JULIANA SERAFIM FRANCISCO

Avaliação do pré-tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço *galvannealed* combinado com tintas anticorrosivas

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Idalina Vieira Aoki

São Paulo

2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 23 de julho de 2013.

Assinatura do autor_____

Assinatura do orientador_____

Francisco, Juliana Serafim
Avaliação do pré-tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço galvannealed combinado com tintas anticorrosivas / J.S. Francisco. -- São Paulo, 2013.
104 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Aço (Tratamento) 2.Tintas 3.Anticorrosivos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela minha vida e pela inspiração de me desenvolver a cada dia como pessoa e como profissional.

Agradeço a minha orientadora, Professora Drª. Idalina Vieira Aoki, pelo tempo dedicado a mim, por toda a orientação, discussões, paciência e pelo intenso aprendizado que me proporcionou. Obrigada por acreditar no meu potencial e pela oportunidade de desenvolvermos esse trabalho juntas.

Agradeço à Escola Politécnica pela oportunidade de realização do curso de mestrado. Agradeço aos funcionários da Escola, principalmente do Departamento de Engenharia Química, por todo o suporte. Agradeço aos colegas do laboratório pela ajuda, conselhos e dicussões.

Agradeço à empresa Dow Brasil por colocar à disposição o laboratório para realização de parte dos experimentos. Agradeço especialmente à minha líder Céldia Lizardo pelo tempo concedido para que eu pudesse me dedicar à realização deste trabalho.

Agradeço à empresa Marangoni e especialmente ao sr. Paulo Tiano pela colaboração com a parte experimental.

Agradeço a minha família, especialmente minha mãe que em tudo sempre me apoiou e me incentivou. É impossível chegar até aqui sem dividir essa conquista com ela, minha maior amiga e torcedora.

Agradeço ao meu namorado por todo o suporte intelectual, emocional e pelo incentivo.

Também agradeço aos meus amigos, principalmente ao grupo “Nernst”, por todo o apoio, carinho e amizade durante todos esses anos.

Vocês todos foram essenciais nessa caminhada. Obrigada!

RESUMO

Em 2012 foram gastos em torno de 80 bilhões de dólares com problemas relacionados à corrosão de materiais metálicos, entre eles custos diretos e indiretos em manutenções corretivas e preventivas. Esse elevado valor evidencia a importância de se trabalhar na proteção contra a corrosão. Há diversas maneiras de se mitigar os danos causados pelo fenômeno da corrosão em materiais metálicos, sendo uma delas o pré-tratamento dessas superfícies com camadas de conversão. O objetivo do presente trabalho é estudar o comportamento de um dos materiais mais utilizados na indústria automobilística, o aço *galvannealed*, depois de submetido a um pré-tratamento de superfície baseado na aplicação de um filme fino de sulfossilano seguido de pintura com tintas industriais. O desempenho do filme de silano foi comparado a um dos processos de pré-tratamento mais usuais do mercado brasileiro, que é a fosfatização. Após o desengraxe e limpeza do substrato com solução alcalina, o mesmo foi imerso por 15 minutos em uma solução de água e álcool (50/50 m/m) contendo 3% do silano bis-1,2-[trietoxisililpropil] tetrasulfeto (BTESPT), aditivada com 50 ppm de íons de Ce (IV). Depois de curar por 40 minutos a 150°C, obteve-se o filme de sulfossilano. Após o preparo dos corpos de prova com a aplicação do pré-tratamento, foi aplicada uma camada de revestimento orgânico – tinta de fundo alquídica e tinta epóxi base água – e o sistema secou ao ar por 15 dias. A avaliação desses sistemas teve como base testes eletroquímicos para avaliação de desempenho do filme e do revestimento orgânico, como as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Também foram feitos ensaios acelerados de corrosão com exposição dos corpos de prova recobertos em câmara de névoa salina (*salt spray test)* e imersão em água deionizada, além de medidas de aderência e flexibilidade dos revestimentos aplicados. Os resultados obtidos permitem afirmar que o filme de silano produzido a partir de BTESPT aditivado com íons de Ce (IV), aplicado sobre aço *galvannealed*, confere excelente proteção contra corrosão, mesmo quando comparado ao pré-tratamento mais comum de mercado – a fosfatização – tendo apresentado bom desempenho em todos os testes realizados, com destaque para os ensaios de impedância eletroquímica, exposição à névoa salina e imersão em água deionizada.

ABSTRACT

In 2012 around 80 billion dollars were spent with matters related to corrosion, including direct and indirect costs regarding corrective and preventive maintenance. The amount spent highlights the importance of working on the protection against corrosion. There are several ways to mitigate the damage caused by corrosion phenomenum in metals; one of them is the surface pretreatment with conversion layers. The objective of the present work is to study the behavior of galvannealed steel, one of the most used materials in automotive industry, after being pretreated with a thin layer of sulfursilane and coated with industrial paints. The performance of the silane film was compared to one of the most usual pretreatments in place, which is phosphatizing. After degreasing and cleaning the substrate with alkaline solution, the specimen was immersed for 15 minutes in a water/alcohol solution (50/50 w/w) containing 3% of bis-1,2-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide (BTESPT), dopped with 50 ppm of Ce (IV) ions. After curing for 40 minutes at 150ºC, the sulforsilane film was obtained. The organic coatings – alkyd primer and waterborne epoxy coatings – were applied over the silane and phosphate pretreatments and the systems dried for 15 days. Electrochemical impedance spectroscopy was used to evaluate the performance of the pretreatment layers combined with organic coatings. Accelerated corrosion tests, such as salt spray test and immersion in deionized water, were also performed, along with physical tests like adhesion and flexibility. Based on the results, it is possible to affirm that the silane thin film obtained from BTESPT dopped with Ce (IV) ions and applied over galvannealed steel offers excellent protection against corrosion, even if compared to the most common pretreatment currently in place – phosphate conversion layer. It performed well in all tests carried out, especially the electrochemical impedance spectroscopy, salt spray test and immersion in deionized water.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS 8

LISTA DE TABELAS 13

1. INTRODUÇÃO.....15

2. REVISÃO DA LITERATURA.....17

2.1. Aço *galvannealed*.....17

2.2. Pré-tratamentos de superfícies metálicas 24

2.3. Silanos 29

2.3.1. A química do silano e organossilanos 29

2.3.2. Mecanismo sol-gel e formação de filmes de silanos.....31

2.3.3. Aplicações e usos dos silanos.....39

2.4. Sistemas de pintura.....41

3. EXPERIMENTAL 53

3.1. Validação da metodologia de formação de filme de silano 53

3.1.1. Preparo dos corpos de prova 54

3.1.2. Ensaios eletroquímicos.....55

3.2. Avaliação dos pré-tratamentos combinados com tintas anticorrosivas aplicados sobre aço *galvannealed*.....56

3.2.1. Preparo dos corpos de prova 56

3.2.2. Avaliação dos corpos de prova pintados por técnicas eletroquímicas...58

3.2.3. Avaliação dos corpos de prova pintados com testes físicos e ensaios acelerados 59

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 62
4.1. Avaliação das propriedades anticorrosivas do filme de silano aplicado sobre aço *galvannealed* 62
4.1.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto 62
4.1.2. Levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica 64
4.1.3. Medida de resistência de polarização linear,Rp 65
4.1.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....66
4.2. Avaliação do pré-tratamento de silano combinado com tintas anticorrosivas 77
4.2.1. Sistema com tinta alquídica.....78
4.2.2. Sistema com tinta epóxi base água.....90

5. CONCLUSÕES.....98

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....99

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografia obtida por MEV, imagem de elétrons secundários, da secção transversal do aço *galvannealed* (Fonte: Wienstroer, 2003 [17]) 19

Figura 2 – Diagramas de (A) Nyquist e (B) Bode (ângulo de fase vs. frequência) para 2h, 19h, 42h e 67h de imersão do aço *galvannealed* em solução de NaCl 3,45 mol.L^{-1} e ZnSO4.7H2O 0,35 mol.L^{-1}, pH = 4,0 (Fonte: Queiroz e Costa [16]).....20

Figura 3 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode (ângulo de fase vs. Frequência) para aço galvanizado imerso em soluções de NaCl de diferentes concentrações: 0,1 mol.L^{-1}, 0,5 mol.L^{-1} e 1,0 mol.L^{-1} (Fonte: Hamlaoui et al. [18]).....21

Figura 4 – Circuito equivalente proposto para o aço *galvannealed* imerso em solução de NaCl 3,5% por longos períodos de tempo (Fonte: Rout et al. [19]) 22

Figura 5 – Diagrama de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço *galvannealed*, aço *galvannealed* fosfatizado e aço *galvannealed* com filme de 1% BTSPA para diferentes pH e 60 minutos de hidrólise, obtidos após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} (Fonte: Capelossi [6]) 23

Figura 6 – Determinação do número de constantes de tempo, de acordo com o procedimento apresentado por Orazem et al [20, 21] e descrito de forma simplificada por Ferrari [22], a partir do diagrama de impedância apresentado na figura 5 (Fonte: Capelossi [6]) 24

Figura 7 – Estrutura molecular do bis-1,2-[trietoxisililpropil] tetrasulfeto (BTESPT) (Fonte: Capelossi [6]) 30

Figura 8 – Formação do sulfossilanol a partir da hidrólise do sulfossilano (Fonte: Capelossi [6]) 31

Figura 9 - Formação de filme de siloxano sobre superfície metálica tratada com solução alcalina.....32

Figura 10 – Esquema de pintura usualmente aplicado para manutenção industrial em corrosão atmosférica.....44

Figura 11 – (a) Diagrama de Bode das medidas de impedância para uma tinta de fundo epóxi com pigmento cromato de estrôncio sobre liga Al-Zn 55%, imersa em solução de sulfato de sódio; (b) Circuito elétrico equivalente para o primer epóxi sobre liga de Al-Zn 55% (Fonte: Bonora [7]) 46

Figura 12 – Diagrama de Bode, módulo de impedância (a) e ângulo de fase (b) de corpos de prova revestidos com silano e tinta em pó após 2 horas de imersão em solução de Na_2SO_4 (Fonte: Fedel [62]) 47

Figura 13 - Diagrama de Bode, módulo de impedância (a) e ângulo de fase (b) de corpos de prova revestidos com silano e tinta em pó após 48 horas de imersão em solução de Na_2SO_4 (Fonte: Fedel [62]) 48

Figura 14 - Diagramas de Nyquist para medidas de impedância eletroquímica de tinta epóxi-poliamida aplicada sobre aço carbono em meio de NaCl 1% (Fonte: Macedo et al. [63]).....49

Figura 15 - Diagramas de Nyquist para medidas de impedância eletroquímica de tinta alquídica aplicada sobre aço carbono em meio de NaCl 1% (Fonte: Macedo et al. [63]) 50

Figura 16 - Diagramas de Nyquist para medidas de impedância eletroquímica de tinta alquídica aplicada sobre aço carbono em meio de NaCl 1% (Fonte: Macedo et al. [63]) 51

Figura 17 - Montagem da célula eletroquímica com 3 eletrodos para as medidas de impedância eletroquímica dos corpos de prova revestidos.....59

Figura 18 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) em função do tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 0,1mol.L^{-1} para o aço *galvannealed* sem tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e com silano sonificado.....63

Figura 19 - Curvas de polarização do aço *galvannealed* sem tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e tratado com silano sonificado após imersão por 3 horas em meio de NaCl 0,1 mol.L^{-1} 64

Figura 20 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para o aço *galvannealed* não tratado, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e tratado com silano sonificado em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1} após 3 horas de imersão 67

Figura 21 - Circuito equivalente para o aço *galvannealed* sem pré-tratamento após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1} 68

Figura 22 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente para o aço *galvannealed* sem pré-tratamento 69

Figura 23 - Circuito equivalente com elemento de Warburg para o aço *galvannealed* sem pré-tratamento após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1} 70

Figura 24 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente com elemento de Warburg para o aço *galvannealed* sem pré-tratamento 71

Figura 25 - Circuito equivalente para o aço *galvannealed* fosfatizado após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1} 72

Figura 26 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente para o aço *galvannealed* fosfatizado 73

Figura 27 - Circuito equivalente para o aço *galvannealed* com silano – com e sem ultrassom – após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1} 74

Figura 28 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente para o aço *galvannealed* com silano obtido de solução não sonificada 75

Figura 29 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente para o aço *galvannealed* com silano obtido de solução sonificada 75

Figura 30 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré-tratamentos após 3 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl.....79

Figura 31 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré-tratamentos após 95 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl 80

Figura 32 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré-tratamentos após 530 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl ..81

Figura 33 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré-tratamentos após 727 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl ..83

Figura 34 - Corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica e com diferentes pré-tratamentos após 90 horas no ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina 85

Figura 35 - Corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica e diferentes pré-tratamentos após 800 horas no ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina 86

Figura 36 - Corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica e com diferentes pré-tratamentos após ensaio de aderência inicial 87

Figura 37 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água com diferentes pré-tratamentos após 3 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl 90

Figura 38 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água com diferentes pré-tratamentos após 25 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl 92

Figura 39 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água com diferentes pré-tratamentos após 530 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl ..93

Figura 40 - Corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água e diferentes pré-tratamentos após 235 horas no ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina 95

Figura 41 - Corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água e com diferentes pré-tratamentos após ensaio de aderência inicial 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição básica de solução fosfatizante [23, 26].....26

Tabela 2 - Características das tintas industriais aplicadas [67, 68].....57

Tabela 3 - Média de espessuras secas dos filmes de tinta aplicados.....58

Tabela 4 - Códigos utilizados para avaliação de empolamento no filme, conforme a norma ASTM D-714 [70].....60

Tabela 5 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) após 3 horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,1mol.L^{-1} para o aço *galvannealed* sem tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e com silano sonificado.....64

Tabela 6 - Valores de Rp para o aço *galvannealed* não tratado, tratado com silano não sonificado e tratado com silano sonificado em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}.....66

Tabela 7 - Elementos do circuito equivalente ajustado referente ao aço *galvannealed* sem pré-tratamento após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1} 69

Tabela 8 - Elementos do circuito equivalente ajustado com elemento de Warburg referente ao aço *galvannealed* sem pré-tratamento após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}.....71

Tabela 9 - Elementos do circuito equivalente ajustado referente ao aço *galvannealed* fosfatizado após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1} 72

Tabela 10 - Elementos dos circuitos equivalentes ajustados referentes ao aço *galvannealed* com silano – com e sem ultrassom – após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}.....74

Tabela 11 - Parâmetros relacionados aos circuitos elétricos equivalentes ajustados para o aço *galvannealed* sem pré-tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e sonificado, após imersão de 3h em meio de NaCl 0,1 mol.$^{-1}$ 76

Tabela 12 - Resultado da avaliação de grau de empolamento (seguindo a norma ASTM D714) dos corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica após exposição ao teste de resistência à corrosão em câmara de névoa salina.....84

Tabela 13 - Resultados de aderência inicial do teste em X para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica 87

Tabela 14 - Resultados de flexibilidade em mandril cônico para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica 88

Tabela 15 - Resultado da avaliação de grau de empolamento (seguindo a norma ASTM D714) dos corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica após imersão em água deionizada 89

Tabela 16 - Resultado da avaliação de grau de empolamento (seguindo a norma ASTM D714) dos corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água após exposição ao teste de resistência à corrosão em câmara de névoa salina.....94

Tabela 17 - Resultados de aderência inicial do teste em X para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água 95

Tabela 18 - Resultados de flexibilidade em mandril cônico para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água 96

Tabela 19 - Resultado da avaliação de grau de empolamento (seguindo a norma ASTM D714) dos corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água após imersão em água deionizada 97

1. INTRODUÇÃO

Estima-se que anualmente são gastos no Brasil cerca de 3 a 4% do valor do PIB com questões relacionadas à corrosão (perdas, manutenção corretiva, etc) [1-3]. Isso significa que em 2012 aproximadamente 80 bilhões de dólares foram utilizados para esta finalidade, evidenciando a importância de se trabalhar na proteção e prevenção da corrosão. Há diversas maneiras de se mitigar os danos causados pelo fenômeno da corrosão em materiais metálicos, sendo uma delas o pré-tratamento dessas superfícies com revestimentos metálicos, camadas de conversão e revestimentos orgânicos, entre outros.

Um dos materiais metálicos mais usados pela indústria brasileira é o aço galvanizado, produzido através do aço carbono ou ferro fundido após a imersão em um banho, durante o qual zinco metálico é depositado sobre a superfície do aço. O aço galvanizado pode ainda sofrer mais um tratamento térmico, também chamado de recozimento, no qual há a difusão de íons de Fe para a camada de Zn, melhorando suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [4], dando origem ao aço *galvannealed*. Por conta de suas características de desempenho, esse aço é bastante utilizado pela indústria automotiva [5].

Apesar das excelentes propriedades do aço *galvannealed* com relação à proteção contra a corrosão, são utilizados ainda outros pré-tratamentos de superfície sobre o material, como a fosfatização, com o objetivo de garantir a aderência das tintas anti-corrosivas a serem aplicadas posteriormente, aumentando assim o desempenho do revestimento orgânico e a vida útil do metal.

Pré-tratamentos como fosfatização e cromatização, apesar de bastante utilizados atualmente na indústria por suas vantagens funcionais de proteção, produzem resíduos de processo tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana. Dessa maneira, alternativas menos agressivas têm sido estudadas e entre elas estão os pré-tratamentos a base de silano.

A proposta do presente estudo é avaliar o uso de filmes de organossilanos como pré-tratamento de superfície para o aço *galvannealed*, combinados com sistemas de pintura. Essa idéia vai de encontro com a tendência observada no meio científico que busca alternativas de melhorar a relação entre desempenho / custo / cuidado com o meio ambiente para proteção de materiais metálicos. O objetivo é estudar o comportamento de um dos materiais mais utilizados na indústria em geral, o aço *galvannealed*, depois de submetido a esse tipo de pré-tratamento de superfície seguido de pintura com tintas industriais.

O Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo vem nos últimos anos estudando a aplicação de filmes de silanos para essa finalidade. Capelossi [6] estudou dois tipos de silanos organofuncionais preparados e aplicados sob diferentes condições de processo, chegando a uma metodologia de aplicação de filme de sulfossilano sobre aço *galvannealed*, que foi reproduzida e utilizada no presente trabalho como pré-tratamento antes da aplicação das tintas anti-corrosivas. O filme de silano foi comparado com um dos processos de pré-tratamento mais comuns existentes hoje no mercado brasileiro e amplamente adotado pela indústria automotiva e de equipamentos e motores, que é a fosfatização. A avaliação do sistema de proteção contra a corrosão (pré-tratamento combinado com tintas industriais) será feita eletroquimicamente utilizando-se medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que vem sendo amplamente utilizada para esse fim em diferentes aplicações [7,8]. Também foram feitos ensaios acelerados de corrosão, como exposição em câmara de névoa salina e imersão em água deionizada, além de testes físicos como aderência e flexibilidade.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Aço *galvannealed*

Uma das maneiras de se evitar os danos causados pela corrosão de materiais metálicos e protegê-los é a aplicação de pré-tratamentos dessas superfícies com camadas de conversão e outros revestimentos, metálicos ou não.

O aço galvanizado, por exemplo, é derivado de um processo de revestimento do aço carbono comum ou ferro fundido por uma camada de zinco, com o objetivo de aumentar sua vida útil protegendo-o contra a corrosão. Esse processo pode ser realizado por imersão a quente, também conhecido como zincagem ou galvanização a quente, ou pode ser feito por deposição eletroquímica, conhecido como galvanização eletrolítica [9-12]. As camadas formadas pelo processo eletroquímico são mais uniformes e esteticamente superiores, conferindo maior brilho às peças e estruturas, porém são de menor espessura e aderência, devido à deposição do zinco ser meramente superficial sobre o aço carbono. Já a zincagem por imersão à quente forma camadas mais irregulares, porém mais espessas e com maior aderência e resistência mecânica. Isso se deve ao fato de que durante a imersão à quente, há a formação de fases híbridas de Fe e Zn, conferindo ao aço galvanizado propriedades superiores àquelas obtidas pelo método da eletrodeposição de zinco. [10, 12, 13]

Hoje os setores da economia que mais consomem zinco via o aço galvanizado no Brasil são o da construção civil (vergalhões, estruturas metálicas, etc.) e automobilístico (carrocerias, capôs, entre outras peças) além do setor agropecuário que consome zinco como micronutriente nos fertilizantes [14]. A indústria automobilística brasileira consome atualmente mais de 1.000.000 de toneladas de chapas galvanizadas por ano, sendo responsável por 50% do volume total consumido; seguida pelo segmento da construção civil, que consome

aproximdamente 18%. Os 32% restantes são divididos entre distribuição (19%), utilidades domésticas (8%), tubos (3%) e outros (2%). [11]

Após o processo de galvanização, pode-se submeter o aço a um tratamento térmico ou recozimento que provoca a difusão do ferro proveniente do substrato inicial no zinco do revestimento obtido na galvanização, formando diversas fases de intermetálicos (Fe-Zn) [4, 12, 15]. Recozimento em inglês é *annealing,* daí a origem do nome *galvannealed*. Assim, no aço *galvannealed* são formadas ligas de Zn e Fe de diferentes composições dispostas em camadas distintas, cuja caracterização pode ser estudada por técnicas eletroquímicas, como no trabalho realizado por Queiroz e Costa [16].

Como consequência do recozimento do aço galvanizado, são formadas quatro principais fases intermetálicas, e a sua distribuição depende do processo utilizado, basicamente envolvendo os parâmetros temperatura e tempo do tratamento térmico [11, 12, 17]. As fases formadas podem ser descritas como:

- Fase eta: é a mais externa e mais rica em zinco, possui estrutura hexagonal e não apresenta boas propriedades de soldagem e pintura
- Fase zeta: apresenta grande concentração de zinco, possui estrutura monoclínica e promove trincamento do aço *galvannealed*
- Fase delta: apresenta concentração de ferro pouco superior em relaçào à fase zeta, porém com estrutura hexagonal; é mais dúctil e resistente à corrosão
- Fase gama: é a mais próxima do aço carbono, portanto é a fase de maior concentração de ferro e menor resistência à corrosão.

A figura 1 mostra uma micrografia das fases intermetálicas do aço *galvannealed* obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), evidenciando cada fase descrita anteriormente.

A estrutura final das fases intermetálicas, assim como sua morfologia e composição, dependem diretamente da temperatura e do tempo do tratamento

térmico de recozimento. Essas características são responsáveis pelas propriedades finais no aço *galvannealed*, como resistência à corrosão, dureza, hidrofobicidade, aderência e ancoragem de revestimentos orgânicos [12, 15].

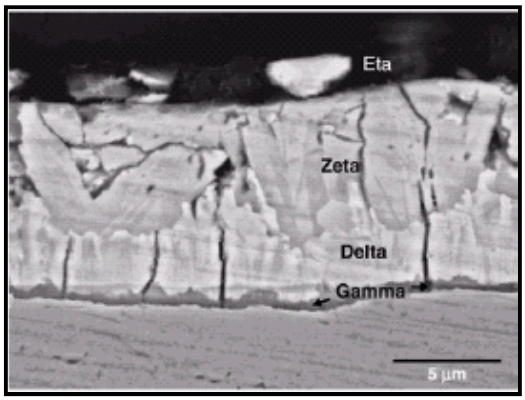

Figura 2 – Micrografia obtida por MEV, imagem de elétrons secundários, da secção transversal do aço *galvannealed* (Fonte: Wienstroer, 2003 [17])

Queiroz e Costa [16], durante seu estudo sobre as diferentes fases do aço *galvannealed* utilizando a técnica de *stripping*, caracterizaram eletroquimicamente esse aço através do acompanhamento do potencial de circuito aberto do metal em solução de NaCl 3,45 mol.L^{-1} e $ZnSO_4$*7H_2O 0,35 mol.L^{-1} (solução de *stripping*) e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica com diferentes tempos de imersão (2h, 19h, 42h e 67h). Os resultados obtidos mostram duas constantes de tempo, que já são visíveis após 2 horas de imersão, conforme a figura 2. A primeira constante de tempo pode ser observada em baixas frequências, em torno de 10mHz e a segunda aparece em mais altas frequências, próximo de 100Hz. Essas constantes de tempo podem ser associadas à dupla camada elétrica e à formação de uma camada de óxido sobre a superfície do aço *galvannealed*, respectivamente.

Hamlaoui et al. [18] estudaram o comportamento do aço galvanizado imerso em soluções de NaCl de diferentes concentrações – 0,1 mol.L^{-1}, 0,5 mol.L^{-1} e 1 mol.L^{-1}. Foram realizados ensaios de polarização e de impedância eletroquímica. As medidas de impedância após 30 minutos de imersão apresentadas na figura 3 evidenciam duas constantes de tempo para o aço galvanizado imerso em NaCl, independente da concentração utilizada, representando a formação de uma camada de óxido sobre o aço e também a dupla camada elétrica. Os resultados para 0,1

mol.L^{-1} mostram que a constante de tempo presente em baixas frequências pode ser vista em torno de 100mHz e a constante de tempo em mais altas frequências é observada em torno de 100 – 1000Hz.

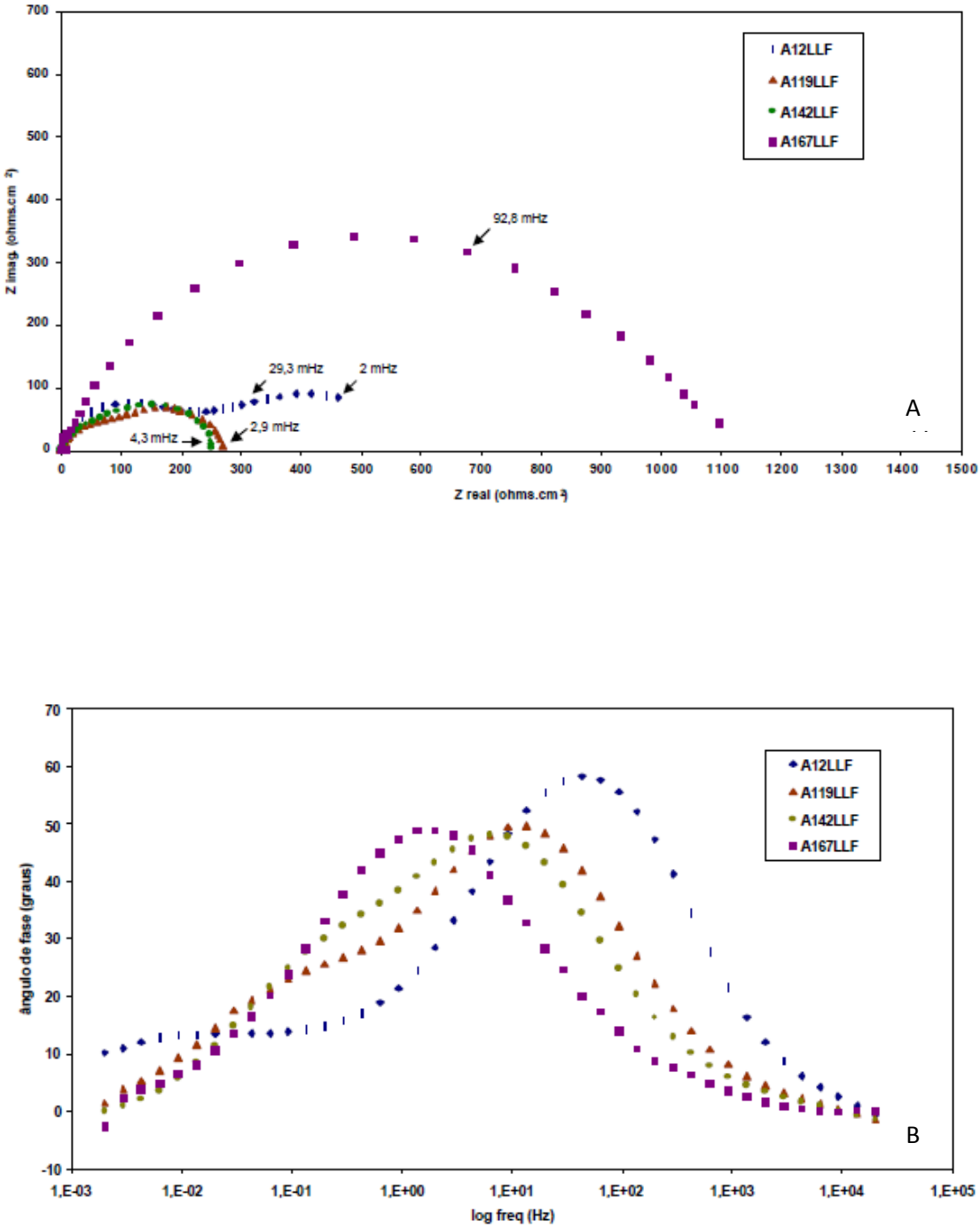

Figura 3 – Diagramas de (A) Nyquist e (B) Bode (ângulo de fase vs. frequência) para 2h, 19h, 42h e 67h de imersão do aço *galvannealed* em solução de NaCl 3,45 mol.L^{-1} e ZnSO4.7H2O 0,35 mol.L^{-1}, pH = 4,0 (Fonte: Queiroz e Costa [16])

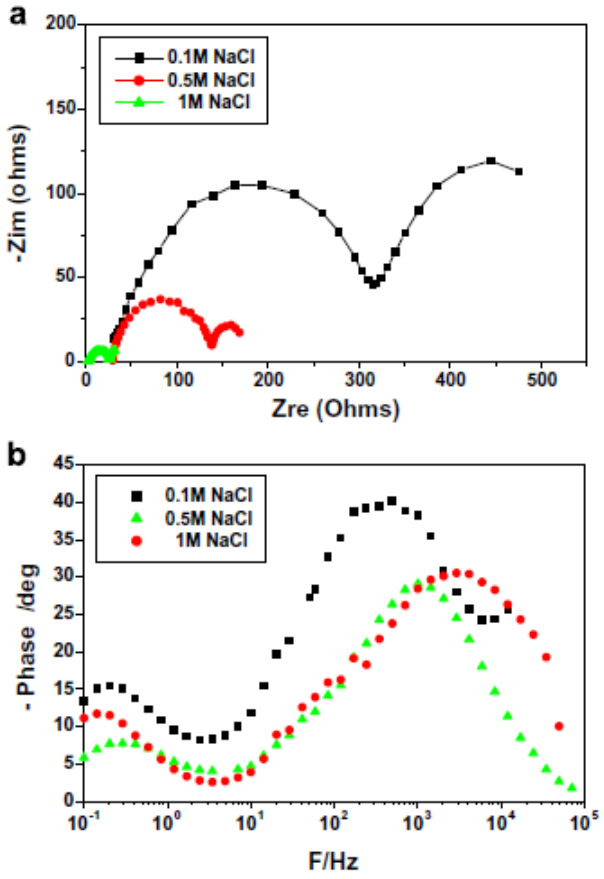

Figura 4 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode (ângulo de fase vs. Frequência) para aço galvanizado imerso em soluções de NaCl de diferentes concentrações: 0,1 mol.L^{-1}, 0,5 mol.L^{-1} e 1,0 mol.L^{-1} (Fonte: Hamlaoui et al. [18])

Diante dos resultados obtidos, Hamlaoui et al. [18] propuseram um circuito equivalente composto de dois elementos. Neste circuito, R_S corresponde à resistência da solução; R_C é a resistência da camada de óxido / hidróxido de zinco formada sobre o aço galvanizado, associada em paralelo a um elemento de fase constante (*constant phase element* – CPE), que representa a capacitância dessa camada de óxido / hidróxido de zinco; R_{ct} é a resistência à transferência de carga, associada a outro CPE, que representa a capacitância da dupla camada elétrica. Ambas capacitâncias foram representadas por Hamlaoui et al. como elementos de fase constante e, por isso, possuem um parâmetro α associado a elas, que define o desvio da idealidade comparado com um capacitor ideal.

Rout et al [19] estudaram eletroquimicamente o aço *galvannealed* em imersão em solução de 3,5% de NaCl utilizando as técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica. Em seu estudo, o comportamento do aço *galvannealed*

foi avaliado após longos períodos de imersão na solução de NaCl: 120h, 250h, 500h e 1000h. Para esses períodos, os autores encontraram também 2 constantes de tempo, porém com indicações de que um dos processos seja dependente de difusão. Dessa maneira, o circuito proposto por Rout et al [19], apresentado na figura 4, é bastante semelhante ao descrito por Hamlaoui [18], porém com a inclusão do elemento de Warburg, que descreve o processo de difusão de íons da solução para a superfície. Neste circuito da figura 4, R_S corresponde à resistência da solução; R_{pore} é a resistência da camada de óxido / hidróxido de zinco – ou de seus poros – formada sobre o aço galvanizado, associada a um elemento C_C que representa a capacitância dessa camada de óxido / hidróxido de zinco; R_p é a resistência à transferência de carga, associada a outro elemento C_{dl} que representa a capacitância da dupla camada elétrica.

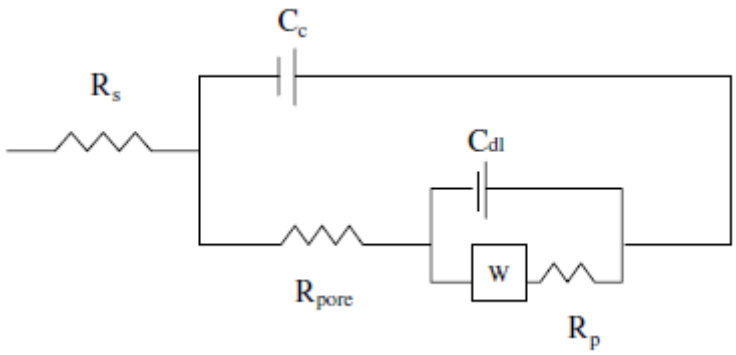

Figura 5 – Circuito equivalente proposto para o aço *galvannealed* imerso em solução de NaCl 3,5% por longos períodos de tempo (Fonte: Rout et al. [19])

Esses resultados de impedância eletroquímica são coerentes com os obtidos por Capelossi [6], conforme apresentados na figura 5. Analisando seus diagramas, nota-se que Capelossi observou duas constantes de tempo para o aço *galvannealed* imerso em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} por 1 hora. Já o aço *galvannealed* fosfatizado apresentou três constantes de tempo bem definidas.

Para evidenciar o número de constantes de tempo obtidas, a autora utilizou uma representação gráfica traçada conforme o procedimento descrito por Orazem et al. [20, 21] e explicado de forma simplificada por Ferrari [22], na qual os valores de log |Z”| (logaritmo do valor absoluto da componente imaginária da impedância) são

dispostos em função do log f (logaritmo da frequência). Esses diagramas podem ser observados na figura 6. A cada mudança de inclinação no gráfico, uma nova constante de tempo pode ser considerada, correspondente às constantes de tempo observadas para as mesmas frequências, no diagrama de Bode [20, 21].

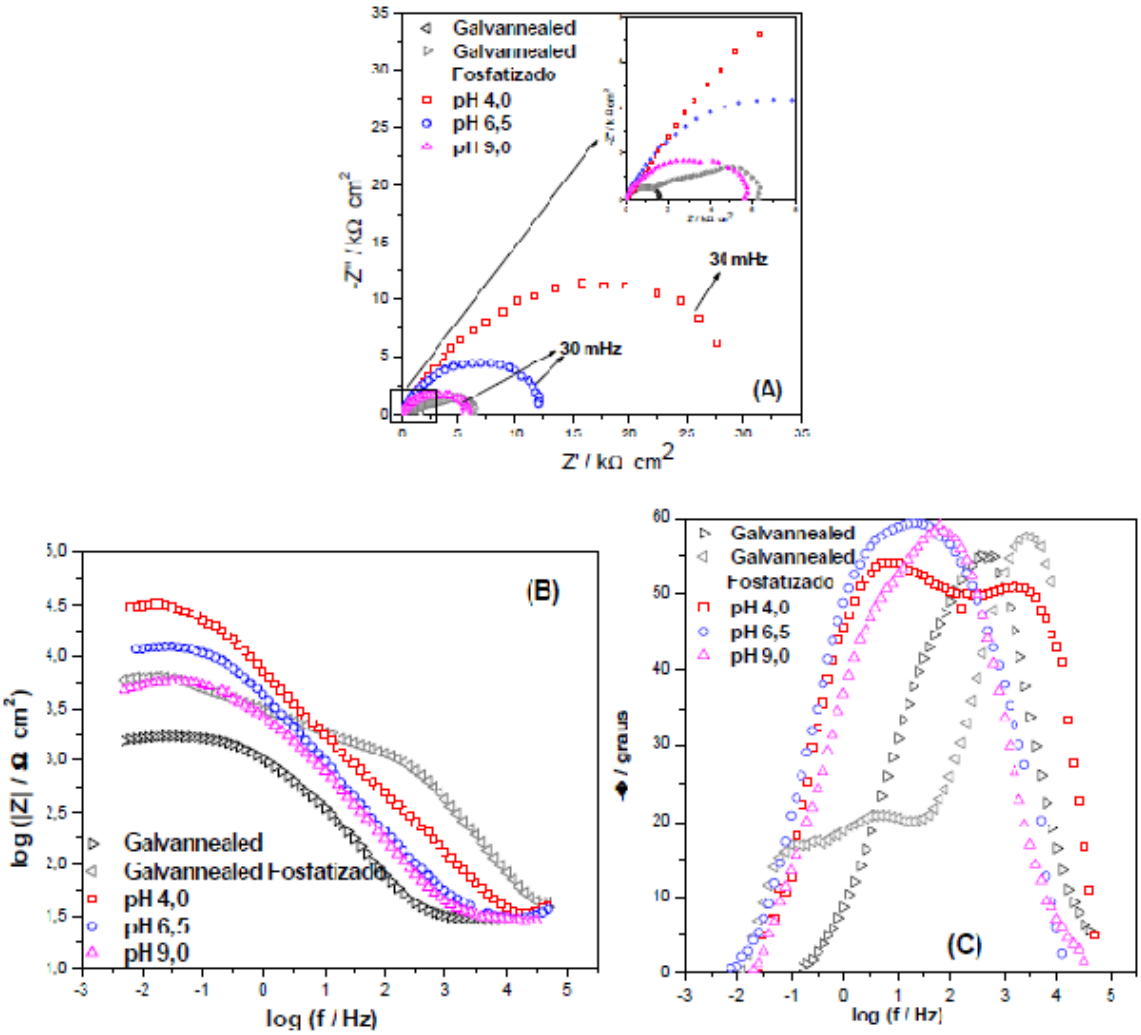

Figura 6 – Diagrama de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço *galvannealed*, aço *galvannealed* fosfatizado e aço *galvannealed* com filme de 1% BTSPA para diferentes pH e 60 minutos de hidrólise, obtidos após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} (Fonte: Capelossi [6])

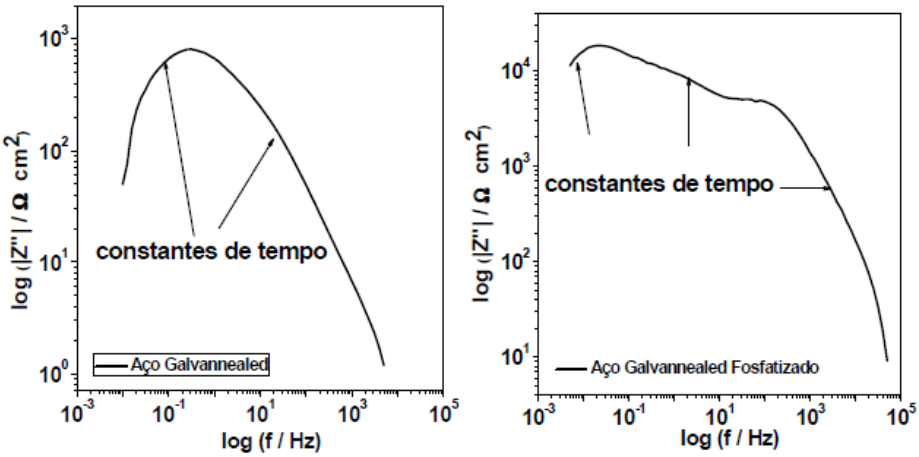

Figura 7 – Determinação do número de constantes de tempo, de acordo com o procedimento apresentado por Orazem et al [20, 21] e descrito de forma simplificada por Ferrari [22], a partir do diagrama de impedância apresentado na figura 5 (Fonte: Capelossi [6])

2.2. Pré-tratamentos de superfícies metálicas

As propriedades finais do aço *galvannealed*, como excelente resistência à corrosão, dureza e bom desempenho durante a estampagem fazem com que esse material seja amplamente utilizado pela indústria automobilística [4-6, 12, 16, 18, 19], podendo ser conformado na produção de carrocerias, capôs e outras peças. A fim de melhorar a aderência das tintas a serem aplicadas sobre o metal e assim prolongar a vida útil do sistema, na maioria dos casos o aço *galvannealed* passa por mais um pré-tratamento de superfície, em geral a fosfatização.

Camadas de conversão

Os pré-tratamentos de superfícies exercem papel fundamental no sistema de proteção contra a corrosão de uma estrutura metálica, seja formando uma camada protetora sobre o metal, que age como barreira física contra o meio e retarda o início do processo corrosivo, como também promovendo a aderência de tintas de proteção e decorativas a serem aplicadas sobre o subtrato [23, 24].

Esses tratamentos de superfície também são chamados de **revestimentos ou camadas de conversão,** pois consistem na conversão de um metal em um óxido, hidróxido ou sal do metal [23, 24], através de reações eletroquímicas. Após o processo de “conversão” o metal deixa de ser uma superfície ativa, portanto exposta e disponível para o ataque de agentes oxidantes, para se tornar uma superfície não-ativa, protegida pela camada de conversão. Por terem essas características, são tratamentos utilizados amplamente pela indústria, por exemplo automotiva e construção civil. Os principais tipos de tratamentos de conversão são a fosfatização sobre aço, aço galvanizado e zinco; cromatização sobre aço galvanizado e ligas de alumínio e anodização de alumínio e suas ligas. Com relação à cromatização e fosfatização, apesar da eficiência demonstrada desses pré-tratamentos, os processos de aplicação associados a eles possuem muitas desvantagens do ponto de vista ambiental e de saúde, fomentando o desenvolvimento de pré-tratamentos alternativos mais sustentáveis e menos tóxicos.

Fosfatização

O processo de fosfatização de um metal é utilizado com o objetivo de se obter um pré-tratamento da superfície a ser pintada, promovendo maior ancoragem do revestimento orgânico, além de auxiliar como **lubrificante** em processos de conformação mecânica (como dobramento e estampagem) e forjamento a frio, nos quais uma deformação severa é feita no metal [25, 26]. A partir da década de 60, o uso da fosfatização se ampliou, devido ao intenso crescimento da indústria automotiva, que é grande consumidora desse pré-tratamento tanto para processos de conformação mecânica como melhoria da ancoragem da pintura aplicada. [25]

A fosfatização consiste em promover a conversão do metal em um fosfato – ou seja, um sal insolúvel do íon metálico (zinco, ferro e/ou manganês por exemplo), através da reação química dos íons do metal dissolvidos em ácidos minerais, como o nítrico e o fosfórico. Esse fosfato produzido se deposita sobre o metal modificando suas propriedades superficiais. [23, 25, 26]

A primeira etapa do processo de fosfatização é a decapagem ácida, feita com o uso de soluções de ácidos minerais como o nítrico e o fosfórico, visando a remoção de óleos, graxas e óxidos. Essa etapa é essencial, pois é a limpeza química da superfície e caso não seja bem realizada pode comprometer a aderência da camada de conversão a ser formada. [25, 26]

Durante a decapagem, acontece o consumo de ácido da solução e também a dissolução de íons metálicos da superfície; esses íons passam a integrar a solução do processo – ou solução fosfatizante. A partir de então, a peça ou estrutura de metal a ser tratada, feita por exemplo de aço, ferro fundido ou aço galvanizado, está imersa em uma solução de fosfatos metálicos, dissolvidos em soluções aquosas de ácido fosfórico.

À solução fosfatizante também são adicionados aceleradores, que tem o objetivo de controlar a velocidade da reação, assim como eliminar a formação de hidrogênio e controlar a formação de lamas [26].

Um exemplo de composição básica de solução fosfatizante é apresentada na tabela 1 [23, 26].

Tabela 2 - Composição básica de solução fosfatizante [23, 26]

Componente	Fórmula química
Fosfato primário de zinco	$Zn(H_2PO_4)_2$
Ácido fosfórico	H_3PO_4
Aceleradores	ClO_3^-, NO_3^-
Catalisadores	Ni, Cu
Água	H_2O

Quando um metal ativo entra em contato com o banho de fosfatização, é iniciado um processo de decapagem e a concentração do ácido fosfórico livre é reduzida na interface metal / líquido. Como o ácido é consumido, o pH aumenta e o fosfato primário precipita sobre a superfície do metal na forma de fosfato terciário, insolúvel, formando a camada de conversão protetora [23, 25, 26].

Diferentes estruturas cristalinas podem ser obtidas, dependendo da química utilizada no processo. Exemplos de reações químicas envolvidas e cristais obtidos são apresentados a seguir: [26]

$$3Zn^{+2} + 2H_2PO_4{}^{-1} + 4H_2O \rightarrow Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + 4H^+$$

$$2Zn^{+2} + Fe^{+2} + 2H_2PO_4{}^{-1} + 4H_2O \rightarrow Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + 4H^+$$

$$2Mn^{+2} + Zn^{+2} + 2H_2PO_4{}^{-1} + 4H_2O \rightarrow Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + 4H^+$$

$$2Zn^{+2} + Mn^{+2} + 2H_2PO_4{}^{-1} + 4H_2O \rightarrow Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + 4H^+$$

Dependendo do tipo de cristal formado, a camada de fosfato de zinco apresenta porosidades diferentes. As camadas derivadas de cristais finos e uniformes são pouco porosas, enquanto que as camadas formadas de cristais grandes e pouco uniformes apresentam alta porosidade. A presença desses poros, pequenos ou grandes, deixa o substrato exposto ao meio e por isso as camadas de fosfatização não são eficazes para proteção à corrosão quando usadas isoladamente. [27, 28]

Para melhorar o desempenho da camada de fosfato em relação à proteção contra a corrosão, é feita uma selagem ou passivação ao final do processo de fosfatização. Essa selagem consiste em lavar o substrato com água contendo pequenas quantidades de produtos que promovam a passivação do substrato, inibindo a corrosão, por exemplo o cromo hexavalente. Porém, devido às leis de defesa ao meio ambiente e ao homem que restrigem o uso de cromo hexavalente, outros produtos com a mesma finalidade tem sido introduzidos no mercado, isentos de cromo. [29]

Os íons ferrosos formados durante a etapa de decapagem do metal e presentes na solução fosfatizante são oxidados pelos aceleradores, por exemplo íons clorato e nitrato, apresentados na tabela 1, e acabam precipitando, formando a lama do processo de fosfatização, que também contém fosfato férrico. Os íons Zn^{+2} são consumidos inteiramente no processo de conversão e não formam lama [23, 26, 30]. Essa lama pode ser cristalina e de fácil sedimentação ou floculenta com dificuldade de sedimentação. A formação da lama e suas consequências no processo de fosfatização – como a ineficiência do banho após algum tempo – podem ser minimizadas, porém não evitadas. [23, 30]

Apesar do processo de fosfatização ser amplamente utilizado, o impacto ambiental causado por ele causa grande preocupação. Os resíduos gerados no processo podem ser classificados em resíduos líquidos (ácido de decapagem, solução de limpeza alcalina, enxágue / selagem, etc.) e resíduos sólidos (lama).

Estima-se que o total de água residual (líquido) produzido em um processo de fosfatização seja aproximadamente 21 kg/m^2 de superfície convertida e a quantidade de resíduo sólido seja 49 g/m^2. Além disso, o processo de fosfatização também emite 400 g/m^2 de CO_2, contribuindo inclusive para o efeito estufa. Ao contrário do resíduo líquido, o meio ambiente não tem a capacidade de absorver o resíduo sólido formado. As lamas resultantes do processo são consideradas resíduos perigosos e portanto são submetidas a leis rigorosas com relação a seu manuseio e disposição. [30]

A fosfatização é um dos pré-tratamentos mais utilizados atualmente no país, principalmente pela indústria automotiva, e considerado padrão de desempenho para promoção de aderência e proteção contra a corrosão. Contudo novos pré-tratamentos vem sendo desenvolvidos para substituição da fosfatização, como por exemplo os nanocerâmicos e os organossilanos. [31]

Para o presente estudo, o processo de fosfatização foi considerado como referência de desempenho na avaliação do pré-tratamento com silano, ambos aplicados sobre o aço *galvannealed*.

Alternativas à fosfatização – organossilanos e nanocerâmicos

Algumas alternativas já tem sido estudadas para substituir os processos atuais de pré-tratamento de metais. Uma delas são os organossilanos, que são moléculas híbridas orgânicas-inorgânicas, ou seja, compostos derivados dos silanos (base silício-inorgânica) e hidrocarbonetos (base carbono- orgânica). São geralmente aplicados como filmes finos, muitas vezes de monocamada. Por conta de sua natureza híbrida, os organossilanos atuam como uma “ponte molecular”, proporcionando uma forte ligação entre a superfície inorgânica (metal) e o

revestimento orgânico a ser aplicado sobre ela. Organossilanos são muito eficientes em promover a aderência sobre metais ativos como alumínio, aço, cádmio, cobre, níquel e zinco. Além da excelente propriedade de aderência, o filme fino de silano também atua como barreira que impede a umidade de atingir o metal, devido a sua alta hidrofobicidade. [23, 32]. O uso de organossilanos como pré-tratamento será discutido em mais detalhes na próxima seção.

Outra tecnologia que também vem sendo bastante estudada são os revestimentos nanocerâmicos – ou zirconização (*zirconization*) – , desenvolvidos para aplicação sobre ligas de alumínio, magnésio e aço galvanizado [24, 33, 34]. O processo de zirconização é baseado no ácido hexafluorzircônico (H_2ZrF_6); aplicado sobre o metal através de um banho de concentração entre 1 e 5% de ácido e com pH controlado entre 4 e 5; no qual uma camada nanoestruturada é formada sobre o metal, isenta de metais pesados. Estudos mostram [34] que o Zr adsorvido na superfície devido a esse pré-tratamento se apresenta principalmente na forma de ZrO_2 e metais tratados com esse processo possuem resistência à corrosão comparável às camadas de conversão tradicionais (cromato e fosfato de zinco).

2.3. Silanos

2.3.1. A química do silano e organossilanos

O silano é um composto químico que deriva do silício e cuja fórmula química mais básica é SiH_4. De maneira geral, é chamado silano qualquer composto químico análogo aos alcanos, porém que seja derivado do silício ao invés do carbono e sua fórmula geral é Si_nH_{2n+2}. Os silanos são também conhecidos como “a química do silício”, em contraposição à “química do carbono” ou “química orgânica”.

As cadeias moleculares dos silanos são constituídas de átomos de silício (Si) unidos através de ligação covalente a átomos de hidrogênio. Dessa maneira, os silanos se mostram semelhantes aos hidrocarbonetos, porém sendo um pouco menos estáveis, já que a ligação Si-Si é de menor energia do que a ligação C-C.

Assim, o oxigênio pode decompor os silanos facilmente, já que a ligação Si-O é mais estável. Assim como os hidrocarbonetos, os silanos podem apresentar grupos funcionais ligados a sua cadeia, como por exemplo o grupo hidroxila (OH), formando um silanol.

Os silanos organofuncionais são considerados compostos híbridos, por possuirem grupos orgânicos e inorgânicos, que conferem a esses compostos grande versatilidade, tendo propriedades de materiais poliméricos, como flexibilidade e compatibilidade com outros polímeros (tintas ou revestimentos orgânicos, por exemplo) e também propriedades de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência, durabilidade e aderência ao substrato. Esses silanos são conhecidos por serem excelentes promotores de aderência entre superfícies orgânicas e inorgânicas. [23, 32, 35].

A fórmula geral de um organossilano funcional, ou também chamado apenas de silano, é $X_3Si(CH_2)_nY$, onde Y é um grupo orgânico funcional como o vinil (HC–CH_2), amino (NH_2) ou mercapto (SH) e X é um grupo hidrolisável como o metóxi (OCH_3) ou etóxi (OC_2H_5). De acordo com sua estrutura química, os silanos podem ser classificados como monossilanos ou bissilanos, dependendo da quantidade de grupos hidrolisáveis presentes na molécula [23, 32]. No caso do bis-1,2-[trietoxisililpropil] tetrasulfeto (BTESPT), bissilano avaliado neste estudo, o grupo hidrolisável é o etóxi e o grupo orgânico funcional é o mercapto (sulfossilano). A estrutura molecular do BTESPT é apresentada na figura 7 [6].

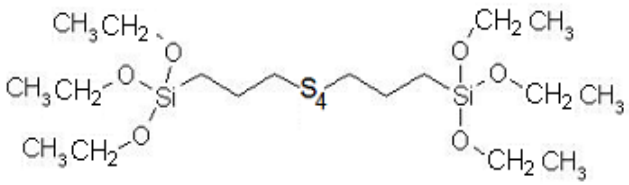

Figura 8 – Estrutura molecular do bis-1,2-[trietoxisililpropil] tetrasulfeto (BTESPT) (Fonte: Capelossi [6])

Para uma determinada aplicação, os grupos funcionais devem ser escolhidos de acordo com sua reatividade e compatibilidade com a camada polimérica

subsequente [23, 32], para a qual deverão proporcionar aderência. No caso de aplicação como filmes finos para pré-tratamentos sobre substratos metálicos com a finalidade de proteção a corrosão, os bissilanos são mais utilizados, porque proporcionam maior adesão interfacial e também formação de filmes mais densos, com maior quantidade de ligações cruzadas ou *crosslinkings*.

2.3.2. Mecanismo sol-gel e formação de filmes de silanos

Antes de serem aplicados como filmes finos sobre a superfície do metal, os silanos organofuncionais devem passar por um processo de hidrólise para produzir grupos silanóis (Si-OH) em solução de água e álcool. Esse processo é chamado de sol-gel, que nada mais é do que a criação de uma rede de óxido através de sucessivas reações de condensação de precursores moleculares em meio líquido. [36]. Na figura 8 é apresentada a hidrólise do sulfossilano BTESPT, utilizado neste estudo.

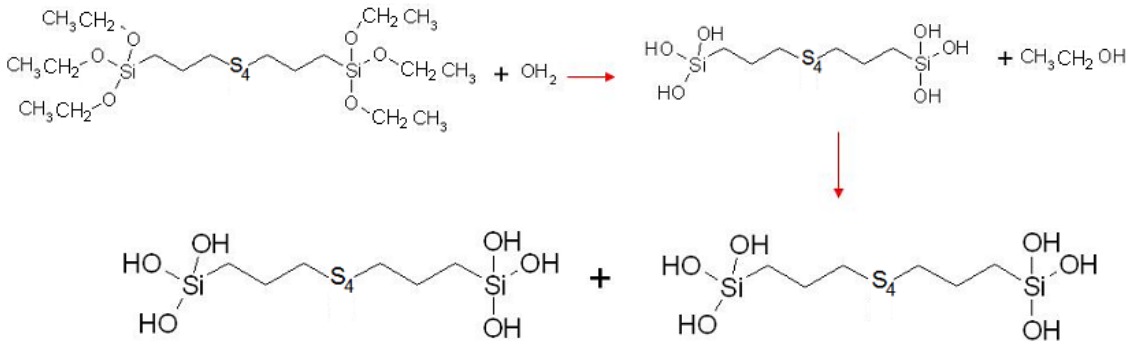

Figura 9 – Formação do sulfossilanol a partir da hidrólise do sulfossilano (Fonte: Capelossi [6])

A partir de um tratamento com solução alcalina, é possível criar grupos hidroxila (OH^-) na superfície de um metal possibilitando uma interação com os grupos do silanol, que é prontamente adsorvido na superfície do metal por conta das pontes de hidrogênio formadas [6, 32, 35], conforme mostrado na figura 9.

Após o processo de cura, há liberação de água e as ligações do silanol com o metal se convertem em ligações metal-siloxano (MeOSi). A formação dessa ligação oferece uma boa adesão da camada ou filme de silano depositado sobre a superfície do metal. Assim, é possível formar filmes orgânicos modificados com silanos de maneira que tenham excelente aderência ao metal.

Além disso, com excesso de grupos SiOH, eles acabam se condensando ligando lateralmente as moléculas adsorvidas formando uma rede de siloxano (SiOSi) com certa espessura e bastante hidrofóbica [6, 32, 35]. O resultado final desse processo de pré-tratamento da superfície com silanos é um filme muito fino, da ordem de 300-400nm, de silicone bastante denso e homogêneo que constitui uma barreira física de proteção do substrato, apresentando também estabilidade térmica e hidrofobicidade.

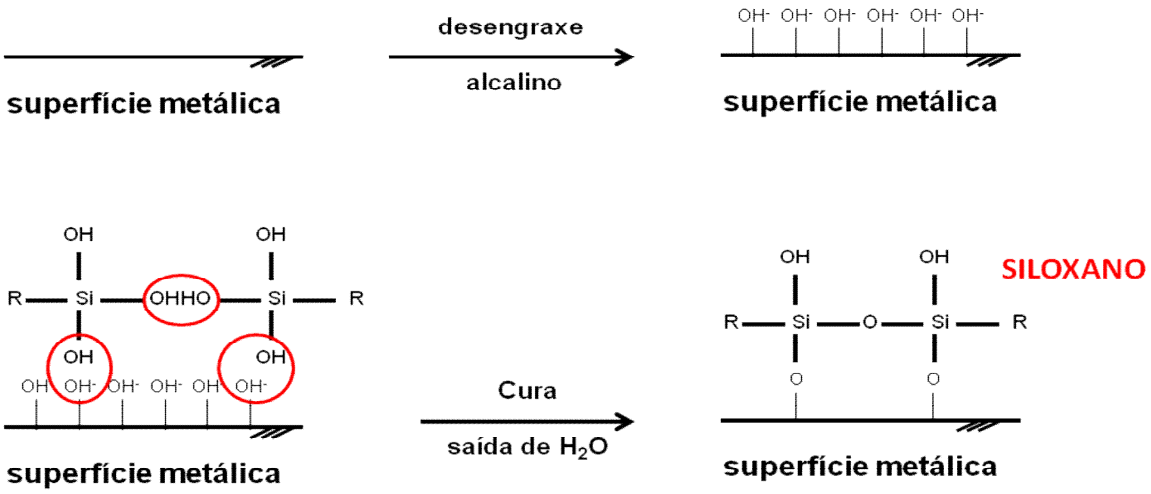

Figura 10 - Formação de filme de siloxano sobre superfície metálica tratada com solução alcalina

Estudos publicados sobre o pré-tratamento de metais com silanos-siloxanos evidenciam a presença dessa barreira física, melhorando a proteção à corrosão desses metais, assim como aderência de filmes orgânicos, ou seja, tintas e revestimentos que possam ser aplicados após o pré-tratamento. Muitos estudos [41, 43, 45, 46, 47] também mencionam a possibilidade de aditivação do filme de silano com íons Ce (IV), para uma resistência à corrosão ainda superior, derivada do comportamento do íon Ce (IV) como inibidor de corrosão e também por sua atuação

na polimerização do silano, aumentando a densidade de ligações cruzadas – ou *crosslinking* – do filme.

A deposição do silano é feita após o preparo e limpeza adequados da superfície do metal (tratamento mecânico e limpeza química, como na figura 9), através da imersão do corpo de prova em uma solução de silano já hidrolisado. O metal fica imerso na solução e depois passa por uma cura, com temperaturas elevadas. Alguns parâmetros exercem papel decisivo no desempenho do filme de organossilano a ser formado, como por exemplo o tempo de imersão assim como o tempo e temperatura de cura. Outro fator importante é a química da solução de silano, sua concentração e tempo de hidrólise.

Um dos estudos que evidenciam o bom desempenho dos silanos como pré-tratamento de superfície para o aço *galvannealed* foi utilizado como referência para o presente projeto [6]. Nesse trabalho de Capelossi, a autora descreve detalhadamente diferentes métodos de preparo da solução de silano aditivada com íons Ce (IV), variando parâmetros como: concentração, razão água/álcool, pH da solução e duração da hidrólise. Capelossi também estudou outras variáveis, como a limpeza da superfície e a cura do filme, variando tempo e temperatura.

Influência do pH da solução de silano

Um dos principais parâmetros a serem controlados para uma boa formação do filme de silano é o pH da solução. Ele é responsável pela estabilidade do silano em solução aquosa, controlando o comportamento do mesmo durante as reações de hidrólise e condensação, já que ambas são catalisadas por ácidos ou bases [32, 35, 36]. Na soluçao de silano, as reações de hidrólise e condensação ocorrem ao mesmo tempo, porém em meio ácido a velocidade de hidrólise é muito maior do que a velocidade de condensação. Dessa maneira, a fim de otimizar a hidrólise e formação de grupos silanol, o pH da solução deve ser mantido abaixo de 7 [37].

Segundo Pluddemman, grande parte das moléculas de silano apresenta alta velocidade de hidrólise e baixa velocidade de condensação em soluções com pH ao

redor de 4 [35]. Valores mais altos de pH favorecem a reação de condensação, levando à polimerização e formação de precipitados que não só prejudicam a estabilidade da solução como reduzem sua eficácia, uma vez que os grupos silanóis são consumidos na solução e ficam indisponíveis para a reação com o metal na aplicação. Para ajuste do pH em torno de 4, recomenda-se o uso de ácido acético, pois outros ácidos mais fortes podem provocar corrosão do metal interferindo negativamente no estudo.

Capelossi [6] estudou dois tipos de silano funcional: bis-1,2-[(trietoxisilil)propil] tetrasulfeto (BTESPT) e bis-(γ-trimetoxisililpropil)amina (BTSPA) em soluções de diferentes valores de pH: 4,0, 5,0, 6,5 e 9,0. Os resultados obtidos nesse estudo evidenciam que para o silano BTESPT, a condição ótima deste parâmetro para a solução estudada foi pH 4, proporcionando maior estabilidade da solução e melhor proteção contra a corrosão depois do filme aplicado.

Influência do tempo de hidrólise do silano e do tempo de permanência

Outro ponto importante é o tempo de hidrólise do silano em solução. As reações de hidrólise e condensação dos silanos são dependentes do tempo e uma solução só é adequada para uso como pré-tratamento para materiais metálicos se possuir um certo número de grupos silanol (Si-OH) suficiente para reagir no mínimo com as hidroxilas do metal. Assim, se o tempo de hidrólise não for suficiente e não se atingir a quantidade necessária de grupos Si-OH, o organossilano pode formar um filme oleoso, sem aderência, prejudicando a proteção conferida por ele ao metal [38].

A literatura mostra que para altas relações de álcool / água na solução de silano, o tempo ideal para a hidrólise é em torno de 1 hora. [39, 40]. No estudo de Capelossi, a autora propõe diferentes proporções entre ácool e água para a solução de hidrólise, a fim de diminuir a quantidade de álcool no processo, diminuindo o custo e também os riscos associados a um solvente volátil e inflamável. Os resultados obtidos nesse estudo mostram que para o sulfossilano BTESPT o tempo

ótimo para a hidrólise na solução proposta (água / etanol em proporção de 50/50 em massa) de pH 4 é de 135 minutos.

Capelossi, Suegama e Aoki [41] estudaram a influência do tempo de permanência do aço *galvannealed* em solução de BTESPT, hidrolisada por 135 minutos e de pH 6,5. Os corpos de prova foram imersos na solução de silano por 2, 5, 15 e 30 minutos e o desempenho dos filmes obtidos foi avaliado eletroquimicamente através de medidas de potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear, curvas de polarização e impedância eletroquímica. Os resultados mostram que maiores tempos de imersão levam à formação de um filme mais homogêneo sobre o aço *galvannealed* e assim mais protetores. Porém, tempos de imersão muito longos, como 30 minutos, também favorecem a condensação indesejada dos silanóis na solução – ou seja, antes da cura sobre o metal – o que prejudica o desempenho do filme. De acordo com os resultados obtidos, o tempo de permanência ideal é de 15 minutos.

Influência do tempo e temperatura de cura do filme de silano

Além das características da solução, como pH, composição e tempo de hidrólise e de permanência na solução, outros fatores importantes que influenciam no desempenho do filme são tempo e temperatura de cura. Esses parâmetros estão diretamente ligados à formação da reticulação (*crosslinking*) do filme, que é responsável pelas propridades de barreira e hidrofobicidade características do filme de silano [42].

Phanasgaonkar e Raja [43] estudaram o efeito da temperatura de cura sobre o desempenho do filme de silano formado por uma mistura de tetraetilortosilicato (TEOS) e metiltrietoxisilano (MTES) aplicada sobre aço carbono. A hidrólise dos silanos foi realizada em solução aquosa de pH 2, ajustado com HNO_3 e a aplicação feita por imersão dos corpos de prova na solução por 10 segundos. As amostras foram curadas a 200°C, 300°C e 400°C e foram feitas análises termogravimétricas e eletroquímicas. Os resultados de impedância eletroquímica mostraram que o filme curado a 200°C apresentou maiores valores de impedância a baixa frequência,

sendo cerca de duas ordens de grandeza acima dos outros dois sistemas. Os autores comentam que essa diferença de magnitude no valor da impedância indica que o filme curado a 200°C se mostrou mais coeso, com maior densidade de ligações cruzadas e mais protetor. Já os outros sitemas curados a 300°C e 400°C provavelmente apresentaram defeitos / fendas que facilitaram a permeação do eletrólito até a superfície do metal. Visualmente – coloração do filme – também foi possível perceber uma diferença entre o sistema curado a 200°C e os outros curados a temperaturas mais altas. Esses resultados eletroquímicos concordam com a morfologia da superfície observada pelos autores através de técnicas como a microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

A influência do tempo e da temperatura de cura para filmes de silano também foram estudadas por Aquino [44]. Em seu trabalho, o autor observou que com o aumento do tempo e da temperatura de cura, os filmes de silano apresentam maior reticulação, formando uma matriz mais “fechada” e sendo assim menos permeável ao meio e mais protetora contra a corrosão.

Em seu estudo, Capelossi [6] variou a temperatura e o tempo de cura dos silanos e identificou as condições otimizadas de cura para obtenção do filme de BTESPT com melhores propriedades de proteção contra a corrosão. Para o silano em questão, o ponto ótimo da cura se dá em realizar esse processo a 150ºC por 40 minutos.

Influência da aditivação da solução com sal de cério

Os filmes de silano oferecem proteção por barreira física, impedindo que espécies agressivas presentes no meio / ambiente cheguem até o substrato [32, 45]. Isso significa que caso haja algum defeito no filme, seja natural (resultado do próprio processo de aplicação do silano) ou provocado (agente externo), ali será um ponto de falha no revestimento e o metal estará mais exposto à corrosão.

Uma maneira que tem sido estudada para transformar essa situação e melhorar o desempenho do filme de silano é a incorporação de pequenas quantidades de inibidores de corrosão à solução de hidrólise e consequentemente ao filme curado. Um exemplo de agente que vem sendo estudado para esse fim é o nitrato de cério [45, 46, 47]. Ele atua como um inibidor de corrosão eficiente para aço galvanizado em meios aquosos agressivos e o seu desempenho pode ser atribuído à formação de um filme passivo contento hidróxido de zinco e complexos de cério [45]. Além disso, alguns estudos também relatam a propriedade do cério de melhorar a reticulação (*crosslinking*) do filme de silano [6, 47].

Trabelsi et al. [45] estudaram a influência dos sais $Ce(NO_3)_3$ e $Zr(NO_3)_3$ como aditivos inibidores de corrosão para o silano BTESPT, em filme aplicado sobre aço galvanizado. A solução de hidrólise foi preparada com metanol e água e a concentração de sal de nitrato era 5,5 x 10^{-5} mol.L^{-1}. Após agitação por 1 hora, a solução foi mantida em repouso por três dias antes de ser usada. Os corpos de prova foram imersos na solução por 10 segundos e depois submetidos a uma cura de 120°C por 40 minutos. As medidas de impedância eletroquímica, realizadas após 24 horas em meio de cloreto de sódio 0,005 mol.L^{-1}, mostram que o filme aditivado com sal de cério apresenta módulo de impedância em baixa frequência cerca de duas ordens de grandeza maior do que o filme sem cério e três ordens de grandeza maior do que o aço galvanizado desprotegido.

Ferreira et al. [46] também estudaram o efeito do $Ce(NO_3)_3$ como aditivo para um filme de BTESPT, em solução de água, metanol e silano com 0,01 mol.L^{-1} do sal de cério. Esse pré-tratamento foi aplicado sobre aço galvanizado através de imersão dos corpos de prova por 10 segundos e posteriormente cura realizada a 120°C por 40 minutos. O comportamento desse pré-tratamento foi avaliado eletroquimicamente através de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. Os resultados obtidos tanto nas curvas de polarização como nas medida de impedância envidenciam o benefício de se aditivar a solução de silano com cério. As medidas de impedância mostram após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,05 mol.L^{-1} que o sistema pré-tratado com filme de silano aditivado com cério apresenta módulo de impedância com ordem de grandeza uma vez e meia maior que o aço galvanizado não-tratado e uma ordem de grandeza acima do filme de silano sem cério. Os autores também observaram que após 1 hora, o aço galvanizado já apresentava

duas constantes de tempo bastante definidas no diagrama de Bode, enquanto que o sistema com filme de silano aditivado com cério permanecia com apenas uma constante de tempo. Após 24 horas de imersão no mesmo meio, o módulo de impedância dos sistemas decaiu em meia ordem de grandeza, mantendo assim proporcionalmente a diferença de desempenho já observada após 1 hora. Uma nova constante de tempo foi observada no diagrama de Bode para o filme de silano com cério, provavelmente atribuída à formação de complexos de cério sobre a superfície do metal depois da permeação do eletrólito até a interface.

Em química orgânica, o ion Ce^{4+} é utilizado para oxidar compostos orgânicos, sendo iniciador de uma reação de polimerização radicalar, ou seja, com a formação de radicais. Suegama et al. [47] estudaram o efeito da adição de ions Ce^{4+} não apenas como inibidor, mas também no mecanismo de polimerização do organossilano bis-[trietoxisilil]etano (BTSE), comparando camadas de silano com e sem cério. Em uma solução de BTSE em água e álcool foram adicionados 50 ppm de Ce^{4+} (através da adição de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$); a solução foi agitada por 30 minutos para que acontecesse a hidrólise e depois corpos de prova feitos de aço carbono foram imersos por 2 minutos e curados a 150°C por 40 minutos. Ensaios eletroquímicos de monitoramento de potencial de circuito aberto, curva de polarização e impedância eletroquímica foram realizados e apontaram o desempenho superior do filme aditivado com silano, quando comparado à camada de silano sem aditivo. Esses resultados concordam com outros trabalhos vistos na literatura.

A fim de entender mais a fundo o papel que os ions de cério (IV) tem na polimerização do filme de silano, os autores [47] também utilizaram outras técnicas para avaliar a camada aplicada sobre o aço. Medidas de ângulo de contato mostram que o filme aditivado com cério é mais hidrofóbico do que a camada sem aditivação, indicando uma maior reticulação, que impede a penetração do eletrólito e melhora a proteção contra a corrosão. Análises de microscopia de força atômica mostraram que a rugosidade da superfície estava oculta, apontando para um filme mais espesso e homogêneo, confirmando o benefício do uso de Ce^{4+} na polimerização da camada de silano.

Com base nos trabalhos encontrados, é possível afirmar que os silanos são uma boa opção e talvez até uma tendência de pré-tratamento de superfícies metálicas, possivelmente substituindo os processos atuais que causam danos ao meio ambiente e possuem níveis de toxicidade perigosos para o ser humano. Para que esse processo de pré-tratamento possa ser utilizado industrialmente, outros estudos são requeridos para desenvolvimento e otimização do tempo de conversão e estabilidade do banho, por exemplo. A necessidade futura de completa substituição de processos como a fosfatização podem justificar futuros investimentos em pesquisa e desenvolvimento para aperfeiçoamento da aplicação de silanos para esse fim.

É possível também associar as propriedades desse pré-tratamento com revestimentos e pinturas com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão de um determinado material, conforme demonstrado por diversos trabalhos da literatura.

2.3.3. Aplicações e usos dos silanos

Os silanos são utilizados atualmente em diversas áreas, da industrial à médica. Entre outras aplicações, podem ser usados em obturações dentárias, como agentes de reticulação de poliolefinas e também para melhorar a adesão de fibras de vidro a matrizes poliméricas na fabricação de compósitos – que são amplamente usados na construção civil, indústria moveleira, transportes e outros projetos de engenharia [48, 49].

Uma grande aplicação para os silanos é a indústria de revestimentos e proteção aos materiais metálicos contra a corrosão. Eles atuam como agentes eficazes de ligação cruzada (*crosslinking*) para diversos materiais e polímeros, podendo funcionar também como promotores de aderência, melhorando a compatibilidade entre diversas resinas (ou *binders*) e substratos de difícil adesão, como vidro, alumínio e aço galvanizado [23, 32, 35].

Outro uso ligado à indústria de revestimentos e proteção contra a corrosão que vem sendo muito estudado nos últimos anos é o pré-tratamento de superfícies

metálicas diversas com silanos e deposição de filmes híbridos orgânicos-inorgânicos de siloxanos, combinados ou não com revestimentos posteriores de tintas orgânicas, prevenindo contra a corrosão. O uso de silanos no pré-tratamento de materais metálicos seria uma alternativa ao processo de fosfatização ou ainda ao uso de cromo hexavalente, que causam grande impacto ambiental e à saúde. Na literatura, podem ser encontrados muitos estudos sobre o uso de silanos como pré-tratamento para diferentes metais, como alumínio, aço carbono e aço galvanizado, em substituição das tecnologias convencionais, como cromato e fosfato.

A substituição da camada de conversão baseada em cromato para pré-tratamento de alumínio destinado à indústria aeronáutica é um grande desafio técnico. As ligas de alumínio desenvolvidas e utilizadas na construção de aeronavas são projetadas especialmente para apresentar elevada resistência, porém sendo leves, tornando esses materiais únicos. Apesar das excelentes propriedades de engenharia, essas ligas de alumínio são muito suscetíveis à corrosão, principalmente as duas ligas mais utilizadas (AA 2024 T-3 e AA 7075 T-6) e dessa maneira a camada de conversão de cromato para proteção do metal e aumento da ancoragem da tinta a ser aplicada se faz essencial. Devido às propriedades também únicas do cromato e alto desempenho como inibidor de corrosão, é um grande desafio encontrar um substituto para ele nessa indústria [50].

Dentro deste contexto, muitos estudos vem sendo desenvolvidos avaliando silanos como possíveis substitutos para o cromato como pré-tratamento sobre alumínio. Bajat et al. [51] estudaram o desempenho de um filme de vinil-trietoxi-silano (VTES) aplicado sobre alumínio, em meio de NaCl 3,0%. Os autores estudaram a influência da concentração da solução de silano (formada de água, etanol e silano), adotando 2% e 5% em volume neste trabalho; e também a influência do tempo cura, adotando tempos de 10 e 30 minutos. A solução era preparada e agitada por 1 hora, e depois deixada em repouso por 48 horas para que ocorresse a hidrólise. Os corpos de prova feito de alumínio foram imersos na solução 10 minutos para deposição do filme de silano e depois curados a 100°C por 10 ou 30 minutos. Neste estudo foram utilizadas técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de potencial de circuito aberto, além de microscopia óptica e espectroscopia eletrônica de Auger. Os resultados mostram que a concentração de VTES na solução possui maior influência

no desempenho do filme do que o tempo de cura, pois aumentando a concentração, a camada depositada ficou mais espessa.

Kong et. al [52] estudaram o comportamento de um filme de vinil-trimetoxi-silano obtido através de solução 5% em massa desse silano e 0,1% em massa de $Ce(NO_3)$, aplicado sobre aço galvanizado à quente. Esse filme foi comparado a um filme de vinil-trimetoxi-silano obtido sem a presença de cério. O desempenho dos filmes em termos de proteção contra a corrosão foi avaliado através de polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaio de névoa salina. Os resultados de polarização linear mostraram que o filme fino obtido com $Ce(NO_3)$ ofereceu maior proteção ao aço galvanizado, uma vez que as densidades de corrente catódica e anódica foram reduzidas. As medidas de resistência à polarização e impedância eletroquímica também demonstraram o desempenho superior do filme de silano com cério.

Considerando que o desempenho de um filme de silano como pré-tratamento diminui muito quando o filme é danificado, Motte et. al [53] estudaram o efeito da incorporação de nanopartículas de argila sobre à proteção de barreira oferecida pelo filme de silano. A matriz era formada por três silanos distintos: γ-glicidoxi-propiltrimetoxi-silano (γ-GPS), tetraetoxi-silano (TEOS) e metiltrietoxi-silano (MTES). Cátions metálicos inibidores, terras raras como Ce (III), eram incorporados às nanopartículas através de um processo de troca iônica. Dessa maneira, as partículas de nanoargila faziam o papel de “reservatórios” de inibidores de corrosão, conferindo ao filme propriedades de autorreparação (*self-healing*) e aumentando a vida útil do pré-tratamento.

2.4. Sistemas de pintura

A pintura é a principal maneira de proteger uma estrutura ou peça metálica, levando-se em consideração o custo / benefício do processo. O Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais para tintas e em 2011 o volume destinado para pintura industrial geral (automotiva, eletrodomésticos, móveis, autopeças, naval,

aeronáutica, manutenção, etc.) foi de 279 milhões de litros, correspondendo a 1,6 bilhões de dólares em faturamento para a indústria de tintas [54].

Tintas industriais – componentes e características

Tintas industriais são formulações químicas na forma líquida ou pó capazes de formar uma película após aplicação e secagem / cura. Uma formulação de tinta contém, de maneira simplificada, os seguintes componentes: solventes (orgânicos ou água), resina (ou ligante), cargas, pigmentos que podem ser funcionais ou não e aditivos. [55]

As principais propriedades de um filme de revestimento orgânico são derivadas da resina, que é a componente principal da matriz polimérica. Características como brilho, aderência, resistência química e resistência à luz solar (radiação UV A e UV B) estão profundamente ligadas com o tipo de resina utilizada na formulação. A escolha da resina fica a critério do formulador, que leva em consideração os requerimentos que a tinta deverá atender em termos de propriedades finais e também custo. Entre as principais resinas utilizadas na formulação de tintas industriais estão: alquídica, acrílica, epóxi, poliéster e poliuretana. Devido às características do polímeros, as tintas podem ser monocomponentes (polímeros termoplásticos), como as feitas com resina alquídica e acrílica, ou bicomponentes (polímeros termofixos), como as epóxis e poliuretanas. [56]

As cargas ou extensores como barita, carbonato de cálcio, silicato de alumínio e de cálcio, entre outros, são responsáveis pelo enchimento da formulação, contribuindo para a proteção de barreira do filme. Elas também auxiliam no balanço de inorgânico / orgânico da fórmula, caracterizado pela propriedade descrita como PVC – *pigment volume concentration* – que está relacionada com propriedades como brilho e permeabilidade de uma tinta. [56]

Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos. Eles oferecem opacidade (também conhecida como cobertura), por exemplo no caso do dióxido de titânio, e

também a coloração da tinta, como o óxido de ferro vermelho. Alguns pigmentos são chamados de funcionais, pois além de propriedades estéticas como cobertura e cor, eles possuem outras funções, como auxiliar na proteção contra a corrosão, seja por barreira ou mecanismo de inibição, ou também aumentar a resistência química e à temperatura. Exemplos desses pigmentos ou cargas funcionais são o fosfato de zinco, fosfosilicato de estrôncio, sílicas e esferas cerâmicas, que podem incrementar as propriedades de resistência de um revestimento industrial. [55, 56]

Os aditivos tem funções específicas para a formulação e aplicação da tinta, como por exemplo os dispersantes, que impedem a floculação de pigmentos e cargas, modificadores de reologia, que ajudam a evitar a sedimentação da tinta na lata e também auxiliam no processo de aplicação – trincha, rolo, pistola, cortina, *dip coating*, flooding, etc. – e formação de filme (*film building*), além de biocidas que evitam a contaminação bacteriológica e degradação da tinta na lata (no caso de tintas base água). Porém os aditivos também podem ter funções específicas relacionadas ao filme do revestimento, por exemplo os coalescentes e co-solventes que auxiliam na secagem e proporcionam uma correta formação do filme, absorvedores de UV que aumentam a resistência da tinta à exposição atmosférica, promotores de aderência, entre outros. [56]

No mercado brasileiro, grande parte do volume de tintas industriais de manutenção ainda é base solvente, contudo existe uma forte tendência de crescimento das tecnologias base água, devido às questões ambientais e trabalhistas relacionadas ao uso de solventes orgânicos. Essa tendência tem fomentado os estudos de novas tecnologias mais amigáveis ao meio ambiente que possam substituir as tecnologias convencionais. [57, 58]

Sistemas de pintura de manutenção industrial

Um sistema de pintura de manutenção industrial geralmente é dividido em tinta de fundo e acabamento. Para ambientes mais agressivos, pode existir uma camada intermediária entre as duas citadas anteriormente. Vários fatores são

analisados para definir a agressividade de um ambiente, como por exemplo, atmosfera urbana, industrial ou marinha, exposição a agentes químicos e outras intempéries. A combinação desses fatores, considerando a agressividade, tipo de exposição do revestimento e vida útil esperada do mesmo, levam à classificação dos esquemas de pintura em termos de desempenho. A norma ISO 12944 [59] é uma das normas internacionais mais utilizadas como referência para a classificação de revestimentos industriais segundo seu desempenho e durabilidade.

A figura 10 apresenta um esquema de pintura típico para resistir à corrosão atmosférica com as espessuras usuais de cada camada [58, 60].

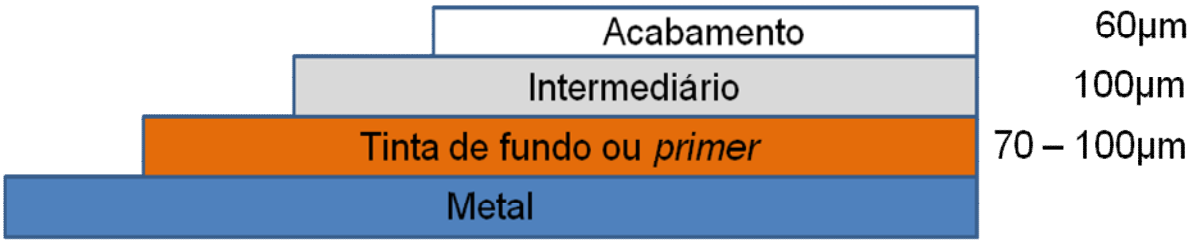

Figura 11 – Esquema de pintura usualmente aplicado para manutenção industrial em corrosão atmosférica

As espessuras do esquema de pintura apresentado na figura 10 podem variar dependendo da aplicação final, assim como o tipo de tinta. Isso acontece porque cada segmento tem uma necessidade e portanto o esquema de pintura é ajustado a ela. Por exemplo, para a aplicação de tintas de manutenção direcionadas para um ambiente agressivo como uma indústria petroquímica (equipamentos, tubulações, estruturas) localizada no litoral – ambiente industrial e marinho – , as espessuras aplicadas serão mais altas [55]. Já para uma aplicação automotiva, as espessuras são menores, uma vez que o esquema de pintura com deposição eletrostática garante baixa porosidade e assim sendo mais eficiente na proteção a corrosão.

Os revestimentos mais comumente utilizados para aplicação de manutenção industrial como tintas de fundo ou *primer* em equipamentos, estruturas metálicas, construção civil, tanques, etc., são os epóxi base solvente e epóxi rico em zinco, para ambientes de média a alta corrosividade, como C3, C4 ou C5, segundo a norma ISO 12944 [59]; e alquídicos e acrílicos para ambientes pouco agressivos,

como C1 [59]. Os intermediários são geralmente epóxi e os acabamentos podem ser poliuretanos, acrílicos, alquídicos, entre outros [58, 60].

Uma boa tinta de fundo deve oferecer excelente aderência ao metal e resistência à corrosão. Outras propriedades também podem ser consideradas, como resistência química e à imersão em água, dependendo da aplicação final da peça metálica a ser pintada. Já para os acabamentos, os requerimentos são diferentes. Em geral, é esperado que essa camada tenha excelentes propriedades de barreira além de estéticas, como brilho e nivelamento, além de propriedades funcionais, como resistência a intempéries, umidade, abrasão, entre outros [68, 72].

Avaliação de tintas industriais

Para a avaliação do desempenho de uma tinta, são realizados testes físicos como aderência, flexibilidade, impacto e dureza. Também são realizados testes acelerados de corrosão e resistência química, por exemplo em câmara de névoa salina, câmara de umidade e imersão em solventes e outros agentes químicos. Diversos trabalhos encontrados também utilizam técnicas eletroquímicas para avaliação e caracterização dos revestimentos, como a espectroscopia de impedância eletroquímica. [7, 8, 24, 61]

Um dos principais fatores que tem efeito sobre as medidas de impedância eletroquímica de um revestimento é a espessura do mesmo. Filmes muito espessos e portanto muito protetores dificultam as medidas e é difícil de enxergar o processo corrosivo que ocorre no substrato. Em seu trabalho, Bonora [7] comenta a interferência da espessura do filme e também da composição da matriz polimérica. Tintas com pigmentos anti-corrossivos apresentam um comportamento diferente do convencional para filmes protetivos nas medidas de impedância e consequente ajuste de circuitos equivalentes. Um exemplo é apresentado na figura 11. Nota-se a formação de três constantes de tempo, representadas no circuito equivalente da figura por [7]:

- C_c e R_p: capacitância e resistência do filme orgânico, representando a barreira elétrica e as propriedades do revestimento. Este elemento foi modelado como um capacitor devido às características da matriz polimérica. [7]

- C_{pi} e R_{pi}: capacitância e resistência associadas ao comportamento elétrico e eletroquímico dos pigmentos da tinta. Este elemento foi modelado como elemento de fase constante (CPE) e o expoente associado à capacitância C_{pi} tem valor n = 0,6; concordando com o modelo que descreve o comportamente complexo de um pigmento ou carga em uma matriz polimérica. [7]

- C_{dl} e R_{ct}: capacitância e resistência que descrevem as reações de corrosão na interface do metal, conhecidas como capacitância da dupla camada elétrica e resistência à transferência de carga. [7]

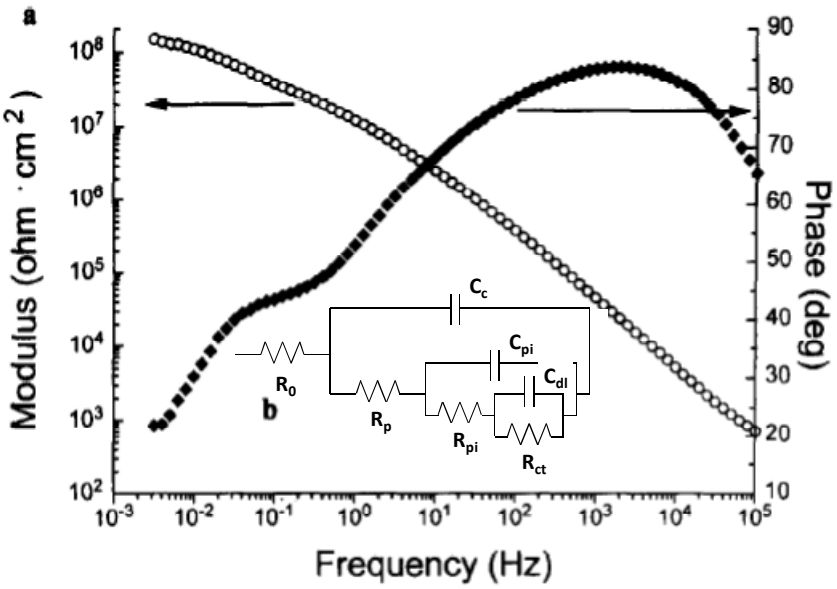

Figura 12 – (a) Diagrama de Bode das medidas de impedância para uma tinta de fundo epóxi com pigmento cromato de estrôncio sobre liga Al-Zn 55%, imersa em solução de sulfato de sódio; (b) Circuito elétrico equivalente para o primer epóxi sobre liga de Al-Zn 55% (Fonte: Bonora [7])

Fedel et al. [62] estudaram as propriedades anticorrosivas de um sistema de proteção aplicado sobre aço galvanizado, formado por um pré-tratamento a base de filme de silano (combinação de γ-GPS, TEOS e MTES) e tinta em pó base epóxi-poliéster, variando o tempo de cura do sistema (120°C e 180°C). A técnica utilizada foi a espectroscopia de impedância eletroquímica, após imersão em solução 0,3% de Na_2SO_4.

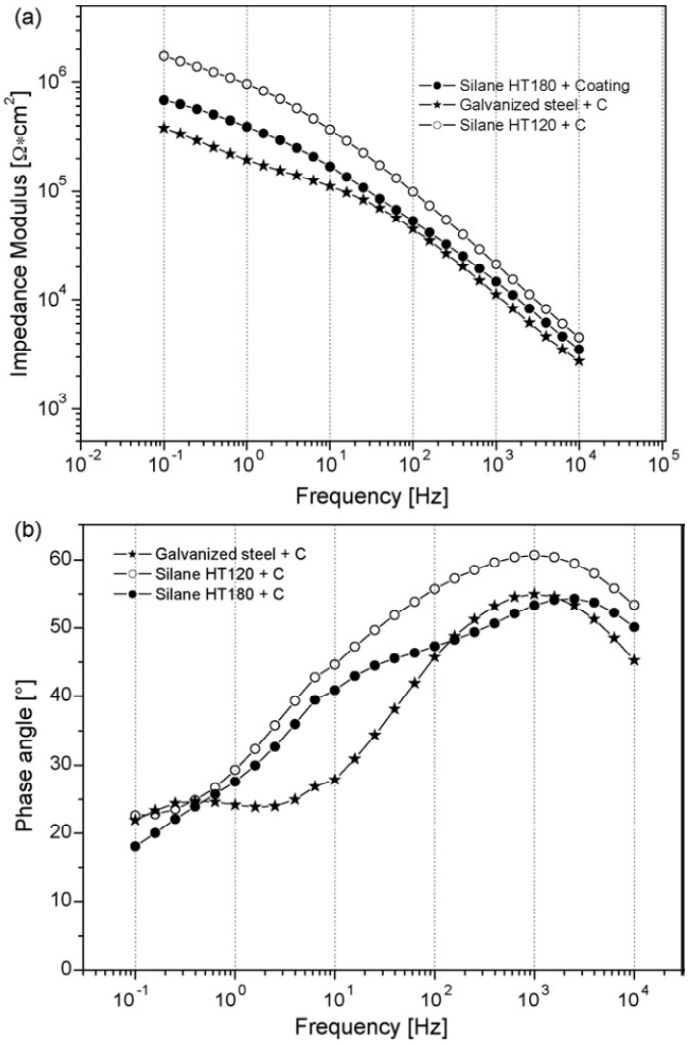

Figura 13 – Diagrama de Bode, módulo de impedância (a) e ângulo de fase (b) de corpos de prova revestidos com silano e tinta em pó após 2 horas de imersão em solução de Na_2SO_4 (Fonte: Fedel [62])

A figura 12 mostra os resultados obtidos após 2 horas de imersão, sendo possível evidenciar no diagrama de Bode que os sistemas com silano possuem maiores valores de impedância (gráfico de módulo de impedância vs. frequência),

assim como maior ângulo de fase em uma ampla faixa de frequências (gráfico de ângulo de fase vs. frequência), representando comportamento capacitivo por um intervalo maior de frequências.

Os resultados após 48 horas de imersão podem ser observados na figura 13. No diagrama de Bode de módulo de impedância vs. frequência apresentado fica mais evidente ainda a diferenciação entre os sistemas revestidos com silano e o sem silano, pois os sistemas com filme de silano apresentam maiores valores de impedância. Já no gráfico de ângulo de fase vs. frequência, os resultados mostram o desempenho superior do silano curado a 180ºC, que possui uma curva mais "aberta", ou seja, com maiores valores de ângulo de fase em uma faixa mais ampla de frequências.

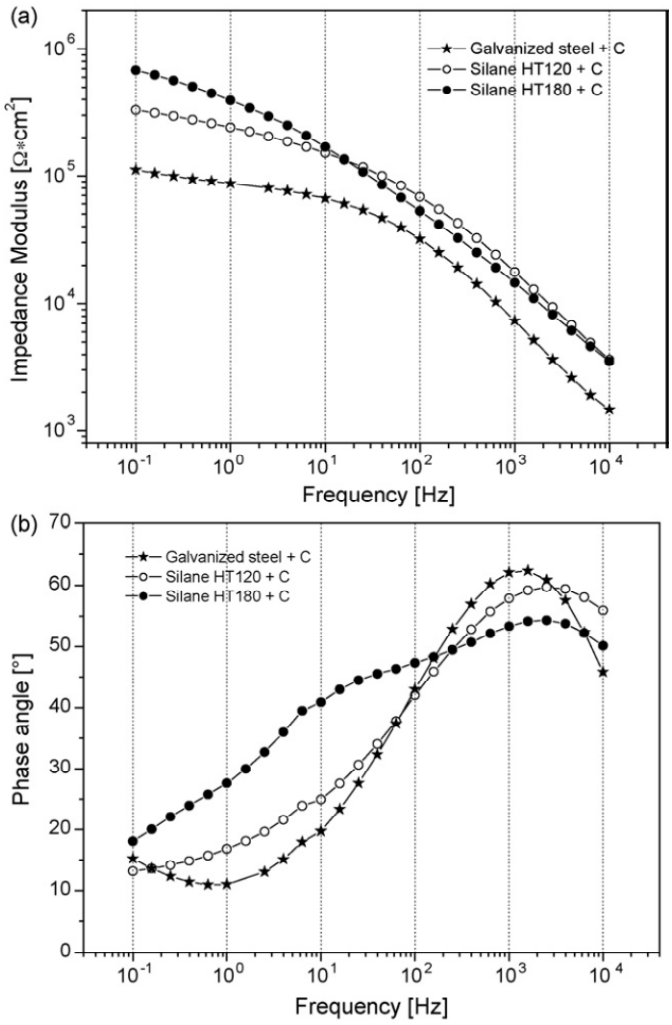

Figura 14 - Diagrama de Bode, módulo de impedância (a) e ângulo de fase (b) de corpos de prova revestidos com silano e tinta em pó após 48 horas de imersão em solução de Na_2SO_4 (Fonte: Fedel [62])

Macedo et al. [63] utilizaram a espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar diferentes revestimentos orgânicos – epóxi-poliamida, alquídico e poliuretano alifático – aplicados sobre aço carbono e imersos em solução de 1% NaCl. As três tintas possuíam pigmentos e cargas de natureza semelhante (dióxido de titânio e cargas inertes), porém em quantidades diferentes, denotando que as tintas tinham PVCs (*pigment volume concentration*) distintos. As medidas de impedância para a tinta epóxi-poliamida, aplicada a 169µm de espessura seca, apresentaram comportamento considerado clássico pelos autores: presença de um único arco capacitivo representando a película orgânica protetora. Para maiores tempos de imersão, a capacitância do filme vai aumentando, denotando que o eletrólito está permeando pelo filme e eventualmente atingirá o substrato, dando início ao processo de corrosão. Nenhum sinal de corrosão ou delaminação foi percebido até o final dos testes realizados. A figura 14 mostra os resultados obtidos por Macedo et al [63] para a tinta epóxi-poliamida.

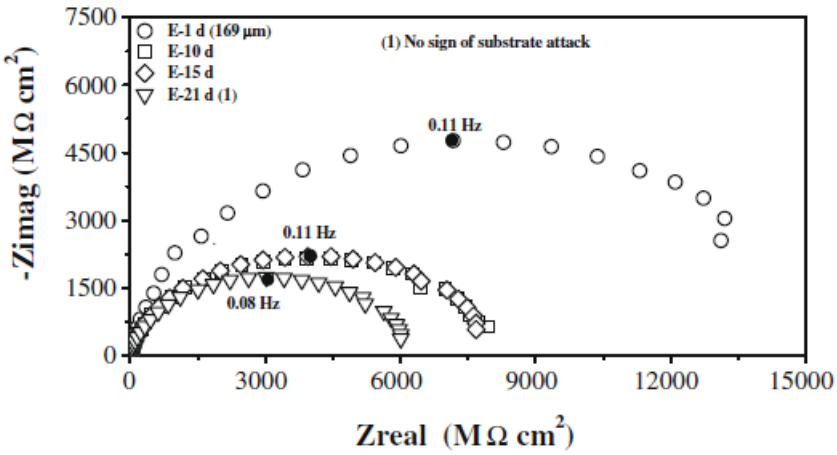

Figura 15 - Diagramas de Nyquist para medidas de impedância eletroquímica de tinta epóxi-poliamida aplicada sobre aço carbono em meio de NaCl 1% (Fonte: Macedo et al. [63])

Os autores consideraram os resultados para a tinta alquídica (aplicada a 117µm de espessura seca) como “anômalos”, uma vez que o comportamento observado nas medidas de impedância foi o oposto do obtido para a tinta epóxi-poliamida. Ao longo do tempo de imersão em NaCl 1%, a impedância do revestimento aumentou, denotando um aumento na resistência do filme (figura 15). Uma hipótese para explicar tal fenômeno seria que a película não estivesse

totalmente curada e para validar essa hipótese os autores realizaram novos testes com a tinta alquídica, após um período de cura de 6 meses. O resultados obtidos foram semelhantes aos observados anteriormente. Macedo et al. também estudaram o filme orgânico em meio aerado e desareado e perceberam que em meio desaerado a impedância se mantém constante por 4 dias. Dessa maneira, os autores concluíram que a presença de oxigênio tem papel fundamental no fenômeno que faz com a impedância do filme aumente, provavelmente devido à reações do oxigênio com duplas ligações da resina alquídica, levando a uma maior reticulação do filme. Entretanto esse fenômeno não é suficiente para elevar a proteção contra a corrosão oferecida pela tinta alquídica e após 15 dias de imersão já foi possível observar delaminação do filme e produtos de corrosão. Outro ponto a se observar é que essa característica é específica da resina alquídica utilizada e esse comportamento pode não ser reproduzido em outras tintas feitas com resinas diferentes.

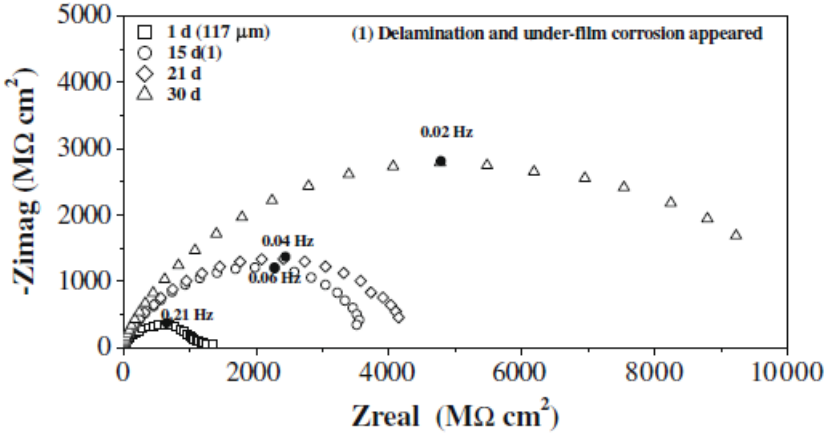

Figura 16 - Diagramas de Nyquist para medidas de impedância eletroquímica de tinta alquídica aplicada sobre aço carbono em meio de NaCl 1% (Fonte: Macedo et al. [63])

Os resultados obtidos para a tinta poliuretana, aplicada a 145µm de espessura seca, também foram considerados “anômalos” pelos autores. Os arcos capacitivos obtidos são da mesma ordem de grandeza dos observados para a tinta epóxi. Entretanto, após 20 dias de imersão em NaCl 1%, já era visível o ataque sobre o metal e a presença de produtos de corrosão, porém os resultados de impedância não sofreram alteração, pelo contrário, apresentaram aumento na

impedância (figura 16). A hipótese discutida pelos autores [63], baseada em dados da literatura, é que a presença de produtos de corrosão sob empolamento (*blister*) não é detectada pelas medidas de impedância, pois se comportam como uma célula eletroquímica independente não conectada ao *bulk* do sistema. A incerteza nessa hipótese está no fato de que alguns empolamentos são detectados por medidas de impedância e outros não.

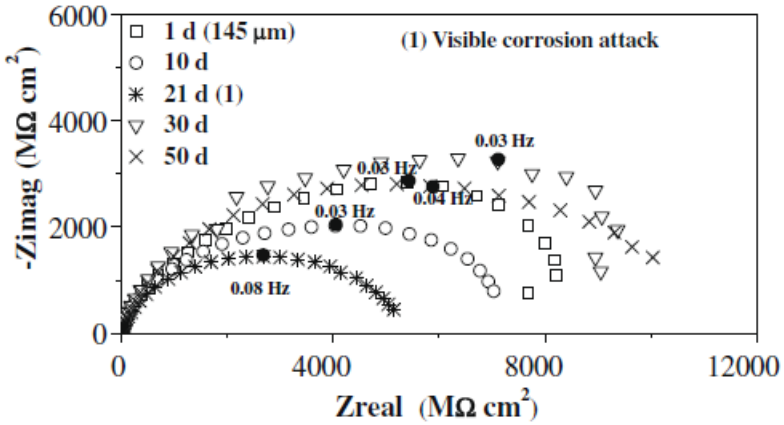

Figura 17 - Diagramas de Nyquist para medidas de impedância eletroquímica de tinta alquídica aplicada sobre aço carbono em meio de NaCl 1% (Fonte: Macedo et al. [63])

Chico et al. [64] avaliaram o comportamento de dois silanos – 3-aminopropiltrietoxisilano (γ-APS) e bis-3-trietoxisililpropilamina – como pré-tratamento alternativo à fosfatização aplicado sobre aço carbono. As soluções de silano (2%) foram preparadas com isopropanol (97,7%) e água (0,3%). O pH da solução de γ-APS foi ajustado em 11 e da solução de bis-silano em 6,5. Os corpos de prova foram imersos nas soluções por 60 segundos e curados a 75ºC por 15 min, 1h, 2h, 3h, 5h e 24h. Sobre parte dos corpos de prova foi aplicada uma tinta alquídica/poliéster, formando um filme de 40µm de espessura seca.

Os corpos de prova sem revestimento orgânico foram avaliados através de medidas de impedância eletroquímica em meio de K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} após 10 minutos de imersão. Os resultados sugerem que maiores tempos de cura contribuem para melhor formação de filme (mais reticulação), verificada pelos diagramas de Bode de ângulo de fase que mostram curvas mais “abertas” para tempos de cura mais longos para ambos silanos, ou seja, com maiores ângulos de fase durante um invervalo maior de frequências, representando comportamento mais capacitivo neste

intervalo. Entretanto, o bis-silano apresentou melhores resultados do que o γ-APS, provavelmente devido a sua maior reticulação após a cura, pois possui o dobro de grupos silanol quando hidrolisado se comparado ao γ-APS.

Os resultados obtidos para os sistemas com tinta indicam que tempos de cura moderados (de 15 minutos a 1 hora) são suficientes para obter a reticulação desejada e ao mesmo tempo deixar alguns grupos SiOH livres para se ligarem ao revestimento orgânico, melhorando assim a aderência e o desempenho do sistema como um todo.

Destreri et al. [65] e del Amo et al. [66] estudaram o comportamento de tintas epóxi base água e base solvente aplicadas sobre aço carbono [65] e galvanizado [66]. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica se mostrou bastante efetiva para o levantamento de informações sobre os revestimentos mencionados, permitindo a obtenção indireta de parâmetros como capacitância do filme e absorção de água (*water up-take*), que estão diretamente relacionadas à proteção contra corrosão oferecida pela película. Os resultados [65, 66] sugerem que as tintas epóxi base água possuem menor resistência do que as tintas base solvente, podendo ser explicada pela maior afinidade com água, natural desses filmes devido à presença de aditivos para formulação base água. Destreri et al. [65] também comentam que a escolha do endurecedor a ser reticulado com a resina epóxi, assim como do emulsificante, contribuem significativamente para os resultados de resistência. Dessa maneira, o autor propõe que com a otimização certa, é possível que o resvestimentos epóxi base água se aproximem em desempenho aos base solvente.

Diante dos estudos analisados, conclui-se que os testes eletroquímicos e especialmente a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica são ferramentas valiosas e promissoras na avaliação do desempenho de tintas protetivas, associadas ou não a outros pré-tratamentos, como é feito no presente trabalho. No entanto, a interpretação correta das medidas eletroquímicas exige suporte de resultados de desempenho.

3. EXPERIMENTAL

O presente estudo foi dividido em 2 partes para uma melhor compreensão do tema. A primeira parte consistiu em validar os resultados obtidos por Capelossi [6], reproduzindo as condições ótimas de aplicação do filme de silano sobre aço *galvannealed*, apresentadas em seu trabalho. O desempenho do aço com silano foi comparado comparados ao aço sem pré-tratamento e fosfatizado. Os corpos de prova preparados para a primeira parte foram avaliados através de testes eletroquímicos como medida de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmicas, medida de resistência de polarização linear (Rp) e espectroscopia de impedância eletroquímica.

A segunda parte consistiu em repetir o processo do pré-tratamento proposto, comparando-o também com o pré-tratamento de fosfatização, porém combinando ambos com a aplicação sobre ele de duas tintas anticorrosivas diferentes (tinta de fundo alquídica e epóxi base água) reconhecidas como padrão para o mercado de manutenção industrial brasileiro. Os corpos de prova preparados nesta parte do trabalho foram avaliados eletroquimicamente através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica; também foram realizados testes físicos como aderência e flexibilidade, e ensaios acelerados de corrosão como imersão em água deionizada e resistência à corrosão em câmara de névoa salina.

Todos os procedimentos experimentais, desde o preparo dos corpos de prova até os testes realizados, são descritos nos itens seguintes.

3.1. Validação da metodologia de formação de filme de silano

Para a primeira parte do estudo, reproduziu-se a metodologia de aplicação do filme de organossilano, conforme apresentado por Capelossi [6]. Nas próximas seções são descritos, detalhadamente, os procedimentos experimentais.

3.1.1. Preparo dos corpos de prova

Os corpos de prova utilizados são feitos de aço *galvannealed* produzido pela CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), com recobrimento de zinco de 120 g/m^2 e nas dimensões de 3,2cm x 5,1cm x 0,8cm. Foram preparadas triplicatas para cada condição estudada.

3.1.1.1. Desengraxe

A primeira etapa de limpeza e desengraxe dos corpos de prova foi feita utilizando-se álcool etílico e acetona. Depois, os corpos de prova foram imersos em acetona e colocados num banho de ultrassom contendo acetona por 10 minutos para uma limpeza mais efetiva da superfície irregular do metal.

Na segunda etapa, foi utilizada uma solução de desengraxante alcalino a 5% em massa, preparada utilizando-se água destilada e o produto comercial Max Fer Zn L 70 em pó, fornecido pela empresa Itamarati Metal Química. Os corpos de prova foram imersos por 10 minutos na solução desengraxante aquecida a 70°C; depois lavados com água destilada e secos com jato de ar quente.

3.1.1.2 Aplicação dos pré-tratamentos – fosfatização e filme de organossilano

O pré-tratamento de fosfato foi aplicado na empresa Marangoni em processo industrial utilizando um banho comercial de composição não divulgada.

Para o preparo da solução de silano e formação do silanol, foi feita uma solução de água e álcool (50/50 m/m) e ajustou-se o pH para o valor de 4 com solução de ácido acético. O valor do pH 4 foi resultado de um estudo de otimização de parâmetros para formação do filme [6] e comentado no item 2.

A partir da solução de água e álcool, preparou-se uma outra contendo 3% de bis-1,2-[trietoxisililpropil] tetrasulfeto (BTESPT), aditivada com 50 ppm de íons de Ce (IV) e homogeneizada por 135 minutos para a realização do processo de hidrólise do silano. A adição dos íons de cério foi feita de duas maneiras diferentes: com e sem uso de tratamento por ultrassom. Os 50 ppm de íons Ce (IV) foram obtidos adicionando 200 ppm do sal hexanitrato de cério e amônio $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

Após a homogeneização da solução, os corpos de prova foram imersos por 15 minutos na solução sonificada (ou seja, preparada com ultrassom) e 30 minutos na solução não-sonificada utilizando-se um equipamento de *dip coating* com velocidade de entrada e saída de 10 cm/min e depois curados por 40 minutos em uma estufa à 150°C.

3.1.2. Ensaios eletroquímicos

Os corpos de prova preparados foram submetidos aos seguintes ensaios eletroquímicos: medida de potencial de circuito aberto, medida de resistência de polarização linear, levantamento de curva de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Foi utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, tendo o eletrodo de trabalho 1 cm^2 área exposta. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de $Ag|AgCl|KCl_{sat}$, e na montagem experimental foi colocado um capilar de Luggin em sua extremidade inferior, distante aproximadamente 5mm do eletrodo de trabalho, com o objetivo de minimizar a diferença de potencial resultante da resistência da solução entre os dois eletrodos. Como contra eletrodo foi utilizada uma folha de platina de 15 cm^2 de área exposta.

Os ensaios de monitoramento de potencial de circuito aberto (E_{oc}) foram realizados em solução aquosa de NaCl 0,1mol.L^{-1} e tiveram duração de 3 horas. As medidas de resistência à polarização linear (R_p) foram feitas após a estabilização do E_{oc}, sendo a velocidade de varredura igual a 0,167 mV/s e o intervalo de potenciais varridos foi -0,02 V a +0,02 V x $Ag|AgCl|KCl_{sat}$, em relação ao E_{oc}. Todas essas

medidas foram obtidas através de um potenciostato PAR modelo 273A, controlado pelo *software* Power Suite. O valor de R_p é obtido através do coeficiente angular da reta ajustada por regressão linear aos pontos do gráfico de E x i (potencial em função da corrente) e sua unidade é $\Omega.cm^2$, e como a área exposta do eletrodo de trabalho foi de $1cm^2$, não é preciso fazer nenhuma correção dos valores calculados.

As medidas de espectroscopia por impedância eletroquímica foram realizadas após estabilização do E_{oc}, no mesmo meio (solução aquosa de NaCl 0,1 $mol.L^{-1}$). O intervalo de freqüências foi de 50kHz até 5mHz com amplitude de perturbação de 10mV rms e 10 medidas realizadas por década logarítmica de frequência, utilizando um potenciostato PAR modelo 273A, acoplado a um analisador de frequências Solartron modelo SI 1255B controlado pelo *software* Zplot. Para o tratamento de dados de impedância, foi utilizado o *software* Zview.

3.2. Avaliação dos pré-tratamentos combinados com tintas anticorrosivas aplicados sobre aço *galvannealed*

Após a validação das condições ótimas de hidrólise e formação de filme de silano, e da caracterização dos pré-tratamentos estudados (filme de organossilano e fosfatização), iniciou-se a segunda parte do estudo que consistiu em aplicar tintas anticorrosivas sobre os pré-tratamentos.

3.2.1. Preparo dos corpos de prova

Para esta etapa do estudo, foram utilizados corpos de prova de aço *galvannealed* produzido pela CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), com recobrimento de zinco de 120 g/m^2 e nas dimensões 10,0cm x 15,0cm x 0,8cm. Todos os substratos foram desengraxados seguindo o mesmo procedimento descrito para a primeira parte do estudo. Foram preparados 10 corpos de prova para cada condição testada.

3.2.1.1. Aplicação dos pré-tratamentos

Os corpos de prova tratados com o filme de sulfossilano foram preparados da mesma maneira descrita na primeira parte do estudo (item 3.1.1.2.), sendo usada a solução **sonificada** de BTESPT 3% aditivada com 50 ppm de Ce (IV). O pré-tratamento de fosfato, assim como na etapa anterior do estudo, foi aplicado na empresa Marangoni, em processo industrial utilizando um banho comercial de composição não divulgada.

3.2.1.2. Aplicação das tintas anticorrosivas

Para melhor validar o desempenho do filme de silano, foram escolhidas duas tintas: uma de fundo anticorrosiva e outra de acabamento em uso atualmente pelo mercado brasileiro, aplicadas em baixas espessuras, para minimizar a proteção oferecida pelas tintas e especificamente avaliar a proteção proveniente dos pré-tratamentos. Além disso, o uso de baixas espessuras deve auxiliar na evidenciação dos efeitos de interface pelas medidas de impedância [7].

No presente estudo foram avaliadas duas tintas industriais com características apresentadas na tabela 2:

Tabela 3 - Características das tintas industriais aplicadas [67, 68]

Nome comercial	Admiral Primer	Sumadur WB 287
Fabricante	Sherwin Williams	Sherwin Williams
Resina base	Alquídica modificada com resina fenólica	Epóxi modificada
Fomulação	Monocomponente	Bicomponente
Veículo	Solvente orgânico	Água
Cor	Cinza	Branca
Sólidos por volume	46%	48%
Sólidos por peso	65%	62%
Informações gerais e indicação de uso	*Primer* recomendado para pintura de superfícies que serão expostas a ambientes de baixa agressividade.	Acabamento recomendado para ambientes de média a alta agressividade.

As tintas foram aplicadas com trincha em uma demão e tiveram as espessuras úmidas medidas e controladas com o objetivo de se obter uma espessura média similar para todos os corpos-de-prova de um mesmo sistema. Após 15 dias de secagem em temperatura ambiente, as espessuras secas foram medidas com o auxílio de um medidor de camada por atenuação do campo magnético do substrato ferroso da marca Elcometer. A média de espessuras secas para cada tinta é apresentada na tabela 3.

Tabela 4 - Média de espessuras secas dos filmes de tinta aplicados

Tinta	Média de espessura seca
Alquídica	64 ± 9 µm
Epóxi Base Água	61 ± 17 µm

3.2.2. Avaliação dos corpos de prova pintados por técnicas eletroquímicas

Para esta etapa do estudo, foi utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, tendo o eletrodo de trabalho (corpo de prova pintado) uma área exposta de 20 cm^2. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ e como contra eletrodo foi utilizada uma folha de platina de 15 cm^2 de área exposta.

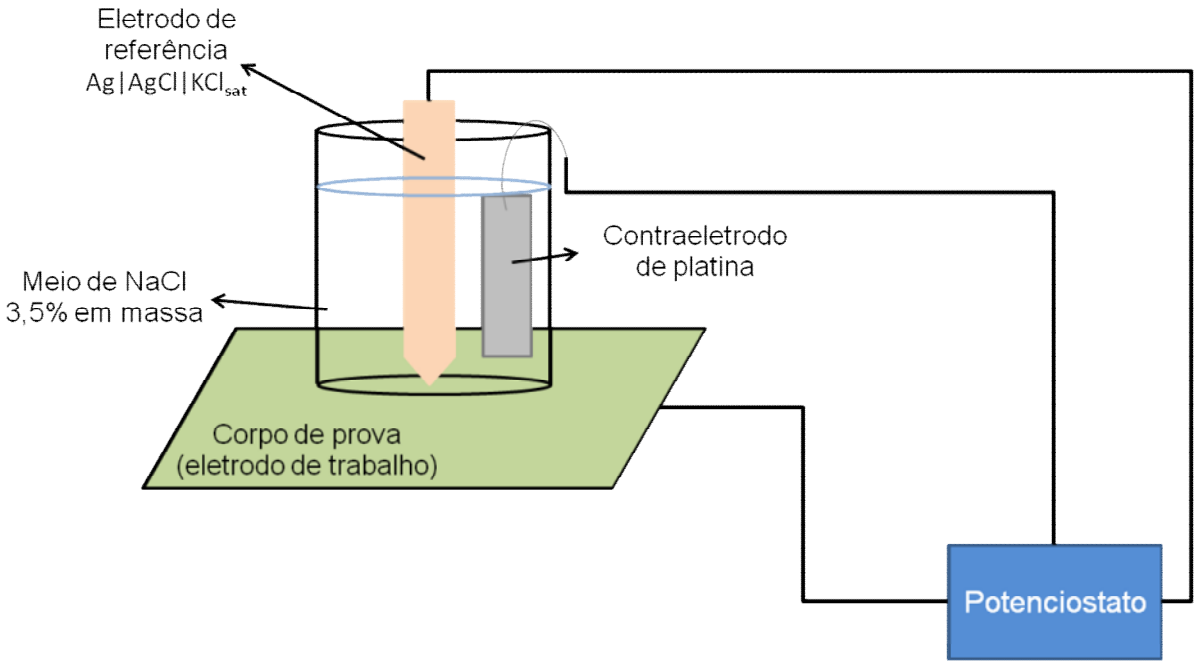

Figura 18 - Montagem da célula eletroquímica com 3 eletrodos para as medidas de impedância eletroquímica dos corpos de prova revestidos

Os corpos de prova revestidos foram submetidos a ensaios de espectroscopia por impedância eletroquímica, em meio de solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, com os seguintes tempos de imersão: 3h, 25h, 95h, 264h, 360h, 530h e 720h. As medidas foram realizadas após estabilização do potencial de circuito aberto, com intervalo de freqüências de 100kHz até 5mHz, amplitude de perturbação de 20mV rms e 10 medidas realizadas por década logarítmica de frequência, utilizando um potenciostato Gamry Ref. 600 provido de um analisador de frequências. Para o tratamento de dados de impedância, foi utilizado o *software* Zview.

3.2.3. Avaliação dos corpos de prova pintados com testes físicos e ensaios acelerados

Para avaliação dos corpos de prova segundo técnicas de aplicação usuais da indústria de tintas, foram feitos ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina e imersão em água deionizada, além de testes físicos considerados na avaliação de tintas anticorrosivas em laboratório, como aderência e flexibilidade.

O ensaio acelerado de corrosão foi feito segundo a norma ASTM B-117 [69] e consistiu em expor os corpos de prova pintados a uma névoa salina, dentro de uma câmara com temperatura controlada em 36°C. A névoa foi produzida através da nebulização de uma solução aquosa de NaCl (grau industrial) 5% em massa. Foram produzidos com estilete defeitos – ou incisões – nos filmes dos corpos de prova submetidos a este ensaio. A degradação dos corpos de prova é reportada com base na avaliação de grau de empolamento do filme, tanto próximo como distante da incisão, segundo a norma ASTM D-714 [70]. Essa norma descreve os resultados conforme o tamanho do empolamento – números que variam de 2 a 8, sendo 2 o maior tamanho e 8 o menor – e a quantidade apresentada – letras que representam a quantidades, descritas na tabela 4.

Tabela 5 - Códigos utilizados para avaliação de empolamento no filme, conforme a norma ASTM D-714 [70]

Código	Legenda
F	*Few* (pouco)
M	*Medium* (mediano)
MD	*Medium Dense* (mediano a denso)
D	*Dense* (denso)

A aderência dos revestimentos orgânicos foi medida segundo a norma ABNT NBR 11003 [71], através do teste de corte em “X”. Esse teste consiste em fazer um corte em “X” sobre o filme de tinta com o auxílio de uma ferramenta cortante para em seguida colar uma fita adesiva filamentosa e depois de 1 minuto puxar a fita a uma velocidade de 20 cm/s e com um ângulo de 180° em relação à superfície. A avaliação de aderência é feita baseada no tipo de falha obtida e quantidade do filme removido pela fita adesiva.

A flexibilidade foi avaliada através do teste de dobramento por mandril cônico, baseado na norma ABNT NBR 10545 [72]. Este ensaio é realizado com o auxílio de um equipamento, no qual o corpo de prova é preso e dobrado ao longo de um cone de metal, sendo conformado segundo o ângulo do cone. A flexibilidade é avaliada através da presença, ou não, de trincas e rachaduras no filme ao longo do corpo de prova conformado.

A imersão dos corpos de prova em água deionizada não seguiu nenhuma norma específica. Este ensaio foi realizado de maneira bastante simples, imergindo parte do filme do corpo de prova destinado às medidas de impedância eletroquímica em água deionizada e acompanhando a evolução do grau de empolamento [70] e outros defeitos no filme.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação das propriedades anticorrosivas do filme de silano aplicado sobre aço *galvannealed*

Na primeira parte do estudo foram reproduzidos ensaios de aplicação de filme de sulfossilano com solução de hidrólise sonificada e não-sonificada, com o objetivo de se validar a metodologia de aplicação e formação do filme desenvolvida por Capelossi. Os quatro tipos de corpos de prova – aço *galvannealed* sem tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e tratado com silano sonificado – foram avaliados eletroquimicamente com medidas de potencial em função do tempo (potencial de circuito aberto), curvas de polarização potenciodinâmicas e medidas de resistência à polarização linear, além dos diagramas de impedância eletroquímica, possibilitando a análise crítica dos resultados.

4.1.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (E_{oc}) ou de corrosão do aço *galvannealed* foi medido nas quatro condições: aço sem tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e tratado com silano sonificado; e os resultados foram reunidos na figura 18.

Analisando a figura 18, é possível notar que o sistema com a camada de fosfato apresenta potencial significativamente mais elevado que os outros sistemas (em torno de 300mV mais alto), estando na região de potenciais do aço carbono. Esse aumento de potencial pode ser explicado pela alta espessura da camada de fosfato que protege o metal. Outra possibilidade é que a camada mais externa de zinco do aço *galvannealed* tenha sido removida – de maneira não intencional –

durante a etapa de decapagem do processo de fosfatização, deixando como camada superficial as outras fases do aço, que também são ricas em ferro além de zinco, uma vez que esse potencial se assemelha ao do aço carbono e também foi observada corrosão vermelha sobre o corpo de prova ao término do ensaio.

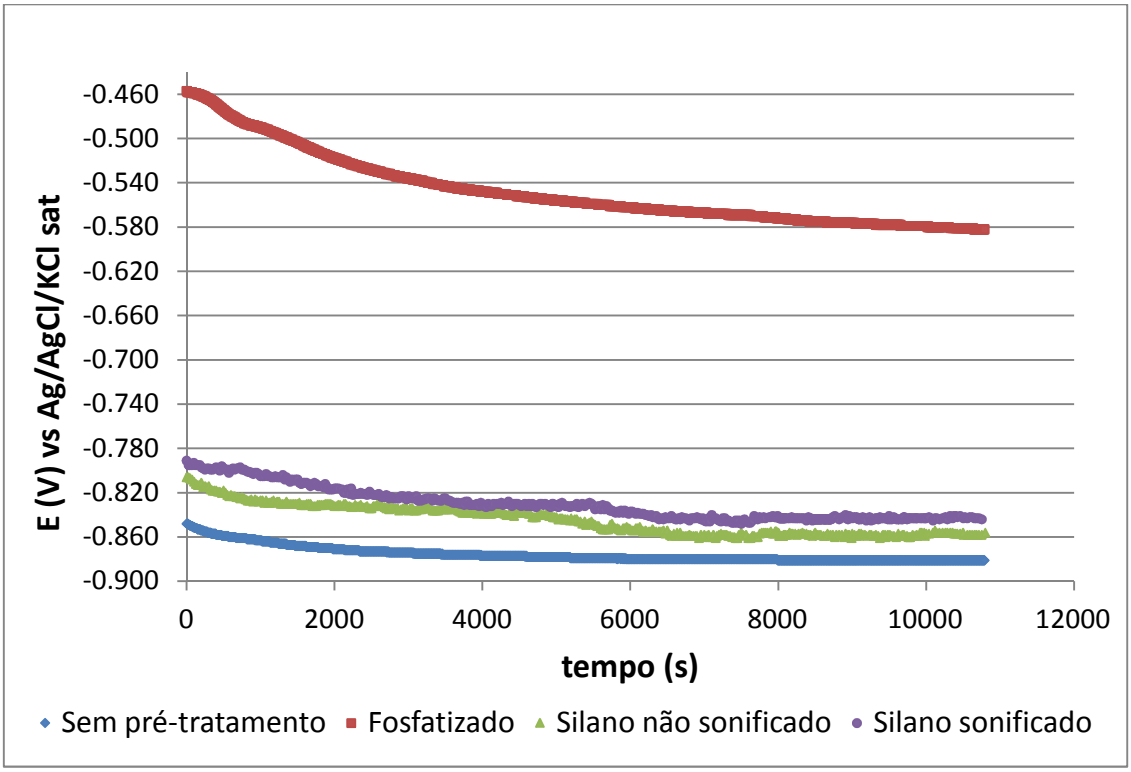

Figura 19 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) em função do tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 0,1mol.L^{-1} para o aço *galvannealed* sem tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e com silano sonificado

Comparando os filmes formados por silano através de soluções preparadas de maneira diferente – com e sem processo de ultrassom para dissolução do sal de cério – nota-se que o potencial de circuito aberto nesse caso se apresenta com valor mais positivo, cerca de 20mV a mais que o processo sem ultrassom. Os valores de potencial de corrosão do aço após tempo de estabilização nas diferentes condições estudadas são apresentados na tabela 5.

Tabela 6 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) após 3 horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,1mol.L^{-1} para o aço *galvannealed* sem tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e com silano sonificado

Corpos de prova	E_{oc} (V) x Ag/AgCl/KCl sat
***Galvannealed* sem pré-tratamento**	-0,881
***Galvannealed* fosfatizado**	-0,582
***Galvannealed* com silano não sonificado**	-0,858
***Galvannealed* com silano sonificado**	-0,842

4.1.2. Levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica

Os corpos de prova tratados foram polarizados e as curvas resultantes são apresentadas na figura 19:

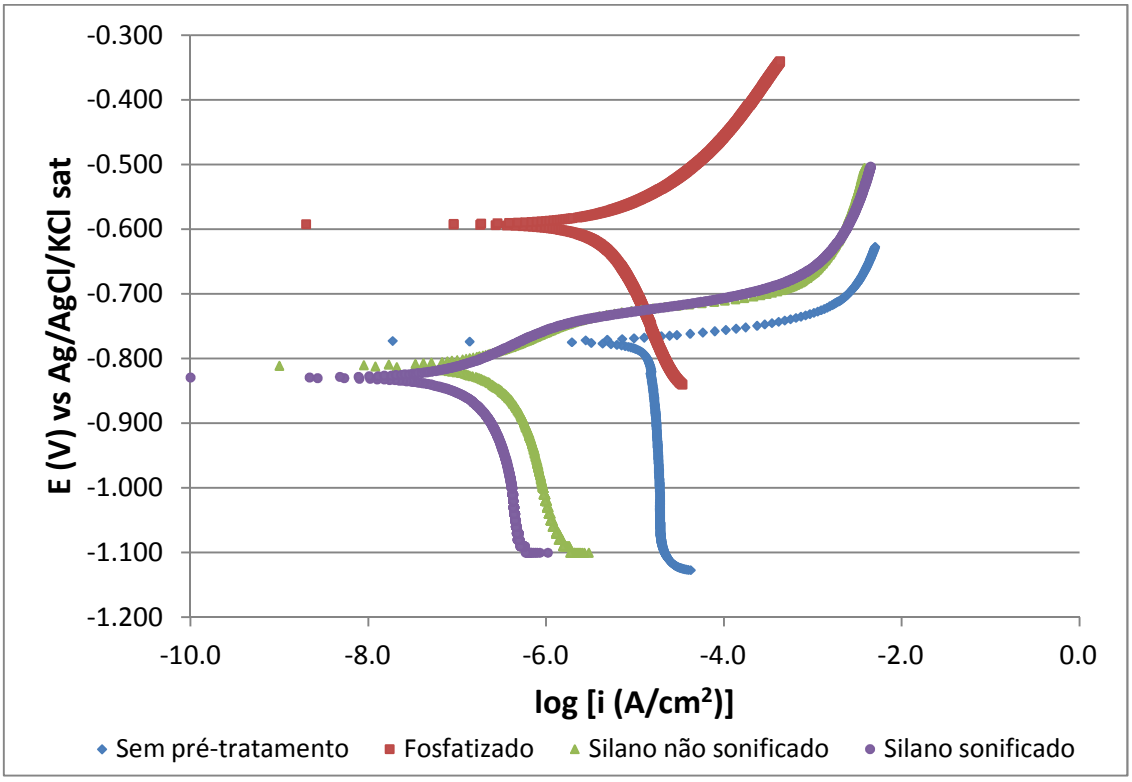

Figura 20 - Curvas de polarização do aço *galvannealed* sem tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e tratado com silano sonificado após imersão por 3 horas em meio de NaCl 0,1 mol.L^{-1}

As curvas de polarização dos corpos de prova com filme de silano mostram-se mais polarizadas tanto no ramo catódico (principalmente) como no ramo anódico, evidenciando que o metal está mais protegido quando há o filme de silano. Ou seja, a resposta em densidade de corrente para um dado potencial aplicado, é menor quando o aço foi tratado com silano do que quando não sofreu tratamento. Comparando as curvas obtidas para os filmes sonificado e não sonificado, percebe-se uma diferença, estando o corpo de prova com filme de silano sonificado mais protegido mostrando densidade de corrente menor e estando mais polarizado que o corpo de prova tratado com solução não sonificada. Esses resultados concordam com os obtidos no trabalho de Capelossi [6].

O aço *galvannealed* fosfatizado apresentou também polarização no ramo catódico, porém principalmente no anódico, mostrando que o metal está mais protegido do que em relação ao aço sem pré-tratamento. Ao final do ensaio de polarização, o aço fosfatizado apresentou produto de corrosão vermelho em sua superfície, o que concorda com a hipótese de haver ferro na camada superficial do aço, que se encontra sob o fosfato. O corpo de prova fosfatizado apresentou resultado pobre em termos de proteção à corrosão conferida por esse pré-tratamento ou camada de conversão, o que aliás é o comportamento esperado para o fosfatizado. Ele é excelente base para aplicação de tintas e sua aderência, mas não pode ser considerado como intrinsicamente resistente à corrosão. Quando a camada de fosfato precisa oferecer também proteção à corrosão, para situações nas quais não serão aplicadas tintas ou outros métodos de proteção, é feita uma lavagem com água e inibidores de corrosão para proteger o metal [29].

4.1.3. Medida de resistência de polarização linear,Rp

As medidas de resistência de polarização linear, obtidas em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1} e feitas em triplicata, são apresentadas na tabela 6. Como esperado, o valor de R_p para o aço *galvannealed* sem filme de silano é o menor dos quatro. O valor de R_p para o aço fosfatizado é da mesma ordem de grandeza do aço *galvannealed* sem pré-tratameto e uma ordem de grandeza menor do que o valor

encontrado para o aço *galvannealed* tratado com os filmes de silano, indicando a proteção inferior desse pré-tratamento.

O valor de R_p para o filme feito com processo de ultrassom é maior comparado ao sem ultrassom, evidenciando o benefício do uso desse processo no preparo da solução antes da hidrólise do silano.

Essa caracterização de R_p não visa a correlação com velocidade de corrosão dos materiais. É apenas uma caracterização que validará as medidas de impedância em baixas frequências e sugere bloqueio de área ativa conferido por cada tratamento superficial.

Tabela 7 - Valores de Rp para o aço *galvannealed* não tratado, tratado com silano não sonificado e tratado com silano sonificado em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}

Corpos de prova	Rp (kΩ.cm^2)	R^2
***Galvannealed* sem pré-tratamento**	2,8	0,993
***Galvannealed* fosfatizado**	4,1	0,997
***Galvannealed* com silano não sonificado**	79,0	0,968
***Galvannealed* com silano sonificado**	84,8	0,996

4.1.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de Nyquist e Bode obtidos através das medidas de impedância eletroquímica são representados na figura 20. O intervalo de frequência para as medidas de impedância eletroquímica foi de 50kHz até 5mHz, conforme descrito no procedimento experimental no item 3.1.2., porém os resultados apresentados estão entre 25kHz e 15mHz, devido à dispersão dos pontos experimentais em altas e baixas frequências.

É possível ver nos diagramas da figura 20 que os corpos de prova com filme de silano estão mais protegidos contra a corrosão do que o aço *galvannealed* sem tratamento. Isso pode ser notado no gráfico de módulo de impedância ($|Z|$) vs. frequência, no qual se vê que os valores de $|Z|$ são de duas a três ordens de grandeza maiores para os corpos de prova revestidos com o filme de silano.

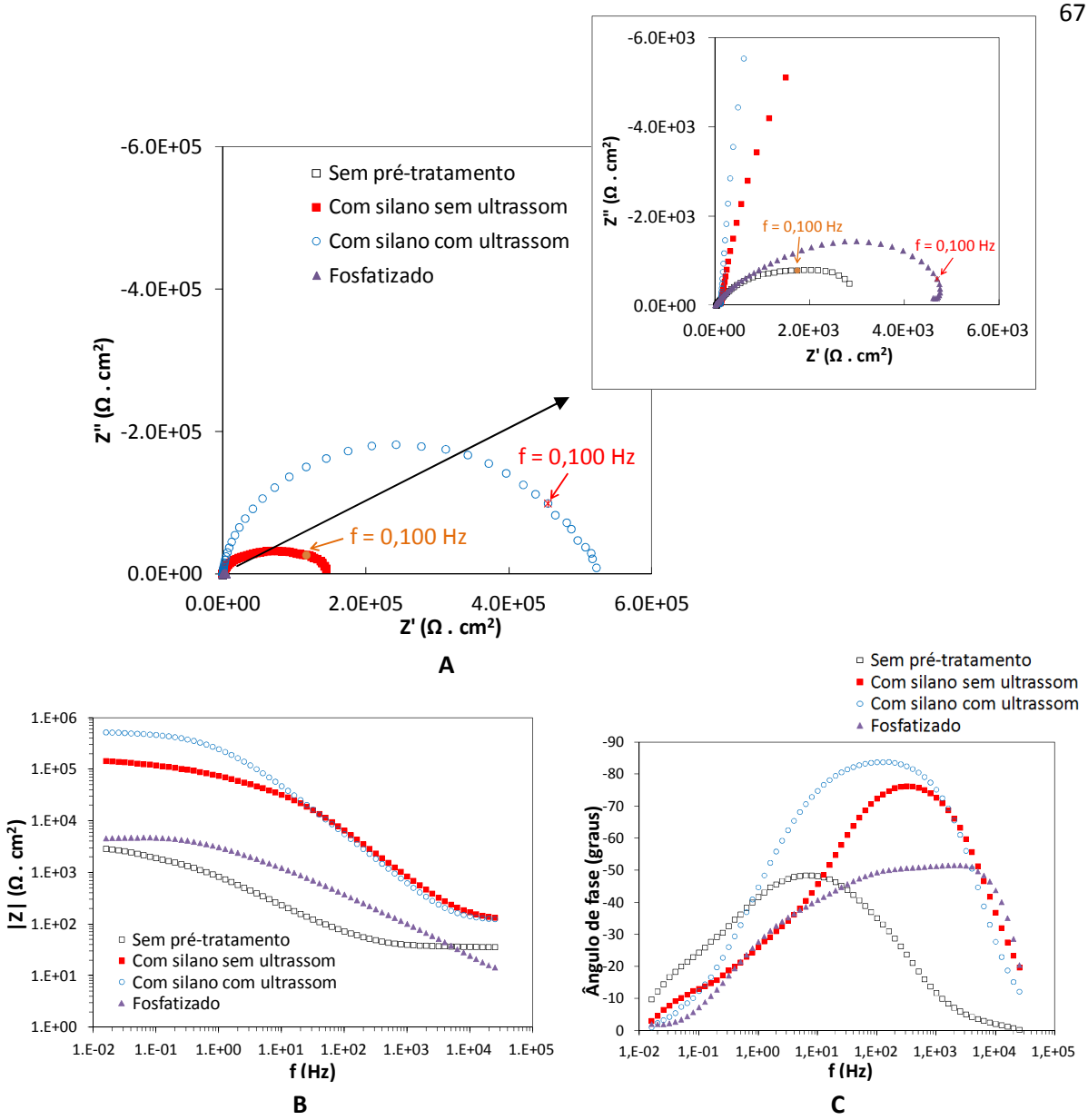

Figura 21 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para o aço *galvannealed* não tratado, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e tratado com silano sonificado em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1} após 3 horas de imersão

Também é possível notar a diferenciação entre os processos com ultrassom e sem: o filme formado com solução sonificada apresenta maior proteção, evidenciado principalmente no diagrama de Bode de módulo de impedância vs. frequência e também no de ângulo de fase vs. frequência, neste último apresentando valores de ângulo de fase maiores para uma faixa maior de frequências, o que representa uma maior proteção conferida ao substrato uma vez que se relaciona com o comportamento capacitivo do filme. Dessa maneira, fica validado o processo de formação de filme de silano com tratamento da solução de hidrólise por ultrassom como sendo mais efetivo. Esse procedimento foi usado na fase seguinte do estudo,

que consistiu em combinar o filme de silano como pré-tratamento com um revestimento orgânico (tinta anticorrosiva).

O aço fosfatizado apresenta valores de módulo de impedância próximos ao do aço *galvannealed* sem pré-tratamento, indicando sua deficiência em proteger o substrato contra a corrosão. Analisando a figura 20 C vemos que a curva do aço fosfatizado está deslocada para a direita comparado com a do aço *galvannealed* sem pré-tratamento, evidenciando respostas em frequências mais altas, devido à camada de fosfato que forma uma barreira física. Entretanto, os valores de ângulo de fase não ultrapassam 50°, mostrando que essa camada não se comporta como um capacitor (ângulos de fase próximo a 90°), que é o esperado para um filme protetivo. O resultado para o aço fosfatizado indica, também por esta técnica eletroquímica, pouco ganho em termos de proteção do substrato contra a corrosão em vista do baixo valor de módulo de impedância obtido em baixa frequência, isto é, o efeito barreira da camada de fosfatização é baixo.

Considerando o número de constantes de tempo observadas nos diagramas da figura 20, foram ajustados circuitos elétricos equivalentes para cada um dos sistemas. Os valores para resistência da solução puderam ser obtidos através dos pontos experimentais e foram fixados no modelo para diminuir o erro associado aos parâmetros calculados. O circuito elétrico referente ao aço *galvannealed* sem pré-tratamento é apresentado na figura 21 e os parâmetros inerentes a ele são apresentados na tabela 7.

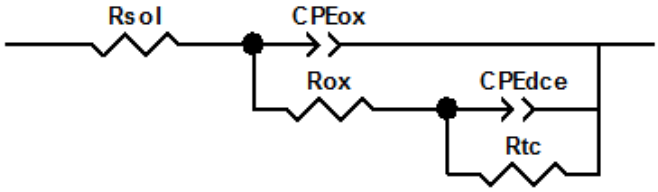

Figura 22 - Circuito equivalente para o <u>aço *galvannealed* sem pré-tratamento</u> após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}

Tabela 8 - Elementos do circuito equivalente ajustado referente ao aço *galvannealed* sem pré-tratamento após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}

Elemento	Significado	Valor ajustado	Erro (%)
R_{sol}	Resistência da solução	35 Ω.cm^2	(fixo)
CPE_{ox}	Capacitância da camada de óxido de zinco formada sobre a superfície do aço *galvannealed*, representada por um elemento de fase constante (CPE)	92 µF.cm^{-2}s$^{\alpha-1}$	49,4
CPE_{ox} - α	Expoente do CPE que representa a camada de óxido de zinco formada sobre o aço *galvannealed*	0,80	5,9
R_{ox}	Resistência da camada de óxido de zinco formada sobre a superfície do aço *galvannealed*	49 Ω.cm^2	119,5
CPE_{dce}	Capacitância da dupla camada elétrica fase rica em zinco / eletrólito	294 µF.cm^{-2}s$^{\alpha-1}$	10,3
CPE_{dce} - α	Expoente do CPE que representa a dupla camada elétrica na interface zinco / eletrólito	0,51	6,5
R_{tc}	Resistência à transferência de carga na interface de zinco / eletrólito	3421 Ω.cm^2	1,5

A figura 22 mostra a comparação entre os dados experimentais para o aço *galvannealed* e o modelo de circuito obtido através do ajuste (*Fit Result*).

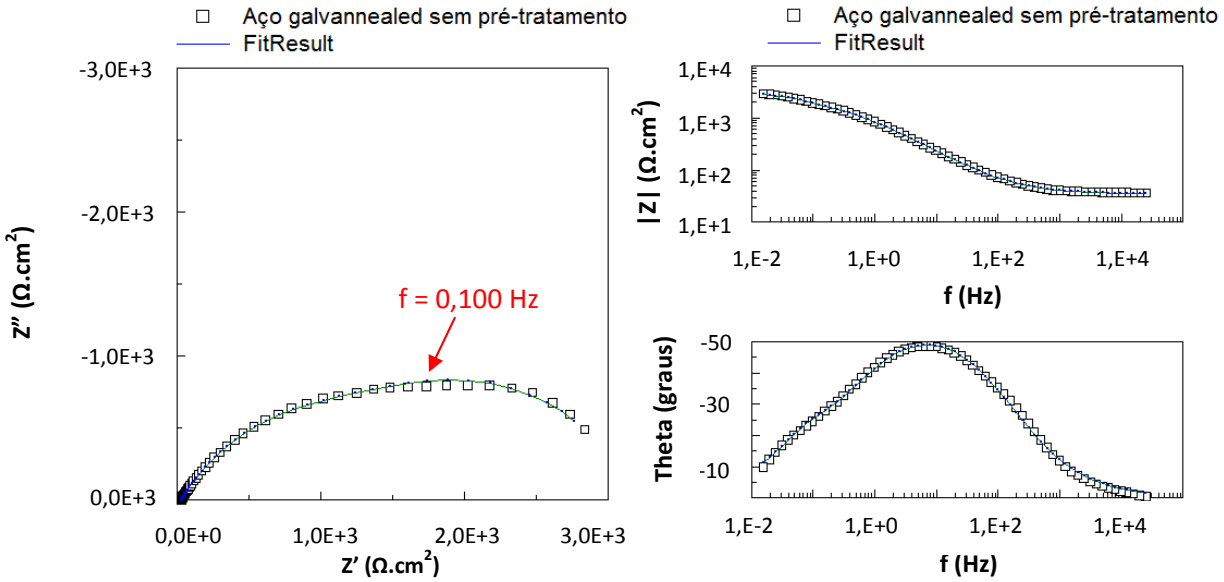

Figura 23 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente para o aço *galvannealed* sem pré-tratamento

De acordo com o circuito proposto, o parâmetro que representa a resistência à transferência de carga (R_{tc}) é igual à resistência à polarização (R_p). O valor estimado pelo circuito para R_{tc} concorda com o R_p obtido anteriormente para o aço *galvannealed*, sendo ambos da ordem de 3,0 kΩ.cm^2. O valor estimado para o parâmetro associado à dupla camada elétrica é ligeiramente superior ao esperado, estando em torno de 294µF.cm^{-2}, quando o usual é da ordem de 50 a 120µF.cm^{-2}. Isso poderia ser explicado pela alta atividade na interface metal / eletrólito, uma vez que o aço *galvannealed* não estava protegido por nenhum filme / efeito barreira, além do zinco ser um metal bastante ativo.

Apesar de haver um excelente *fitting* do modelo proposto aos dados experimentais, apresentado na figura 22, os erros associados à capacitância da camada de óxido CPE_{ox} e à resistência da camada de óxido R_{ox} são extremamente grandes (>> 10%). Além disso, ao coeficiente α obtido para o elemento que representa a dupla camada elétrica foi atribuído valor 0.51, o que indica um processo difusivo. Essa tendência está de acordo com dados encontrados na literatura. Ruet et al. [19] sugeriram um circuito com elemento de Warburg associado a dupla camada elétrica para aço galvannealed imerso por longos períodos em solução de NaCl. Apesar de o tempo de imersão de 3 horas não ser muito longo, é possível já perceber essa tendência de processo difusivo através do modelo ajustado aos dados experimentais.

Assim, é melhor usar como circuito elétrico equivalente o modelo apresentado na figura 23, que leva em consideração o elemento de Warburg relacionado à difusão, e os parâmetros inerentes a ele são apresentados na tabela 8.

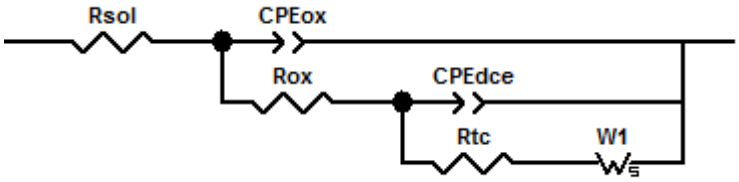

Figura 24 - Circuito equivalente com elemento de Warburg para o <u>aço *galvannealed* sem pré-tratamento</u> após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}

Tabela 9 - Elementos do circuito equivalente ajustado com elemento de Warburg referente ao aço *galvannealed* sem pré-tratamento após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}

Elemento	Significado	Valor ajustado	Erro (%)
R_{sol}	Resistência da solução	35 Ω.cm^2	(fixo)
CPE_{ox}	Capacitância da camada de óxido de zinco formada sobre a superfície do aço *galvannealed*, representada por um elemento de fase constante (CPE)	72 µF.cm^{-2}s$^{\alpha-1}$	13,0
CPE_{ox} - α	Expoente do CPE que representa a camada de óxido de zinco formada sobre o aço *galvannealed*	0,84	1,8
R_{ox}	Resistência da camada de óxido de zinco formada sobre a superfície do aço *galvannealed*	81 Ω.cm^2	16,4
CPE_{dce}	Capacitância da dupla camada elétrica fase rica em zinco / eletrólito	244 µF.cm^{-2}s$^{\alpha-1}$	5,0
CPE_{dce} - α	Expoente do CPE que representa a dupla camada elétrica na interface zinco / eletrólito	0,60	1,0
R_{tc}	Resistência à transferência de carga na interface de zinco / eletrólito	2331 Ω.cm^2	3,8
W_R	Resistência associada ao elemento de Warburg que representa o processo de difusão	757 Ω.cm^2	9,3
W_R - α	Expoente do elemento de Warburg	0,55	4,1

A figura 24 mostra a comparação entre os dados experimentais para o aço *galvannealed* e o modelo de circuito com elemento de Warburg obtidos através do ajuste (*Fit Result*).

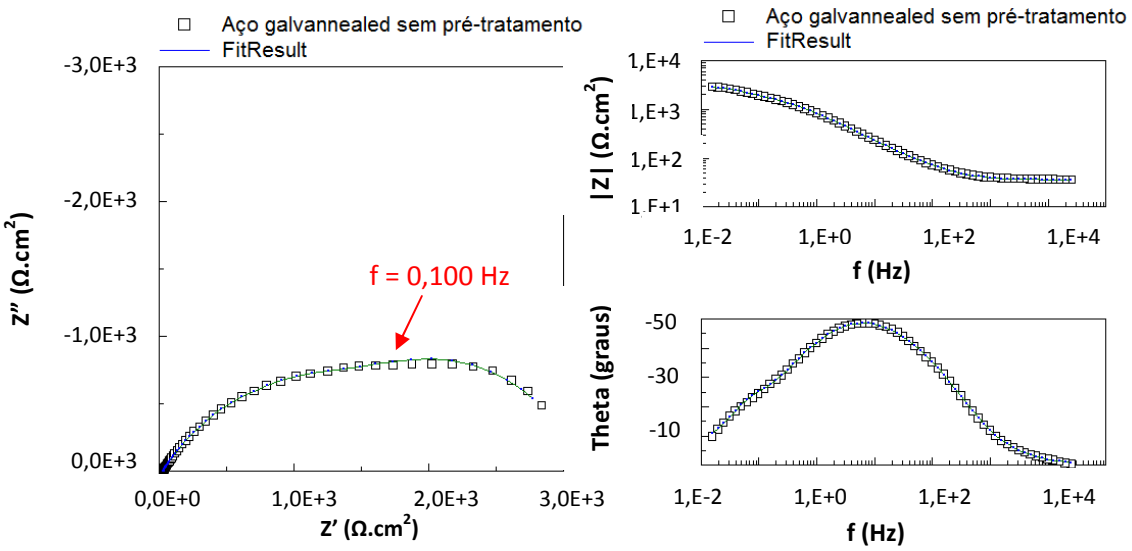

Figura 25 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente com elemento de Warburg para o <u>aço *galvannealed* sem pré-tratamento</u>

A figura 24 mostra que o novo modelo de circuito equivalente possui um excelente *fitting* com os dados experimentais. Os valores dos parâmetros obtidos e apresentados na tabela 8 concordam com os resultados obtidos anteriormente (tabela 7), porém com erros muito menores. Assim, fica validado que esse circuito representa melhor o comportamento do aço *galvannealed* nas condições estudadas.

Para o aço fosfatizado, o circuito elétrico equivalente proposto é apresentado na figura 25 e os parâmetros que o descrevem são apresentados na tabela 9.

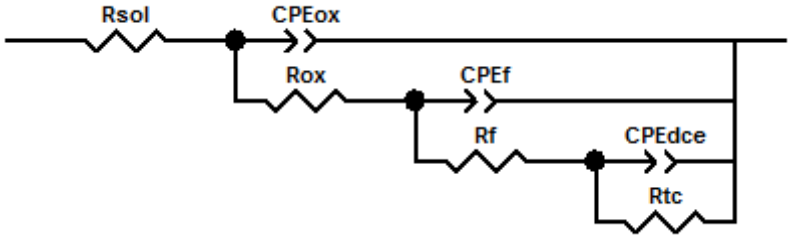

Figura 26 - Circuito equivalente para <u>o aço *galvannealed* fosfatizado</u> após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}

Tabela 10 - Elementos do circuito equivalente ajustado referente ao <u>aço *galvannealed* fosfatizado</u> após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}

Elemento	Significado	Valor ajustado	Erro (%)
R_{sol}	Resistência da solução	13 Ω.cm^2	(fixo)
CPE_{ox}	Capacitância da camada de óxido de ferro (produto de corrosão vermelho), representada por um elemento de fase constante (CPE)	2 µF.cm^{-2}s$^{\alpha-1}$	20,1
CPE_{ox} - α	Expoente do CPE que representa a camada de óxido de ferro (produto de corrosão vermelho)	0,95	1,8
R_{ox}	Resistência da camada de óxido de ferro (produto de corrosão vermelho)	97 Ω.cm^2	16,0
CPE_f	Capacitância da camada de fosfato sobre a superfície do aço *galvannealed*, representada por um elemento de fase constante (CPE)	33 µF.cm^{-2}s$^{\alpha-1}$	23,5
CPE_f - α	Expoente do CPE que representa a camada de fosfato sobre o aço	0,66	4,9
R_f	Resistência da camada de fosfato sobre o aço	2155 Ω.cm^2	23,8
CPE_{dce}	Capacitância da dupla camada elétrica	50 µF.cm^{-2}s$^{\alpha-1}$	14,0
CPE_{dce} - α	Expoente do CPE que representa a dupla camada elétrica	0,82	10,0
R_{tc}	Resistência à transferência de carga na interface do aço (fase rica em ferro) / eletrólito	2721 Ω.cm^2	17,6

A figura 26 mostra a comparação entre os dados experimentais para o aço *galvannealed* fosfatizado e o modelo de circuito obtido através do ajuste (*Fit Result*).

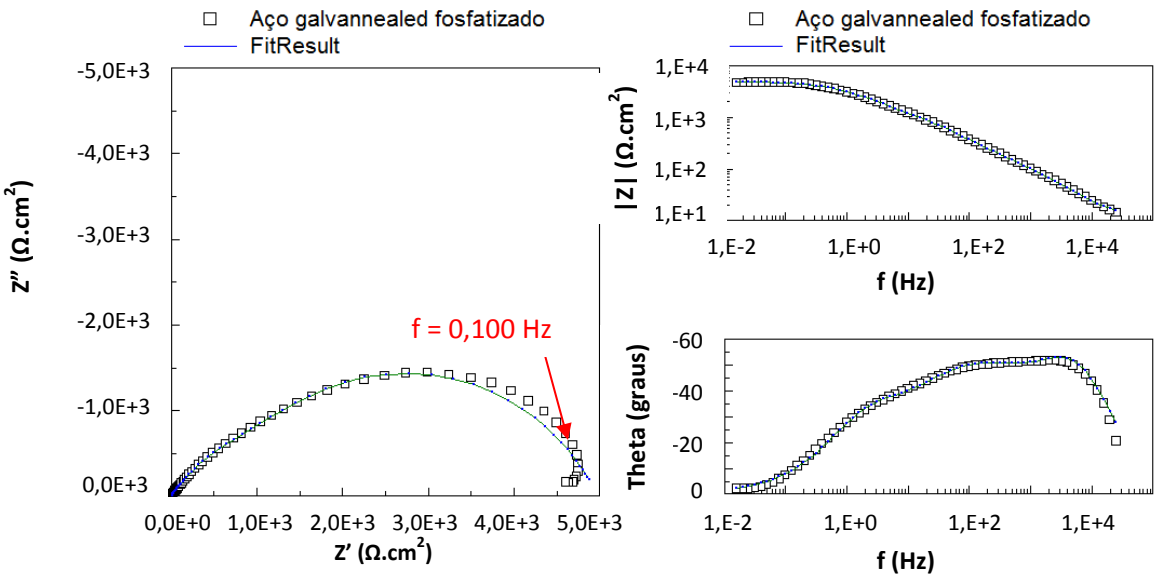

Figura 27 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente para o <u>aço *galvannealed* fosfatizado</u>

De acordo com o circuito proposto, R_{tc} = R_p. Assim como para o aço *galvannealed*, o valor estimado pelo circuito para R_{tc} concorda com o R_p obtido anteriormente para o aço fosfatizado, sendo ambos da ordem de 3,0 – 4,0 kΩ.cm^2. O valor estimado para a capacitância da dupla camada elétrica concorda com os valores esperados para esse parâmetro, estando em torno de 50 μF.cm^{-2}, quando o usual é da ordem de 50 a 120 μF.cm^{-2}.

A figura 26 mostra que houve um excelente *fitting* do modelo proposto aos dados experimentais, porém os erros associados à maioria dos parâmetros, com exceção dos expoentes α dos CPEs que representam a camada de óxido de ferro, a camada de fosfato e a dupla camada elétrica, são superiores a 10%.

Para os sistemas com silano, o circuito elétrico equivalente proposto é apresentado na figura 27 e os respectivos parâmetros são apresentados na tabela 10.

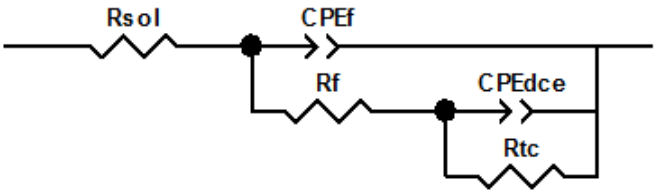

Figura 28 - Circuito equivalente para o aço *galvannealed* com silano – com e sem ultrassom – após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}

Tabela 11 - Elementos dos circuitos equivalentes ajustados referentes ao aço *galvannealed* com silano – com e sem ultrassom – após 3 horas de imersão em meio de NaCl 0,1mol.L^{-1}

Elemento	Significado	Sem ultrassom		Com ultrassom	
		Valor ajustado	Erro (%)	Valor ajustado	Erro (%)
R_{sol}	Resistência da solução	124 Ω.cm^2	(fixo)	122 Ω.cm^2	(fixo)
CPE_f	Capacitância do filme de silano, representada por um elemento de fase constante (CPE)	0,4 µF.cm^2	1,1	0,4 µF.cm^{-2}s$^{\alpha-1}$	0,7
CPE_f - α	Expoente do CPE que representa o filme de silano	0,92	0,1	0,96	0,1
R_f	Resistência do filme de silano	36 kΩ.cm^2	2,4	193 kΩ.cm^2	3,8
CPE_{dce}	Capacitância da dupla camada elétrica	5 µF.cm^2	1,5	1 µF.cm^{-2}s$^{\alpha-1}$	3,8
CPE_{dce} - α	Expoente do CPE que representa a dupla camada elétrica	0,54	1,6	0,66	2,1
R_{tc}	Resistência à transferência de carga na interface do aço com a solução	121 kΩ.cm^2	1,5	330 kΩ.cm^2	2,7

As figuras 28 e 29 mostram a comparação entre os dados experimentais para o aço *galvannealed* com silano – sem e com ultrassom – e os modelos de circuitos obtidos através do ajuste (*Fit Result*).

Como R_{tc} = R_p, assim como observado para o aço *galvannaealed* e o fosfatizado, o valor estimado pelo circuito para R_{tc} concorda com o R_p obtido anteriormente para os dois sistemas com filme de silano, sendo todos da mesma ordem de grandeza, em torno de 10^5 Ω.cm^2.

As figuras 28 e 29 mostram que houve um excelente *fitting* do modelo proposto aos dados experimentais, com erros menores que 10% para todos os parâmetros obtidos.

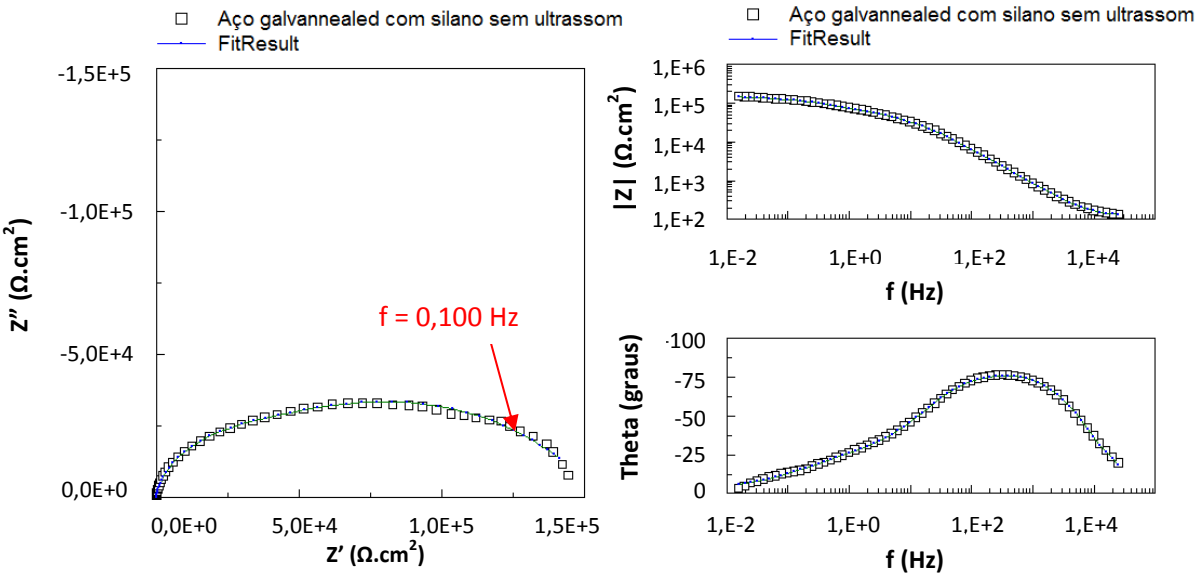

Figura 29 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente para o aço *galvannealed* com silano obtido de solução não sonificada

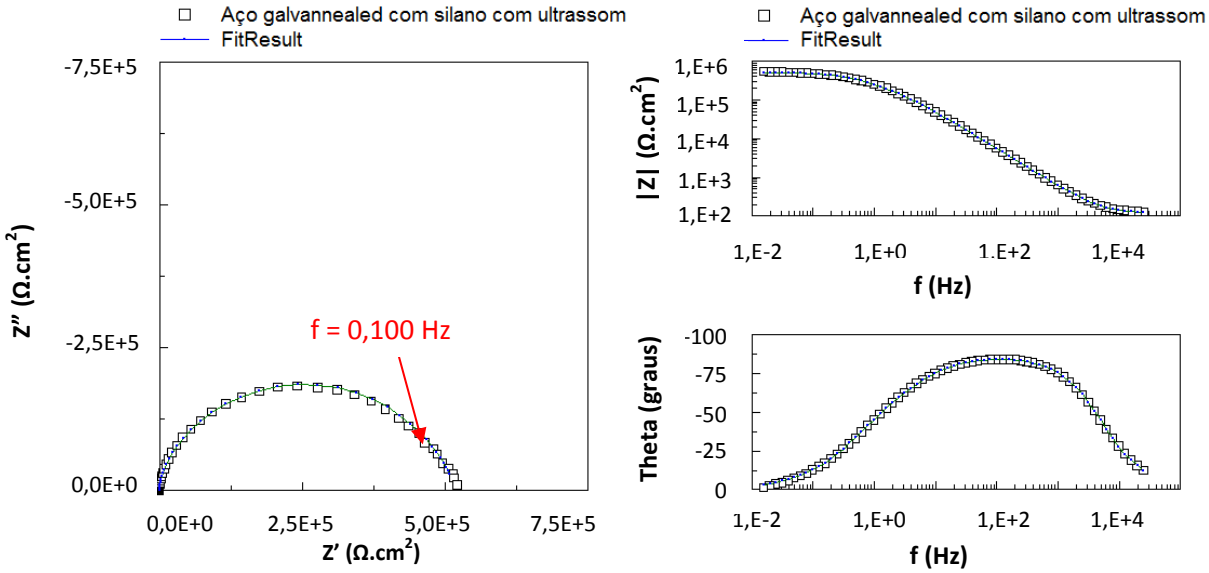

Figura 30 - Dados experimentais comparados ao modelo obtido após ajuste de circuito equivalente para o aço *galvannealed* com silano obtido de solução sonificada

Os ajustes realizados para obtenção de circuito elétrico equivalente para cada um dos sitemas estudados mostraram-se coerentes com os dados experimentais em termos de comportamento das curvas de impedância e número de constantes de tempo. A fim de comparar o desempenho dos pré-tratamentos, os valores de cada parâmetro foram organizados na tabela 11.

Tabela 12 - Parâmetros relacionados aos circuitos elétricos equivalentes ajustados para o aço *galvannealed* sem pré-tratamento, fosfatizado, tratado com silano não sonificado e sonificado, após imersão de 3h em meio de NaCl 0,1 mol.$^{-1}$

Parâmetro	Aço *galvannealed* sem pré-tratamento	Fosfatizado	Silano sem ultrassom	Silano com ultrassom
R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	35	13	124	122
CPE_f ($\mu F.cm^{-2}s^{\alpha-1}$)	--	33	0,4	0,4
CPE_f – α	--	0,66	0,92	0,96
R_f ($k\Omega.cm^{-2}$)	--	2,2	37	193
CPE_{ox} ($\mu F.cm^{-2}s^{\alpha-1}$)	92	2	--	--
CPE_{ox} – α	0,80	0,95	--	--
R_{ox} ($\Omega.cm^{-2}$)	49	97	--	--
CPE_{dce} ($\mu F.cm^{-2}s^{\alpha-1}$)	294	50	5	1
CPE_{dce} α	0,51	0,82	0,54	0,66
R_{tc} ($k\Omega.cm^{-2}$)	3,4	2,7	121	330

Apesar das medidas de impedância eletroquímica serem feitas utilizando o mesmo meio para todos os sistemas – solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1}, nota-se que os valores de resistência da solução obtidos no tratamento de dados são diferentes, chegando até a uma ordem de grandeza de diferença entre os sistemas com silano e os demais. Isso pode ser explicado pela natureza da superfície em cada sistema; no caso do aço *galvannealed* sem pré-tratamento e fosfatizado, o eletrólito rapidamente chegou à superfície do metal, sobre o qual o processo de corrosão se iniciou, liberando íons do metal para a solução e assim diminuindo sua resistência.

Já para os sistemas de silano, a superfície do metal se manteve mais tempo isolada do eletrólito e com isso liberando menos íons para a solução, mantendo a resistência uma ordem de grandeza mais alta.

Comparando os parâmetros referentes à camada de pré-tratamento (fosfato e silanos), fica evidente as melhores propriedades de barreira do silano comparado à fosfatização. Os dois sistemas tratados com silano apresentaram valores de capacitância duas ordens de grandeza menores e valores de resistência de uma a duas ordens de grandeza maiores, caracterizando assim um filme mais protetor.

Avaliando ainda o desempenho do filme de silano obtido através do processo com ultrassom, vemos que ele apresentou capacitância similar e resistência maior do que o filme obtido sem ultrassom, também mostrando por essa técnica experimental que a incorporação do sal de cério à solução de silano é benéfica para a produção do filme, proporcionando maior reticulação e proteção. Ambos filmes apresentaram expoente α próximo de 1, mostrando o comportamento capacitivo desse filme.

4.2. Avaliação do pré-tratamento de silano combinado com tintas anticorrosivas

Na segunda parte do estudo, foram comparados os mesmos dois tipos de pré-tratamentos de superfície: a fosfatização e o filme de sulfossilano sonificado, sendo o aço *galvannealed* puro (sem pré-tratamento) usado como referência negativa. Sobre os três tipos de substrato foram aplicadas diferentes tintas, de propriedades e níveis de resistência distintos. São elas tintas de fundo alquídica e acabamento epóxi base água; produtos de mercado adquiridos comercialmente.

Os corpos de prova revestidos com o filme de silano e a tinta foram avaliados eletroquimicamente através de medidas de impedância eletroquímica feitas após 3h, 25h, 9 h, 264h, 36 h, 530h e 727h de imersão em solução aquosa 3,5% em massa de NaCl. Também foram realizados testes de aderência por corte em X, flexibilidade em mandril cônico, imersão em água deionizada e resistência à corrosão em câmara

de névoa salina. Os resultados são apresentados e discutidos nos próximos itens deste capítulo.

4.2.1. Sistema com tinta alquídica

4.2.1.1. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados iniciais (3 horas de imersão) de impedância eletroquímica para os sistemas pré-tratados com sulfossilano e revestidos com a tinta de fundo alquídica são apresentados na figura 30. O intervalo de frequências para as medidas de impedância eletroquímica foi de 100kHz até 5mHz, conforme descrito no procedimento experimental, porém os resultados apresentados estão entre 100kHz e 50mHz, devido à dispersão dos pontos experimentais nas frequências mais baixas.

Os valores iniciais de módulo de impedância não apresentam diferença significativa entre os três diferentes sistemas, sendo todos da ordem de $2{,}5x10^7 \Omega.cm^2$. Isso provavelmente se deve ao fato de ser apenas 3 horas de imersão e o filme de revestimento orgânico ainda estar intacto, sendo apenas esse filme que aparece nas medidas do ensaio de impedância, não tendo atingido os pré-tratamentos e, portanto, não permitindo a diferenciação entre eles.

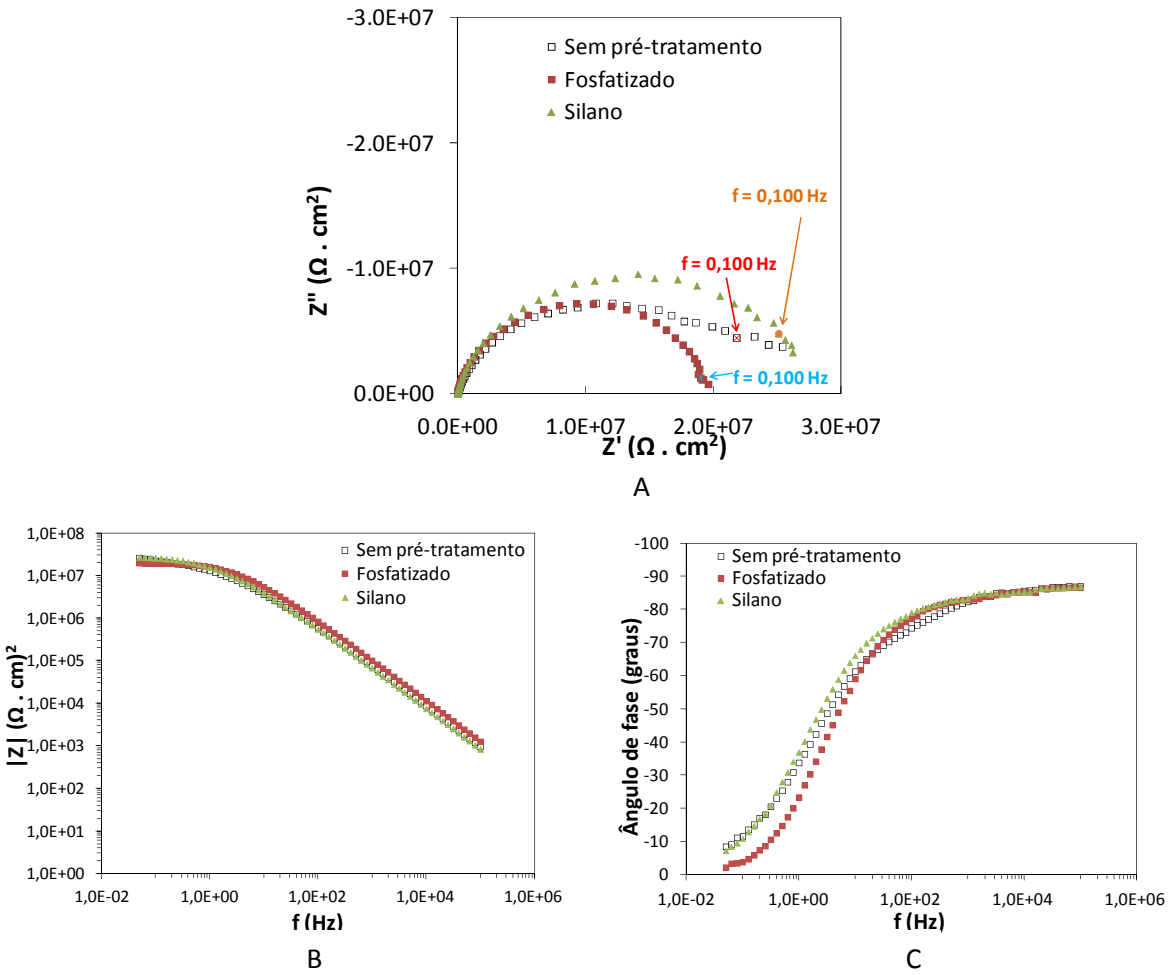

Figura 31 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré-tratamentos após 3 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl

A medida parcial feita depois de 95 horas de imersão, apresentada na figura 31, mostra que é possível verificar uma diferença entre as amostras tratadas e não tratadas. Os valores de módulo de impedância continuam na ordem de 10^7 Ω.cm^2, porém no gráfico de ângulo de fase vs. frequência já é possível notar um início de diferenciação, sendo que o aço *galvannealed* sem tratamento claramente apresenta mais uma constante de tempo. O surgimento de uma constante de tempo mostra que um outro processo está sendo percebido pelas medidas de impedância, por exemplo a formação de uma camada de óxido / hidróxido de zinco sobre a superfície do aço galvannealed (sob o filme de tinta).

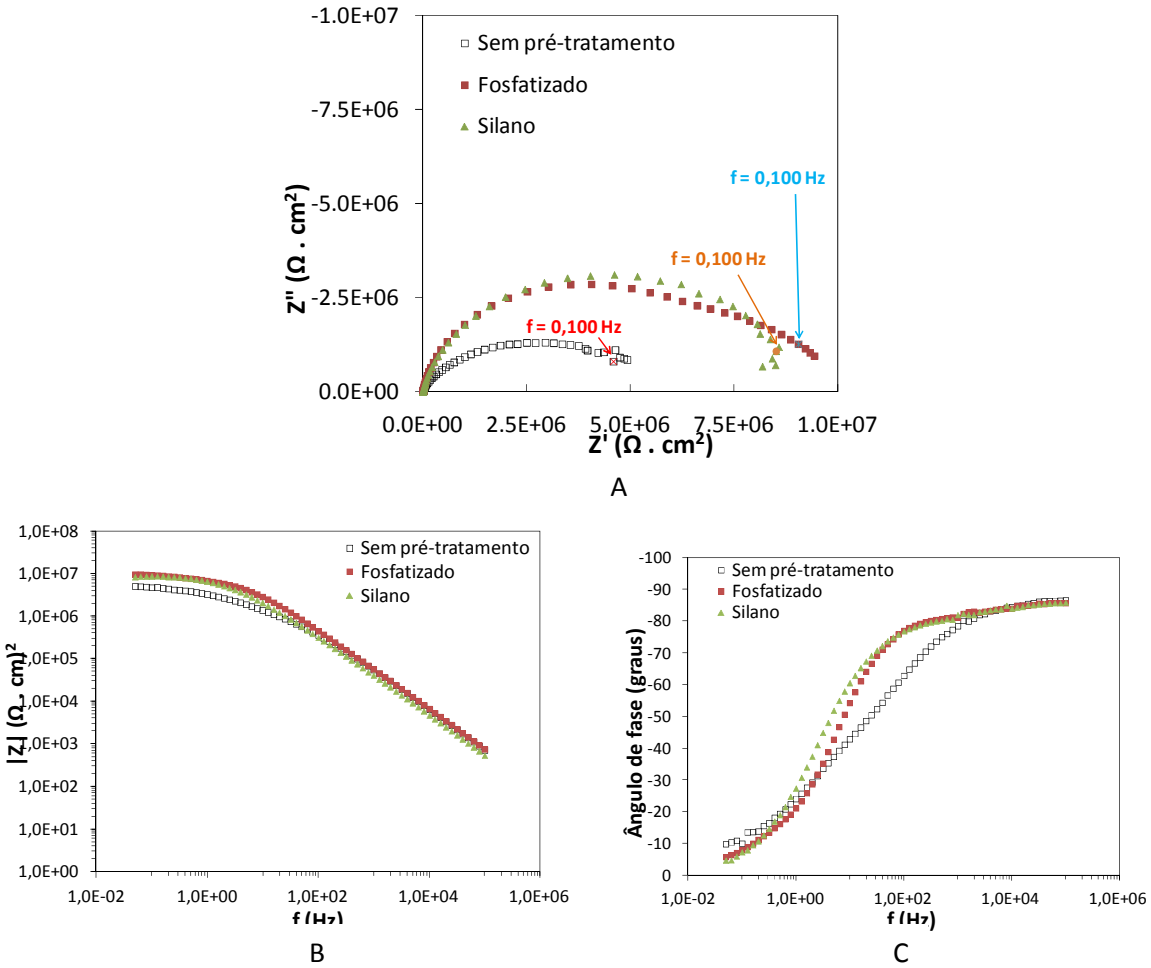

Figura 32 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré-tratamentos <u>após 95 horas de imersão</u> em solução de 3,5% em massa de NaCl

Já após 530 horas (22 dias), os três sistemas apresentam comportamentos bastante distintos entre si, evidenciando a diferença de desempenho entre os pré-tratamentos aplicados antes do revestimento orgânico. Os diagramas de impedância estão apresentados na figura 32.

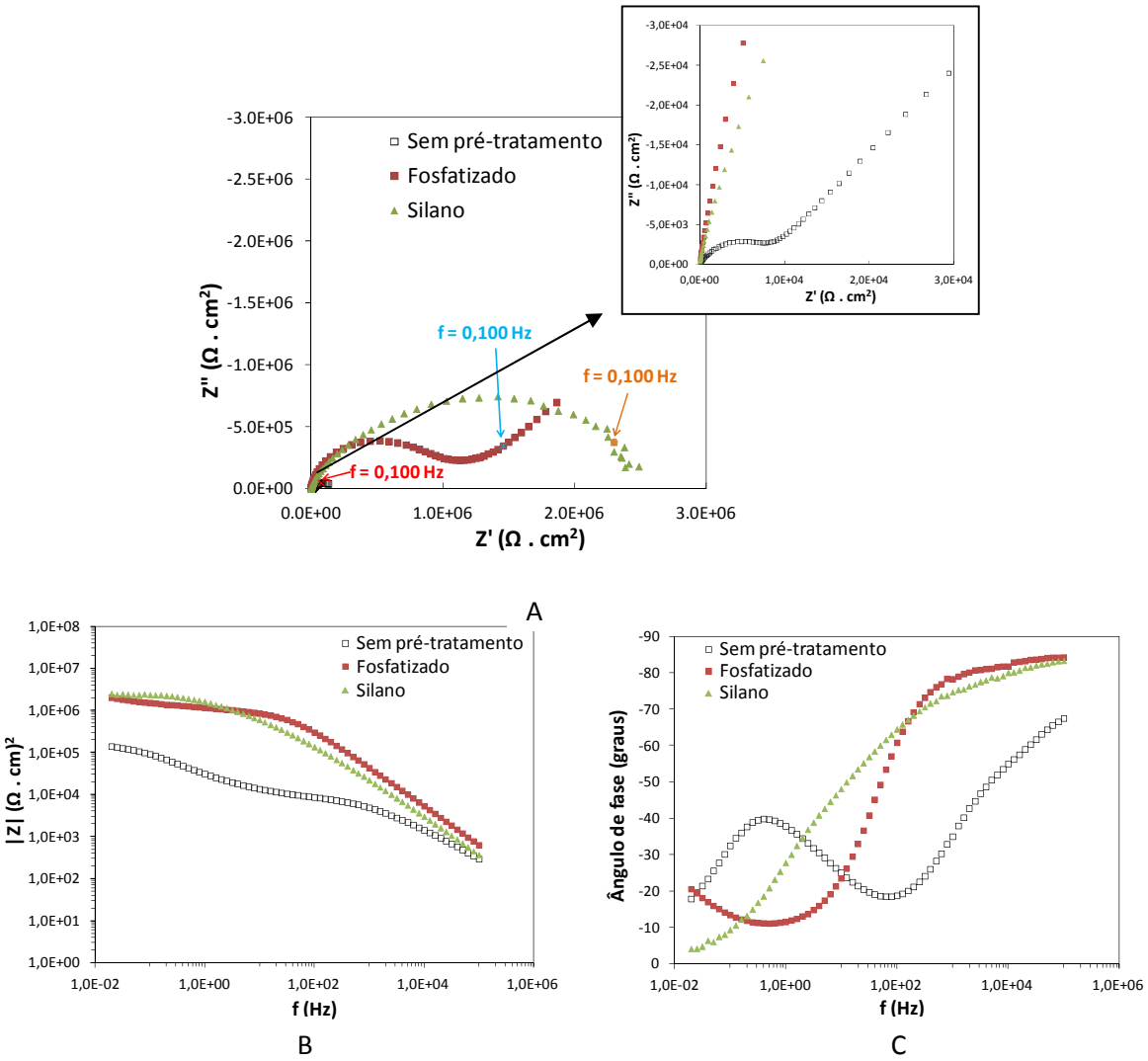

Figura 33 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré-tratamentos <u>após 530 horas de imersão</u> em solução de 3,5% em massa de NaCl

Através da análise dos diagramas de Nyquist e Bode é possível notar para o sistema sem pré-tratamento que surgiu mais uma constante de tempo, uma em alta frequência e outra em baixas frequências. Isso se deve ao fato do eletrólito ter penetrado através do filme de tinta e ter atingido o substrato, já iniciando o processo de corrosão na interface do metal (zinco do aço *galvannealed*) com o eletrólito. O valor de módulo de impedância também diminuiu consideravelmente, estando três ordens de grandeza (10^5 Ω.cm^2) abaixo do valor inicial.

Os diagramas referentes ao sistema com fosfatização também evidenciam o surgimento de mais uma constante de tempo a baixas frequências e evidenciando um processo difusivo. As curvas apresentadas no diagrama de Nyquist e também de Bode (ângulo de fase x log f) possuem a forma de uma “cauda” na região de baixas frequências, característica dos processos de difusão. Assim como para o sistema

sem pré-tratamento, o eletrólito possivelmente penetrou o revestimento orgânico e atingiu a próxima camada protetiva, no caso desse sistema, a camada porosa de fosfato, onde deve ocorrer o processo de difusão. Notar que os valores de módulo de impedância ainda permanecem da mesma ordem de grandeza que aqueles referentes ao sistema pré-tratado com silano.

Já os diagramas referentes ao sistema tratado com silano permanecem com o comportamento semelhante ao início do ensaio com uma única constante de tempo e arcos capacitivos menos achatados.ixa de frequências, tendo apenas o módulo de impedância decaído de uma ordem de grandeza. Os resultados de impedância revelaram alteração mínima de comportamento quando comparados aos outros sistemas, sugerindo a superioridade do filme de silano na proteção a contra a corrosão.

Após 30 dias de imersão (727 horas), o teste foi encerrado e as últimas medidas de impedância confirmam a tendência observada após 530 horas. Os resultados são apresentados na figura 33.

Os diagramas de impedância confirmam a constante de tempo adicional que surgiu no sistema com fosfatização e o diagrama de Nyquist indica que esse comportamento está realmente ligado a um processo de difusão pelo aparecimento de uma reta com inclinação unitária ou inclinação de 45 graus. O fato também se evidencia pela constante de tempo em baixas frequências no diagrama de Bode de ângulo de fase vs. frequência como uma reta de inclinação -1. Isso provavelmente se deve à difusão do eletrólito pelos poros da camada de fosfato, em direção ao substrato metálico.

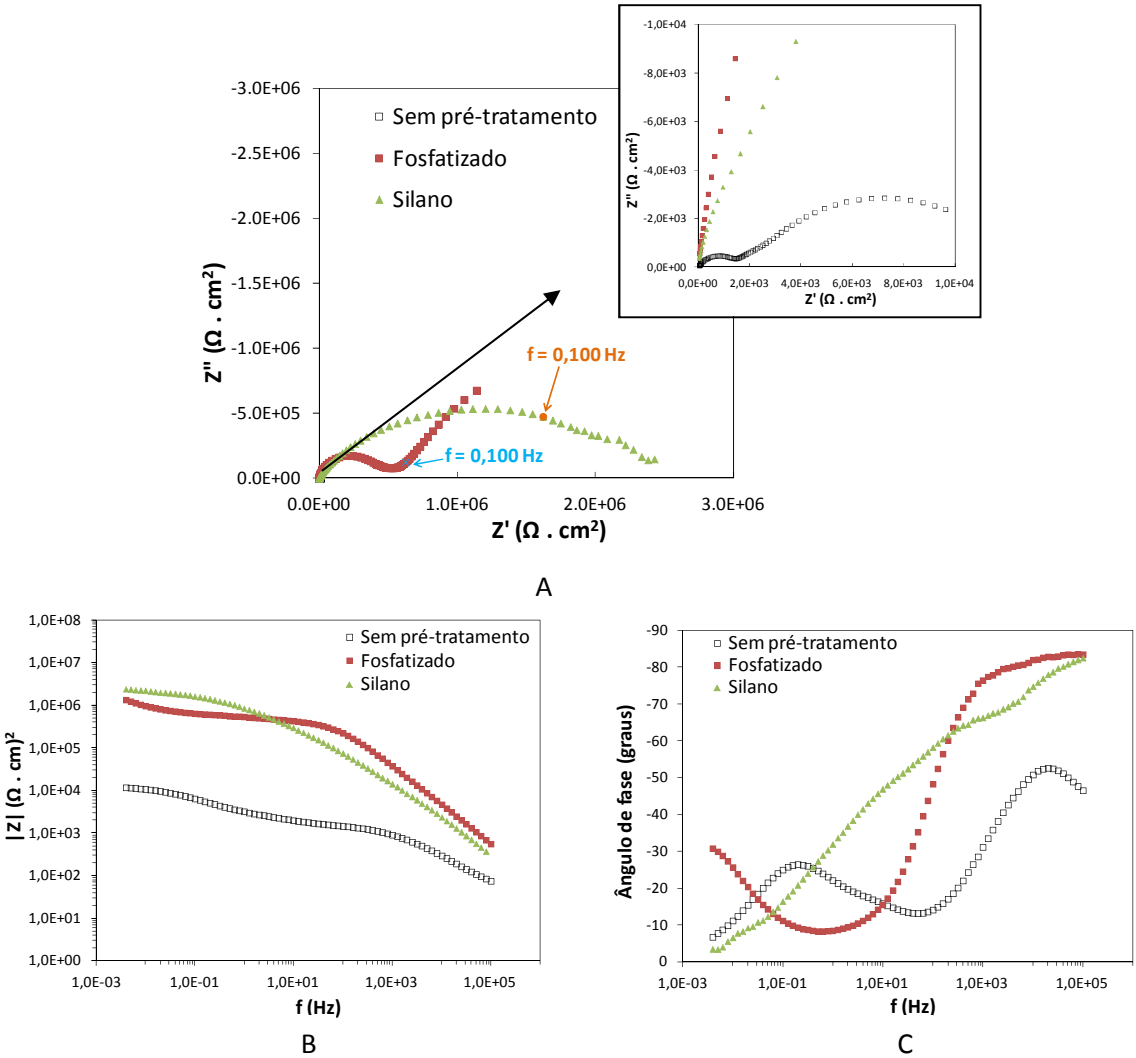

Figura 34 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré-tratamentos <u>após 727 horas de imersão</u> em solução de 3,5% em massa de NaCl

Analisando os diagramas referentes ao sistema tratado com o sulfossilano, nota-se que o comportamento segue a mesma tendência anterior, o que nos leva a concluir que o filme de silano forma uma barreira mais hidrofóbica e efetivamente protetora do susbtrato, quando comparado ao pré-tratamento de fosfatização.

Os ensaios de impedância eletroquímica envidenciam, ao longo do tempo de imersão (30 dias no total), a proteção contra corrosão proporcionada pelos pré-tratamentos de fosfatização e silano ao aço *galvannealed*.

Comparando-se os pré-tratamentos entre si, é possível notar também através das medidas eletroquímicas que o pré-tratamento com silano conferiu ao sistema de pintura maior resistência à penetração do eletrólito e início de corrosão do metal, fenômeno esse que é notado no sistema pré-tratado com fosfato, já a partir de 530

horas de imersão e mesmo após 727 horas, isso não foi percebido no sistema com silano, evidenciando a superioridade desse pré-tratamento frente ao tratamento clássico.

4.2.1.2. Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina

O ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina, segundo a norma ASTM B-117, é considerado referência para avaliação de revestimentos orgânicos na indústria de tintas e dessa maneira foi incluído na avaliação dos pré-tratamentos deste estudo. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Foram feitas avaliações parciais de cada sistema revestido com tinta alquídica e os resultados observados são apresentados na tabela 12.

Tabela 13 - Resultado da avaliação de grau de empolamento (seguindo a norma ASTM D714) dos corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica após exposição ao teste de resistência à corrosão em câmara de névoa salina

Grau de empolamento	Sem pré-tratamento	Fosfatização	Silano
24 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
60 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
90 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
168 horas	6M na incisão 8F no restante do filme	8F na incisão	Sem empolamento
235 horas	6M na incisão 8F no restante do filme	8F na incisão	Sem empolamento
800 horas	4MD na incisão 4D no restante do filme	4D na incisão	Sem empolameno

Até o tempo de exposição de 90 horas, não foi possível detectar diferenças em termos de empolamento entre os pré-tratamentos, conforme apresentado na tabela 12 e na figura 34. Porém é possível observar diferença na cor e tipo de produto de corrosão formado em cada incisão.

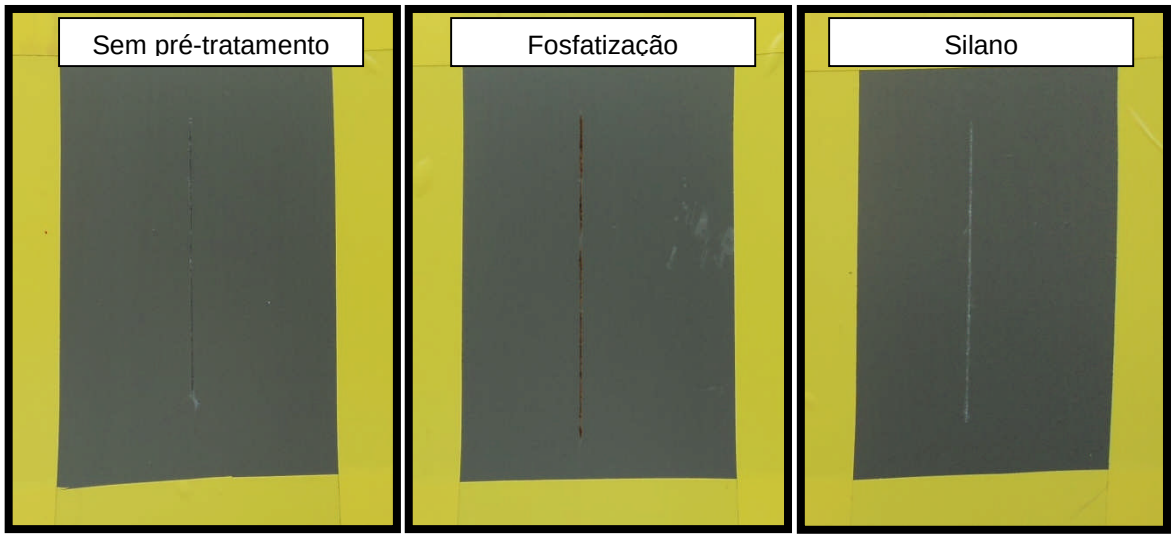

Figura 35 - Corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica e com diferentes pré-tratamentos após 90 horas no ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina

Nos corpos de prova sem pré-tratamento, observou-se que após a incisão houve aparecimento de produto de corrosão branca, provavelmente derivado da proteção que o zinco oferece ao aço *galvannealed*. Já no corpo-de-prova fosfatizado, o produto de corrosão formado era vermelho, indicando que houve corrosão do aço (Fe), apontando para a hipótese, já apresentada neste trabalho, de que a camada de zinco tenha sido realmente removida durante a etapa de decapagem do processo de fosfatização e deixando como camada superficial do aço as fases mais ricas em ferro, além de muito pouco zinco. E por fim, no corpo de prova pré-tratado com silano não houve produto de corrosão formado na incisão, e isso pode ser observado pelo “brilho” da incisão, evidenciando que o metal continua exposto e sem ataque. Esse comportamento do sistema com silano pode ser explicado pela presença dos íons de cério no filme de silano, que se comportam como um inibidor conferindo a propriedade de *self-healing* a um filme com defeito – que é o caso desse ensaio.

Após 168 horas, já é possível notar um começo de diferenciação em empolamento entre os sistemas, conforme se verifica na tabela 12. As diferenças de produto de corrosão na incisão, observadas com 90 horas de teste, permanecem visíveis após 168 horas.

A evolução do desempenho dos sistemas foi acompanhada até 800 horas de exposição na câmara de névoa salina e os resultados podem ser observados na tabela 12 e na figura 35.

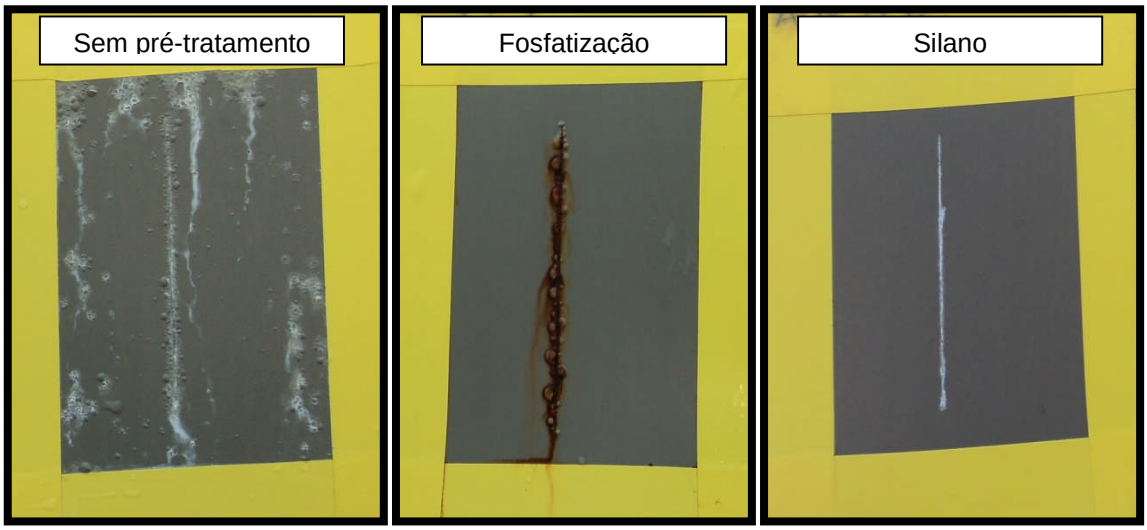

Figura 36 - Corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica e diferentes pré-tratamentos após 800 horas no ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina

Após esse período, o sistema com aço *galvannealed* sem pré-tratamento apresentou-se bastante deteriorado, com empolamento denso ao redor da incisão e por todo o filme, além de corrosão branca evidenciando que a camada de zinco do aço foi atingida pelo eletrólito (solução salina proveniente da névoa). O sistema com fosfatização também apresentou empolamento denso por todo o filme e corrosão vermelha na incisão, possivelmente resultado da oxidação do ferro presente na camada superficial do aço. Já o sistema com filme de sulfossilano permaneceu intacto, sem empolamento, apresentando apenas corrosão branca na incisão, conforme esperado.

Isso representa um aumento significativo da vida útil do revestimento alquídico sobre *galvannealed*, que começou a apresentar empolamento como sinal de degradação do substrato após aproximadamente 90 horas, enquanto que com silano manteve-se intacto até 800 horas.

4.2.1.3. Aderência

Outro teste de avaliação de revestimentos essencial para a indústria de tintas é o de aderência com fita adesiva. Os resultados deste ensaio para os corpos de prova revestidos com tinta alquídica e medidos através do teste em X são apresentados na tabela 13.

Tabela 14 - Resultados de aderência inicial do teste em X para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica

Sistemas	Aderência
***Galvannealed* sem pré-tratamento**	Y1 X1
***Galvannealed* fosfatizado**	Y0 X0
***Galvannealed* com silano**	Y0 X0

Conforme descrito na norma ABNT NBR 11003, o resultado Y0X0 demonstra que não houve perda de aderência, enquanto que o Y1X1 evidencia leve perda, conforme apresentado na figura 36.

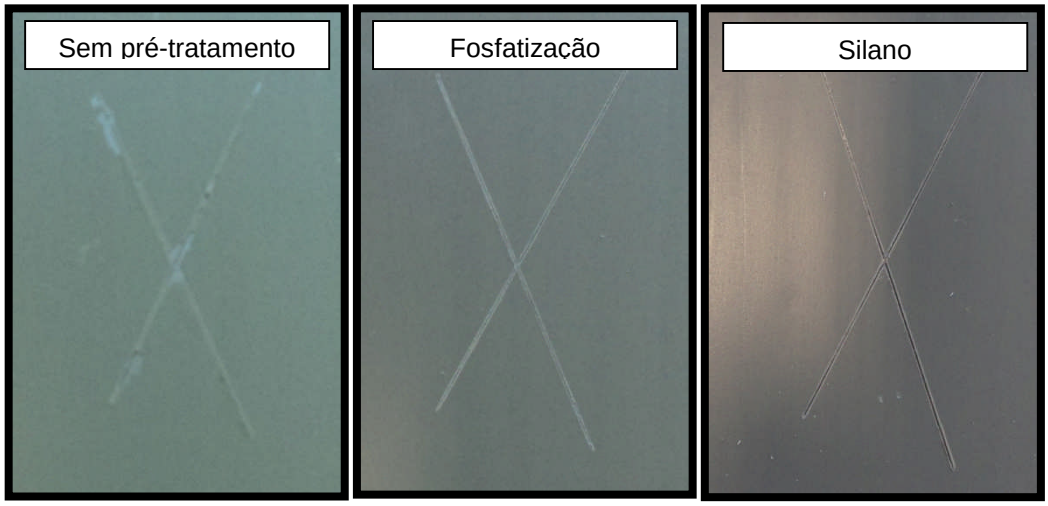

Figura 37 - Corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica e com diferentes pré-tratamentos após ensaio de aderência inicial

Os dois pré-tratamentos considerados nesse estudo oferencem mais sítios de ancoragem e proporcionam um aumento da aderência da tinta de fundo alquídica ao substrato de aço *galvannealed*, proporcionando o grau máximo dentro da escala

utilizada para o teste em X. Embora não seja possível notar uma diferenciação entre o fosfatizado e o silano, ambos melhoram de maneira semelhante a aderência da tinta e portanto sob esse aspecto são considerados semelhantes e favoráveis à aplicação industrial.

4.2.1.4. Flexibilidade

Os pré-tratamentos de superfície também foram avaliados em sistemas pintados com relação à flexibilidade, através do ensaio com mandril cônico segundo a norma ABNT NBR 10545, e os resultados são apresentados na tabela 14:

Tabela 15 - Resultados de flexibilidade em mandril cônico para os sistemas revestidos com tinta de fundo alquídica

Sistemas	Avaliação visual	Alongamento (%)
Sem pré-tratamento	Sem trincas no filme	33
Fosfatização	Sem trincas no filme	33
Silano	Sem trincas no filme	33

O corpo-de-prova sem pré-tratamento não apresentou trincas ou defeitos após o ensaio com mandril cônico, evidenciando a alta flexibilidade do revestimento alquídico. Os corpos de prova fosfatizado e também com silano mantiveram essa propriedade do revestimento, também não apresentando nenhuma trinca ou perda de aderência visível ao final do teste, feito em duplicata. Esse resultado é importante e evidencia que os pré-tratamentos não prejudicam o desempenho da tinta e isso favorece a sua aplicação industrialmente. Uma vez que se quer comparar um pré-tratamento de uso consagrado com outro de vanguarda, o novo deve ao menos se igualar ao consagrado para ser pensado como alternativa viável, e isso é observado para o aço *galvannealed* tratado com sulfossilano.

4.2.1.5. Imersão em água deionizada

É de conhecimento daqueles que trabalham na indústria de tintas que o teste de imersão em água deionizada evidencia muito rápido diferenças decorrentes de

tratamentos superficiais e tendência a empolamento de um revestimento orgânico e por isso de extrema relevância para o presente estudo. Os corpos de prova, sem defeito provocado, foram imersos em água deionizada por 30 dias e os resultados das avaliações parciais e finais de empolamento são apresentadas na tabela 15.

Tabela 16 - Resultado da avaliação de grau de empolamento (seguindo a norma ASTM D714) dos corpos de prova revestidos com tinta de fundo alquídica após imersão em água deionizada

Grau de empolamento	Sem pré-tratamento	Fosfatização	Silano
3 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
25 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
95 horas	6F	Sem empolamento	Sem empolamento
264 horas	6F	Sem empolamento	Sem empolamento
362 horas	4F	Sem empolamento	Sem empolamento
530 horas	2M	8F	Sem empolamento
727 horas	2M	8F	Sem empolamento

Os resultados mostram que a partir de 95 horas, o corpo-de-prova sem pré-tratamento já começou a apresentar empolamento, que foi evoluindo até grau 2M, que é bastante elevado. Isso mostra a deficiência do revestimento aplicado em impedir que o eletrólito chegue até o substrato e, consequentemente, diminui a proteção do mesmo contra à corrosão.

Os corpos de prova com pré-tratamento se mostraram superiores ao aço *galvannealed* sem tratamento também nesse aspecto. O sistema fosfatizado começou a apresentar leve empolamento, grau 8F, após 530 horas de imersão, enquanto o sistema com silano permaneceu intacto até o final do teste. Esse resultado é bastante interessante e aponta a eficiência superior da proteção contra a corrosão do filme de silano quando comparado ao fosfato.

4.2.2. Sistema com tinta epóxi base água

4.2.2.1. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados iniciais (3 horas de imersão) de impedância eletroquímica para os sistemas revestidos com a tinta epóxi base água sem e com os pré-tratamentos fosfato ou silano são apresentados na figura 37. O intervalo de frequências para as medidas de impedância foi de 100kHz até 5mHz, conforme descrito no procedimento experimental, porém os resultados apresentados estão entre 40kHz e 10mHz, devido à dispersão dos pontos experimentais fora dessa faixa de frequências.

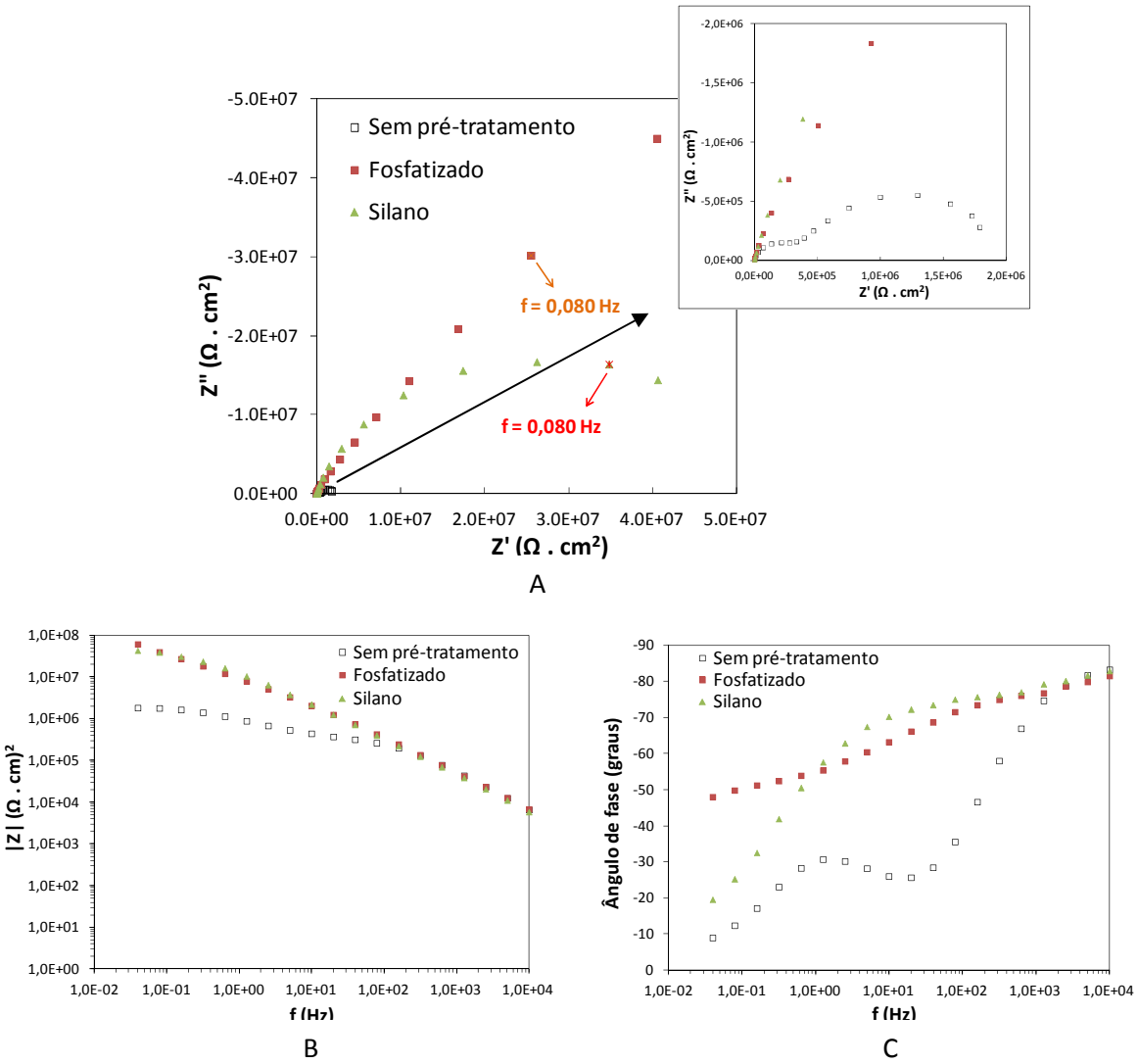

Figura 38 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água com diferentes pré-tratamentos <u>após 3 horas de imersão</u> em solução de 3,5% em massa de NaCl

Diferente do observado para os sistemas revestidos com tinta alquídica, as medidas de impedância iniciais dos sistemas com tinta epóxi base água já apresentaram diferenciação entre si. Com apenas 3 horas imersão, o aço *galvannealed* sem pré-tratamento já apresentava nitidamente mais de 1 constante de tempo e módulo de impedância |Z| 2 ordens de grandeza menor do que os sistemas com pré-tratamentos. Enquanto o módulo de impedância inicial para os sistemas fosfatizado e com silano ficou em 10^8 $\Omega.cm^2$, o aço sem pré-tratamento ficou em 10^6 $\Omega.cm^2$.

Apesar da espessura média do filme seco ser semelhante para os sistemas com tinta alquídica e com epóxi base água, as medidas iniciais são bastante diferentes. Isso pode ser explicado pela natureza do filme orgânico de cada sistema; enquanto a tinta alquídica formou um filme uniforme (sem defeitos aparentes), a tinta epóxi apresentou alguns defeitos de aplicação, o que facilitaria a penetração de eletrólito no filme. Essa falha na preparação das amostras ajudou a acelerar a evidenciação dos efeitos dos pré-tratamentos.

A medida parcial feita depois de 25 horas de imersão, apresentada na figura 38, mostra que rapidamente os sistemas começaram a se diferenciar. O aço *galvannealed* sem pré-tratamento teve o módulo de impedância do sistema diminuído em mais duas ordens de grandeza em relação a medida inicial. O sistema fosfatizado também apresentou redução do módulo de impedância, de quase três ordens de grandeza. O sistema com pré-tratamento de silano sofreu diminuição no módulo de impedânica, porém menor do que os outros sistemas – diminuiu apenas uma ordem de grandeza – mostrando-se mais resistente à permeação do eletrólito nas primeiras 25 horas.

Analisando os diagramas de Bode, vemos que o aço pré-tratado com silano encontra-se mais protegido, pois a curva mostra valores mais elevados (sendo mais “aberta”) para um intervalo maior de frequências. O sistema com fosfato e o aço sem pré-tratamento possuem comportamentos bastante semelhantes já com 25 horas, mostrando duas constantes de tempo e também que a camada de fosfato não está oferecendo efetiva proteção ao metal. O módulo de impedância para o sistema fosfatizado é 1,5 ordem de grandeza menor que para o sistema pré-tratado com silano.

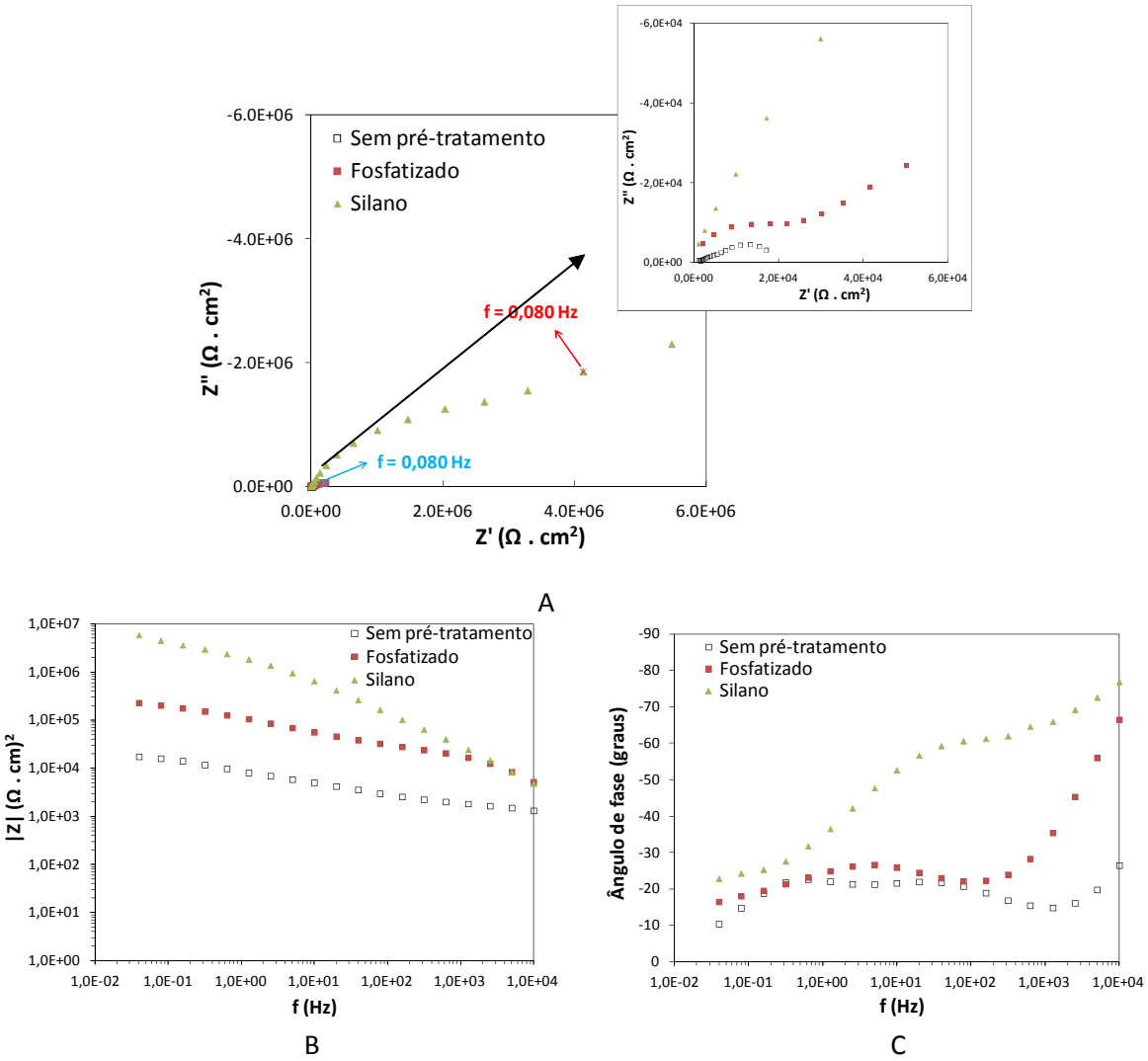

Figura 39 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água com diferentes pré-tratamentos <u>após 25 horas de imersão</u> em solução de 3,5% em massa de NaCl

Após 530 horas, os três sistemas já se apresentaram bastante deteriorados, conforme os resultados apresentados na figura 39. Pela análise do diagrama de Nyquist e Bode é possível notar que todos apresentam evolução para duas constantes de tempo e acentuada redução no módulo de impedância |Z|, quando comparados às medidas iniciais.

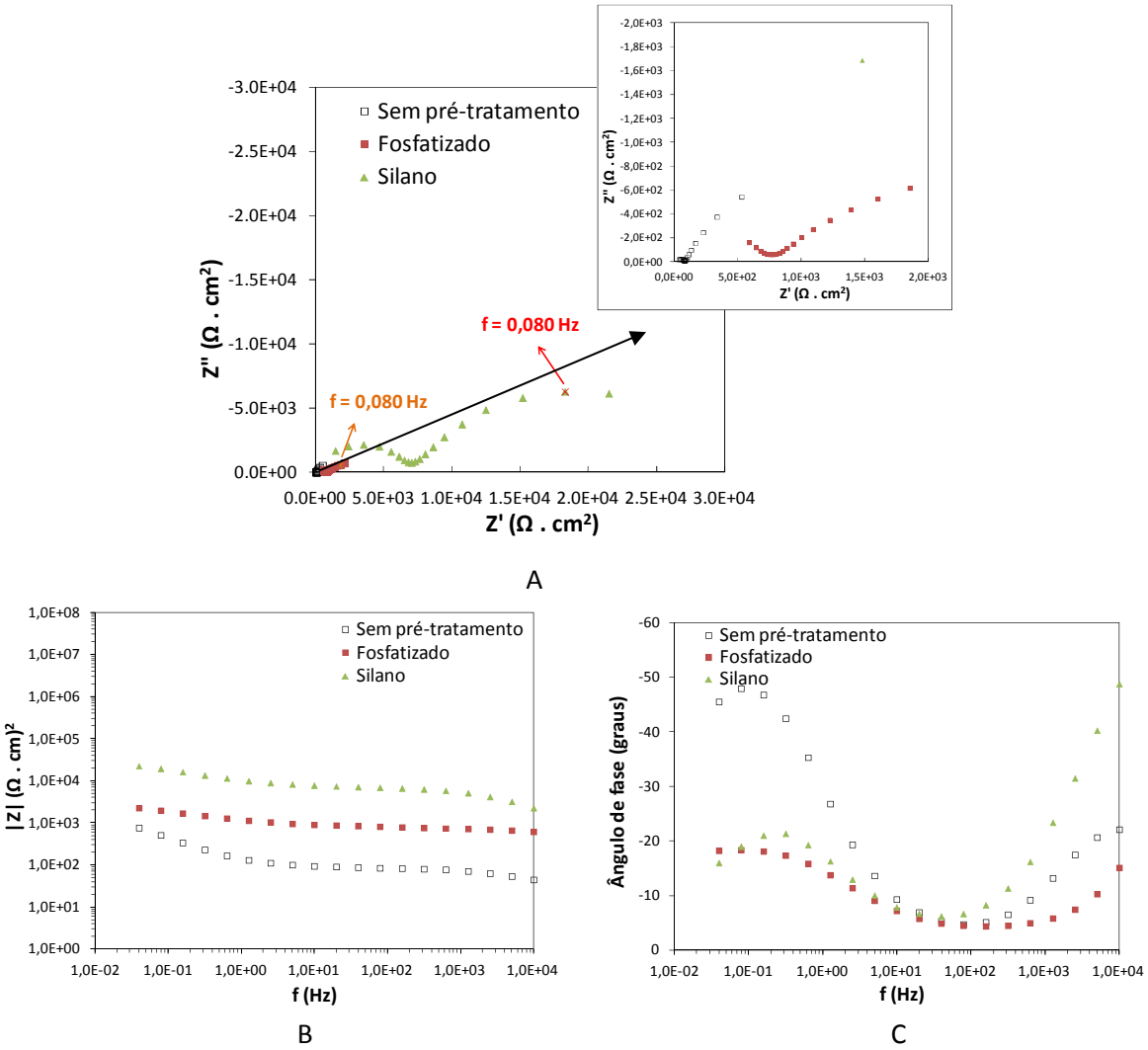

Figura 40 - Diagramas de impedância eletroquímica A) de Nyquist e B) e C) de Bode para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água com diferentes pré-tratamentos após 530 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl

A intensa degradação e alta permeabilidade do revestimento orgânico evidenciaram o comportamento e as diferenças de desemprenho entre os pré-tratamentos. Apesar de os sistemas com tinta epóxi apresentarem acentuada diminuição de impedância e rápida evolução das constantes de tempo quando comparados ao sistema alquídico, os resultados obtidos permitiram verificar a superior proteção conferida pelo pré-tratamento com sulfossilano ao aço *galvannealed*.

4.2.2.2. Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina

O ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina, segundo a norma ASTM B-117, foi realizado em triplicada para cada sistema estudado. Foram feitas avaliações parciais de cada sistema revestido com tinta epóxi e os resultados observados são apresentados na tabela 16.

Tabela 17 - Resultado da avaliação de grau de empolamento (seguindo a norma ASTM D714) dos corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água após exposição ao teste de resistência à corrosão em câmara de névoa salina

Grau de empolamento	Sem pré-tratamento	Fosfatização	Silano
24 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
60 horas	6MD na incisão 6F no restante do filme	8D na incisão	Sem empolamento
90 horas	6MD na incisão 6F no restante do filme	8D na incisão	Sem empolamento
168 horas	4D	8D na incisão	6MD na incisão
235 horas	4D	8D na incisão	6MD na incisão
800 horas	2D	2D	4MD na incisão

Até o tempo de exposição de 36 horas, não foi possível detectar diferenças em termos de empolamento entre os pré-tratamentos, conforme apresentado na tabela 16. Já a partir de 60 horas o sistema sem pré-tratamento e fosfatizado apresentaram empolamento e sinal de corrosão na incisão, enquanto que o sistema tratado com silano permaneceu intacto até mais de 90 horas.

Após 235 horas de teste, apesar de todos os sistemas apresentarem empolamento, é possível visualmente perceber a reistência mais elevada do sistema com silano, conforme apresentado na figura 40.

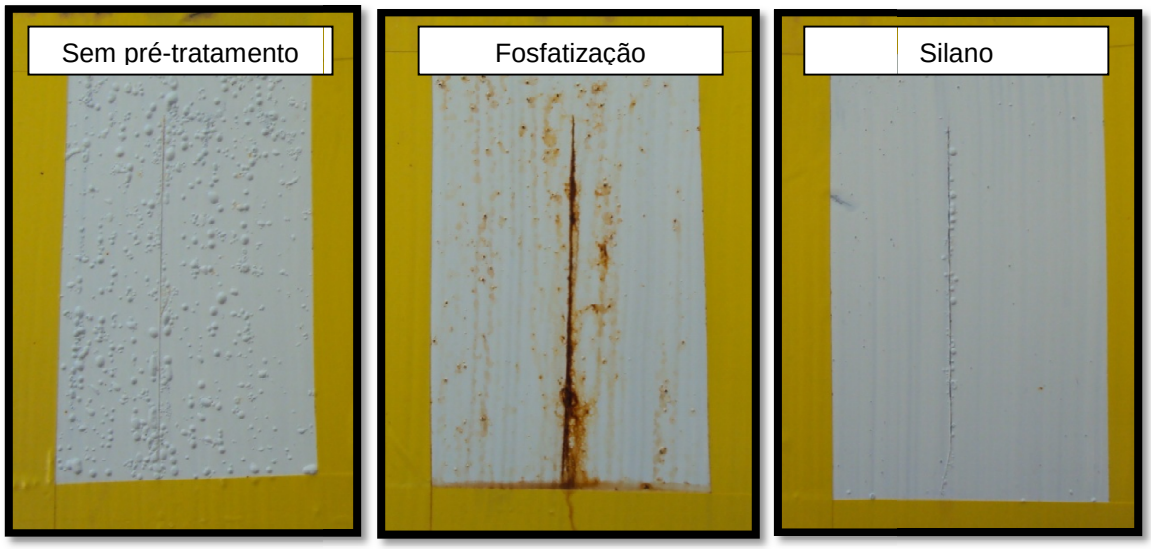

Figura 41 - Corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água e diferentes pré-tratamentos após 235 horas no ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina

Ao final do teste, com 800 horas, todos os sistemas apresentaram-se bastante deteriorados e com intenso empolamento. Porém os resultados apontam para o bom desempenho do sistema com silano, que pôde aumentar o tempo de vida útil do revestimento epóxi.

4.2.2.3. Aderência

Os resultados deste ensaio para os corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água e medidos através do teste em X são apresentados na tabela 17.

Tabela 18 - Resultados de aderência inicial do teste em X para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água

Sistemas	Aderência
***Galvannealed* sem pré-tratamento**	Y0 X0
***Galvannealed* fosfatizado**	Y0 X0
***Galvannealed* com silano**	Y2 X0

Conforme descrito na norma ABNT NBR 11003, o resultado Y0X0 demonstra que não houve perda de aderência, enquanto que o Y2X0 evidencia leve perda, conforme apresentado na figura 41. Os resultados revelam talvez uma certa

incompatibilidade química na interação entre o sulfossilano e a tinta epóxi base água, resultando em menor aderência nos corpos de prova pré-tratados com sulfossilano. Outra possível causa seria a hidrofobicidade da camada de silano ter dificultado a “molhabilidade” (*wetting*) da tinta sobre o substrato. Essa característica é essencial para um bom espalhamento e formação de filme do revestimento, o que poderia ter sido prejudicado no caso do epóxi base água, causando ligeira perda de aderência.

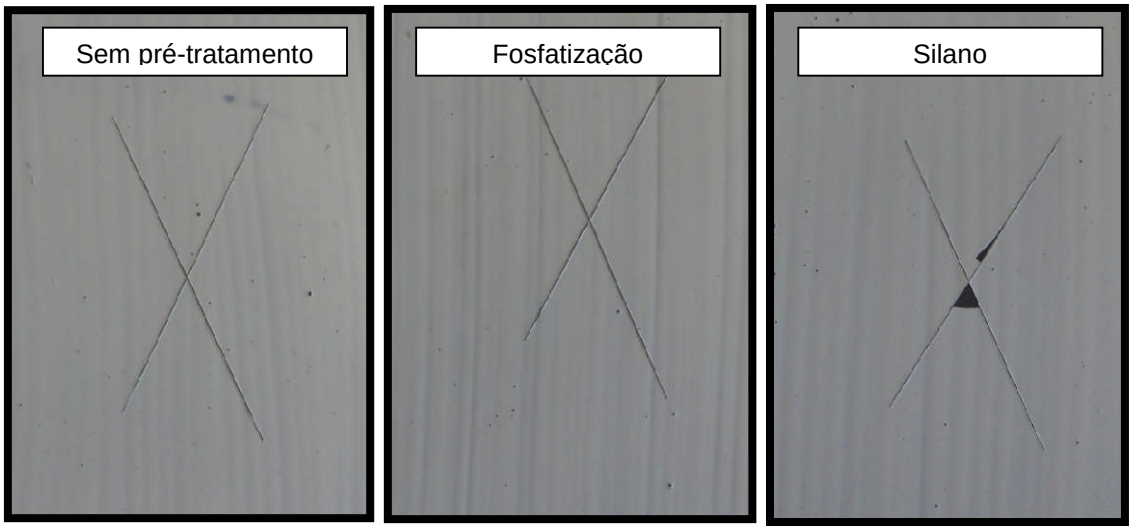

Figura 42 - Corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água e com diferentes pré-tratamentos após ensaio de aderência inicial

4.2.2.4. Flexibilidade

Os pré-tratamentos de superfície também foram avaliados com relação à flexibilidade, através do ensaio com mandril cônico segundo a norma ABNT NBR 10545, e os resultados são apresentados na tabela 18:

Tabela 19 - Resultados de flexibilidade em mandril cônico para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água

Sistemas	Avaliação visual	Alongamento (%)
Sem pré-tratamento	Sem trincas no filme	33
Fosfatização	Sem trincas no filme	33
Silano	Sem trincas no filme	33

Assim como nos testes realizados com a tinta alquídica, nenhum corpo-de-prova apresentou trincas ou defeitos após o ensaio de flexibilidade. Isso significa que o revestimento orgânico é flexível e também todos os pré-tratamentos, pois ambos filmes suportaram a tensão mecânica realizada.

4.2.2.5. Imersão em água deionizada

Os resultados de imersão em água deionizada dos corpos de prova pré-tratados ou não e pintados estão reunidos na tabela 19.

Tabela 20 - Resultado da avaliação de grau de empolamento (seguindo a norma ASTM D714) dos corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água após imersão em água deionizada

Grau de empolamento	Sem pré-tratamento	Fosfatização	Silano
3 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
25 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
95 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
264 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
362 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
530 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento
727 horas	Sem empolamento	Sem empolamento	Sem empolamento

Durante todo o tempo de imersão em água deionizada dos corpos de prova pintados com tinta epóxi base água, nenhuma alteração no filme orgânico foi percebida visualmente, como empolamentos ou pontos de corrosão. Apesar de ser um teste bastante desafiador para um revestimento orgânico, conforme comprovado pelos sistemas pintados com tinta alquídica, esse resultado pode ser justificado pela superior reticulação do filme de epóxi. A película formada pela tinta epóxi possui maior densidade de ligações cruzadas do que o filme de tinta alquídica, sendo assim uma matriz polimérica mais “fechada” e possivelmente diminuindo a difusividade da água dentro do filme.

5. CONCLUSÕES

Na primeira parte deste estudo foram validadas as recomendações de processo de um trabalho prévio para se obter a ótima condição de formação do filme de silano BTESPT aditivado com íons de Ce(IV) sobre aço *galvannealed*. Os ensaios eletroquímicos de polarização, resistência de polarização linear e impedância provaram que de fato a solução de hidrólise tratada com ultrassom forneceu uma proteção maior ao substrato do que a solução não sonificada; e ambos sistemas apresentaram resultados superiores comparados ao fosfato.

Os ensaios de impedância eletroquímica dos corpos de prova revestidos nos mostram a evolução do fenômeno de corrosão e a proteção fornecida por cada sistema ao substrato de aço *galvannealed*. Os resultados obtidos evidenciam a rápida falha do revestimento sobre aço *galvannealed* sem pré-tratamento, que já após 100 horas de teste apresenta diferença significativa quando comparada aos sistemas com pré-tratamento. Os sistemas pré-tratados com silano apresentam desempenho muito superior quando comparados aos tratados com fosfatização, ressaltando à excelente proteção conferida pelo filme de sulfossilano.

Os ensaios em câmara de névoa salina e imersão em água deionizada, assim como medidas de aderência e flexibilidade apresentaram resultados concordantes com os obtidos nos testes eletroquímicos, ressaltando o bom desempenho dos filmes de silano, com exceção da pequena perda de aderência observada para o sistema com tinta epóxi base água.

Dessa maneira, com resultados obtidos até a presente data é possível afirmar que o filme de silano produzido a partir de BTESPT aditivado com cério, aplicado sobre aço *galvannealed*, confere excelente proteção à corrosão, mesmo quando comparado ao pré-tratamento mais comum de mercado – a fosfatização. Essa conclusão reforça a importância dos estudos feitos nessa área da ciência e impulsiona a contínua avaliação dos silanos dentro da indústria de proteção de metais contra a corrosão.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos durante este trabalho e considerando as diversas possibilidades a serem exploradas no campo dos pré-tratamentos de superfície atóxicos e sustentáveis, pode-se fazer algumas sugestões para trabalhos futuros:

1. Estudo de diferentes polímeros / revestimentos orgânicos aplicados sobre o pré-tratamento com sulfossilano, como as tintas acrílicas ou poliuretânicas;

2. Estudo de diferentes formulações de revestimentos orgânicos também aplicados sobre o pré-tratamento com sulfossilano, estudando mais profundamente a diferença entre base água e base solvente;

3. Estudo da hidrólise do sulfossilano acrescentando-se íons Ce (III) no lugar de Ce (IV) e comparando seu desempenho ao processo já estudado anteriormente;

4. Confirmação da compatibilidade dos silanos com tintas à base de água;

5. Estudo da eficiência dos silanos sobre a soldas nas chapas zincadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Viana, C. Alta Tecnologia na Manutenção Industrial. **TN Petróleo**, Vol. 61, p. 226-227, 2008.

2. COELHO, J.F.P. A nova ABRACO. **ABRACO: Palestras**, Rio de Janeiro. Disponível em <http://abraco.org.br/NAbracoP/slide8.htm#MARCA>. Acesso em: 20 Dez. 2012.

3. Mello, A. G. B. **Influência da deformação plástica na corrosão de aço carbono, aço inoxidável e cobre em sistemas de resfriamento.** 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2008.

4. Arcelor Mittal. **Aço *Galvannealed*.** Disponível em <http://www.vegadosul.com.br/produtos_mercados/galvanizados/galvanizados_galvannealed/galvanizados_galvannealed.asp>. Acesso em: 22 Fev. 2012.

5. Santos, D.; Raminhos, H.; Costa, M.; Diamantino, T; Goodwin, F. Performance of conductive pre-primers applied on galvanized steel sheets for automotive bodies. **Corros. Prot. Mater.,** vol. 27**,** p. 15-21, 2008.

6. Capelossi, V. R. **Filmes finos à base de polissilanos aditivados com nanopartículas de sílica e/ou cério (IV) ou cério (III) como pré-tratamentos protetores contra corrosão de aço *galvannealed*.** 2011. 347 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

7. Bonora, P. L.; Deflorian, F; Fedrizzi, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, Vol. 41, p. 1073-1082, 1996.

8. Deflorian, F.; Rossi, S.; Vadillo, M. D. C.; Fedel, M. Electrochemical characterization of protective organic coatings for food packaging. **J Appl Electrochem**, Vol. 39, p. 2151–2157, 2009.

9. Instituto de Materiais Não-Ferrosos. **Galvanização por imersão a quente.** Disponível em <http://www.icz.org.br/portaldagalvanizacao/galvanizacao-galvanizacao-por-imersao-a-quente.php>. Acesso em: 22 Fev. 2012.

10. Instituto de Materiais Não-Ferrosos. **Guia de Galvanização por Imersão a Quente**.

11. Marques, R. J. A. **Avaliação da resistência à corrosão de aços IF revestidos com zinco e ligas de zinco-ferro destinados à indústria automobilística.** 2008. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais. 2008

12. Queiroz, F. M. **Caracterização eletroquímica, química e morfológica de aço "galvannealed" comercial.** 2003. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares. São Paulo. 2003.

13. Instituto de Materiais Não-Ferrosos. **Soluções de Revestimentos.** Disponível em: <http://www.icz.org.br/portaldagalvanizacao/solucoes-revestimentos.php>. Acesso em 22 Fev. 2012.

14. Instituto de Materiais Não-Ferrosos. **Soluções Técnicas.** Disponível em: <http://www.icz.org.br/portaldagalvanizacao/solucoes-tecnicas.php>. Acesso em: 22 Fev. 2012.

15. Chakraborty, A. et al. Effect of galvannealing power on the texture and powdering resistance of industrially produced galvannealed coating on interstitial free steel. **Scripta Materialia**, v. 57, p. 715-718, 2007.

16. Queiroz, F. M., Costa, I. Avaliação do comportamento de corrosão de um aço "galvannealed" comercial por espectroscopia de impedância eletroquímica. **22º CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão**, 2002.

17. Wienströer, S. et al. Zinc/Iron Phase Transformation Studies on Galvannealed Steel Coatings by X-Ray Diffraction. **JCPDS International Centre for Diffraction**. V. 46, 2003.

18. Hamlaoui, Y.; Pedraza, F.; Tifouti, L. Corrosion monitoring of galvanized coatings through electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1558-1566, 2008.

19. Rout, T.K. et al. Mechanistic interpretation of electrochemical behavior of galvannealing coating in saline environment. **Corrosion Science**, v. 47, p. 2841-2854, 2005.

20. Bryan, H., Orazem, M.E., et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta,** v. 55, p. 6218-6227, 2010.

21. Orazem, M.E., et al. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, p. B129-B136, 2006.

22. Ferrari, J.V. **Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletorquímica global e local em meio de sulfato de sódio**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

23. Costa, M.V. Revestimentos de conversão. Notas de aula da disciplina do Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

24. Zaro, G.; Ferreira, Z. Estudo do revestimento de conversão à base de zircônio como revestimento de conversão em aço galvanizado. **Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície**. III Interfinish Latino Americano. 2012.

25. Panossian, Z.; dos Santos, C.A.L. Camadas fosfatizadas destinadas à conformação mecânica, **Corrosão & Proteção**, v.43 (9), p. 22-25, 2012.

26. Donofrio, J.; Zinc Phosphating, **Metal Finishing**, v.98 (6), p.57-73, 2000.

27. JPS Pinturas Especiais. **Processos de Pintura**. Disponível em: <http://www.jpspinturas.com.br/processos_pintura.php>. Acesso em: 23 Fev. 2012.

28. Panossian, Z.; dos Santos, C.A.L.; Filho, A.F.; Leite, E. Camadas Fosfatizadas: estudo da porosidade. **Corrosão & Proteção**, v. 38 (8), p.16-21, 2011.

29. Panossian, Z., dos Santos, C.A.L. Fosfatização de Metais Ferrosos parte 18 – Pós-tratamento. **Corrosão & Proteção**, v.28 (6), p. 23-27, 2009.

30. Narayanan, T.S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – a review. **Advanced Materials Science.** v. 9, p. 130-177, 2005.

31. Neto, N.M. Perspectivas para os próximos anos em tintas automotivas. **Corrosão & Proteção**. v.43 (9), p.8, 2012.

32. Petrie, E.M. Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates. **Metal Finishing**, July / August 2007, p. 85-93, 2007.

33. Moore, R. Zirconization^{TM}: The Future of Coatings Pretreatment Processes. **Metal Finishing**, July / August 2008, p. 46-55, 2008.

34. Adhikari, S. et al. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. **Electrochimica Acta**, v. 56, p.1912-1924, 2011.

35. Pluddemann, E.P. Silane Coupling Agents, 2nd Ed., **Plenum Press**, 1991.

36. Wang, D.; Bierwagen, G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 327-338, 2009.

37. Yuan, W.; van Ooij, W.J. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 185, p. 197 – 209, 1997.

38. Van Ooiji, W.J. et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview. **Tsinghua Science & Technology**, v. 10, p. 639-664, 2005.

39. Bajat, J.B. et al. Corrosion protection of aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1060-1069, 2010.

40. Oliveira, M.F. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência a corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.

41. Capelossi, V.R.; Suegama, P.H.; Aoki, I.V. Influence of the time of permanence in the hydrolysed solution of a tetrasulfide bis-silane dopped with cerium (IV) on corrosion behavior of coated galvannealed steel. **11th International conference of Advanced Materials**, Rio de Janeiro, 2009.

42. Franquet, A.; Le Pen, C.; Terryn, H., Vereecken, J.; Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminum. **Electrochimica Acta,** v. 48, p. 1245 – 1255, 2003.

43. Phanasgaonkar, A.; Raja, V.S. Influence of curing temperature, silica nanoparticles and cerium on surface morphology and corrosion behavior of hybrid silane coatings on mild steel. **Surface & Coatings Technology.** V. 203, p. 2260-2271, 2009.

44. Aquino, I.P. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.

45. Trabelsi, W. et al. The use of pretreatments based on doped silane solution for improved corrosion resistance of galvanized steel substrates. **Surface & Coatings Technology**, *in press* , 2005.

46. Ferreira, M.G.S.; Duarte, R.G.; Montemor M.F.; Simões, A.M.P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanized steel. **Electrochimica Acta,** v. 49, p. 2927-2935, 2004.

47. Suegama, P.H.; de Melo, H.G.; Benedetti, A.V.; Aoki, I.V. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2655-2662, 2009.

48. Portal Plástico. Disponível em <http://www.plastico.com.br/revista/pm359/interplast2.htm>. Acesso em: 22 Fev. 2012.

49. Azevedo, M. Degusa promove uso dos silanos em tintas. **Revista Química e Derivados.** Disponível em <http://www.quimica.com.br/revista/qd410/atualidades7.htm>. Acesso em 22 Fev. 2012.

50. Bierwagen, G.; Brown, R.; Battocchi, D.; Hayes, S. Active metal-based corrosion protective coatings systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, p. 48-61, 2010.

51. Bajat, J.B. et al. Corrosion protection of aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1060-1069, 2010.

52. Kong, G.; Lu, J.; Wu, H. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. **Journal of Rare Earths,** v. 27 (1), p. 164, 2009.

53. Motte, C.; et al. Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 326–333, 2012.

54. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. Disponível em: <http://www.abrafati.com.br/bn_conteudo_secao.asp?opr=94>. Acesso em: 03 Jan. 2013.

55. Nunes, L.P.; Lobo, A.C.O. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva**. 3ª edição. Editora Interciência.

56. Fazenda, J.M.R. **Tintas – Ciência e Tecnologia**. 3ª edição.

57. NETO, N. M. Tendências em revestimentos industriais. **Tratamento de Superfície**, n. 117, p. 52-53, 2003.

58. Fragata, F.L.; Almeida, E.M.; Morcillo, M. Tintas de base aquosa x tintas a base de solventes orgânicos – desempenho à corrosão dos esquemas de pintura. **22º CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão,** 2002.

59. ISO 12944 – Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems. 2007.

60. Francisco, J.; Claudino, T. Waterborne coatings for heavy duty applications. **Society of Protective Coatings (SSPC) Congress 2011.** 2011.

61. Souza, P.R. **Avaliação do desempenho de pré-tratamento à base de bissilanos sobre aço carbono e galvanizado utilizados na indústrial automotiva.** 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnicas, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

62. Fedel, M. et al. Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel. **Progress in Organic Coatings** v. 66, p. 118-128, 2009.

63. Macedo, M.C.S.S. et al. Contribution to a better understanding of different behavior patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1322-1327, 2009.

64. Chico, B.; Galván, J.C.; de la Fuente, D.; Morcillo, M. Electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel susbtrates. **Progress in Organic Coatings,** v. 60, p. 45-53, 2007.

65. Destreri, M.G.; Vogelsang, J.; Fedrizzi, L.; Deflorian, F. Water up-take evaluation of new waterborne and high solids epoxy coatings. Part II: electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v.37, p. 69-81, 1999.

66. Del Amo, B.; Véleva, L.; Sarli, A.R.; Elsner, C.I. Performance of coated steel systems exposed to different media. Part I: painted galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 50, p. 179-192, 2004.

67. Sherwin Williams – Tintas Sumaré. Folha de dados técnicos do produto Admiral Primer. 2005.

68. Sherwin Williams – Tintas Sumaré. Folha de dados técnicos do produto Sumadur WB 287. 2004.

69. ASTM B117 – Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, 2009.

70. ASTM D714 – Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints, 2009.

71. ABNT NBR 11003 – Tintas: Determinação de aderência, 2009.

72. ABNT NBR 10545 – Tintas: Determinação da flexibilidade por mandril cônico, 1988.