



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE POLIETILENOGLICOL EM ÁCIDO HEXAFLUORZIRCÔNICO NA
FORMAÇÃO DA CAMADA NANOCERÂMICA**

Fábio Souza dos Santos

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre

2016



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE POLIETILENOGLICOL EM ÁCIDO HEXAFLUORZIRCÔNICO NA
FORMAÇÃO DA CAMADA NANOCERÂMICA**

Fábio Souza dos Santos

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2016

II

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira

Banca Examinadora:

Dr^a. Alessandra Fiorini Baldissera

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Dr. Tiago Lemos Menezes

Agradecimentos

À minha família, meu pai Solano, minha mãe Tânia, meus dois irmãos Felipe e Fernando, pelo amor e carinho ao longo de toda minha vida. Pelos valores que me transmitiram e que me fizeram chegar até aqui. Sem os meus pais ao meu lado nada disso seria possível, pois foram eles que me ancoraram nos momentos de incerteza. Aos meus dois irmãos, engenheiros assim como eu, meu agradecimento por servirem de exemplo pra mim.

Agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo ensino de qualidade e por ter contribuído na construção do meu caráter e da minha maturidade. Aos colegas do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), principalmente a minha orientadora Professora Doutora Jane Zoppas Ferreira e ao professor Álvaro Meneguzzi, e aos demais colegas pelo apoio na execução dos ensaios e um agradecimento a empresa Panatlântica, que disponibilizou amostras de aço para execução dos ensaios.

Aos meus amigos, pelo apoio nos momentos em que as notas das provas não eram exatamente como desejávamos, e pelos momentos de descontração, que ficarão para sempre em nossas memórias.

“Não sabendo que era impossível, ele foi lá e fez.”

Jean Cocteau

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Mecanismo de formação da camada nanocerâmica na superfície do aço | 6 |
| Figura 2 – Esquema comparativo entre a fosfatização e o revestimento nanocerâmico | 7 |
| Figura 3 – Comparação entre as espessuras médias dos revestimentos formados via fosfatização e via revestimento nanocerâmico..... | 7 |
| Figura 4 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM): a) superfície metálica sem tratamento, b) superfície metálica após imersão em solução de ácido hexafluorzircônico | 8 |
| Figura 5 – Comparação da coloração de chapas de aço galvanizadas e com revestimento nanocerâmico, via: a) zincagem alcalina e b) zincagem ácida, sem e com posterior imersão em revestimento tanino..... | 9 |
| Figura 6 – Monitoramento do OCP de substrato metálico em imersão na solução de conversão em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%: a) 0 s, b) 30 s, c) 60 s, d) 90 s, e) 120 s, f) 180 s..... | 10 |
| Figura 7 – Diagrama de Nyquist para um aço tratado em solução de ácido hexafluorzircônico por 90 s em diferentes temperaturas, imersos em solução de NaCl 0,6 M..... | 11 |
| Figura 8 – Diagrama de Nyquist para um aço tratado em solução de ácido hexafluorzircônico em diferentes concentrações, imersos por 90 s em solução de NaCl 3,5%..... | 11 |
| Figura 9 – Imagens após 100 h de exposição à nevoa salina para amostras em solução de conversão com: a) pH 2,5 sem ativação; b) pH 2,5 com ativação; c) pH 4,5 com ativação; d) pH 4,5 sem ativação..... | 12 |
| Figura 10 – Fórmula química do polietilenoglicol onde n representa o número de repetições do mero de etilenoglicol | 13 |
| Figura 11 – Equipamento para revestimento dos corpos de prova por imersão <i>dip coating</i> ... | 16 |
| Figura 12 – Diagrama representativo das etapas do processo de preparação das amostras ... | 18 |
| Figura 13 – Solução de ácido hexafluorzircônico 50%..... | 19 |
| Figura 14 – Aparelho medidor de pH..... | 20 |
| Figura 15 – Polietilenoglicol PEG 6000..... | 20 |
| Figura 16 – Aparelho portátil de fluorescência de raios-X..... | 21 |
| Figura 17 – Viscosímetro Ostwald Cannon-Fenske..... | 22 |
| Figura 18 – Câmara de ensaio acelerado em Névoa Salina (LACOR)..... | 24 |
| Figura 19 – Equipamento de ensaio acelerado em Câmara Úmida (LACOR)..... | 25 |
| Figura 20 – Esquema da aparelhagem usada para os ensaios eletroquímicos de impedância (EIE) e potencial de circuito aberto (OCP): a) Potenciostato; b) Gaiola de Faraday | 28 |
| Figura 21 – Diferença no aspecto visual dos corpos de provas revestidos na solução de ácido hexafluorzircônico formadora da camada de conversão nanocerâmica: a) sem adição de PEG 6000; b) com adição de PEG 6000 10 g/L..... | 29 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 – Corpos de prova após análise de migração subcutânea: a) amostra branco; b) amostra pré-tratada com ácido hexafluorzircônico com adição de PEG; c) amostra pré-tratada com ácido hexafluorzircônico | 33 |
| Figura 23 – Ensaio de aderência para amostras: a) branco; b) pré-tratadas com solução de ácido hexafluorzircônico com PEG 6000 2,5 g/L e pH 4,0; c) pré-tratadas com solução de ácido hexafluorzircônico pH 4,0 | 38 |
| Figura 24 – Gráfico do OCP para as amostras sem pré-tratamento e pré-tratadas com a solução de ácido hexafluorzircônico sem e com PEG 6000 5 g/L e 10 g/L em solução de NaCl 0,1 M... 39 | 39 |
| Figura 25 – Diagramas de: a) Nyquist; b,c) Bode para 1h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 em diferentes valores de pH | 41 |
| Figura 26 – Diagramas de: a) Nyquist; b,c) Bode para 2h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 em diferentes valores de pH | 42 |
| Figura 27 – Diagramas de: a) Nyquist; b,c) Bode para 24h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 em diferentes valores de pH..... | 43 |
| Figura 28 – Diagrama de: a) Nyquist; b,c) Bode para 1h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 (2,5 e 5,0 g/L) em pH 4,0..... | 44 |
| Figura 29 – Diagrama de: a) Nyquist; b,c) Bode para 2h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 (2,5 e 5,0 g/L) em pH 4,0..... | 45 |
| Figura 30 – Diagrama de: a) Nyquist; b,c) Bode para 24h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 (2,5 e 5,0 g/L) em pH 4,0..... | 46 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Composição química do aço SAE 1006..... | 15 |
| Tabela 2 – Resumo da etapa de revestimento pelo método <i>dip coating</i> | 16 |
| Tabela 3 – Resumo de cada etapa do revestimento das amostras | 17 |
| Tabela 4 – Condições de realização do ensaio acelerado de Névoa Salina conforme Normas NBR 8094 e ASTM B 117..... | 22 |
| Tabela 5 – Normas usadas nas avaliações de superfícies pintadas | 23 |
| Tabela 6 – Condições de realização do ensaio acelerado em câmara úmida conforme normas NBR 8095 e ISO 6270-2 | 24 |
| Tabela 7 – Grau de aderência ilustrado conforme norma NBR 11003/90.. | 26 |
| Tabela 8 – Resultado das análises por fluorescência de raios-X de percentual de zircônio das diferentes amostras..... | 30 |
| Tabela 9 – Resultado de viscosidade das diferentes soluções, obtidas através do viscosímetro Ostwald 70..... | 31 |
| Tabela 10 – Resultados dos graus de enferrujamento (F0 – grau mínimo; F5 – grau máximo) e empolamento (T0 e D0 – grau mínimo; T5 e D5 – grau máximo) no ensaio acelerado de névoa salina por 168 h. | 32 |
| Tabela 11 – Resultados da análise de migração subcutânea para amostras branco e da camada nanocerâmica sem e com adição de PEG..... | 33 |
| Tabela 12 – Resultados do grau de enferrujamento (F0 – grau mínimo; F5 – grau máximo) para diferentes concentrações de PEG 6000 e pH. | 34 |
| Tabela 13 – Resultados dos graus de enferrujamento (F0 – grau mínimo; F5 – grau máximo) e empolamento (T0 e D0 – grau mínimo; T5 e D5 – grau máximo) no ensaio acelerado de câmara úmida por 168 h. | 35 |
| Tabela 14 – Resultados dos graus de enferrujamento (F0 – grau mínimo; F5 – grau máximo) e empolamento (T0 e D0 – grau mínimo; T5 e D5 – grau máximo) no ensaio acelerado de câmara úmida por 360 h..... | 36 |
| Tabela 15 – Resultados do grau de aderência | 37 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS..... | 3 |
| 2.1. Objetivos específicos..... | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 3.1. Pré-tratamento de superfícies metálicas..... | 4 |
| 3.2. Revestimento nanocerâmico..... | 5 |
| 3.3. Polietilenoglicol..... | 12 |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 15 |
| 4.1. Preparação dos corpos de prova..... | 15 |
| 4.1.1. Imersão na solução de ácido hexafluorzircônico..... | 19 |
| 4.1.2. Imersão na solução de ácido hexafluorzircônico com adição de polietilenoglicol | 20 |
| 4.2. Realização dos ensaios..... | 21 |
| 4.2.1. Ensaio de fluorescência de raios-X..... | 21 |
| 4.2.2. Análise de viscosidade..... | 21 |
| 4.2.3. Ensaio em névoa salina..... | 22 |
| 4.2.4. Ensaio em câmara úmida..... | 24 |
| 4.2.5. Análise do grau de aderência..... | 25 |
| 4.2.6. Ensaios eletroquímicos..... | 27 |
| 5. DISCUSSÕES DE RESULTADOS..... | 29 |
| 5.1. Ensaio de fluorescência de raios-X..... | 29 |
| 5.2. Análise de viscosidade..... | 30 |
| 5.3. Ensaio acelerado em névoa salina e análise de migração subcutânea..... | 31 |
| 5.4. Ensaio acelerado em câmara úmida..... | 35 |
| 5.5. Análise do grau de aderência..... | 37 |
| 5.6. Ensaios eletroquímicos..... | 38 |
| 5.6.1. Potencial de circuito aberto (OCP)..... | 38 |
| 5.6.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)..... | 40 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 48 |
| 7. CONCLUSÕES..... | 51 |
| 8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS..... | 52 |
| 9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 53 |

RESUMO

O estudo de pré-tratamentos, para aumentar a resistência aos efeitos da corrosão e melhorar a performance da pintura para prolongar a vida útil dos materiais, é muito importante para o setor industrial. Os prejuízos referentes à corrosão alcançam valores inimagináveis por todos nós. Entender o funcionamento desta área é vital.

O pré-tratamento mais usado atualmente ainda é a fosfatização, que desempenha bem o seu papel de revestimento protetivo e base para a pintura, porém deixa resíduos perigosos no ambiente, a chamada lama, ou lodo, de fosfatização. Em função disso novos métodos são estudados, e alguns já estão sendo usados na indústria com cada vez mais frequência. Um dos métodos é através do uso de camadas de conversão a base de ácidos hexafluorzircônico ou hexafluortitânico. Por já estarem estabelecidos no mercado, é necessário aprimorar seu uso, buscando melhorias no desempenho destes produtos. A camada formada consiste em uma fina camada de óxido de zircônio em escala nanométrica, sendo por isso conhecida como camada ou revestimento nanocerâmico. No presente trabalho foi feita uma avaliação da camada protetora formada em solução de ácido hexafluorzircônico, sem e com adição de determinadas quantidades de um polímero, o polietilenoglicol, e avaliou-se a qualidade dos revestimentos obtidos. Para avaliar a qualidade de cada camada protetora foram realizados diversos ensaios, simulando ambientes salinos e urbanos, ensaios eletroquímicos e de aderência.

Foi possível verificar que a adição do polímero na solução de pré-tratamento é capaz de proporcionar benefícios à qualidade de barreira protetora nanocerâmica. O comportamento da barreira em ensaios eletroquímicos e ensaios acelerados simulando ambientes corrosivos mostrou que em certas concentrações e valores de pH o desempenho é promissor e justifica seu uso.

ABSTRACT

The pre-treatments studies to increase resistance to the corrosion effects and improve painting performance for prolong the life of the materials is very important for industry. Losses related to the corrosion may appear unimpressive, but reach unimaginable values for all of us. To understand the functioning of this area is vital.

The most widely used pre-treatment is currently still phosphating. He plays well its role of protective coating and base for painting, but leaves dangerous waste on the environment. As a result, new methods are studied, and some are already being used in the industry with increasingly frequency. One method is through the use of conversion layers by the use of zirconium or titanium acids. Because they are already established on market, it is necessary to improve its use, seeking improvements in the performance of these products. The formed layer consists of a thin zirconium oxide layer on a nanometric scale, so it is known as a nanoceramic layer or nanoceramic coating. In the present work was done an evaluation of the protective layer formed by an acid, the hexafluorozirconic acid, with and without addition of certain amounts of a polymer, polyethylene glycol, and evaluate the quality of the coatings obtained. Therefore many tests were carried out, simulating saline and urban environments, electrochemical tests and grip tests.

It was verified that the addition of polymer in the pre-treatment solution is capable of providing benefits for the quality of nanoceramic protective barrier. The barrier performance in electrochemical tests and accelerated tests simulating corrosive environments showed that at certain concentrations and pH values the performance is promising and justifies its use.

1. INTRODUÇÃO

O revestimento de superfícies, sendo estas metálicas ou não, visando um melhor aspecto estético, uma melhor resistência à corrosão e uma boa adesão com a pintura, almejando sempre prolongar a vida útil do material, vem sendo tratado com bastante dedicação pela engenharia. Estudos são realizados no sentido de procurar novos métodos de revestimentos, eficazes e ao mesmo tempo menos nocivos à saúde humana.

Um destes métodos, já amplamente utilizado nas indústrias, é o emprego de uma solução de conversão, a base de ácido hexafluorzircônico, para a obtenção de camadas de conversão, popularmente chamados de nanocerâmicos, como revestimentos protetores. Recebem este nome devido à fina camada de óxido formada sobre a superfície do substrato. Em termos de qualidade, se aproxima da fosfatização e da cromatização, porém com a grande vantagem de não deixar resíduos perigosos no meio ambiente, quando comparados aos métodos tradicionais. Em um mundo cada vez mais preocupado com sustentabilidade, economia e proteção à saúde humana, é imprescindível o domínio de tecnologias limpas e sustentáveis. O revestimento nanocerâmico funciona como um pré-tratamento, pois o tratamento final da peça será conferido através de pintura, normalmente usando-se uma tinta orgânica.

Habituar as plantas industriais para um novo processo não é tarefa fácil, primeiro pela questão logística, segundo porque estudos envolvendo o uso destas novas técnicas ainda carecem de mais detalhes, essenciais para tornar a aplicação dos nanocerâmicos mais comum nos fins a que esta se destina. Atualmente busca-se melhorar o desempenho dos revestimentos nanocerâmicos pela variação de parâmetros tais como pH e concentração, bem como pela inserção de novos componentes na solução.

Para tentar verificar se ocorrem melhorias na qualidade de barreira à corrosão foram feitos diversos ensaios com corpos de prova metálicos, mais especificadamente chapas de aço 1006, as quais foram imersas em ácido hexafluorzircônico sem e com adição de polietilenoglicol em concentrações definidas. Os ensaios realizados foram de fluorescência de raios-X, viscosidade, aderência, corrosão acelerada em névoa salina e câmara úmida, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de potencial de circuito aberto (OCP).

O principal quesito avaliado quando se faz a comparação de desempenho das diferentes amostras produzidas é a resistência que cada revestimento irá conferir ao aço em

relação à corrosão, assim como seu comportamento em relação à pintura. A idéia é confirmar a possibilidade do uso deste polímero, o qual se destina a modificar a viscosidade da solução permitindo assim que a camada nanocerâmica possa ter ou uma maior espessura ou que se deposite de forma mais homogênea, aumentando a qualidade de barreira protetora ao metal. O polietilenoglicol foi escolhido devido ao seu uso já ter sido estudado em outros pré-tratamentos, como os revestimentos à base de silanos por exemplo, que após a adição do polímero demonstraram virtudes que defenderam sua incorporação à solução formadora da camada protetora, resultando em um acréscimo na qualidade da barreira formada após sua adição.

O aprimoramento do desempenho do revestimento nanocerâmico é o objetivo principal, para que se consolide cada vez mais seu uso, visto que este tipo de produto encontra na questão ambiental a sua grande virtude, já que praticamente não produz resíduo e não é nociva a saúde humana, como no caso da fosfatização, formadora do lodo ou lama de fosfatização, ou mais ainda, da cromatização, que é altamente cancerígeno.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo comparar o desempenho das camadas protetoras nanocerâmicas formadas sem e com a adição de determinadas quantidades de um aditivo, o polietilenoglicol, em solução de ácido hexafluorzircônio.

2.1. Objetivos específicos

- Verificar se há a formação da camada nanocerâmica com a adição de polietilenoglicol na solução de ácido hexafluorzircônico, a fim de saber se a inclusão do polímero alteraria a formação do óxido de zircônio na superfície do aço;
- Verificar a alteração da viscosidade da solução de ácido hexafluorzircônico após a adição de polietilenoglicol, a qual pode afetar a deposição da camada nanométrica de óxido de zircônio sobre a superfície do aço;
- Avaliar e comparar o grau de corrosão nas amostras com pré-tratamento feito via ácido hexafluorzircônio sem e com polietilenoglicol e também em amostras “branco” (sem pré-tratamento algum) em peças de aço pintadas com determinadas tintas orgânicas, em ambiente salino e de alta umidade, através dos ensaios acelerados em névoa salina e câmara úmida, verificando o grau de enferrujamento, empolamento e migração subcutânea, e também realizando-se a análise do grau de aderência.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Pré-tratamento de superfícies metálicas

O principal motivo para o estudo de pré-tratamento de superfícies metálicas é inibir o processo de corrosão. A corrosão é a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos. O processo corrosivo é influenciado por fatores que estão intimamente relacionados com a composição do metal ou liga e a diversidade de condições que o ambiente pode apresentar, como: temperatura, concentração de agentes corrosivos, pressão, esforços mecânicos, etc (1, 2). Embora pareçam insignificantes, os custos com corrosão podem representar até 5% do PIB de um país, sejam ações preventivas até investimentos em reparação. Em muitos casos, o fenômeno da corrosão é desejável, formando uma camada passiva na superfície (3).

A eficiência dos revestimentos orgânicos (tintas, vernizes e alguns polímeros oxidáveis), em geral, está associada à aplicação do pré-tratamento, o qual altera a superfície do substrato metálico, adequando-o ao tratamento final. Dentre os tratamentos mais utilizados estão os processos à base de fosfato e cromato, ambos tratamentos de conversão, que resultam em uma excelente adesão metal-tinta.

Um processo de conversão consiste em uma superfície metálica que é convertida em um óxido, hidróxido ou sal do metal através de reações eletroquímicas que podem ocorrer tanto devido à imposição de corrente como devido ao ataque do metal por um oxidante presente na solução. Para a fosfatização, trata-se da conversão do metal em um fosfato insolúvel do íon metálico. O fosfato insolúvel deposita-se sobre o metal modificando as suas propriedades superficiais (4). Diferentes tipos de formulação de banho são utilizados, porém o que apresenta as melhores propriedades protetoras, como barreira física para proteger o metal da corrosão, são os fosfatos tricatiônicos. A fosfatização é um processo altamente eficiente e atrativo, devido à velocidade de operação, o custo-benefício e a capacidade para se obter altíssima resistência a corrosão e ao desgaste (4, 5, 6).

A geração de lodo, lama ou “borra de fosfato” na reação de fosfatização faz parte do processo e não pode ser evitada. É constituída principalmente por fosfato férrico e fosfatos de metais que são parte da formulação do banho. A formação da lama é indesejável do ponto de vista econômico pois exige o tratamento desse resíduo, além de sua presença na solução de pré-tratamento poder diminuir a qualidade da camada formada sobre o substrato. Além disso, a alta concentração de fosfatos nos efluentes pode causar a eutrofização das águas (7).

Na cromatização as camadas de conversão são formadas por processo químico em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo íons cromato. Pode ser aplicada sobre metal, camada de óxido e após a fosfatização, como solução passivante, preenchendo os poros. Os revestimentos de conversão de cromato podem ser de cromo hexavalente ou trivalente, sendo que para o hexavalente a resistência a corrosão é superior. Assim como a fosfatização, a cromatização também não é amigável do ponto de vista ambiental e à saúde humana, pois apresenta o problema de trabalhar com materiais perigosos, em especial devido ao cromo hexavalente que é cancerígeno (8) e possui alta solubilidade em água. Por causa disso passou a ter seu uso regulado em diversas partes do mundo (9, 10). Já o cromo trivalente apresenta menor toxicidade e os rejeitos e resíduos sólidos do banho podem ser tratados de maneira mais fácil (11).

A indústria, principalmente a automobilística e de eletrodomésticos, iniciou a criação e desenvolvimento de processos mais amigáveis ambientalmente, com resíduos de fácil tratamento e reuso. Inúmeros estudos foram realizados com uma nova geração de produtos para proteção de metais e ligas, com essa característica ambiental mais favorável, como por exemplo: silanos, taninos, molibdatos, boratos, polímeros condutores e terras raras. Um destes novos processos foi desenvolvido a partir de compostos químicos à base de hexafluorzirconato. A camada do pré-revestimento é obtida a partir da reação de conversão na superfície do substrato metálico precipitando um filme fino composto de óxido de zircônio, em escala nanométrica (12, 13).

3.2. Revestimento nanocerâmico

A origem do nome “nanocerâmico” vem da nanotecnologia, que trata de estruturas e sistemas aonde o arranjo atômico está numa escala de 1 a 100 nanômetros. O estudo teve início pelos anos de 1930 mas apenas 30 anos depois é que começou um aprofundamento maior através das idéias de Richard Feynman e Arthur Von Hippel (14).

O revestimento nanocerâmico consiste de uma camada nanoestruturada de óxidos sobre o substrato metálico, sendo isenta de metais tóxicos e componentes orgânicos. As partículas dessa camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas, por formarem revestimentos delgados sobre a superfície do metal (15). Sendo processos que não contém metais tóxicos ao ser humano, e devido a não formação de lodo, são considerados tratamentos amigáveis ambientalmente (16).

O revestimento nanocerâmico é baseado em uma combinação nanoestrutural de cerâmica do tipo óxido metálico, com metais como zircônio e/ou titânio (17). A formulação do banho é constituída normalmente por ácido hexafluorzircônico, podendo conter também fluoretos de boro, sílica, zircônio ou titânio, além de polímeros orgânicos. Uma pequena quantidade de íons fluoreto pode ser adicionada visando facilitar a dissolução do filme de óxido formado sobre o substrato (18). A figura 1 mostra o processo de formação da camada nanocerâmica, em que o substrato de aço ao ser imerso na solução de ácido sofre uma reação em sua superfície, originando uma fina camada de óxido de zircônio sobre o metal.

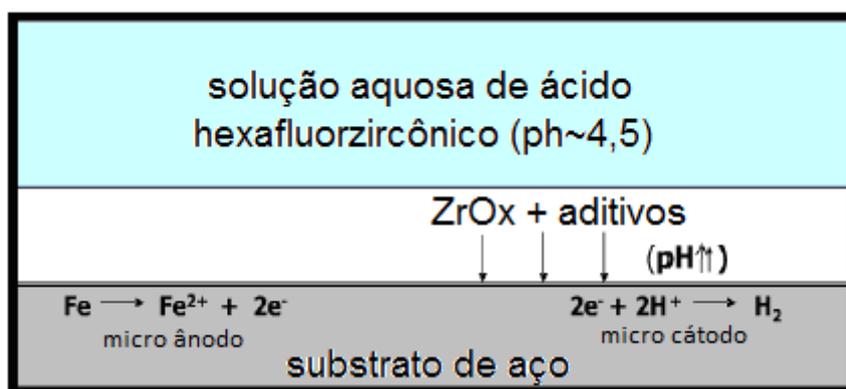


Figura 1 – Mecanismo de formação da camada nanocerâmica na superfície do aço (17).

Alguns métodos de obtenção do revestimento nanocerâmico são descritos na literatura: o processo de deposição por spray pirólise, o método sol-gel e o método de conversão. O processo por spray pirólise, talvez o mais usado, proporciona trabalhar em temperatura ambiente e apresenta baixo custo operacional. As camadas de zircônia formada por este método demonstram eficiência em meios ácidos, porém em meios salinos, os estudos mostram que a proteção não é tão boa. No método sol-gel, a camada protetora formada é obtida através de precursores organo-metálicos, pela deposição de óxidos metálicos ou compostos organo-metálicos sobre a superfície do substrato metálico. Apresenta boa reprodutibilidade da performance do revestimento, porém ocorre normalmente a presença de fissuras no filme formado, induzido pelo tratamento térmico que é feito no final da deposição (19).

No método de conversão, ou imersão, que é tal qual o método mostrado na Figura 1, o revestimento se forma a partir de ácidos hexafluorzircônico e/ou hexafluortitânico. Os íons fluoretos livres dissolvem e/ou reduzem a camada de óxido do substrato, ocorrendo a dissolução do metal e formando complexos entre metal e fluoreto (15, 20, 21, 22). As reações ocorrem preferencialmente em partículas intermetálicas, quando presentes, ou defeitos na

superfície do substrato. A alcalinidade favorece a sequência de reações químicas e eletroquímicas, levando à precipitação de óxido de zircônio ZrO_2 (23).

A camada de conversão nanocerâmica é aplicada em várias etapas, porém em um processo mais simples que a fosfatização. É feito o desengraxe alcalino, seguido de duas lavagens preferencialmente, sendo a segunda usando água deionizada. Então, segue-se com a imersão no banho nanocerâmico, e uma última lavagem, sendo esta opcional, também usando água deionizada, sendo que esta lavagem não resulta na perda do revestimento. O processo não requer a etapa de passivação, usada na fosfatização (23). A figura 2 mostra as diferentes sequências de etapas envolvendo os tratamentos de fosfatização e nanocerâmico e a figura 3 apresenta a diferença de espessura das camadas formadas via fosfatização e das camadas de nanocerâmico (24).

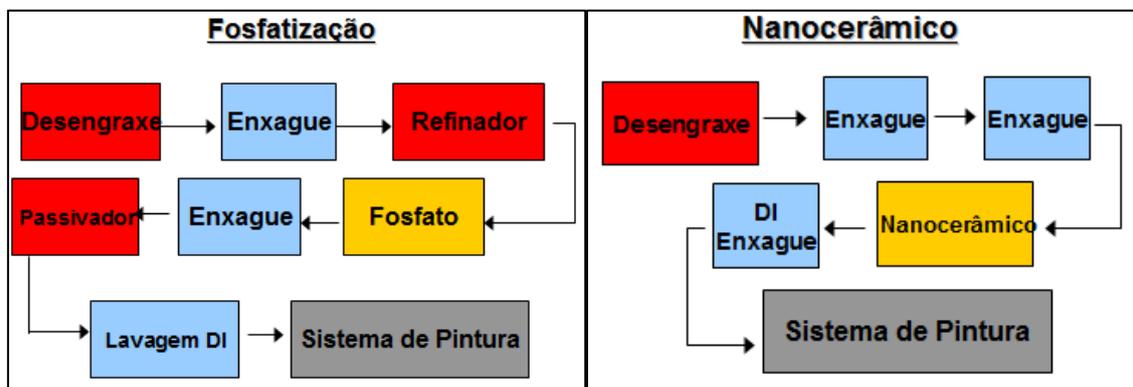


Figura 2 – Esquema comparativo entre a fosfatização e o revestimento nanocerâmico (24).

| micron | nm | | |
|--------|-------|---|---|
| 10 | 10000 | ↑ | Fosfato Tricatiônico ~2500 mg/m ² |
| 5 | 5000 | | |
| 1 | 1000 | | |
| 0.25 | 250 | | Fosfato de Ferro ~ 600 mg/m ² |
| 0.1 | 100 | | |
| 0.05 | 50 | | |
| 0.005 | 5 | | Nanocerâmico ~100 mg/m ² |

Figura 3 – Comparação entre as espessuras médias dos revestimentos formados via fosfatização e via revestimento nanocerâmico (24).

Na imagem de microscopia de força atômica (AFM) da figura 4, pode-se perceber a diferença da superfície depois da aplicação do revestimento (24). A camada formada tem uma estrutura amorfa, atingindo um tamanho de partícula entre 90 e 500 nm, atuando como uma barreira física, reduzindo a densidade de corrente e protegendo o substrato dos efeitos corrosivos (25, 26).

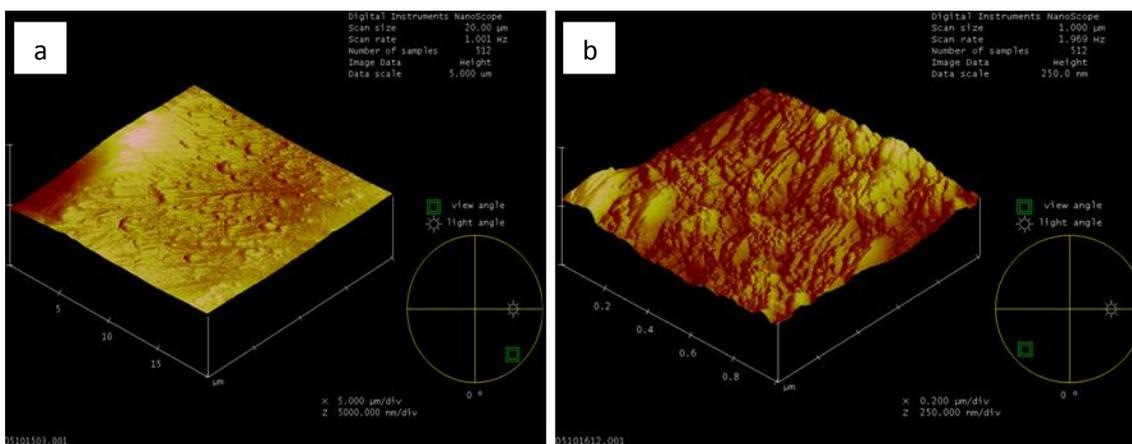


Figura 4 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM): a) superfície metálica sem tratamento, b) superfície metálica após imersão em solução de ácido hexafluorzircônico (24).

Estudos mostram que o revestimento nanocerâmico possui um comportamento diferenciado para o aço carbono SAE 1006. Ao iniciar a deposição do revestimento, a solução ácida de conversão ataca a superfície do metal, o que é observado pela medida de potencial em circuito aberto em que se altera o potencial do substrato. Além disso, as camadas de conversão à base de ácido hexafluorzircônico ou ácido hexafluorzircônico/titânico não exibem diferenças significativas em termos de desempenho contra a corrosão (27).

Além do uso do revestimento nanocerâmico sobre substratos de aço, seu uso também se faz presente sobre o zinco, no caso de aços galvanizados, e sobre o alumínio, em que a formação de uma camada uniforme de revestimento é prejudicada por existirem, seguidamente, partículas de segunda fase na microestrutura (12). Porém, a aderência é significativamente melhorada quando há a camada nanocerâmica entre o substrato e uma tinta acrílica por possibilitar uma melhor ancoragem da camada de tinta sobre o metal. Quando depositada sobre o magnésio, a camada formada é heterogênea e muito fina pois a solução de ácido hexafluorzircônico é muito agressiva para as ligas de magnésio, devido aos íons fluoreto (15).

Outra virtude dos revestimentos nanocerâmicos refere-se ao aspecto estético. Quando depositada sobre aço, a camada formada apresenta um visual amarelado, que pode adquirir tons azulados que podem ser associados a tempos maiores de imersão no banho e espessura maior da camada nanocerâmica formada (27). Isso não se observa em outros substratos, como alumínio e aço galvanizado, por exemplo. Para o aço galvanizado foi possível obter coloração ao se aplicar um posterior revestimento tanino após a imersão no banho de ácido hexafluorzircônico (28) como mostra a figura 5.

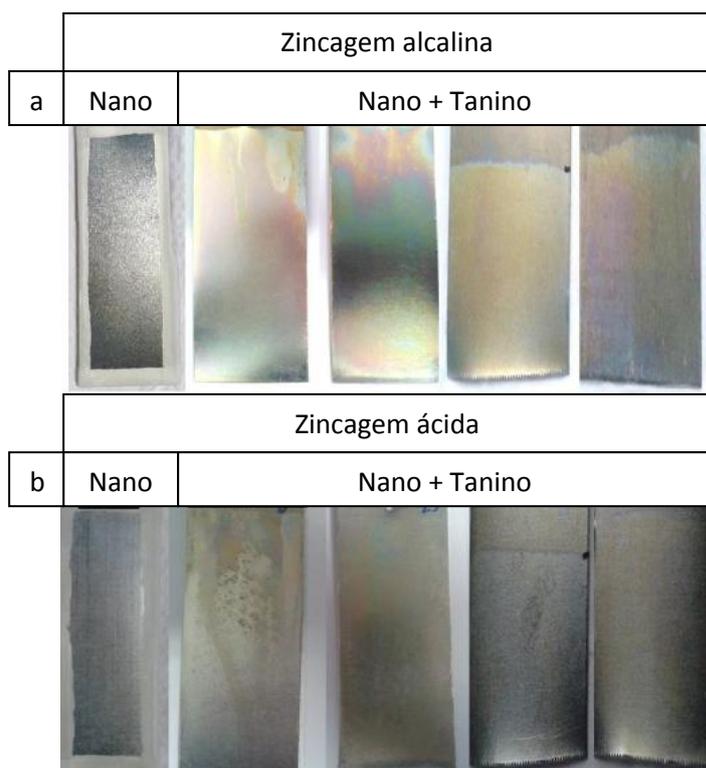


Figura 5 – Comparação da coloração de chapas de aço galvanizadas e com revestimento nanocerâmico, via: a) zincagem alcalina e b) zincagem ácida, sem e com posterior imersão em revestimento tanino (26).

Análises de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5% (em peso) para amostras de aço revestidas com nanocerâmico mostraram que o aumento no tempo de tratamento não se relaciona diretamente com a proteção da camada. Em outras palavras, a densidade de corrente de corrosão não diminui com o aumento do tempo de tratamento em solução de conversão (27). Para tempos de imersão na solução de conversão maiores que 120 s, apesar da camada de revestimento formada apresentar maior espessura, isso acabou sendo prejudicial para os ensaios de adesão entre substrato e tinta devido à fissuras que surgem na

camada formada (29). Para o ensaio de potencial de circuito aberto da figura 6, em que o substrato é colocado em contato com a solução de ácido hexafluorzircônio, verificou-se que a partir de 100 s de imersão no banho, a curva começa a atingir um “platô”, ou estado estacionário, que pode ser relacionado com a cobertura completa da superfície da camada protetora (21).

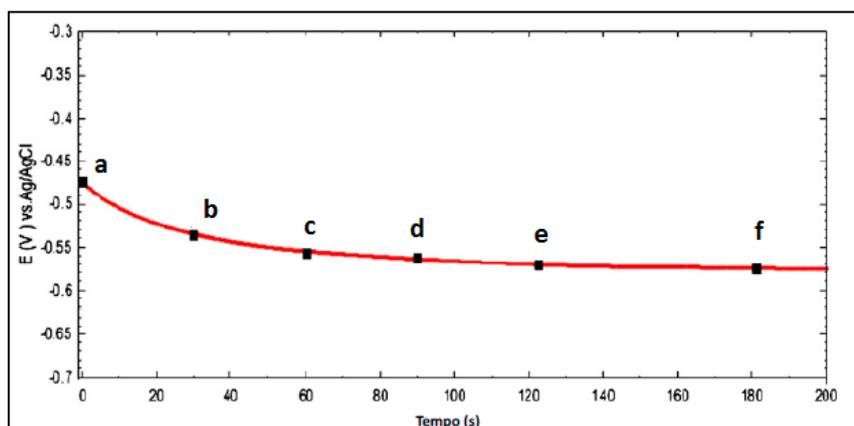


Figura 6 – Monitoramento do OCP de substrato metálico em imersão na solução de conversão em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%: a) 0 s, b) 30 s, c) 60 s, d) 90 s, e) 120 s, f) 180 s (21).

A qualidade da camada nanocerâmica pode sofrer influência da temperatura da solução de ácido hexafluorzircônio. Na figura 7 é possível verificar, através de EIE, o efeito de diferentes temperaturas na formação da camada de óxido de zircônio sobre o aço. Para 20 °C o arco apresentado foi maior quando comparado às outras temperaturas, indicando que nesta temperatura o revestimento foi mais protetivo (20). Em temperaturas mais altas os processos de conversão podem produzir camadas de conversão não uniformes, com fissuras, que propiciam a permeação do eletrólito no revestimento.

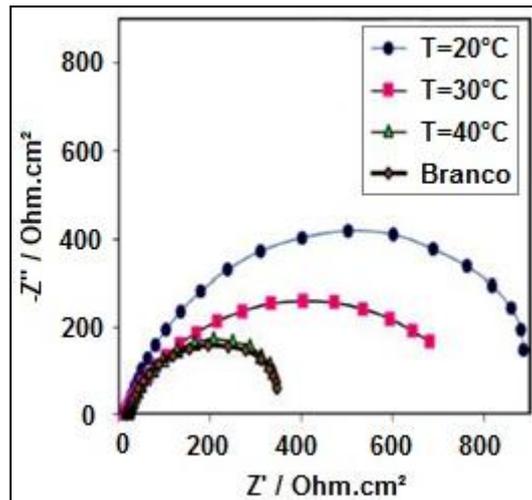


Figura 7 – Diagrama de Nyquist para um aço tratado em solução de ácido hexafluorzircônico por 90 s em diferentes temperaturas, imersos em solução de NaCl 0,6 M (20).

A concentração da solução de ácido hexafluorzircônico influencia na formação do filme. Um resultado mais satisfatório aparece em 4% v/v (20), quando comparado com soluções em 3% e 5% v/v, sendo todas alcalinizadas em pH 4,0 e imersas por 90 s no banho em uma temperatura de 25 °C. Conforme diagrama de Nyquist da figura 8, a concentração de 4% apresenta o maior arco visto no gráfico, indicando que ocorre uma melhor proteção anticorrosiva. Uma camada de conversão, formada principalmente de óxido de zircônio, age como uma barreira contra a penetração de íons do eletrólito, no caso uma solução 3,5% de NaCl, isolando o substrato do meio corrosivo e inibindo a difusão de oxigênio ou íons cloreto.

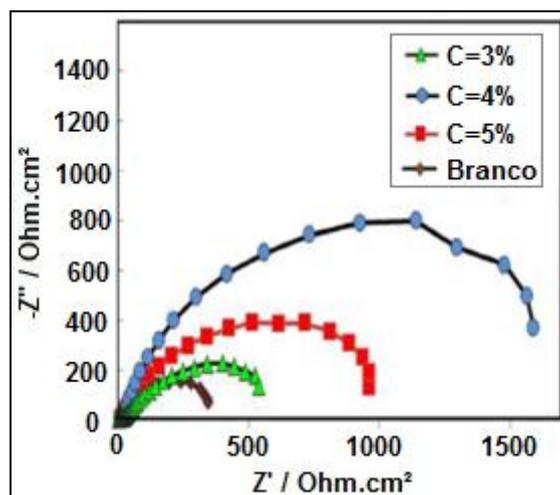


Figura 8 – Diagrama de Nyquist para um aço tratado em solução de ácido hexafluorzircônico com diferentes concentrações, imersos em solução de NaCl 3,5% por 90 s (20).

Outro fator importante refere-se ao estudo do pH da solução de conversão. A impedância do filme formado em soluções mais ácidas é menor do que a obtida quando usado pH mais alcalino. A ativação ácida da superfície, com ácido clorídrico por 30 s após o desengraxe, por exemplo, também apresenta medidas de impedâncias maiores em intervalos de tempos mais curtos, independente do pH da solução. Esta ativação ácida tem a função de atacar a superfície do metal iniciando imediatamente a reação de deposição da camada. A figura 9 mostra a influência do pH da solução de conversão e da ativação ácida pela análise de migração subcutânea após 100 h de exposição à nevoa salina (30).

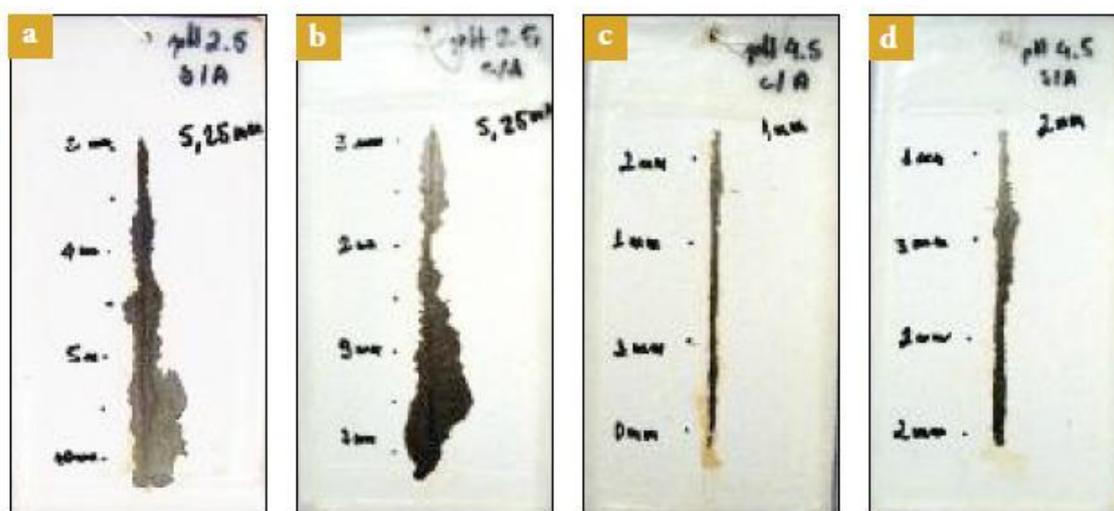


Figura 9 - Imagens após 100 horas de exposição à nevoa salina para amostras em solução de conversão com: a) pH 2,5 sem ativação; b) pH 2,5 com ativação; c) pH 4,5 com ativação; d) pH 4,5 sem ativação (30).

Para amostras com pH mais alcalinos, figuras 9c e 9d, os filmes obtidos aumentaram a aderência da tinta sobre o aço. A ativação ácida antes da conversão, embora não tão evidente como a variação de pH, também confere maior resistência ao filme formado, conforme figura 9c, que demonstra a maior aderência da tinta ao substrato apresentada pela amostra tratada com solução de pH mais alcalino e que sofreu ativação antes do tratamento.

A indústria tem tornado cada vez mais corriqueiro o uso do revestimento nanocerâmico nos seus processos, tecnologia essa desenvolvida e vendida por empresas como Henkel e Klintex (31, 32).

3.3. Polietilenoglicol

O polietilenoglicol, também conhecido por PEG, ou ainda pelo seu nome químico α -hidro- ω -hidroxi-poli(oxi-1,2-etanodiol), é um polímero de condensação, produzido por polimerização catalítica heterogênea, a partir de monômeros de óxido de etileno. É um polímero que possui uma ampla quantidade de utilidades, sendo a principal como plastificante. Algumas propriedades dele fazem seu uso bastante propício para produtos domésticos, pois não possui toxicidade, permitindo seu uso em pastas de dente, laxantes, lubrificantes e na indústria farmacêutica em geral. A densidade do polietilenoglicol é um pouco maior que da água, por volta de 1,1 a 1,2 g/cm³. Sua fórmula química é HOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)ⁿOCH₂CH₂OH, sendo n o número de grupos oxietileno.

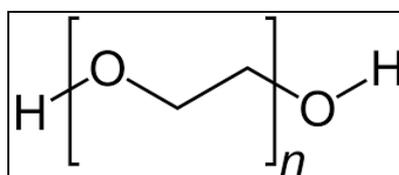


Figura 10 – Fórmula química do polietilenoglicol onde n representa o número de repetições do mero de etilenoglicol.

O PEG é encontrado em diferentes pesos moleculares, sendo possível encontrá-lo em forma de líquido transparente, quando o PEG é de baixo peso molecular, mas também de um sólido ceroso e esbranquiçado, para pesos moleculares mais altos. Normalmente a nomenclatura dada aos diferentes tipos de PEG é baseado na massa molecular média do polímero, como por exemplo PEG 1500, PEG 4000, PEG 6000, PEG 35000, etc. A massa molar dependerá do tipo de catalisador utilizado, bem como das condições de polimerização (33).

Outro fator que coopera pela sua vasta gama de uso é o fato dele ser solúvel em ambientes orgânicos polares como acetona, álcoois e em água (33), qualidade essa bastante rara na química. Por apresentar pares eletrônicos isolados no átomo de oxigênio, é possível ocorrer reações deste com o hidrogênio, formando pontes entre os dois átomos, acarretando que quando adicionado em água, ocorre a hidratação do polímero.

Estudos já foram realizados visando o uso do PEG como aditivo em vários processos. Alguns desses estudos consistiam em avaliar o efeito da adição deste polímero em soluções formadoras de camada protetora, onde foi possível obter satisfatórios resultados, como na

adição de PEG em revestimentos a base de silanos por exemplo (34). Os silanos são estudados e usados como alternativa ao uso da cromatização (38).

As camadas de silano, tal qual as camadas de conversão nanocerâmica, não são tão eficazes devido a espessura do filme ser muito pequena (35). Assim sendo foi estudada a adição de plastificantes na solução formadora dos filmes a base de silano, visando um aumento na espessura do filme formado através do aumento na viscosidade da solução precursora. Supõe-se também que adicionar um plastificante pode acarretar em melhorias na flexibilidade e na resistência mecânica do filme à abrasão. Além de PEG, outros polímeros como polimetacrilato de metila (PMMA) e epóxi já foram avaliados (36, 37, 38).

Segundo um dos estudos envolvendo PEG e o silano (BTSE (bis-trietoxisililetano)), os filmes híbridos formados sobre a superfície do substrato, no caso aço galvanizado, apresentaram menor rugosidade conforme a concentração de polietilenoglicol na composição do banho era maior. A adição do polímero apresentou um comportamento eletroquímico melhor em relação à resistência à corrosão do que aquele apresentado pelo filme formado sem a adição do PEG. A adição de PEG em diferentes tipos de silanos mostrou também um aumento na resistência mecânica a abrasão nessas amostras (39).

Em outro estudo com a solução de silano de TEOS (tetraetilortossilicato) foi analisada a interferência causada pela adição de PEG 35000 na formação da camada de silano, e observou-se que o acréscimo na viscosidade da solução resultou em uma camada mais uniforme e resistente aos efeitos da corrosão, podendo ser comparado ao comportamento de um aço inoxidável (34).

Todos estes estudos serviram de motivação para a utilização do PEG na solução de ácido hexafluorzircônico para obtenção da camada de conversão nanocerâmica de melhor qualidade no que se refere a proteção contra corrosão e adesão da pintura.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para realização dos ensaios o seguinte procedimento descrito a seguir foi realizado.

4.1. Preparação dos Corpos de Prova

Foram usadas chapas de aço SAE 1006 nas dimensões (100x50) mm e espessura 1mm, que foram fornecidos pela Panatlântica S.A.. A composição química nominal do aço SAE 1006 pode ser conferida na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do aço SAE 1006.

| SAE | C | Mn | P máx. | S máx. | Si | Ni máx. | Cr máx. | Mo máx. | Cu máx. | Al máx. |
|------|------|----------------|-----------|-----------|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1006 | 0,08 | 0,25 - 0,40 | 0,04 | 0,05 | 0,15 - 0,35 | 0,25 | 0,20 | 0,06 | 0,35 | 0,10 |

Todas as amostras foram lavadas em água corrente seguidas por um breve enxágue em água deionizada, visando deixar a superfície do aço livre de íons e posteriormente as amostras foram desengraxadas em solução desengraxante alcalina Parco Cleaner 2 – 4% por aproximadamente 10 min a uma temperatura de 80 a 90°C. Antes de serem imersas na solução de ácido hexafluorzircônio, uma nova lavagem, primeiro com água corrente e depois com água deionizada foi executada.

Para a imersão foi usado o processo conhecido por *dip coating*. Foi utilizado o equipamento Elevador de disco Marconi MA-765, apresentado na figura 11, que permite definir a velocidade com que a amostra é imersa e retirada da solução, assim como o tempo de imersão. Conforme é descrito na literatura, é de extrema importância para comparação dos resultados que o tempo de imersão no banho seja controlado (11, 13). A velocidade de imersão e retirada adotada foi a mesma, com valor de 420 mm/s, sendo que esse era o valor máximo aceito pelo equipamento, de maneira a tentar se evitar o máximo possível a deposição de camada enquanto o corpo de prova se movimenta pois essa camada poderia ser irregular devido ao transporte de material nesse momento da imersão. Já o tempo de imersão da peça na solução foi de 120 s. Na Tabela 2 é apresentado um resumo das informações acerca do revestimento via *dip coating*.



Figura 11 – Equipamento para revestimento dos corpos de prova por imersão *dip coating*

Tabela 2 – Resumo da etapa de revestimento pelo método *dip coating*

| Revestimento por imersão (<i>dip coating</i>) | |
|--|----------|
| velocidade de imersão | 420 mm/s |
| tempo de imersão | 120 s |
| velocidade de retirada | 420 mm/s |

Após a obtenção do revestimento a última etapa de preparação da amostra foi a secagem, realizada com o uso de estufa a uma temperatura de 140°C (temperatura já avaliada em outros trabalhos de pesquisa e baseado em experiência na indústria (40)). Cada chapa foi mantida na estufa por volta de 2 min. A tabela 3 mostra cada passo da preparação das amostras.

Tabela 3 – Resumo de cada etapa do revestimento das amostras

| | |
|-------------------|--|
| 1º estágio | lavagem em água corrente + lavagem água DI |
| 2º estágio | desengraxe alcalino Parco Cleaner 2 - 4% por 10 min de 80 a 90°C |
| 3º estágio | lavagem em água corrente + lavagem água DI |
| 4º estágio | imersão na solução ácida sem ou com PEG |
| 5º estágio | secagem em estufa por 2 min a 140°C |

Foram feitas amostras revestidas apenas pela camada nanocerâmica, ou seja, do ácido hexafluorzircônico sem adição de nenhum outro constituinte, e também amostras com adição do PEG na solução ácida, no caso o PEG 6000, em que o número refere-se a massa molecular média do polímero.

Após o 5º estágio as amostras estavam prontas para os ensaios posteriores, sendo que para alguns ensaios era requerido ainda que as amostras fossem pintadas. Neste caso foram utilizadas dois tipos de tintas orgânicas ao longo do trabalho, sendo uma tinta de cor branca de base nitrocelulósica e outra tinta transparente base acrílica. O diagrama da figura 12 mostra cada etapa de preparação das amostras.

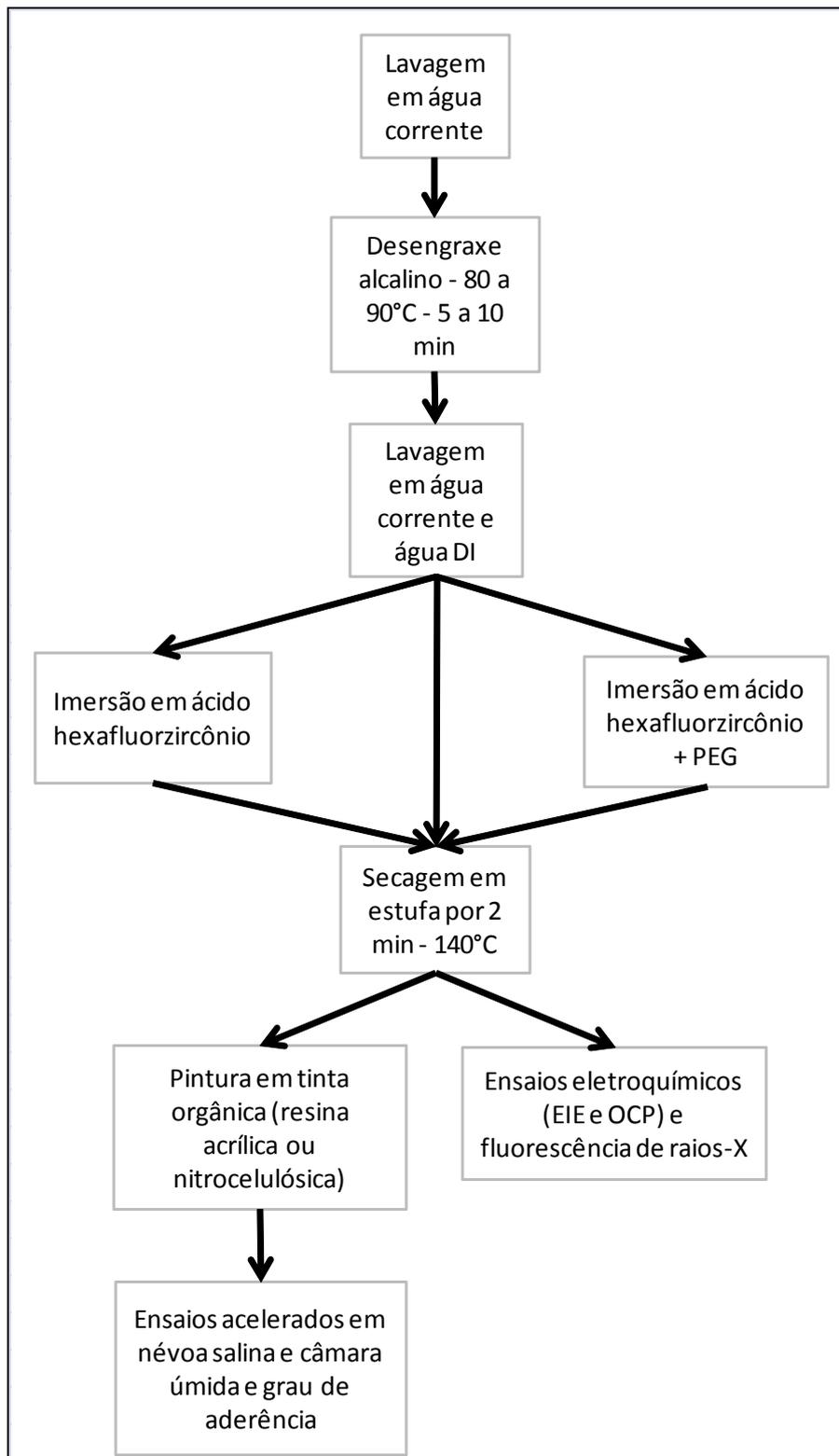


Figura 12 – Diagrama representativo das etapas do processo de preparação das amostras

4.1.1. Imersão na solução de ácido hexafluorzircônio

Todos corpos-de-prova a serem revestidos com a camada de conversão de ácido hexafluorzircônico, seja com ou sem a adição de PEG, foram imersos numa solução preparada por diluição. O ácido hexafluorzircônico usado para o revestimento provém de uma solução do ácido comercial 50%, marca Aldrich, mostrado na figura 13, que é posteriormente diluído a 4%.



Figura 13 – Solução de ácido hexafluorzircônico 50%.

Após a solução estar devidamente diluída e preparada para uso, ainda há a necessidade de ajustar o pH, e para isso foi usado um aparelho pHmetro visto na figura 14. Conforme foi discutido anteriormente, a formação da camada de conversão se faz mais eficiente em uma determinada faixa de pH, neste caso na faixa entre pH 3,5 a 4,0 e após preparada, a solução de ácido hexafluorzircônico se situa entre pH 2,5 a 3,0, sendo portanto necessário alcalinizar o banho. Para tornar a solução mais alcalina foi usada uma solução 3 mol/L de NaOH. Neste estudo foram utilizados os pH 3,5 e 4,0 com o propósito de verificar a sua influência na formação da barreira protetora.



Figura 14 – Aparelho medidor de pH

4.1.2. Imersão na solução de ácido hexafluorzircônico com adição de polietilenoglicol

Para as amostras em que a solução de ácido hexafluorzircônico continha PEG o preparo procedeu da mesma forma. A solução do ácido a 50% foi diluída a 4%, e o polímero PEG 6000, na forma de um pó branco bem fino, foi então adicionado na quantidade desejada e de forma a ser solubilizado da melhor maneira possível. Após o pH foi ajustado para 3,5 ou 4,0. Diferentes concentrações de PEG 6000 foram usadas durante o trabalho: 2,5, 5 e 10 g/L.



Figura 15 – Plastificante polietilenoglicol PEG 6000.

4.2. Realização dos Ensaios

A avaliação da qualidade dos revestimentos realizados foi feita por intermédio da realização de ensaios comparativos. Estes ensaios foram: fluorescência de raios-X, ensaio acelerado em névoa salina e câmara úmida, ensaio de aderência e medidas de potencial de corrosão e impedância eletroquímica. Todos eles foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR).

4.2.1. Ensaio de fluorescência de raios-X

O primeiro ensaio realizado consistia em verificar se a adição de PEG impediria a formação da camada nanocerâmica. Por meio de um aparelho portátil de fluorescência de raios-X Thermo Nixon XL3t (Thermo Scientific), apresentado na figura 16, foi determinada a quantidade de zircônio em amostras com a camada nanocerâmica contendo ou não o aditivo adicionado ao banho.



Figura 16 – Aparelho portátil de fluorescência de raios-X

4.2.2. Análise de viscosidade

A fim de verificar o quanto a inserção de polietilenoglicol altera a viscosidade do banho de ácido hexafluorzircônico, foi realizada uma análise da viscosidade por meio do viscosímetro tipo Ostwald (Cannon-Fenske) 70 (figura 17), em que o número corresponde a espessura do tubo capilar. O ensaio consiste em quantificar o tempo em que a solução leva para escoar por um tubo capilar. É de se esperar que quanto mais viscoso seja o banho, maior será esse tempo. Foi medido o tempo de uma solução branco contendo apenas o solvente, no caso água

deionizada, e o tempo da solução de ácido hexafluorzircônico, sem e com determinadas quantidades de polietilenoglicol: 2,5 , 5 e 10 g/L.

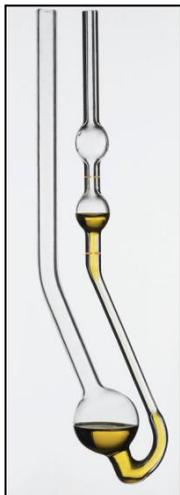


Figura 17 – Viscosímetro Ostwald Cannon-Fenske

4.2.3. Ensaio em névoa salina.

O objetivo do ensaio acelerado em névoa salina, conhecido também por *salt spray*, é simular o comportamento do material, revestido ou não, em um ambiente com alta concentração de sais, simulando uma atmosfera marinha em uma câmara de testes e analisar a forma de corrosão. Os corpos-de-prova são submetidos à corrosão acelerada, sendo pulverizada sobre elas uma névoa de solução salina de NaCl 5%. O procedimento foi realizado segundo as Normas NBR 8094 e ASTM B 117. As condições do ensaio podem ser conferidas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições de realização do ensaio acelerado de Névoa Salina conforme Normas NBR 8094 e ASTM B 117.

| Condições do Ensaio | |
|---|-------------------------------|
| Volume da Câmara | 1000 L |
| Temperatura | 35 ± 2°C |
| Concentração de NaCl | 50 ± 5 g/L |
| pH da solução | 6,5 - 7,2 |
| Pressão do ar | 0,7 - 1,4 kgf/cm ² |
| Volume condensado para 80 cm ² | 1,5 ± 0,5 mL/h |

O desempenho dos revestimentos em ambientes naturais não deve ser relacionado com os dados dos resultados em névoa salina, segundo a mesma norma. Entretanto, é possível fazer uma comparação de desempenho entre diversos materiais expostos na câmara, nas mesmas condições.

Para as amostras pintadas foi realizado, em cada corpo de prova, um risco em uma das faces para determinação posterior da chamada migração subcutânea, que indica o destacamento do revestimento, dado em milímetros, a partir desse pequeno corte após exposição dos corpos de prova na câmara de névoa salina. Esse destacamento é resultante da penetração da solução de NaCl na interface revestimento-substrato. Também é analisado o grau de enferrujamento, que avalia o grau de oxidação na superfície do aço pintado através da comparação com exemplos visuais, e sua classificação vai de F0 até F5, que seria o grau mínimo e máximo de enferrujamento, respectivamente. Outra avaliação que é feita refere-se ao empolamento (tamanho e densidade de bolhas), que utiliza padrões de referência fotográfica para avaliar o grau de formação de bolhas, onde o tamanho de bolhas é classificado de T0 até T5 e a densidade de D0 até D5. Cada um desses parâmetros também obedecem normas, como pode ser visto na Tabela 5:

Tabela 5 – Normas usadas nas avaliações de superfícies pintadas.

| Parâmetro | Norma |
|------------------------|--------------|
| Migração Subcutânea | NBR 8754 |
| Grau de Enferrujamento | NBR 5770/84 |
| Grau de Empolamento | NBR 5841/74 |

O equipamento utilizado, marca BASS, modelo USC, é apresentado na figura 18.



Figura 18 – Câmara de ensaio acelerado em Névoa Salina (LACOR).

4.2.4. Ensaio em câmara úmida

Outro ensaio acelerado bastante importante para avaliação da corrosão de um material é o ensaio em câmara úmida, que simula um ambiente rural e urbano de alta umidade. O procedimento foi realizado segundo as normas NBR 8095 e ISO 6270-2. As condições do ensaio estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições de realização do ensaio acelerado em câmara úmida conforme normas NBR 8095 e ISO 6270-2.

| Condições do Ensaio | |
|---------------------|----------------------------|
| Volume da Câmara | 300 L |
| Temperatura | $40 \pm 3^{\circ}\text{C}$ |
| Umidade Relativa | 100% |

O Equipamento usado foi o modelo UK-MP01/2005-S da BASS, conforme a figura 19. Assim como na Névoa Salina, também foram analisados o Tamanho e Densidade de Bolhas, o Grau de Enferrujamento e a Migração Subcutânea, onde todos eles obedecem as mesmas Normas usadas no Ensaio acelerado em Névoa Salina, com exceção da análise de migração subcutânea em que por norma só é usada no ensaio de névoa salina, porém pode ser avaliado em ensaios de câmara úmida para fins científicos.



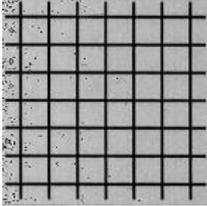
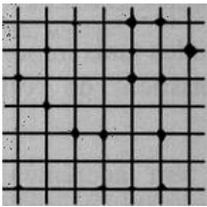
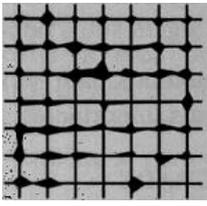
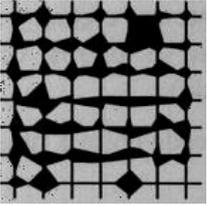
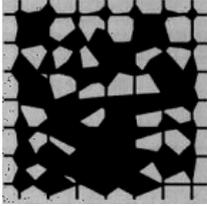
Figura 19 – Equipamento de ensaio acelerado em Câmara Úmida (LACOR).

4.2.5. Análise do grau de aderência

O ensaio consiste em avaliar a aderência da tinta sobre a superfície do metal, assim como as camadas entre si. A superfície pintada é submetida a vários cortes de forma a criar um formato de grade. O espaçamento entre cada linha é estabelecido conforme Norma, NBR 11003. Após feitos os cortes, é friccionada uma fita do tipo filamentosa 3M Scotch e avaliado o quanto de tinta é destacada do substrato após a remoção da fita.

Através de análise visual, compara-se o resultado com a tabela de classificação dos resultados oferecida pela norma, conforme pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 – Grau de aderência ilustrado conforme norma NBR 11003/90

| Código | Figura |
|---|--|
| GR0 - nenhuma área da película destacada |  |
| GR1 - área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada |  |
| GR2 - área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada |  |
| GR3 - área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada |  |
| GR4 - área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada |  |

4.2.6. Ensaios Eletroquímicos

Foram realizados os ensaios de medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em amostras dos diferentes tipos de revestimento nanocerâmicos (sem e com determinadas concentrações de PEG) e das amostras sem revestimento algum (branco) sendo todas elas analisadas sem pintura. O ensaio de Impedância é a análise da resposta de um sistema quando aplicado sobre ele uma perturbação de pequena amplitude, seja ela em corrente ou em potencial, normalmente sendo usada a perturbação em potencial (ΔE) e medindo a variação em corrente (Δi) já que as perturbações em potencial são mais rápidas. O valor do potencial de corrosão irá depender da natureza dos processos catódicos e anódicos envolvidos e das atividades das espécies envolvidas.

Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é necessário realizar a medida direta deste potencial em relação a um eletrodo de referência e essa medida é o chamado OCP. As medidas de OCP em função do tempo são fundamentais quando se quer estudar o comportamento do metal através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, pois a perturbação aplicada ao eletrodo ocorre em torno do OCP.

Para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e OCP usou-se o potenciostato Autolab PGSTAT 302, como mostra a figura 20, juntamente com um computador contendo os softwares FRA para os ensaios de EIE e GPES para os ensaios de OCP. Os corpos de prova, sem pintura, ficaram em contato com uma solução eletrolítica de NaCl 0,1 M e utilizou-se um contra-eletrodo de platina com um eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata).

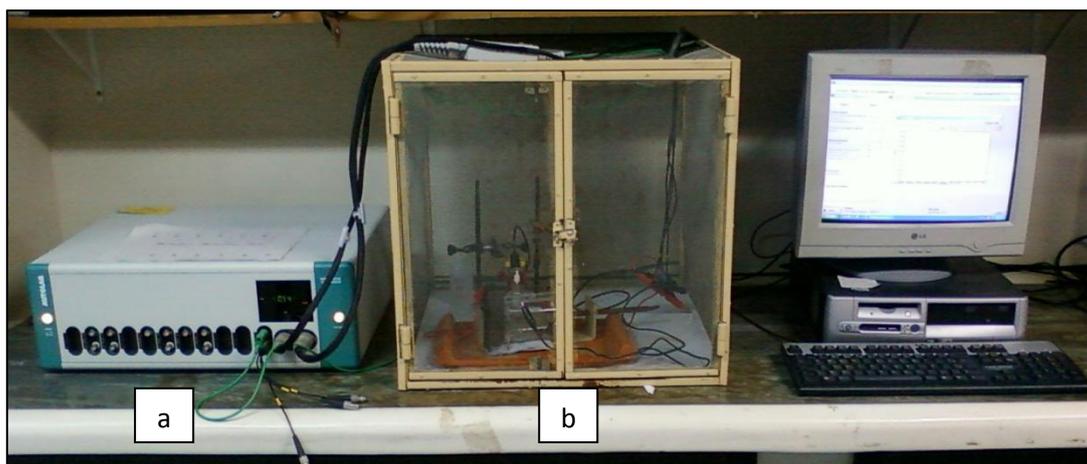


Figura 20 – Esquema da aparelhagem usada para os ensaios eletroquímicos de impedância (EIE) e potencial de circuito aberto (OCP): a) Potenciostato; b) Gaiola de Faraday.

O momento inicial do ensaio era considerado quando uma amostra foi colocada em contato com a solução de NaCl, e eram então registrados o OCP e a impedância para diferentes tempos de imersão. As medidas de EIE foram feitas com 10 mV de perturbação, varrendo frequências de 100 KHz até 10 Hz.

5. DISCUSSÕES DE RESULTADOS

5.1. Ensaio de fluorescência de raios-x

Foram medidos diferentes pontos na superfície das amostras revestidas com a camada nanocerâmica contendo ou não o plastificante polietilenoglicol a fim de verificar se a inserção do polímero na solução impediria a formação da barreira protetora. A quantidade do elemento zircônio seria o indicativo se a adição de PEG 6000 atrapalharia a formação da camada nanocerâmica.

A figura 21 apresenta o aspecto visual dos corpos de prova quando eles são revestidos somente com a solução contendo ácido hexafluorzircônio (a) e com a solução contendo o ácido com adição de polietilenoglicol (b).

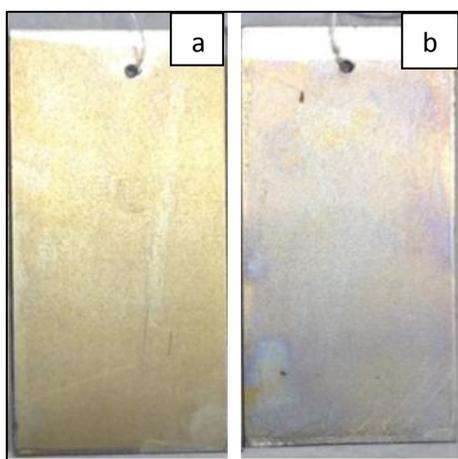


Figura 21 – Diferença no aspecto visual dos corpos de provas revestidos na solução de ácido hexafluorzircônio formadora da camada de conversão nanocerâmica: a) sem adição de PEG 6000; b) com adição de PEG 6000 10g/L.

É possível perceber que a amostra contendo polietilenoglicol perdeu a característica amarelada típica das amostras revestidas com a camada nanocerâmica e apresentou manchas azuladas ao longo da superfície. Estas manchas não são indicativo de perda de qualidade de barreira, mas podem sim ser regiões onde houve um depósito maior na formação da camada protetora. Conforme descrito na literatura (27), a camada nanocerâmica tende a apresentar um brilho amarelado, que pode mudar para tons azulados que estariam associados a camadas mais espessas de revestimento formado, obtidas em tempos maiores de tratamento. Portanto

a inserção de PEG pode ter proporcionado a formação de camadas mais espessas em tempos mais curtos de tratamento.

Ao realizar o ensaio de fluorescência de raios-x com o aparelho Thermo Nixon XL3t, avaliando-se em média dez diferentes pontos sobre a superfície de cada amostra, pode-se comprovar que a inserção do plastificante PEG 6000 não prejudicou a formação da camada nanocerâmica, pois a quantidade de zircônio indicada no medidor apresentou o mesmo percentual das amostras que não continham o polímero, conforme exibido na tabela 8.

Tabela 8 – Resultado das análises por fluorescência de raios-X de percentual de zircônio das diferentes amostras.

| | Amostras | | | |
|-------------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Percentual de Zr | Branco | Nanocerâmico | Nanocerâmico + PEG 6000 5 g/L | Nanocerâmico + PEG 6000 10 g/L |
| | Zero | 0,018 - 0,022% | 0,018 - 0,022% | 0,018 - 0,022% |

5.2. Análise de viscosidade

Foi quantificado o tempo que diferentes soluções levaram para escoar por um tubo capilar do viscosímetro tipo Ostwald 70. A partir dos tempos obtidos foi possível determinar o valor de viscosidade relativa de cada solução, através da razão entre o tempo gasto para escoar toda a solução pelo capilar e o tempo que a solução branco leva para escoar esse mesmo tubo capilar. A tabela 9 apresenta os valores obtidos na análise para as soluções branco (contendo somente o solvente), soluções de ácido hexafluorzircônico, sem e com determinadas quantidades de PEG.

Tabela 9 – Resultado de viscosidade das diferentes soluções, obtidas através do viscosímetro Ostwald 70.

| Análise de viscosidade | | |
|--------------------------------|------------------|-----------------------------|
| | Tempo (s) | Viscosidade Relativa |
| Água | 137 | 1 |
| Ácido HexaFZr 4% | 157 | 1,14 |
| Ácido HexaFZr 4% + PEG 2,5 g/L | 161 | 1,17 |
| Ácido HexaFZr 4% + PEG 5,0 g/L | 166 | 1,21 |
| Ácido HexaFZr 4% + PEG 10 g/L | 176 | 1,28 |

É possível verificar que, como era esperado, conforme mais PEG é adicionado na solução de ácido hexafluorzircônico, os valores de viscosidade aumentam. A adição de PEG ao banho tem como objetivo proporcionar uma melhor qualidade de barreira protetora sobre o aço quando revestido pela camada nanocerâmica, e o mecanismo possível pra isso é através do controle da viscosidade da solução, propiciando melhor deposição da camada formada sobre o substrato. Como a camada é formada por conversão, uma maior viscosidade interfere na mobilidade dos íons propiciando um melhor controle da chegada dos íons à superfície do metal.

5.3. Ensaio acelerado em névoa salina e análise de migração subcutânea

O primeiro ensaio acelerado em névoa salina foi realizado em corpos de prova pintados com tinta branca de resina nitrocelulósica. Cada amostra foi repetida no mínimo três vezes (para obter uma média dos resultados e descartar resultados com comportamento fora do padrão) e alcalinizadas, de um pH inicial da solução de ácido hexafluorzircônico por volta de 2,5, para pH próximo a 4,0 para melhor comparação dos resultados, sendo uma amostra pré-tratada com a solução de ácido hexafluorzircônico (nomeada como “Nano”), uma amostra pré-tratada com a solução de ácido com adição de PEG na concentração de 5 g/L (nomeada como “Nano + PEG 5 g/L), e a última amostra sem pré-tratamento algum (chamada amostra branco). Após 168 h na câmara de névoa salina, os corpos de prova foram retirados. Diariamente eram realizadas as observações para avaliar o grau de corrosão conforme a norma estabelecida. A

Tabela 10 apresenta o resultado médio do grau de enferrujamento e empolamento, assim como da espessura média de tinta para as amostras usadas no experimento. Para obter a espessura média de tinta, tanto neste primeiro ensaio como nos seguintes, foi usado um aparelho específico para medidas de camadas após verificação em diversos pontos da superfície do corpo de prova.

Tabela 10 – Resultados dos graus de enferrujamento (F0 – grau mínimo; F5 – grau máximo) e empolamento (T0 e D0 – grau mínimo; T5 e D5 – grau máximo) no ensaio acelerado de névoa salina por 168 h.

| Névoa Salina | | | | | | | | | | | |
|------------------|----------------------|------------------------|------|------|-------|-------|-------------|----------|----------|----------|----------|
| Amostra | Espessura média (µm) | Grau de enferrujamento | | | | | Empolamento | | | | |
| | | 24 h | 48 h | 72 h | 144 h | 168 h | 24 h | 48 h | 72 h | 144 h | 168 h |
| Nano | 55,9 | F0 | F0 | F0 | F0 | F0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 |
| Nano + PEG 5 g/L | 57,1 | F0 | F0 | F0 | F0 | F0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 |
| Branco | 59,8 | F0 | F0 | F0 | F0 | F0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 |

Os resultados obtidos para a análise de grau de enferrujamento e empolamento para as amostras pintadas com tinta base nitrocelulose apenas supõe que a presença do polietilenoglicol não prejudicou o sistema substrato + pré-tratamento + tinta orgânica, já que nas três diferentes amostras o resultado além de ser igual, não apresentou avanço ao longo do tempo, ou seja, a classificação não passou de F0, D0 e T0. A principal causa disso, além do tempo de ensaio não ter sido suficientemente longo, deve-se ao fato de que a espessura média da camada de tinta ficou muito elevada. Camadas de tinta muito espessas, como é fácil supor, irão oferecer uma alta proteção ao substrato, porém são pouco resistentes a ação mecânica. Isso fica mais evidente após os testes de aderência e migração subcutânea, quando para corpos de provas pintados com a mesma tinta e com o mesmo pré-tratamento foi possível verificar diferenças nos resultados.

Na análise de migração subcutânea, cujos valores médios em milímetros (mm) do quanto a corrosão se infiltrou no corpo de prova colocado na câmara de névoa salina estão apresentados na tabela 11, foi possível obter um resultado satisfatório para as amostras

contendo PEG 6000, visto que o valor obtido nessa amostra foi menor do que aquela obtida nas amostras que não continham o polímero. Assim sendo, a quantidade de tinta destacada do substrato foi menor na amostra pré-tratada com a solução de ácido hexafluorzircônico contendo PEG, podendo-se então dizer que a presença de PEG no revestimento promoveu melhor aderência da camada de tinta. A figura 16 mostra os corpos de prova após teste de migração subcutânea.

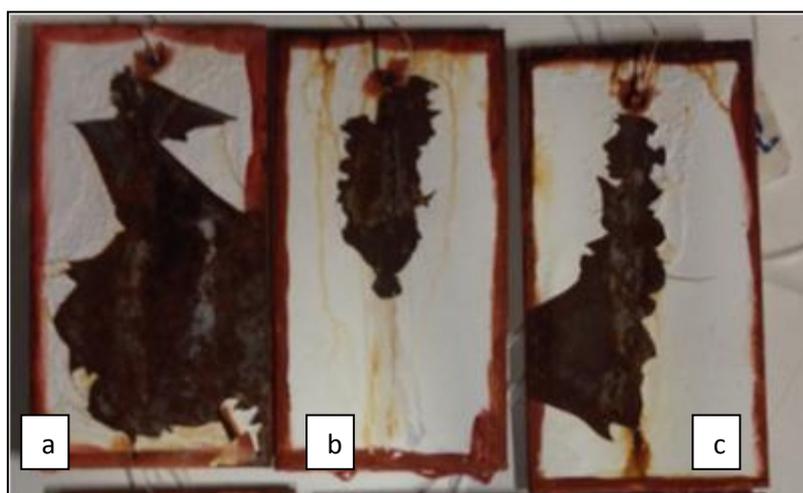


Figura 22 – Corpos de prova após análise de migração subcutânea: a) amostra branco; b) amostra pré-tratada com ácido hexafluorzircônico com adição de PEG; c) amostra pré-tratada com ácido hexafluorzircônico.

Tabela 11 – Resultados da análise de migração subcutânea para amostras branco e da camada nanocerâmica sem e com adição de PEG.

| Migração subcutânea | | |
|----------------------------|--|----------------------|
| Amostra | Média da quantidade de tinta destacada (mm) | Desvio Padrão |
| Branco | 36 | 7,91 |
| Nano | 23 | 9,44 |
| Nano + PEG 5 g/L | 14 | 2,01 |

Utilizando tinta transparente à base de resina acrílica, menos viscosa que a tinta branca à base de resina nitrocelulósica anteriormente usada, foi possível verificar a evolução da corrosão ao longo do tempo, já que a espessura de camada de tinta era menor, permitindo a propagação da corrosão com mais rapidez. Além disso a corrosão formada na superfície do

aço foi facilmente percebida devido ao fato da tinta ser transparente. Novamente para cada amostra foram feitas repetições, normalmente triplicata, e obtido uma média dos resultados, e a avaliação do grau de corrosão foi feita diariamente. Foram comparadas diferentes concentrações de PEG (2,5 e 5,0 g/L) e também a influência do pH no resultado, onde foram testadas amostras com pH 4,0 e pH 3,5. O ensaio durou 96 h e não foi possível avaliar o grau de empolamento e de aderência devido a dificuldade de visualização na tinta transparente. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 12.

Tabela 12 – Resultados do grau de enferrujamento (F0 – grau mínimo; F5 – grau máximo) para diferentes concentrações de PEG 6000 e pH.

| Névoa Salina | | | | |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Amostra | Grau de enferrujamento | | | |
| | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h |
| Nano - pH 3,5 | F0 | F1 | F2 | F3 |
| Nano - pH 4,0 | F0 | F0 | F3 | F3 |
| Nano + PEG 2,5 g/L - pH 3,5 | F1 | F1 | F1 | F3 |
| Nano + PEG 2,5 g/L - pH 4,0 | F0 | F3 | F4 | F4 |
| Nano + PEG 5,0 g/L - pH 3,5 | F1 | F3 | F3 | F4 |
| Nano + PEG 5,0 g/L - pH 4,0 | F1 | F1 | F1 | F3 |
| Branco | F0 | F1 | F1 | F3 |

No geral, as amostras que continham PEG apresentaram enferrujamento mais precocemente quando comparadas às amostras sem o polímero, mas ao término das 96 h todas as amostras possuíam grau de enferrujamento igual ou muito próximo, não sendo portanto possível afirmar que a adição de PEG 6000 prejudicou a vida útil do aço quando exposto a um ambiente salino por um período de tempo de 96 h.

5.4. Ensaio acelerado em câmara úmida

Para o ensaio acelerado na câmara úmida, o primeiro teste seguiu tal qual o primeiro ensaio feito para os corpos de prova colocados na câmara de névoa salina, com pH ajustado para 4,0 na solução de ácido hexafluorzircônico e na solução do ácido contendo PEG 6000 5 g/L. Por 168 h as amostras foram avaliadas diariamente quanto ao grau de enferrujamento e empolamento e a tinta usada na pintura era a base de resina nitrocelulósica cor branca. Assim como no ensaio em névoa salina, devido à alta espessura da camada de tinta, foi apenas possível concluir que a presença de PEG não prejudica a qualidade de barreira protetora e nem favorece ao início de corrosão para o período de tempo testado, já que não se percebeu qualquer indício de corrosão nas amostras ensaiadas, conforme mostram os resultados apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Resultados dos graus de enferrujamento (F0 – grau mínimo; F5 – grau máximo) e empolamento (T0 e D0 – grau mínimo; T5 e D5 – grau máximo) no ensaio acelerado de câmara úmida por 168 h.

| Câmara Úmida | | | | | |
|-------------------|-----------------------------------|------------------------|-------|-------------|-------|
| Amostra | Espessura média (μm) | Grau de enferrujamento | | Empolamento | |
| | | 24 h | 168 h | 24 h | 168 h |
| Nano | 56 | F0 | F0 | T0 D0 | T0 D0 |
| Nano + PEG 5g / L | 57 | F0 | F0 | T0 D0 | T0 D0 |
| Branco | 60 | F0 | F0 | T0 D0 | T0 D0 |

Um ensaio seguinte foi realizado visando obter mais informações do comportamento das diferentes amostras em ambiente úmido, e para isso a tinta branca à base de resina nitrocelulósica usada no primeiro ensaio foi levemente diluída para resultar em espessuras de camada de tinta menores e o tempo de duração do ensaio foi maior, 360 h. Os resultados são mostrados na tabela 14.

Tabela 14 – Resultados dos graus de enferrujamento (F0 – grau mínimo; F5 – grau máximo) e empolamento (T0 e D0 – grau mínimo; T5 e D5 – grau máximo) no ensaio acelerado de câmara úmida por 360 h.

| Câmara Úmida | | | | | | | | | |
|-----------------------------|----------------------|------------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Amostra | Espessura média (µm) | Grau de enferrujamento | | Empolamento | | | | | |
| | | 24 h | 360 h | 24 h | 192 h | 288 h | 312 h | 336 h | 360 h |
| Nano - pH 3,5 | 34 | F0 | F0 | T0 D0 | T0 D0 | T2 D2 | T2 D2 | T2 D2 | T2 D2 |
| Nano - pH 4,0 | 39 | F0 | F0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 | T0 D0 |
| Nano + PEG 2,5 g/L - pH 3,5 | 38 | F0 | F0 | T0 D0 | T2 D3 | T3 D4 | T3 D4 | T3 D4 | T3 D4 |
| Nano + PEG 2,5 g/L - pH 4,0 | 37 | F0 | F0 | T0 D0 | T0 D0 | T2 D2 | T2 D2 | T2 D2 | T2 D2 |
| Nano + PEG 5,0 g/L - pH 3,5 | 42 | F0 | F0 | T0 D0 | T2 D4 |
| Nano + PEG 5,0 g/L - pH 4,0 | 45 | F0 | F0 | T0 D0 | T2 D4 | T2 D4 | T2 D4 | T2 D4 | T3 D4 |
| Branco | 44 | F0 | F0 | T0 D0 | T2 D4 | T3 D4 | T3 D4 | T3 D4 | T3 D4 |

Quanto ao grau de enferrujamento mais uma vez não houve início de corrosão em qualquer uma das amostras testadas, mesmo após 360 h de ensaio. Todas as amostras apresentaram grau de enferrujamento na classificação F0. Para o grau de empolamento foi possível verificar que a amostra sem PEG adicionado e alcalinizada até pH 4,0 mesmo após 360 h ainda mantinham sua superfície livre de bolhas. A amostra contendo 2,5 g/L de PEG 6000 em pH 4,0 também apresentou um resultado satisfatório até 192 h, apresentando bolhas somente após 288 h de ensaio, com menor densidade e tamanho, tal como os corpos de prova que não continham o polímero. Apesar de o ensaio de câmara úmida indicar que a adição de PEG não oferece mais resistência a corrosão para o aço, não se pode dizer que o desempenho da camada protetora contendo o polímero inviabilize o seu uso, já que ainda apresentou bons resultados.

5.5. Análise do grau de aderência

O ensaio de aderência foi realizado nos corpos de prova utilizados no ensaio de câmara úmida, pintados com a tinta de resina nitrocelulósica cor branca diluída com o uso de solvente, todos alcalinizados em pH 3,5 ou 4,0. Os resultados obtidos mostram que nas concentrações menores de PEG 6000 a ligação entre o pré-tratamento e a tinta apresenta resultados semelhantes ou até melhores que para amostras sem PEG. Para concentrações de 5,0 g/L do polímero em pH 3,5 o desempenho não foi tão satisfatório, pois cerca de 65% do revestimento foi removido.

Tabela 15 – Resultados do grau de aderência.

| Amostra | Espessura média (μm) | Grau de Aderência |
|------------------------------|---|--------------------------|
| Nano - pH 3,5 | 34 | GR3 |
| Nano - pH 4,0 | 39 | GR3 |
| Nano + PEG 2,5 g/L pH 3,5 | 38 | GR3 |
| Nano + PEG 2,5 g/L pH 4,0 | 37 | GR1 |
| Nano + PEG 5,0 g/L pH 3,5 | 42 | GR4 |
| Nano + PEG 5,0 g/L pH 4,0 | 45 | GR3 |
| Branco | 44 | GR4 |

Conforme mostra a tabela 15, para o grau de aderência o resultado apresentou um resultado satisfatório para corpos de prova pré-tratados com a solução de ácido hexafluorzircônio contendo PEG, principalmente em concentrações mais baixas do polímero. Assim sendo, a quantidade de tinta destacada, a fim de se testar o grau de aderência, foi menor nas amostras contendo PEG em determinadas concentrações e alcalinidade, mais especificadamente para 2,5 g/L e pH 4,0. Os resultados podem ser visualizados na figura 23.

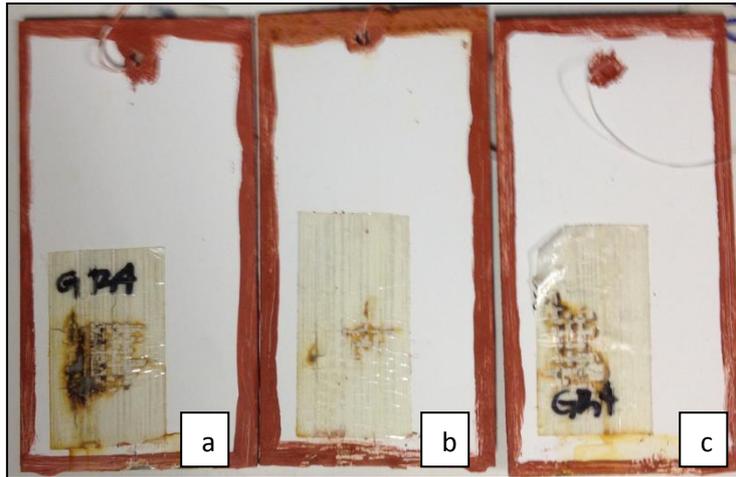


Figura 23 – Ensaio de aderência para amostras: a) branco; b) pré-tratadas com solução de ácido hexafluorzircônico com PEG 6000 2,5 g/L e pH 4,0; c) pré-tratadas com solução de ácido hexafluorzircônio pH 4,0.

5.6. Ensaio eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos, foram realizados as análises de potencial de circuito aberto (OCP) e de impedância (EIE) em corpos de prova que passaram pelo pré-tratamento, sem pintura. Estes ensaios mostram por meio de gráficos o comportamento da barreira protetora ao estar em contato com uma solução 0,1 M de NaCl.

5.6.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A medida de OCP foi registrada como uma função de tempo em solução de NaCl 0,1M a fim de avaliar as propriedades de barreira dos diferentes pré-tratamentos no aço. O OCP foi registrado para um tempo de imersão de 3600 s, com medições a cada 10 s. Todas as soluções usadas nos pré-tratamentos foram alcalinizadas para pH 4,0. A Figura 24 apresenta o resultado obtido.

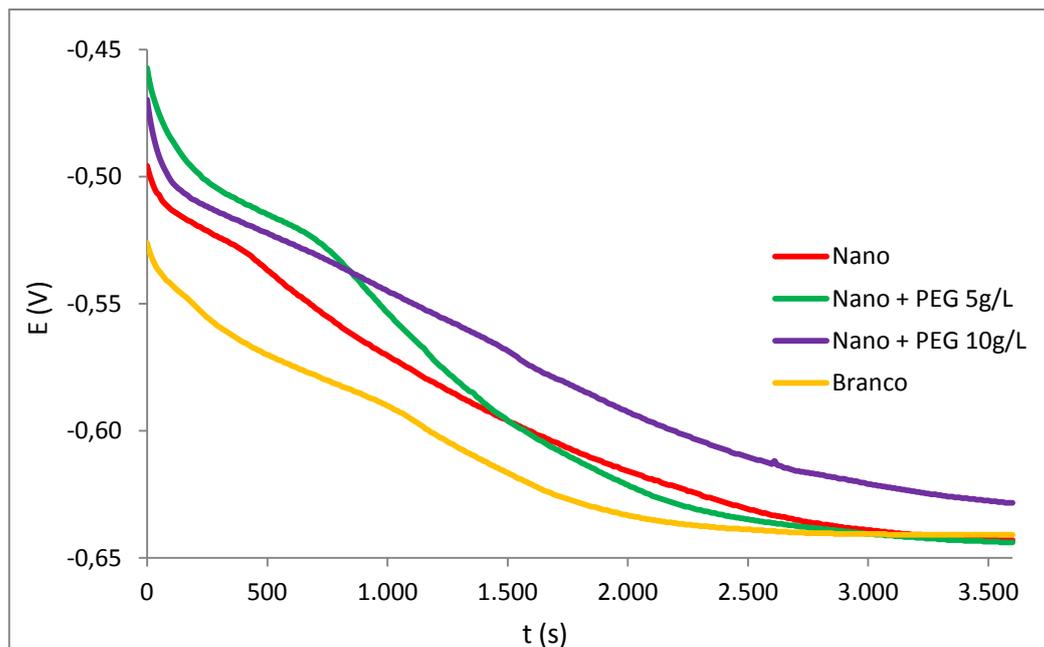


Figura 24 – Gráfico do OCP para as amostras sem pré-tratamento e pré-tratadas com a solução de ácido hexafluorzircônico sem e com PEG 6000 5 g/L e 10 g/L em solução de NaCl 0,1 M.

De acordo com a Figura 24, é possível perceber que a adição de PEG tornou o potencial mais nobre quando comparado a amostra sem a adição do plastificante e da amostra branco, sendo que para a amostra branco o potencial é o mais ativo entre todos e alcança um platô, ou em outras palavras um valor de potencial constante num tempo menor devido a oxidação no substrato, o que era esperado já que não há pré-tratamento, deixando o aço completamente desprotegido contra a ação corrosiva.

A partir do momento que o ensaio começa e o corpo de prova entra em contato com a solução de NaCl 0,1 M as amostras com inserção de PEG 6000 apresentam um discreto platô nos primeiros 500 s, o que pode ser associado a formação de uma camada de óxido e uma posterior perda desta camada quando o potencial volta a cair. Ao término de uma hora de ensaio o potencial para a amostra branco, e as amostras com a camada nanocerâmica sem e com PEG 5 g/L se encontram num mesmo valor, o que pode ser explicado com uma perda total da camada protetora. Para a amostra com concentração mais alta (10 g/L) o gráfico leva a crer que ainda existe proteção ao substrato visto que o potencial ainda decai, indicando assim que é possível oferecer proteção para o aço por mais tempo do que a camada nanocerâmica sem adição de PEG normalmente ofereceria.

Trabalhos na literatura (27, 28, 29) concordam que a camada nanocerâmica, por ser um revestimento de espessura muito baixa, podem apresentar regiões no substrato onde o revestimento não se forma. Isso deve ser sanado com uma boa sistemática no procedimento de deposição e a adição de um plastificante pode ter sido de grande valia para suprir esse defeito existente na camada nanocerâmica.

5.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios realizados foram para os tempos de imersão em NaCl 0,1 M de 1, 2 e 24 h. A primeira análise consistia em comparar a influência do pH no comportamento da barreira protetora. Foram feitos pré-tratamentos na solução de ácido hexafluorzircônico sem e com adição de PEG 2,5 g/L em dois diferentes valores de pH (3,5 e 4,0) além da amostra sem pré-tratamento algum (branco). As figuras 25, 26 e 27 apresentam o diagrama de Nyquist seguido pelos diagramas de Bode.

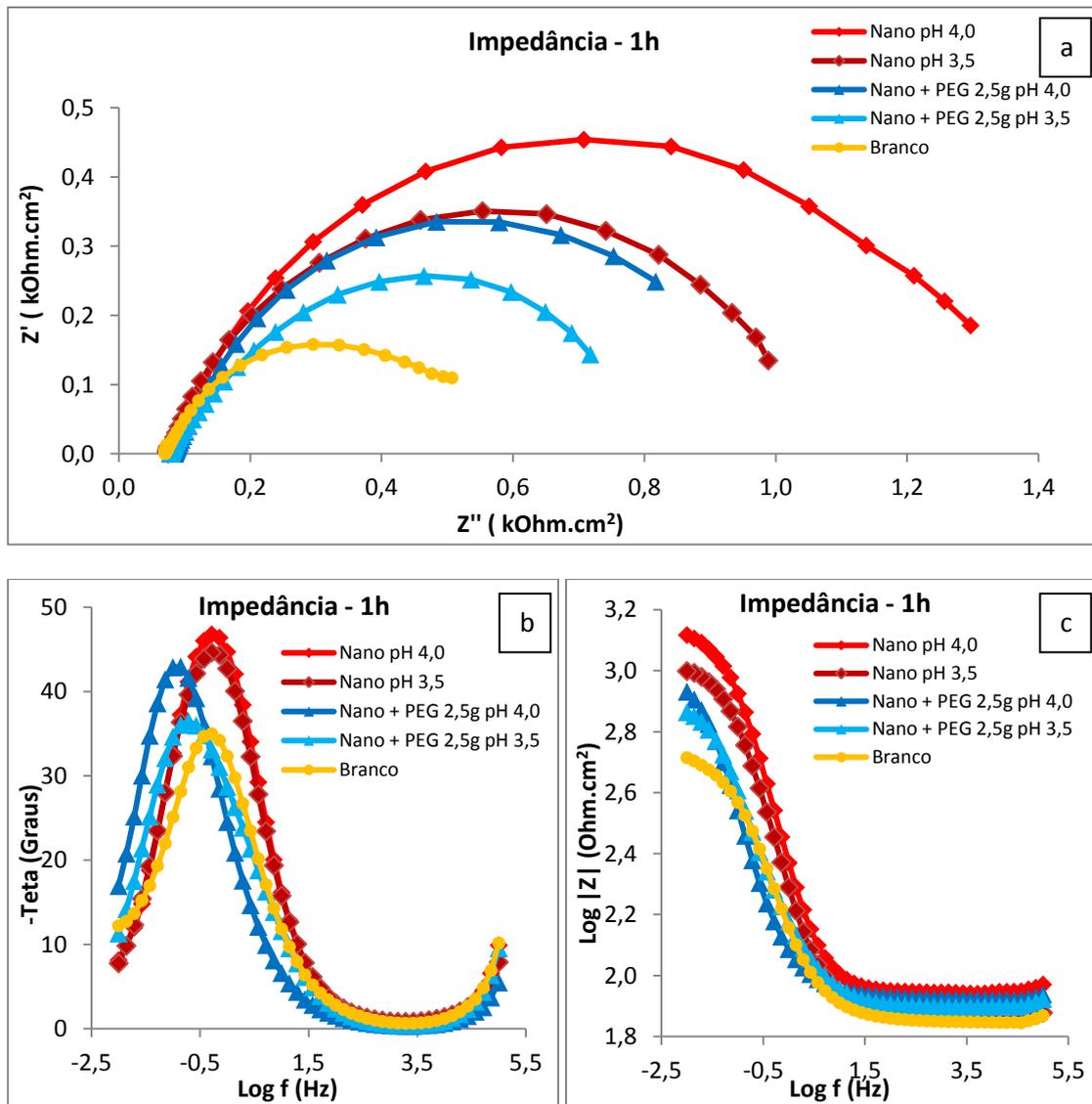


Figura 25 – Diagramas de: a) Nyquist; b,c) Bode para 1 h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 em diferentes valores de pH.

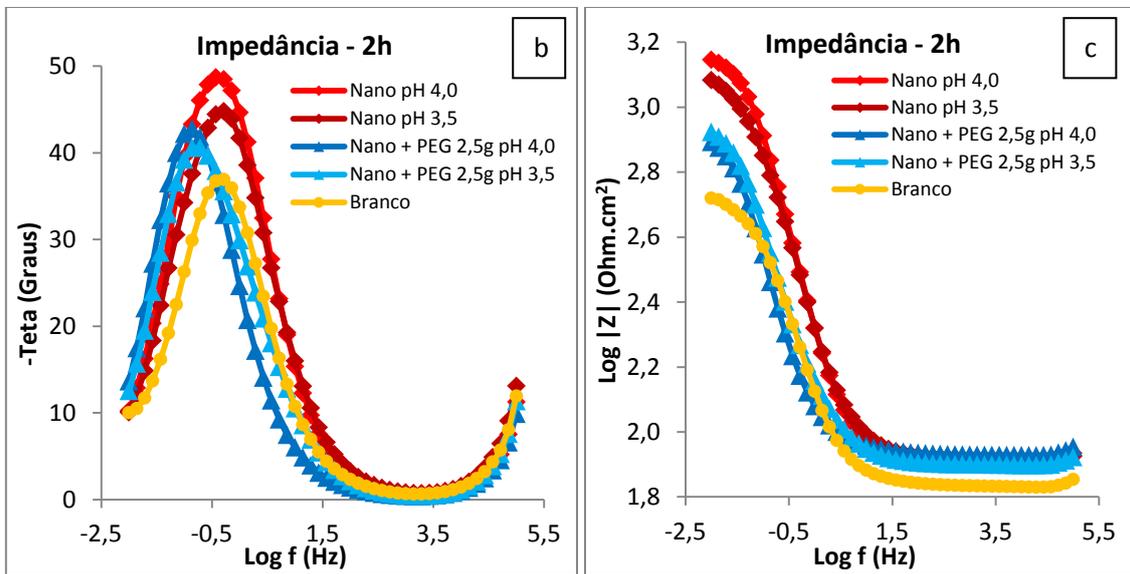
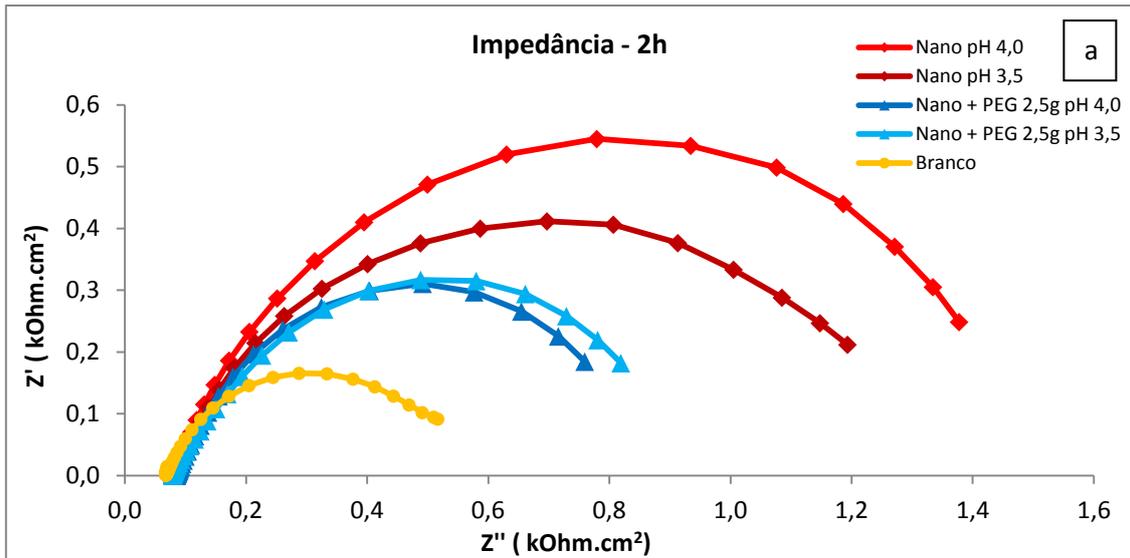


Figura 26 – Diagramas de: a) Nyquist; b,c) Bode para 2 h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 em diferentes valores de pH.

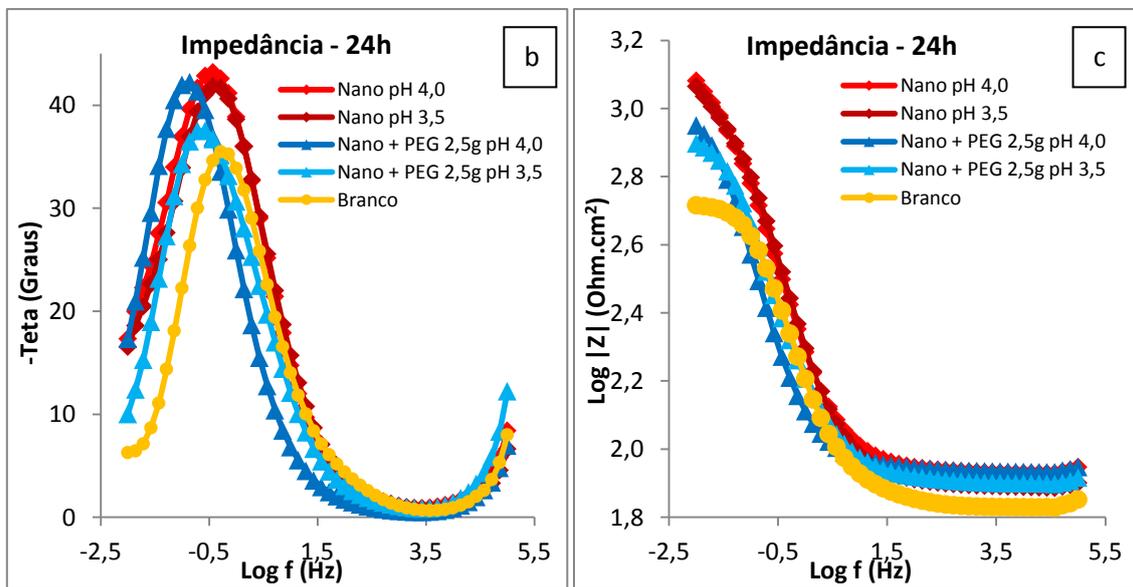
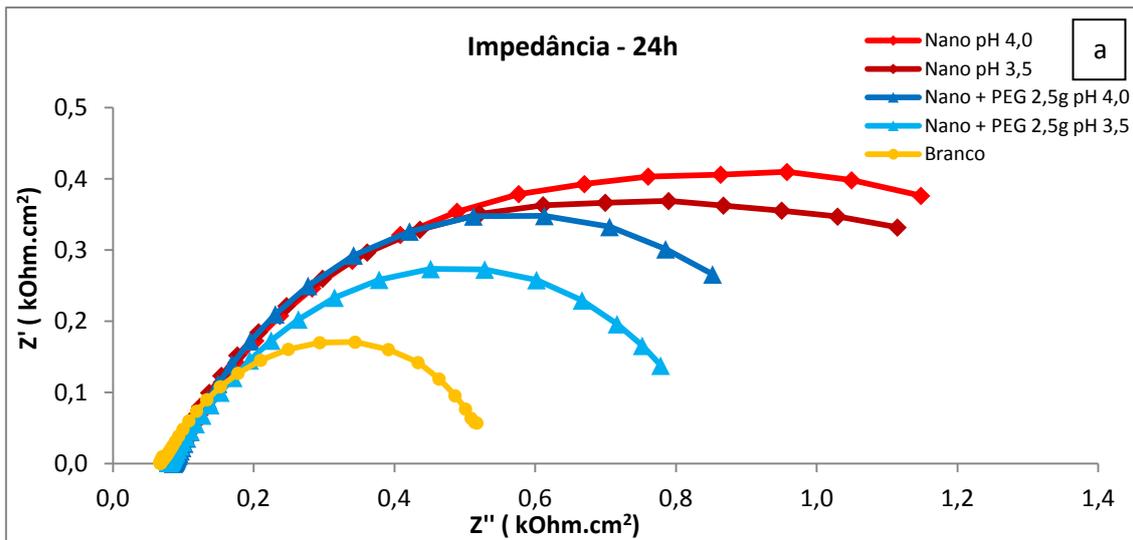


Figura 27 – Diagramas de: a) Nyquist; b,c) Bode para 24 h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 em diferentes valores de pH.

Pelo diagrama de Nyquist é possível perceber o comportamento que cada barreira oferece ao substrato de acordo com o diâmetro do arco formado. Nota-se o melhor desempenho das amostras alcalinizadas em pH 4,0 do que aquelas com pH 3,5, tanto nas amostras sem e com PEG, o que significa que neste valor de pH a barreira formada deve preencher melhor a superfície do substrato, com uma camada mais homogênea. Para a amostra branco o comportamento do arco indica a baixa resistência à corrosão devido a ausência de tratamento na superfície. Os diagramas de Bode neste momento servem pra

reiterar a resposta vista pelo diagrama de Nyquist. Nos próximos gráficos de EIE eles mostrarão melhor detalhes do comportamento dos pré-tratamentos.

Ao comparar os arcos formados nas duas primeiras horas de ensaio, com o arco formado após 24 h nota-se uma diminuição do tamanho. É compreensível, visto que por serem amostras sem pintura após expostos por um dia ao ambiente agressivo, no caso a solução 0,1 M de NaCl, a camada nanocerâmica formada vai sendo atacada, perdendo a qualidade de barreira protetora e ficando suscetível a ação da corrosão.

As figuras 28, 29, 30 comparam amostras sem e com diferentes concentrações de PEG 6000 adicionado a solução de ácido hexafluorzircônico, e a amostra branco, todas em pH 4,0.

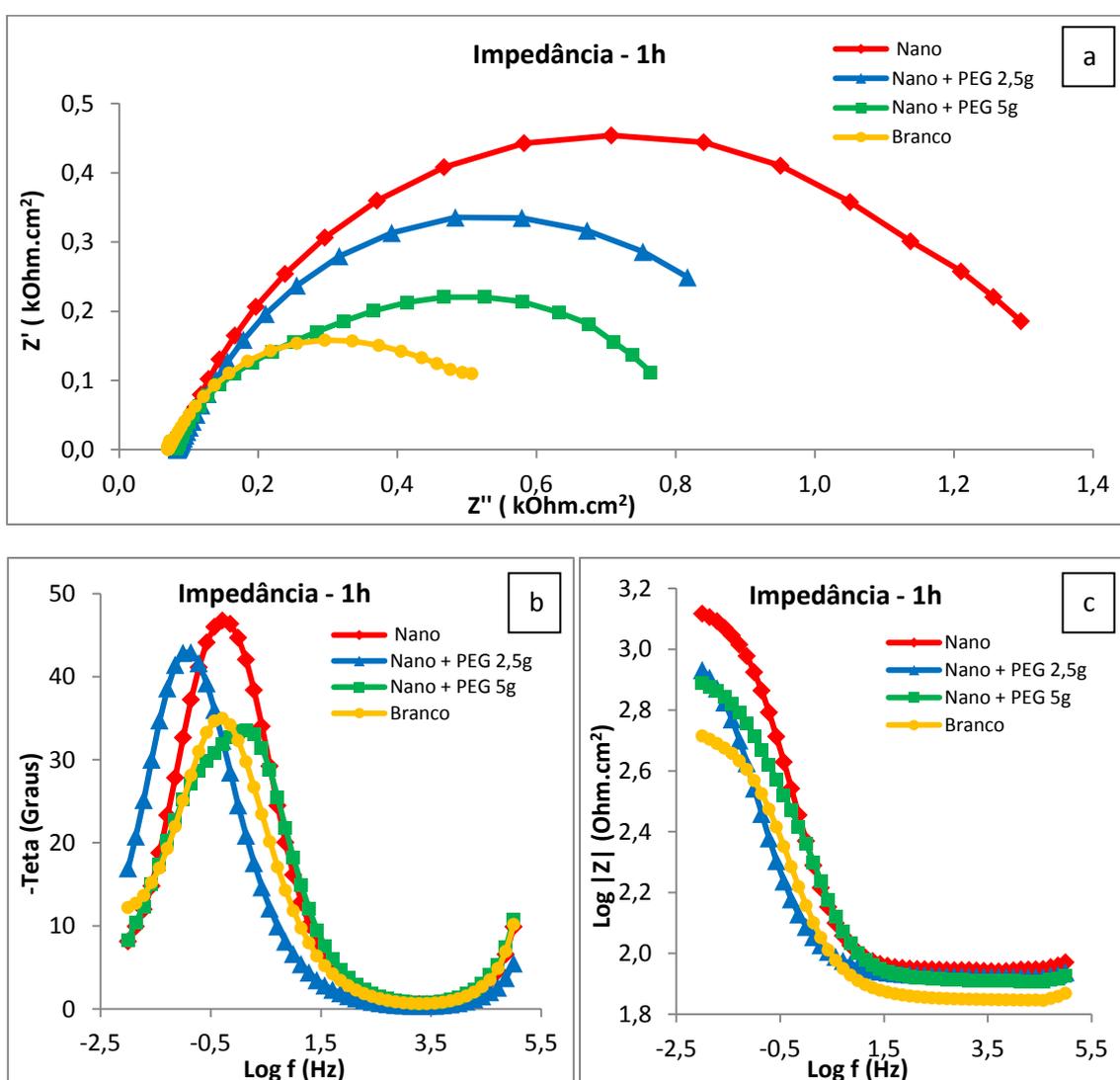


Figura 28 – Diagrama de: a) Nyquist; b,c) Bode para 1 h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 (2,5 e 5,0 g/L) em pH 4,0.

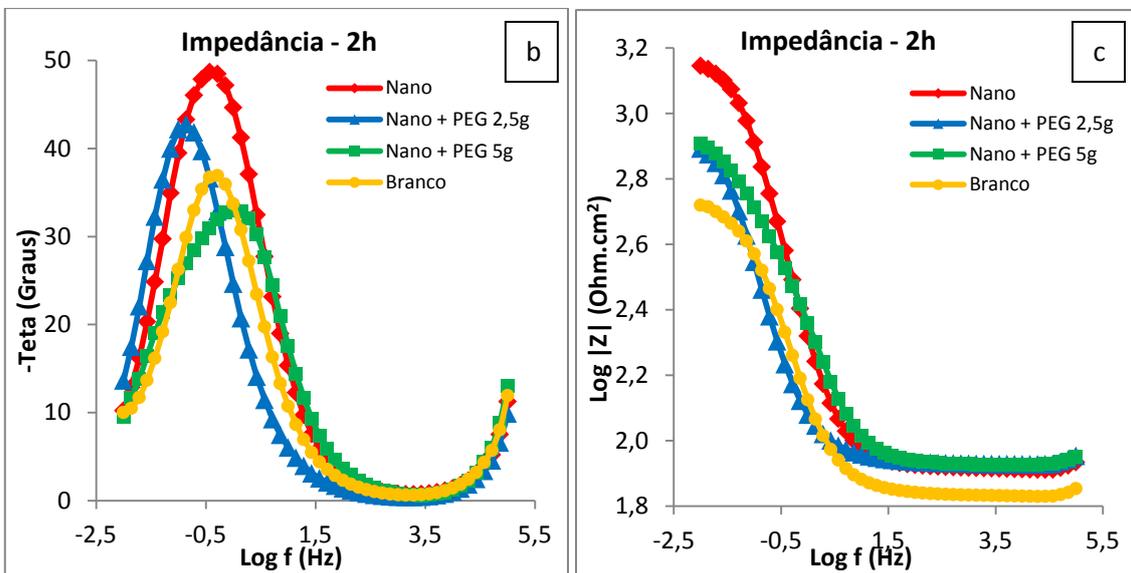
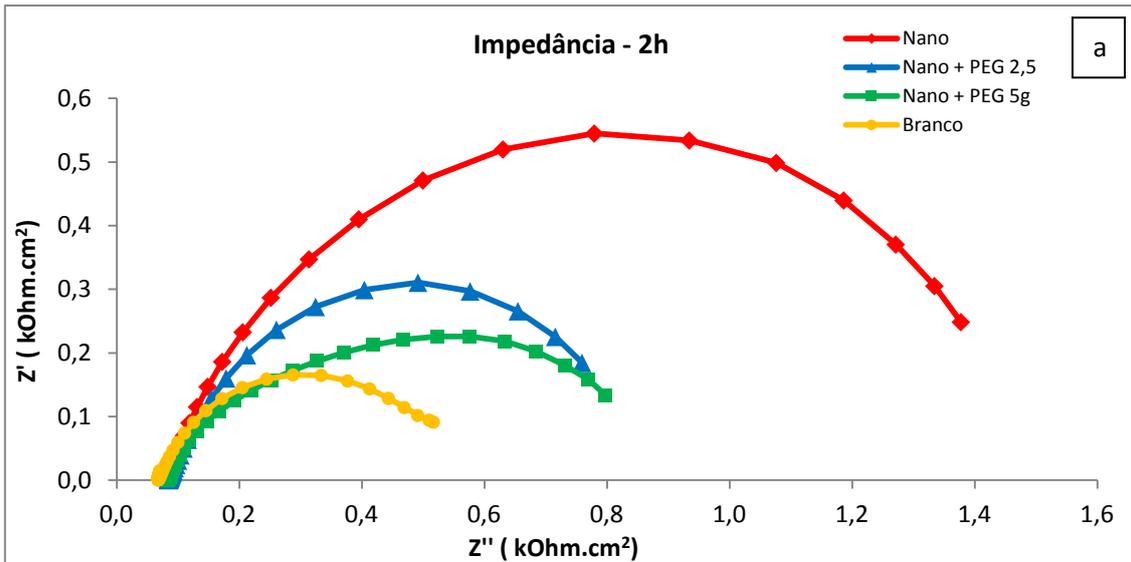


Figura 29 – Diagrama de: a) Nyquist; b,c) Bode para 2 h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 (2,5 e 5,0 g/L) em pH 4,0.

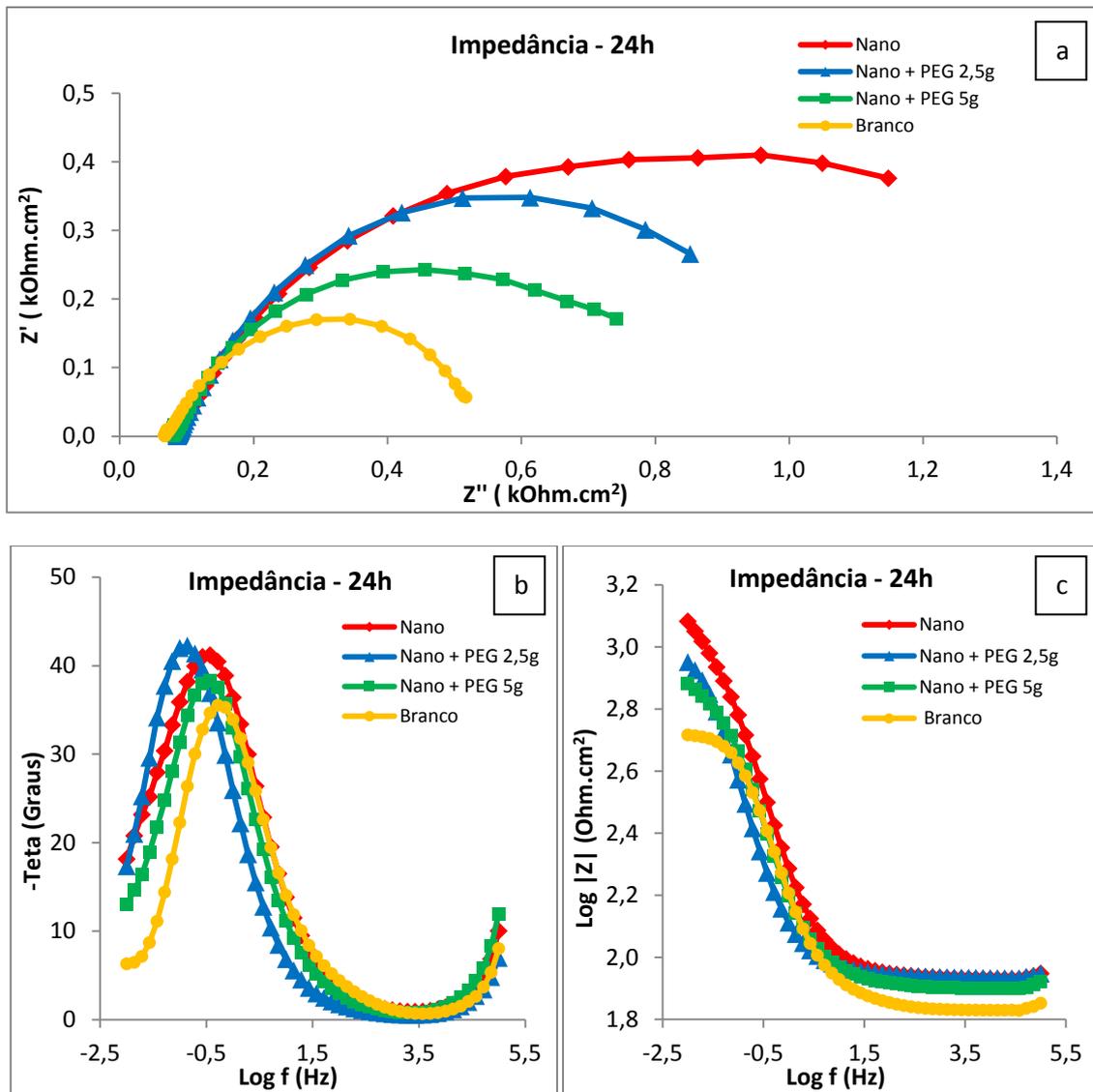


Figura 30 – Diagrama de: a) Nyquist; b,c) Bode para 24 h de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 (2,5 e 5,0 g/L) em pH 4,0.

É fácil notar que a adição de PEG prejudicou a qualidade da barreira protetora quando comparado com a da camada nanocerâmica sem a adição do polímero. Num primeiro instante pode-se dizer que quanto maior a quantidade de PEG 6000 adicionado pior o desempenho da barreira nos ensaios de impedância vistos pelo diagrama de Nyquist.

Porém, ao se analisar as curvas com mais cuidado, juntamente com os diagramas de Bode, é possível encontrar virtudes nas amostras que continham o polímero em sua formulação. Quando compara-se as curvas das primeiras duas horas de ensaio com as curvas

em 24 horas, verifica-se uma aproximação ao longo do tempo, e mais do que isso, as amostras contendo PEG mantiveram suas resistências praticamente constante da primeira medida em 1 h para a última medida em 24 h, enquanto que a amostra que não continha PEG 6000 apresentava sempre um decréscimo de desempenho com o passar das horas. Quando se projeta um material, como no caso o aço, para um longo tempo de durabilidade espera-se que uma de suas virtudes seja manter suas propriedades ao longo do tempo, para isso evitando a corrosão, e um pré-tratamento que produza uma barreira protetora que mantenha seu comportamento em longo prazo é a virtude mais desejada. Para tempos muito maiores que a do ensaio de impedância realizado pode-se supor que o desempenho para amostras contendo polietilenoglicol justifique seu uso.

O arco formado com as amostras contendo PEG 6000 apresentam uma leve distorção. Essa distorção talvez esteja mais visível no ensaio de 2 h para a amostra com 5 g/L de PEG. Os diagramas de Bode podem sugerir o que ocorreu na superfície atacada pela solução de NaCl 0,1 M para explicar esta distorção. Assim como em Nyquist, para os gráficos de Bode também é possível verificar uma leve mudança em algumas curvas formadas das amostras com PEG 6000 (novamente no ensaio de 2 h para a curva com PEG 5 g/L na região próxima ao ponto de máximo da curva no diagrama de Bode do item b. Esta distorção corresponde à existência de uma outra constante de tempo e pode ser associada com as reações que ocorrem na superfície que está sofrendo o ataque corrosivo, uma possível formação de uma camada passiva de óxido de ferro junto a camada de óxido de zircônio da camada nanocerâmica, que explicariam o motivo da barreira se manter com a mesma qualidade com o passar das horas. Esse comportamento não se verifica na amostra sem polietilenoglicol, resultando que a camada nanométrica de óxido de zircônio é fina demais para resistir ao ataque da solução salina por muito tempo, fazendo a barreira ser perdida.

A manutenção da qualidade de barreira ao longo do tempo para amostras com PEG foi vista no ensaio de migração subcutânea, onde por muitas horas de ensaio a quantidade de tinta destacada foi bem menor do que das demais amostras. Talvez a inserção de polietilenoglicol, visando modificar a viscosidade da solução de pré-tratamento, forme camadas mais homogêneas do nanocerâmico, e que resultem no bom comportamento da barreira em longos períodos de tempo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Na análise de fluorescência de Raios-X foi possível verificar que a inserção de PEG 6000 em solução de ácido hexafluorzircônico não impede a formação da camada nanocerâmica de óxido de zircônio no aço SAE 1006, devido ao fato da quantidade de zircônio detectada pelo medidor ter sido o mesmo em amostras revestidas pela solução de pré-tratamento sem PEG 6000 e das amostras pré-tratadas com o ácido com adição de PEG nas concentrações de 5 e 10 g/L;
- A adição do PEG alterou o aspecto visual clássico do revestimento nanocerâmico, originalmente amarelado, para um visual com manchas azuladas quanto maior era a quantidade de PEG adicionado, podendo se associar estas manchas a camadas mais espessas de nanocerâmico;
- A viscosidade do banho é, como se esperava, maior quanto mais polietilenoglicol é adicionado na solução de ácido hexafluorzircônico, sendo possível quantificar os valores de viscosidade pra cada concentração de PEG.
- No ensaio em névoa salina por 168 h com corpos de prova pintados com tinta de resina nitrocelulósica cor branca não houve aparecimento de corrosão nas amostras sem e com a adição de PEG 6000 5 g/L alcalinizadas em pH 4,0, indicando que a presença do plastificante não antecipa o início da corrosão;
- A análise de migração subcutânea após as 168 h em ambiente salino, evidenciou que amostras contendo PEG 6000 apresentam um menor valor, indicando uma manutenção da aderência após dano no revestimento;
- Para um ensaio em névoa salina utilizando tinta transparente de resina acrílica, percebeu-se que amostras com PEG 2,5 e 5 g/L em diferentes pH (3,5 e 4,0) tendem a apresentar corrosão em tempos mais curtos, mas ao término do ensaio em 96 h o grau de enferrujamento era igual ou próximo das amostras sem o polímero, não sendo portanto possível afirmar que a adição de PEG prejudicou a vida útil do aço quando exposto a um ambiente salino por um período de tempo de 96 h;
- No ensaio acelerado em câmara úmida por 168 h usando a tinta de resina nitrocelulósica cor branca, assim como ocorreu no ensaio em névoa salina, foi apenas possível concluir que a presença de PEG não prejudica a qualidade de barreira protetora e nem favorece ao início de corrosão para o período de tempo testado, já que não houve o aparecimento de enferrujamento e empolamento para as diferentes amostras;
- Num segundo ensaio em câmara úmida, após diluição da tinta anteriormente usada, quanto ao grau de enferrujamento não houve início de corrosão em nenhuma das amostras testadas mesmo após 360 h de ensaio. Para o grau de empolamento foi possível verificar que a amostra sem PEG adicionado e alcalinizada até pH 4,0 mesmo após 360 h ainda mantinham sua superfície livre de bolhas. A amostra contendo 2,5

g/L de PEG 6000 em pH 4,0 também apresentou um resultado satisfatório, apresentando bolhas em tempos mais longos, com menor densidade e tamanho, tal como os corpos de prova que não continham o polímero. Apesar de o ensaio de câmara úmida indicar que a adição de polietilenoglicol não oferece mais resistência a corrosão para o aço, não se pode dizer que o desempenho da camada protetora contendo o polímero inviabilize o seu uso, já que ainda apresentou bons resultados;

- Para o teste de grau de aderência o resultado apresentou um resultado satisfatório tanto para corpos de prova pré-tratados com a solução de ácido hexafluorzircônio sem polietilenoglicol, como para aqueles que continham o polímero em concentrações de 2,5 g/L. Em outras palavras, a quantidade de tinta destacada foi menor em amostras com o polímero na solução de pré-tratamento;
- No ensaio eletroquímico de OCP é possível perceber que a adição de PEG tornou o potencial mais nobre quando comparado a amostra sem a adição de PEG 6000 e da amostra branco, sendo que a amostra branco alcança um platô num tempo menor, ou em outras palavras um valor de potencial constante mais rapidamente devido a oxidação no substrato, o que era esperado já que não há pré-tratamento, deixando o aço completamente desprotegido contra a ação corrosiva;
- Ainda para o ensaio de OCP as amostras com inserção de PEG apresentam um platô bem visível nos primeiros 500 s, o que pode ser associado a formação de uma camada de óxido e uma posterior perda desta camada quando o potencial volta a cair. Na amostra sem adição do polímero este platô é mais discreto e o potencial cai mais rapidamente. Ao término de uma hora de ensaio o potencial para a amostra branco, e as amostras com a camada nanocerâmica sem e com PEG 5 g/L se encontram num mesmo valor, o que pode ser explicado com uma perda total da camada protetora, enquanto que na concentração mais alta (10 g/L) o gráfico leva a crer que ainda existe proteção ao substrato visto que o potencial ainda decai, indicando assim que é possível oferecer proteção para o aço por mais tempo do que a camada nanocerâmica sem adição de polietilenoglicol normalmente ofereceria;
- No EIE nota-se o melhor desempenho das amostras alcalinizadas em pH 4,0 do que aquelas com pH 3,5, tanto nas amostras sem e com PEG, o que significa que neste valor de acidez a barreira formada deve preencher melhor a superfície do substrato, com uma camada mais homogênea. Para a amostra branco o comportamento do arco indica a baixa qualidade de resistência a corrosão devido a ausência de tratamento na superfície;
- Pelo EIE constatou-se que as amostras revestidas com a solução contendo polietilenoglicol mantiveram suas curvas praticamente iguais da primeira medida em 1 h para a última medida em 24 h, enquanto que a amostra que não continha o polímero apresentava sempre um decréscimo de desempenho com o passar das horas, sugerindo que a adição de PEG 6000 proporcionou maior tempo de resistência a barreira formada;

- Uma leve distorção nas curvas dos diagramas de Nyquist e Bode do EIE é verificado em amostras revestidas com PEG na solução de pré-tratamento. Esta distorção pode ser associada com as reações que ocorrem na superfície que está sofrendo o ataque corrosivo, uma possível formação de uma camada passiva de óxido de ferro junto a camada de óxido de zircônio da camada nanocerâmica, que explicariam o motivo da barreira se manter com a mesma qualidade com o passar das horas.
- De maneira geral foi possível verificar que a adição de PEG na solução de pré-tratamento é capaz de proporcionar benefícios a qualidade de barreira protetora nanocerâmica. O comportamento da barreira em ensaios eletroquímicos e ensaios acelerados simulando ambientes corrosivos mostrou que em certas concentrações e valores de pH o desempenho é promissor e justifica seu uso.

7. CONCLUSÕES

Após todos ensaios realizados é possível encontrar pontos que defendam o uso de PEG, ou que pelo menos permitam que seu estudo continue sendo investigado, na solução de ácido hexafluorzircônio, formadora da camada nanocerâmica.

A adição de PEG permitiu uma melhor aderência da tinta sobre o substrato, por formar uma camada intermediária mais espessa e mais uniforme, conforme visto nos ensaios de aderência e migração subcutânea, em que a quantidade de tinta destacada sobre o aço, foi menor nas amostras contendo o polímero.

O aspecto estético do aço revestido com a camada nanocerâmica, normalmente amarelado, apresentou manchas azuladas conforme se adicionou PEG ao banho, o que está associado com a formação de uma camada com maior espessura.

Os corpos de prova revestidos com a camada nanocerâmica contendo PEG tiveram a tendência de manter a barreira protetora mesmo em tempos mais longos de contato com uma solução agressiva, além de apresentar potenciais mais nobres.

8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Encontrar uma concentração de PEG em que o desempenho da barreira protetora formada seja a melhor possível;
- Testar diferentes polímeros e diferentes tipos de PEG, além de fazer mais testes com o tipo PEG 6000;
- Verificar por microscopia, de preferência microscopia eletrônica de varredura ou força atômica, se há diferença na camada nanocerâmica formada com e sem adição de PEG;
- Estudar o desempenho da adição de PEG na solução de pré-tratamento de ácido hexafluorzircônico e/ou titânio para o revestimento em outras ligas metálicas;
- Testar outros aditivos que colaborem para o aumento da eficiência do pré-revestimento de conversão a base de ácido hexafluorzircônico e/ou titânico, como compostos poliméricos e terras raras;
- Estudar a influência dos métodos de obtenção do revestimento nanocerâmico com adição de plastificante visando maior uniformidade de espessura.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gentil, Vicente. Corrosão. Rio de Janeiro : LTC, 2005.
2. Bardal, E. Corrosion and protection. Londres : Springer-Verlag, 2004.
3. Junior, William D. Callister. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais – Uma abordagem integrada. Rio de Janeiro : LTC, 2006.
4. Panossian, Zebhour. Curso de Fosfatização de metais ferrosos. ABM. São Paulo : s.n., 2004.
5. Donofrio, John. Zinc phosphating. Metals and Plastics Publications. S.l. : Oakite Products Inc, 2004. Vol. 102.
6. Jegannathana, S., et al. Formation and characteristics of zinc phosphate coating obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. Anodic. Progress in Organic Coatings 65. 2009.
7. de Bem, Patrícia P.T. Minimização do efluente gerado em pre-tratamento de pintura automotiva. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR. Curitiba : s.n., 2008.
8. Khelifi R., Olmedo P., Gil F., Hammami B., Chakroun A., Rebai A., Hamza-Chaffai A. Arsenic, cadmium, chromium and nickel in cancerous and healthy tissues from patients with head and neck cancer. Science of The Total Environment. 2013, Vols 452-452 p. 58-67.
9. European Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2002, The Council of the European Union.
10. Management Methods for Controlling Pollution by Electronic Information Products Production (China RoHS), 2007, The Chinese Ministry of Information Industry.
11. Wen N.T., Lin C.S., Bai C.Y., Ge M.D. Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels. Surface & Coatings Technology. 2008, Vols. 203 p.317-323.
12. Lunder et al, 2004, Lunder, O., Simensen, C., Yu, Y., Nisancioglu, K., Surface and Coatings Technology. v.184, p. 278–290, 2004.
13. Andreatta et al, 2007 Andreatta F., Turco A., Graeve I., Terryn H., Fedrizzi L., Surface & Coatings Technology. v: 201, p. 7668–7685. 2007.
14. Guston, David H. Encyclopedia of Nanoscience and Society. Arizona State University. Volume 1. 2010
15. Verdier, S., et al., et al. An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. Surface & coatings Technology. 2006, Vols. 200 p. 2955 – 2964.
16. Pohlmann, A.R., et al., et al. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia. Porto Alegre : UFRGS, 2008.
17. Rakiewicz, Ed. Environmentally-Friendly Conversion Coating Based on Zirconium Oxide. 2008.
18. Xuli Xia, Igor Zhitomirsky, Joseph R. McDermid. Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coatings. Journal of materials processing technology, 2009.

19. G. Gusmano, G. Montesperelli, M. Rapone, G. Padeletti, A. Cusmà, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Di Maggio. Zirconia primers for corrosion resistant coatings. *Surface & Coatings Technology*. Vol. 201, (p: 5822-5828), 2007.
20. H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, R. Mohammad Hosseini, M. Sarayloo, H. Sameie, R. Salimi. A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 77, (p: 322-330), 2014.
21. H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin-film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface & Coatings Technology*. Vol. 206, (p: 4132-4139), 2012.
22. J. Cerezo, I. Vandendael, R. Posner, K. Lill, J. H. W. de Wit, J.M.C. Mol, H. Terryn. Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. *Surface & Coatings Technology*. 2013.
23. Droniou, Patrick et al. Nanoceramic-based Conversion Coating-Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. *Organic Finishing*. 2005.
24. Catalogo de apresentação do Bonderite NT-1 – Henkel. 2007.
25. Pareja, R. R. et al. Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200. 2006..
26. Ibañez, R. L. et al. Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet. *Surface & Coatings Technology*. Vol. 202, (p: 2408-2412), 2008.
27. Moraes, J. Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de zircônio e zircônio/titânio sobre aço carbono. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
28. Costa, J. S. Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônio e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
29. Zaro, G. Influência dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013
30. Moraes, Juliana dos Anjos; Zoppas Ferreira, Jane; Meneguzzi, Álvaro. Artigo Técnico – Pré-revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio. *C & P* março/abril 2013
31. [Online] [Consultado em: 30 de março de 2016.] <http://www.henkel.com.br/>
32. [Online] [Consultado em: 30 de março de 2016.] <http://www.klinter.com.br/>
33. Fine, Specialty & Performance Produtos Químicos; Polietileno, Alemanha 2002: www.clariant.com.br. Acessado em 29/03/2016.
34. Certhoux, E. Ansart, F. Turq, V. Bonino, J.P. Sobrino, J.M. Garcia, J. Reby, J., New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels. *Progress in Organic Coatings*. 2012.
35. Vanin FM, Sobral PJA, Menegalli FC. "Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films". *Food Hydrocolloids* 19:899-907. (2005).

36. Brusciotti F., Snihirova D.V., Huibin Xue, Montemor M.F., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. *Corrosion Science* 67 (2013) 82.
37. Sakai R.T., Cruz F.M. Di L., Melo H.G., Benedetti A.V., Santilli C.V., Suegama P.H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 288.
38. Alyamac E., Hua Gu, Soucek M.D., Shuyan Qiu, Rudolph G. Buchheit. Alkoxysilane oligomer modified epoxide primers. *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 67.
39. Menezes, T. Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão em aço galvanizado. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
40. F.S. Santos. Comparação do pré-tratamento de fosfatização via industrial com o processo de revestimento nanocerâmico. 2013. Trabalho de Diplomação – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.