



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**Avaliação de superfícies galvanizadas e tratadas à base de tanino e
TEOS para sistemas de pintura anticorrosiva**

Richer Ruppenthal da Conceição

00193611

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, 28 de Novembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, aos meus pais, e à minha esposa pela paciência, amor e incentivo para seguir frente perseverando nessa ótima jornada vivida durante todo o curso.

Ao pessoal do Laboratório de Corrosão, Prof. Álvaro Meneguzzi, Robson Nunes, João Vares, Vicente. Também a toda a equipe técnica dos diversos laboratórios disponibilizados para realização deste estudo.

A UFRGS, pela oportunidade de poder obter uma profissão através do crescimento intelectual sem precedentes em minha história.

A todos os professores do curso, em especial ao professor Carlos Ferreira que gentilmente aceitou em participar de minha banca examinadora como Dr. Convidado.

“Creio para compreender e compreendo para crer melhor”

Santo Agostinho

RESUMO

A preocupação ambiental impulsiona investigações científicas a fim de substituir métodos tradicionais de revestimentos protetivos em substratos galvanizados sujeitos a atmosferas agressivas.

Tem sido reportado a utilização de silanos e taninos para melhorar a resistência a corrosão do aço galvanizado. No presente trabalho foi proposto um pré-tratamento alternativo à base de camadas alternadas de tanino e TEOS em que foi investigado sua viabilidade na atuação em conjunto no sentido de promover uma base para aplicação de tintas em aço galvanizado.

Foram avaliadas as propriedades anticorrosivas de sistemas de pintura em aço galvanizado. Isso foi realizado através de comparações de ensaios mecânicos e eletroquímicos entre o pré-tratamento proposto, o tradicional e o grupo sem pré-tratamento.

Não somente a camada de pré-tratamento, mas um sistema de pintura o qual compreende substrato metálico, pré-tratamento e aplicação da tinta tem que trabalhar em harmonia para providenciar forte resistência mecânica aliada a uma boa resistência à corrosão.

Foram utilizadas uma soluções com concentração de tanino (2g/L), e outras soluções de TEOS a 2% e por último uma camada de tinta do tipo resina alquídica. Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, corrosão acelerada em névoa salina, resistência ao impacto, flexão em mandril cônico e adesão ("Pull-off").

Os resultados obtidos mostraram que o pré-tratamento contendo tanino e silano foi obtido e apresentou propriedades eletroquímicas superiores, porém com características mecânicas inconclusivas na comparação com os dados das amostras submetidas a fosfatização.

De acordo com os resultados, o sistema proposto é uma alternativa à fosfatização, mas precisa-se melhor avaliar as características de compatibilidade da tinta com o pré tratamento escolhido como opção.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	2
RESUMO	4
ÍNDICE.....	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE ABREVIATURAS	10
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Corrosão.....	14
3.2 Revestimentos.....	15
3.2.1 Revestimentos metálicos	15
3.2.2 Revestimentos inorgânicos não metálicos.....	16
3.2.3 Revestimentos orgânicos.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS	28
4.2 MÉTODOS	29
4.2.1 Limpeza e desengraxe da superfície	29
4.2.2 Fosfatização	29
4.2.3 Soluções à base de tanino.....	29
4.2.4 Soluções à base de silano	30
4.2.5 Método de aplicação dos revestimentos.....	30
4.2.6 Métodos de análise dos revestimentos.....	31

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Avaliação visual dos pré-tratamentos.....	34
5.2 Polarização Potenciodinâmica	35
5.3 Espectroscopia de Impedância eletroquímica	38
5.4 Ensaio de névoa salina	39
5.5 Impacto	41
5.6 Adesão (“Pull-off”)	43
6. CONCLUSÃO	44
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	45
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de formação do fosfato de zinco a partir de uma solução fosfatizante padrão_____	17
Figura 2. Modelo de formação das ligações covalentes entre os grupos silanol e as hidroxilas do substrato metálico. Adaptado de (23) _____	20
Figura 3. Estrutura de monossilanos precursores bastante utilizados para soluções Sol-gel (26)_____	22
Figura 5. Estrutura molecular da catequina. Adaptado de (32) _____	24
Figura 6. Hipótese de corrosão sub-película, extraído de (35) _____	26
Figura 7. Representação ilustrativa do pré-tratamento proposto_____	33
Figura 8. Aspecto visual do revestimento fosfato obtido. Observa-se a porosidade mesmo com a aplicação da tinta_____	34
Figura 9. Aspecto visual do pré-tratamento alternativo proposto. Observa-se a transição entre camadas depositadas_____	34
Figura 10. Curvas de polarização do pré-tratamento proposto. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M com velocidade de varredura de 0,004V/s. Ao lado, suas respectivas densidades de corrente_____	36
Figura 11. Curvas de polarização do pré-tratamento de fosfatização. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M com velocidade de varredura de 0,004V/s. Ao lado, suas respectivas densidades de corrente_____	36
Figura 12. Curvas de polarização do grupo de amostras o qual foi somente pintado. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M com velocidade de varredura de 0,004V/s. Ao lado, suas respectivas densidades de corrente_____	37

- Figura 13. Curvas de polarização da média dos resultados das amostras submetidas ao pré-tratamento proposto, o de fosfatização, e das que não foram pré-tratadas (somente pintadas). Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M com velocidade de varredura de 0,004V/s. Ao lado, suas respectivas densidades de corrente _____ 37
- Figura 14. Diagrama de EIE das médias dos dois pré-tratamentos (fosfatização e o proposto). Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M no OCP após 30 minutos de imersão _____ 38
- Figura 15. Aspecto visual das amostras que foram somente pintadas. (Ensaio de névoa salina) _____ 40
- Figura 16. Aspecto visual das amostras que foram submetidas ao pré-tratamento de fosfatização. (Ensaio de névoa salina) _____ 40
- Figura 17. Aspecto visual das amostras que foram submetidas ao pré-tratamento proposto. (Ensaio de névoa salina) _____ 41
- Figura 18. Aspecto da região em que ocorreu o ensaio de impacto nas amostras que foram somente pintadas. (Método de teste padrão para resistência de revestimentos orgânicos sob efeito de rápida deformação – ASTM D2794) _____ 41
- Figura 19. Aspecto da região em que ocorreu o ensaio de impacto nas amostras as quais tiveram o pré-tratamento de fosfatização. (Método de teste padrão para resistência de revestimentos orgânicos sob efeito de rápida deformação – ASTM D2794) _____ 42
- Figura 20. Aspecto da região em que ocorreu o ensaio de impacto nas amostras as quais tiveram pré-tratamento proposto. (Método de teste padrão para resistência de revestimentos orgânicos sob efeito de rápida deformação – ASTM D2794) _____ 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Taxa média de corrosão em aço galvanizado. Resultados obtidos em programa conduzido durante 20 anos pelo “subcommittee VI-ASTM committee B-3”.....	16
Tabela 2. Composição básica de uma solução fosfatizante típica.....	17
Tabela 3. Resistência a névoa salina de corpos de prova com e sem revestimento. Dados estabelecidos por Machu (14).....	18
Tabela 4. Informações técnicas do TEOS utilizado nesse trabalho.....	23
Tabela 5. Nomenclatura utilizada para diferenciação das amostras ensaiadas.....	33
Tabela 6. Normas e quantificação associados aos parâmetros analisados.....	39
Tabela 7. Dados referentes ao ensaio de névoa salina de todas as amostras.....	39
Tabela 8. Valores numéricos do ensaio de adesão “Pull-off”	43

LISTA DE ABREVIATURAS

TAN/TEOS/TAN – Processo em que amostras de aço galvanizado foram submetidas a deposição de camadas alternadas. Primeiramente uma deposição de tanino; após, ocorreu uma deposição de filme do silano TEOS, e por último mais uma camada de tanino.

TAN - Tanino

TEOS – Solução composta de tetraetoxissilano.

LACOR – Laboratório de corrosão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

OCP – Potencial de circuito aberto

1. INTRODUÇÃO

Os danos gerados pela corrosão podem afetar a segurança de estruturas metálicas podendo ocasionar acidentes graves inclusive com perdas humanas através da deterioração das propriedades mecânicas dos materiais utilizados (1). Com frequência os eventos corrosivos comprometem a utilidade do material pela mudança da ductilidade e resistência (2).

É impossível calcular os custos de corrosão e proteção quando vidas humanas são consideradas, mas é estimado que em países industrializados esses custos beirem entre 2.5 e 3.5% do PIB (3) (4). É no sentido de economia de custos a longo prazo com aumento de vida útil dos materiais que vêm-se apresentando uma demanda de melhoria de desempenho através da modificação das propriedades superficiais de diversos materiais metálicos.

O zinco, na forma de revestimentos galvanizados por imersão a quente, é usado extensivamente para proteger pequenas e grandes construções, como guindastes, peças para automóveis, postes, trilhos de ponte, barras de reforço de concreto, vigas e colunas de aço para edifícios, sinais de trânsito, ar-condicionado, chapas para coberturas, arames, silos, torres de transmissão, distribuição, etc (5). No entanto, quando o ataque corrosivo das atmosferas industriais é bastante significativo, é recomendável, em certos casos a aplicação de tintas adequadamente formuladas na superfície do aço galvanizado. Com a combinação da película de tinta mais a camada de zinco, obtêm-se um tempo de vida superior à soma dos dois revestimentos isolados (1).

Em superfícies recém galvanizadas, as quais serão expostas as atmosferas agressivas, é recomendável tratamento químico como a fosfatização antes da aplicação da tinta de cobertura obtendo assim condições mais propícias a sua ancoragem (6). No entanto, apesar de funcional esse tratamento produz resíduos prejudiciais ao meio ambiente.

A necessidade de encontrar substitutos para tratamentos não amigáveis ao meio ambiente promoveu o uso de outros à base de silanos e taninos. Alguns trabalhos citam que silanos aplicados como tratamento pré pintura são uma das mais interessantes alternativas (7) (8).

Existem estudos publicados acerca da utilização de taninos para passivação do aço galvanizado apontando que esse componente atua no combate a corrosão (9). Outros trabalhos citam a combinação de soluções de taninos e silanos que foram depositadas alternadamente e forneceram resistência a corrosão (10).

Vale ressaltar que silanos e taninos oferecem vantagens como baixo custo de energia e tratamento de efluentes, sem incorporação de metais pesados, não utilização de íons fosfatos no processo (principalmente), além de ter baixa produção de lodo.

O foco deste trabalho é estudar a viabilidade de um sistema de pintura anticorrosivo alternativo aos métodos tradicionais sendo não agressivo ao meio ambiente. Isso será realizado através deposição de camadas alternadas de Tanino, TEOS, e Tanino na superfície do aço galvanizado para agir como tratamento anterior a etapa de pintura a fim de obter melhores propriedades de barreira e conseqüentemente maior resistência a corrosão.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é estudar a viabilidade do pré-tratamento superficial à base de camadas alternadas de Tanino, TEOS e Tanino em aço galvanizado como sistema de preparação quando o mesmo seja direcionado a aplicações com pintura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

I. Determinar o desempenho anticorrosivo do pré-tratamento proposto com posterior aplicação de tinta do tipo resina alquídica sobre placas de aço galvanizado nas condições da polarização potenciodinâmica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

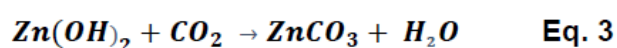
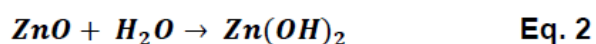
3.1 Corrosão

Segundo o manual de estudos de corrosão da confederação europeia de corrosão a seguinte definição é dada: “ataque químico em um material pelo meio em que se encontra, com conseqüente deterioração das propriedades”.

A causa básica da corrosão é conhecida. Os metais apresentam uma condição termodinâmica instável e tendem a mudar para uma condição estável, liberando energia, por exemplo, pela formação de óxidos, hidróxidos e sais (1).

Em uma base ponderada, a corrosão atmosférica é responsável pelos maiores problemas de corrosão reportados. A umidade contendo oxigênio dissolvido é o principal agente corrosivo, mas outras substâncias, incluindo os compostos a base de enxofre e cloreto de sódio, também podem contribuir. Isso é especialmente verdadeiro em atmosferas marinhas, as quais são altamente corrosivas devido a presença de cloreto de sódio. Soluções de ácido sulfúrico diluído (chuva ácida) em ambientes industriais também podem causar problemas de corrosão. Entre os metais comumente utilizados para aplicações em que são necessárias propriedades de resistência à corrosão, inclui-se o aço galvanizado (2).

A corrosão do Zinco na presença de ar e umidade e depois de uma série de reações, acaba tendo como produto final o carbonato de zinco, o qual diminui de forma significativa a taxa de corrosão do Zinco. Vários trabalhos relataram a formação desta camada protetora (Eq. 1, 2 e 3). Com efeito, vai ser essa camada de $ZnCO_3$ que formará o filme mais externo sobre a camada de zinco e responderá as propriedades de proteção catódica do conjunto.



No entanto, devido a sua alta reatividade, peças galvanizadas, armazenadas ou em transporte, tendo contato com a umidade estarão susceptíveis à corrosão branca do

zinco, resultado da reação química entre o zinco e a água, formando o hidróxido de zinco (ZnOH)₂. Na ausência de dióxido de carbono, não ocorre a conversão do hidróxido em filme passivo de carbonato e a corrosão prossegue, danificando as peças (11).

Apesar de a formação do filme passivo ocorrer com o tempo, sempre se procura aumentar sua propriedade para garantir proteção extra à corrosão. Por isso, quando o ambiente de trabalho da peça exige extrema proteção corrosiva, normalmente é realizada a fosfatização e/ou pintura em aços galvanizados a zinco (1).

3.2 Revestimentos

Talvez a forma mais comum a mais fácil para se prevenir a corrosão seja através de uma seleção criteriosa dos materiais após o ambiente corrosivo ter sido caracterizado. Nem sempre é economicamente viável empregar o material que proporciona a resistência ótima a corrosão; algumas vezes, outra medida deve ser empregada (2).

A maioria dos métodos de controle da corrosão consiste em intercalar uma camada protetora a qual gera uma barreira física entre o metal e o meio corrosivo. Ademais, existem diferentes tipos de revestimento os quais são usados para proteger metais contra corrosão, assim, distinguimos entre metálicos, inorgânicos não metálicos e revestimentos orgânicos (5).

Em todos estes tipos de revestimentos o ponto essencial é a preparação da superfície pois o estado da superfície antes da aplicação do revestimento determina o quão ótimo será a adesão e a durabilidade da camada aplicada. Mais especificamente, se humidade está aprisionada abaixo da aplicação do revestimento a corrosão pode continuar comprometendo a finalidade da proteção (12).

3.2.1 Revestimentos metálicos

3.2.1.1 Galvanização

O aço galvanizado a zinco possui uma camada de zinco e ou ligas de Fe-Zn em sua superfície. Pelo fato de o zinco encontrar-se num potencial de oxidação maior em relação ao metal base, ele confere proteção catódica em caso de falha do revestimento (1).

Quando as superfícies galvanizadas são colocadas em águas naturais ou são expostas às condições atmosféricas normais apresentam um tempo de vida bastante longo, mas ele é substancialmente reduzido quando as superfícies estão expostas a ambientes mais agressivos, conforme tabela 1, como por exemplo em atmosferas industriais (13) (14).

TAXA MÉDIA DE CORROSÃO EM AÇO GALVANIZADO

Atmosfera	Penetração Média ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Industrial	6,3
Marinha	1,5
Rural	1,1
Árida	0,2

Tabela 1. Taxa média de corrosão em aço galvanizado. Resultados obtidos em programa conduzido durante 20 anos pelo "subcommittee VI-ASTM committee B-3".

Quando o grau de poluição for severo, é recomendável, em certos casos aplicação de tinta adequadamente formulada sobre a superfície galvanizada para funcionar como reforço adicional ao mecanismo de barreira do sistema (15). No entanto, para se ter boa aderência de tintas em galvanizados novos, dependendo do caso, é realizado um tratamento a fim de converter a superfície galvanizada em outra que contenha melhores propriedades de ancoragem (16). O tratamento bastante utilizado é a fosfatização, mas é interessante estudar a viabilidade de outros tratamentos menos agressivos tais quais silanização e sua ação combinada com taninos uma vez que a prática da fosfatização gera efluentes com íons fosfatos os quais favorecem a eutrofização dos cursos da água (17).

3.2.2 Revestimentos inorgânicos não metálicos

3.2.2.1 Fosfatização

É um tipo de revestimento que converte a superfície do material base em outra com melhores propriedades de adesão para aplicação de películas tais como tintas (1). Ocorre através de reações eletro químicas formando fosfatos insolúveis, o procedimento pode ser realizado através da imersão da peça em uma solução aquosa de ácido

fosfórico, íons metálicos e catalisadores de níquel e cobre. As vezes componentes como manganês, ferro e zinco são adicionados ao banho ácido e esses serão componentes na camada de fosfato formada. A tabela abaixo ilustra uma possível composição para um banho fosfatizante típico.

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

Tabela 2. Composição básica de uma solução fosfatizante típica.

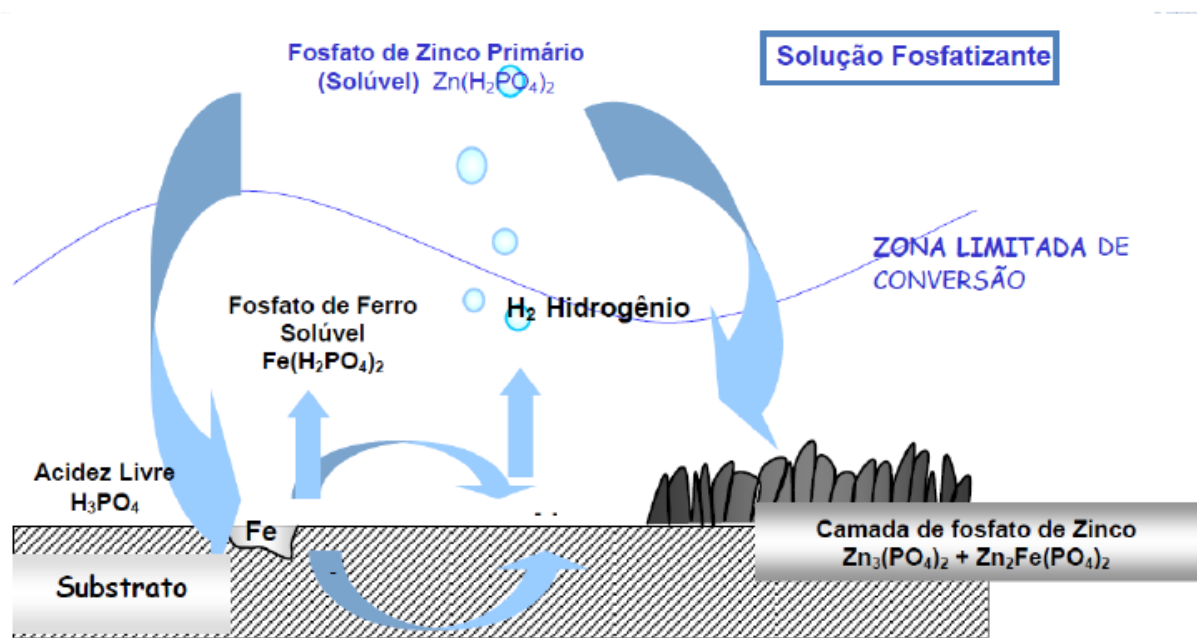


Figura 1. Esquema de formação do fosfato de zinco a partir de uma solução fosfatizante padrão.

Esse revestimento devido a sua baixa solubilidade promove uma temporária proteção contra corrosão atmosférica e providencia uma boa base para aplicação de tintas através do aumento da aderência superficial (5). A camada fosfatizante tem sua importância centralizada em efeitos secundários, como por exemplo, pode aumentar

mais de 7 vezes a resistência a corrosão quando a fosfatização é realizada na etapa antes da pintura, conforme elucidam os ensaios 6 e 7 da tabela 3.

RESISTÊNCIA À NÉVOA SALINA DE CORPOS DE PROVA SEM E COM REVESTIMENTO

Resistência à Corrosão	
1. Corpos de prova sem proteção	1/10 h
2. Corpos de prova fosfatizados	1/2 h
3. Corpos de prova niquelados	10-13 h
4. Corpos de prova cromados	23-24 h
5. Corpos de prova fosfatizados com uma camada de óleo parafínico	60 h
6. Corpos de prova recobertos com duas demãos de tinta (base sintética)	70 h
7. Corpos de prova fosfatizados e pintados como ensaio 6	> 500 h

Tabela 3. Resistência a névoa salina de corpos de prova com e sem revestimento. Dados estabelecidos por Machu (22).

Fica assim caracterizado que o recobrimento fosfático não tem, isoladamente, efeitos marcantes no combate a corrosão uma vez que analisado os ensaios 1 e 2 da tabela 3. Sua grande importância se baseia na ação combinada com outros meios de recobrimento tal qual a pintura, uma vez que o aumento de porosidade e área específica permite melhor penetração e integração com a superfície do metal (1).

Superfícies galvanizadas relativamente novas, expostas ao ambiente cerca de 6 meses, apresentam certa rugosidade oriunda do processo corrosivo superficial, bastante adequado para demão de tinta. Nesse caso, após a limpeza da superfície, para eliminar os produtos de corrosão formados, poderá ser aplicado a tinta que servirá de proteção à galvanização, já em superfícies recém galvanizadas é recomendável a fosfatização antes da pintura a fim de obter condições mais propícias para a ancoragem (1).

Existe a preocupação de substituir tais práticas devido aos efluentes do processo compostos por íons fosfatos e fosfatos insolúveis que não conseguiram se fixar na superfície, principalmente fosfato férrico mas pode conter outros fosfatos metálicos

formados por desbalanceamento do banho. Além disso, metais pesados estão presentes nos efluentes tais como catalisadores à base de Níquel e Cobre.

A formação de lama na fosfatização é intrínseca e não pode ser evitada. Este resíduo acaba sendo mal destinado ou levado para aterros. Os fosfatos são poluentes agressivos das águas, pois podem causar o processo de eutrofização da água, causando desequilíbrio ambiental (17).

3.2.3 Revestimentos orgânicos

3.2.3.1 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é definido por se constituir de uma fase sol, uma fase gel e inúmeros processos que envolvem a transformação de sol para gel. A fase sol é uma dispersão coloidal em uma fase líquida, enquanto que a fase gel é constituída de uma rede contínua envolta em um fluido. As reações sol-gel promovem o crescimento coloidal das partículas (sol) e a subsequente formação da rede contínua (gel) por meio de relações de hidrólise e condensação de precursores alcóxidos metálicos, comumente à base de silício. Através desse processo, inúmeros materiais podem ser modificados como por exemplo com a deposição de filmes sobre um substrato metálico, a temperatura ambiente, envolvendo silanos (18).

3.2.3.2 Silanização

Organosilanos contém ligações carbono-silício e são uma classe de compostos híbridos orgânicos e inorgânicos ambientalmente aceitos, os quais servem a uma grande variedade de indústrias como pré-tratamento em peças metálicas.

Os silanos têm sido amplamente utilizados por décadas na área de tintas, revestimentos, adesivos, selantes em plásticos e compósitos como promotores de adesão ou agentes de acoplamento (19).

Esses compostos quando suficientemente reticulados criam camadas de barreiras hidrofóbicas entre o substrato e a película de tinta impedindo a difusão de espécies corrosivas e umidade, e também podem atuar como revestimento final em muitos tipos de superfícies através de proteção temporária contra corrosão ao impor uma camada de barreira física, pois podem ter um ou mais grupos hidrolisáveis em sua estrutura os quais

podem reagir com diferentes grupos hidroxilas que estão presentes nos substratos inorgânicos e orgânicos (20). Tais grupos promovem adesão ao substrato e, por outro lado, também possuem um ou mais grupos orgânicos que são reativos com matrizes de diferentes termofixos e termoplásticos. Essa propriedade de reatividade dupla faz com que os silanos funcionem como pontes entre materiais incompatíveis.

Silanos são normalmente encontrados no estado não hidrolisado e, para reagir, primeiramente necessitam ser hidrolisados para gerar suficientes grupos hidrofílicos de silanóis ($R'-Si-OH$), que são responsáveis pela reação do silano com o substrato ou ainda possibilitam a formação da fase gel (21).

Os silanos participam de diferentes reações – hidrólise e condensação, durante a preparação, aplicação e cura do pré tratamento. Estas reações são cruciais pois elas darão origem a estrutura de rede ($-Si-O-Si-$), e ($-Si-O-Me$) as quais caracterizam a proteção por barreira. Caso não ocorra hidrólise suficiente, um filme oleoso de silano é formado e esse filme não providenciará proteção contra corrosão devido à falta de reticulação da estrutura e também de boa adesão aos substratos pois somente o silano hidrolisado pode conduzir a formação de fortes ligações covalentes, nesse caso com a base metálica (7).

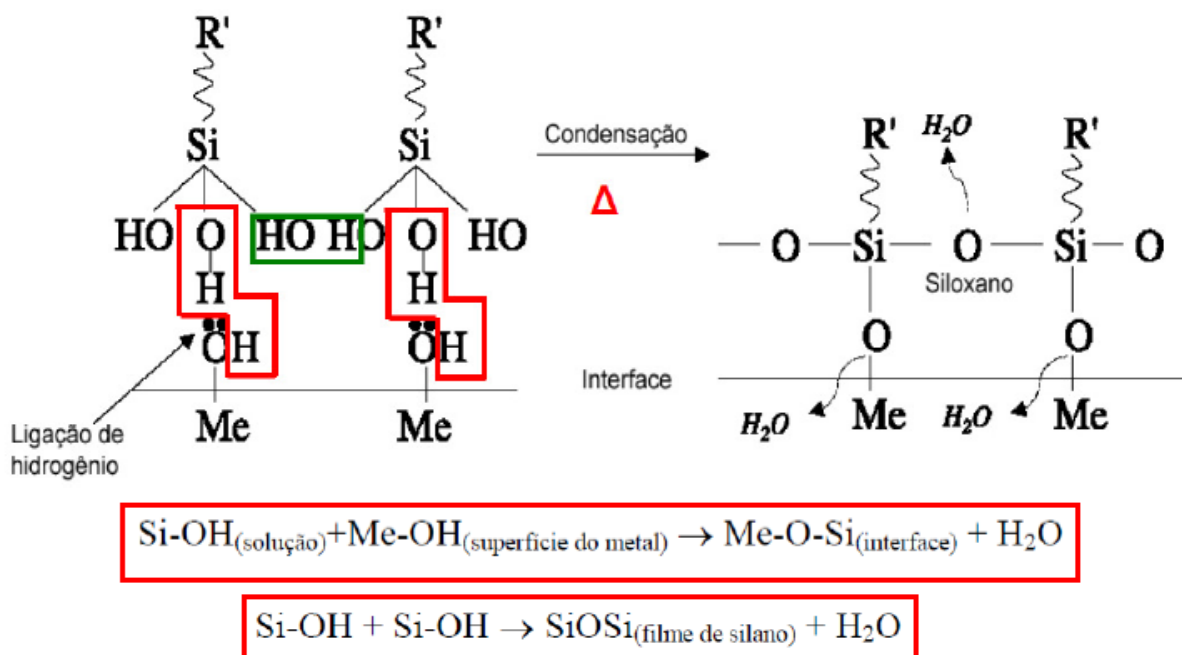


Figura 2. Modelo de formação das ligações covalentes entre os grupos silanol e as hidroxilas do substrato metálico. Adaptado de (23).

Alguns parâmetros interferem diretamente nas velocidades de hidrólise e de condensação dos silanos, tais como: o tipo do grupo organofuncional (aniônico ou catiônico), o pH da solução, a concentração da solução (silano: solvente alcoólico), o envelhecimento da solução e a temperatura. No entanto, o pH é o que mais afeta a velocidade de hidrólise/condensação dos silanos, pois ambas reações são catalisadas por bases ou ácidos e proporcionando alterações do pH ao longo das reações de hidrólise. O tempo de hidrólise para cada silano pode variar de 15 minutos até 1 hora para silanos base água e de 18 horas até 48 horas para silanos base álcool (7) (18).

Quando a superfície do metal entra em contato com a solução de silano ocorrem espontaneamente formações de ligações do tipo pontes de hidrogênio entre grupos Si-OH e Me-OH. Concomitantemente grupos Si-OH podem formar lâminas adjacentes covalentemente ligadas formando uma rede. É então, na cura térmica, que as reações de condensação ocorrem entre grupos Si-OH e Me-OH formando interface de ligação Si-O-Me, e também ocorrem entre grupos Si-OH do excesso absorvido formando então um filme (-O-Si-O-) como estrutura de ligação adjacente (7).

É demonstrado que a penetração na película formada varia de acordo com as reações de condensação uma vez que há uma contração de volume substancial e um acúmulo de tensão interna muito grande devido à enorme quantidade de evaporação de solventes e água, portanto, é necessária a otimização do tempo de cura para não ter revestimentos porosos de baixa densidade com cura insuficiente ou revestimentos quebradiços com excesso de cura o que leva a aumento da probabilidade de penetração de íons corrosivos e umidade (24). Contudo BEZERRA (10), obteve o filme de TEOS com propriedades anticorrosivas com 1 hora de cura em estufa a 100°C.

Pré tratamentos à base de silanos providenciam somente proteção contra corrosão de maneira passiva. Modificações das propriedades agregadas dos revestimentos a base de silanos pela adição de inibidores de corrosão têm indicado uma proteção mais eficiente (17).

Nesse sentido busca-se adicionar um componente tal qual o tanino, que ao atuar como complemento protetivo compondo a barreira hidrofóbica de silano, poderia cumprir uma função de captura e estabilização de íons corrosivos que possam penetrar nos

eventuais caminhos gerados pelo envelhecimento e/ou má formação da película de silano.

3.2.3.2.1 TEOS

Os alcoxissilanos são compostos químicos com moléculas que se baseiam no silício como elemento principal e que, na maioria das moléculas, apresentam dois tipos de interação química, presentes em suas extremidades, sendo uma inorgânica e outra orgânica. São denominados, de forma geral, por um grupo hidrolisável do tipo alcóxi e um grupo organofuncional (amina (-NH₂), vinil (-C=C)). O grupo alcóxi pode ocupar a posição do grupo organofuncional, tal como o tetraetoxissilano (TEOS) e o tetrametoxissilano (TMOS). Dentre os silanos, o TEOS é o mais utilizado (25) (26).

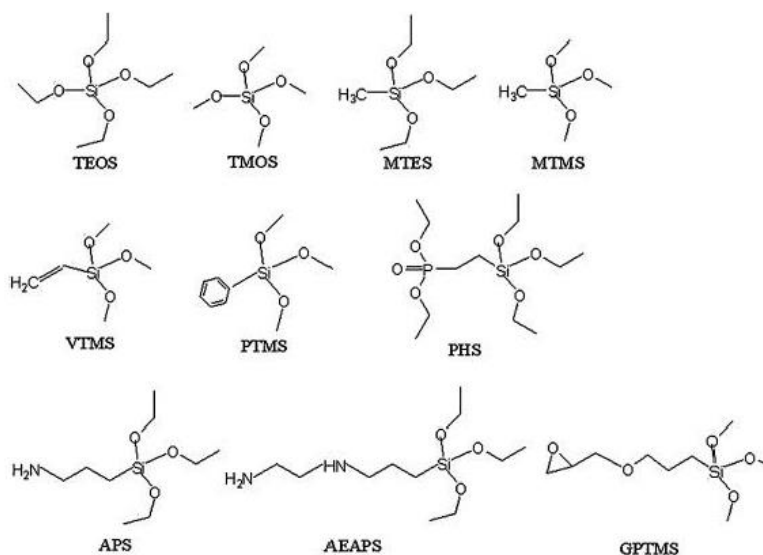


Figura 3. Estrutura de monossilanos precursores bastante utilizados para soluções Sol-gel (26).

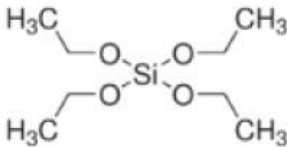
NOME	TETRAETOXISSILANO
Sigla	TEOS
Fabricante	Aldrich (EUA)
Pureza	> 98%
Grupo hidrolisável	Etóxi
Grupo funcional	-
Fórmula química	$C_8H_{20}O_4Si$
Massa molar (g/mol)	208,33
Fórmula estrutural	

Tabela 4. Informações técnicas do TEOS utilizado nesse trabalho.

Nos processos realizados com TEOS e outros alcoxissilanos, não há consenso sobre qual a duração mais adequada para o processo da hidrólise dos silanos, por ser altamente afetado pelos fatores intervenientes na reação. Em aplicações específicas, como é a deposição de filmes finos em superfícies metálicas por “*dip-coating*”, um dos fatores mais importantes para garantir a uniformidade e a integridade da cobertura é a duração do processo de hidrólise dos silanos, que é definido pelo intervalo de tempo desde a diluição do silano até a utilização do silano hidrolisado. Isso se dá pelo fato de haver um período após a diluição do silano em que há maior concentração de grupos silanóis reativos em solução, para a aplicação do filme à superfícies (7).

Devido à baixa miscibilidade dos alcoxissilanos em água, a hidrólise das moléculas de silanos necessita da presença de um solvente orgânico para a compatibilização e composição da solução de hidrólise. Comumente, o solvente orgânico mais empregado é um álcool (27).

Inclusive, existem estudos evidenciando como a hidrólise do TEOS pode ser conduzida em soluções com baixo teor alcoólico (50% em volume) (28).

Com base na importância do pH para a formação do filme protetor, descobriu-se, através de estudo publicado, que o melhor valor para fornecer um revestimento anticorrosivo à base de TEOS é 5.5 naquelas condições experimentais (10).

3.2.3.3 Taninos

Taninos compreendem diferentes classes diferentes de compostos poli fenólicos; Os tipos condensados são encontrados em concentração substancial na madeira e casca de várias árvores, por exemplo, acácia negra. O tanino extraído da casca da árvore de acácia negra contém unidades flavonoides como (-) - robinetinidol, (+) - catequina e (+) - galocatecina (29).

Devido aos grupos OH na posição orto nos anéis aromáticos, os taninos são capazes de formar quelatos com ferro e outros cátions metálicos (por exemplo, cobre). Existem estudos relatando a formação de tanato férrico com taninos condensados e hidrolisáveis (30).

Taninos também vêm sendo estudados em uma linha inovadora como prováveis inibidores do processo corrosivo devido a sua habilidade em formar complexos tanantes estáveis com os produtos de corrosão na superfície metálica além de possuírem propriedades antioxidantes por causa dos compostos fenólicos em sua molécula (31).

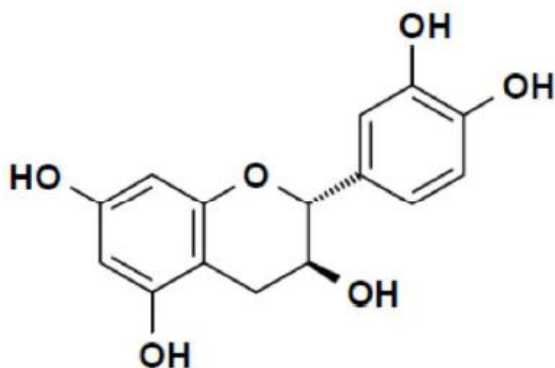


Figura 5. Estrutura molecular da catequina. Adaptado de (32).

Um dos taninos predominante na casca de acácia negra, e utilizado nesse trabalho, é o tanino mimosa, o mesmo que compõe o tipo Weibul. Existe um trabalho

publicado mostrando que o revestimento obtido a base desse composto interage com o substrato galvanizado diminuindo a taxa do processo corrosivo (9).

Outros dados indicam que o tanino da acácia negra quando utilizado como inibidor de corrosão é mais efetivo em pH ácido, sendo a eficiência dependente da concentração de tanino (33).

Além disso, BEZERRA (10) obteve bons resultados ao alternar camadas TAN/TEOS/TAN para formar uma combinação protetiva passivando o aço galvanizado. Ademais, esse estudo também mostrou que o valor de pH 5.5 é o que indicou melhor resistência a corrosão na combinação das camadas.

3.2.3.4 Tintas

Dentre as técnicas de proteção anticorrosivas existentes, a aplicação de tintas é uma das mais empregadas pois isola o metal do eletrólito e apresenta também uma série de propriedades importantes tais como facilidade de aplicação, custo-benefício atraente e impermeabilização (16).

Uma limitação desse tipo de revestimento é o comportamento dessa camada em serviço. Por exemplo, as camadas orgânicas causam problemas se usadas em temperaturas elevadas ou condições de abrasão severa; existe a necessidade de um recobrimento periódico da superfície em virtude da oxidação da camada com o tempo. Além disso, a durabilidade da tinta está diretamente ligada à eficácia do sistema de pré-tratamento do substrato.

Os sistemas de aglutinantes poliméricos intactos (livres de defeitos) se degradam durante o serviço devido a tensões ambientais, independentemente de onde sejam causadas. Eventualmente, isso resultará em uma célula de corrosão ativa sob o revestimento. No entanto, todos os revestimentos práticos aplicados sobre grandes áreas de metal conterão defeitos intrínsecos e defeitos adicionais através da espessura resultante durante o serviço. Sob essas condições, a resistividade elétrica do polímero não ajuda mais na corrosão controlada, pois foi efetivamente rompida (34).

Em serviço, é sabido que a resistência de revestimentos orgânicos e filmes de polímeros diminui ao longo do tempo. Essa é a base da hipótese, que afirma que a captação de água pelo revestimento não é uniforme (devido a heterogeneidade do

revestimento), mas concentrada em regiões de baixo peso molecular e regiões hidrofílicas reticuladas baixas. O estresse ambiental e/ou a exposição fazem com que essas regiões aumentem de tamanho até abranger toda a espessura do revestimento, dando origem a uma rede de percolação. Essa via permite o desenvolvimento de corrosão sub-película, levando à formação de bolhas e falha de revestimento associada. No entanto, embora o modelo seja intelectualmente convincente, historicamente existem poucas evidências experimentais diretas (35). A figura 6 ilustra o raciocínio.

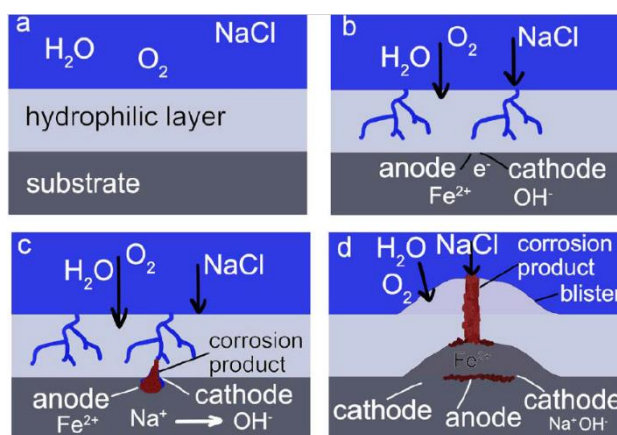


Figura 6. Hipótese de corrosão sub-película, extraído de (35).

Assim, a melhora do desempenho a longo prazo pode requerer a presença de espécies ativas dentro ou sob o revestimento que são projetadas para limitar os processos de corrosão eletroquímica que podem surgir sob o revestimento, seja por danos adventícios ou por deterioração em serviço das propriedades poliméricas. É nesse contexto que o sistema de pintura com pré-tratamento à base de silano juntamente com um sistema de inibição da corrosão à base de tanino se torna interessante no desempenho a longo prazo dos sistemas revestidos.

3.2.3.4.1 Resinas alquídicas

As tintas alquídicas, também conhecidas no mercado como tintas “esmalte sintético” são compostas por óleos vegetais misturados com resinas sintéticas. Essa formulação é responsável pela aglomeração das partículas de pigmento e o agente direto da continuidade de formação da película de tinta. Como consequência, responde pela maioria das propriedades físico-químicas da mesma. Portanto, as características das

tintas, em termos de resistência, dependem muito do(s) tipo(s) de resina(s) empregada na sua composição (1).

Com efeito, as resinas alquídicas são poliésteres resultantes da reação entre álcoois poliídricos (glicerol, pentaeritriol) com poliácidos ou seus anidridos (anidrido ftálico) modificados com ácidos graxos livres ou contidos em óleos vegetais.

A película de uma tinta que utiliza como veículo fixo uma ou mais resinas alquídicas se forma a partir da evaporação do solvente e da reação da resina com o oxigênio do ar, através das duplas ligações existentes nas moléculas dos óleos ou derivados de óleos empregados.

O foco do presente estudo é obter a informação acerca da eficiência e viabilidade do pré-tratamento à base de silano e tanino agindo em conjunto com a tinta; então, não é interessante uma tinta de alto desempenho uma vez que busca-se entender se há uma ação sinérgica benéfica em termos de corrosão entre a tinta e o tratamento alternativo proposto.

Por consequência, optou-se por uma tinta alquídica pois esse tipo de formulação possui baixa resistência química em atmosferas agressivas como por exemplo sob as condições do ensaio de névoa salina onde ocorre intensa difusão de íons cloreto de sódio entre a película de tinta e o substrato (36). Tendo isso em mente, é de se esperar que se obtenha um evento corrosivo no ensaio em um tempo menor em relação às outras tintas disponíveis no mercado, sem prejudicar a análise comparativa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

- ❖ Substrato do tipo chapas de aço galvanizado a zinco obtido por imersão a quente, com massa média de zinco de 275 g/m³, material cedido pela CSN.
- ❖ Tetraetoxissilano (TEOS) fornecido pela Sigma-Aldrich
- ❖ Tanino de acácia negra Weibull fornecido pela TANAC S.A, situada em Montenegro, RS;
- ❖ Solução fosfatizante
- ❖ Desengraxante Saloclean 667N fornecido pela Klintex Insumos Industriais Ltda.;
- ❖ Álcool etílico 99,5% P.A fornecido pela Dinâmica Química Ltda.
- ❖ Água deionizada
- ❖ Cola 3M scotch
- ❖ Tinta alquídica (“Esmalte sintético comercial”) – marca GLASURIT, utilizada como revestimento
- ❖ Ácido acético glacial
- ❖ Hidróxido de sódio
- ❖ Tinta à base de resina epóxi (utilizada somente para vedar as bordas das amostras para a análise em névoa salina)

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Limpeza e desengraxe da superfície

As amostras de aço galvanizado estavam armazenadas em óleo para preservar contra corrosão a superfície galvanizada, então foi necessário primeiramente uma limpeza manual com desengordurante comercial e esponja macia para remoção da gordura mais pesada que estava na superfície do substrato galvanizado. Em um segundo momento as amostras foram imersas em uma solução desengraxante neutra (Saloclean) a 60°C por 10 minutos para remoção do resto do óleo. Posteriormente a esse processo as amostras foram lavadas com água deionizada e então submetidas ao teste da quebra da água para observar se restou algum traço de gordura. Por último o substrato foi seco com soprador térmico e armazenado no dessecador até a aplicação dos pré tratamentos.

4.2.2 Fosfatização

A solução de fosfatização foi preparada pela equipe técnica do LACOR a partir da solução de componentes:

- H₂O
- HNO₃
- ZnO
- H₃PO₄
- NiSO₄

A reação de formação do banho fosfatizante deu-se a 60°C por 10min.

4.2.3 Soluções à base de tanino

Foi realizada a dissolução do tanino em pó a concentração de 2g/L. Após 1 hora de dissolução com agitador magnético, a solução foi submetida ao ajuste de pH a 5.5 com a utilização de ácido acético glacial ou hidróxido de sódio. Em seguida a solução permaneceu 24 horas em repouso antes de revestir o material. A metodologia de preparo da solução seguiu os mesmos padrões do trabalho referência (37).

4.2.4 Soluções à base de silano

Inicialmente foi feita a mistura de água deionizada e álcool etílico. Após foi adicionado TEOS sob gotejamento no vórtice da solução sob agitação. As proporções foram mantidas em 49% água + 49% álcool etílico + 2% TEOS.

Deve-se ter cuidado com o envelhecimento da solução de silano uma vez que com o passar do tempo ocorre condensação entre grupos Si-OH vizinhos conduzindo a reticulação na solução. Uma vez diminuindo o número de grupos Si-OH, a interação Silano-metal diminui pela consequente queda das ligações (Me-O-Si) impactando negativamente na resistência a corrosão (38). Contudo é possível obter um revestimento com características protetivas a partir de uma solução envelhecida 24 horas nas mesmas condições (10). Com isso, ficou definido neste trabalho que a solução, após 1 hora de agitação, permaneceria 24 horas em repouso antes de revestir o substrato.

4.2.5 Método de aplicação dos revestimentos

O revestimentos foram obtidos através das imersões simples das amostras nas soluções preparadas a temperatura ambiente.

Para o caso do pré tratamento à base de tanino e silano, primeiramente ocorreu a deposição e secagem da camada de tanino. Posteriormente foi depositado a camada de TEOS, e, após a cura do silano, para finalizar foi depositado mais uma camada do tanino.

O equipamento utilizado para a imersão foi um elevador de discos MA 765 Marconi. Os tempos de imersão variaram para as soluções preparadas; com o tanino, o tempo utilizado foi de 15 minutos. O tempo de imersão para a obtenção do revestimento contendo silano foi de 1 minuto sendo repetido 3 vezes. Por fim, para a película de tinta foi utilizado o tempo de imersão de 15 segundos uma vez que, URRUTH (39), obteve bons resultados sem defeitos aparentes e com bom ancoramento visual realizando processo similar com esse tempo de imersão para a mesma formulação de tinta.

A velocidade de retirada das amostras no elevador foi de 420 mm/min. A cura da película de tinta feita a temperatura ambiente por 72 horas assim como a secagem da camada de tanino mas nesse caso somente 24 horas. Já, para consolidação do filme de silano as amostras foram colocadas em estufa a 100°C por 60 minutos. Após esses

processos todas amostras foram armazenadas em um dessecador a vácuo até o momento das análises.

A reação de fosfatização no substrato galvanizado foi realizada pela equipe técnica do LACOR. O tempo de permanência das amostras a 60°C no banho foi tal que quase não se pudesse mais observar desprendimento de gás hidrogênio, o que sinaliza que a reação na superfície está cessando.

4.2.6 Métodos de análise dos revestimentos

Para a caracterização dos sistemas de pintura todos os ensaios eletroquímicos, mecânicos e corrosivos foram realizados em triplicata.

Os ensaios eletroquímicos realizados foram a polarização potenciodinâmica e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), ambos realizados com um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 em uma célula convencional de três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl, o contra eletrodo utilizado foi o de platina e o substrato o eletrodo de trabalho. A solução utilizada como eletrólito foi de NaCl 0,05 M. A área exposta do eletrodo foi de 1,539 cm². Os dados foram obtidos através do software NOVA 1.11 em que os potenciais resultantes são apresentados em relação ao eletrodo de referência.

As amostras foram submetidas às análises eletroquímicas logo após a obtenção do revestimento à temperatura ambiente. Em seguida foram aguardados 30 minutos a partir da imersão das amostras na solução condutora de NaCl antes de realizar a varredura de potenciais. Isso, pois, faz-se importante verificar o equilíbrio do sistema a fim de obter um valor representativo de OCP, ou seja, deve-se observar e definir um tempo representativo no qual o potencial converge para o de equilíbrio apresentando cada vez menos variações com o tempo.

4.2.6.1 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 4mV.s⁻¹, em uma faixa de potencial de -1200mV até 400mV com relação ao potencial de circuito aberto.

4.2.6.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

As medidas de EIE foram realizadas no OCP, na temperatura ambiente, com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV, na faixa de frequência entre 100kHz à 100mHz, ao final obtendo 61 pontos. O método gráfico adotado para análise dos resultados foi através do diagrama “Nyquist”. A solução utilizada como eletrólito foi de NaCl 0,05 M.

4.2.6.3 Névoa salina

Ensaio utilizado para simular ambiente corrosivo severo e controlado nas amostras segundo a norma ASTM B 117, a fim de coletar informações sobre a resistência a corrosão em atmosferas salinas. Os corpos de prova permanecem dentro de uma câmara fechada onde são submetido a ação de um “spray” de uma solução salina de NaCl, de concentração 5%, com temperatura de 35°C e pH 7. As amostras são suspensas entre 15 e 30° em relação a vertical e paralelas à direção principal de fluxo da nevoa.

O ensaio foi realizado no laboratório e acompanhado pela equipe técnica do LACOR na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Todas as amostras neste ensaio foram pintadas nas bordas com uma tinta à base de resina epóxi de alta resistência para isolamento das arestas, isso pois não deve haver interferência na representatividade dos resultados uma vez que as bordas são mais susceptíveis a ação de um evento corrosivo

4.2.6.4 Impacto

Segundo norma NBR 14127, esse ensaio qualitativo serve para determinar a resistência da pintura a uma deformação de impacto na peça. Foi utilizado o aparelho Omicron instrumentos modelo 192. A amostra é fixada a um suporte onde uma massa de 2kg é largada a uma altura variável sobre a peça. A análise pode ser feita a olho nu ou com auxílio de uma lupa. Verifica-se se ocorreu descolamento da tinta do substrato por perda de aderência ou algum ponto de falha que pode estar presente em ambos os lados.

Foi definido uma altura de 28 polegadas (71,12 cm) em que ocorreu diferenciação entre resistência ao impacto dos diferentes sistemas de pintura.

4.2.6.5 Adesão

Este ensaio foi realizado a fim de constatar se os pré tratamentos interferem na aderência da tinta ao substrato. Para isso foi utilizado um medidor de aderência portátil DeFelsko PosiTest AT-A, com dollies de 20 mm de diâmetro, os ensaios foram realizados a uma taxa de 0,2 MPa/s. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D4541-09.

4.2.6.6 Nomenclatura utilizada

CÓDIGO	DESCRIÇÃO
SP1	Primeira amostra que foi somente pintada (branco)
SP2	Segunda amostra que foi somente pintada (branco)
SP3	Terceira amostra que foi somente pintada (branco)
SPM	Média das amostras que foram somente pintadas
FOSF1	Primeira amostra que foi fostatizada e depois pintada
FOSF2	Segunda amostra que foi fostatizada e depois pintada
FOSF3	Terceira amostra que foi fostatizada e depois pintada
FOSF_M	Média das amostras que foram fostatizadas e depois pintadas
TAN/TEOS/TAN_1	PRÉ-TRATAMENTO PROPOSTO, amostra 1
TAN/TEOS/TAN_2	PRÉ-TRATAMENTO PROPOSTO, amostra 2
TAN/TEOS/TAN_3	PRÉ-TRATAMENTO PROPOSTO, amostra 3
TAN/TEOS/TAN_M	PRÉ-TRATAMENTO PROPOSTO, média das amostras

Tabela 5. Nomenclatura utilizada para diferenciação das amostras ensaiadas.

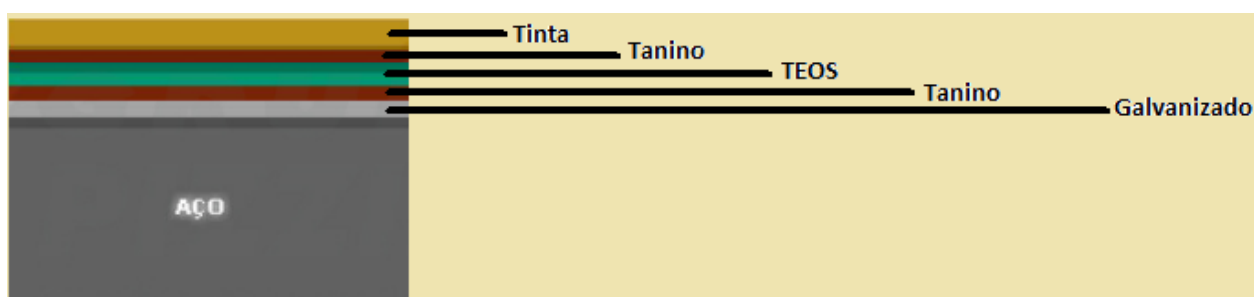


Figura 7. Representação ilustrativa do pré-tratamento proposto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação visual dos pré-tratamentos

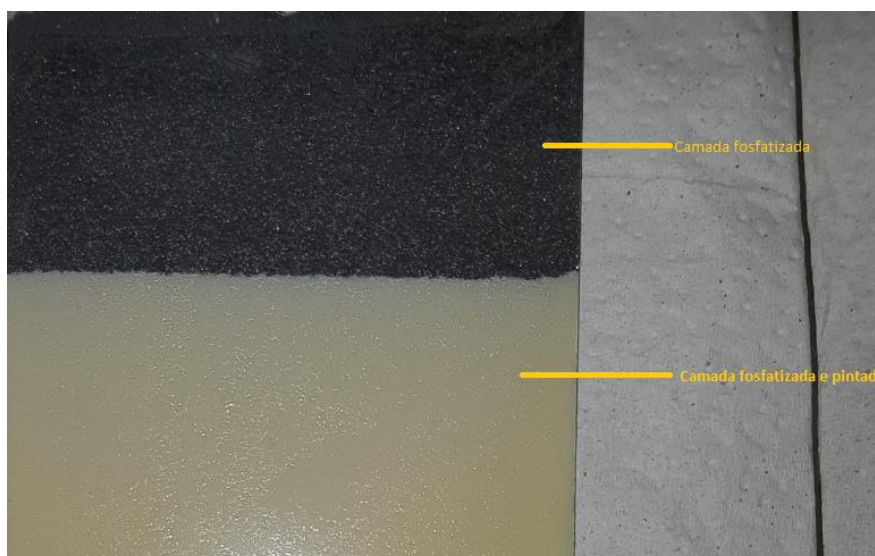


Figura 8. Aspecto visual do revestimento fosfato obtido. (Observa-se a porosidade mesmo com a aplicação da tinta alquídica).

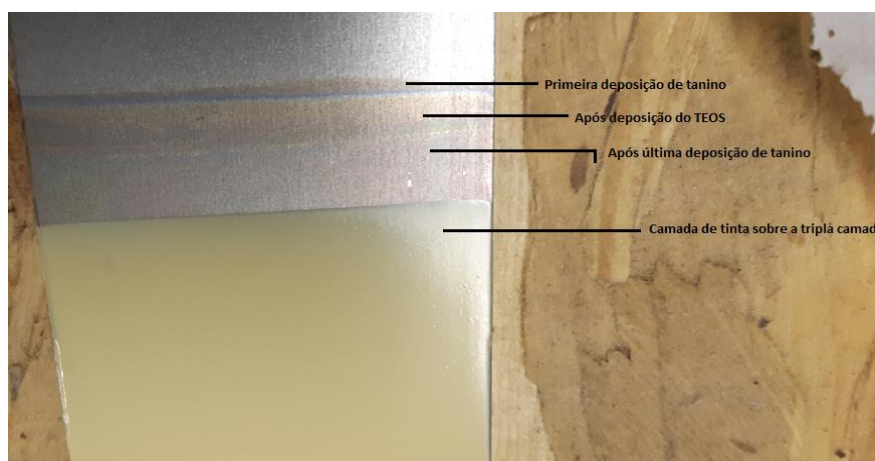


Figura 9. Aspecto visual do pré-tratamento proposto. (Observa-se a transição entre camadas depositadas).

Nota-se que foi possível revestir uniformemente o aço galvanizado utilizando os pré tratamentos e também a tinta alquídica pelo processo “dip coating”.

5.2 Polarização Potenciodinâmica

Quanto mais positivo forem os valores de potenciais de redução, menos suscetível a corrosão é o material (40). Conforme a figura 13, a aplicação dos 2 pré-tratamentos (fosfatização e o proposto) implicou na variação do potencial para valores mais positivos em relação as amostras que foram submetidas somente à pintura, ou seja, sem pré tratamento. Além disso, o revestimento obtido por fosfatização, nas condições deste trabalho, apresentou um potencial de corrosão mais nobre que do que os demais, isso pode ser devido ao fato de que esse pré-tratamento impõe uma melhor propriedade de coesão com a película de tinta e conseqüentemente a barreira entre a amostra e o ambiente seja mais protetiva.

Por outro lado, o sistema proposto a partir da combinação entre tanino, silano e tinta apresentou uma significativa diminuição da densidade de corrente de corrosão em relação à fosfatização. Isso pode ser devido ao fato desse pré-tratamento implicar maior resistência à polarização uma vez que a película de silano formada tem caráter hidrofóbico e, é menos descontínua (41). Além disso existe a presença do tanino como possível inibidor, o que pode auxiliar ainda na blindagem do substrato contra corrosão.

Ademais, o pré-tratamento de fosfatização apresentou maior densidade de corrente de corrosão e conseqüentemente menor resistência a polarização que o grupo de controle – amostra somente pintada.

As figuras 10, 11, 12 mostram todos os ensaios de polarização potenciodinâmica realizados. Os ensaios realizados das amostras que foram somente pintadas apresentaram menor variância em torno da média.

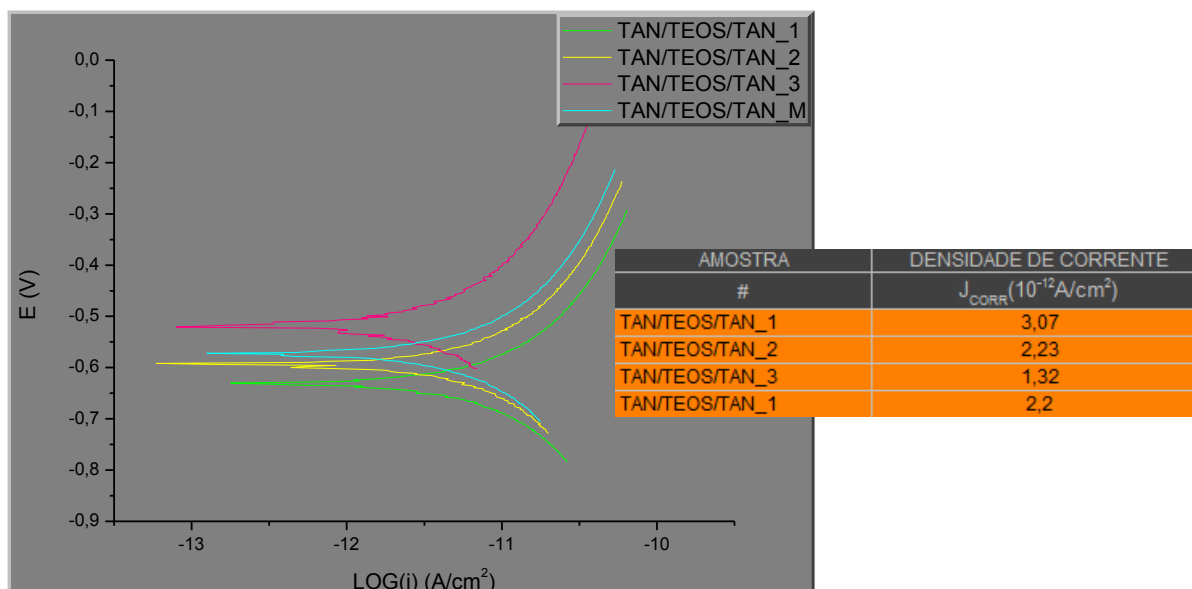


Figura 10. Curvas de polarização do pré-tratamento proposto. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M com velocidade de varredura de 0,004V/s. Ao lado, suas respectivas densidades de corrente

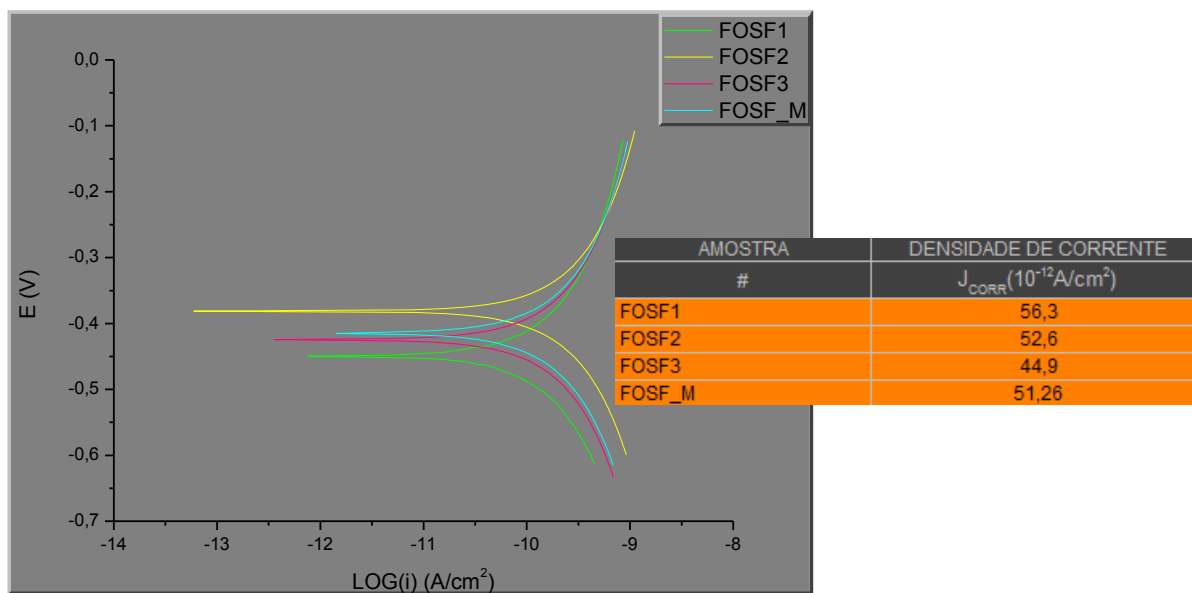


Figura 11. Curvas de polarização do pré-tratamento de fosfatização. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M com velocidade de varredura de 0,004V/s. Ao lado, suas respectivas densidades de corrente

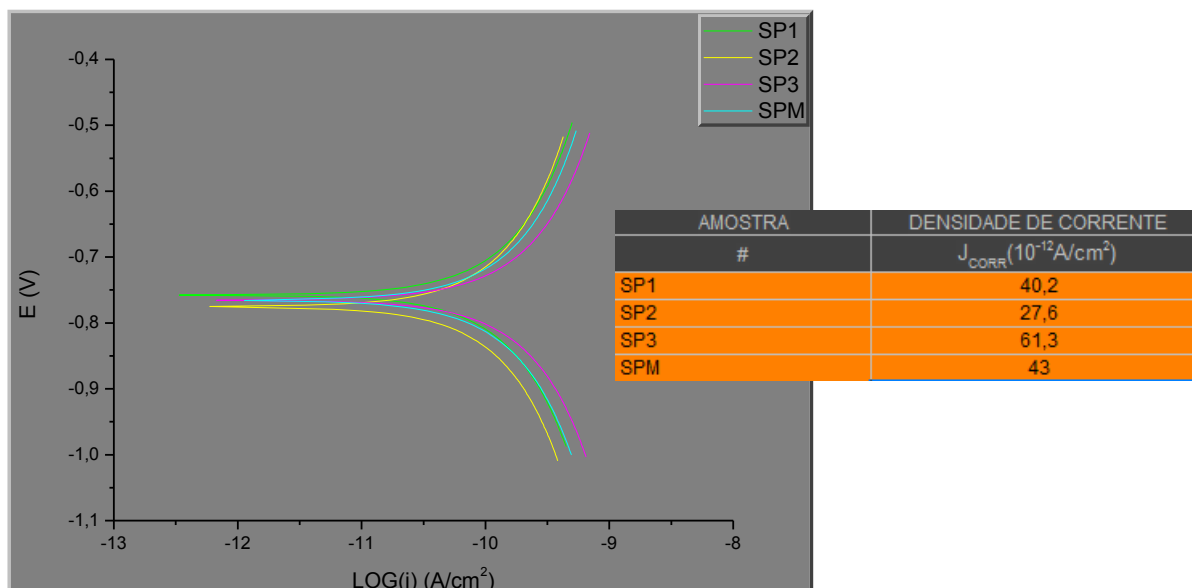


Figura 12. Curvas de polarização do grupo de amostras o qual foi somente pintado. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M com velocidade de varredura de 0,004V/s. Ao lado, suas respectivas densidades de corrente

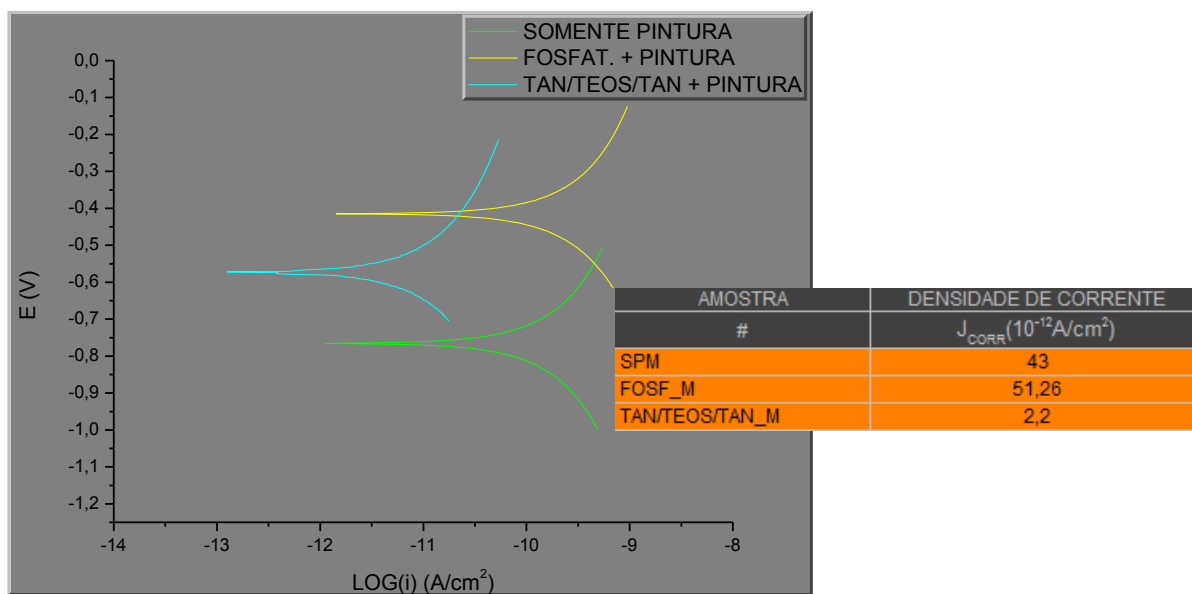


Figura 13. Curvas de polarização da média dos resultados das amostras submetidas ao pré-tratamento proposto, o de fosfatização, e das que não foram pré-tratadas (somente pintadas). Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M com velocidade de varredura de 0,004V/s. Ao lado, suas respectivas densidades de corrente

5.3 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Os resultados mostram uma superioridade no comportamento resistivo – maior valor de impedância real, no caso das amostras submetidas ao processo de deposição de camadas de Tanino, Silano e Tanino, conforme mostra a figura 14.

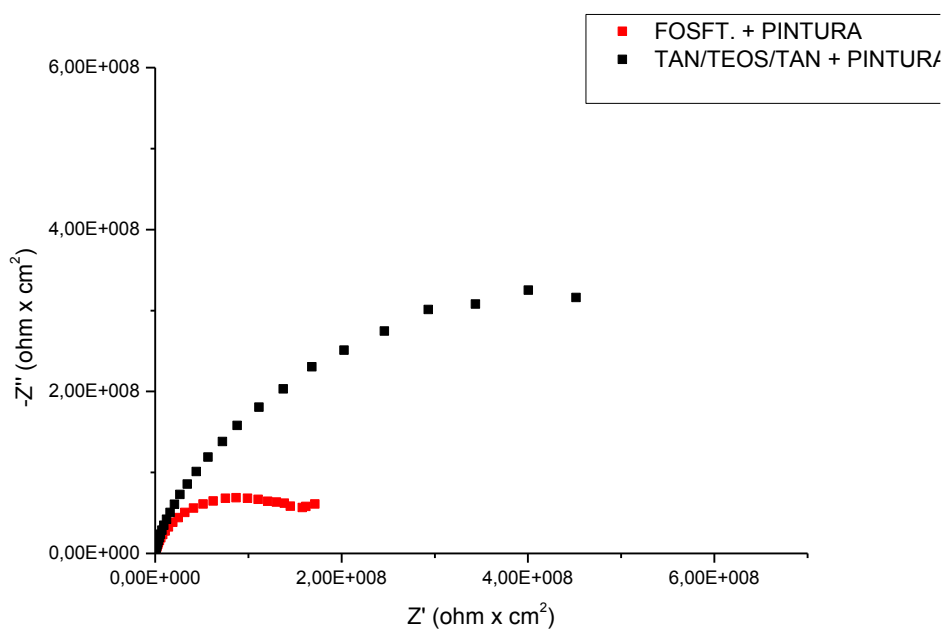


Figura 14. Diagrama de EIE das médias dos dois pré-tratamentos (fosfatização e o proposto). Resultados obtidos em solução de NaCl 0,05M no OCP após 30 minutos de imersão

5.4 Ensaio de névoa salina

As amostras foram analisadas segundo alguns parâmetros específicos e normatizados:

NORMA	PARÂMETRO	GRAU
NBR 5841	TAMANHO DE BOLHAS	t, (0 ATÉ 5)
	DENSIDADE DE BOLHAS	d, (0 ATÉ 5)
NBR ISSO 4628-3	GRAU DE ENFERRUJAMENTO	r, (0 ATÉ 5)

Tabela 6. Normas e quantificação associados aos parâmetros analisados.

Amostra	240 horas			312 horas			528 horas			888 horas			1128 horas		
	t	d	r	t	d	r	t	d	r	t	d	r	t	d	r
SP1	0	0	0	0	0	0	2	1	0	3	2	1	3	2	1
SP2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	2	2	1
SP3	0	0	0	0	0	0	2	1	0	4	2	1	4	2	1
FOSF1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	2	0
FOSF2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	0	3	3	0
FOSF3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	1	2	4	1
TAN/TEOS/TAN_1	0	0	0	2	1	0	2	2	0	3	3	3	3	4	3
TAN/TEOS/TAN_2	0	0	0	2	2	0	2	2	0	3	2	0	3	2	0
TAN/TEOS/TAN_3	0	0	0	2	2	0	3	2	1	3	4	3	4	4	3

Tabela 7. Dados referentes ao ensaio de névoa salina de todas as amostras.

O monitoramento foi realizado durante 47 dias (1128 horas) para todas as amostras. Até 240 horas nenhuma amostra apresentou variação nos parâmetros observados. Em um tempo maior que 240 horas constata-se o fenômeno de empolamento para o pré tratamento à base de TEOS e tanino, no entanto nas amostras fosfatadas o fenômeno surge somente após 528 horas. No grupo de controle, ou seja, as amostras pintadas sem pré tratamento, a ocorrência aparece em um tempo maior que 480 horas.

Para o parâmetro enferrujamento, o grupo de controle e o pré tratamento à base de TEOS e tanino mostraram ocorrência significativa em um tempo maior que 816 horas, no entanto as amostras fosfatadas terminaram o ensaio sem nenhum traço significativo.

As figuras 15, 16, 17 mostram as condições dos corpos de prova utilizados no ensaio de corrosão acelerado em névoa salina ao final do processo mostrado na tabela 7. Podemos constatar que de fato, as amostras fosfatadas resistiram mais à ação agressiva da névoa salina. Esse resultado vai de encontro ao apresentado nos ensaios eletroquímicos. Isso pode ser explicado pois o processo de fosfatização gera uma superfície com melhores propriedades de adesão através de uma boa ancoragem da

tinta. Ademais, apesar do fato de o pré tratamento à base de TEOS e tanino apresentar nesse ensaio resultados inferiores, não quer dizer que o mesmo não cumpra um bom papel protetivo. Talvez essa divergência do resultado que se esperaria se explique devido à falta de compatibilidade entre a formulação da tinta escolhida e o pré tratamento superficial, o que pode ter propiciado menos continuidade na camada de tinta depositada.

A aparência do depósito vermelho-marrom na superfície das amostras sugere que os íons Fe^{2+} devem migrar do substrato para o polímero. O crescimento da bolha sub filme indica que o oxigênio e a água podem migrar do eletrólito para o polímero.

Além disso, percebe-se possíveis sinais de saponificação em todas as amostras, isso, pois a tinta do tipo resina alquídica é composta de poliésteres os quais podem reagir com o hidróxido sódio gerado na reação do íon sódio presente névoa salina com as hidroxilas do substrato metálico.



Figura 15. Aspecto visual das amostras que foram somente pintadas. (Ensaio de névoa salina)



Figura 16. Aspecto visual das amostras que foram submetidas ao pré-tratamento de fosfatização. (Ensaio de névoa salina)



Figura 17. Aspecto visual das amostras que foram submetidas ao pré-tratamento proposto.
(Ensaio de névoa salina)

5.5 Impacto

Os resultados constataram que as amostras que foram somente pintadas tenderam a apresentar defeitos na área de contato com o punção, tal qual mostra a figura 18. Isso pode representar que essas amostras obtiveram uma camada protetiva final com menor espessura e elasticidade.



Figura 18. Aspecto da região em que ocorreu o ensaio de impacto nas amostras que foram somente pintadas. (Método de teste padrão para resistência de revestimentos orgânicos sob efeito de rápida deformação – ASTM D2794)

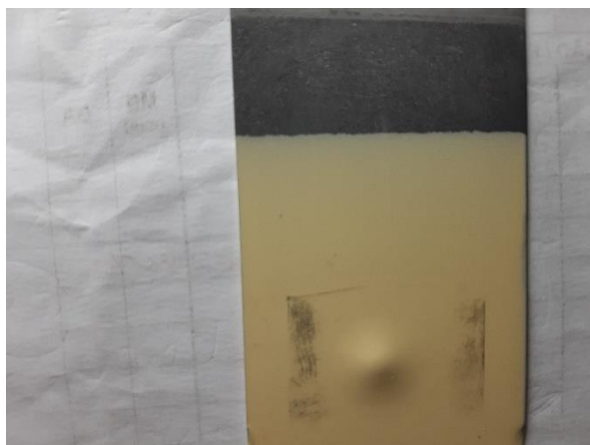


Figura 19. Aspecto da região em que ocorreu o ensaio de impacto nas amostras as quais tiveram o pré-tratamento de fosfatização. (Método de teste padrão para resistência de revestimentos orgânicos sob efeito de rápida deformação – ASTM D2794)

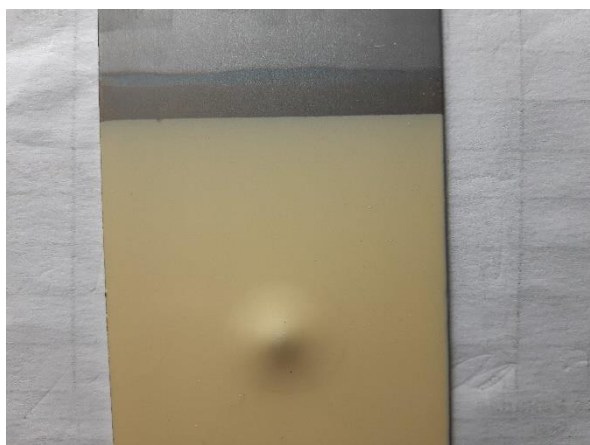


Figura 20. Aspecto da região em que ocorreu o ensaio de impacto nas amostras as quais tiveram pré-tratamento proposto. (Método de teste padrão para resistência de revestimentos orgânicos sob efeito de rápida deformação – ASTM D2794)

5.6 Adesão (“Pull-off”)

Amostras	Tensão máxima aplicada (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)
SP1	1,57	1,93	0,34
SP2	2,4		
SP3	1,81		
FOSF1	2,28	2,3	0,16
FOSF2	2,5		
FOSF3	2,1		
TAN/TEOS/TAN_1	1,28	1,24	0,13
TAN/TEOS/TAN_2	1,06		
TAN/TEOS/TAN_3	1,37		

Tabela 8. Valores numéricos do ensaio de adesão “Pull-off”.

Os maiores valores de adesão foram para as amostras com pré tratamento de fosfatização, isso provavelmente indica que a tinta aderiu mais nessa superfície uma vez que a porosidade presente faz com que tenha-se um maior molhamento e “ancoramento” do filme líquido na superfície do substrato.

6. CONCLUSÃO

Foi possível obter pré tratamentos uniformes com características de resistência a corrosão a partir de métodos sustentáveis como alternativa compatível à tecnologia fosfatizante a qual é ambientalmente preocupante.

Com base nos ensaios eletroquímicos foi possível inferir que o sistema de pintura proposto foi obtido com propriedades de resistência à corrosão superiores quando comparado com o sistema à base de fosfatos. Com isso, o sistema proposto mostrou-se possivelmente viável para construção de uma base protetiva na atuação em conjunto com películas de tintas.

Através dos ensaios mecânicos nota-se que apesar do pré tratamento de fosfatização apresentar maior corrente de corrosão nos ensaios eletroquímicos, ele imprime ligeiramente uma melhor característica adesiva da tinta no substrato galvanizado.

No ensaio de corrosão acelerada, não foi possível traçar algum paralelo comparativo confiável. Isso talvez por falta de compatibilidade do pré tratamento com a formulação da tinta e/ou devido à natureza química da tinta a qual gera produtos de reação com a névoa salina. Mais ainda, o pré tratamento de fosfatização apresentou melhor resultado na névoa salina.

Pelo levantamento bibliográfico e pesquisa, o tema é de alta importância porquê através de um pré tratamento adequado ao substrato, tem-se uma maior economia de custos com reparos a longo prazo uma vez que a durabilidade dos sistemas de pintura depende muito da interação da formulação da tinta com a formulação do pré tratamento selecionado.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- I. Incorporação de espécies inorgânicas com características anticorrosivas na solução de silano a fim de promover efeito “self healing”.
- II. Usar outros tipos de tinta para analisar interação entre grupo químicos.
- III. Formular uma mistura do TEOS com outros silanos funcionalizados para analisar a compatibilidade com tintas a fim de explorar o molhamento químico.
- IV. Depositar uma camada de um silano funcionalizado sobre o TEOS.
- V. Estudar o envelhecimento da película pois a performance varia com o tempo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gentil, V. Corrosão. 3ª Edição. Rio de Janeiro : s.ccn., 1996. pgs.1-3, 236-237, 45-49, 241-245, 246-250.
- 2 Callister, W. D. Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução. 7ª Edição. s.l. : LTC, 2008. pgs. 457, 475.
3. Report of the Committee on Corrosion and Protection, Chairman T.P. Hoar, London, H.M.S.O. (1971).
4. Economic effects of metallic corrosion in the United States. A report to the Congress by the National Bureau of Standards NBS Special Publication 511-1, US Government Printing Office, Washington (1978).
5. Gellings, P. J. Introduction to Corrosion Prevention and Control. s.l. : Delft University Press, 1985, pgs.76-81.
6. Ribbe, A. P. Corrosão e Tratamentos Superficiais dos Metais. São Paulo : s.n., 1971. Terceira parte: processos de proteção contra corrosão. cp.5, pg.33. cp.9, pg. 331.
7. Van Ooij W. J., Zhu D., Stacy M., Seth A., Mugada T., Gandhi J., Puomi P., 2005. "Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview", TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY, Volume 10, Number 6, Diciembre, pp 639-664.
8. Gang Kong, Jintang Lu, Shuanghong Zhang, Chunshan Che, Haijiang Wu, 2010. A comparative study of molybdate/silane composite films on galvanized steel with different treatment processes, Surface & Coatings Technology. Et.al.2010,Vol 205, Num 2, pp 545-550, 6 particle.
9. Maggi.V.SILVEIRA. "Emprego de tanino na passivação do aço galvanizado em aplicações sem pintura". Trabalho de diplomação. UFRGS 2016. pg.51.

10. Bezerra, Bruno Andrade. Combinação dos tratamentos à base de tanino e TEOS na passivação do aço galvanizado. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 2019. pg. 71.
11. GALVINFO Center, GalvInfoNote 2.10. Protegendo chapas de aço galvanizadas de manchas de estocagem. Rev 1.2 Jan-2011. pg.1.
12. Surface Preparation for Painting, Guides to Practice in Corrosion Control, no.13, London, HMSO (1982). pg.11.
13. Subcommittee V of ASTM committee B-3 "Zinc. Its corrosion resistance", Slunder, C.J., e Boyd, W.K., Zinc Institute Inc., NY, 1971, pg.52.
14. "Corrosiveness of various atmospheric test sites as measured by specimens of steel and zinc", in symposium on metal corrosion in the atmosphere, 1967, Boston-Philadelphia: ASTM, 1968, pgs.360-391 (ASTM-STP-435).
15. GENTIL, V., "Pintura de aço galvanizado", in Anais do V Seminário Técnico do Instituto Brasileiro de Petróleo, 1978, pgs.45-47.
16. LAWRENCE H. VAN VLACK. "Princípios de ciência dos materiais", 2000. pgs.339-340
17. WENG, D, WANG, R. ZHANG, G., "Environmental impact of zinc phosphating in surface treatment of metals", Metal Finishing, 1998, v. 96, n. 9, pgs.54, 56-57.
18. BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing, 1 ed., Academic Press. Inc., San Diego, 1990. pgs.1-7, 23, 42, 103.
19. K.L. Mittal, Silanes and Other Coupling Agents, VSP,Utrecht, 1992.pgs.3-5.

20. Chico B., D. de , Pérez M. L., Morcillo M., 2012. Corrosion resistance of steel treated with different silane/paint systems, *J. Coat. Technol. Res.* 9,3.

21. Cihlár, Jaroslav. "Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS)." (1993).

22. MACHU, W., Fosfatizzazione dei metalli. Ulrico Hoepli. Milano. 1955, pg.47.

23. Hüls aktiengesellschaft. dynasylan: applications of organo functional silanes marl hüls, 1989. pgs.4-67.

24. Najmeh Asadi, Reza Naderi, Mohsen Saremi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 10644-10652.

25. YOUNG, S.K., Overview of Sol-Gel Science and Technology, In: Report ARL-TR-2650, Army Research Laboratory, Aberdeen, MD., 2002.

26. TÉLLEZ, L., RUBIO, F., PEÑA-ALONSO, R., RUBIO, J., ?Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS(polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio)?, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 43, n. 5, pp. 883–890, 2004.

27. DONATTI, D., IBAÑEZ RUIZ, A., VOLLET, D., From sol to aerogel: a study of the nanostructural characteristics of TEOS derived sonogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 292, n. 1-3, pp 44–49, 2001.

28. César Augusto Casagrande, Wellington Longuini Repette., "Monitoramento da hidrólise/condensação do tetraetoxisilano em solução com baixo teor alcoólico por análises de espectroscopia de infravermelho" *Revista matéria*, art.12237, 2018 .

29. D. G. Roux, E. A. Maihs, and E. Paulus, "Condensed tannins. 9. Distribution of flavonoid compounds in the heartwoods and barks of some interrelated wattles," *The Biochemical Journal*, vol. 78, pp. 834–839, 1961.

30. J. Gust and J. Suwalski, "Use of Mossbauer spectroscopy to study reaction products of polyphenols and iron compounds," *Corrosion*, vol. 50, no. 5, pp. 355–365, 1994.

31. SLOBODYAN, Z. V.; KUPOVYCH, R. B.; MAHLATYUK, L. A. Influence of Tannin extracts on the corrosion resistance of 20 steel in tap water and in 5% HCl. *Materials science*, v. 45, n. 4, p. 609-611, 2009.

32. HAGERMAN, Ann E. *The Tannin Handbook*. Disponível em: www.users.miamioh.edu/hagermae/, acessado: Set 2019.

33. Peres, Rafael & Cassel, Eduardo & Azambuja, D.s. (2012). Black Wattle Tannin As Steel Corrosion Inhibitor. Article, Journal: *ISRN Corrosion*. 937920.

34. J.E.O. Mayne, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 20, pp.3-8 (1973).

35. T. Nguyen, J.B. Hubbard, J.M. Pommersheim, *J. Coatings Technol.*, Vol.68, pp.45-56 (1996).

36. NUNES, V.N., "Pintura Industrial Aplicada", *Boletim Técnico da Petrobrás*, V.10, nº ¾, jul.-dez. 1967, pg.507.

37. Bastos, Lorenzo Liguori "Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre; UFRGS, 2016.

38. Asli Özel, Hüseyin Çimenoglu. "An Overview on Silane Based Metal Pretreatments for Powder Painting". Department of Metallurgical and Materials Engineering, Istanbul Technical University, Turkey. *Diffusion Foundations* ISSN: 2296-3642, Vol. 9, pp 16-29.

39. Urruth, G. Bruno. "Avaliação da degradação natural e acelerada de revestimentos orgânicos" Dissertação de mestrado. Porto alegre; UFRGS, 2018. pg.56.

40. Stefanoni M, Angst U, Elsener B. Local electrochemistry of reinforcement steel -Distribution of open circuit and pitting potentials on steels with different surface condition. Corrosion Science. 2015; 98:610-618.

41. Flis J, Kanoza M. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air. Electrochimica Acta. 2006;51:2338-2345.