

# CAMADAS DUPLAS DE SILANOS COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA PINTURA DE SUPERFÍCIES DE AÇO

Jonathan T. Ramos<sup>1\*</sup>, Cristiane M. Becker<sup>2</sup>, Alvaro Meneguzzi<sup>1</sup>, Jane Zoppas-Ferreira<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul - LACOR/PPGEM/Escola de Engenharia, 91501-970, Porto Alegre-RS

<sup>1\*</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul - LACOR/PPGEM/Escola de Engenharia, 91501-970, Porto Alegre-RS  
– jonathan.ramos@ufrgs.br

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul - LAPOL/PPGEM/Escola de Engenharia, 91501-970, Porto Alegre-RS

Esse trabalho teve como objetivo a obtenção de camadas duplas de diferentes monossilanos sobre um mesmo substrato de aço AISI 1010, bem como a avaliação de seu desempenho na proteção contra a corrosão do aço quando utilizado em combinação com diferentes tipos de tinta. Os resultados foram comparados àqueles obtidos com amostras de aço fosfatizadas. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram empregados para se comprovar a presença das camadas de silanos sobre o substrato. Os substratos silanizados, bem como as amostras fosfatizadas, foram pintados com uma demão de tinta acrílica ou tinta poliuretânica (PU). A partir de então, a combinação silanos/tinta foi avaliada por meio de testes de aderência, para verificar a adesão das tintas ao substrato silanizado, e por meio de ensaios de névoa salina para verificar a proteção conferida à amostra por essa combinação. De uma maneira geral, os resultados dos testes de aderência para as amostras silanizadas foram tão bons quanto os resultados das amostras fosfatizadas. Já para a névoa salina, os resultados foram, em sua maioria, inferiores aos resultados das amostras fosfatizadas.

**Palavras-chave:** *Silanos, Revestimentos, Corrosão, Aço-carbono, Tintas.*

## *Silane double-layers as pre-treatment for painting on steel surfaces*

The aim of this work is to obtain double layers from different mono-silanes over the same AISI 1010 steel substrate, as well as to evaluate its performance in the protection against steel corrosion when used in combination with different kinds of paints. The results obtained were compared with the results obtained to phosphated samples. The silane double layered substrates were painted with a single coating of acrylic or polyurethane (PU) paint. From this point, the combination silane/paint was evaluated on their adherence and performance in salt spray tests to verify the protection given to the sample by that combination. In general, the results of adherence tests to the silylated samples were as good as the results of phosphated samples. For the salt spray tests, the results were, in most cases, lower than the results of phosphated samples.

**Keywords:** *Silanes, Coatings, Corrosion, Steel, Paints.*

## **Introdução**

A corrosão é geralmente um processo espontâneo que destruiria completamente os metais, não fosse o emprego de mecanismos protetores. Os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que ocorrem, geralmente, na superfície do metal. O fato de ela ser uma reação de superfície nos faz supor que ela possa ser controlada pelas propriedades dos produtos de corrosão, já que o composto formado pode agir como uma barreira entre o metal e o meio corrosivo diminuindo a velocidade de corrosão do metal. Qualquer metal está sujeito a ataques corrosivos se o meio for agressivo o suficiente. <sup>1</sup>

Nos anos 40, a utilização de silanos como agentes de acoplamento ganhou importância juntamente com o desenvolvimento de compósitos de poliéster reforçados com fibra de vidro. <sup>2</sup>

Silanos são compostos a base de silício que possuem reatividade orgânica e inorgânica na mesma molécula.<sup>3</sup> Os chamados monossilanos possuem a estrutura geral  $X_3Si(CH_2)_nY$ , no qual X representa um grupamento metóxi ou etóxi capaz de hidrolisar e Y representa um grupo organofuncional tal como epóxi, aminas, vinil, etc. Os silanos conhecidos como bissilanos possuem a estrutura  $X_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiX_3$  ou podem existir sem o grupo funcional Y, tendo a estrutura  $X_3Si(CH_2)_nSiX_3$ .<sup>4,5</sup>

Atualmente, os silanos são objeto de intensas pesquisas devido especialmente à necessidade crescente das chamadas tecnologias “verdes”, que são menos agressivas ao ambiente.<sup>4</sup>

## Experimental

### *Preparação das amostras*

Os monossilanos utilizados nesse trabalho foram o TEOS (Tetraetoxissilano), o AAPTS (Aminoetilaminopropiltrimetoxissilano), o GPTMS (Glicidoxipropiltrimetoxissilano) e o PhTMS (Feniltrimetoxissilano) gentilmente doados pela Dow Corning do Brasil<sup>®</sup>. As amostras de aço AISI 1010 utilizadas foram gentilmente doadas pela Panatlântica S.A.

Chapas de aço AISI 1010, medindo aproximadamente 25 X 60 X 1,5 mm, foram decapadas em solução de ácido clorídrico 7 % (v/v) durante 5 minutos sob temperatura ambiente sendo lavadas com água deionizada (DI) quando retiradas da solução ácida. Após a etapa de decapagem, as amostras foram conservadas em solução desengraxante comercial Parco Cleaner B 651<sup>®</sup> 4 % (m/m) até o momento de sua utilização. Quando de sua utilização, as amostras foram retiradas da solução desengraxante, lavadas com água DI, secas em papel toalha para remover o excesso de água e também com jato de ar pressurizado.

O método mais difundido de silanização de uma superfície é através de uma solução alcoólica (metanol, etanol e isopropanol são escolhas típicas). Quando um objeto é imerso na solução, se deve deixar a amostra imersa de um a dois minutos para permitir a migração dos silanos para a superfície.<sup>6</sup>

Uma solução 2 % (v/v) do monossilano TEOS e outra do monossilano GPTMS foram preparadas adicionando cada silano a uma solução de água/etanol 50 % (v/v) previamente preparada e com pH ajustado a uma faixa de 4 – 4,5 com ácido acético glacial. A solução 2 % (v/v) do monossilano AAPTS foi preparada adicionando o respectivo silano à água deionizada sem correção de pH. Já a solução 2 % (v/v) de PhTMS foi preparada adicionando o silano em questão ao etanol. A solução de TEOS e a solução de PhTMS foram agitadas magneticamente durante 60 minutos, a

solução de AAPTS foi agitada magneticamente durante 40 minutos e a solução de GPTMS foi agitada da mesma maneira durante 30 minutos. Atingido o tempo de agitação necessário para cada uma das soluções, a camada de silano era formada sobre o substrato de aço.

As camadas de silanos foram obtidas através do método de imersão, que consistiu em mergulhar as amostras de aço na solução de silano, ainda durante agitação da mesma, pelo tempo de 120 s e posteriormente secas sob corrente de ar quente a uma temperatura na faixa de 60 °C – 80 °C.

Para a cura da primeira camada formada sobre o aço, as amostras foram colocadas em estufa durante 10 minutos à temperatura de 100 °C e posteriormente conservadas envoltas em papel toalha dentro de um dessecador. Já para a cura da segunda camada de monossilano, a única alteração foi o tempo de permanência da amostra na estufa, que foi de 30 minutos.

As tintas utilizadas foram a tinta acrílica Ducryl Fosco e a tinta poliuretana Polipar (PU), das Tintas Ideal S.A. (Tintas Renner<sup>®</sup>). Após a aplicação da única demão de tintas, as amostras foram deixadas secando pelo tempo mínimo de 24 horas e então, foram guardadas em um dessecador.

#### *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)*

As medidas de EIS foram obtidas no potencial de circuito aberto (OCP) na faixa de frequências de 40 kHz – 10 mHz com dez pontos por década logarítmica utilizando um PGSTAT302<sup>®</sup> da Ecochemie<sup>®</sup>. A amplitude do potencial de perturbação utilizado foi de 10 mV<sub>rms</sub>. A célula continha um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um fio de platina enrolado em forma de espiral utilizado como contra-eletrodo e uma área de 1 cm<sup>2</sup> da amostra de aço silanizada funcionando como eletrodo de trabalho. Os espectros foram obtidos sob temperatura ambiente em uma solução de NaCl 0,1 M e após meia hora de imersão da amostra na solução.

#### *Ensaio de aderência*

O grau de adesão da camada de tinta foi medido de acordo com a norma ASTM D 3359-02. Uma grade contendo 25 quadrados de 1 X 1 mm foi cortada na camada de tinta com auxílio de um buril. Uma fita adesiva apropriada foi colada sobre a região com a grade e então descolada. Em função do descolamento, foi atribuído o grau de adesão da tinta.

#### *Ensaio de Névoa Salina*

Esse ensaio foi empregado para se avaliar comparativamente a proteção contra a corrosão conferida ao aço pelas camadas dos monossilanos juntamente com a camada de tinta

posterior, pela camada de tinta sozinha e também por amostras fosfatizadas e pintadas. Os ensaios foram conduzidos de acordo com as normas ASTM B117 e NBR 8094 que impõem, essencialmente, as mesmas condições ao ensaio, porém os resultados serão apresentados de acordo com a norma NBR 8094.

## Resultados e Discussão

A estrutura química dos silanos utilizados nesse trabalho pode ser vista na Figura 1.

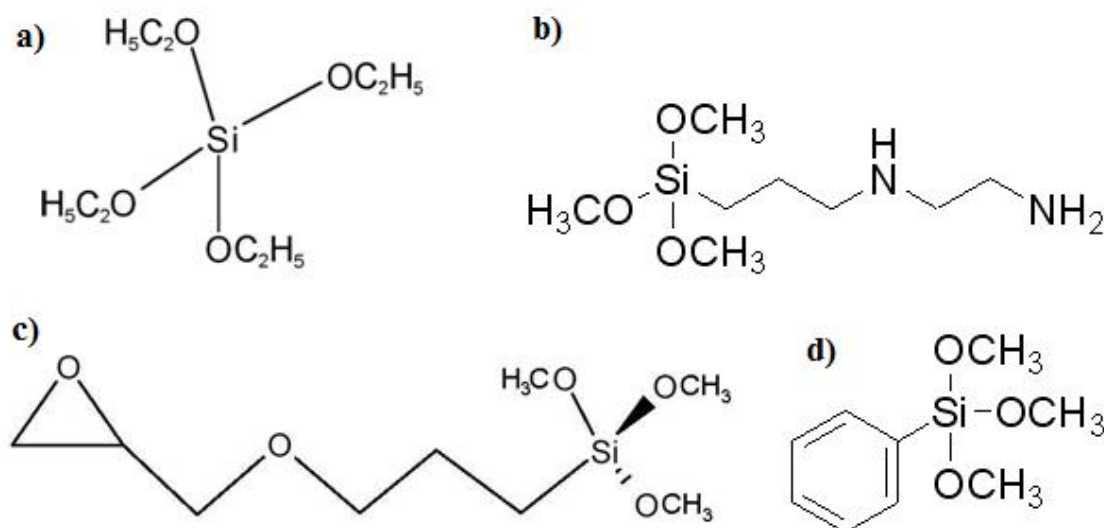


Figura 1 - Estruturas químicas: a) TEOS; b) AAPTS; c) GPTMS; d) PhTMS. (7, 8, 9, 10)

O TEOS é um silano não funcional e bom formador de rede, enquanto o AAPTS e o GPTMS possuem cada um, um grupo funcional (amino e glicidóxi, respectivamente) que se liga bem, dentre outros tipos, a tintas epóxi, acrílicas e poliuretânicas. Já o PhTMS é um silano que possui um grupo orgânico fenil, porém não funcional. (3, 7, 8, 9, 10) Por esses motivos, optou-se por utilizar o silano TEOS sempre como a primeira camada de silanos sobre o aço. A segunda camada foi então formada com algum dos outros silano que possuem um grupo orgânico em sua molécula, seja ele funcional ou não.

A primeira camada do silano TEOS (Tetraetoxissilano) foi obtida após a hidrólise do mesmo durante 1 hora em solução de água/etanol com pH ajustado na faixa de 4 – 4,5 para todas as amostras. Para a formação da segunda camada de silanos, a amostra previamente silanizada com TEOS foi mergulhada em solução do silano AAPTS após 40 minutos de hidrólise do mesmo em água DI sem correção de pH. O espectro de EIE obtido para a combinação de silanos TEOS + AAPTS é apresentada na Figura 2.

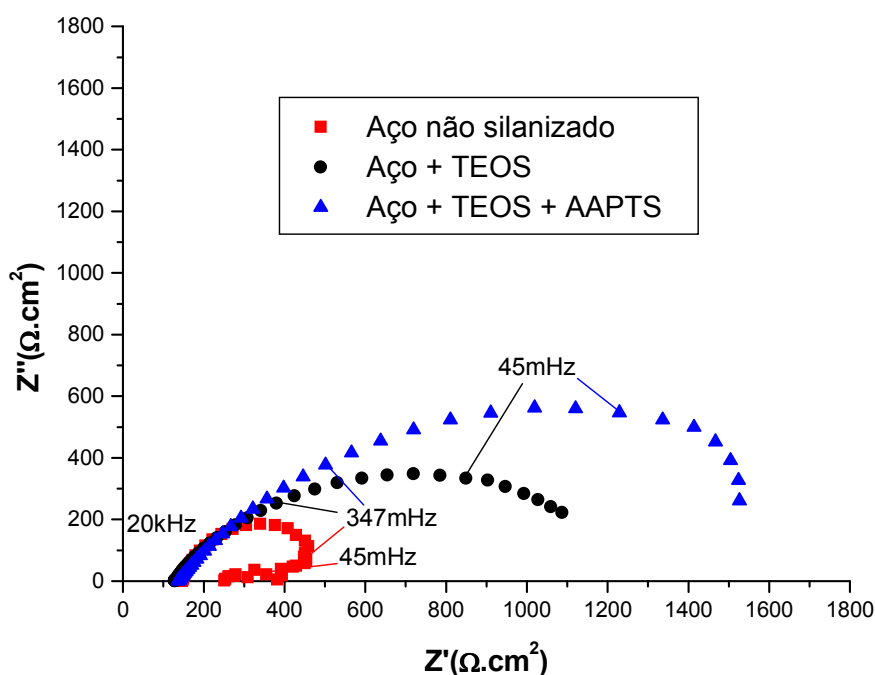


Figura 2 - Diagrama de Nyquist para o aço silanizado com TEOS e com a camada dupla de TEOS + AAPT em solução de NaCl 0,1 M no OCP após 30 minutos de imersão.

Conforme era esperado, houve um aumento do diâmetro do arco capacitivo nas medidas de EIE para o aço silanizado. Tanto o aço contendo somente a camada de TEOS, quanto o aço contendo uma camada base de TEOS e outra de AAPT, apresentaram arcos capacitivos de diâmetros maiores que o aço não silanizado. Isso indica que a silanização ocorreu e que a sucessão de camadas de silanos aumentou a proteção ao substrato.

Como o intervalo de frequências utilizados em todas as medidas de EIE foi de 40 kHz até 10 mHz, foi estabelecido que o valor de impedância real para as camadas simples e duplas de silanos obtidas sobre o aço seria o correspondente à frequência de 10 mHz. Para o aço não silanizado, o valor da impedância real encontrado foi de  $460 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , que corresponde ao ponto de maior valor no eixo da impedância real ( $Z'$ ). Os valores da impedância real para as amostras silanizadas com TEOS e AAPT são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da impedância real para o aço revestido com camada de TEOS e de TEOS + AAPT.

Silanos	$Z'$ ( $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ ) a 10 mHz
TEOS	1087
TEOS + AAPT	1526

Para o aço que recebeu uma camada base de TEOS e a segunda camada do silano GPTMS, o diagrama de Nyquist está representado na Figura 3. Novamente, para esse ensaio, o silano TEOS foi hidrolisado durante uma hora, já o silano GPTMS foi hidrolisado durante 30 minutos em solução de água/etanol com pH ajustado na faixa de 4 – 4,5.

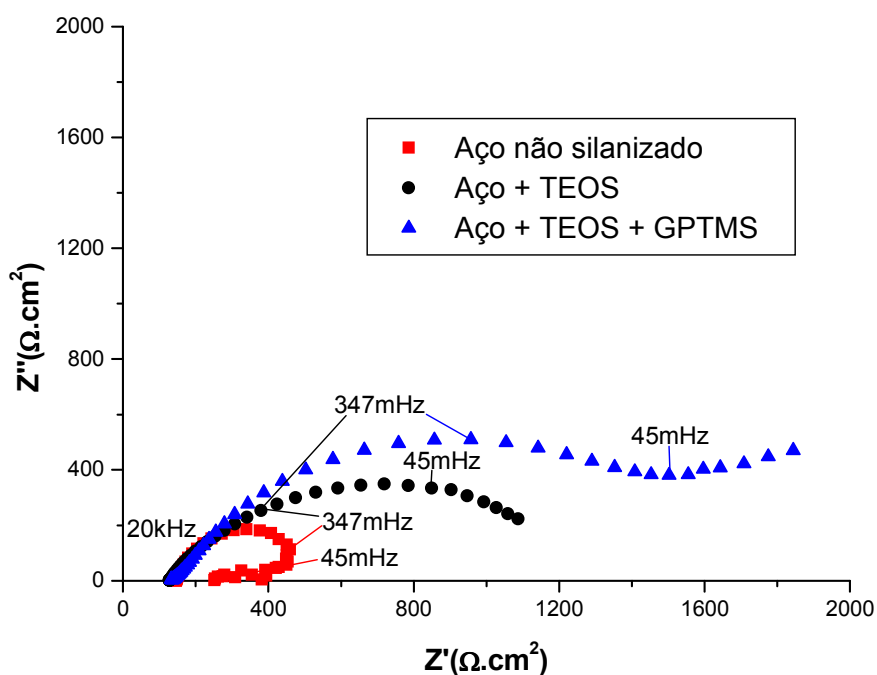


Figura 3 - Diagrama de Nyquist para o aço silanizado com TEOS e com a camada dupla de TEOS + GPTMS em solução de NaCl 0,1 M no OCP após 30 minutos de imersão.

Para a combinação TEOS + GPTMS o arco capacitivo também aumentou com relação ao arco do aço não silanizado. Comparando com o ensaio anterior, essa combinação com um silano diferente compoendo a segunda camada confere uma maior proteção ao substrato. Para esse mesmo ensaio, os pontos de menor frequência parecem ter começado a formação de um novo arco capacitivo ou de uma reta. Isso pode ser atribuído a um fenômeno difusional, por exemplo. Os valores da impedância real para essa combinação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da impedância real para o aço revestido com camada de TEOS e de TEOS + GPTMS.

Silanos	Z' (Ohm.cm <sup>2</sup> ) a 10 mHz
TEOS	1087
TEOS + GPTMS	1844

A última combinação de silanos que teve o TEOS como camada base teve como camada superior o PhTMS. Ambos os silanos dessa combinação foram hidrolisados durante uma hora antes de o substrato ser mergulhado na solução, com a diferença que o silano PhTMS foi hidrolisado em etanol. O diagrama de Nyquist para essa combinação está representado na Figura 4.

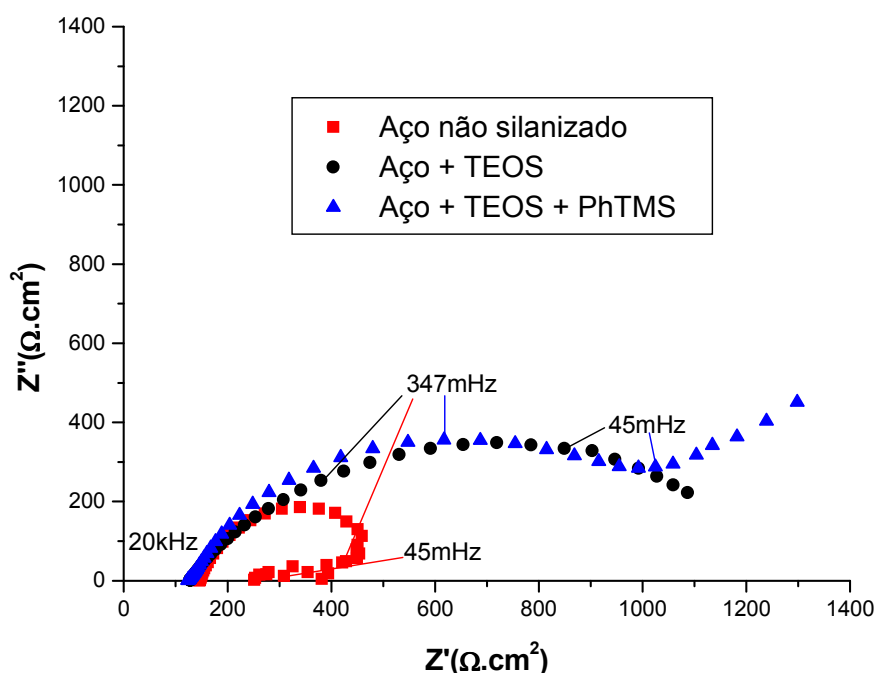


Figura 4 - Diagrama de Nyquist para o aço silanizado com TEOS e com a camada dupla de TEOS + PhTMS em solução de NaCl 0,1 M no OCP após 30 minutos de imersão.

Novamente, ambos os arcos capacitivos apresentaram diâmetro maior do que o diâmetro do arco do aço-carbono. Porém, o arco que representa o aço silanizado com a camada dupla de TEOS + PhTMS apresenta grande semelhança ao arco da amostra silanizada somente com TEOS. A diferença maior está somente nos últimos pontos da medida (pontos de frequências menores) que esboçaram a formação de uma reta ou o início de um novo semicírculo. Os valores da impedância real para essa combinação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da impedância real para o aço revestido com camada de TEOS e de TEOS + PhTMS.

Silanos	Z' (Ohm.cm <sup>2</sup> ) a 10 mHz
TEOS	1087
TEOS + PhTMS	1298

Para ter uma melhor noção da aderência da camada dupla de silanos com a pintura posterior, foram realizados testes de aderência também em amostras fosfatizadas como tratamento pré-pintura. Com os resultados dos testes de aderência foi montada a tabela 4. Os graus de aderência variam desde 5B (0% de película de pintura removida) até 0B (mais de 65% de película de pintura removida).

Tabela 4 - Resultados dos testes de aderência para amostras pintadas com e sem pré-tratamento à pintura.

Amostra	Grau de aderência
TEOS + APTS + tinta acrílica	5B
TEOS + APTS + tinta poliuretânica	5B
TEOS + GPTMS + tinta acrílica	5B
TEOS + GPTMS + tinta poliuretânica	5B
TEOS + PhTMS + tinta acrílica	5B
TEOS + PhTMS + tinta poliuretânica	5B
Aço fosfatizado + tinta acrílica	5B
Aço fosfatizado + tinta poliuretânica	5B
Aço + tinta acrílica	1B
Aço + tinta poliuretânica	1B

Como pode ser observado na tabela acima, todas as amostras que receberam algum tipo de pré-tratamento à pintura, seja ele a silanização ou a fosfatização, apresentaram o máximo grau de aderência de acordo com as normas do ensaio, não importando, também, o tipo de tinta utilizada na pintura. Ainda, ambas as tintas utilizadas não apresentaram boa aderência ao aço quando este não é silanizado ou fosfatizado. A diferença entre os tratamentos de fosfatização e o de silanização, no que se refere à aderência de tintas, é que na fosfatização a ligação entre as tintas e a camada de fosfato se dá via mecânica. Já para a silanização a ligação entre tintas e camada de silanos se dá através de reações químicas.

Isso indica que os grupos orgânicos funcionais dos silanos ligaram-se às moléculas das tintas promovendo a boa aderência verificada nos testes. Também há de se destacar a boa aderência das tintas à amostra que foi tratada com o silano PhTMS como segunda camada de silanos, já que ele contém um grupo orgânico, porém não-funcional.

Os resultados do ensaio de névoa salina para as amostras silanizadas e pintadas, fosfatizadas e pintadas e somente pintadas são apresentados na Tabela 5. Aqui, também foram incluídas amostras fosfatizadas como tratamento pré-pintura para que pudesse ser feita uma comparação entre os diferentes pré-tratamentos. Os resultados são mostrados de acordo com o grau de enferrujamento, variando de F0 (sem enferrujamento) até F5 (enferrujamento total).



Tabela 5 - Resultados dos testes de névoa salina para amostras pintadas com e sem pré-tratamento à pintura.

Amostra	Tipo de tinta	Grau de corrosão			
		24h	48h	72h	96h
TEOS + AAPTMS	Acrílica	F4	F4	F4	F5
TEOS + AAPTMS	Poliuretânica	F3	F3	F3	F3
TEOS + GPTMS	Acrílica	F4	F5	F5	F5
TEOS + GPTMS	Poliuretânica	F1	F3	F3	F3
TEOS + PhTMS	Acrílica	F4	F4	F5	F5
TEOS + PhTMS	Poliuretânica	F0	F0	F0	F1
Aço fosfatizado	Acrílica	F3	F3	F3	F3
Aço fosfatizado	Poliuretânica	F0	F0	F1	F1
Aço	Acrílica	F4	F5	F5	F5
Aço	Poliuretânica	F1	F3	F3	F3

De acordo com os resultados, as amostras silanizadas apresentaram, no geral, desempenho inferior às amostras fosfatizadas. Uma exceção foi o caso da combinação TEOS + PhTMS + tinta PU, que apresentou desempenho superior ao desempenho da amostra fosfatizada e pintada com essa mesma tinta. Ainda, dependendo da combinação de silanos utilizados, as amostras sem pré-tratamento à pintura tiveram desempenho inferior às amostras silanizadas e às fosfatizadas, como era esperado.

## Conclusões

Com base no trabalho apresentado foi possível constatar, de um modo geral, que os monossilanos utilizados combinados com tintas apresentaram resultados promissores na proteção anticorrosiva ao aço AISI 1010.

Nos ensaios de impedância eletroquímica, houve um aumento visível do arco capacitivo para a maioria das amostras e, por conseqüência, na resistência da amostra tratada com a camada dupla de silanos.

Os testes de aderência também mostraram resultados promissores, com certas combinações de monossilanos atingindo os mesmos níveis de aderência do que o consagrado método da fosfatização.

Os resultados dos ensaios de névoa salina foram superiores para as amostras que foram fosfatizadas antes da pintura. Para melhorar esses resultados, podem ser empregadas soluções com concentrações maiores de silanos, o que poderia resultar em revestimentos mais espessos e com maior capacidade de impedir que a água alcance a interface com o metal.

## Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida.

## Referências Bibliográficas

1. V. Gentil, Corrosão, LTC, Rio de Janeiro, 2005.
2. E. P. Plueddemann, Silane Coupling Agents. Plenum Press, New York, 1982.
3. Dow Corning – A Guide to Silane Solutions from Dow Corning, disponível em <http://www.dowcorning.com>. Acessado em 25/08/2008.
4. W. J. van Ooij; D. Zhu; M. Stacy; A. Seth; T. Mugada; J. Ghandi; P. Puomi *Tsinghua Science and Technology*. 2005, 10, 6, 639.
5. A. Franquet; C. Le Pen; H. Terryn; J. Vereecken *Electrochimica Acta*. 2003, 48, 1245.
6. G. L. Witucki *Journal of Coatings Technology*. 1993, 65, 822, 57.
7. Dow Corning – Product Information Z-6697 Silane, disponível em <http://www.dowcorning.com>. Acessado em 25/08/2008.
8. Dow Corning – Product Information Z-6040 Silane, disponível em <http://www.dowcorning.com>. Acessado em 25/08/2008.
9. Dow Corning – Product Information Z-6124 Silane, disponível em <http://www.dowcorning.com>. Acessado em 25/08/2008.
10. Dow Corning – Product Information Z-6137 Silane, disponível em <http://www.dowcorning.com>. Acessado em 25/08/2008.