



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



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**REVESTIMENTO DE SILANO COM INIBIDOR A BASE DE TANINO PARA O AÇO
GALVANIZADO**

Lorenzo Liguori Bastos

00151305

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Co-orientadora: Aline D'ávila Gabbardo

Junho de 2013

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a UFRGS, pela oportunidade de cursar um curso de alta qualidade.

Quero agradecer a todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS, que contribuíram para a minha formação acadêmica, em especial aos professores Dr. Álvaro Meneguzzi e Dra. Jane Zoppas Ferreira, pelos ensinamentos, apoio, dedicação e confiança dedicada a mim durante o trabalho.

Agradeço a ajuda de toda a equipe do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da UFRGS. Em especial a Aline D'ávila Gabbardo e a Caroline de Barros.

Agradeço ao Laboratório de Polímeros (LAPOL) pela análise de FT-IR, e ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) pela análise de MEV/EDS, e aproveitando agradeço também ao Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) e ao Laboratório de Cerâmicos (LACER) que durante o curso realizei iniciação científica e sempre fui muito bem tratado.

Agradeço ao pessoal da Bertolini S.A., onde realizei meu estágio durante o curso, e sempre fui muito bem tratado por todos da empresa e me senti em casa lá.

Agradeço aos meus amigos de UFRGS, sem essas amizades, eu possivelmente teria concluído o curso em menos tempo, porém sem as amizades e histórias de todos esses anos, que com certeza são momentos que sempre vou me lembrar na minha vida, graças a “família” criada dentro da faculdade.

Agradeço aos meus amigos **eternos** de Bento Gonçalves, que serão pra sempre **eternos**.

Em especial, quero agradecer aos meus pais, Antonio e Vitória, e a minha irmã, Bibiana, por estarem sempre do meu lado, me apoiando, ajudando e ensinando aos longos dos anos, com certeza o homem que sou hoje, se deve muito ao tempo que passei com eles e ao restante de minha família.

RESUMO

Os revestimentos a base de cromatos são amplamente reconhecidos por sua eficiência como para proteção contra corrosão. No entanto, sabe-se que os íons de Cr^{+6} presentes são altamente tóxicos e cancerígenos. Por esse motivo o estudo de alternativas para o seu uso vem sendo bem pesquisado em todo o mundo.

Os revestimentos a base de silanos, causam comparativamente menor dano ambiental, além de poderem apresentar uma excelente união entre o metal e a tinta. Porém o uso de silanos isolados não apresenta uma proteção muito eficiente, por isso a adição de um material com propriedades de inibição de corrosão ao silano é uma opção. O tanino já vem sendo estudado há anos pela suas propriedades anticorrosivas, porém a junção dos dois trabalhando em conjunto ainda não foi muito testada.

Neste trabalho foi avaliada a adição do tanino de acácia ao silano BTSE aplicado sobre o aço galvanizado. Utilizou-se dois tempos de imersão para o revestimento (2 e 8 minutos). Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potencioestática, MEV/EDS e câmara úmida, além de aplicação de pintura sobre os revestimentos para a realização de testes de aderência, impacto, flexão e nevoa salina. Os resultados foram comparados com o revestimento cromatizado.

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que existe um efeito sinérgico entre o tanino e o silano. As amostras com tempo de imersão de 8 minutos tiveram um resultado melhor do que a de 2 minutos, por causa da melhor e mais espessa formação do filme. O revestimento de silano em conjunto com tanino apresentou bons resultados, porém inferiores ao do cromatizado.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proteção catódica do aço galvanizado. O zinco vai corroer e evitar a corrosão do ferro [7].	5
Figura 2. Exemplos de moléculas de silano, silanol e siloxano [10]. (a) Tetrametilsilano; (b) Trimetilsilanol; (c) Hexametildisiloxano.	6
Figura 3. (a) Mono-silano; (b) Bis-silano funcional; (c) Bis-silano não-funcional [8].	7
Figura 4. Mecanismos da formação de um revestimento de silano em uma superfície metálica. (a) Formação do silanol. (b) Ligação de ponte de hidrogênio entre o silano e os óxidos da superfície metálica. (c) Formação do revestimento de silano após a condensação [8].	8
Figura 5. Variação da taxa de hidrólise e da taxa de condensação de um silano com o pH da solução [12].	9
Figura 6. Representação do mecanismo de proteção por barreira [8].	10
Figura 7. Representação da molécula de BTSE [8].	11
Figura 8. Molécula de um tanino condensado [17].	12
Figura 9. Solução de tanino com silano após preparo.	15
Figura 10. Pintura das peças por imersão.	16
Figura 11. Célula montada para a realização do ensaio eletroquímico.	18
Figura 12. Grau de aderência ilustrado conforme a norma ABNT NBR 11003/1990 [26].	20
Figura 13. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 3 demarcada na micrografia para a amostra TASI 2.	23
Figura 14. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra TASI 8. A região escura é referente ao filme de silano e tanino formado, na região clara é predominante o aço galvanizado.	24
Figura 15. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 4 demarcada na micrografia para a amostra TASI 8.	25
Figura 16. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 3 demarcada na micrografia para a amostra CRO.	26
Figura 17. Espectros de FT-IR.	27
Figura 18. Curvas de polarização potencioestática para as amostras de tanino em conversão e aço galvanizado obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.	28
Figura 19. Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas de silano + tanino (2 e 8 minutos de imersão) e aço galvanizado obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.	28
Figura 20. Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas de silano + tanino (8 minutos de imersão), silano, e tanino (8 minutos de imersão) obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.	29
Figura 21. Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas de silano + tanino (8 minutos de imersão) e cromatizada obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.	30
Figura 22. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2, SIL e BR após 3h imersão em NaCl 0,1M.	30
Figura 23. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2 e CRO após 3h imersão em NaCl 0,1M.	31

Figura 24. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2, SIL, BR e CRO após 24h imersão em NaCl 0,1M.....	32
Figura 25. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2, SIL, BR e CRO após 48h imersão em NaCl 0,1M.....	32
Figura 26. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2, SIL, BR e CRO após 72h imersão em NaCl 0,1M.....	33
Figura 27. Micrografia obtida por microscópio óptico da amostra TASI 2. Aumento 230x.....	33
Figura 28. Micrografia obtida por microscópio óptico da amostra de Silano. Aumento 230x. ...	34
Figura 29. Micrografia obtida por microscópio óptico da amostra de Tanino em Conversão. Aumento 464.4x.	34
Figura 30. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra tanino em conversão.	35
Figura 31. Amostras após 384 horas na câmara úmida. Branco [A]; Cromatizado [B]; Silano [C]; TAN 2 [D]; TAN 8 [E]; TASI 2 [F]; TASI 8 [G].	37
Figura 32. Ensaio de impacto para a TASI 2.	38
Figura 33. Ensaio de flexão para a TASI 2.....	39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de amostras e análises realizadas.	17
Tabela 2. Percentual atômico e de peso molecular para a região 3 da TASI 2.	23
Tabela 3. Percentual atômico e de peso molecular para a região 2 da TASI 8.	25
Tabela 4. Percentual atômico e de peso molecular para a região 4 da TASI 8.	26
Tabela 5. Percentual atômico e de peso molecular para a região 3 da CRO.	27
Tabela 6. Percentual atômico e de peso molecular para a região 2 da Tanino em Conversão. .	35
Tabela 7. Resultados das amostras expostas em câmara úmida.	36
Tabela 8. Grau de aderência da camada de tinta aplicada sobre os diferentes revestimentos.	40
Tabela 9. Resultados das amostras expostas em névoa salina.	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Corrosão dos metais.....	3
3.1.1 Proteção por barreira	3
3.1.2 Proteção anódica.....	4
3.1.3 Proteção catódica.....	4
3.2 Cromatização.....	5
3.3 Silanos	5
3.3.1 Silanos para revestimentos protetores	6
3.3.2 Mecanismo de formação do revestimento	7
3.3.3 Hidrólise do silano	8
3.3.4 Mecanismo de proteção do silano	10
3.3.5 BTSE.....	11
3.3.6 Silanos com inibidor de corrosão	11
3.4 Taninos	12
3.4.1 Taninos condensados	12
3.4.2 Taninos para proteção de corrosão	13
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
4.1 Materiais	14
4.2 Experimental	14
4.2.1 Limpeza das amostras	14
4.2.2 Soluções de silano e de tanino	14
4.2.3 Cromatização.....	15
4.2.4 Aplicação e cura do revestimento.....	15
4.2.5 Pintura	16
4.3 Amostras	16
4.4 Análises eletroquímicas de corrosão	17
4.4.1 Ensaios eletroquímicos.....	17
4.4.2 Polarização	18
4.4.3 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica	18
4.5 Análises mecânicas.....	19

4.5.1	Impacto	19
4.5.2	Flexão	19
4.5.3	Aderência	19
4.6	Ensaio de corrosão acelerados	20
4.6.1	Câmara úmida	20
4.6.2	Névoa salina	21
4.7	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	21
4.8	Microscópio óptico.....	21
4.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Energia dispersiva de raios-X (EDS)....	22
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
5.1	MEV/EDS	23
5.2	FT-IR.....	27
5.3	Polarização	28
5.4	Impedância.....	30
5.5	Microscópio óptico.....	33
5.6	Câmara úmida	36
5.7	Impacto (peças pintadas)	38
5.8	Flexão (peças pintadas).....	39
5.9	Aderência (peças pintadas).....	39
5.10	Névoa salina (peças pintadas).....	40
6.	CONCLUSÕES.....	41
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	42
8.	REFERÊNCIAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos são altamente empregados em diferentes áreas, como as indústrias químicas, petrolíferas, ferroviária, civil e automobilística. O motivo para o seu elevado uso é devido às suas excelentes propriedades, como por exemplo, a elevada resistência e alta tenacidade e ao seu custo relativo.

No meio industrial, a corrosão pode afetar diretamente nas danificações de equipamentos, na segurança de estruturas metálicas, além disso, um equipamento bem protegido contra corrosão, evita paradas desnecessárias e conseqüentemente prejuízo para a empresa. Por esse motivo o revestimento de proteção do metal é importante.

No caso específico do aço galvanizado, já existe uma camada de zinco que atua como um metal de sacrifício. Ainda assim, peças galvanizadas são usualmente pré-tratadas e pintadas para se ter uma maior resistência à corrosão ou fins específicos. No caso do pré-tratamento realizado no aço galvanizado, o cromo hexavalente é ainda bastante utilizado no ramo industrial, por causa das suas excelentes propriedades anticorrosivas. Porém como é conhecido o íon de Cr^{+6} apresenta elevada toxicidade, além de ser cancerígeno. Por esse motivo, cada vez mais as leis são rigorosas sobre o seu uso e limitação, por isso encontrar substitutos para a cromatização é de alto interesse industrial.

Os revestimentos a base de silanos, são relativamente novos e estão ganhando força, especialmente por causarem comparativamente menor dano ambiental, além de poderem apresentar uma excelente união entre as interfaces inorgânica e orgânica, metal e tinta respectivamente. Os silanos oferecerem uma proteção corrosiva no metal através do método de barreira e para isso é ideal que a barreira seja densa e de preferência hidrofóbica. Porém essa forma de proteção do silano não é muito eficiente, pois o silano facilmente pode apresentar trincas, falhas e poros na sua estrutura de barreira, e isso é um problema caso ocorra penetração de um eletrólito até o metal. Por esse motivo uma possível alternativa é adicionar um inibidor de corrosão ao silano, para se melhorar o desempenho do revestimento e propriedades corrosivas.

O tanino é um composto natural de origem vegetal, ambientalmente aceitável, além disso, estudos apontam que ele tem propriedades anticorrosivas, e é possível de utilizá-lo como inibidor de corrosão e primer anticorrosivo [1] [2]. O uso de um revestimento de silano, com inibidor de tanino é uma possibilidade de revestimento, e até o momento existem poucas referências da atuação de ambos em conjunto na literatura.

2. OBJETIVOS

- Obtenção do revestimento de silano com tanino na chapa de aço galvanizado;
- Avaliar o desempenho contra a corrosão de um revestimento à base de silano aditivado de tanino atuando como inibidor no aço galvanizado;
- Avaliar o revestimento em diferentes tempos de imersão na placa;
- Comparar o revestimento de estudo com o revestimento cromatizado e com o aço galvanizado sem revestimento (branco), utilizando técnicas eletroquímicas, ensaios acelerados de corrosão e ensaios mecânicos.

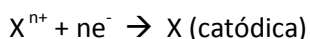
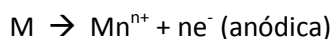
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão dos metais

A corrosão é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica, e é um dos principais problemas encontrado ao se trabalhar com metais, pois é um processo espontâneo e natural, que ataca de forma direta e visível a superfície do metal de maneira não controlada. O material que sofre com o fenômeno da corrosão, se encontra num estado de energia instável e ao ter contato ao meio ambiente, acontece à reação para a formação de compostos mais estáveis, como: óxidos, hidróxidos e sais [3].

A corrosão é o oposto do processo metalúrgico, onde o metal é extraído a partir do minério através de um processo não espontâneo, ou seja, é uma oxidação do metal espontânea, que poderá ser acelerada quando submetida a uma fonte externa. O meio corrosivo é de extrema importância no estudo de problemas de corrosão. Cada material possui suas propriedades específicas para cada meio, podendo ser resistente em ambiente severo, mas susceptíveis à corrosão em ambientes naturais [4].

Processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas, onde se tem a transferências de elétrons. O mecanismo de corrosão é através de reações anódicas e catódicas ocorrendo simultaneamente, como mostrado:



O método mais comum de proteção à corrosão é através adição de uma camada protetora no metal, que evita o contato metal com o meio corrosivo. Os revestimentos podem ser divididos em três classes pelo seu meio de proteção: barreira, proteção anódica e catódica.

3.1.1 Proteção por barreira

A utilização de revestimentos de barreira entre um ambiente agressivo e um material tornou-se o método mais amplamente utilizado de proteção de materiais. São três classes gerais de revestimentos: cerâmicos, orgânicos, e metálicos. A proteção por barreira funciona através da formação de uma película no metal, que serve como barreira, isolando a superfície do metal dos eletrólitos [4].

Revestimentos cerâmicos são aqueles constituídos de compostos inorgânicos não metálicos depositados na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Entre os mais comuns podemos citar: esmaltes vítreos, porcelanas, cimentos, óxidos (anodização, passivação), carbetos, fosfatização e cromatização [4].

Os revestimentos orgânicos, além de fornecer proteção através da barreira física entre o metal e o ambiente, podem também conter inibidores de corrosão ou outros aditivos para evitar ou retardar processos de corrosão. Os revestimentos orgânicos incluem tintas, vernizes, termoplásticos, laminados, etc. [5].

Revestimentos metálicos também criam uma barreira entre o substrato de metal e o ambiente. Além disso, os revestimentos metálicos podem, por vezes, proporcionar proteção catódica, quando ocorre alguma falha no revestimento [5].

3.1.2 Proteção anódica

A proteção anódica é baseada na formação de uma película protetora por aplicação de uma corrente anódica externa. Essa corrente ocasiona a polarização anódica, que faz com que possa ocorrer a passivação do metal. Essa proteção é mais comum de ser usada em meios severos para a corrosão.

A aplicação da proteção anódica faz com que não haja dissolução do filme formado, e quando ocorrer qualquer falha no filme, esse é automaticamente reparado pela formação de um novo filme ou película protetora [4].

3.1.3 Proteção catódica

A proteção catódica é usualmente aplicada para se combater a corrosão de estruturas metálicas enterradas, submersas e em contato com eletrólitos. Com a utilização da proteção catódica, consegue-se manter as estruturas metálicas livres da corrosão por tempo indeterminado, desde que se faça a reposição periódica do ânodo. A proteção catódica pode ser aplicada de dois métodos: o método galvânico (ânodos de sacrifício) e o método por corrente impressa [4] [6].

No caso de revestimentos, essa proteção acontece quando um metal mais ativo é usado como revestimento de um metal mais nobre. O sistema do aço galvanizado demonstra bem a proteção catódica citada. Caso ocorra uma falha neste material, um par galvânico ficará

exposto e, como o zinco tem potencial de oxidação maior que o do ferro, ele funcionará como ânodo e o ferro como cátodo, como é mostrado na figura 1.

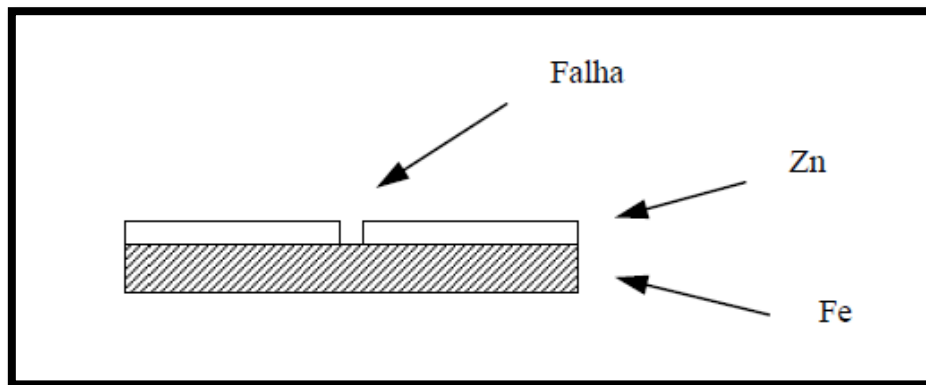


Figura 1. Proteção catódica do aço galvanizado. O zinco vai corroer e evitar a corrosão do ferro [7].

3.2 Cromatização

A cromatização é um revestimento de conversão. A camada formada na conversão do cromato é muito eficiente na proteção contra a corrosão. O revestimento de cromato pode ser obtido sobre uma camada de óxidos ou de fosfato do metal, com o objetivo de vedante de poros e proteção da peça. Ele também pode ser obtido diretamente sobre o metal, para a proteção do mesmo. A cromatização ainda é muito usada em indústrias devido à sua eficiência. Porém como é conhecido o cromo, especialmente o hexavalente é muito tóxico [4].

Sabendo dos perigos gerados pelo cromo hexavalente, e com o objetivo de reduzir os resíduos industriais gerados, novos processos de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos com o objetivo de substituir a fosfatização / cromatização. O uso de revestimentos de silanos e utilização de taninos são exemplo desses novos processos a serem desenvolvidos [8] [9].

3.3 Silanos

Os silanos são moléculas híbridas contendo grupos funcionais orgânicos como grupos metóxi ou etóxi entre os átomos inorgânicos de silício. Os organosilanos são os silanos que apresentam ligações do tipo carbono-silício (C-Si), existem diversos tipos de organosilanos de acordo com o grupo funcional ao qual é ligado.

Uma molécula silano é basicamente formada por uma cadeia de carbono e hidrogênio, mas com a substituição de átomos de carbono por átomos de silício. Um exemplo é o alquil

silano, que seria o correspondente ao alcano, quando o carbono central é substituído por um átomo de silício, como pode ser visto na figura 2[a]. A molécula silanol é quando pelo menos um dos grupos alquil foi substituído por um grupo hidroxila (OH), como se vê na figura 2[b], e os siloxanos seriam os correspondentes aos éteres, nos quais os átomos de carbono ligado ao oxigênio são substituídos por átomos de silício, como visto na figura 2[c].

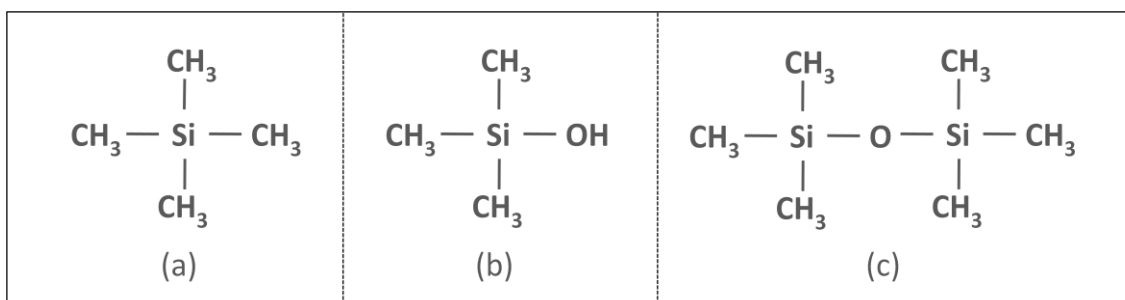


Figura 2. Exemplos de moléculas de silano, silanol e siloxano [10]. (a) Tetrametilsilano; (b) Trimetilsilanol; (c) Hexametildisiloxano.

3.3.1 Silanos para revestimentos protetores

Os silanos são utilizados para melhorar a durabilidade do processo de aderência em tintas e juntas adesivas, eles atuam com grande eficiência e conseguem promover uma boa ancoragem em diferentes tipos de substratos [10].

Os organosilanos utilizados em revestimentos podem ser divididos em duas categorias: Mono-silanos e Bis-silanos [11], como se vê respectivamente na figura 3[a] e [b]. Os mono-silanos são compostos de estrutura química do tipo $X_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}$, onde R representa um grupo organofuncional capaz de reagir com uma película orgânica, e X é um grupo alcoxi hidrolisável tal como um etóxi (OC_2H_5) ou metóxi (OCH_3) [10] [11] [12].

Os bis-silanos tem fórmula genérica $X_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ com descrição similar aos mono-silanos, mas apresentando dois átomos de silício e dois conjuntos triálcoxi hidrolisáveis, um em cada extremidade da molécula [11] [12]. Os bis-silanos dividem-se em funcionais, ou seja, com a presença do grupo organofuncional R, e não-funcionais, sem a presença do grupo organofuncional, como pode ser visto na figura 3[b] e [c].

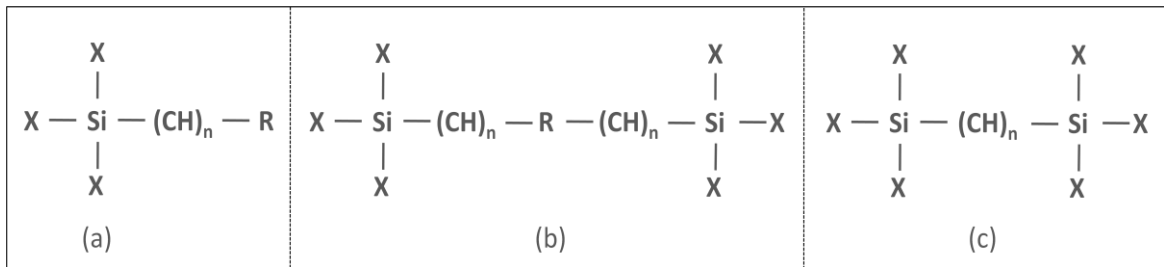


Figura 3. (a) Mono-silano; (b) Bis-silano funcional; (c) Bis-silano não-funcional [8].

Os silanos oferecem proteção contra corrosão e também levam a excelentes propriedades de adesão com pós-tratamentos de pintura. Entretanto, estes revestimentos podem apresentar pequenos defeitos e microtrincas que atuam como caminhos preferenciais para início da corrosão. Por isso, ainda é necessário aprimorar estes revestimentos.

3.3.2 Mecanismo de formação do revestimento

No mecanismo de formação do revestimento de silano ocorrem duas reações, hidrólise e condensação. A hidrólise é uma pré- etapa, realizada na presença de água e álcool, que serve para preparar a silanização antes que o revestimento seja aplicado ao metal. A hidrólise do silano conduz a formação de grupos silanol (Si-OH) a partir dos grupos alcoxi presentes nas extremidades da molécula de silano, conforme pode ser visto na figura 4[a], [8] [10] [11] [12]. Esta etapa deve garantir quantidade suficiente de grupos silanóis na solução para que a formação do revestimento seja efetiva.

Quando termina a hidrólise, o filme de silano é depositado sobre a superfície metálica. Os grupos silanóis realizam ligações de pontes de hidrogênio com os hidróxidos da camada superficial do metal (Me-OH), adsorvendo na superfície. Os silanóis que não conseguem realizar essa ligação com a superfície do metal, acabam se ligando entre si, como mostra a figura 4[b]. Durante a cura, ocorrem reações de condensação onde as pontes de hidrogênio são convertidas em ligações metalosiloxano (Me-O-Si) e siloxano (Si-O-Si), conforme esquema da figura 4[c], [11] [12].

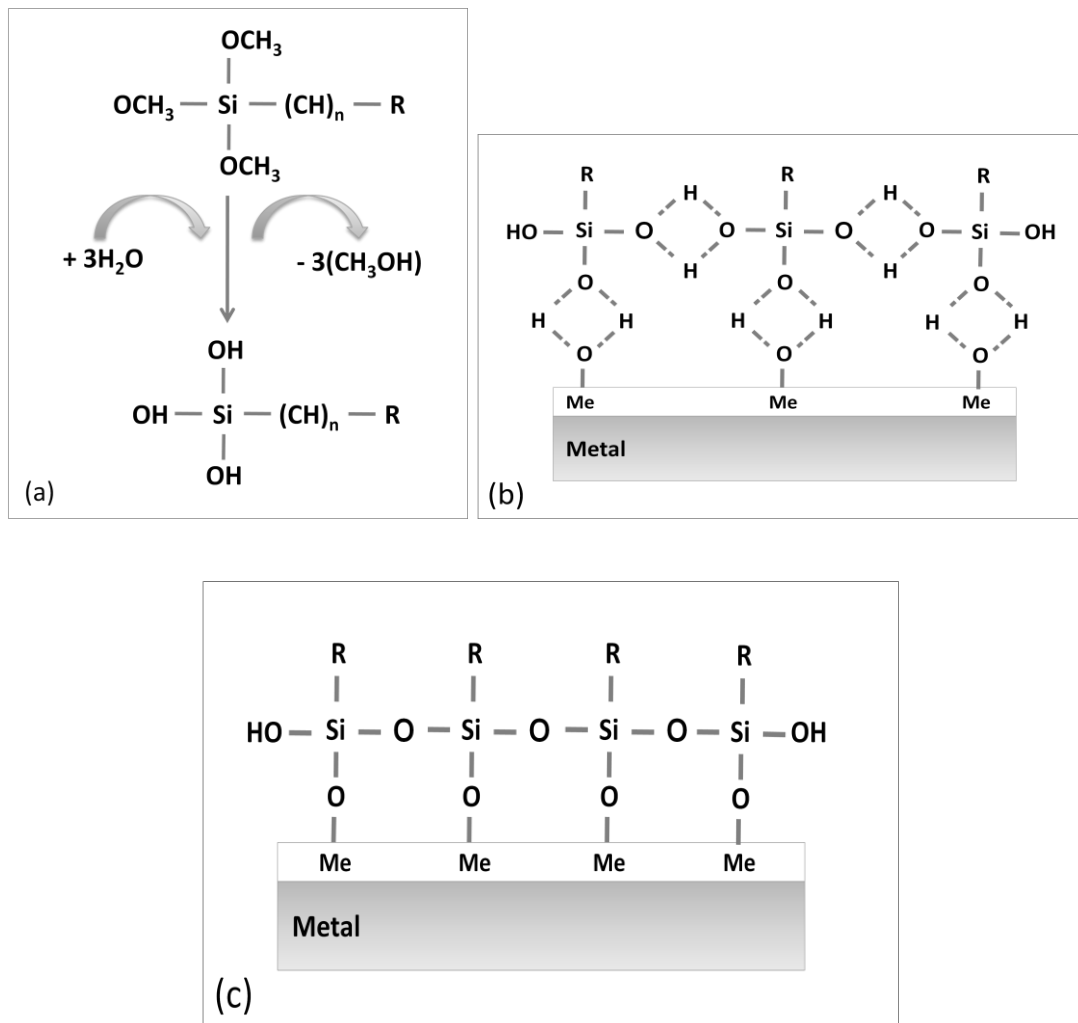


Figura 4. Mecanismos da formação de um revestimento de silano em uma superfície metálica. (a) Formação do silanol. (b) Ligação de ponte de hidrogênio entre o silano e os óxidos da superfície metálica. (c) Formação do revestimento de silano após a condensação [8].

3.3.3 Hidrólise do silano

A hidrólise do silano acontece antes da aplicação do revestimento e nela há a formação do grupo silanol (Si-OH). Quanto maior for essa formação maior será a ligação entre o silano e o metal. A solução quando aplicada ao revestimento, irá formar ligações metalosiloxano (Me-O-Si) e siloxano (Si-O-Si). No intervalo entre a hidrólise e a aplicação, o silano sofre reações de condensação da própria solução, resultando em uma polimerização lenta e possível precipitação. A condensação acaba sendo prejudicial para a qualidade do filme formado e limita a quantidade de silanol disponível na solução [8].

A hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente na solução e por isso, informações sobre a taxa de hidrólise e sobre a taxa de condensação são importantes. O equilíbrio entre a hidrólise e condensação dos silanos é afetado por diversos fatores: a

natureza do grupo organofuncional, a concentração de silano na solução, o pH da solução, a temperatura, e o tempo de preparação da solução [8] [13].

A figura 5 mostra a dependência da hidrólise e da condensação com o pH da solução de um silano. Em condições ácidas ou básicas, as taxas de hidrólise e condensação são altas, enquanto que perto do pH neutro, as reações são lentas. A curva de hidrólise está deslocada para direita da curva de condensação e, portanto, existe um pH onde a reação de hidrólise é rápida e a condensação é lenta. [12].

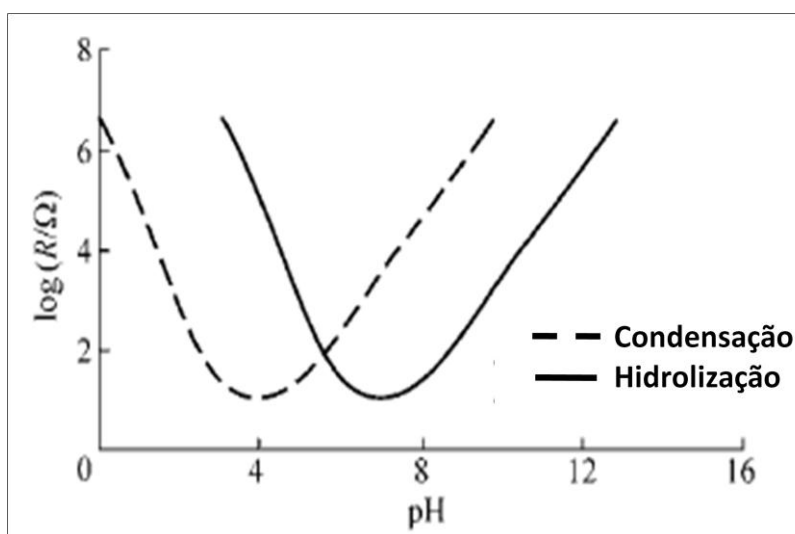


Figura 5. Variação da taxa de hidrólise e da taxa de condensação de um silano com o pH da solução [12].

Além do pH, a concentração do silano na solução também tem influência nas taxas de hidrólise e condensação devendo estar entre 1% e, no máximo, 10%, dependendo do tipo de silano empregado [10].

Os tempos de hidrólise também são importantes e mesmo que não seja necessário uma hidrólise completa, é preciso haver um número suficiente de moléculas de silanol presentes na solução para que ocorra a ligação do silano com o substrato e a formação da rede siloxano. A quantidade varia com a idade da solução, atingindo um máximo. Com o envelhecimento da solução, ocorrem mais as reações de condensação e a quantidade de grupos silanol diminui. Portanto, a solução apresenta uma vida útil limitada para deposição do revestimento [8] [10].

3.3.4 Mecanismo de proteção do silano

O mecanismo anticorrosivo oferecido pelo revestimento silano é por barreira. Os silanos não apresentam nenhum tipo de atividade eletroquímica quando em solução ou no estado sólido [8] [11].

Para que haja corrosão é sempre necessária a presença de eletrólito, cátodo, ânodo e uma ligação entre o cátodo e ânodo. O mecanismo por barreira funciona pelo bloqueio do acesso do eletrólito, no caso o bloqueio da atmosfera com a peça metálica, como se vê na figura 5 [8].

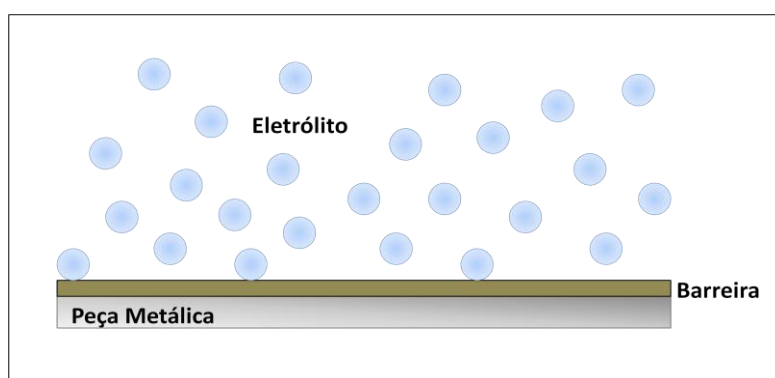


Figura 6. Representação do mecanismo de proteção por barreira [8].

A hidrofobicidade é uma propriedade fundamental para os filmes de silanos, ela acaba impedindo o alcance do eletrólito (água + substância solúvel ionizável) até o metal [11].

As ligações formadas na hidrólise do silano são responsáveis por gerar o revestimento protetor. Em contra partida, elas são reações reversíveis e com isso um filme de silano não poderá proteger o metal indefinidamente. Por isso é fundamental que a rede de siloxano seja o máximo possível hidrofóbica e impeça que a água alcance a interface. Caso contrário, ocorrerá a hidrólise da ligação metalosiloxano com formação de grupos silanóis e hidróxidos metálicos hidrofílicos, e a corrosão iniciará rapidamente [11].

O desempenho do revestimento silano depende da hidrofobicidade, densidade de reticulação, espessura do filme e do número de ligações de metalosiloxano, que reflete na aderência ao silano ao metal. Então, quanto maior a hidrofobicidade, a reticulação da rede siloxano, a espessura do filme e o número de ligações metalosiloxano, maior a resistência do revestimento silano. Por isso, é fundamental que as moléculas de silano sejam hidrofóbicas e não apresentem grupos funcionais hidrofílicos [8] [11].

Outro fator fundamental, é que filmes de silanos podem apresentar pequenos defeitos como micro trincas, micro poros ou áreas com baixa reticulação e o eletrólito pode usar esse caminho para que aconteça a corrosão na peça [8] [13] [14]. Então quanto mais homogêneo for o filme, melhor o efeito barreira. Porém filmes muito espessos, também são muito quebradiços, limitando a espessura do filme para que a barreira seja eficiente [11].

3.3.5 BTSE

O Bis-1,2-(trietoxisililetano) é um bis-silano não funcional que apresenta seis grupos etoxi hidrolisáveis e uma cadeia curta de carbono entre os átomos de silano, como se vê na figura 7.

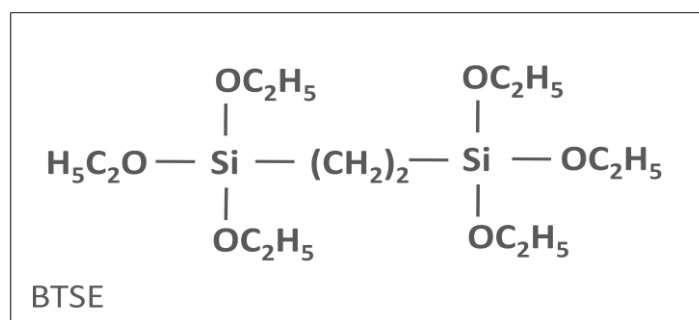


Figura 7. Representação da molécula de BTSE [8].

O BTSE é hidrofóbico e então para que ocorra a hidrólise é necessária a adição de um solvente, como por exemplo, etanol. A solução de BTSE em água e etanol tem a maior estabilidade em pH 4,5 apresentando a maior taxa de hidrólise e a menor taxa de condensação [11]. Por ser um bis-silano, o filme de BTSE forma uma rede densa e tridimensionalmente reticulada que confere um filme hidrofóbico.

3.3.6 Silanos com inibidor de corrosão

Os inibidores de corrosão costumam atuar em pequenas concentrações, com a função de redução ou eliminação da corrosão no sistema [4] [8] [15]. Os inibidores de corrosão podem ser classificados em anódicos e catódicos. Os inibidores anódicos atuam retardando a reação no ânodo, através de, por exemplo, a formação de um fino filme insolúvel e aderente sobre a superfície do metal. Os inibidores catódicos fornecem íons metálicos ao sistema que são capazes de reagir com a alcalinidade catódica (OH⁻) [4] [15].

Os revestimentos a base de silanos oferecem uma proteção através de barreira para corrosão. Para que seja efetiva essa proteção deve impedir o máximo possível a entrada de um eletrólito no sistema, sendo densa e hidrofóbica. Porém os filmes formado por silanos podem apresentar pequenos defeitos como micro trincas, micro poros ou áreas com baixa reticulação que em contato com espécies agressivas atuam como caminho preferencial para início da corrosão [8]. Por isso, a introdução de um inibidor de corrosão no silano tende a melhorar o desempenho do revestimento. Um exemplo de espécie química que pode ser utilizado nesse caso é o tanino, que além de ter propriedades anticorrosivas é um composto orgânico, amigável ao meio ambiente [9].

3.4 Taninos

Os taninos são moléculas de polifenóis de origem vegetal, eles são encontrados especialmente em casca, madeira, raízes e sementes de plantas como o pinheiro e acácia, sendo que o sua molécula possui um alto poder oxidante [9] [16]. Os taninos se dividem em duas subclasses, que são taninos hidrolisáveis e os condensados.

3.4.1 Taninos condensados

Taninos condensados são encontrados na madeira e casca na acácia negra, eles podem ou não serem solúveis em solventes orgânicos e aquosos [9]. Os taninos condensados são quimicamente mais estáveis que os hidrolisáveis [17]. Na figura 8 mostra a molécula modelo de um tanino condensado.

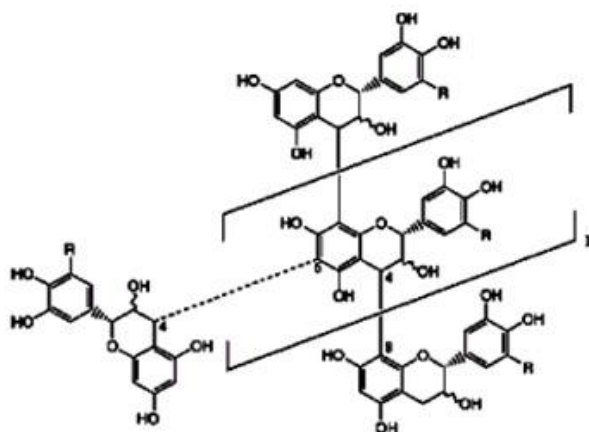


Figura 8. Molécula de um tanino condensado [17].

3.4.2 Taninos para proteção de corrosão

O tanino já é utilizado na formulação de águas para caldeiras de baixa pressão, com o objetivo de prevenir a corrosão interna [18]. O tanino é responsável pela redução de concentração de oxigênio em meios aquosos aerados, produzindo um filme protetor [9] [19].

O tanino pode atuar transformando o produto de corrosão do ferro, em produto inerte, estável e aderente à superfície [20]. Quando íons de Fe^{3+} reagem com a cadeia de polifenóis presentes no tanino, forma-se um complexo que é chamado de ferro-tanato [21]. Esse complexo que é formado tanto em tanino hidrolisáveis como condensados, age como uma barreira contra o eletrólito [9].

O tanino também pode atuar como um inibidor catódico na corrosão do aço. Tal fator é bastante influenciado pelo pH do meio, sendo que quanto menor for o pH, melhor será a atuação do tanino como um inibidor de corrosão [1].

Estudos mostraram também o uso de tanino com a adição de ácido fosfórico, em pH 5,5 e o resultado foi eficiente, porém ainda inferior ao uso de apenas o ácido fosfórico nesse pH. Isso possivelmente deve às reações de competições entre o tanino e ácido fosfórico [22] [23]. Porém taninos já são usados como inibidores de corrosão no processo de fosfatização, conseguindo resultados satisfatórios [24], de forma a já existirem patentes do uso de taninos na fosfatização.

Além disso, existe a utilização de taninos como primers anticorrosivos utilizando taninos de acácia e de pinheiro [2] [25] [9]. O sistema de primers com tinta mostrou resultados de grande melhoria para a proteção à corrosão em comparação com o sistema somente com tinta [2] [25].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os materiais utilizados nas amostras foram os seguintes:

- Chapas de aço galvanizado;
- Silano BTSE [Bis-1,2-(trietoxisilil)etano] fornecido pela Aldrich Chemistry do Brasil;
- Tanino de Acácia, Weibull, fornecido pela TANAC;
- Cromatizante amarelo para zinco, Surtec 674B Sólido;
- Desengraxante Saloclean 667N da Klintex;
- Álcool etílico 99,8% P.A. da Cromato Produtos Químicos LTDA;
- Tinta Glasurit, esmalte sintético standard para madeiras e metais.

4.2 Experimental

4.2.1 Limpeza das amostras

As chapas de aço galvanizado foram limpas inicialmente com acetona, lavadas com detergente e água, e em seguida imersas na solução de desengraxante a uma temperatura de 70°C por 10 minutos, sendo lavadas após com água deionizada. Foi realizado o teste de quebra da água para verificar se as peças estavam bem desengraxadas.

4.2.2 Soluções de silano e de tanino

O tanino de acácia, do tipo condensado, foi dissolvido em água deionizada, na concentração de 2 g/l, após o álcool foi adicionado à solução, em seguida o silano BTSE, a concentração silano/água/etanol foi de 2%/49%/49% em volume e o pH da solução final foi 5,5 para todas as amostras. Para as soluções puras de silano e tanino, o método de preparo foi o mesmo citado, para o caso da solução de silano puro e apenas não houve a presença de tanino. O inverso aconteceu na solução de tanino puro. Nas soluções contendo silano o tempo

de hidrólise foi de 24 horas. A solução de tanino também foi usada após 24 horas do preparo para diminuir a quantidade de precipitados suspensos.



Figura 9. Solução de tanino com silano após preparo.

A figura 9 mostra a solução de tanino em conjunto com o silano, com os precipitados causados pela reação de tanino com álcool.

4.2.3 Cromatização

O revestimento cromatizado foi obtido por imersão dos painéis em solução cromatizante amarelo para zinco por 45s à temperatura ambiente. A solução cromatizante aquosa utilizada foi fornecida pela Surtec.

4.2.4 Aplicação e cura do revestimento

O revestimento foi aplicado aos painéis de aço galvanizados por imersão. Para o processo de imersão utilizou-se um elevador de discos MA 765 Marconi. Os tempos de imersão foram de 2 e de 8 minutos. Para as peças de revestimento puro de silano o tempo de imersão foi somente de 2 minutos. A velocidade de retirada para as amostras foi de 42 cm/min. Após o

processo de imersão, o revestimento foi curado em estufa a 100°C por 40 minutos e em seguida as amostras foram armazenadas em um dessecador a vácuo.

4.2.5 Pintura

Para a avaliação de aderência, flexão e impacto, as amostras receberam uma aplicação de uma tinta de esmalte sintético, branca, standard para madeiras e metais, da marca Glasurit. A tinta foi aplicada por imersão, com o auxílio do Elevador de discos MA 765 Marconi. A velocidade de retirada das peças foi de 21 cm/min, para evitar o arraste da tinta na retirada. As amostras sofreram cura em temperatura ambiente por 96 horas. A figura 10 mostra a peça pintada sendo retirada da pintura de imersão.



Figura 10. Pintura das peças por imersão.

4.3 Amostras

A tabela a seguir, resume todas as peças confeccionadas. Todas as peças pintadas passaram pelos ensaios mecânicos da tinta (aderência, flexão e impacto) e de névoa salina.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos e câmara úmida, as peças não estavam pintadas, apenas com o revestimento de silano, tanino, cromato ou silano/tanino.

Tabela 1. Tipos de amostras e análises realizadas.

Amostra	Ensaio com Pintura	Câmara Úmida	Ensaio Eletroquímico	Código
Branco	X	X	X	BR
Cromatizado		X	X	CRO
Silano	X	X	X	SIL
Tanino 2 min. imersão		X	X	TAN2
Tanino 8 min. imersão		X	X	TAN8
Tanino + Silano 2 min.	X	X	X	TASI2
Tanino + Silano 8 min.	X	X	X	TASI8

4.4 Análises eletroquímicas de corrosão

4.4.1 Ensaio eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos realizados foram o de potencial de circuito aberto (OCP), polarização potencioestática e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O equipamento utilizado nos ensaios foi um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e arame de platina como contra-eletrodo. Todas as medidas foram realizadas em solução de NaCl 0,1M (pH 5,0) sendo que a área exposta do eletrodo foi de 0,63cm. O OCP foi medido durante 1,5 horas de imersão com intervalo de medida de 1s. O ensaio de OCP serviu para estabilizar o potencial e após ser realizado o ensaio de polarização, para estabilização do potencial. O intervalo de varredura foi de -500 mV abaixo do OCP até 1000 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e incremento de potencial de 0,3mV. As medidas de EIE foram realizadas no OCP, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10⁻² a 10⁵ Hz. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV. O ensaio de impedância foi monitorado por 72 horas.



Figura 11. Célula montada para a realização do ensaio eletroquímico.

A figura 11 mostra a célula montada, antes da realização dos ensaios eletroquímicos de OCP, polarização e impedância. A célula fica dentro da gaiola de Faraday para que não haja interferência externa do meio.

4.4.2 Polarização

A polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração ou variação de resistência ôhmica. Se não houvesse o efeito do fenômeno da polarização a corrente entre ânodos e catodos seria muito mais elevada. A polarização promove a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade da corrosão [26]. Por causa destes fenômenos as taxas de corrosão observadas na prática são inferiores às que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos.

4.4.3 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica

Na EIE, em vez de aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, como acontece na polarização, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Neste método, a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada

podem ser determinadas numa mesma medida [8]. O sistema eletroquímico é modelado como se fosse um conjunto capacitor/indutor/resistor e há variação de comportamento em função da frequência.

Nas medidas de EIE são obtidos os valores de Z em função da varredura de frequências. Os resultados são apresentados através do gráfico de Nyquist. Esse gráfico relaciona a parcela imaginária da impedância com a parcela real [8].

4.5 Análises mecânicas

4.5.1 Impacto

Esse ensaio serve para determinar a resistência à pintura, a uma deformação de impacto na peça. Foi utilizado o aparelho Omicron Instrumentos modelo 192. A chapa é presa a um suporte onde uma massa de 2 kg é largada de uma altura variável sobre a peça. A análise é feita a olho nu, e verifica-se se acontece perda da aderência ou ponto de falha dos dois lados da peça. O ensaio é feito conforme a norma NBR 14127 [27].

4.5.2 Flexão

O ensaio de flexão serve para medir a resistência ao dobramento da película de tinta sobre o metal. As peças foram dobradas num mandril cônico. O ensaio é feito conforme a norma ISSO 6860 e ASTM D522-93 [27].

4.5.3 Aderência

O teste de aderência tem como objetivo verificar o grau de adesão da pintura sobre o substrato. O grau foi medido conforme a norma ABNT NBR 11003/1990. O ensaio foi realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A figura 12 mostra através de imagem como é determinado o teste de aderência.

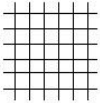
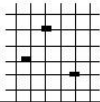
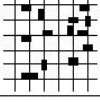
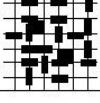

Grau de aderência	Descrição da fita após destacá-la	Imagem
Gr ₀	Nenhuma área da película destacada.	
Gr ₁	Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada	
Gr ₂	Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada	
Gr ₃	Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada	
Gr ₄	Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada	

Figura 12. Grau de aderência ilustrado conforme a norma ABNT NBR 11003/1990 [26].

4.6 Ensaios de corrosão acelerados

4.6.1 Câmara úmida

A câmara úmida produz uma atmosfera de umidade saturada e aquecida de forma controlada entre 37 a 43 °C, conforme a norma NBR 8095 [26], as amostras ficam em exposição numa atmosfera artificial que acelera o processo de corrosão, simulando um ambiente em condições urbana ou rural onde as peças ficariam expostas por um longo período. Os ensaios foram realizados no LACOR, segundo norma ABNT NBR 8095. As amostras da câmara úmida foram tratadas com um isolamento de parafina nas laterais, para que não houvesse interferência nos resultados. O acompanhamento foi durante 16 dias (384 horas). Os critérios do LACOR para avaliação da corrosão são os seguintes: B0 - perfeito; B1 - pontos em áreas localizadas; B2 - pontos em geral; B3 - áreas localizadas; B4 - parcial: pontos e áreas; B5 - total.

4.6.2 Névoa salina

O ensaio de névoa salina é utilizado para obter informações sobre a resistência à corrosão das peças com revestimentos. O ambiente na câmara de testes é corrosivo e controlado de acordo com a norma ASTM B 117 [26]. A câmara fechada simula um ambiente de corrosão severa, onde é pulverizada uma névoa de solução salina de NaCl 5%, com a temperatura controlado em 35 °C e pH 7. As amostras são suspensas entre 15 a 30 ° em relação a vertical, e paralelas à direção principal do fluxo da nevoa, conforme a figura 17 mostra [26]. As amostras da névoa salina foram tratadas com um isolamento de parafina nas laterais, para que não houvesse interferência nos resultados. Os ensaios foram realizados no LACOR. Foi observado o grau de enferrujamento do metal, e o grau de densidade e tamanho de bolhas na película de tinta das amostras. As amostras foram acompanhadas durante 16 dias (384 horas).

4.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras inicialmente foram preparadas através de 3 ml da solução referente a cada amostra, e foram secas sobre um vidro de relógio em estufa a 100 °C por 40 minutos, houve a formação de um filme que foi amassado até virar pó. Após as amostras foram preparadas pela técnica responsável através da formação de uma pastilha de 13 mm de diâmetro de brometo de potássio (suporte da amostra) com amostra em quantidade suficiente para obter espectros numa faixa de transmitância de aproximadamente 10 a 90%. O equipamento foi um FITR da Perkin Elmer modelo Spectrum 1000. As amostras foram preparadas no Laboratório de Polímeros (LAPOL), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.8 Microscópio óptico

As amostras foram analisadas em um microscópio óptico digital da Dino-Lite. O aumento utilizado nas micrografias foi de 230 vezes e de 464.4 vezes. Foi observada a estrutura do material, e a formação de corrosão no zinco (corrosão branca).

4.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Energia dispersiva de raios-X (EDS)

Os revestimentos foram avaliados através de MEV/EDS, para saber a morfologia e composição. Foi utilizado o microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise por energia dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran. As amostras foram preparadas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MEV/EDS

A seguir são apresentadas as micrografias obtidas por MEV e os espectros de EDS.

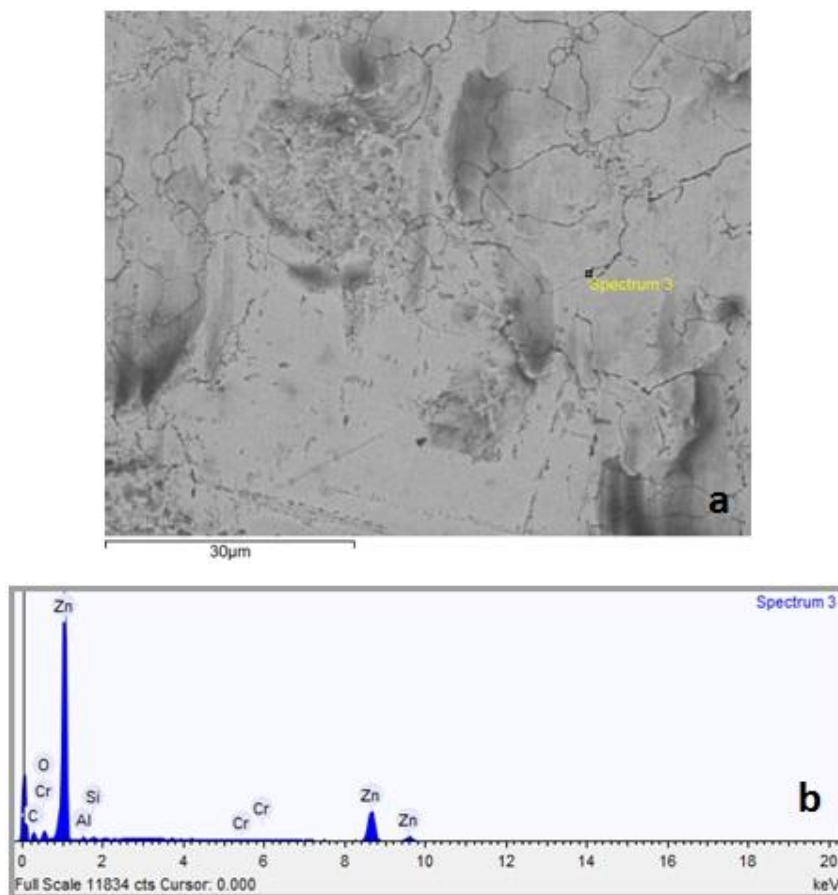


Figura 13. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 3 demarcada na micrografia para a amostra TASI 2.

A figura 13 mostra a micrografia da amostra TASI 2, e observa-se a presença de picos de alta intensidade para zinco e baixos picos para silício, o que mostra que o filme de silano formado na amostra TASI2 não é significativamente espesso e não é homogêneo.

Tabela 2. Percentual atômico e de peso molecular para a região 3 da TASI 2.

Elemento	Peso %	Atômico %
Zinco	73.051	35.729
Carbono	18.495	49.232
Oxigênio	6.579	13.147
Alumínio	0.781	0.926
Silício	0.561	0.638
Cromo	0.533	0.328

A tabela 2 é referente aos percentuais atômico e de peso molecular para a amostra vista na figura 13, pode-se confirmar a grande quantidade de zinco e a pequena de silício na região analisada.

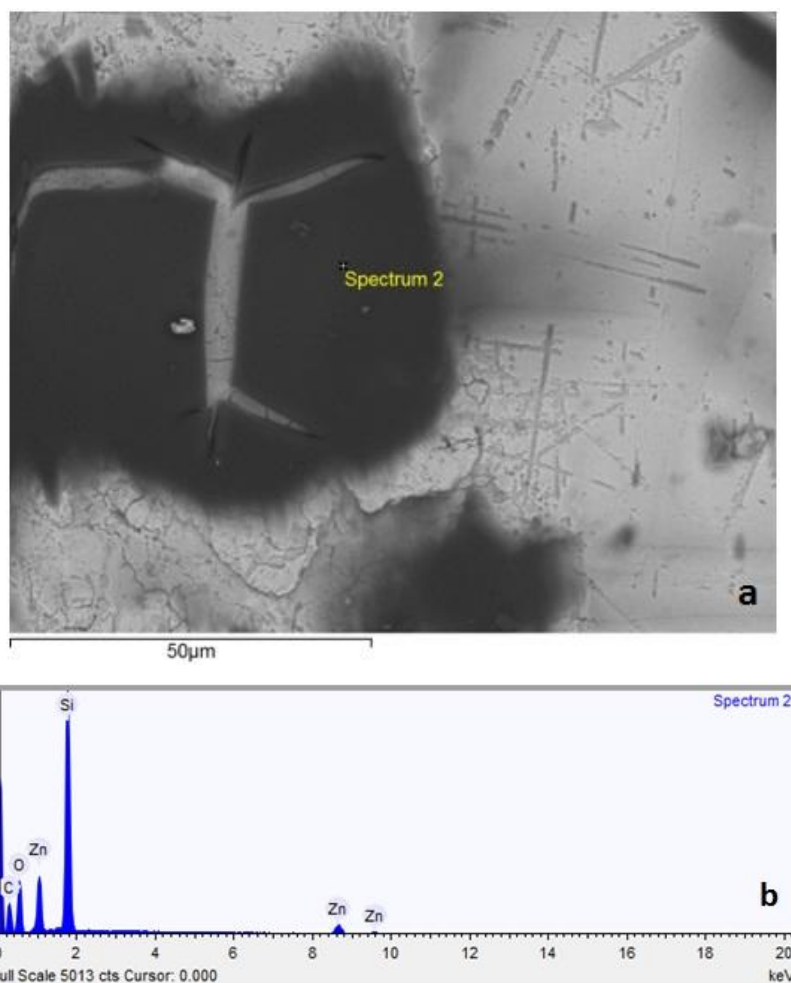


Figura 14. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra TASI 8. A região escura é referente ao filme de silano e tanino formado, na região clara é predominante o aço galvanizado.

A figura 14 é referente à amostra TASI 8. Nota-se na micrografia a formação de um filme na superfície do aço galvanizado. No espectro de EDS temos um pico de silício de alta intensidade na região mostrada, possivelmente ocorreu formação de um revestimento de silano mais espesso, o que também explica a trinca no filme devido a sua espessura. Nota-se também que o percentual atômico do zinco ficou relativamente menor, e o de carbono cresceu. Provavelmente a presença de tanino, composto orgânico, seja maior na TASI 8 em comparação a TASI 2. O maior tempo fez com que o tanino fosse adsorvido pelo silano na formação do revestimento. O que vem de acordo com os resultados obtidos na câmara úmida que serão apresentados adiante.

Tabela 3. Percentual atômico e de peso molecular para a região 2 da TASI 8.

Elemento	Peso %	Atômico %
Carbono	35.009	51.112
Oxigênio	27.395	30.026
Silício	24.646	15.388
Zinco	12.950	3.474

A tabela 3 é referente aos percentuais atômico e de peso molecular para a amostra vista na figura 14, nota-se que a quantidade de zinco diminuiu significativamente em comparação a TASI 2 e a de silício teve um elevado aumento na região analisada.

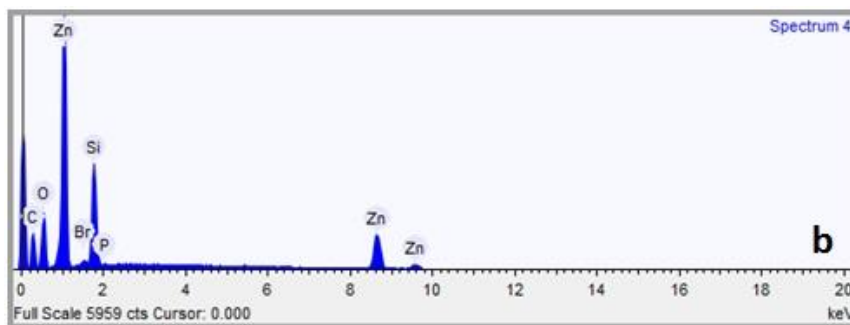
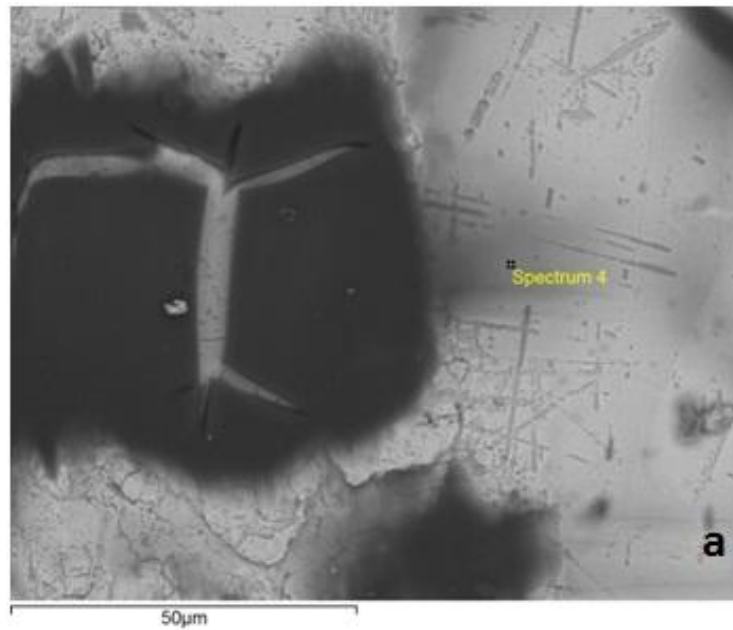


Figura 15. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 4 demarcada na micrografia para a amostra TASI 8.

A figura 15 mostra a micrografia e o espectro EDS da TASI 8, em uma região fora do filme formado mais intensamente. Pelos resultados nota-se que a presença de silício, carbono e oxigênio é maior do que na amostra TASI 2 (figura 13 e tabela 2) em uma região semelhante, mostrando a maior presença do revestimento na amostra de 8 minutos de imersão, em comparação com a de 2 minutos de imersão. A tabela 4 é referente aos percentuais atômico e de peso molecular para a amostra vista na figura 15, em comparação a tabela 2 vemos que há

uma maior quantidade de silício e carbono em uma região semelhante do MEV, o que mostra que o revestimento da TASI 8 é mais espesso que o da TASI 2.

Tabela 4. Percentual atômico e de peso molecular para a região 4 da TASI 8.

Elemento	Peso %	Atômico %
Zinco	39.595	12.906
Carbono	29.985	53.191
Oxigênio	19.508	25.979
Silício	10.050	7.624
Bromo	0.696	0.185
Fósforo	0.168	0.115

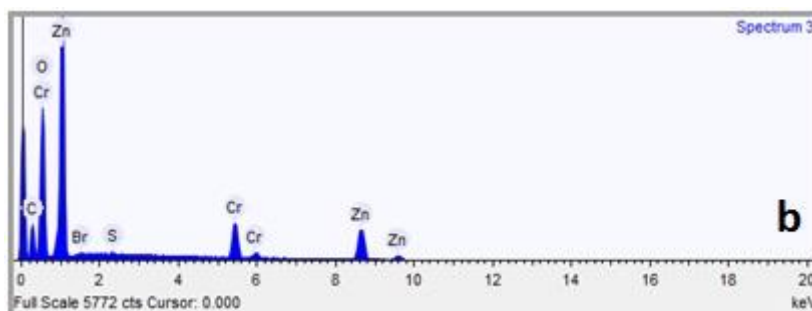
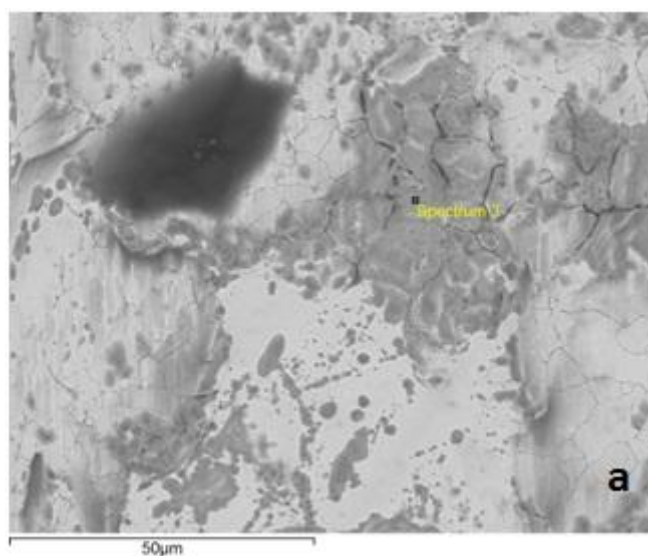


Figura 16. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 3 demarcada na micrografia para a amostra CRO.

A figura 16 mostra a micrografia e o espectro EDS na região 3 da amostra cromatizada e como esperado os picos de cromo aparecem em de alta intensidade, mostrando que houve a presença do cromo no revestimento CRO.

Tabela 5. Percentual atômico e de peso molecular para a região 3 da CRO.

Elemento	Peso %	Atômico %
Zinco	39.940	14.148
Oxigênio	31.230	45.201
Carbono	18.762	36.171
Cromo	9.515	4.238
Bromo	0.361	0.105

A tabela 5 é referente aos percentuais atômico e de peso molecular para a amostra vista na figura 16, mostrando a presença significativa de cromo no revestimento.

5.2 FT-IR

A figura 17 mostra os espectros de infravermelho para as amostras de silano + tanino, silano, tanino, BTSE.

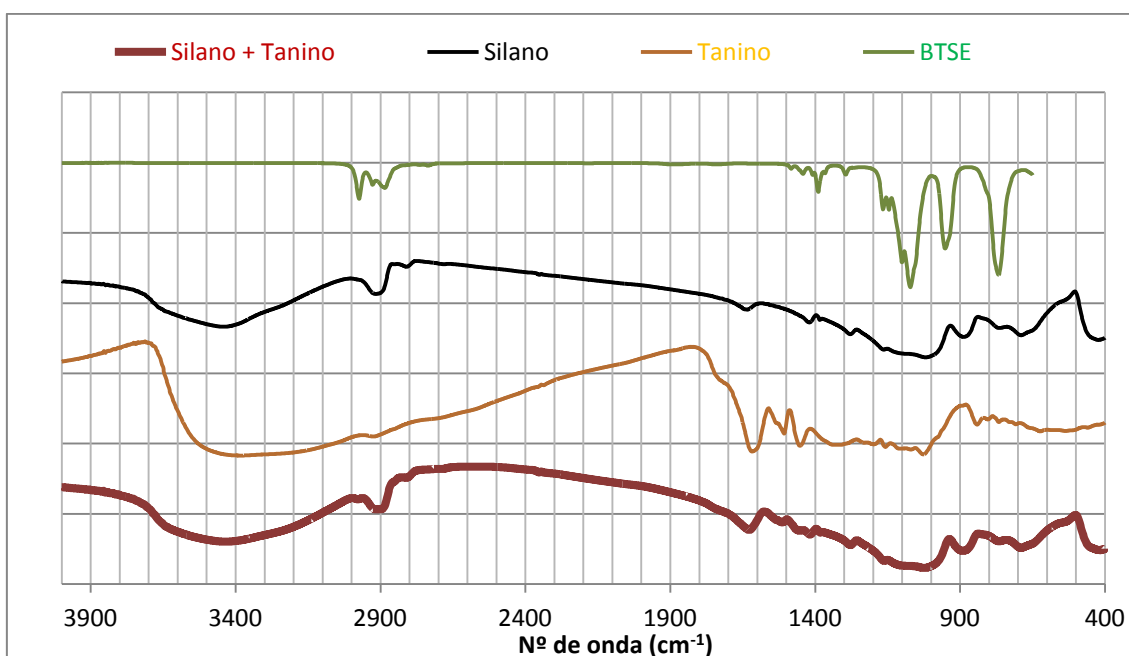


Figura 17. Espectros de FT-IR.

Podemos ver que o espectro do silano é muito parecido com o do silano + tanino, o que indica que o sinal do silano foi mais forte, possivelmente por ele ser mais absorvente que o tanino ou por estar em quantidade maior na proporção silano - tanino, além das ligações entre os elementos no silano e no tanino serem bem parecidas. Nota-se também que o tanino não prejudica na formação da rede de silano, não havendo reação e nem formação de composto entre o silano e o tanino. Na amostra tanino + silano existe o aparecimento de três picos próximo a 1600 cm^{-1} , esses picos não são vistos na amostra de silano puro, essa região é característica do grupo benzênio que o tanino apresenta, e o silano não, mostrando assim a presença do tanino na amostra [28].

5.3 Polarização

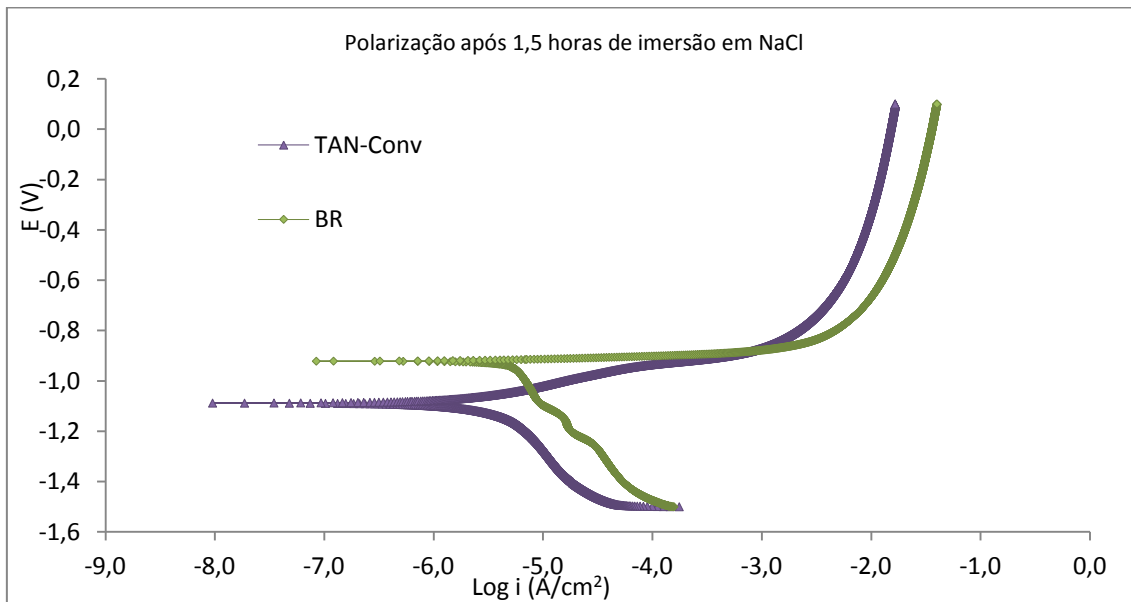


Figura 18. Curvas de polarização potencioestática para as amostras de tanino em conversão e aço galvanizado obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.

A figura 18 mostra a comparação, em solução de NaCl, entre as amostras de conversão com tanino e do aço galvanizado sem revestimento aplicado (branco). O tanino em conversão diminuiu a corrente de corrosão, mostrando que a presença do tanino no eletrólito ameniza o processo corrosivo no aço galvanizado.

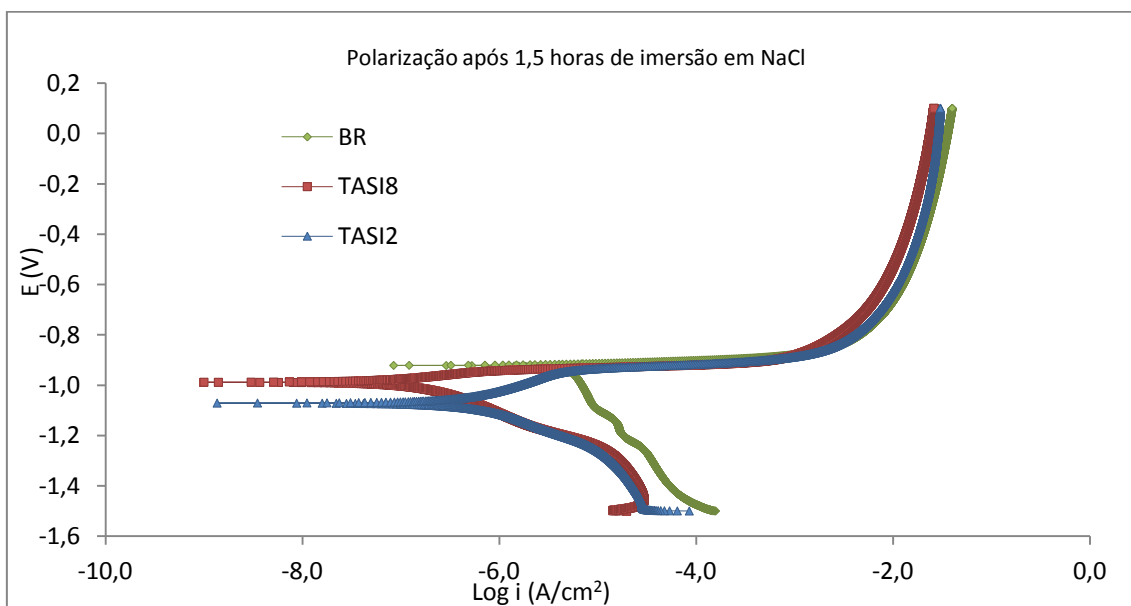


Figura 19. Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas de silano + tanino (2 e 8 minutos de imersão) e aço galvanizado obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.

A figura 19 mostra a comparação entre as amostras de revestimento silano + tanino com tempos de imersão de 2 e 8 minutos e a amostra branco. A presença do revestimento diminui a corrente de modo significativo, de quase duas ordens de valor, mostrando que há um forte efeito do revestimento formado. Além disso, a corrente do TASI 8 é menor que a corrente do TASI 2, que indica que o revestimento TASI 8 é superior em propriedades anticorrosivas em comparação ao TASI 2, o que vem ao encontro aos resultados descritos anteriormente.

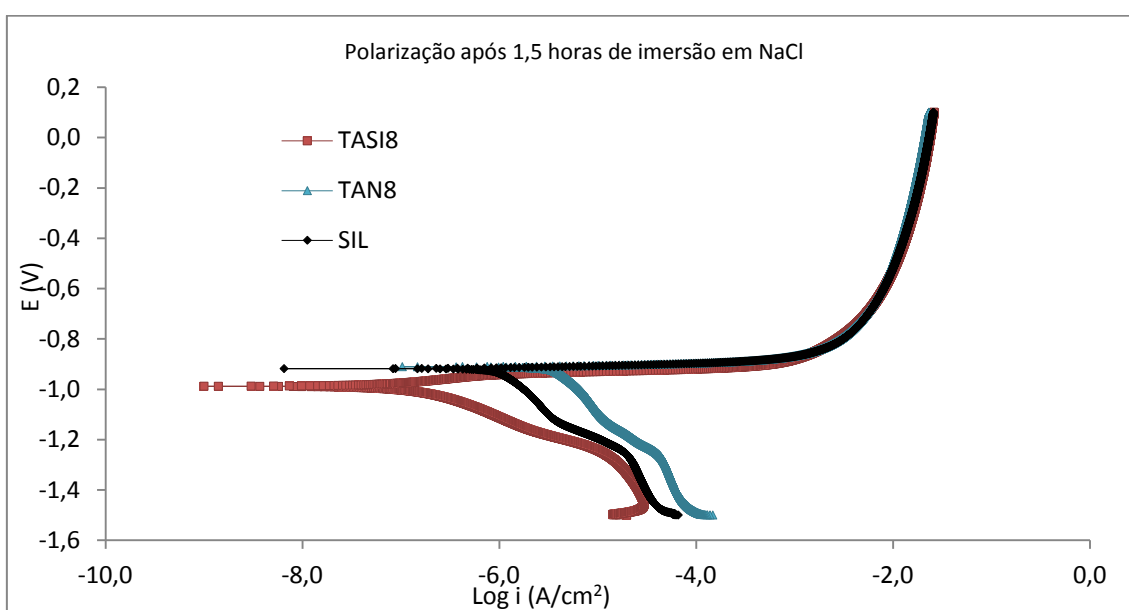


Figura 20. Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas de silano + tanino (8 minutos de imersão), silano, e tanino (8 minutos de imersão) obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.

A figura 20 mostra a comparação entre as amostras de revestimento silano + tanino (8 minutos) com a amostra de revestimento de silano puro (SIL) e de tanino puro (TAN8). O efeito do revestimento em conjunto (TASI 8), não é visto de maneira isolada nem na amostra SIL e nem na TAN 8, demonstrando que há um efeito sinérgico entre o tanino e o silano.

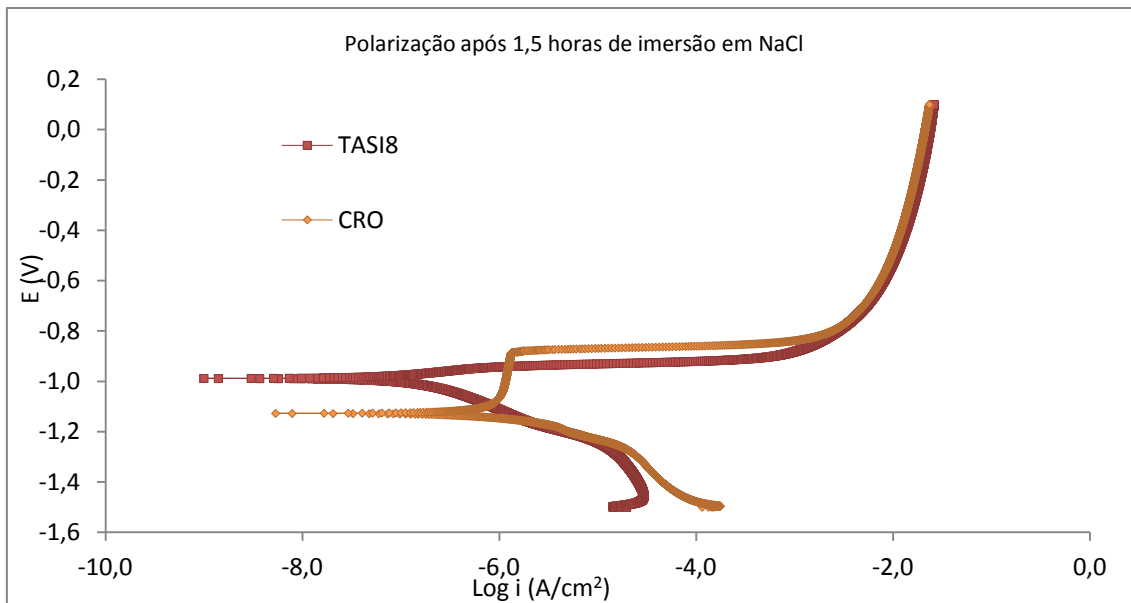


Figura 21. Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas de silano + tanino (8 minutos de imersão) e cromatizada obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.

A figura 21 mostra a comparação entre a amostra de revestimento silano + tanino (8 minutos) com a amostra cromatizada. A corrente no caso da TASI 8 consegue ser um pouco menor do que a do CRO, que vem ao encontro com os resultados de câmara úmida serão apresentados adiante.

5.4 Impedância

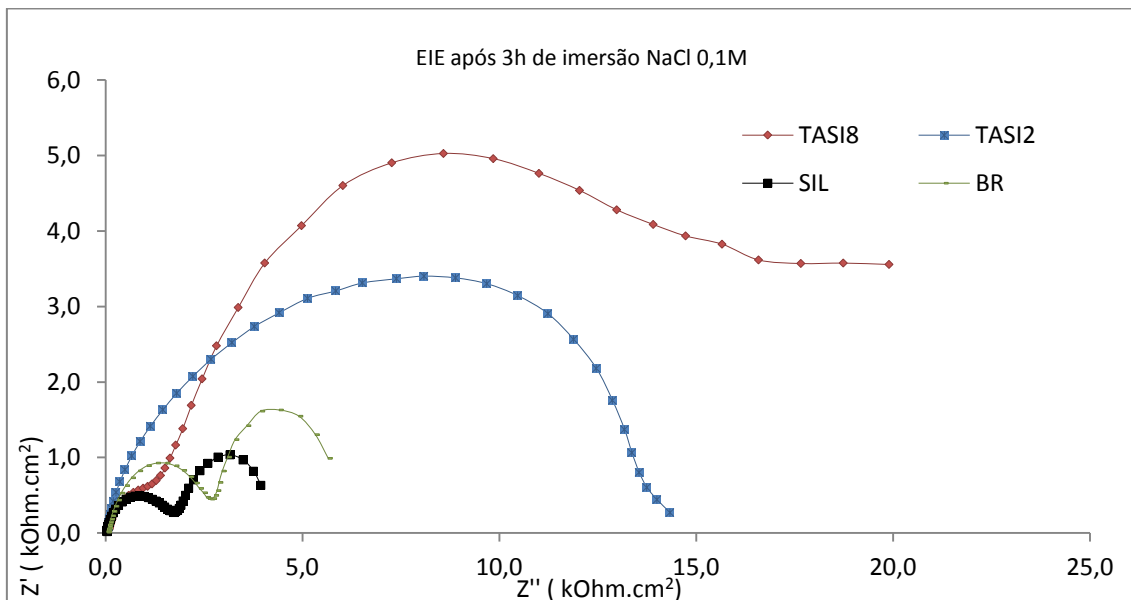


Figura 22. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2, SIL e BR após 3h imersão em NaCl 0,1M.

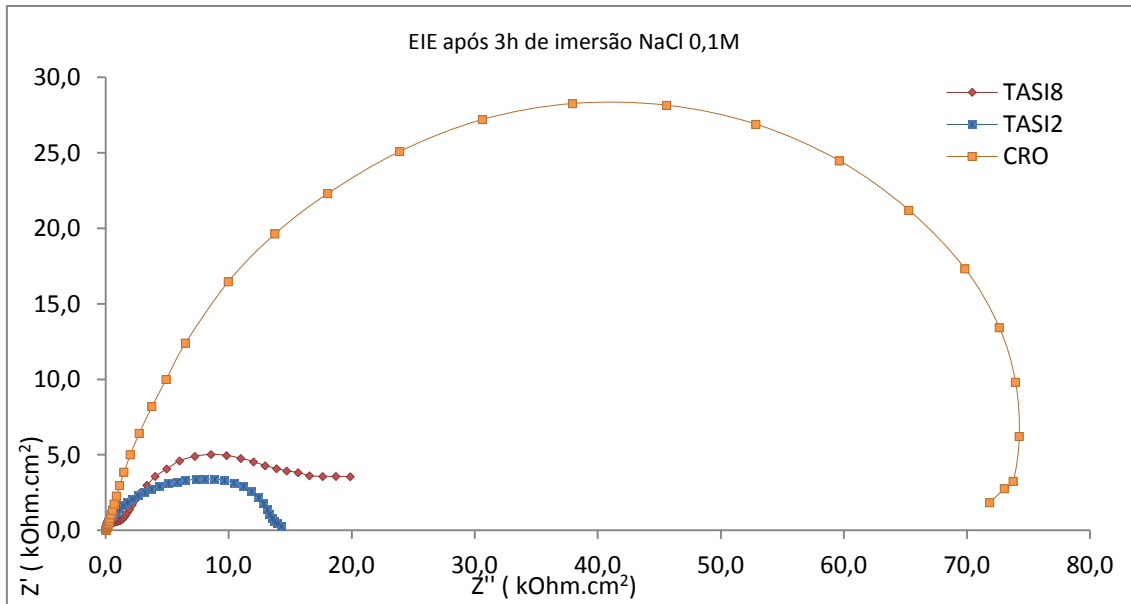


Figura 23. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2 e CRO após 3h imersão em NaCl 0,1M.

Os ensaios de EIE foram realizados para as amostras: TASI2, TASI8, BRA, SIL e CRO. Os tempos em que foram analisadas as impedâncias são os seguintes: 3 horas, 24 horas, 48 horas e 72 horas. Todos os diagramas mostrados são de Nyquist. As figuras: 22 e 23 mostram o diagrama de Nyquist para o tempo de 3 horas de imersão. O branco apresentou uma impedância um pouco maior do que o silano, porém ambas de baixo arco, isso é esperado, pois se o eletrólito começa a entrar na barreira, o silano apresenta uma tendência a permitir a penetração de maior quantidade de eletrólito. As amostras: TASI 2 e TASI 8 apresentaram uma resistência significativamente maior em comparação com a BR e SIL, novamente o resultado da TASI 8 é superior ao da TASI 2, mostrando novamente a influência do tempo de imersão no revestimento. Na figura 23 temos uma comparação com a amostra cromatizada e podemos ver que impedância real da CRO é bem maior que o TASI 8 e TASI 2.

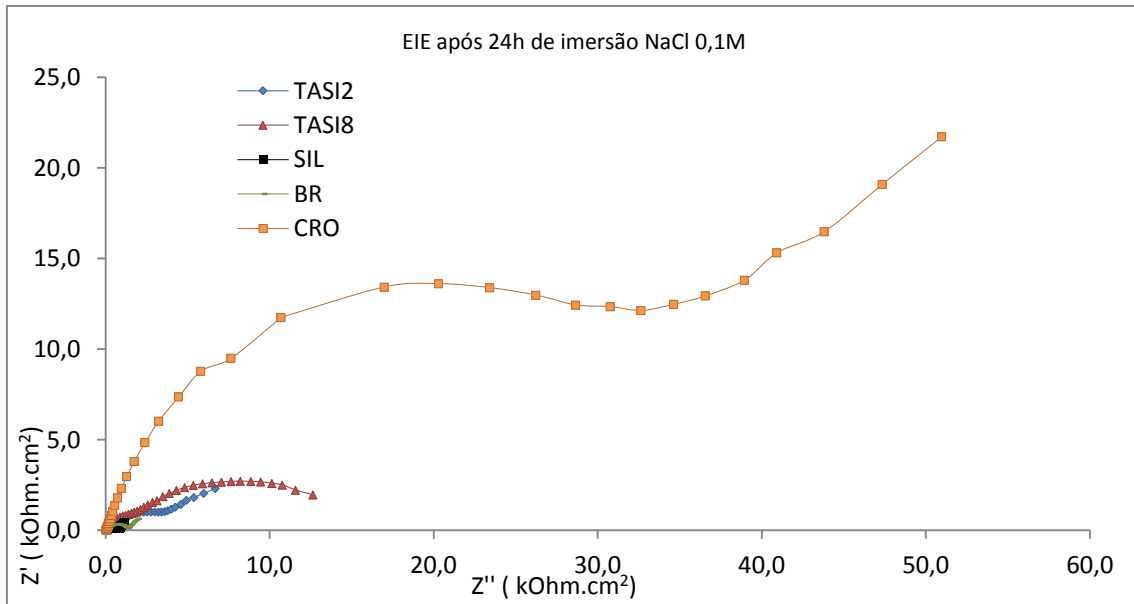


Figura 24. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2, SIL, BR e CRO após 24h imersão em NaCl 0,1M.

A figura 24 mostra o diagrama de Nyquist para o tempo de 24 horas de imersão. Podemos ver que os valores de resistência para todas as amostras caem bastante, tanto em Z' como em Z'' , porém a ordem de desempenho é a mesma $CRO > TASI\ 8 > TASI\ 2 > BR > SIL$, essa ordem fica igual até o final de 72 horas de ensaio.

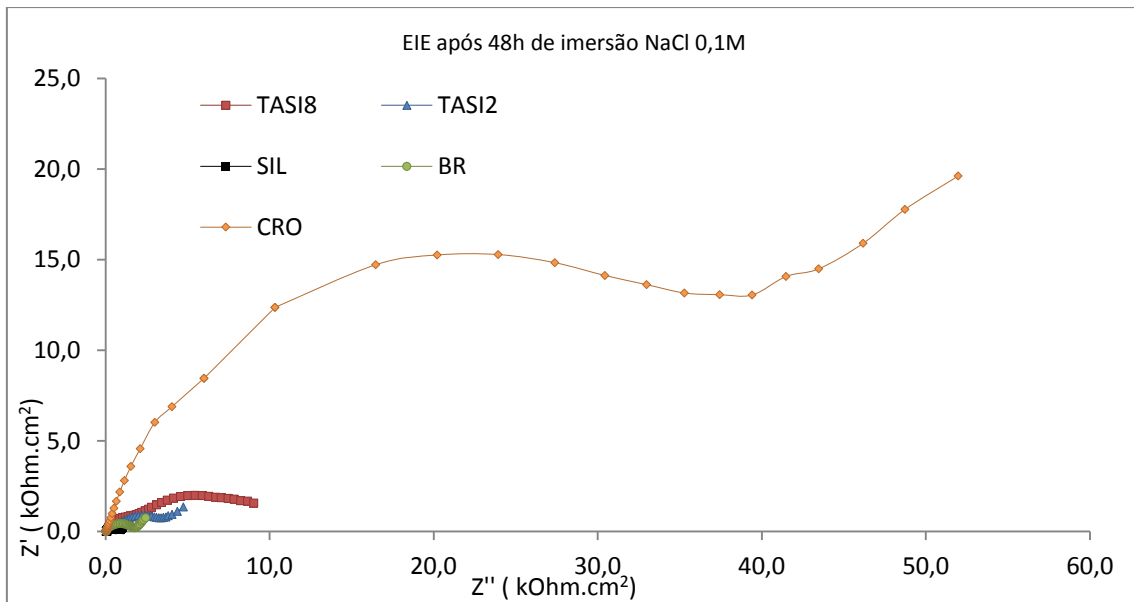


Figura 25. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2, SIL, BR e CRO após 48h imersão em NaCl 0,1M.

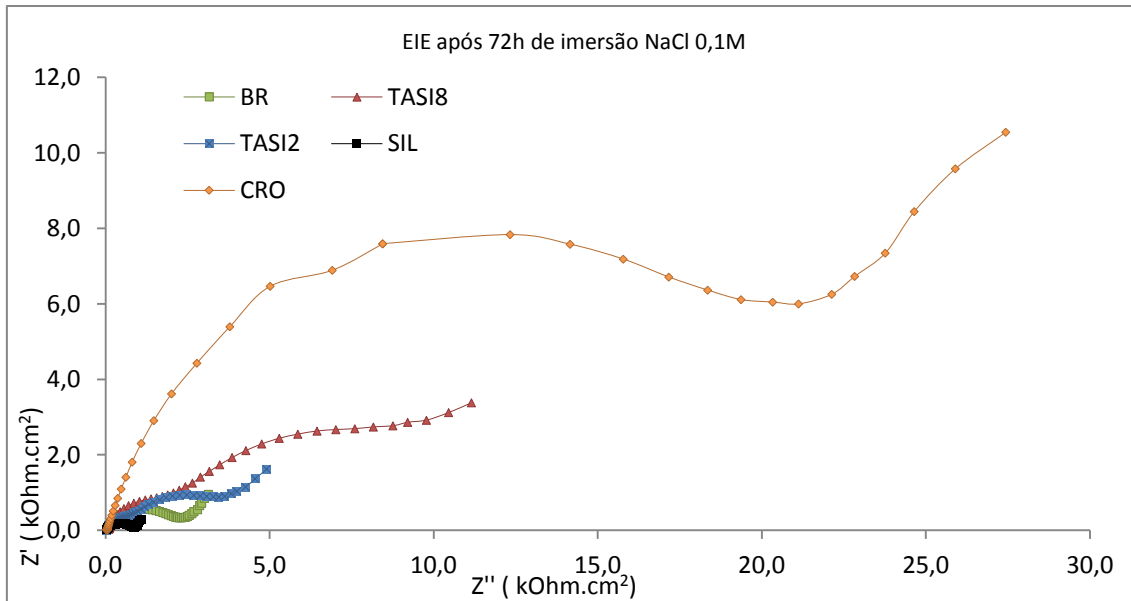


Figura 26. Curvas de Nyquist para as amostras revestidas TASI 8, TASI2, SIL, BR e CRO após 72h imersão em NaCl 0,1M.

As figuras 25 e 26 mostram os diagramas de Nyquist para o tempo de 48 e 72 horas de imersão respectivamente. Fazendo um comparativo somente entre o revestimento estudado de silano e tanino, nota-se que com o passar das horas a impedância do TASI 2 decai em proporções maiores do que a de TASI 8, possivelmente o revestimento TASI 2 esteja ocorrendo o rompimento do filme mais facilmente que na TASI 8.

5.5 Microscópio óptico

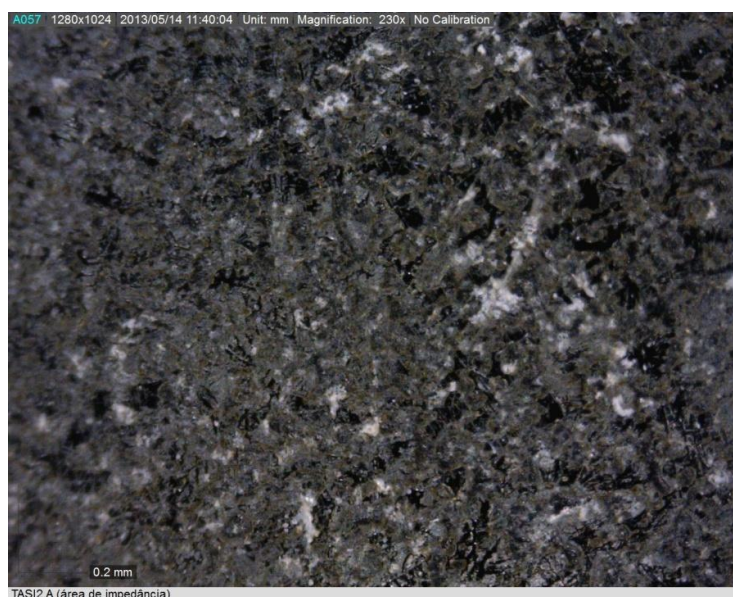


Figura 27. Micrografia obtida por microscópio óptico da amostra TASI 2. Aumento 230x.

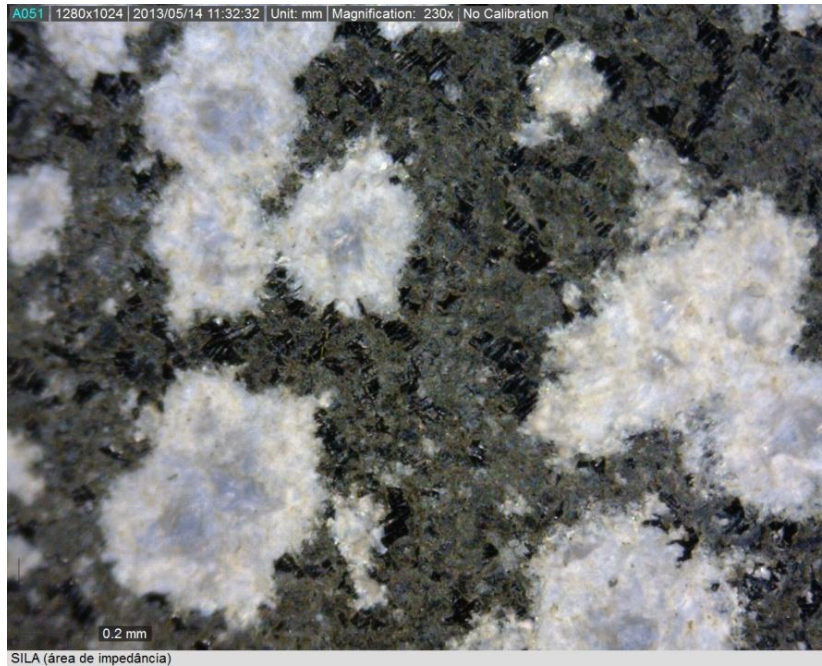


Figura 28. Micrografia obtida por microscópio óptico da amostra de Silano. Aumento 230x.

Todas as micrografias são referentes às áreas de realização dos testes de impedância nos corpos de provas. As figuras 27 e 28 mostram as micrografias das amostras TASI 2 e Silano. Nota-se que a amostra de silano apresenta uma corrosão branca, característica do zinco em proporção bem maior do que a amostra TASI 2. Através das micrografias é possível determinar que a proteção de silano com a presença de tanino é bem mais eficiente do que a camada de silano puro.

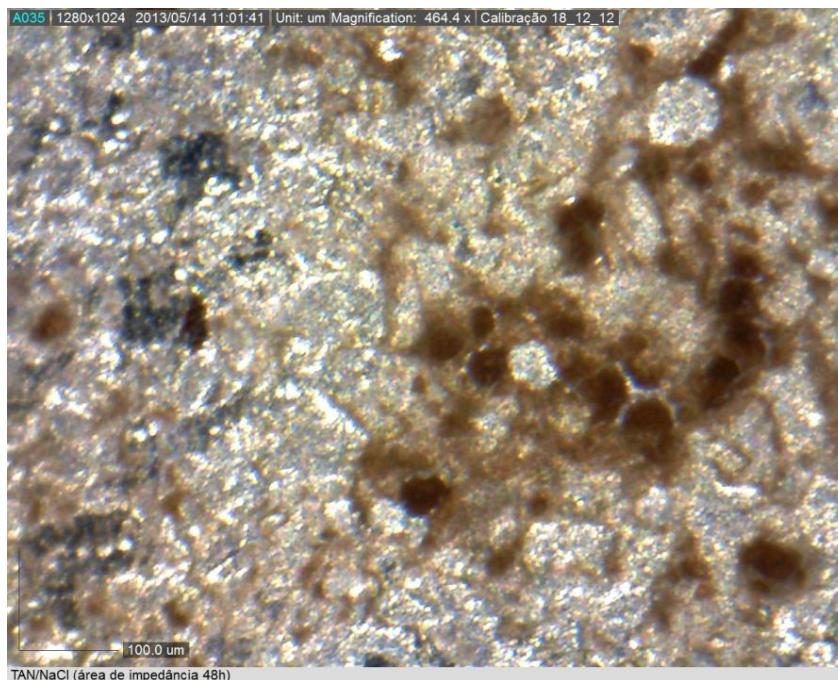


Figura 29. Micrografia obtida por microscópio óptico da amostra de Tanino em Conversão. Aumento 464.4x.

Foi realizado um teste para verificar a conversão do tanino em aço galvanizado, neste teste é montada uma célula para realização de ensaios eletroquímicos, utilizando um aço galvanizado sem revestimento em contato com a solução de NaCl e tanino. A figura 29 mostra a micrografia da região após o teste ser realizado. A camada marrom que aparece na figura pode ser referente a uma adsorção entre o tanino sobre o zinco, outra possibilidade seria produto de corrosão oriundo do ferro, por isso foi realizado um EDS/MEV nessa região.

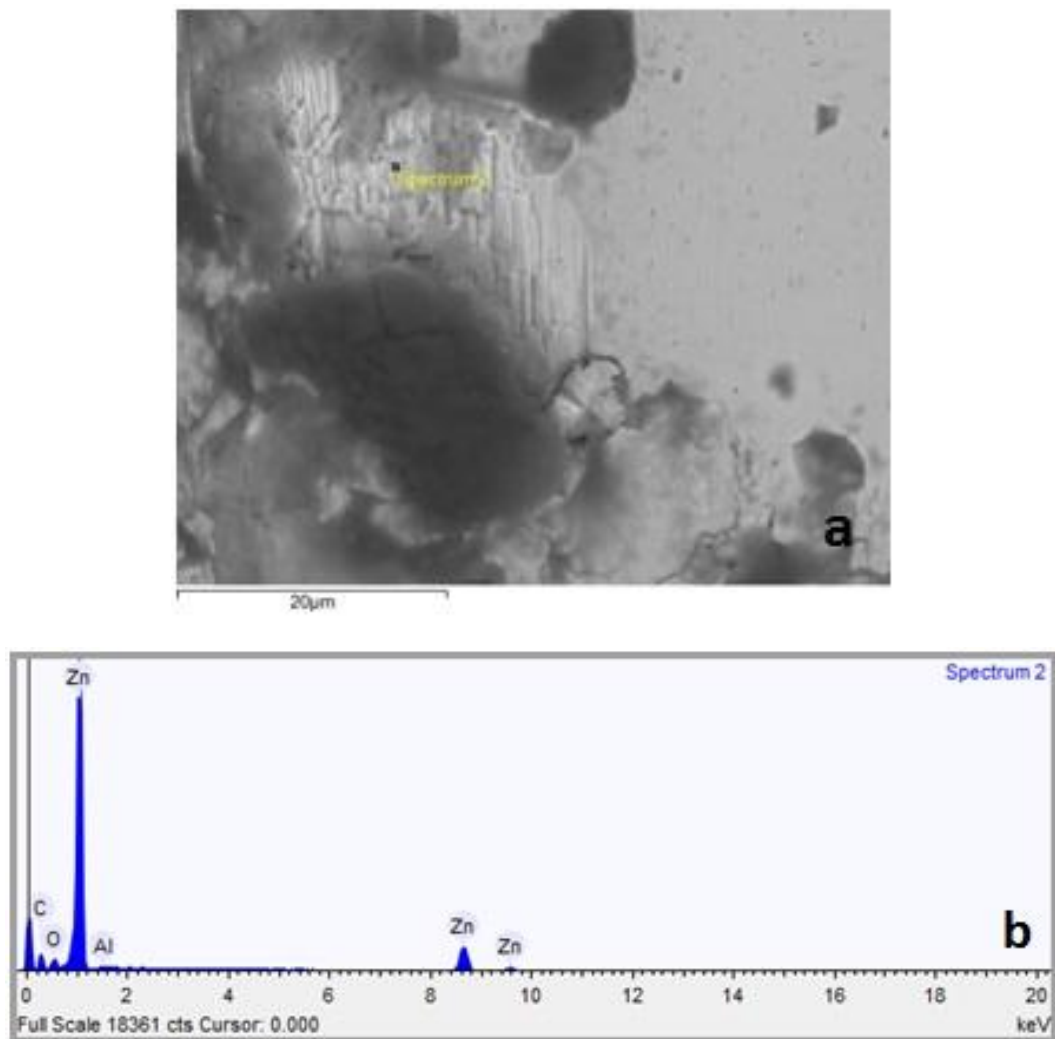


Figura 30. Micrografia obtida por MEV (a) e espectro de EDS (b) para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra tanino em conversão.

Tabela 6. Percentual atômico e de peso molecular para a região 2 da Tanino em Conversão.

Elemento	Peso %	Atômico %
Zinco	70.534	31.667
Carbono	23.782	58.111
Oxigênio	5.410	9.924
Alumínio	0.274	0.298

A figura 30 mostra micrografia e o espectro na região 2 da amostra de tanino em conversão. No espectro aparecem picos de carbono e oxigênio, e o ferro não aparece. O tanino teve adsorção sobre o aço galvanizado. A tabela 6 comprova a presença de carbono e oxigênio e ausência de ferro.

5.6 Câmara úmida

O ensaio acelerado em câmara úmida foi realizado num tempo de 384 horas, durante o qual foi avaliado o grau de corrosão das amostras. A tabela 7 mostra a avaliação de todas as amostras.

Tabela 7. Resultados das amostras expostas em câmara úmida.

	72 horas	216 horas	264 horas	384 horas
BR	V0, B3	V0, B4	V0, B4	V0, B4
CRO	V0, B0	V0, B0	V0, B0	V0, B0
SIL	V0, B0	V0, B5	V0, B5	V0, B5
TAN 2	V0, B1	V0, B1	V0, B3	V0, B4
TAN 8	V0, B0	V0, B1	V0, B1	V0, B2
TASI 2	V0, B0	V0, B1	V0, B1	V0, B2
TASI 8	V0, B0	V0, B0	V0, B0	V0, B0

Aspecto ou acabamento (V-vermelho, B-branco); Grau de corrosão (0-perfeito, 1-pontos em áreas localizadas, 2-pontos em geral, 3-áreas localizadas, 4-parcial, 5-total).

A figura 31 mostra o resultado das peças revestidas, após 384 horas de ensaio na câmara úmida. Pode-se notar o aparecimento de pontos de corrosão branca na amostra TASI 2 (F), e a semelhança entre a amostra de cromatizada (B) com a TASI 8 (G), ambas com excelente resultado.

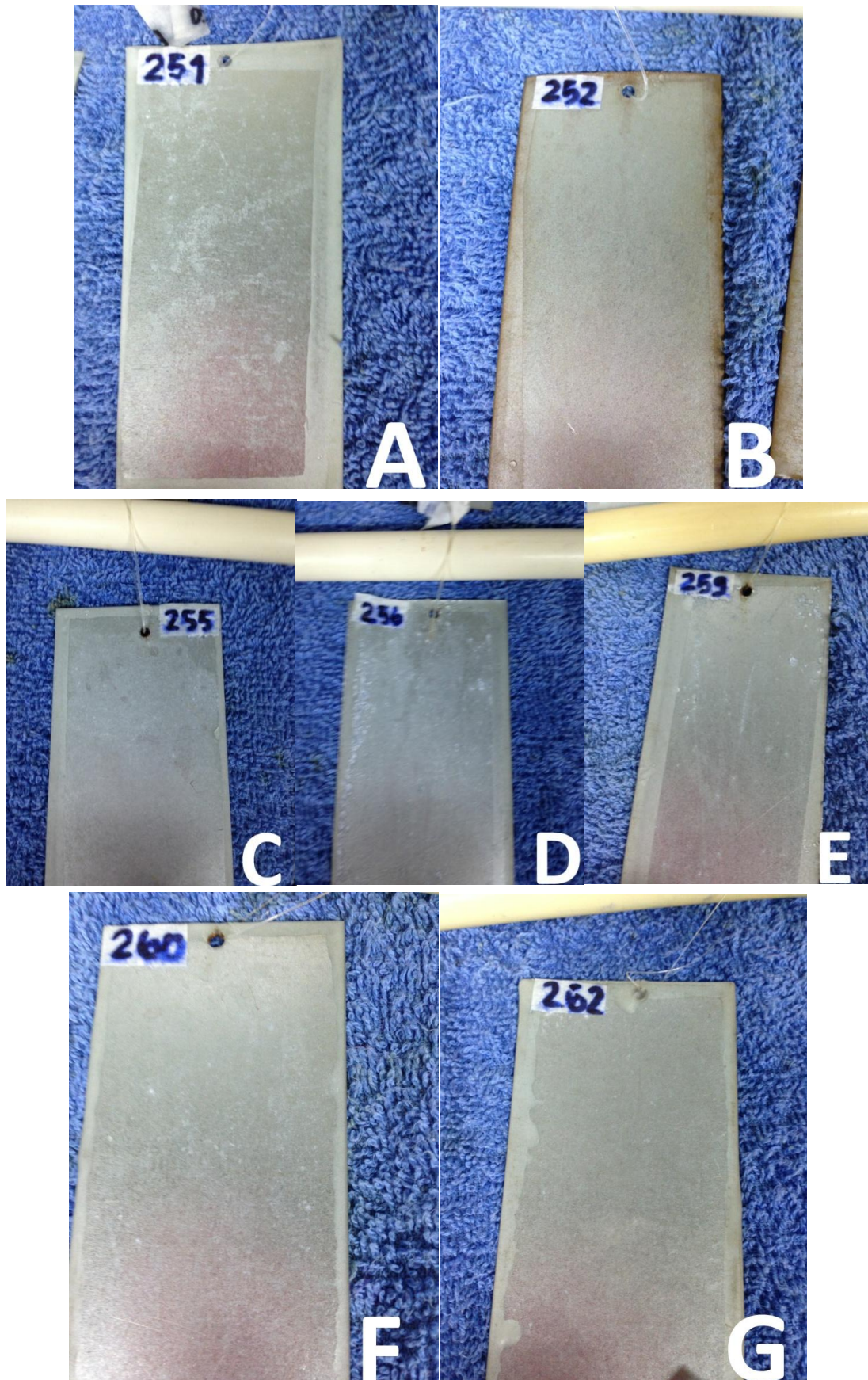


Figura 31. Amostras após 384 horas na câmara úmida. Branco [A]; Cromatizado [B]; Silano [C]; TAN 2 [D]; TAN 8 [E]; TASI 2 [F]; TASI 8 [G].

Foi possível verificar pelos resultados obtidos que as camadas isoladas de silano e tanino, conseguem retardar o início da corrosão, possivelmente pela formação de uma barreira, mas após poucos dias, tornassem semelhantes ao aço galvanizado sem tratamento. Já no conjunto de silano e tanino temos um resultado bem superior, mostrando um efeito sinérgico.

O tempo de imersão influencia diretamente nas propriedades anticorrosivas do revestimento. Quanto maior o tempo de imersão, melhor foi o resultado alcançado na câmara úmida nas amostras contendo tanino. No revestimento TASI com imersão de 8 minutos, o resultado foi semelhante ao do cromatizado para o tempo de ensaio realizado.

5.7 Impacto (peças pintadas)

Os resultados obtidos no teste de impacto para amostras pintadas demonstraram semelhança. As amostras de TASI 2 e TASI 8 tiveram resultados excelentes, porém as amostras de silano e a do branco, obtiveram o mesmo resultado, não podendo ser determinado nada sobre o revestimento de pré-tratamento. Isso se deve ao fato da tinta aplicada ser de alta qualidade para esse ensaio específico. A figura 32 mostra o ensaio realizado na TASI 2 e como se pode notar não houve aparecimento de gretas e a flexibilidade da tinta com o substrato foi ótima.



Figura 32. Ensaio de impacto para a TASI 2.

5.8 Flexão (peças pintadas)

Os resultados obtidos com o ensaio de flexão demonstraram comportamento similar em todas as amostras, não sofrendo nenhuma alteração na película de tinta, todos os revestimentos de pré-tratamento novamente foram efetivos, inclusive para o branco sem revestimento de pré-tratamento. A figura 33 mostra o ensaio de flexão realizado na amostra TASI 2.



Figura 33. Ensaio de flexão para a TASI 2.

5.9 Aderência (peças pintadas)

O objetivo desse ensaio foi verificar a adesão entre a tinta e o substrato de aço galvanizado, para os revestimentos de pré-tratamentos utilizados. Todas as peças apresentaram grau de aderência quatro, ou seja, a aderência foi péssima. Novamente a influência da tinta pode ter causado esse resultado.

Esses resultados são característicos do uso de um solvente pesado na tinta, ou que não houve o tempo suficiente de cura para a tinta. Além disso, o silano BTSE por não ser funcional ele não forma ligação com a tinta, sendo necessária a utilização de outra silano em conjunto quando aplicado com tinta, para que haja adesão química entre o silano e a tinta. A tabela 8 mostra os resultados.

Tabela 8. Grau de aderência da camada de tinta aplicada sobre os diferentes revestimentos.

Revestimento	Grau de adesão
Branco	GR4
Silano	GR4
TASI 2	GR4
TASI 8	GR4

5.10 Névoa salina (peças pintadas)

O ensaio acelerado em névoa salina teve o tempo total de 384 horas, durante o qual foi avaliado o grau de corrosão nas amostras com pré-tratamento e pintura. Foi avaliado o tamanho de bolha, densidade de bolhas e grau de enferrujamento. A tabela 9 mostra o resultado obtido, as amostras tiveram resultados excelentes no período exposto à névoa salina.

Tabela 9. Resultados das amostras expostas em névoa salina.

	24 horas	216 horas	384 horas
Branco	F0, T0, D0	F0, T0, D0	F0, T0, D0
Silano	F0, T0, D0	F0, T0, D0	F0, T0, D0
TASI 2	F0, T0, D0	F0, T0, D0	F0, T0, D0
TASI 8	F0, T0, D0	F0, T0, D0	F0, T0, D0

Grau de enferrujamento (F0 - F5); Tamanho de bolhas (T0 - T5); Densidade de Bolhas (D0 - D5).

Todos os ensaios envolvendo tinta tiveram resultados idênticos, sendo excelentes para impacto, flexão e névoa salina, e com resultado péssimo somente para o ensaio de aderência, os resultados alcançados não são satisfatórios, possivelmente os resultados positivos tiveram influência direta da tinta, pelo uso de um solvente pesado na tinta, ou uma tinta que não teve o tempo de cura necessário, ou ainda uma camada muito espessa de tinta.

6. CONCLUSÕES

- Foi possível a obtenção de um revestimento em conjunto de silano e tanino, apresentando propriedades anticorrosivas efetivas;
- As amostras pintadas obtiveram resultados iguais em todos os testes, excelentes para impacto, flexão e nevoa salina no tempo de ensaio realizado, e resultado de aderência péssima. Possivelmente a tinta utilizada estava com excesso de solvente pesado, ou o tempo de cura para as amostras não foi o suficiente;
- O tempo de imersão influencia de modo significativo o revestimento estudado. A amostra de 8 minutos de imersão apresentou resultados melhores em comparação com à amostra de 2 minutos;
- A amostra TASI 8 apresentou ótimos resultados na câmara úmida, chegando a ser semelhante ao cromatizado no tempo de ensaio;
- Através de MEV/EDS pode-se visualizar que existe formação de um filme espesso de silano e tanino no aço galvanizado na TASI 8. Na TASI 2 a princípio também há a formação desse filme, porém não é tão espesso e evidente;
- O tanino adsorveu à superfície do aço galvanizado, comprovado através de microscópio e MEV/EDS;
- Existe um efeito sinérgico entre o tanino e o silano. O revestimento contendo os dois é muito superior ao da aplicação deles em separados;
- Através das curvas de polarização para TASI 2 e TASI 8 verificou-se que são da mesma ordem de corrente de corrosão comparadas a um revestimento cromatizado;
- Os valores de impedância da TASI 8 são superiores em comparação a TASI 2, porém quando comparado ao cromatizado fica muito abaixo. Todas as amostras diminuem a sua resistência com o passar das horas.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, abaixo estão algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Verificar o uso de um tanino hidrolisável como inibidor de corrosão;
- Utilizar uma tinta de composição diferente para a pintura das peças;
- Testar o revestimento de silano com tanino em um aço carbono;
- Aumentar o tempo de imersão para a formação do revestimento de silano com tanino;
- Estudar a possibilidade da atuação de dois tipos de taninos em conjunto num mesmo revestimento;
- Estudar especificamente as propriedades e atuação do tanino dentro do revestimento;
- Estudar a influência do pH na formação da camada de revestimento e variar ele para o revestimento.

8. REFERÊNCIAS

1. Rahim, A.A. Rocca, E. Steinmetz, J. Kassim, M.J. Adnan, R. Ibrahim, M.S. Corros. Sci. 2007, 49, 402.
2. Matamala, G. Smeltzer, W. Droguett, G. Corrosion, 1994, 50, 270.
3. Ribbe, A.P. Corrosão e tratamentos superficiais dos metais. São Paulo, Brasil, 1971.
4. Gentil, V. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
5. Roberge, P.R. Corrosion engineering, principles and practice. EUA : McGraw-Hill eBooks, 2008.
6. Gomes, L.P. Sistemas de proteção catódica, Rio de Janeiro : Instalações de engenharia de corrosão, 1995.
7. Capiotto, N. Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica de São Paulo, 2006.
8. Gabbardo, A.D. Revestimento silano BTSE com adição de inibidores (Ce e La) para substituição da cromatização em aço galvanizado.
9. Peres, R.S. Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020.
10. Oliveira, M. F. de. Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas. São Paulo, 2006. Tese de doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
11. Ooij, W.J.V. Zhu, D. Stacy, M. Seth, A. Mugada, T. Gandhi, J. Puomi, P. Corrosion protection properties of organofunctional silanes - an overview. Scienc and technology. 2005, pp. 639-664.
12. Witucki, G.L. A silane primer: chemistry and applications of alkoxy silanes. Dow corning corporation. 1992.
13. Trabelsi, W. Cecilio, P. Ferreira, M.G.S. Montemora, M.F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. Progress in organic coatings. 2005.
14. Montemora, M.F. Trabelsi, W. Cecilio, P. Ferreira, M.G.S. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates. Progress in organic coatings. 2006.
15. Ferreira, J.Z. Notas de aula da disciplina de corrosão II oferecidas pelo DEMAT-UFRGS. 2013.
16. Rahin, A.A. Kassim, J. Recent patents on materials science 2008, 1, 223.
17. Carneiro, A.deC.O. Vital, B.R. Frederico, P.G.U. Carvalho, A.M.M.L. Vidaurre, G.B. Properties of particleboards glued with adhesives of "angico-vermelho" tannin (anadenanthera peregrina) and urea-formaldehyde.
18. Brown, A.G. Ko, H.C. Black wattle and its utilisation, rural industries research and development corporation: Barton, 1997.
19. Berk, A.A. Schroeder, W.C. Ind. Eng. Chem. 1942, 14, 456-459.
20. Jaén, J.A. Araúz, E.Y. Iglesias, J. Delgado, Y. Hyperfine Interact. 2003, 148, 199.

21. Gust, J Suwalski, J. Corros. Sci. 1994, 50, 355.
22. Gust, J. Corros. Sci. 1991, 47, 453.
23. Nasrazadani, S. Corros. Sci. 1997, 39, 1845.
24. Kuznetsov, Y.I. Prot. Met. 2001, 37, 101.
25. Matamala, G. Smeltzer, W. Droguett, G. Corros. Sci. 2000, 42, 1351.
26. Costa, J.S. Estudo do revestimento nanocerâmico a base de Zr no aço zincado por eletrodeposição.
27. Meneguzzi, A. Notas de aula da disciplina de Revestimentos oferecidas pelo DEMAT-UFRGS. 2013.
28. Ross, T.K. Francis, A. The treatment of rusted steel with mimosa tannin.