



## PRÉ-TRATAMENTO ECOLOGICAMENTE CORRETO NOS PROCESSOS DE PINTURA INDUSTRIAL PARA AÇO GALVANIZADO E EFEITO BARREIRA CONTRA CORROSÃO<sup>1</sup>

Sandra Raquel Kunst<sup>2</sup>  
 Tiago Lemos Menezes<sup>3</sup>  
 Deisi Vieira<sup>4</sup>  
 Cesar Augusto Krischer<sup>4</sup>  
 Matias de Angelis Korb<sup>2</sup>  
 Célia de Fraga Malfatti<sup>5</sup>

### Resumo

Tradicionalmente, a cromatização ou fosfatização são pré-tratamentos empregados em aço para melhorar as características frente à corrosão e para promover uma maior aderência à camada orgânica aplicada posteriormente. Devido à restrição à cromatização à base de cromo hexavalente, o desenvolvimento de novas formulações de passivantes para o zinco e suas ligas tem sido motivado. Neste contexto, os silanos surgem como alternativas ao pré-tratamento superficial destes substratos, pois são moléculas que podem atuar como agentes promotores de adesão e como protetores de superfícies. Os filmes obtidos pelo processo sol-gel possuem a vantagem de serem processados em temperaturas mais baixas, condição esta que é fundamental, visto que seu componente orgânico não suporta temperaturas elevadas. No presente trabalho, estudou-se o comportamento eletroquímico do pré-tratamento obtido a partir de um sol constituído pelo silano (GPTMS) 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>SiO<sub>5</sub>), por meio do processo de *dip-coating*. Os filmes obtidos foram curados por diferentes processos: cura térmica (60 e 100 °C) por 40 minutos, ao ar e cura por radiação ultravioleta. Os resultados mostraram que tanto o mecanismo de cura quanto a temperatura influenciam de forma significativa na proteção do aço galvanizado contra a corrosão.

**Palavras-chave:** Silano; Corrosão; Mecanismo de cura.

### PRE-TREATMENT IN ENVIRONMENTALLY CORRECT PROCEDURES FOR INDUSTRIAL PAINTING GALVANIZED STEEL CORROSION BARRIER AND EFFECT

#### Abstract

Pre-treatments such as chromatization or phosphatization are usually employed in steel to promote the corrosion resistance increase and to promote adherence to the organic layer applied subsequently. Due to the restriction to the chromatization based on hexavalent chromium, the development of new pre-treatment processes has been proposed for the zinc and zinc alloy. In this context, silane films appear as a alternative to the surface pre-treatment of these substrates. Besides, these films contribute to the adhesion between paint and substrate, increasing the corrosion resistance of the system. The silane films can be obtained by sol-gel process in low temperatures, and this condition is essencial because the organic components do not support high temperatures. In the present work, it was studied the electrochemical behaviour of zinc pre-treated with a silane film obtained from a sol constituted by the silane precursor (GPTMS) 3-glycidoxypropyltrimethoxy (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>SiO<sub>5</sub>), through the dip-coating process. The silane films were prepared with different cure processes thermal cure (60 and 100 °C) for 40 minutes, room temperature and cured with ultraviolet radiation. The results showed that the curing processes and the cure temperature influence on the corrosion resistance of galvanized steel.

**Key-words:** Silane; Corrosion; Cure mechanism.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Mestranda em Engenharia – PPGEM/DEMET/LAPEC – UFRGS, Porto Alegre, RS.

<sup>3</sup> Doutorando em Engenharia – PPGEM/DEMAT/LACOR – UFRGS, Porto Alegre, RS.

<sup>4</sup> Graduanda de Engenharia Metalúrgica – LAPEC – UFRGS, Porto Alegre, RS.

<sup>5</sup> Professora Doutora em Engenharia – DEMET – UFRGS, Porto Alegre, RS.



## 1 INTRODUÇÃO

O aço galvanizado contém uma camada protetora de zinco, que tem por objetivo a proteção do aço. Entretanto, essa camada apresenta baixa aderência a sistemas de pinturas e baixa resistência à corrosão. Um método muito eficiente na proteção contra a corrosão desses substratos são as camadas de cromato, que fornecem excelentes propriedades anticorrosivas, além de boas propriedades de adesão. Porém, estão sendo abandonadas devido à utilização do cromo hexavalente que é carcinogênico.<sup>(1)</sup> Uma alternativa ambientalmente correta é o uso do processo sol-gel.<sup>(2)</sup> Nesse sentido, revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo processo de sol-gel tem sido apresentado como uma alternativa ambientalmente correta.<sup>(3)</sup> Esses filmes combinam propriedades de materiais poliméricos e cerâmicos.

Os componentes inorgânicos contribuem para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico, enquanto que os componentes orgânicos aumentam a densidade, flexibilidade e compatibilidade funcional com sistemas orgânicos, como por exemplo, pinturas.<sup>(4)</sup>

A formação de um filme de silano envolve a hidrólise deste a silanol (SiOH) a imersão do substrato metálico nessa solução, onde se estabelecem ligações de hidrogênio entre os hidróxidos metálicos (MeOH) e grupos OH dos silanóis<sup>(5)</sup> e a cura do filme, com liberação de moléculas de água, para a formação de ligações siloxano (Si-O-Si) e metalo-siloxano (Si-O-Me) que possuem ligações covalentes. Acredita-se que a boa adesão existente na interface silano/metal seja resultado da presença dessas ligações.<sup>(6)</sup>

A obtenção de filmes de silano é influenciada por diversos fatores, entre eles destacam-se o tipo de pré-tratamento que os substratos metálicos recebem antes da deposição do filme, a composição dos banhos de silano e as condições de cura.<sup>(7)</sup>

Conforme dito anteriormente, o processo de cura é fundamental na deposição do silano, pois é durante este processo que ocorrem as reações de condensação, que dão origem às ligações covalentes siloxano e metalo-siloxano. Estas ligações formam um denso filme, e quanto mais denso este, melhores as propriedades barreiras que irão impedir o processo de corrosão. Estas propriedades barreiras são influenciadas pelas condições de cura, tais como tempo e temperatura, bem como o processo de cura empregado.<sup>(8,9)</sup>

O objetivo desse trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico do pré-tratamento obtido a partir de um sol constituído pelo silano (GPTMS) 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>SiO<sub>5</sub>), por meio do processo de *dip-coating*. Os filmes silanos foram elaborados com diferentes temperaturas de cura (60°C e 100°C) por 40 minutos, ao ar e cura por radiação ultravioleta.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação da Superfície

Os substratos de aço galvanizado foram lavados com etanol e secos com ar quente e posteriormente, foram desengordurados com detergente neutro (pH=7), à 70°C por imersão de 10 minutos. Em seguida foram lavados com água deionizada e secos e novamente foram lavados com etanol e secos com ar quente.

## 2.2 Elaboração dos Filmes de Silanos

As reações de hidrólise dos silanos (GPTMS) 3 – Glicidoxipropiltrimetoxisilano ( $C_9H_{20}SiO_5$ ) foram conduzidas em soluções silano/álcool/água. Após 24 horas de hidrólise da solução resultou no valor de pH final de 4,25.

A aplicação das soluções contendo os silanos hidrolisados foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de  $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  e com tempo de permanência na solução de 2 minutos. Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes silanos foram curados empregando-se quatro sistemas de cura diferentes: o processo ao ar a uma temperatura de  $25^\circ\text{C} \pm 2$  por 24 horas, dois processos de cura térmica um sistema na temperatura de  $60^\circ\text{C} \pm 2$  e outro sistema na temperatura de  $100^\circ\text{C} \pm 2$  ambos tiveram o tempo de permanência em estufa de 40 minutos e o processo de cura por radiação ultravioleta, com uma velocidade de esteira de  $9,7 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma intensidade de  $146 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  com uma lâmpada de mercúrio de média pressão dopada com Gálio.

A Tabela 1 mostra a descrição das amostras utilizadas.

**Tabela 1.** Descrição das amostras utilizadas

Amostra	Descrição
AG	Aço galvanizado sem filme silano.
AG/Sol-gelAR	Aço galvanizado revestido com filme silano com cura ao ar.
AG/Sol-gel60	Aço galvanizado revestido com filme silano com cura térmica na temperatura de $60^\circ\text{C}$ .
AG/Sol-gel100	Aço galvanizado revestido com filme silano com cura térmica na temperatura de $100^\circ\text{C}$ .
AG/Sol-gelUV	Aço galvanizado revestido com filme silano com cura por radiação ultravioleta.

## 2.3 Caracterização dos Revestimentos

### 2.3.1 Ângulo de Contato

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que determina o ângulo de contato. O ângulo de contato foi determinado a partir de um programa de análise de imagens.

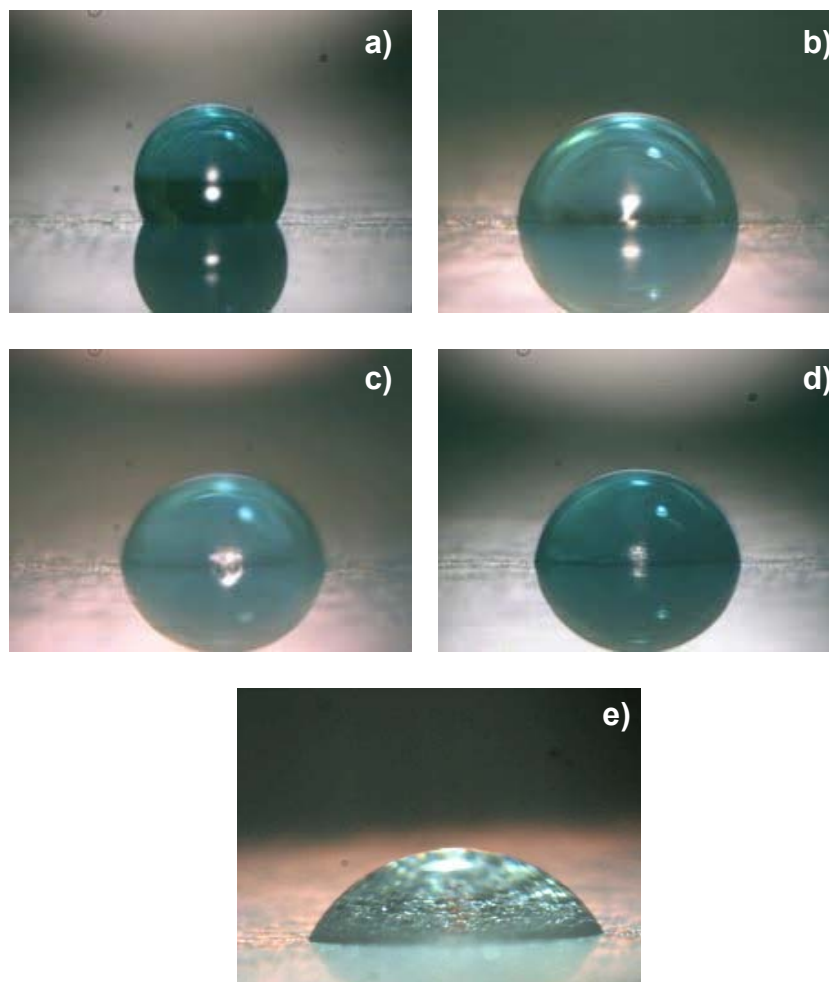
### 2.3.2 Caracterização eletroquímica

Para a investigação eletroquímica foi utilizado um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 30) acoplado a um analisador de reposta em frequência (FRA), para as medidas de impedância eletroquímica. O eletrólito utilizado foi NaCl 0,1M. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão das amostras no eletrólito. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de  $1 \text{ mV/s}$  em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 1000mV (acima do potencial de circuito aberto).

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Ângulo de Contato

A Figura 1 mostra as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. A partir da Tabela 2 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas estudados.



**Figura 1** - Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para os sistemas: (a) AG/Sol-gelAR; (b) AG/Sol-gel60; (c) AG/Sol-gel100; (d) AG/Sol-gelUV e (e) AG.

**Tabela 2.** Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos

Amostra	Ângulo de contato
AG/Sol-gelAR	$121^\circ \pm 1,2$
AG/Sol-gel60	$91^\circ \pm 1,0$
AG/Sol-gel100	$85^\circ \pm 1,3$
AG/Sol-gelUV	$85^\circ \pm 0,3$
AG	$66^\circ \pm 1,0$

## 3.2 Caracterização Eletroquímica

### 3.2.1 Potencial de circuito aberto

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão, em solução de NaCl 0,1M, conforme ilustrado na Figura 2.

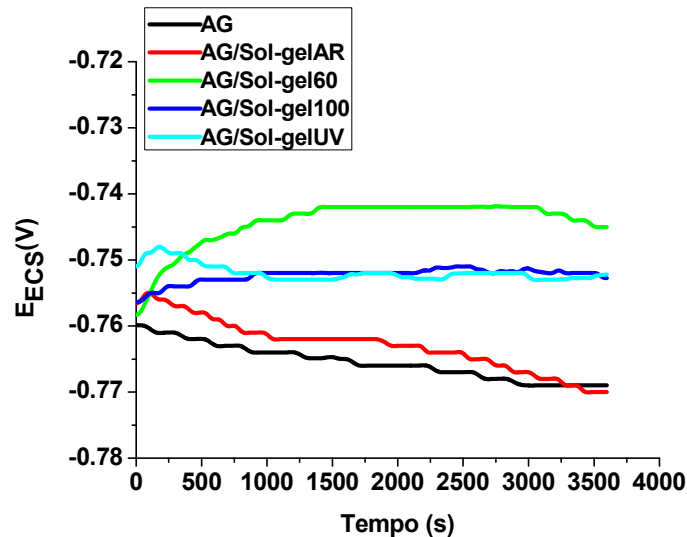


Figura 2 – Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para os sistemas estudados.

### 3.2.2 Curvas de polarização

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização obtidas (Figura 3), foram determinados o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ) para os sistemas estudados (Tabela 3).

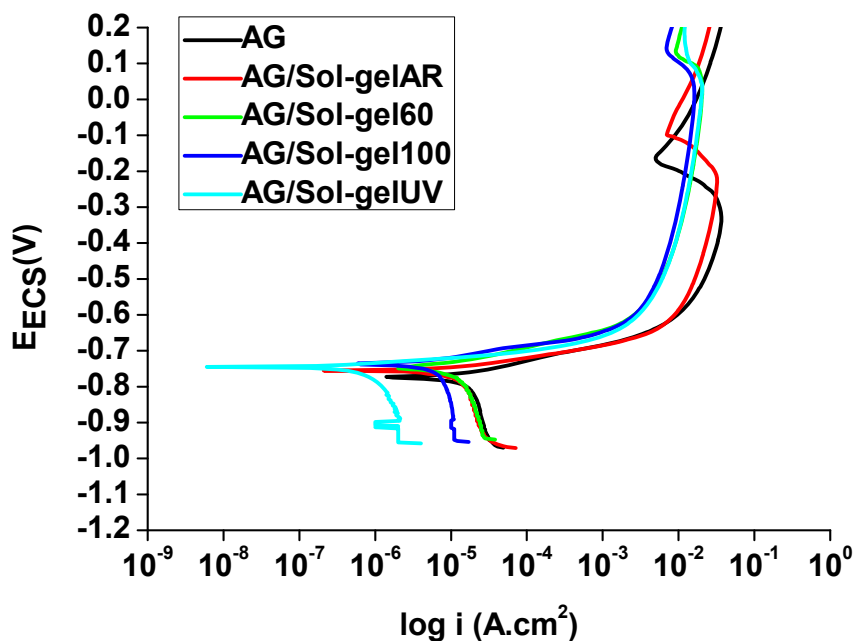


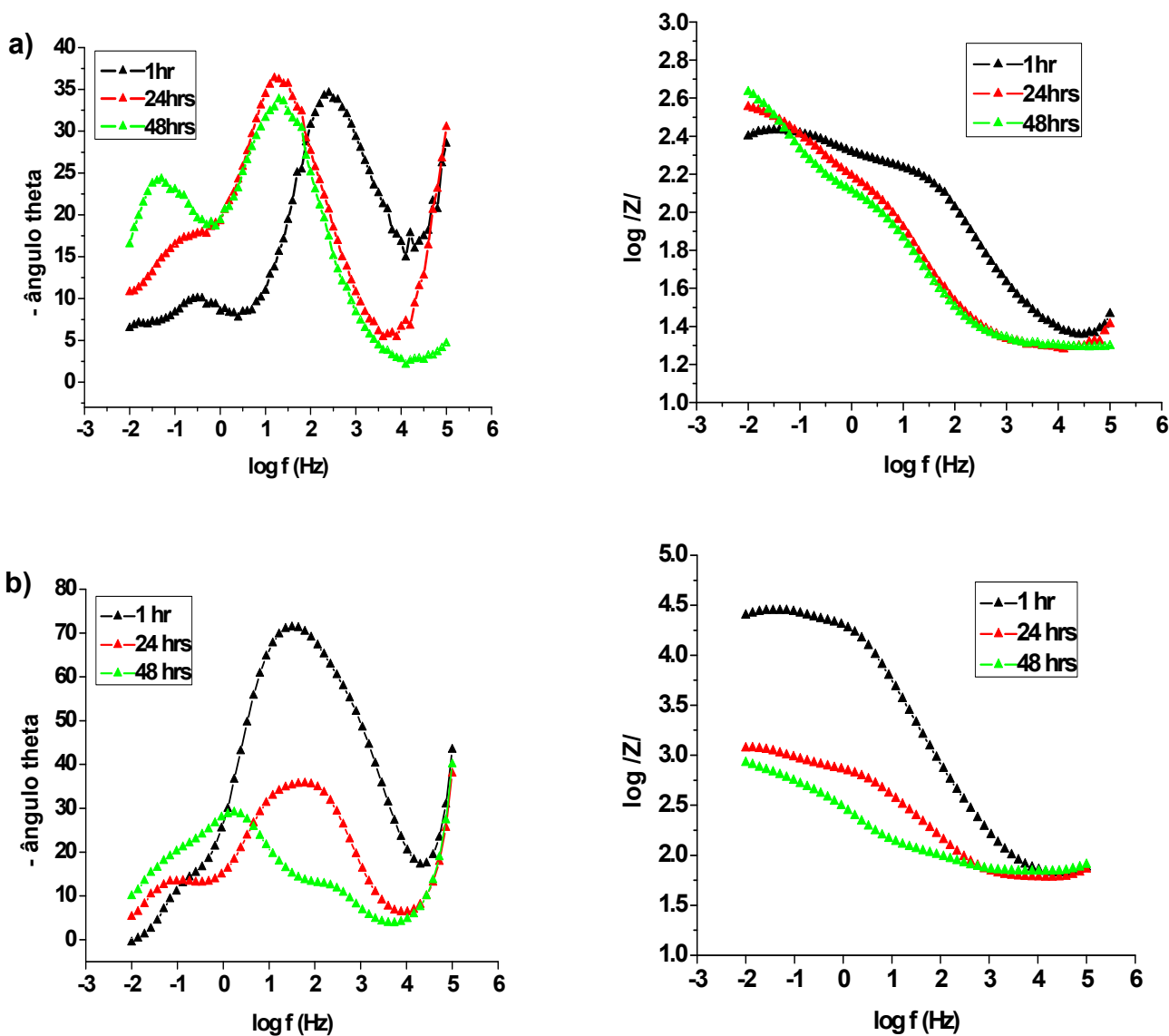
Figura 3 – Curvas de polarização obtidas para os sistemas estudados.

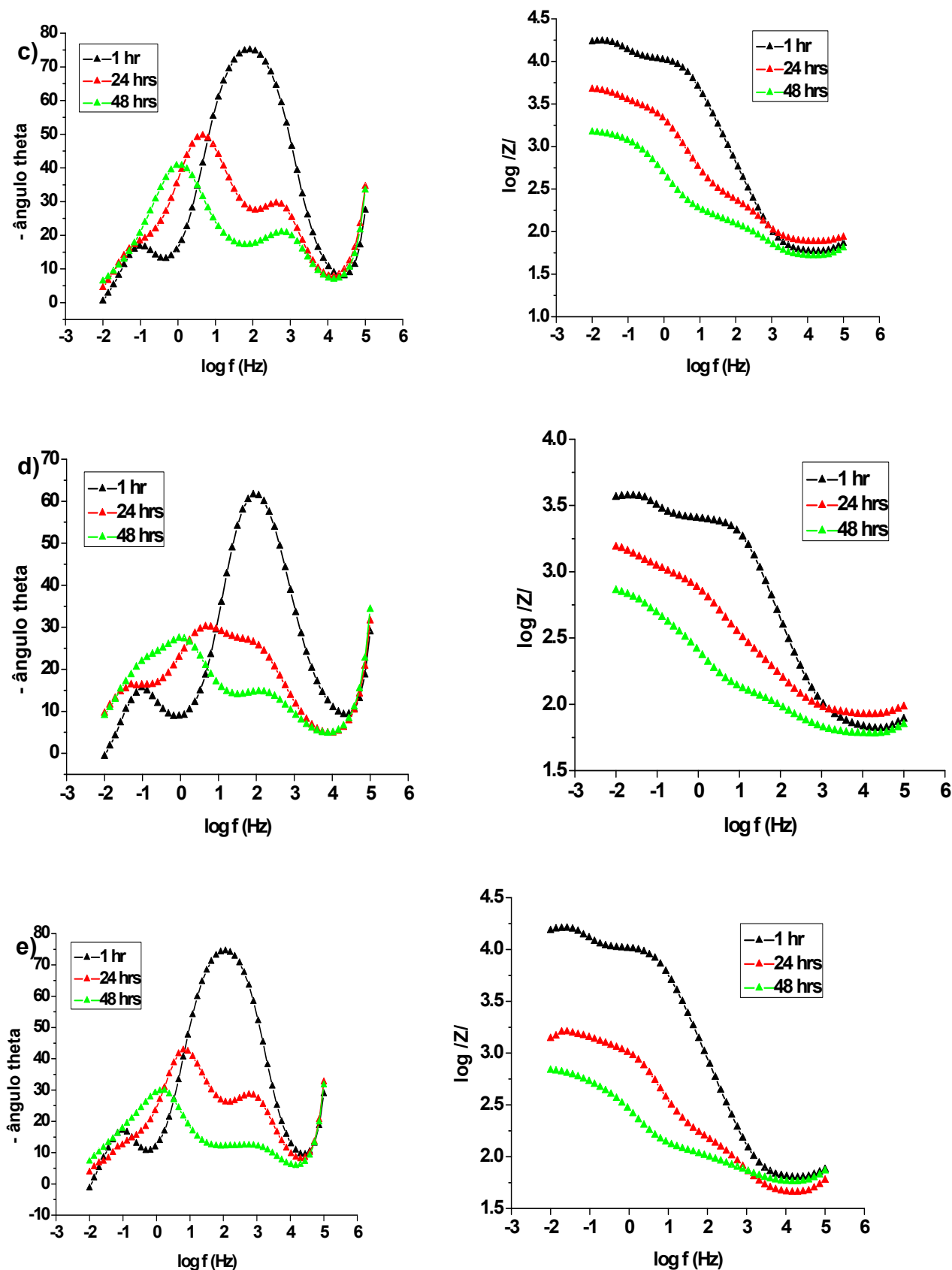
**Tabela 3.** Dados obtidos partir extrapolação das retas de Tafel

Amostra	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$R_p$ (Ω/cm <sup>2</sup> )
AG/Sol-gelAR	$2,69 \times 10^{-5}$	-758	$9,66 \times 10^2$
AG/Sol-gel60	$1,46 \times 10^{-5}$	-748	$1,78 \times 10^3$
AG/Sol-gel100	$1,07 \times 10^{-5}$	-739	$2,42 \times 10^3$
AG/Sol-gelUV	$2,65 \times 10^{-6}$	-749	$9,80 \times 10^3$
AG	$2,65 \times 10^{-5}$	-775	$9,79 \times 10^2$

### 3.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica realizados durante 72 horas de imersão estão apresentados na Figura 4.





**Figura 4** - Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 0,1M para os sistemas: (a) AG; (b) AG/Sol-gelAR; (c) AG/Sol-gel60; (d) AG/Sol-gel100 e (e) AG/Sol-gelUV.

## 4 DISCUSSÃO

Os resultados de ângulo de contato (Figura 1 e Tabela 2) para todos os filmes estudados AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gel60 e AG/Sol-gel100 e AG/Sol-gelUV, apresentaram um ângulo de contato maior em relação ao aço galvanizado sem revestimento (AG), o que indica que o filme obtido reduziu a molhabilidade da superfície. Contudo, pode-se observar que os sistemas AG/sol-gel100 e AG/Sol-gelUV, apresentaram os menores valores de ângulo de contato, entre os filmes estudados, ou seja, maior molhabilidade. Esse comportamento pode estar associado ao fato que para esses filmes o processo cura prejudicou a hidrofobicidade. Pode-se observar ainda, que quanto menor a temperatura de cura, maior a hidrofobicidade do filme silano.

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 2), para todos os sistemas estudados, ficaram muito próximos dos valores obtidos para o aço galvanizado. Isso indica que, possivelmente todos os filmes obtidos apresentam descontinuidades na superfície, ou ainda apresentaram-se permeáveis ao eletrólito. Entretanto, é possível observar um deslocamento do potencial de circuito aberto no sentido de potenciais mais negativos para os filmes obtidos curado na temperatura de 60°C (AG/Sol-gel60) indicando um efeito positivo do filme obtido.

A partir dos resultados obtidos pelas curvas de polarização (Figura 3 e Tabela 3) não foi possível observar diferença significativa quanto ao desempenho em corrosão em função da variação dos diferentes processos de cura empregado. Um pequeno aumento da  $R_p$  e diminuição de  $i_{corr}$  foi observado para os revestimentos curados com radiação ultravioleta.

A partir do ensaio impedância eletroquímica é possível observar que o módulo de impedância é maior para todos os sistemas estudados AG/Sol-gelAR (Figura 4 b), AG/Sol-gel60 (Figura 4 c), AG/Sol-gel100 (Figura 4 d) e AG/Sol-gelUV (Figura 4 e) em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (Figura 4 a) na primeira hora de imersão no eletrólito. Isso evidencia o efeito protetivo dos pré-tratamentos estudados.

Os sistemas AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gel60 e AG/Sol-gelUV (Figura 4 b, c, e) foram aqueles que apresentaram maiores valores de módulo de impedância comparativamente ao pré-tratamento AG/Sol-gel100 (Figura 6 d). Isso, indica que a elevada temperatura de cura pode ter contribuído para a formação de descontinuidades no filme AG/Sol-gel100, prejudicando o seu desempenho contra à corrosão.

Observou-se ainda que o sistema AG/Sol-gel60 (Figura 4 c) apresentou um alto módulo de impedância em todos os tempos de imersão em NaCl 0,1M analisados (1 hora, 24 horas, e 48 horas), indicando um efeito positivo do filme obtido. Enquanto que para todos os outros sistemas estudados AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gel100 e AG/Sol-gelUV (Figura 4 b, d, e) a partir de 24 horas de imersão no eletrólito os valores do módulo de impedância ficaram estabilizados com um valor próximo aquele observado para o aço galvanizado sem revestimento AG (Figura 4 a).

## 5 CONCLUSÃO

Os filmes obtidos a partir do precursor silano GPTMS apresentaram cobertura regular. No entanto, os resultados verificados pelo monitoramento de potencial de circuito aberto mostraram que valores de potenciais medidos para todos os





revestimentos ficaram muito próximo do valor de potencial medido para o aço galvanizado sem revestimento indicando, dessa forma a presença de descontinuidades nos filmes.

O processo de cura modificou a hidrofobicidade dos filmes obtidos e quanto mais baixa a temperatura de cura mais hidrofóbico o filme.

A partir do ensaio de impedância eletroquímica o melhor desempenho foi observado para os filmes curados por cura térmica à 60°C por 40 minutos.

Ficou evidenciado o efeito do mecanismo de cura sobre a resistência à corrosão dos filmes, bem como sobre a hidrofobicidade dos mesmos. E que a cura excessiva como nos sistemas AG/Sol-gel100 e AG/Sol-gelUV nos revestimentos pode causar fissuras prejudicando a ação do efeito barreira contra a corrosão.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS e ao Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de ângulo de contato.

## REFERÊNCIAS

- 1 GRAEVE, I.; VERECKEN J.; FRANQUET A.; VAN SCHAFTINGHEN T.; TERRY H.; Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties; **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 224–229, 2007.
- 2 POZNYAK S.K., ZHELUDKEVICH M.L., RAPS D., GAMMEL F., YASAKAU K.A., FERREIRA M.G.S.; Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol-gel coatings on AA2024; **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 226–235, 2008.
- 3 POZNYAK S.K., ZHELUDKEVICH M.L., RAPS D., GAMMEL F., YASAKAU K.A., FERREIRA M.G.S.; Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol-gel coatings on AA2024; **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 226–235, 2008.
- 4 ZHELUDKEVICH M.L., SERRA R., MONTEMOR M.F., MIRANDA SALVADO I.M., FERREIRA M.G.S.; **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3084– 3094, 2006.
- 5 MONTEMOR M.F., FERREIRA M.G.S.; Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy; **Electrochimica Acta**, v. 52, p 7486 – 7495, 2007.
- 6 MONTEMOR M.F., FERREIRA M.G.S.; Analytical and microscopic characterisation of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphide silane films on magnesium AZ31 substrates; **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 228–237, 2007.
- 7 ARENAS M.A., DAMBORENEA J.J.; Surface characterisation of cerium layers on galvanised steel; **Surface & Coatings Technology**, v. 187, p. 320– 325, 2004.
- 8 CABRAL A.; DUARTE R.G.; MONTEMOR M.F.; ZHELUDKEVICH M.L.; FERREIRA M.G.S.; **Corrosion Science**, v. 47 (2005) 869-881.
- 9 FERREIRA, M.G.S.; DUARTE, R.G.; MONTEMOR, M.F.; SIMOES, A.M.P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel **Electrochimica Acta**, v. 49 (2004) 2927–2935.