

INFLUÊNCIA DO PH E DO TEMPO DE IMERSÃO NA SILANIZAÇÃO JUNTO DE TANINOS PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DE AÇOS GALVANIZADOS

Bruno Pienis Garcia
Álvaro Meneguzzi
Daiana Sacilotto

LACOR - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Manoel Bandeira 434, Jardim Itú Sabará - Porto Alegre/RS – 91215330 –
brunopienisgarcia@hotmail.com

RESUMO

Os estudos apresentados propõem uma nova alternativa à utilização do cromo hexavalente na preparação de superfícies de aço galvanizado para pintura, que precisam ter uma capacidade anticorrosiva relevante. Propomos através de tratamentos de superfície por imersão utilizando silano junto ao inibidor tanino, uma alternativa aos revestimentos protetores do tipo barreira empregados em aços galvanizados. Utilizou-se de diferentes ph's para se avaliar qual o melhor comportamento levando se em consideração a acidez da solução e em quais tempos de imersão a sinergia é promovida. Os substratos foram desengraxados e depois da imersão curados para posterior caracterização por técnicas eletroquímicas, MEV e EDS. Os ensaios revelaram uma boa sinergia entre o silano TEOS e o inibidor tanino. Alguns parâmetros demonstraram um desempenho superior comparado ao galvanizado sem tratamento. A alternativa proposta tem potencial e indica que no futuro podemos apresentar uma alternativa concreta para a substituição do cromo em processos industriais.

Palavras-chave: silanização, taninos, TEOS, aço galvanizado

INTRODUÇÃO

Uma das grandes tarefas da ciência que trabalha no desenvolvimento de revestimentos protetores anticorrosivos é aliar materiais que possam ter propriedades resistentes contra qualquer tipo de corrosão, junto de técnicas e

substâncias que possam ser alternativas sustentáveis. O resultado dessas ações promove uma interação inteligente de tecnologia e consciência, para que possamos cada vez mais inibir os processos corrosivos e diminuir os gastos empregados com substituição de peças e manutenção de equipamentos, além de preservar o meio ambiente.

O aço galvanizado é um material amplamente utilizado em vários dos setores de construção pois tem como característica ser altamente resistente mecanicamente além de ser dúctil. Juntamente disso, a sua capacidade de se defender contra a corrosão pelos revestimentos que este material lança mão garantem a ele um emprego quase certo em todas as ocasiões que se necessita de um material de grande qualidade.

Um dos tratamentos mais comuns que este material se utiliza para garantir seu total rendimento é o revestimento de conversão à base de cromato aumentando sua resistência anticorrosiva e também a sua capacidade de aderir a outros materiais subsequentes como as tintas, sendo este até hoje o método mais efetivo na preparação deste metal.⁽¹⁾

Apesar de garantir grandes propriedades ao aço galvanizado a ciência tenta desenvolver novas alternativas ao emprego do cromato visto que este é um material altamente cancerígeno e nocivo aos seres humanos e ao meio ambiente, respectivamente.

Com o desenvolvimento da pesquisa algumas formas de se tentar a exclusão do uso de cromatos vem sendo apresentadas como é o caso dos revestimentos a base de silanos, pois apesar de também gerarem resíduos em uma escala bem menor e que também merece atenção, são caracterizados por terem uma fácil destinação e tratamento.

Os silanos que são considerados ótimos agentes de acoplamento e podem apresentar satisfatórias ligações entre as interfaces orgânicas e inorgânicas oferecendo uma boa aderência entre tintas e substrato.

Junto dessa alternativa mais sustentável vem se estudando cada vez mais substâncias orgânicas que possam auxiliar na contenção da corrosão em diversos tipos de materiais e um deles é o tanino, que é um inibidor natural de corrosão, extraído de plantas, atóxico e biodegradável.⁽²⁾

O emprego de silanos possui a capacidade de proteger o metal da corrosão através do método de barreira, mas que precisam ser densos e de preferência hidrofóbicos. Entretanto a camada obtida normalmente não é de alta qualidade apresentando trincas, falhas e poros na estrutura⁽²⁾. Logo, nessa pesquisa tem-se o objetivo de se aplicar o tanino junto na superfície como uma opção a essas características, inibindo qualquer oxidação que possa ocorrer devido esses fatores.

MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira parte do trabalho foi realizada para que encontrássemos qual a faixa de pH seria mais sinérgica entre o silano TEOS e o inibidor natural Tanino. Logo após encontrarmos a faixa ideal analisamos em diferentes tempos de exposição o comportamento do revestimento através de análises eletroquímicas.

Para todas as amostras de aço galvanizado previamente ao processo de obtenção do revestimento na superfície foi utilizado um processo de limpeza, para que eliminássemos quaisquer gorduras e sujeiras da área que seria recoberta. A limpeza foi feita com a ajuda de um desengraxante alcalino da marca Saloclean 667N fornecido pela Klintex® na concentração de 70g/L sendo elas previamente lavadas com detergente e esponja para remover o excesso de sujidades e só assim passarem para essa solução durante 10min e 80 °C. Foi escolhido um desengraxante alcalino pois os grupos hidroxila provenientes da solução adeririam a superfície em grande quantidade favorecendo a ligação dos grupos silanol com o substrato, resultando em um revestimento mais homogêneo e denso.

Após ficarem imersas em solução todas as amostras passaram pelo teste de quebra d'água, para garantir a efetividade do procedimento.

As soluções para imersão e obtenção do revestimento foram feitas utilizando-se o silano do tipo TEOS fornecido pela Sigma-Aldrich 98% e dissolvido em água, deionizada e destilada e álcool etílico na proporção 2%, 49%, 49% junto do inibidor Tanino dissolvido na mesma solução na concentração de 2g/L. O tempo de hidrólise do silano TEOS com Tanino foi de 24 horas.

A etapa de imersão foi realizada com um elevador de discos MA 765 Marconi no qual foi empregado uma velocidade de 420mm/min para descida e subida do aço

galvanizado e um tempo de imersão de 2 minutos visto que a espessura do filme não se altera muito entre períodos que variam de 30 segundos a 30 minutos⁽⁴⁾.

Após o recobrimento com o filme de silano todas as amostras foram colocadas na estufa para a etapa de cura durante 1 hora e com a temperatura de 100°C para que se finalizasse a confecção do filme protetivo.

Nesta primeira parte o pH foi variado de 2.5 até 11.5. Após identificarmos que a melhor faixa de pH ficava compreendida entre os valores de 4,5, 5,5 e 6,5 (todos ajustados com Ácido acético ou Hidróxido de Sódio) as amostras foram analisadas em diferentes tempos para estudarmos de que modo a sinergia dos compostos funcionava melhor. A cromatização foi realizada utilizando-se os mesmos parâmetros com a solução de Na₂S, CrO₃ e NaCl com um tempo de imersão de 2 minutos.

As análises feitas foram de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) utilizando células de três eletrodos com solução de 0,1M de NaCl, contendo um eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina, sendo o eletrodo de trabalho o substrato em análise. Ainda, se avaliou as imagens das superfícies com a ajuda de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e também os elementos que estavam presentes na superfície lançando mão de um EDS.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As figuras (1) e (2) abaixo apresentam os gráficos de impedância obtidos com diferentes valores de pH na solução de TEOS e Tanino comparados com as amostras de branco e cromatizado. Nas figuras (1) e (2) apresenta-se as condições básicas e ácidas respectivamente. Já na figura (2) apresenta-se as condições escolhidas para a posterior análise em diferentes tempos de exposição.

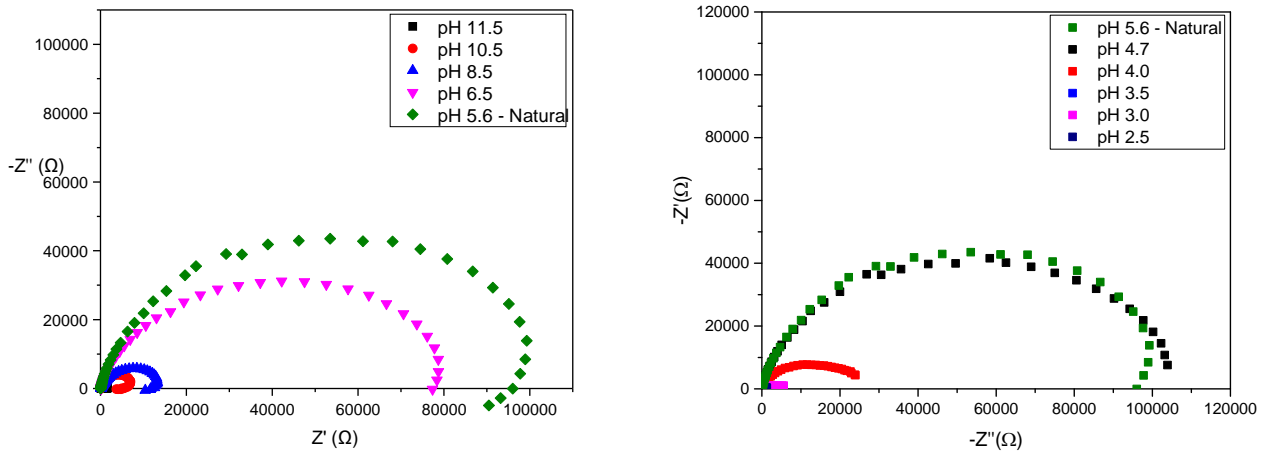


Figura 1 Espectroscopia de impedância eletroquímica para valores de pH básicos e ácidos junto do pH natural da solução.

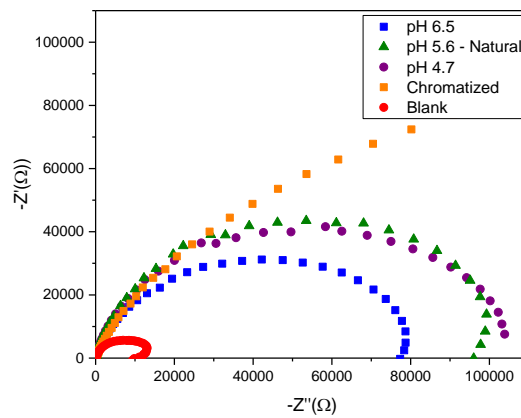


Figura 2 Espectroscopia de impedância eletroquímica dos valores de pH escolhidos para posterior exposição junto das curvas de cromatizado e branco.

Fica evidente que os valores de pH 6.5, 5.6 (Natural, sem calibração do Ph) e 4.7, foram as condições onde se apresentaram as melhores resistências nos ensaios de impedância. Assim, estes valores após serem definidos como as faixas a serem aprofundadas neste estudo, foram novamente ensaiadas mas com diferentes tempos de exposição novamente se utilizando da espectroscopia de impedância eletroquímica. Os fatores avaliados nesta segunda etapa consistiram-se na variação da concentração de Tanino (2g/L e 10g/L) e o tempo de imersão dentro da solução (2min e 10min). Todas as amostras tiveram diferentes tempos de exposição que foram: tempo zero, realizadas logo após o revestimento estar pronto, 2 semanas e, 1 mês. Já a nomenclatura das amostras segue a seguinte norma: 1º Valor de pH, 2º Concentração de Tanino em solução e 3º Tempo de imersão. Abaixo seguem-se os espectros obtidos com todas as amostras em todos os diferentes tempos avaliados

além dos mesmos resultados com as amostras de Branco (Galvanizado sem revestimento) e Cromatizado.

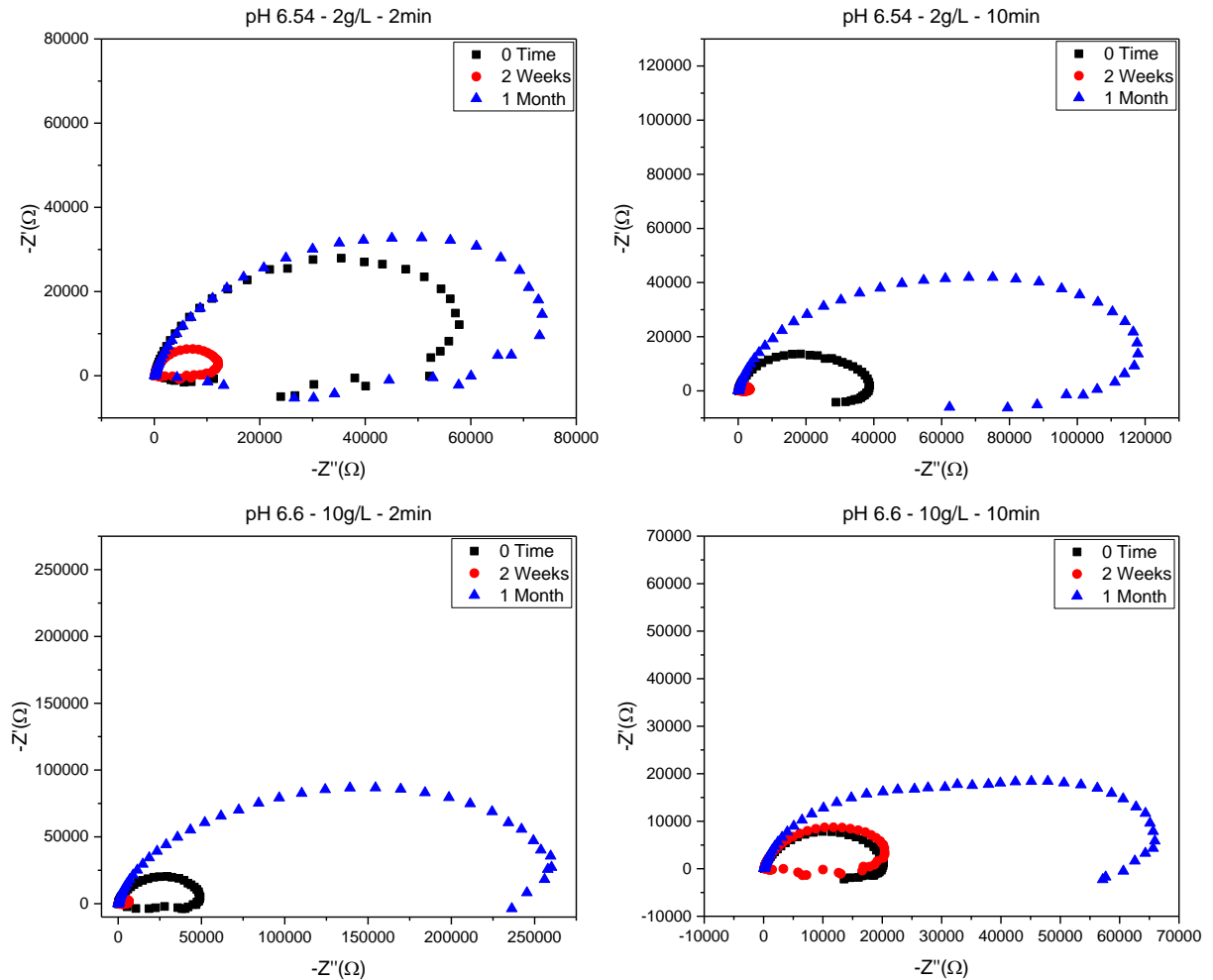
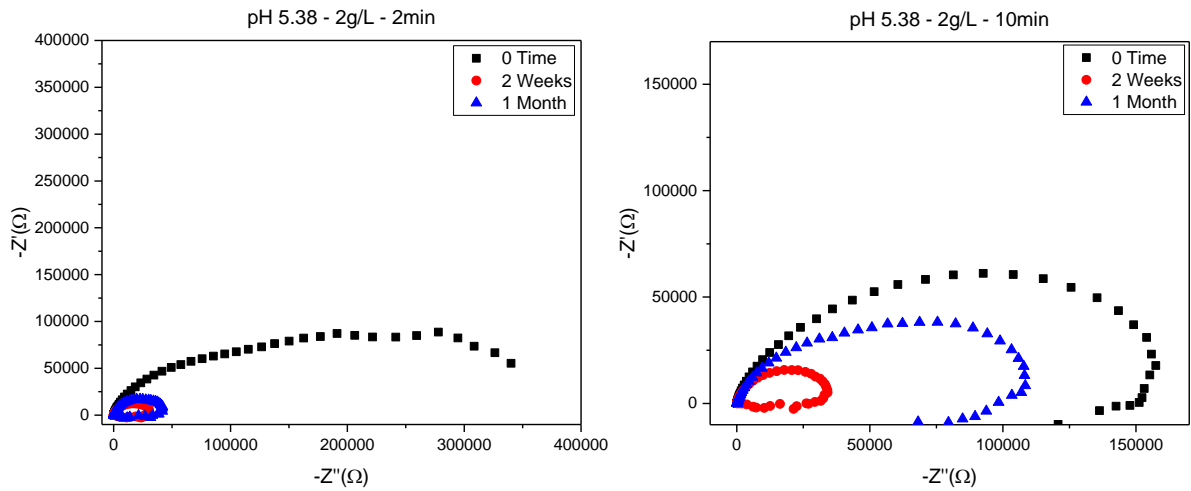


Figura 3 Diagramas que mostram a variação do pH básico com duas concentrações de tanino (2g/L e 10g/L) e dois tempos de imersão (2min e 10min).



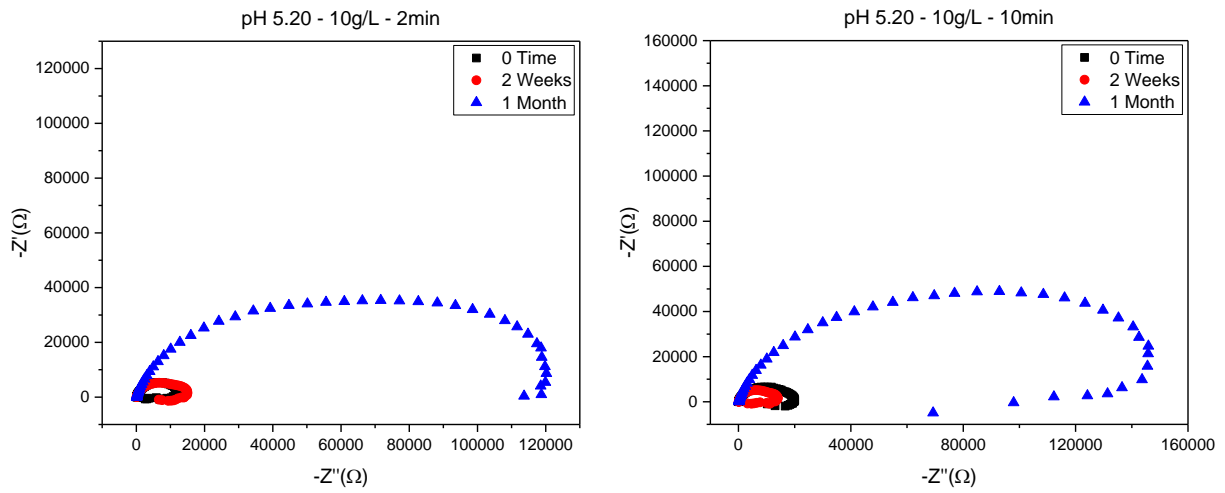


Figura 4 Diagramas que mostram a variação do pH natural com duas concentrações de tanino (2g/L e 10g/L) e dois tempos de imersão (2min e 10min).

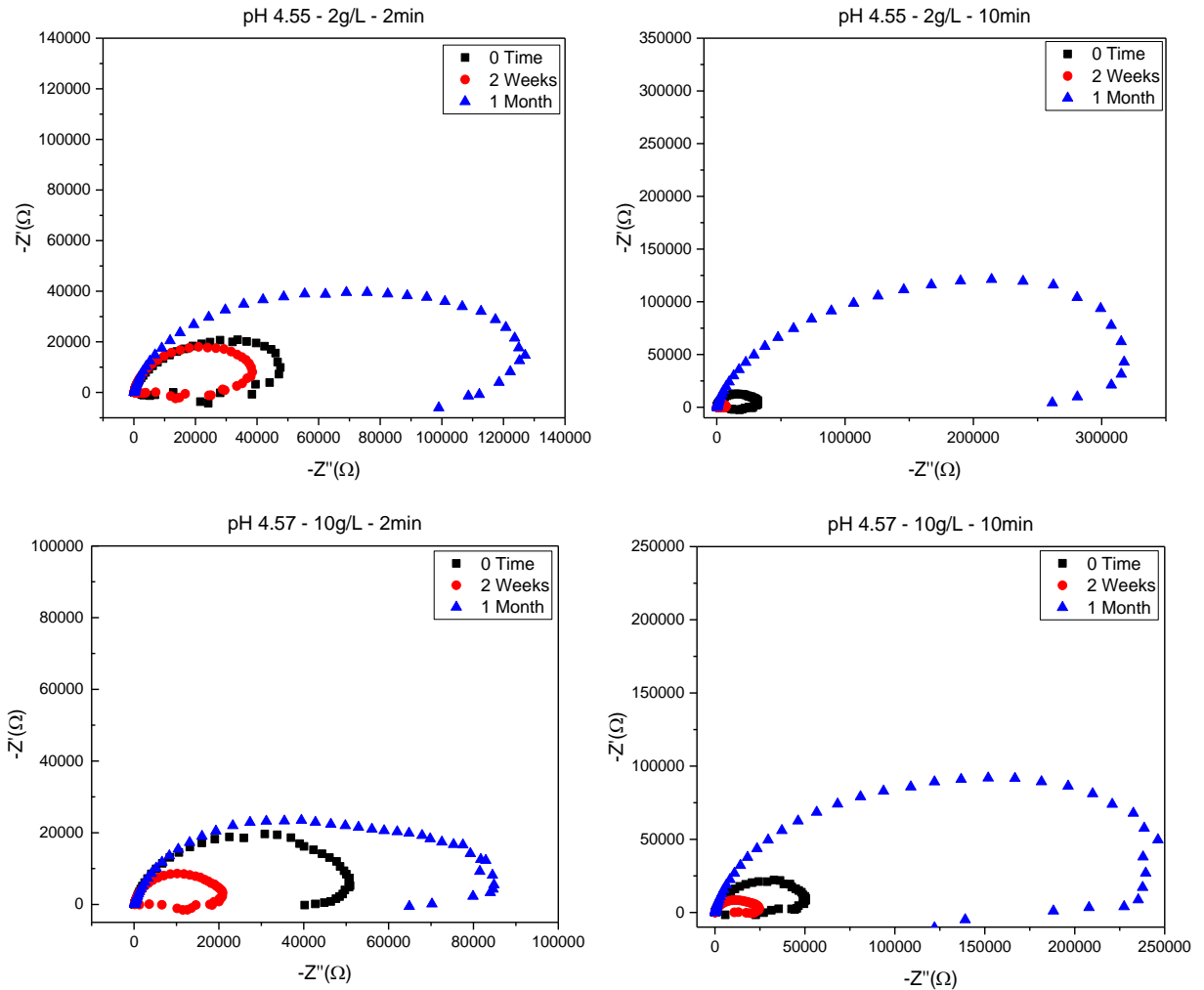


Figura 5 Diagramas que mostram a variação do pH ácido com duas concentrações de tanino (2g/L e 10g/L) e dois tempos de imersão (2min e 10min).

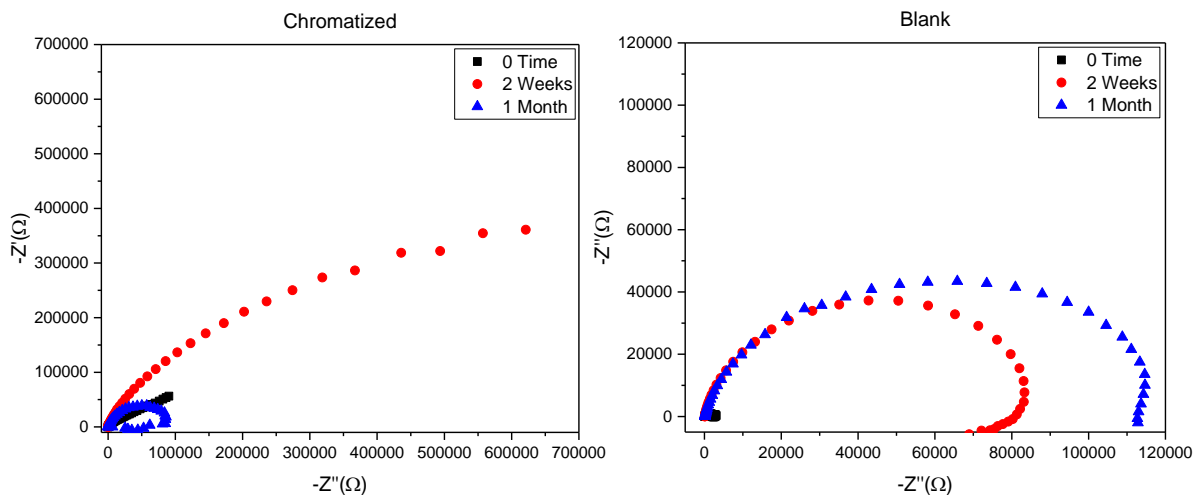


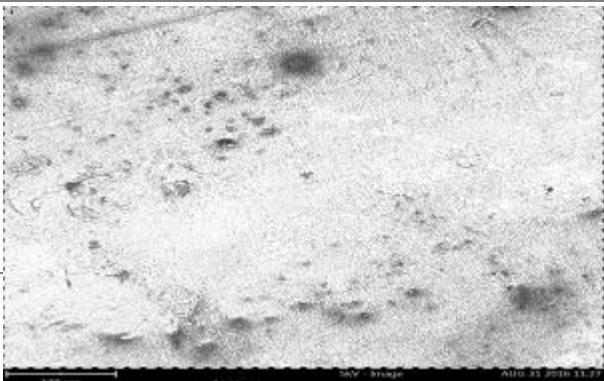
Figura 6 Diagramas que mostram a variação dos comportamentos de peças cromatizadas e brancas com 3 diferentes tempos de exposição.

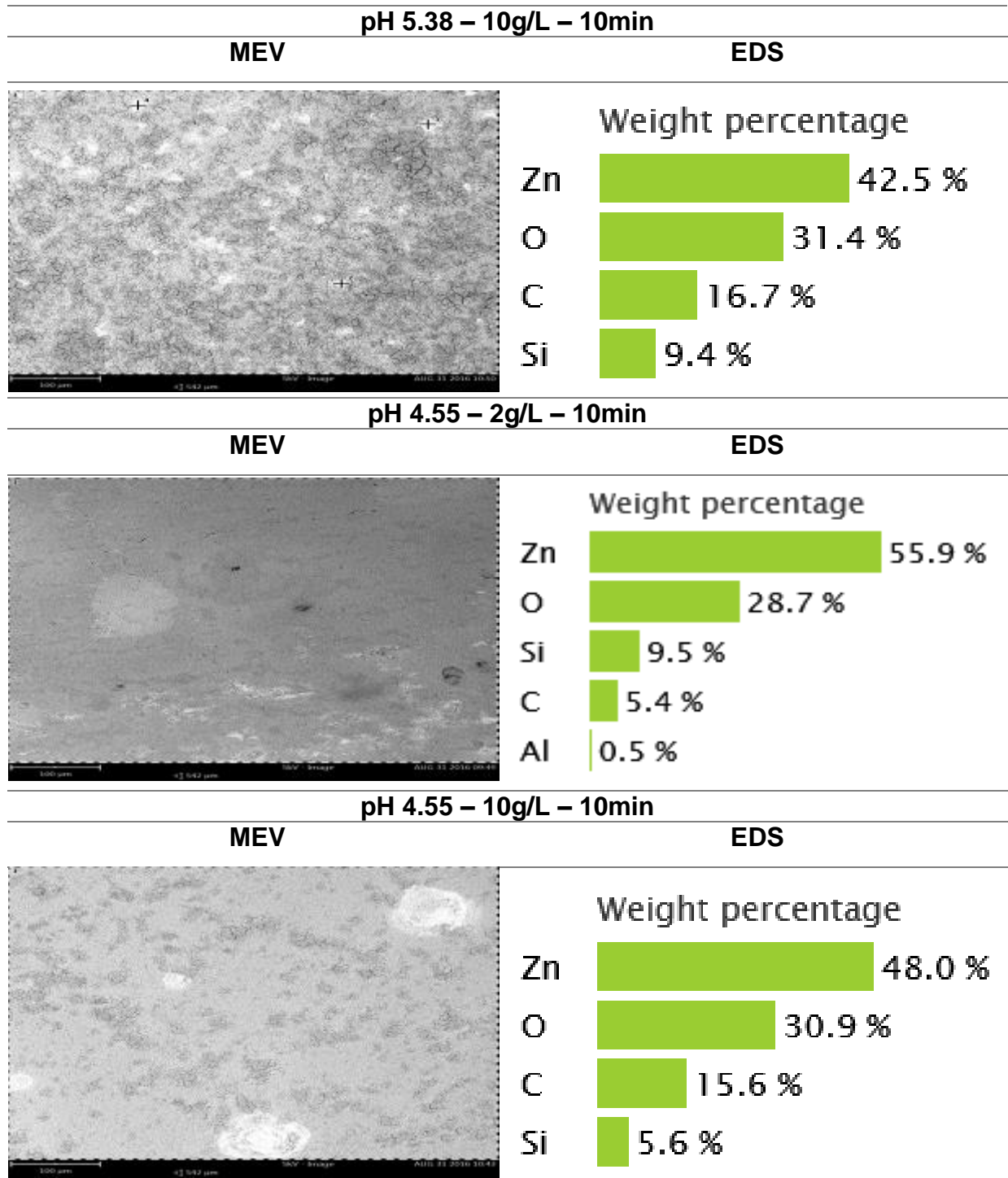
Investigando os resultados apresentados após os três tempos de exposição das amostras salientamos algumas condições que foram mais resistentes ao mesmo sistema e assim, para explorar ainda mais esses resultados, efetuamos análises de MEV e EDS.

Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectroscopia de Raios-x de Energia Dispersiva

Experimentos utilizando MEV e EDS foram empregados no estudo com as amostras que tiveram melhores resultados nos tempos de exposição de 1 mês. Logo, as figuras abaixo mostram as imagens das amostras de pH 6.6 – 10g/L-2min, pH 5.38 – 10g/L – 10min, pH 4.55 – 2g/L – 10min, pH 4.55 – 10g/L – 10min e seus respectivos espectros de EDS para tempos de exposição de 2 semanas.

Tabela 1 Análises de MEV e EDS para as amostras com melhor resistência nos experimentos de impedância eletroquímica.

pH 6.6 – 10g/L-2min	
MEV	EDS
	Weight percentage Zn 74.7 % O 12.7 % C 9.5 % P 1.5 % Al 0.8 % Si 0.8 %



Com base nos resultados apresentados pelos experimentos mostrados acima podemos inferir que o aumento nos tempos de imersão das amostras em solução favoreceu um aumento da aparição de Silício nas superfícies dos substratos, uma vez que utilizamos uma tensão baixa da ordem de 5Kv para termos uma avaliação

primordialmente superficial. Já para concentrações mais altas de tanino da ordem de 10g/L verificou-se uma maior concentração de carbono no EDS confirmando assim a presença de Tanino e também para maiores tempos de imersão a quantidade de Zinco diminui consideravelmente mostrando que uma camada mais densa e homogênea de Silano e Tanino foi obtida. Fazendo ainda uma comparação entre os resultados de EIE e EDS conseguimos enxergar que os melhores resultados acontecem para a faixa de pH compreendida entre 4.5 pois é nessa faixa que variando as concentrações de Tanino e tempos de imersão obtemos uma maior sinergia entre o sistema Zinco (superfície do aço galvanizado) Silano TEOS e Tanino. Tanto as impedâncias imaginárias quanto as reais foram as maiores nessa faixa quanto os valores de zinco comparados juntamente com os valores de Silício e Carbono.

Conclusão

Após encontrarmos as três melhores faixa de pH, que foram apresentadas como sendo ácida, básica e a natural, os sistemas que melhor se adequaram aos fatores e condições impostas durante os ensaios foram compreendidos por pH 6.6 – 10g/L-2min, pH 5.38 – 10g/L – 10min, pH 4.55 – 2g/L – 10min, pH 4.55 – 10g/L – 10min. Além disso, com ensaios de MEV e EDS, e fazendo uma análise conjunta com os resultados obtidos por EIE, descobrimos que a faixa que trabalha sinergicamente junto de Silano TEOS, Tanino e Zinco é a faixa ácida, mesmo variando a concentração de Tanino e o tempo de imersão. Maiores estudos ainda precisam ser feitos para indicarem condições onde uma interação ainda maior possa ser apresentada de modo a ser definitivamente uma alternativa a utilização de cromatos.

REFERÊNCIAS

1. J. FERREIRA, R. S. T. Revestimento a base tanino para substituição de cromatização em aço galvanizado. In: 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves – RS, Brasil: 2014

2. BASTOS, L. L. Revestimento de silano com inibidor a base de tanino para o aço galvanizado. 2013, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
3. DOUGLAS MARGAREZZI SCHMIDT. Obtenção e avaliação de revestimentos de silano e tanino para a substituição da cromatização em aços galvanizados. Junho de 2016, 54p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
4. P. PUOMI, W. J. VAN O. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes —An Overview. Corros. Prot. Prop. Organofunctional Silanes —An Overv., v. Volume 10, p. 25, 2005.

INFLUENCE OF PH AND IMMERSION TIME IN SILANIZATION WITH TANNINS TOGETHER FOR CORROSION PROTECTION OF STEEL GALVANIZED

ABSTRACT

The studies presented propose a new alternative to the use of hexavalent chromium in the manufacture of galvanized steel surfaces for painting, which must have a relevant anticorrosion capacity. We propose by immersion for surface treatments using silane with the tannin inhibitor, an alternative to the protective coatings used in galvanized steel. We used different pH's to evaluate what the best behavior taking into account the acidity of the solution and in which synergy immersion times is promoted. Substrates were cleaned and after immersion cured for further characterization by electrochemical techniques, SEM and EDS. The tests revealed a good synergy between the TEOS silane and tannin inhibitor. Some parameters have demonstrated superior performance compared to galvanized steel without treatment. The alternative proposal has potential and indicates that in the future we can provide a real alternative for the replacement of chromium in industrial processes.

Keywords: silanization, tannins, TEOS, galvanized steel