

## INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS SILANOS APLICADOS SOBRE O AÇO ESTRUTURAL PARA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

P. Marcolin <sup>a</sup>, E. S. Rossi <sup>b</sup>, T. L. Scopel <sup>c</sup>, D. G. Salvador <sup>d</sup>, J. S. Rossi <sup>e</sup>, L. Caio <sup>f</sup>, L. R. Beltrami <sup>g</sup>, S. R. Kunst <sup>h</sup>

Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, CEP 95070-560, Caxias do Sul, Fone: +55 54 3218-2100

E-mail: tessaro.sandra@gmail.com

<sup>a</sup> Acadêmica do curso de Engenharia Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>b</sup> Acadêmico do curso de Engenharia Civil – Universidade de Caxias do Sul

<sup>c</sup> Engenheira Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>d</sup> Acadêmica do curso de Engenharia Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>e</sup> Acadêmica do curso de Engenharia Civil – Universidade de Caxias do Sul

<sup>f</sup> Acadêmica do curso de Engenharia Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>g</sup> Mestre em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>h</sup> Professora Doutora em Engenharia Química – Universidade de Caxias do Sul

### RESUMO

*A fim de minimizar o processo de corrosão do aço estrutural, os filmes híbridos a base de precursores alcóxidos de silício têm se tornado uma alternativa ambientalmente correta, criando uma proteção entre o metal e o meio a ser exposto. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento eletroquímico e morfológico do aço CA50 revestido com filmes híbridos obtidos a partir dos precursores alcóxidos 3-trimetoxisililpropilmetacrilato (TMSPMA) e tetraetoxisilano (TEOS). Diferentes temperaturas de cura (90°C e 180°C) foram empregadas. Avaliou-se quimicamente os filmes híbridos por espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR), molhabilidade (determinação do ângulo de contato) e o comportamento eletroquímico pelas curvas de polarização potencioestática, espectroscopia de impedância eletroquímica. A amostra com o filme híbrido curado a 180°C apresentou o desempenho eletroquímico mais satisfatório, obtendo assim, um caráter protetivo eficaz.*

Palavras-chave: aço estrutural CA50, eletroquímica, filmes híbridos, silano.

### INTRODUÇÃO

Na construção civil, um dos problemas mais recorrentes que incidem sobre o aço é a corrosão de armaduras (1, 2). Este tipo de corrosão é um dos fatores mais comuns de deterioração das estruturas de concreto armado (3, 4). Com isso, pode ocorrer a diminuição da resistência e a perda de aderência do concreto com o aço, o que, muitas

vezes, pode levar ao colapso estrutural em curto prazo (5). Assim, a preocupação com a segurança e o meio ambiente torna-se relevante para que os engenheiros procurem por alternativas que aumentem o tempo de vida útil das edificações.

Já existem mecanismos que possuem a capacidade de proteger as estruturas de concreto armado contra a corrosão. Porém, esses processos vêm sendo submetidos a severas regulamentações governamentais por órgãos de proteção ao meio ambiente, devido à produção de resíduos tóxicos (6, 7, 8). A partir disso, é necessária a utilização de métodos complementares de proteção da armadura metálica.

Uma boa alternativa que se apresenta é utilização de um pré-tratamento sobre o aço a base de precursores alcóxidos de silício, que forma um filme híbrido protetivo (9). Estudos têm mostrado bons resultados no uso desse material, pois, através de suas características, pode ser utilizado em diversos tipos de substratos como o ferro e o aço, alumínio e suas ligas, cobre, zinco e, inclusive, ligas de magnésio (10).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência dos filmes híbridos, obtidos a partir dos precursores alcóxidos de silício e curados em diferentes temperaturas, aplicados sobre o aço estrutural CA50, a fim de minimizar a ação do processo corrosivo.

## **MATERIAIS E METÓDOS**

Foram utilizados corpos de prova de AÇO CA50 com diâmetro de 12,5 mm e comprimento de 10 cm, previamente limpos com NaOH (hidróxido de sódio) a 70°C e secos com ar quente. Em seguida, foram lavados com água deionizada e secos com ar quente.

Para a elaboração dos filmes híbridos, as reações de hidrólise dos precursores alcóxidos TMSPMA e TEOS foram conduzidas em soluções na proporção volume/volume de 10% de TEOS, 15% de TMSPMA, 60% de álcool e 15% de água. A hidrólise foi conduzida por 24 horas a temperatura ambiente. O pH do sol foi de 8,0.

A aplicação dos filmes híbridos sobre o aço CA50 foi realizada pelo processo de imersão vertical (*dip coating*) com uma velocidade constante de entrada e de retirada de 100 mm.min<sup>-1</sup> e tempo de permanência do substrato no sol de 1 minuto.

Após o processo de *dip coating*, as amostras foram divididas e uma parte foi curada à temperatura de 90 °C e outra parte foi curada à temperatura de 180 °C, ambas em estufa por 1 hora. A Figura 1 ilustra as etapas a que as amostras estudadas foram submetidas.

Figura 1 – Esquema ilustrativo dos parâmetros experimentais utilizados na síntese dos filmes e das etapas de preparação da superfície.



A Tabela 1 mostra a descrição das amostras utilizadas neste trabalho com a nomenclatura aderida.

Tabela 1 - Nomenclatura adotada para as amostras estudadas.

Nome da amostra	Descrição dos parâmetros utilizados
TEOS_TMSPMA_90	Aço CA50 revestido com filme híbrido curado a 90°
TEOS_TMSPMA_180	Aço CA50 revestido com filme híbrido curado a 180°

O teste de ângulo de contato foi realizado e medido pelo método da gota séssil no Laboratório de Corrosão e proteção superficial pesquisa (LCOR-P) da Universidade de Caxias do Sul, com auxílio de um programa de análise de imagens SurfTens 3.0.

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento Nicolet IS10, da marca Thermo Scientific, com varreduras na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> e intervalo de resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, utilizando a técnica reflexão total atenuada (ATR).

O ensaio de polarização potencioestática foi realizado em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, em eletrólito de NaCl 0,05 M. O intervalo de varredura foi de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e de 400 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>.

Os dados obtidos a partir das medidas de polarização potencioestática foram tratados com o software Origin, or onde foi possível determinar o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ).

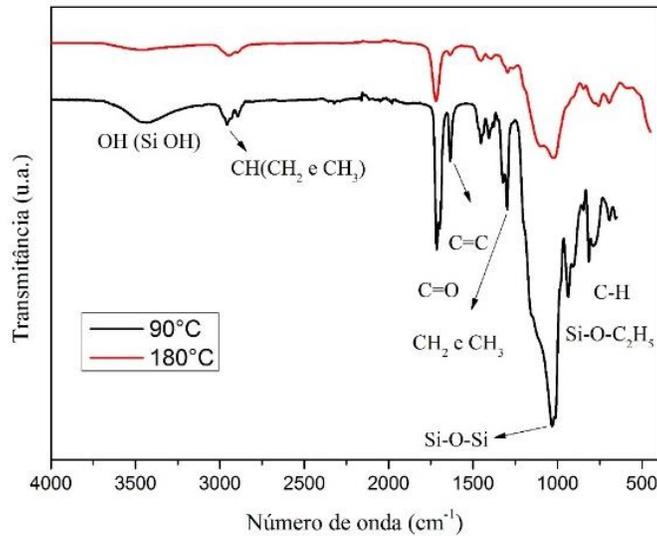
Aa espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) iniciou-se no potencial de circuito aberto, aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão e varredura de 100 kHz a 10 mHz. As análises foram realizadas em NaCl 0,05 M, sendo a área exposta de eletrodo de 1 cm<sup>2</sup>. Os sistemas foram monitorados durante 96 horas de imersão.

Todas as análises efetuadas neste trabalho foram realizadas em triplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

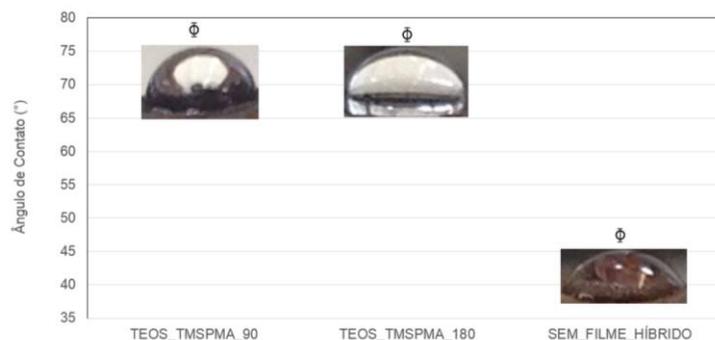
O ensaio de FTIR permite indicar as bandas de vibração características dos compostos formados. Observa-se na Figura 2 que a cura realizada a temperatura de 90°C foi eficaz na eliminação dos solventes orgânicos (água e álcool), indicado pela fraca intensidade da banda entre 3200 e 3700 cm<sup>-1</sup>, referente às ligações OH. Além disso, observa-se que esta temperatura de cura promoveu a formação de uma rede reticulada com ligações siloxano (Si-O-Si), indicada pela presença do pico em 1100 cm<sup>-1</sup>. Por outro lado, observa-se que a cura realizada na temperatura de 180 °C não favoreceu a formação de ligações Si-O-Si. Isso pode estar associado ao início do processo de degradação deste filme, que provoca a quebra das ligações siloxano formadas.

Figura 2 – Ensaio de FTIR para os filmes curados a 90°C e 180°C.



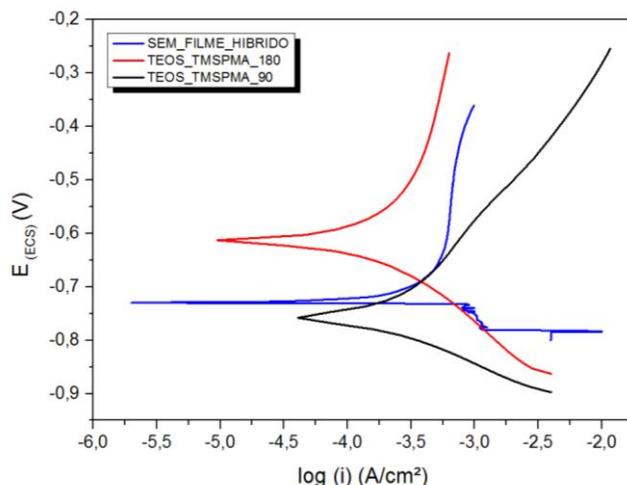
A figura 3 apresenta valores de ângulo de contato, obtidos pelo método da gota séssil, nas amostras estudadas. Os resultados indicam que não houve diferença significativa entre as amostras curadas em diferentes temperaturas (90°C e 180°C). Contudo, observa-se que ambas amostras com filme híbrido apresentaram valores de ângulo de contato superiores a amostra de aço galvanizado sem revestimento (SEM\_FILME\_HIBRIDO). Sabe-se que um ângulo de contato maior indica uma menor molhabilidade da superfície por um líquido. Com isso, os filmes híbridos aplicados tendem a proteger a superfície metálica do eletrólito, devido ao seu caráter hidrofóbico.

Figura 3 – Ângulo de contato pelo método da gota séssil.



A Figura 4 apresenta as curvas obtidas pelo ensaio de polarização potencioestática realizadas em NaCl 0,05 M.

Figura 4 – Curvas de polarização para todas amostras estudadas.

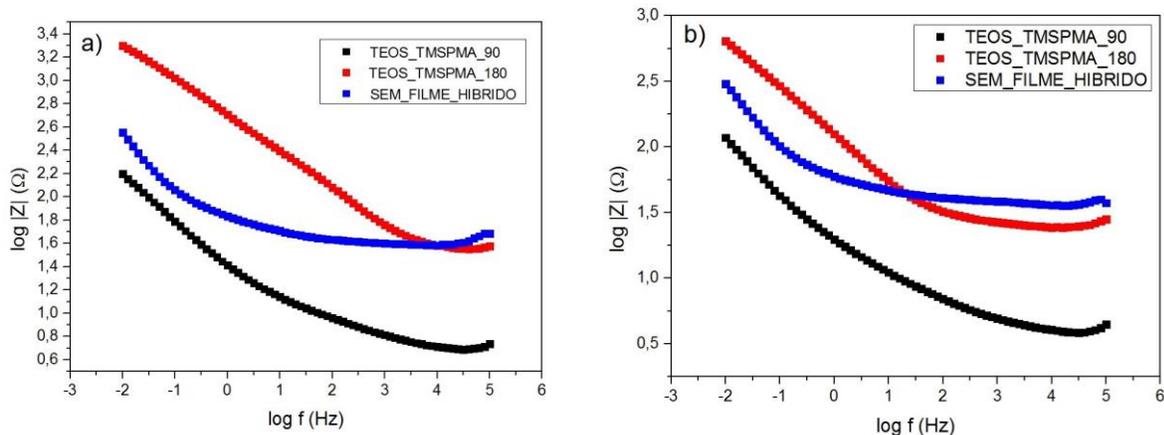


É possível notar pelos resultados das curvas de polarização (Figura 4) que a amostra curada a 180°C (TEOS\_TMSPMA\_180) obteve o maior potencial quando comparada as demais amostras, apresentando assim, um desempenho anticorrosivo satisfatório.

A amostra sem filme híbrido (SEM\_FILME\_HIBRIDO), mostrou-se com menor valor de densidade de corrente em relação as amostras revestidas, sugerindo então, a possível formação de uma camada de óxido na superfície do aço estrutural em análise.

A Figura 5 apresenta o diagrama de Bode, obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Figura 5 – Diagrama de Bode das amostras estudadas após 24h de imersão (a) e 96h de imersão (b).



A amostra com o filme híbrido curado a 180°C (TEOS\_TMSPMA\_180), apresentou o melhor desempenho eletroquímico. No diagrama de Bode (Figura 5), o valor de  $\log |z|$  em baixa frequência ( $\log f < 0$ ) é um critério que pode ser usado para interpretar a resistência à penetração de eletrólito no filme. Quanto maior for o valor deste módulo de impedância em baixa frequência melhor é a resistência à penetração de eletrólito e, como consequência, um melhor desempenho em minimizar a ação da corrosão dos substratos (14, 15, 16).

De acordo com a Figura 5, a amostra TEOS\_TMSPMA\_180 também apresentou o maior valor de  $\log |z|$  em baixa frequência, mesmo após 96 horas de imersão, evidenciando assim, uma barreira eficiente contra a ação do eletrólito, protegendo o substrato durante maiores períodos de tempo.

## CONCLUSÕES

Filmes híbridos a base de precursores alcóxidos de silício têm sido amplamente utilizados como pré-tratamento a fim de proteger os substratos metálicos da ação da corrosão.

Neste estudo, mostrou-se que a amostra de aço estrutural CA50 pré-tratada com filme híbrido curado a 180°C apresentou desempenho eletroquímico superior, quando comparada a amostra com filme híbrido curado a 90°C.

Com este isso, conclui-se que ambas as temperaturas aplicadas na cura promoveram a formação de filme híbrido reticulados e com caráter protetivo. Porém, a temperatura de cura mais elevada apresentou-se como melhor opção, formado um filme que resiste mais ao ataque eletroquímico, protegendo por mais tempo o substrato metálico.

## REFERÊNCIAS

1. BELLEI, I. H. Edifícios Industriais em Aço – Projeto e Cálculo. 2. Ed. Revisada. São Paulo: Pini, 1998.
2. SUBRAMANIAN, V.; VAN OOIJ, W. J. Silane based metal pretreatments as alternatives do chromating. Surface Engineering, London, v. 15, n. 2, p. 168-172, Apr., 1999.

3. CARMONA, T.C. Modelos de Previsão da despassivação das armaduras em estruturas de concreto sujeitas à carbonatação. 1994. 88p. Dissertação de mestrado, Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
4. CUNHA, A.C.Q.; HELENE, P.R.L. Despassivação das armaduras de concreto por ação da carbonatação. Boletim técnico da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – BT/PCC/283. São Paulo, 2001.
5. CUNLIFFE, A. V., et al. Optimum preparation of silanes for steel pre-treatment. International Journal of Adhesion & Adhesives, Guildford, Inglaterra, v.21, n. 4, p. 287296, 2001.
6. CHILD, T. F.; VAN OOIJ, W. J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and improve paint adhesion. TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING, London, v, 77, n. 2, p. 64-70, Mar. 1999.
7. ZHU, D.; VAN OOIJ, W .J.V. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropil]amine and vinytriacetoxysilane. Progress in Organic Coating, Lausanne, v. 49, n.1, p. 42-53, Jan, 2004.
8. ROMANO, A. P.; FEDEL, M.; DEFILORIAN, M.; OLIVER, M. G. Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cataphoretic coating, Prog.Org. Coat. V. 72,p.95-702, 2011.
9. RAHIMI, H.; MOZAFFARINIA, R.; NAJAFABADI, A. H.; RAZAVI, R. S.; PAIMOZD, E. Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free nanocomposite sol-gel coatings for corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment. Progress in Organic Coatings, v. 76, p. 307-317, Irã, Março 2013.
10. LIN, H.; ZHAO, C.; MA, W.; SHAO, K.; LI, H.; ZHANG, Y.; NA, H. Novel hybrid polymer electrolyte membranes prepared by a silane-cross-linking technique for direct methanol fuel cells. Journal of Power Sources, China, v.195, p. 762-768, Agosto, 2009.
11. POOVARASI BALANA; R.K. SINGH RAMANB; ENG-SENG CHANA; M.K. HARUND; VARGHESE SWAMYE. Effectiveness of lanthanum triflate activated silica nanoparticles as fillers in silane films for corrosion protection of low carbon steel. Progress in Organic Coatings, v. 90, p. 222-234, Novembro 2015.
12. ZHU H.; YUE L.; ZHUANG C.; ZHANG Y.; LIU X.; YIN Y.; CHEN S. Fabrication and characterization of self-assembled graphene oxide/silane coatings for corrosion resistance. Surface & Coatings Technology, v. 304 p. 76-84, julho 2016.

13. ALKA PHANASGAONKAR, V.S. RAJA. Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, p. 2260-2271, Fevereiro 2009.
14. KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C. T.; SANTANA, J. A.; SARMENTO, V. H. V.; MULLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition. *Applied Surface Science*, Brasil, v. 298, p. 1-11, Abril 2014.
15. CIESLIK M.; ENGVALL K.; PAN J.; KOTARBA A. Silane–polyethylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material. *Corrosion Science*, v. 53, p. 296-310, Setembro 2010.
16. WANG L.; LIU C.; YU H.; AN C. Structure and Corrosion Resistance of a Composite Y-Amino Propyl Triethoxy Silane and  $\gamma$ -Glycidoxy Propyl Trimethoxy Silane Conversion Coating on Galvanized Steel. *JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, INTERNATIONAL*, v.19, p. 46-5, 2011.

## **INFLUENCE OF COATING CURE TEMPERATURE HYBRID SILANOS APPLIED ON STRUCTURAL STEEL FOR PROTECTION AGAINST CORROSION**

### **ABSTRACT**

*In order to minimize the structural steel corrosion process, hybrid films silanes alkoxides precursors have become an environmentally friendly alternative, creating a buffer between the metal and the medium to be exposed. This study aims to evaluate the morphological and electrochemical behavior CA50 steel coated with hybrid films obtained from silanes alkoxides 3-trimethoxysililpropilmetacrilato (TMSPMA) and tetraethoxysilane (TEOS). Different curing temperatures (90°C and 180°C) were employed. Was evaluated to the pretreatments as infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR), wettability (determination of contact angle) and as to their electrochemical behavior (potentiostatic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy). The sample with the film cured at 180°C showed the most satisfactory electrochemical performance, thus obtaining an effective protective character.*

Key-words: structural steel. CA 50, corrosion, hybrid films, silane.