

# Influência do pH do sol nas propriedades dos revestimentos híbridos aplicados em aço galvanizado

Andrea Bettanin\*  
Iduvirges Lourdes Müller\*\*

## INTRODUÇÃO

Filmes híbridos à base de precursores alcoóxicos têm sido largamente estudados como uma alternativa eficiente na melhora da resistência à corrosão de um substrato metálico. Neste contexto, revestimentos híbridos podem ser obtidos pelo processo sol-gel. Este processo é vantajoso devido às baixas temperaturas de processo e baixo custo de instalação, e baseia-se em duas principais reações: hidrólise e condensação, as quais são catalisadas por ácidos ou bases, e, portanto, dependem do pH da solução. De forma auxiliar, a adição de inibidores de corrosão modifica as propriedades dos revestimentos híbridos, podendo melhorar o desempenho anticorrosivo. No presente trabalho foi estudada a aplicação de revestimentos híbridos em um substrato de aço galvanizado a partir do processo sol-gel. Foram empregados dois diferentes precursores alcoóxicos: 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSPMA) e tetraetoxisilano (TEOS). Variou-se em dois níveis o pH da solução de hidrólise (1 e 3) e ambos os sistemas foram avaliados em presença e ausência de nitrato de cério na concentração de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Para a aplicação das soluções no substrato foi utilizado o processo *dip-coating*.

## METODOLOGIA

### Preparação da superfície

O substrato utilizado no presente estudo foi aço galvanizado. Este foi lavado com etanol e secado. Após, foi imerso em solução de sabão neutro a  $70^\circ\text{C}$  durante 10 minutos para o desengraxe, com posterior lavagem e secagem..

### Preparação dos filmes híbridos

As reações de hidrólise foram conduzidas com precursores de silano 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSPMA) e e tetraetoxisilano (TEOS), variando-se o pH da solução de hidrólise em  $\text{pH}=1$  e  $\text{pH}=3$ , ajustando-os com ácido clorídrico (HCl). Ambos sistemas foram avaliados em presença e ausência de nitrato de cério na concentração de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . *Dip-coating* foi utilizado para revestir os substratos, com velocidade de retirada de  $10 \text{ cm.min}^{-1}$  e com tempo de permanência na solução de 10 minutos. Os substratos pré-tratados com os filmes híbridos foram curados empregando-se o mecanismo de cura térmica à temperatura de  $60^\circ\text{C} \pm 2$  por 2 minutos em estufa. A tabela abaixo mostra a descrição das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 1: Nomenclatura adotada para a descrição das amostras

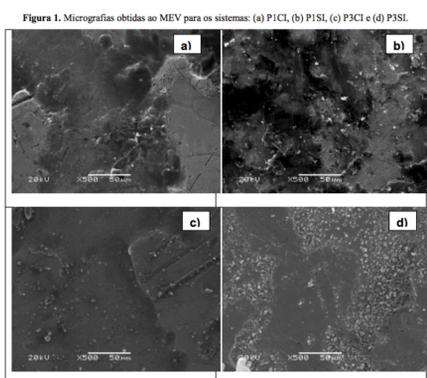
Amostra	Descrição
AG	Aço galvanizado sem revestimento
P1CI	Aço galvanizado com revestimento obtido com solução de $\text{pH}=1$ com adição de nitrato de cério como inibidor de corrosão
P1SI	Aço galvanizado com revestimento obtido com solução de $\text{pH}=1$ sem adição de nitrato de cério como inibidor de corrosão
P3CI	Aço galvanizado com revestimento obtido com solução de $\text{pH}=3$ com adição de nitrato de cério como inibidor de corrosão
P3SI	Aço galvanizado com revestimento obtido com solução de $\text{pH}=3$ sem adição de nitrato de cério como inibidor de corrosão

### Caracterização eletroquímica e morfológica

A caracterização morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), perfilometria e testes de ângulo de contato pelo método de gota sésil. Para a caracterização eletroquímica, empregou-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo de platina. Realizaram-se monitoramento de potencial de circuito aberto, ensaios de polarização e medidas de impedância eletroquímica em solução de  $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização morfológica



A figura 1 mostra as micrografias obtidas por MEV das amostras P1CI, P1SI, P3CI e P3SI. As imagens indicam a presença de descontinuidades para todos os filmes. No entanto, estas descontinuidades apresentam-se em maior quantidade nas amostras em ausência de adição de nitrato de cério. Além disso, os revestimentos formados em ambientes menos ácidos ( $\text{pH}=3$ ) apresentaram menos descontinuidades ou fraturas. A amostra obtida a partir de adição de nitrato de cério e em  $\text{pH}=3$  desenvolveu o filme mais homogênea e com menos fraturas entre as amostras.

## CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a adição do inibidor de corrosão (nitrato de cério  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) melhorou o desempenho anticorrosivo e propriedades de barreira do filme em relação aos sistemas sem inibidor nos dois sistemas de pH estudados. Em função do pH, os revestimentos obtidos em meio ácido ( $\text{pH}=1$ ) apresentaram um melhor desempenho eletroquímico e maiores valores de espessura de camada do que os revestimentos obtidos em  $\text{pH}=3$ .

Tabela 2: Valores de rugosidade por perfilometria

Amostra	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rms ( $\mu\text{m}$ )	Pico a pico ( $\mu\text{m}$ )
AG	$0,99 \pm 0,23$	$1,21 \pm 0,20$	$4,61 \pm 0,57$
P1CI	$0,98 \pm 0,23$	$1,07 \pm 0,45$	$5,66 \pm 0,63$
P1SI	$1,11 \pm 0,29$	$1,28 \pm 0,27$	$5,33 \pm 0,37$
P3CI	$0,90 \pm 0,15$	$0,84 \pm 0,31$	$5,17 \pm 0,43$
P3SI	$1,37 \pm 0,44$	$1,60 \pm 0,43$	$8,22 \pm 0,48$

Tabela 3: Valores de espessura dos filmes

Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
P1CI	$4,77 \pm 0,46$
P1SI	$4,14 \pm 0,38$
P3CI	$3,28 \pm 0,27$
P3SI	$2,17 \pm 1,45$

Tabela 3: Valores de ângulo de contato.

Amostra	Ângulo de contato médio
AG	$66^\circ \pm 0,53$
P1CI	$76^\circ \pm 0,44$
P1SI	$61^\circ \pm 1,34$
P3CI	$78^\circ \pm 0,93$
P3SI	$59^\circ \pm 0,62$

A partir da tabela 2 observa-se que os filmes sem nitrato de cério apresentaram maior rugosidade do que as amostras com a presença do inibidor. O efeito do pH refletiu-se em filmes sintetizados a partir de uma solução menos ácida apresentando menores valores de rugosidade e superfícies mais uniformes, confirmando os resultados obtidos pelas imagens de MEV.

Os valores de espessura dos filmes obtidas por análise de imagens de MEV indicam que a adição de nitrato de cério aprimorou o crescimento do filme, obtendo-se camadas mais espessas para as amostras com adição do inibidor. Ainda, é possível observar que as amostras sintetizadas a partir de soluções mais ácidas ( $\text{pH}=1$ ) apresentaram camadas mais espessas. Isto está relacionado ao fato de soluções mais ácidas possuírem taxas de hidrólise mais altas, o que promove uma maior formação de grupos siloxanos, responsáveis pela formação dos filmes.

A tabela 4 mostra que as amostras P1CI e P3CI (com presença de nitrato de cério), apresentaram os maiores ângulos de contato, e portanto menor molhabilidade, indicando que a espessura destes filmes é maior.

### Caracterização eletroquímica

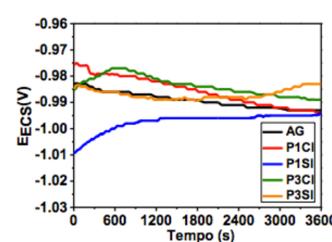


Figura 2: Monitoramento de potencial de circuito aberto

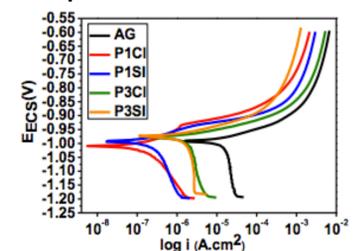


Figura 3: Ensaios de polarização

O potencial de circuito aberto ( $E_{ocp}$ ) (Figura 2) para todos os filmes resultou em valores semelhantes ao da amostra de aço galvanizado sem revestimento, como resultado das descontinuidades presentes na superfície destes.

Os ensaios de polarização (Figura 3) mostraram que os revestimentos de filme híbrido promoveram melhores valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) e menores valor de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) quando comparados aos revestimentos sem inibidores. Entretanto, a diferença de resultado adição do inibidor de corrosão foi mais significativa em função do  $\text{pH}=1$ , ou seja, entre os sistemas P1CI e P3SI.

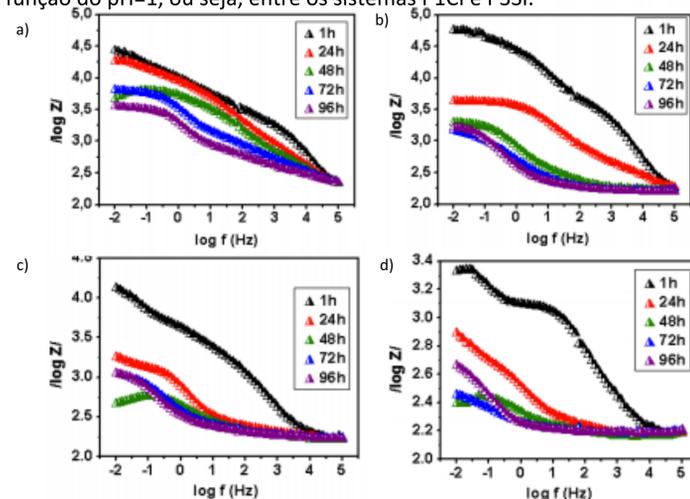


Figura 4: Gráficos de impedância para as amostras a) P1CI b) P1SI c) P3CI e d) P3SI

A figura 4 apresenta o gráficos de impedância para as amostras estudadas. Ao comparar os sistemas em função da variável do pH (1 e 3), observa-se valores de resistência e módulo de impedância maiores para os sistemas com  $\text{pH}=1$  (P1CI e P1SI), indicando que o pH auxiliou na formação da camada barreira, aumentando a espessura do filme, e consequentemente, melhorando o desempenho anticorrosivo. Entre os sistemas em pH menos ácido ( $\text{pH}=3$ ), observaram-se valores de resistência e módulo de impedância maiores para o sistema com inibidor de corrosão (P3CI), indicando que os inibidores de corrosão melhoram o desempenho anticorrosivo.