

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Elaboration and characterization of siloxane-PMMA hybrid coatings as pretreatment on the tinplate

Sandra Raquel Kunst^a, Patrícia dos Santos Correa^a, Leonardo Marasca Antonini^b
Joseane de Andrade Santana^c, Victor Hugo Vitorino Sarmiento^d, Célia de Fraga Malfatti^e

Abstract

The aim of this objective of this work is to obtain hybrid film on tinplate substrates from a sol constituted by the alcoóxide precursors: 3 - (trimetoxisililpropil) methacrylate (TMSM), poly (methyl methacrylate) PMMA and tetraethoxysilane (TEOS). The films were obtained by , dip-coating process and cured for 3 hours at a temperature of 160 °C. The systems were characterized by the evolution of the open circuit potential, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy in a 0.05 M NaCl solution. The film hydrophobicity was determined by the contact angle measurements and the film morphology was evaluated by SEM and profilometry. The results obtained showed that the hybrid films studied showed good corrosion resistance. Hybrid films siloxane- PMMA obtained with TEOS addition presented the higher thickness. However, the system T4FN01 (with TEOS addition) presented a heterogeneous film with discontinuities, which compromised the corrosion performance compared with T0FN01 system (without TEOS addition)

Keywords: tinplate, siloxane-PMMA, corrosion resistance.

Resumo

O objetivo do presente trabalho é revestir as folhas de flandres com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxicos: 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM), poli(metacrilato de metila) PMMA e tetraetoxisilano (TEOS.). Os filme foram obtidos por dip-coating e curados por 3 horas numa temperatura de 160 °C. Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico através de curvas de polarização, monitoramento do OCP e por ensaios de impedância eletroquímica. Avaliou-se a hidrofobicidade dos filmes a partir de medidas de ângulo de contato. O comportamento morfológico foi avaliado por MEV e por perfilometria. Os resultados obtidos mostraram que os filmes híbridos estudados apresentaram bom desempenho quanto à resistência à corrosão em folhas de flandres. Os filmes híbridos siloxano-PMMA obtidos com adição de TEOS apresentaram maior espessura de camada. Entretanto, o sistema T4FN01 (com adição de TEOS) apresentou um filme heterogênea com a presença de discontinuidades o que comprometeu a resistência à corrosão desse sistema comparativamente ao sistema T0FN01 (sem adição de TEOS).

Palavras-chaves: folha de flandres, siloxano-PMMA, resistência à corrosão.

^a Doutoranda – LAPEC/Departamento de Metalurgia – PPGEM – UFRGS.

^b Mestrando – LAPEC/Departamento de Metalurgia UFRGS.

^c Graduanda – Departamento de Química – UFS.

^d Profº Dr./ Departamento de Química – UFS.

^e Profª Dra. - LAPEC/Departamento de Metalurgia – UFRGS.

1 - Introdução

Segundo a norma NBR 6665 (ABNT 2006), a folha de flandres é uma folha laminada de aço carbono, revestida em ambas as faces com estanho, pelo processo de eletrodeposição (1). A folha de flandres combina características como: resistência mecânica, capacidade de conformação, resistência à corrosão e soldabilidade (2). As principais aplicações da lata de folha de flandres são o acondicionamento de produtos alimentícios e de produtos não alimentícios (3). Em relação à qualidade da folha de flandres, merecem destaque a presença de óxidos de estanho na superfície e a camada de passivação. A folha de flandres normalmente apresenta uma cobertura completa ou parcial de óxidos de estanho (SnO_x), a qual pode conter óxido estanoso (SnO) ou óxido estânico (SnO_2), incluindo suas formas hidratadas. A presença de excessivas quantidades desses óxidos pode alterar a aparência, a soldabilidade da folha metálica e a capacidade de receber revestimentos orgânicos (4). Atualmente as embalagens utilizam os tratamentos superficiais baseadas no uso de cromatos, pois estes propiciam aos metais uma excelente resistência à corrosão (5).

A cromatização ou camada de conversão de cromo também têm a vantagem de propiciar a adesão entre o metal e a camada de pintura e, além disso, esses tratamentos são fáceis de aplicar e economicamente viáveis. Porém estes processos, mesmo sendo funcionais, produzem resíduos tóxicos e carcinogênicos ao meio ambiente (6). Por este motivo, esses tratamentos são submetidos a severas regulamentações governamentais de órgãos de proteção ao meio ambiente (7). Assim, tratamentos alternativos não tóxicos têm sido desenvolvidos durante os últimos anos para substituí-los com eficiência.

Entre as possíveis alternativas, os pré-tratamentos baseados em siloxano-PMMA têm mostrado resultados promissores atraindo também a atenção das indústrias nos últimos anos, pois esses revestimentos híbridos melhoram as características de proteção contra a corrosão do substrato e as propriedades de adesão dos revestimentos orgânicos, além de provocar impactos ambientais bem menores comparados à cromatização (8). Além disso, os revestimentos híbridos siloxano-PMMA promovem uma excelente ancoragem sobre metais de difícil adesão como folhas de flandres (9, 10) para posterior revestimento de tinta sobre esses substratos, este pode ser feito através da liberação do silicone por cura ultravioleta pelos componentes siloxanos funcionais (11).

O objetivo do presente trabalho é revestir as folhas de flandres com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos: 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM), poli(metacrilato de metila) PMMA e tetraetoxisilano (TEOS.). Os filmes foram obtidos por dip-coating e curados por 3 horas numa temperatura de 160 °C. Os sistemas foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico através de curvas de polarização, monitoramento do OCP e por ensaios de impedância eletroquímica. Avaliou-se a hidrofobicidade dos filmes através de medidas de ângulo de contato e o comportamento morfológico foi avaliado por MEV e por perfilometria.

2 - Metodologia

2.1 – Preparação da superfície

As folhas de flandres foram lavadas com acetona e secas com ar quente. Posteriormente, foram desengraxados com detergente neutro (pH=7), à 70°C por imersão durante 10 minutos. Em seguida foram lavados com água deionizada e secos e novamente foram lavados com etanol e secos com ar quente.

2.2 - Preparação do híbrido siloxano-PMMA

A metodologia sol-gel foi empregada na preparação dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Na preparação da fase inorgânica, foi realizada a síntese dos precursores TEOS, que é o responsável por modular o teor de silício na fase siloxano do híbrido, e TMSM foram misturados a 60 °C por 1 hora e a hidrólise foi efetuada em meio de pH ácido, utilizando HCl como catalisador e etanol. Ocorreram então as reações de hidrólise e policondensação dos alcoóxidos. As combinações entre os compostos que possuem grupos silanóis ($\text{Si}(\text{OH})_n$), provenientes da hidrólise do TMSM e do TEOS formaram as ligações siloxanos por policondensação. A segunda etapa consistiu na homogeneização à temperatura ambiente do MMA, ou seja, a fase orgânica, onde o iniciador térmico é o peróxido de benzoíla (BPO). Finalmente as duas soluções (orgânicas e inorgânicas) foram misturadas. Este procedimento levou à obtenção de uma solução homogênea e transparente (9).

2.3 - Aplicação e cura dos filmes híbridos siloxano-PMMA

A deposição do filme híbrido nos corpos de aço galvanizado foi realizada utilizando *dip-coating* com velocidade de retirada de $14 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Esse processo consiste na retirada do substrato do sol com uma velocidade controlada. Durante o movimento de retirada, o sol é arrastado com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva à formação de uma camada de gel. Com a evaporação do solvente na etapa seguinte, uma camada sólida é formada. Desse modo, esse processo pode ser dividido em cinco etapas: imersão, retirada do sol com velocidade controlada, deposição, nivelamento e evaporação (12). A evaporação do solvente ocorre simultaneamente à deposição e à drenagem. Estas etapas podem ser melhor visualizadas na Figura 1.

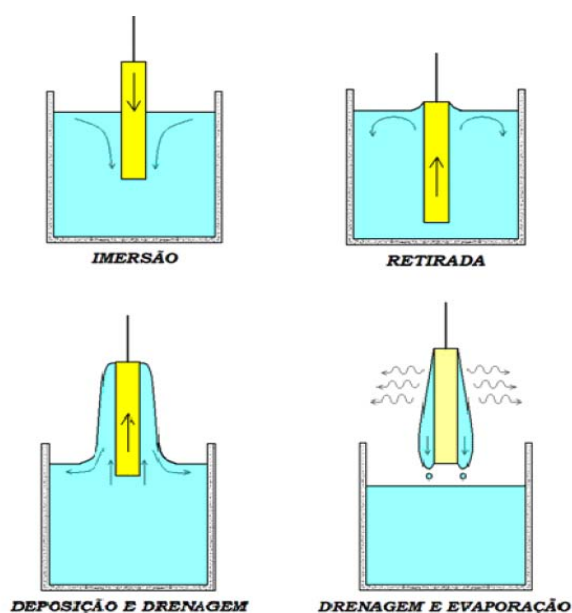


Figura 1 - Esquema ilustrativo das etapas da técnica de *dip-coating* (12).

Os substratos revestidos foram levados à estufa por 24h a uma temperatura de 55 °C, nesta etapa ocorre o início das reações de polimerização que promovem a formação do PMMA por poliadicação radicalar. A ligação covalente com PMMA deve ocorrer através da extremidade vinílica do TMSM por meio da iniciação radicalar promovida pelo BPO, dando origem à formação de cadeias híbridas. Posteriormente, os substratos revestidos foram tratados termicamente (cura) a uma temperatura próxima de 160 °C por 3 horas sob uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto (9).

2.4 - Descrição das amostras

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

Tabela 1. Descrição das amostras utilizadas.

Amostra	Descrição
Fl	Folha de flandres sem revestimento.
T0FN01	Folha de flandres revestida com filme híbrido siloxano-PMMA sem adição de TEOS.
T4FN01	Folha de flandres revestida com filme híbrido siloxano-PMMA com adição de TEOS.

2.5 - Caracterização dos revestimentos

2.5.1 - Caracterização morfológica

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado o microscópio da marca JEOL 6060, com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal para observação da espessura dos pré-tratamentos obtidos.

A microrugosidade das superfícies foi avaliada pelo perfilômetro (PRO500 3D), registrando os movimentos de uma sonda que se move sobre a superfície do material, gerando sinais elétricos que são representados graficamente. A técnica de perfilometria é empregada para quantificar a topografia superficial de um material.

2.5.2 - Ângulo de Contato

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens.

2.5.3 - Caracterização eletroquímica

Para as medidas de impedância eletroquímica foi utilizado um potenciostato (Omnimetra Mod. PG-05) acoplado a um analisador de reposta em frequência (Solartron 1255). As medidas foram realizadas aplicando-se um sinal senoidal de 10mV e varredura de 100kHz a

10mHz. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl na concentração de 0,05M. O monitoramento do potencial de circuito aberto e as curvas de polarização foram obtidos utilizando-se para isso um potenciostado PAR 273 acoplado a um computador para aquisição de dados. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão das amostras no eletrólito de NaCl 0,05M. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1mV/s em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 400 mV (acima do potencial de circuito aberto). As análises eletroquímicas foram realizadas empregando-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referencia de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.

3 - Resultados e discussão

3.1 - Caracterização morfológica

A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas por MEV para os sistemas estudados T0FN01 (sem adição de TEOS) e T4FN01 (com adição de TEOS). O aspecto morfológico dos revestimentos obtidos para ambos os sistemas T0FN01 (Figura 2-a) e T4FN01 (Figura 2-b) mostra a presença de descontinuidades no revestimento, sendo esse efeito mais acentuado para o sistema T4FN01. Além disso, o sistema T4FN01 apresentou um filme mais heterogêneo comparativamente ao sistema T0FN01.

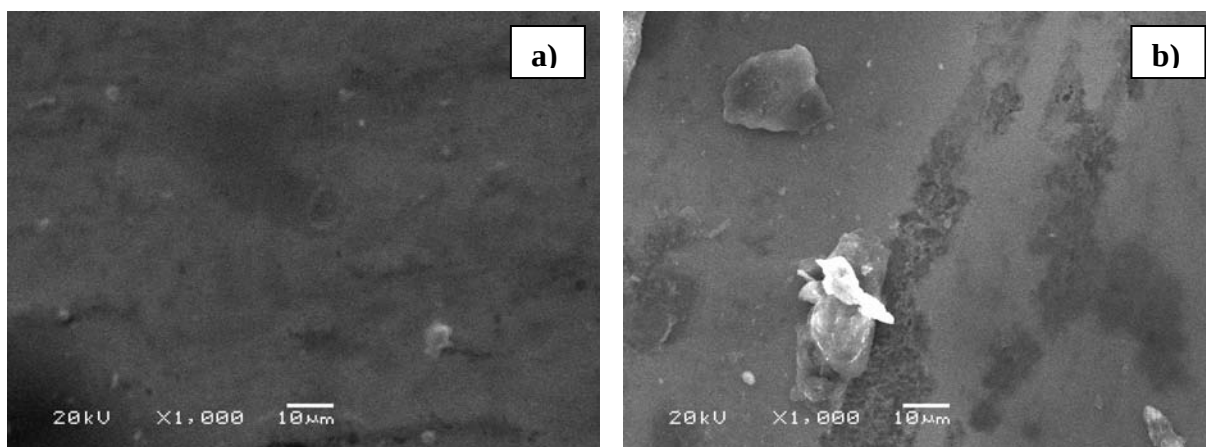


Figura 2 - Micrografias obtidas ao MEV para os sistemas: (a) T0FN01 e (b) T4FN01.

A espessura de camada dos filmes foi determinada por análise de imagens obtidas por MEV da secção transversal (Figura 3) e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Como pode-se observar o sistema que obteve maior espessura de camada foi o filme obtido com adição de TEOS, ou seja, o sistema T4FN01 (Figura 3-b) isso está associado ao fato quanto maior a quantidade de TEOS no sistema maior será o teor de grupos silanóis, ou seja, maior será a quantidade de fase inorgânica (siloxano) do sistema. A densidade real do híbrido siloxano-PMMA aumenta com o teor de siloxano no sistema, pois a densidade da fase siloxano ($2,2 \text{ g/cm}^3$) é maior que a densidade do PMMA ($1,2 \text{ g/cm}^3$) (13).

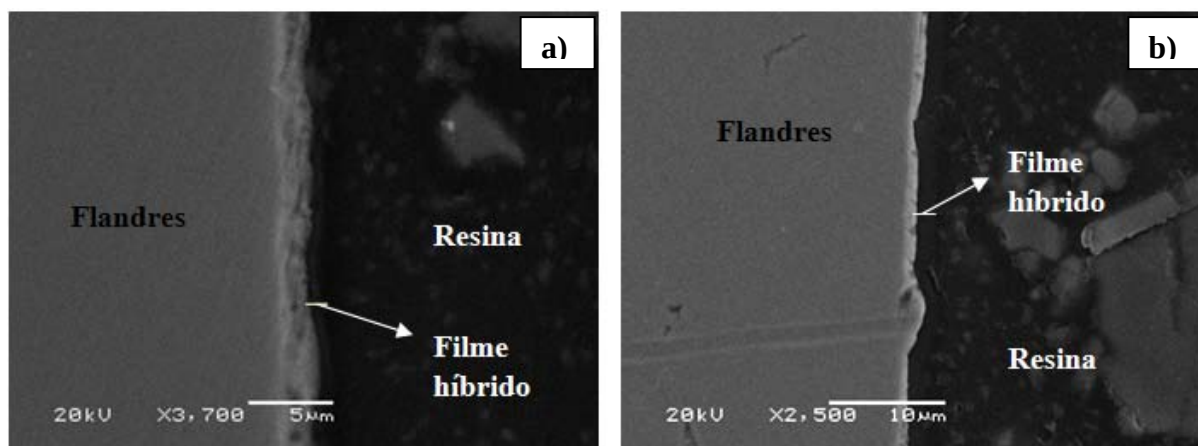


Figura 3 - Micrografias obtidas por MEV com corte transversal para a determinação da espessura de camada para os sistemas: (a) T0AN01 e (b) T4AN01.

Tabela 2 - Espessura de camada dos revestimentos obtidos.

Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão (μm)
T0FN01	0,92	$\pm 0,09$
T4FN01	1,81	$\pm 0,28$

A Figura 4 apresenta as imagens tridimensionais obtidas por perfilometria para os sistemas T0FN01 e T4FN01 e para a folha de flandres sem revestimento. Os valores de rugosidade determinados estão apresentados na Tabela 3.

Observa-se que o revestimento obtido sem adição de TEOS e o substrato de flandres sem revestimento apresentaram valores de rugosidade próximos e menores quando comparado ao sistema T4FN01. O filme T0FN01 apresentou uma cobertura mais regular, enquanto que o sistema T4FN01 maior rugosidade e diferença entre pico e vale ($8,72 \pm 0,65 \mu\text{m}$), como pode-se observar na Figura 4 e tabela 3. Além disso, esse revestimento apresentou descontinuidades que podem ser observadas nas imagens obtidas por MEV (Figura 2).

Tabela 3 - Valores de rugosidade determinados por perfilometria.

Rugosidade da superfície			
Amostras	Ra médio (μm)	Rms médio (μm)	Pico a pico médio (μm)
Fl	$0,43 \pm 0,27$	$0,51 \pm 0,31$	$2,40 \pm 0,83$
T0FN01	$0,46 \pm 0,31$	$0,55 \pm 0,44$	$3,11 \pm 1,63$
T4FN01	$1,01 \pm 0,16$	$1,30 \pm 0,13$	$8,72 \pm 0,65$

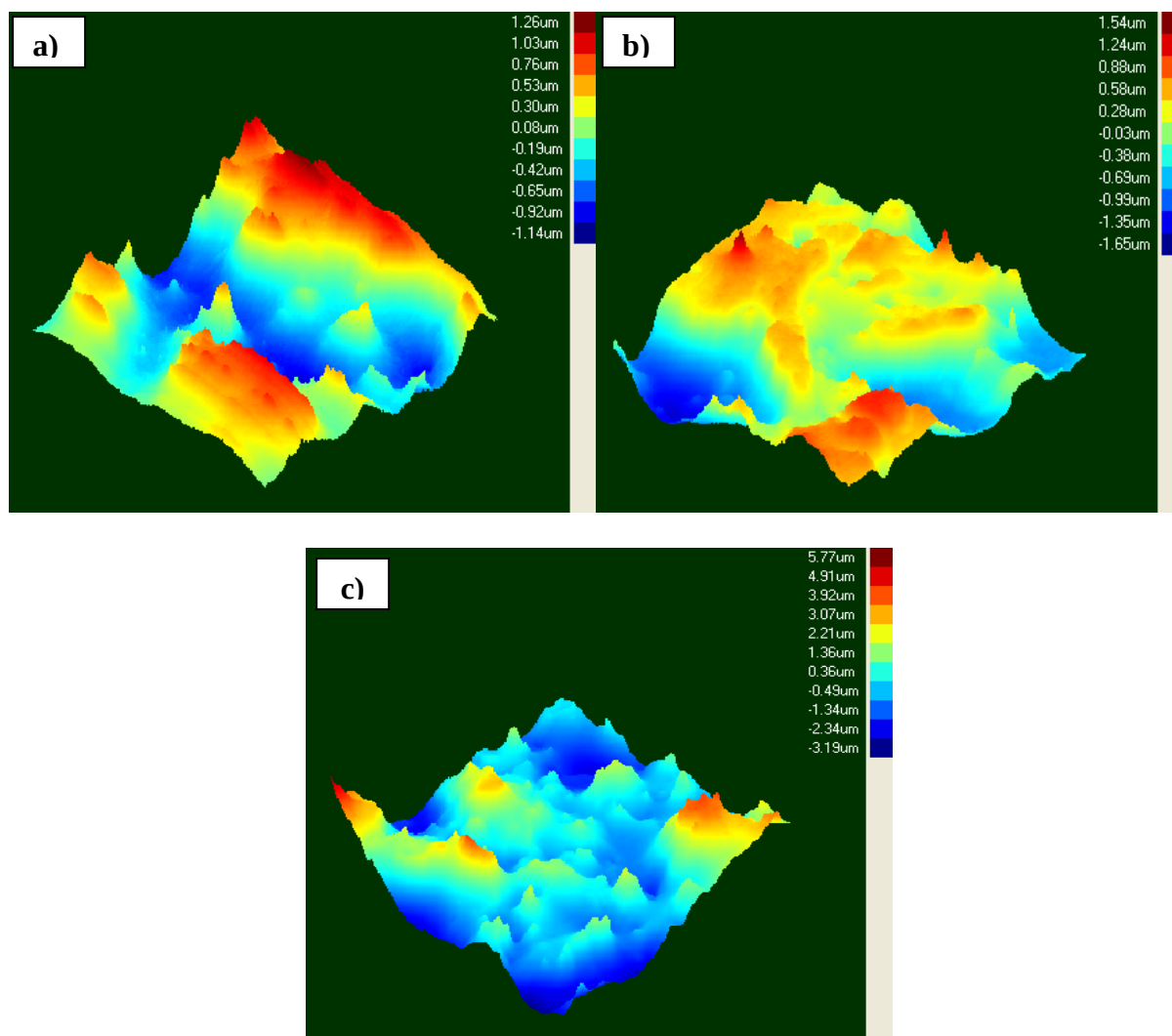


Figura 4 - Imagens tridimensionais obtidas por perfilometria para o flandres sem revestimento (a) e para os revestimentos estudados: T0FN01 (b) e T4FN01 (c).

3.2 - Ângulo de contato

A partir da Tabela 4 é possível observar os valores dos ângulos de contato obtidos para os sistemas estudados (T0FN01 e T4FN01) e para o flandres sem revestimento obtidos pelo método da gota séssil.

Pode-se observar, que o sistema T0FN01, sem adição de TEOS e o flandres sem revestimento apresentaram os maiores valores para o ângulo de contato, e conseqüentemente a menor molhabilidade, comparativamente ao sistema T4FN01. Isso indica que o revestimento T0FN01 reduziu a molhabilidade da superfície por apresentar um filme homogêneo e compacto conforme analisado nas imagens de MEV (Figura 2) perfilometria (Figura 4). No caso do substrato de flandres sem revestimento o que possivelmente reduziu a molhabilidade da superfície foi o fato que a folha de flandres apresenta na superfície uma cobertura completa ou parcial de óxidos de estanho (SnO_x), a qual pode conter óxido estanoso (SnO) ou óxido estânico (SnO_2), incluindo suas formas hidratadas aumentando a hidrofobicidade do substrato (4).

Entretanto, o sistema T4FN01 foi o que apresentou menor valor de ângulo de contato. Esse comportamento indica que o filme obtido aumentou a molhabilidade da superfície. Isso pode estar associado às características dos precursores adicionados para a obtenção do filme, nesse caso, à característica hidrofílica do TEOS e também ao fato desse filme ter apresentado descontinuidades de forma acentuada no revestimento, podem ter contribuído para o aumento da molhabilidade do substrato.

Tabela 4 - Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

Amostra	Valor
FI	$88 \pm 1,0$
T0FN01	$85 \pm 0,9$
T4FN01	$74 \pm 0,70$

3.3 - Caracterização eletroquímica

3.3.1 - Potencial de circuito aberto

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão, em solução de NaCl 0,05M, conforme ilustrado na Figura 6.

Analizando-se os valores de OCP, para os filmes híbridos estudados (T0FN01 e T4FN01) foi possível observar que esses sistemas apresentaram valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais menos ativos em relação à folha de flandres sem revestimento (FI). Ou seja, os revestimentos híbridos obtidos promoveram a formação de uma barreira entre o substrato e o meio. Contudo, foi possível verificar que o potencial de circuito aberto do sistema T4FN01 deslocou-se em direção de potenciais mais ativos após 300 segundos de imersão, indicando a possível permeação do eletrólito através do revestimento. Já o sistema T0FN01 manteve o potencial. Ainda que com pequenas oscilações, durante uma hora de imersão em NaCl 0,05M.

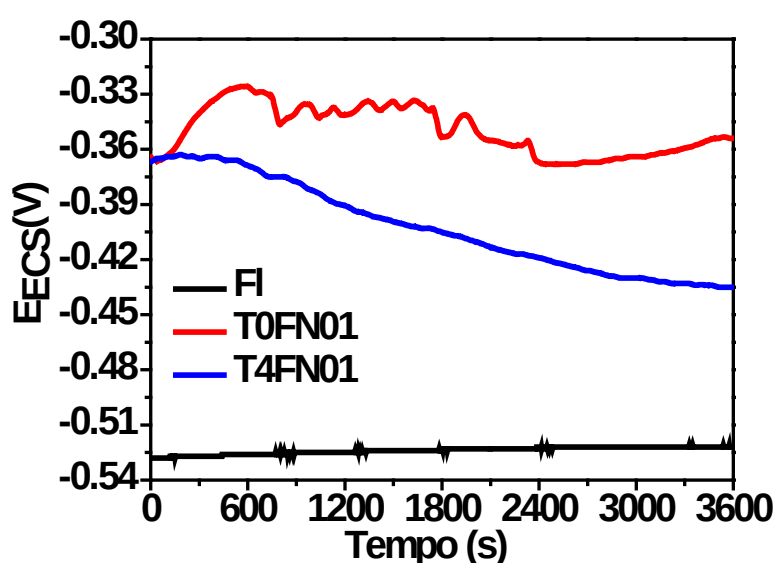


Figura 5 - Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados (T0FN01 e T4FN01) e para a folha de flandres sem revestimento (FI).

3.3.2 – Polarização potenciodinâmica

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização obtidas (Figura 6) 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 5). Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Figura 6 e Tabela 5) mostraram que, os pré-tratamentos com os filmes híbridos siloxano-PMMA estudados promoveram o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição do i_{corr} , comparativamente a folha de flandres não revestida, evidenciando a ação protetiva desses pré-tratamentos. O revestimento sem adição de TEOS (T0FN01) foi aquele que apresentou maior valor de R_p e menor valor de i_{corr} comparativamente ao sistema T4FN01 e a folha de flandres sem revestimento (Tabela 5).

A adição de Teos ao revestimento híbrido aplicado sobre a folha de flandres contribuiu para o aumento da espessura de camada, entretanto, pode ter influenciado de forma negativa por ter comprometido a formação do revestimento devido a promoção da intensa densificação do filme que pode ter colaborado para a formação de fissuras no revestimento (Figura 2-b) comprometendo dessa forma a resistência do sistema.

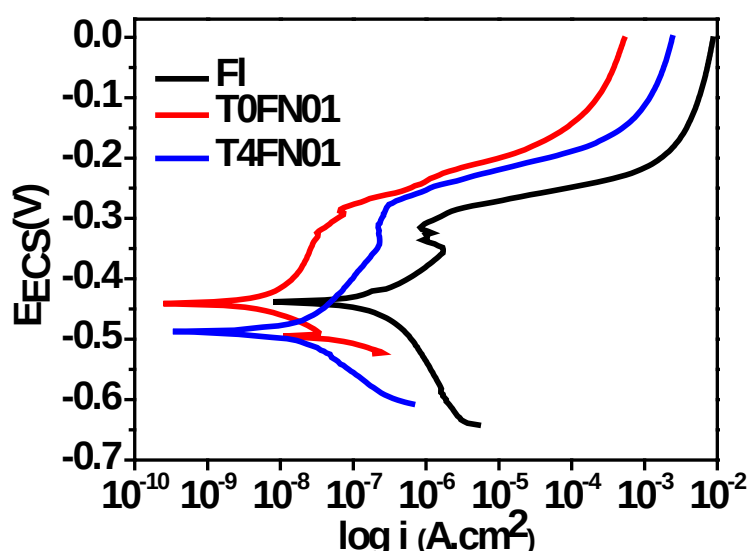


Figura 6 - Curvas de polarização para os sistemas estudados (T0FN01 e T4FN01) e para a folha de flandres sem revestimento (FI).

Tabela 5 - Dados obtidos partir da extrapolação das retas de Tafel.

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω.cm ²)
FI	$4,71 \times 10^{-7}$	-439	$5,54 \times 10^4$
T0FN01	$1,86 \times 10^{-8}$	-440	$1,40 \times 10^6$
T4FN01	$3,34 \times 10^{-8}$	-487	$5,82 \times 10^5$

3.3.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica

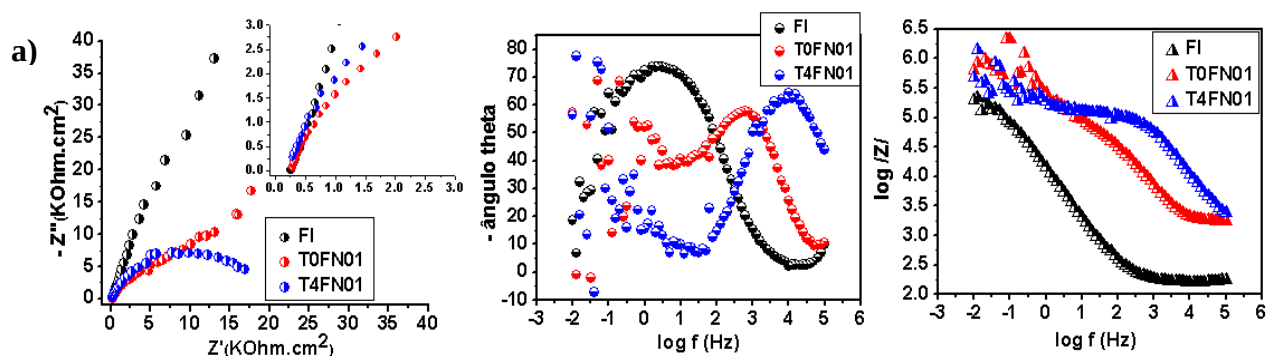
Na Figura 7 são apresentadas o gráfico de impedância obtidos durante 96 horas de imersão em NaCl 0,05M, para os revestimentos híbridos siloxano-PMMA estudados (T0FN01 e T4FN01) e para o substrato de flandres sem revestimento (FI).

Após 1 hora de imersão (Figura 7-a) observa-se para o substrato de flandres sem revestimento apenas um fenômeno em baixa frequência possivelmente associado à presença de óxidos de estanho na superfície da folha de flandres. Os sistemas T0FN01 e T4FN01 apresentaram-se muito instáveis na primeira hora de imersão (Figura 7-a) sendo possível observar a presença de um fenômeno em alta frequência possivelmente associado ao filme híbrido siloxano-PMMA.

Após 24 horas de imersão (Figura 7-b) é possível observar para o substrato de flandres sem revestimento apenas um fenômeno deslocado para média frequência comparativamente ao tempo de imersão de 1 hora. Já para os sistemas T0FN01 e T4FN01, além do fenômeno observado em 1 hora de imersão, em alta frequência, foi observado o surgimento de um fenômeno em média frequência, possivelmente associado ao produto de corrosão (óxidos de estanho) presentes na superfície do substrato.

Observou-se também, que o sistema T4FN01 apresentou uma diminuição significativa do valor do módulo de impedância, comparativamente ao tempo de imersão de 1 hora. A diminuição do módulo de impedância com o tempo de imersão também foi observada para o revestimento híbrido T0FN01, porém de forma menos acentuada. Além disso, o sistema o sistema T4FN01 apresentou menor valor de módulo de impedância, comparativamente ao sistema T0FN01. Isso indica que adição de TEOS (sistema T4FN01) ainda que tenha contribuído para o aumento da espessura de camada (Figura 3 e Tabela 2) pode ter contribuído de forma negativa, devido a promoção da intensa densificação do filme que pode ter colaborado para a formação de fissuras no revestimento (Figura 2-b) comprometendo dessa forma a resistência do sistema.

O comportamento observado para todos os sistemas após 24 horas de imersão se mantém até o final do ensaio 96 horas de imersão (Figura 7-c). Apenas para o substrato sem revestimento observou-se após 48 horas de imersão o surgimento de um fenômeno em baixa frequência. Esse fenômeno em baixa frequência está possivelmente associado ao processos de difusão através do produto de corrosão (óxidos de estanho).



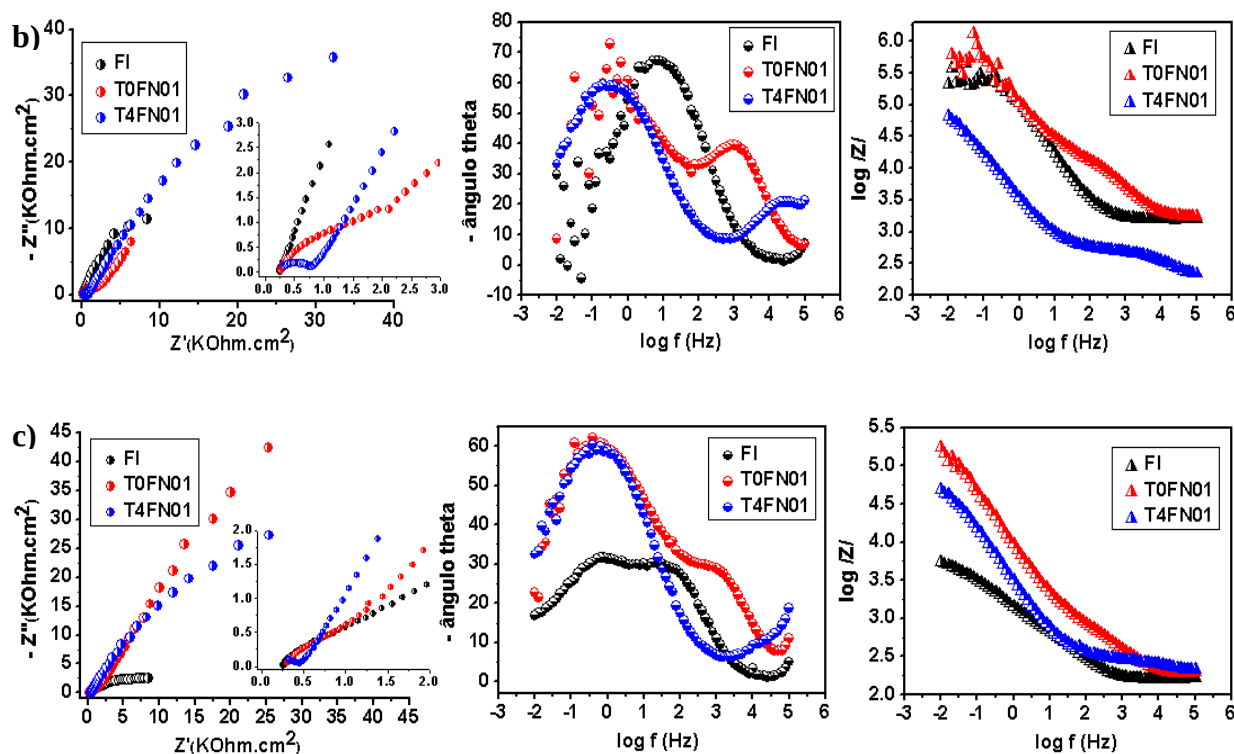


Figura 7 - Diagramas de impedância obtidos para os sistemas estudados (T0FN01 e T4FN01) e para a folha de flandres sem revestimento (FI) em solução de NaCl 0,05M, sendo que: (a) 1 hora de imersão, (b) 24 horas de imersão e (c) 96 horas de imersão.

Modelos de circuitos elétricos equivalentes foram usados para simular o comportamento eletroquímico obtido através dos ensaios de impedância eletroquímica. Estes modelos baseiam-se na combinação entre resistências, capacitâncias e outros elementos que possuam um significado físico que possa ser relacionado com a resposta eletroquímica do sistema. A Tabela 6, a Tabela 7 e a Tabela 8 mostram os valores dos parâmetros elétricos obtidos através do ajuste dos circuitos elétricos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância eletroquímica obtidos para a folha de flandres sem revestimento e para os revestimentos híbridos siloxano-PMMA (T0FN01 e T4FN01) respectivamente, durante as 96 horas de imersão em solução NaCl 0,05M. Entretanto, para os sistemas híbridos siloxano-PMMA (T0FN01 e T4FN01) estes foram simulados a partir de 24 horas de imersão, pois em 1 hora de imersão esses sistemas apresentavam-se muito instáveis conforme visto anteriormente nos diagramas de impedância (Figura 7-a).

Para a folha de flandres sem revestimento (Tabela 6) observa-se em 1 e 24 horas de imersão apenas uma constante de tempo associado a à permeabilidade do eletrólito nos óxidos de estanho na superfície da folha de flandres. A partir de 48 horas de imersão observa-se duas constantes de tempo um em média frequência possivelmente associada à permeabilidade do eletrólito nos óxidos de estanho na superfície da folha de flandres e uma constante em baixa frequência associado ao produto de corrosão do ferro.

Observa-se para o sistema T0FN01 (Tabela 7) a partir de 24 horas de imersão, duas constantes de tempo, um fenômeno em alta frequência possivelmente associado à resistência a difusão do filme híbrido siloxano-PMMA e um fenômeno em média frequência relacionado

ao produto de corrosão (óxidos de estanho) presentes na superfície do substrato conforme valores semelhantes apresentados para a simulação em média frequência da folha de flandres sem revestimento (Tabela 6). Analisando os valores de resistência da constante de tempo em alta frequência, pode-se observar que esta vai diminuindo com o tempo de imersão do substrato na solução salina. A simulação também mostra que de 24 para 48 horas de imersão, a capacitância da constante de tempo da alta frequência diminuiu em torno de 2 ordens de grandeza, o que também comprova uma perda na eficiência do efeito barreira do filme siloxano-PMMA. Entretanto, observa-se pela simulação para os valores de resistência da constante de tempo em média frequência que este revestimento fornece uma alta resistência a passagem de eletrólito, com baixa capacitância, características ideais para um bom filme barreira.

Para o sistema T4FN01 (Tabela 8) este também apresentou a partir de 24 horas de imersão, duas constantes de tempo, um fenômeno em alta frequência possivelmente associado à resistência a difusão do filme híbrido siloxano-PMMA e um fenômeno em média frequência relacionado ao produto de corrosão (óxidos de estanho) presentes na superfície do substrato.

A diferença deste sistema (T4FN01) para o outro (T0FN01) é que no revestimento T4FN01, a resistência diminuiu drasticamente com aumento de duas ordens de grandeza nos valores de capacitância. Isso indica, conforme relatado anteriormente, que a adição de Teos ainda que tenha contribuído para o aumento da espessura de camada pode ter contribuído de forma negativa, devido à promoção da intensa densificação do filme que pode ter colaborado para a formação de fissuras no revestimento comprometendo dessa forma a resistência do sistema. Contudo, observando os valores da simulação para a constante de tempo em média frequência, o sistema T4FN01 apresenta características inferiores ao sistema T0FN01, pois apesar das capacitâncias terem apresentado valores na mesma ordem de grandeza, o revestimento T0FN01 apresenta resistências muito maiores.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste dos circuitos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância obtidos para o aço galvanizado durante 72 horas de imersão em solução de 0,05M NaCl.

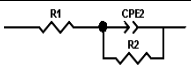
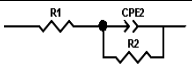
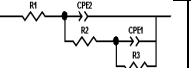
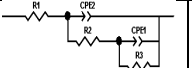
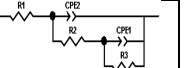
FI	1h	24h	48h	72h	96h
Circuito equivalente					
Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	168.4	1586	159.4	158.7	157.9
CPEaf (Fcm^{-2})	1.50×10^{-5}				
n	0.84				
Raf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2.14×10^5				
CPEmf (Fcm^{-2})		1.86×10^{-6}	2.17×10^{-5}	2.69×10^{-5}	2.86×10^{-5}
n		0.83	0.81	0.78	0.78
Rmf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		2.85×10^5	1.25×10^4	1.22×10^3	3.91×10^2
CPEbf (Fcm^{-2})			2.38×10^{-4}	1.66×10^{-4}	3.02×10^{-4}
n			0.38	0.43	0.49
Rbf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)			1.04×10^4	1.16×10^4	7.28×10^3

Tabela 7 - Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste dos circuitos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância obtidos para o sistema T0AN01 durante 96 horas de imersão em solução de 0,05M NaCl.

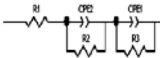
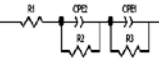
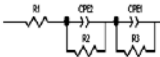
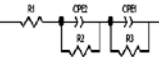
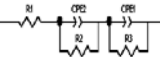
T0FN01	24h	48h	72h	96h
Circuito equivalente				
Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1581	154.2	161.6	163.6
CPEaf (Fcm^{-2})	5.61×10^{-7}	1.09×10^{-5}	1.48×10^{-5}	2.29×10^{-5}
n	0.70	0.65	0.63	0.59
Raf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.45×10^4	8.99×10^2	7.16×10^2	8.21×10^2
CPEmf (Fcm^{-2})	2.23×10^{-6}	2.82×10^{-5}	2.94×10^{-5}	2.73×10^{-5}
n	0.76	0.74	0.73	0.75
Rmf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.12×10^6	2.26×10^5	3.95×10^5	2.43×10^5
CPEbf (Fcm^{-2})				
n				
Rbf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				

Tabela 8 - Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste dos circuitos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância obtidos para o sistema T4AN01 durante 96 horas de imersão em solução de 0,05M NaCl.

T4FN01	24h	48h	72h	96h
Circuito equivalente				
Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	107.2	91.1	59.6	74.4
CPEaf (Fcm^{-2})	4.85×10^{-6}	5.72×10^{-6}	9.29×10^{-6}	1.49×10^{-5}
n	0.55	0.53	0.46	0.38
Raf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	4.42×10^2	2.30×10^2	2.78×10^2	3.18×10^2
CPEmf (Fcm^{-2})	7.76×10^{-5}	7.79×10^{-5}	7.70×10^{-5}	8.55×10^{-5}
n	0.74	0.74	0.74	0.73
Rmf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.08×10^5	1.06×10^5	1.31×10^5	8.01×10^4
CPEbf (Fcm^{-2})				
n				
Rbf ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				

4 - Conclusões

Através dos resultados obtidos observou-se que os filmes híbridos siloxano-PMMA estudados T0FN01 e T4FN01 promoveram o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição do icorr, comparativamente a folha de flandres não revestida, evidenciando a ação protetiva desses revestimentos. Ainda assim, foi possível observar o deslocamento dos potenciais de circuito aberto no sentido de potenciais menos ativos após a aplicação dos filmes híbridos. Os

resultados de EIE mostraram que o revestimento T4FN01 apresentou apenas uma alta resistência na primeira hora de imersão e diminuindo drasticamente a resistência a partir de 24 horas de imersão enquanto que o revestimento híbrido T0FN01 também diminui, porém de forma menos acentuada. Isso indica que a adição de Teos ainda que tenha contribuído para o aumento da espessura de camada pode ter contribuído de forma negativa, devido à promoção da intensa densificação do filme que pode ter colaborado para a formação de fissuras no revestimento comprometendo dessa forma a resistência do sistema.

5 - Referências bibliográficas

- (1) V. M. Filho. **“Embalagem metálica: avaliação de folhas de flandres na fabricação de latas expandidas a partir do processo *stretching*”**. São Caetano do Sul- SP, 2007 158p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia.
- (2) S. T. Dantas, J. A. B. Gatti, E. S. Saron. **“Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas”**, Campinas: CETEA/ITAL, 232p, 1999.
- (3) Companhia Siderúrgica Nacional – CSN. **Aplicações**, 2005. Disponível em: <http://www.csn.com.br>. Acesso em 25 de maio de 2011.
- (4) J. Gatti, **“Aderência de vernizes em folhas de flandres – fatores de influência”**, Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens, ISSN 0104-3781, v. 20, 2008.
- (5) A. M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M. F. Montemor, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira. **“The corrosion resistance of hot dip galvanized steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃”**, **Corrosion Science**, v. 48, p. 3740-3758, 2006.
- (6) S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S. I. Hirano. **“Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method”**, **Journal of Sol-gel Science and Thecnology**, v. 29, p. 147-153, 2004.
- (7) EPA – Environmental Protection Agency. **“Toxicological review of hexavalent chromiumre”**; 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em: 15/12/2010.
- (8) W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor. **“An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behavior of galvanized steel pretreated with aminosilanes”**. **Surface & Coatings Techonology**, 2004.
- (9) V. H. V. Sarmiento, K. Dahmouche, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. F. Craievichi. **“Small- angle X-ray and nuclear magnetic resonance study of siloxane-PMMA hybrids prepared by the sol gel process”**, **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, p. 473-477, 2003.

- (10) P. E. M. Bernardo, C. D. Camargo, N. G. Costa. **“Avaliação do processo de corrosão em folhas de flandres com e sem revestimento orgânico interno, utilizadas em conservas de pêssego”**, 6º COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 19-22 de agosto de 2002, Bahia.
- (11) H. Dóhler, M. Ferenz, S. Herweth; “Utilização de silanos epóxi-funcionais como aditivos de aderência para revestimentos de liberação de silicone” – **Patente PI0603786-0A**, 2007.
- (12) L. R. A. Ribeiro. **“Preparação e caracterização de materiais híbridos à base de sílica e de caulinita para diferentes aplicações.”** Franca (SP), 2010, 114p. Tese (Doutorado) – Área Ciências Químicas, Universidade de Franca.
- (13) S. R. Kunst, R. F. Santos, D. Vieira, C. T. Oliveira, V. H. V. Sarmiento, C. F. Malfatti. **“Elaboration and characterization of siloxane-PMMA hybrid films on tinplate substrates”**, Ptech 2011, Florianópolis (SC), 2011, apresentação de trabalho nos anais do evento.