



Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Estudo eletroquímico da variação de concentração de nanopartículas de sílica na síntese de revestimentos híbridos siloxanos aplicados sobre aço estanhado.

Geny F. T. M. Ferreira^a, Hercílio G. de Melo^b, Fabíola M. Di L. da Cruz^c, Patrícia H. Suegama^d

Abstract

This study aims to investigate the electrochemical behavior of siloxane hybrid coatings applied to the tin-plated steel, varying the concentration of silica nanoparticles (0, 150, 300, and 600) mg L⁻¹ added to the sol. Tinned steel, used in food packaging, receives a film based on Cr⁶⁺ to increase their resistance to corrosion, resulting in toxic waste. An alternative to this type of coating are hybrids that form an inert barrier are nontoxic and environmentally friendly. The addition of nanoparticles, besides increasing the thickness of the film, hindering the penetration of the electrolyte, improves the barrier effect and protection against corrosion and can form an interface between the substrate and the hybrid by chemical bonds. The study film was prepared via sol-gel, using 3-methacryloxy propyl trimethoxy silane (MPTS), tetraethyl orthosilicate (TEOS), ethanol, acidified water (pH 1) and silica nanoparticles. Immersions were made using *dip coating*. Electrochemical impedance measurements were performed on times (2, 3, 4, 5, 6, 24, 30 and 48) h of immersion in NaCl solution 0.1 mol L⁻¹. It was observed through the electrochemical results that the film prepared with addition of 300 mg L⁻¹ of silica nanoparticles showed better results when compared to other coatings studied, showing an alternative to improve the protection of tinned steel.

Keywords: Nanoparticles, silica, siloxane, corrosion, tin-plated, coating, EIS

Resumo

O presente trabalho tem o objetivo de investigar o comportamento eletroquímico de revestimentos híbridos siloxanos aplicados ao aço estanhado, variando-se a concentração de nanopartículas de sílica (0, 150, 300, e 600) mg L⁻¹. Aço-Sn, utilizado em embalagens alimentícias, recebe um revestimento à base de Cr⁶⁺ para aumentar a sua resistência contra a corrosão, gerando resíduos tóxicos. Uma alternativa são os híbridos, que formam uma barreira inerte, são atóxicos e ambientalmente corretos. A adição de nanopartículas, além de aumentar a

^a Me, Engenheira Química – UFGD

^b PHD, Engenheiro Químico – USP

^c PHD, Química – UFGD

^d PHD, Química – UFGD

espessura do revestimento, dificultando a penetração do eletrólito, melhora o efeito barreira e a proteção contra a corrosão e, ainda, pode formar uma interface entre o substrato e o híbrido através de ligações químicas. O revestimento estudado foi preparado via sol-gel, utilizando 3-metacrilóxi-propil-trimetoxi-silano (MPTS), tetraetil ortosilicato (TEOS), etanol, água acidificada (pH 1) e nanopartículas de sílica. Foram feitas imersões com *dip coating* e medidas de impedância eletroquímica foram realizadas nos tempos de (2, 3, 4, 5, 6, 24, 30 e 48) h de imersão em solução de NaCl, 0,1 mol.L⁻¹. Observou-se, através dos resultados, que Si300 (300 mg L⁻¹ de nanopartículas de sílica) apresentou melhores resultados, quando comparado aos demais revestimentos, mostrando-se uma alternativa para melhorar a proteção do aço-Sn.

Palavras-chave: Nanopartículas, sílica, siloxano, corrosão, aço estanhado, revestimento, Impedância Eletroquímica

Introdução

Aço estanhado, também conhecido como folha de flandres, é um material heterogêneo com estrutura estratificada, composto por uma fina folha de aço com baixo teor de carbono, revestido em ambas as faces por estanho (1–3), sendo que mais de 90% de sua produção é destinada a embalagens (1).

Devido a deposição do estanho ser irregular, regiões do aço ficam expostas podendo sofrer, preferencialmente, corrosão e liberando substâncias como γ -FeOOH (3) para o alimento tornando-o impróprio para o consumo.

Para aumentar a vida útil das latas é utilizada deposição de cromo, como um pré tratamento, além de verniz sobre o aço estanhado, com isso a superfície fica menos exposta e susceptível a corrosão.

A utilização de cromo vem sendo proibida uma vez que o cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno podendo causar mutações no DNA (4–6).

Diante desse problema, estudos buscando revestimentos ambientalmente amigáveis vêm ganhando espaço. Uma opção que está sendo estudada amplamente é a utilização de revestimentos híbridos que poderiam substituir o cromo nas embalagens, porém estudos mostraram que a proteção desse material é eficiente apenas para tempos curtos de imersão (7–10).

Para tentar aumentar o tempo de proteção fornecida ao substrato pelos filmes híbridos, podem ser adicionadas substâncias que bloqueariam os sítios ativos (locais onde se iniciaria a corrosão) (11), polímeros e/ou nanopartículas (para aumentar a espessura e/ou melhorar o efeito barreira) (12–14) e nanotubos (11) preenchidos com inibidores.

O presente trabalho tem como objetivo a investigação do comportamento eletroquímico de revestimentos híbridos siloxanos aplicados ao aço estanhado, utilizando diferentes concentrações de nanopartículas de sílica (0, 150, 300, e 600 ppm) adicionadas a solução precursora buscando uma melhora na proteção contra corrosão do substrato.

Metodologia

Preparo do substrato

Os substratos de trabalho, aço estanhado, nas dimensões de 3 cm x 2 cm, foram preparados, lavando-se com solução de Extran® a 10%, em temperatura de 80 °C por 10 min. Logo após, o substrato foi enxaguado com água destilada, lavado com álcool e passado em água destilada novamente. Depois, os mesmos foram secos com ar quente e armazenados em dessecador.

Obtenção dos revestimentos

Para o sol-gel foram utilizados como precursores 3,2 mL de 3-metacriloxi propil trimetilsilano (MPTS) e 6,0 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS), adicionando-se ainda ao meio reacional 4,2 mL de etanol, 2,6 mL de água acidificada com ácido nítrico (HNO₃), em pH 1 e nanopartículas de sílica, de acordo com a Tabela 1. A síntese foi feita em recipiente fechado, sob agitação e em banho de glicerina por 1 hora, a 50 °C. Foram feitas as imersões utilizando *dip coating*, com velocidade de imersão e emersão da amostra de 10 cm min⁻¹, permanecendo na solução por 1 minuto. Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 50 °C por 24 h e mais 3 h, à 160 °C para cura dos revestimentos.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras em função da variação da concentração de nanopartículas de sílica adicionadas aos revestimentos

Amostras	Concentrações de nanopartículas de sílica em mg L ⁻¹
Si0	0
Si150	150
Si300	300
Si600	600

Medidas Eletroquímicas

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula composta por três eletrodos: Ag|AgCl|KCl_{3mol L⁻¹}, rede de platina e o aço estanhado como eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho, respectivamente. O eletrólito foi uma solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, naturalmente aerada e sem agitação, a 25 °C sendo, área exposta de 1 cm².

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no equipamento potenciostato-galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT204. O monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) foi feito por 2 h. Os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram adquiridos a partir de 100 kHz a 10 mHz, com aplicação de uma amplitude de perturbação de potencial de 10 mV (rms) em relação ao E_{OCP}, registrando 10 pontos por década de frequência, e após 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 24 h, 30 h, 48 h e 72 h de imersão.

Medidas de resistência de polarização linear (R_p) foram obtidas após 5 minutos e 2 h de imersão usando velocidade de varredura de $0,167 \text{ mV s}^{-1}$ e varrendo de $-0,010 \text{ V} < \eta < +0,010 \text{ V}/E_{\text{OCP}}$.

Caracterização morfológica

Foram feitas imagens de microscopia óptica para as amostras antes e depois dos ensaios eletroquímicos, R_p e polarização, usando um microscópio óptico modelo Opton, TIM-108, magnificação 40x.

Resultados e discussão

Os espectros de impedância foram obtidos e apresentados nas figuras 1 e 2.

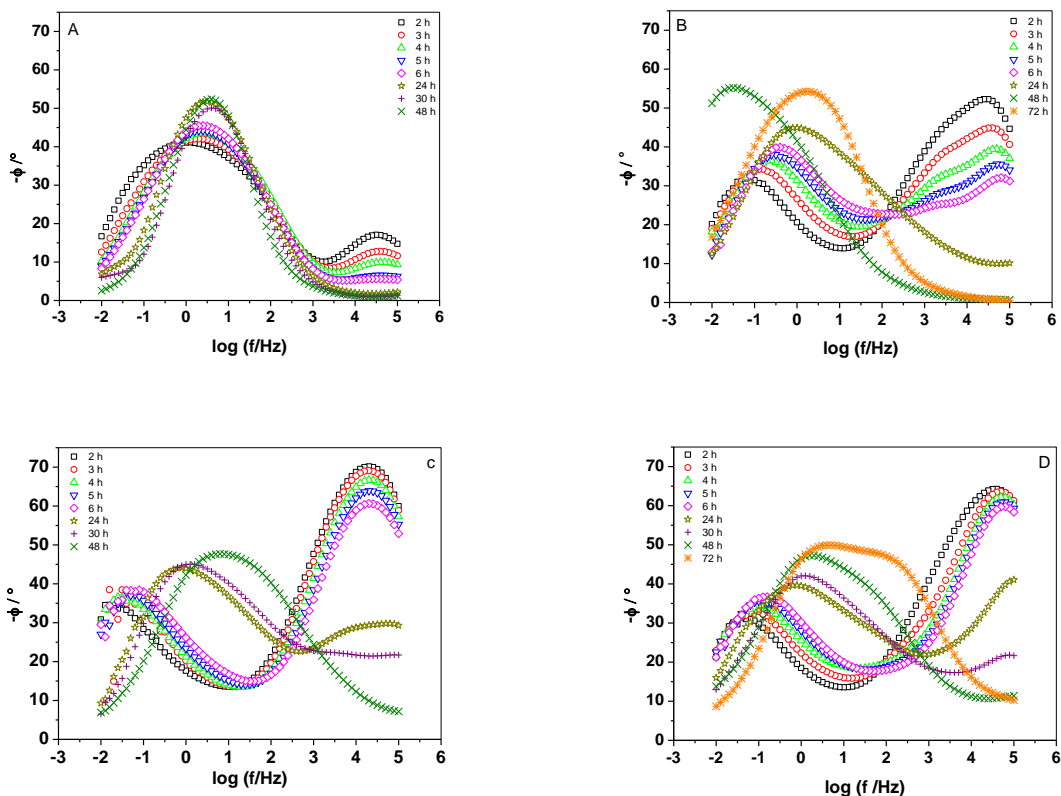


Figura 1 – Diagrama de Bode ângulo de fase das amostras (A) Si0, (B) Si150, (C) Si300 e (D) Si600 em função dos tempos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na amostra Si0 (Fig. 1A), nos tempos de imersão 2 h e 3 h, observa-se duas constantes de tempo bem definidas e separadas por um amplo intervalo de frequência. A primeira em 30 kHz, atribuída à presença do revestimento e o máximo do ângulo foi diminuído de $\cong 20^\circ$ a 0° , com o decorrer dos tempos de imersão, sugerindo ataque ao revestimento pelo eletrólito. A partir de 1 kHz até 100 mHz há uma constante de tempo, que quando aumentado o tempo de imersão se torna mais estreita e é deslocada para frequências mais altas ($\cong 1 \text{ Hz}$ para 10 Hz), indicando a degradação do substrato.

Na figura 1B, amostra Si150, observa-se que em alta frequência há duas constantes de tempo sobrepostas, uma em 30 kHz e um ombro em 1 kHz podendo estar relacionadas ao revestimento híbrido e à camada de estanho presente no substrato, respectivamente. Entre os tempos de imersão de 2 h e 6 h, os máximos destas constantes, diminuem gradativamente de 50 ° para 30 ° em 30 kHz e de 40 ° para 20 ° em 1 kHz, e, nos demais tempos há o desaparecimento destas constantes.

Na curva adquirida após 2 h de imersão, há uma terceira constante de tempo, ($\cong 30$ mHz) atribuída aos processos interfaciais do substrato. Com o aumento do tempo de imersão, essa constante desloca-se para frequências mais altas e o ângulo de fase passa de 30 ° (2 h) para 55 ° (72 h), indicando o agravamento do processo de corrosão, principalmente após 24 h.

A terceira constante de tempo, atribuída ao substrato mostra-se bem definida em baixas frequências, em 30 mHz no tempo de imersão de 2 h. Logo nas primeiras horas, nota-se um gradativo deslocamento da terceira constante de tempo de 30 mHz (2 h) para 1 Hz (6 h), indicando o agravamento do processo de corrosão devido ao rompimento do revestimento.

A amostra Si300, tem suas medidas de impedância eletroquímica apresentadas na figura 1C e mostra que a primeira constante de tempo, atribuída ao revestimento, está na região de 30 kHz nas medidas efetuadas nos tempos 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h de imersão do substrato, com os ângulos tendo um sutil decaimento de 70 ° para 60 °. A segunda constante de tempo, para os mesmos tempos de medidas, aparece em frequências mais baixas (30 mHz) e seus ângulos variam de $\cong 35$ ° (2 h) para 40 ° (6 h). Pode-se observar, a partir de 24 h, o decaimento da primeira constante de tempo, em torno de 30 kHz, de 30 ° para 0 °, ao mesmo tempo em que a segunda constante de tempo, desloca-se em direção às altas frequências, indo para aproximadamente 1 Hz, evidenciando o processo de corrosão, devido a penetração do eletrólito no revestimento.

Si600 tem seu diagrama de Bode ângulo de fase apresentado da figura 1D. Até a medida de 6 h de imersão, em frequência de 30 kHz, o ângulo permanece ao redor de 60 ° e após este tempo, há uma queda brusca, chegando a 10 ° (72 h), indicando a degradação do revestimento com o aumento do tempo de imersão. Na segunda constante de tempo em até 6 h de imersão há um leve deslocamento de seu máximo para frequências mais altas. Nas medidas entre 24 h e 72 h houve um aumento mais acentuado tanto para o valor de frequência (de 1 Hz para 10 Hz) quanto para o valor máximo do ângulo (de 40 ° para 50 °). O desaparecimento da primeira constante de tempo e o deslocamento da segunda é característico da degradação do revestimento e da corrosão do substrato. Em 48 h e 72 h, ao redor de 100 Hz, há o surgimento de uma constante de tempo intermediária que pode estar associada aos produtos de corrosão formados entre o revestimento e o substrato.

Na figura 2 são apresentados os diagramas de Bode módulo de impedância das amostras (A) Si0, (B) Si150, (C) Si300 e (D) Si600 obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ após 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 24 h, 48 h de imersão.

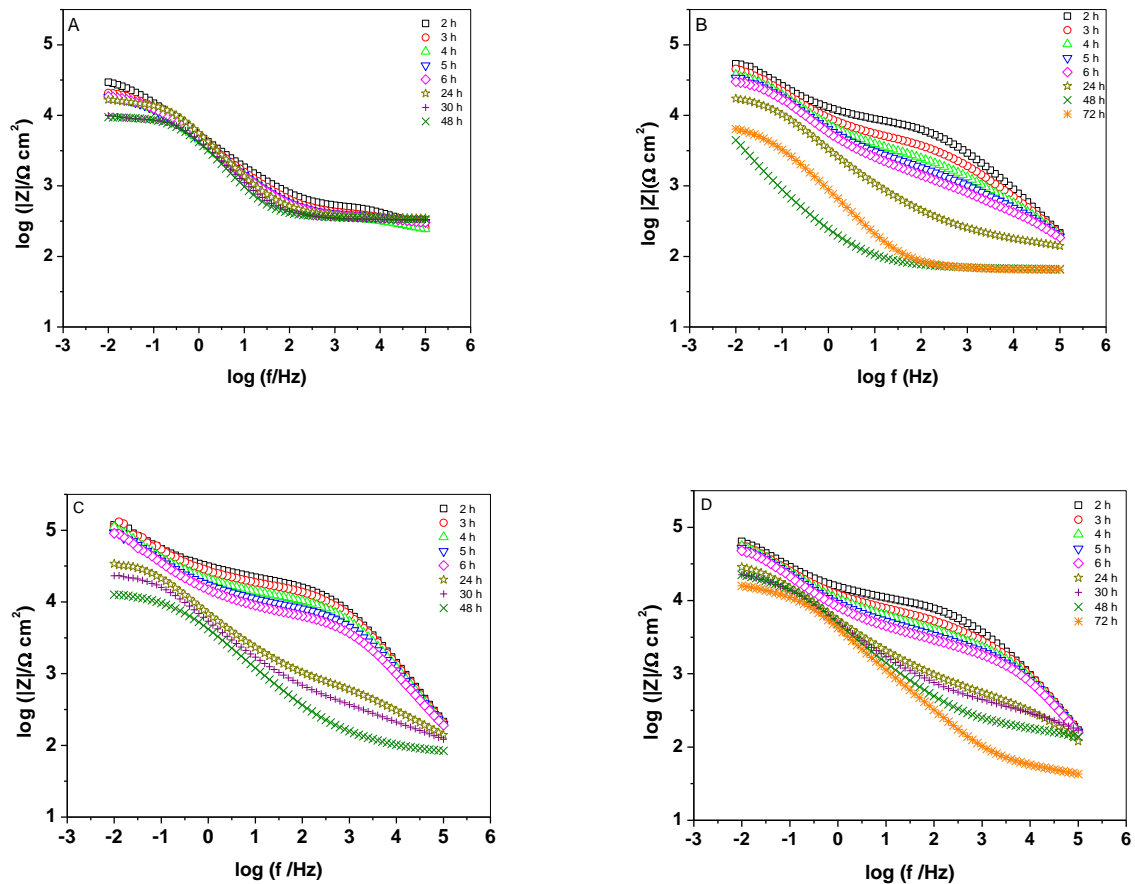


Figura 2 – Diagramas de Bode módulo de impedância das amostras (A) Si0, (B) Si150, (C) Si300 e (D) Si600 obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ após 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 24 h, 48 h de imersão.

Todos os gráficos de $\log |Z|$ em função do $\log f$ (Fig. 2) apresentam 2 inclinações diferentes, sendo relacionadas ao revestimento e ao substrato. Em todos os gráficos, a primeira constante de tempo (primeira inclinação), com aumento do tempo de imersão desaparece, principalmente após 24 horas, indicando a degradação do revestimento. A segunda constante de tempo vai se deslocando para altas frequências e, após 24 h, há a queda brusca no valor de $|Z|$, mostrando que o revestimento se rompe levando à corrosão do substrato.

A figura 3 mostra o gráfico de valores de módulos de Z em função do tempo de imersão, adquiridos em frequência de 16 mHz para as amostras Si0, Si150, Si300 e Si600. Todas as amostras mostraram queda no valor de $|Z|$ em função do tempo de imersão e a amostra Si300 apresentou valores de $|Z|$ superiores às demais amostras, seguidas da amostra Si600. A amostra Si150 apresentou valores de $|Z|$ mais altos que a amostra Si0 até 24 h de imersão e após este tempo os valores se mantiveram próximos e constantes.

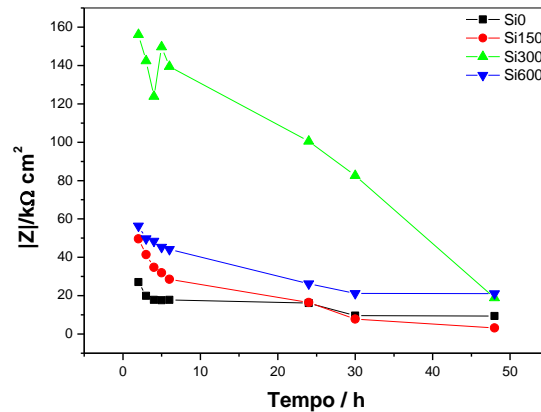


Figura 3 – Gráfico de valores de módulo de Z ($f = 16$ mHz) em função do tempo de imersão, das amostras (A) Si0, (B) Si150, (C) Si300 e (D) Si600 obtidas em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 24 h, 48 h de imersão.

As medidas de resistência de polarização linear mostraram que as amostras contendo nanopartículas apresentaram valores de R_p maiores do que o revestimento Si0 e do que o substrato. Os valores para as amostras Si600, Si300, Si150, Si0 e o substrato foram para $t = 5$ min: $48 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, $180 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, $113 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, $31 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ e $23 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, e para $t = 2$ h: $41 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, $110 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, $132 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, $19 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ e $5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, respectivamente, para cada caso.

Para efeito de comparação, algumas imagens que foram obtidas através de microscópio óptico, são apresentadas, na figura 4.

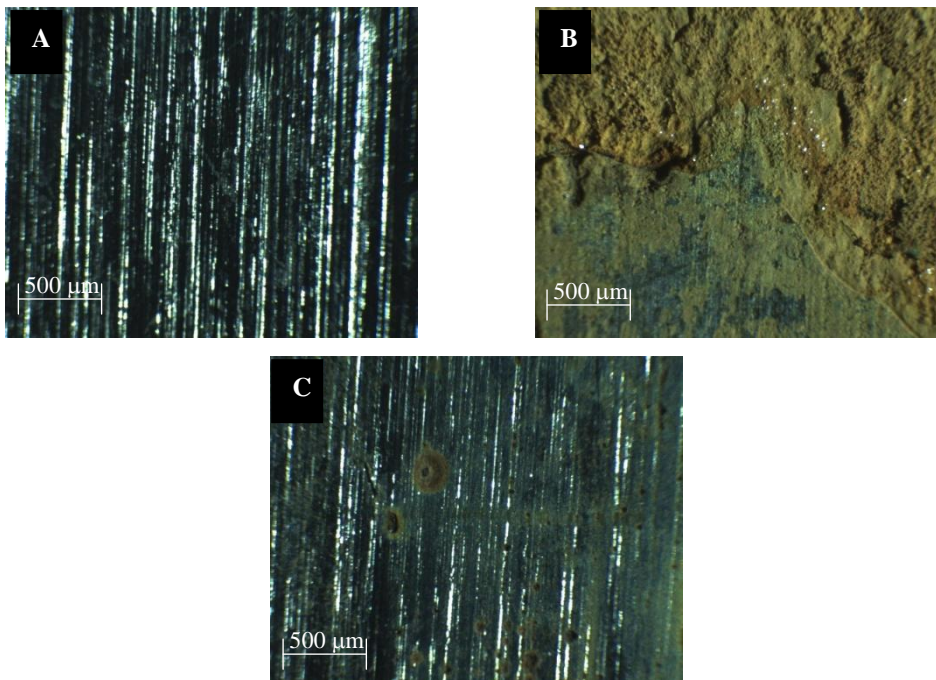


Figura 4 – Imagens: (A) Substrato; (B) Substrato e (C) Si300 após curva de polarização

Na Figura 4 são apresentadas imagens de microscopia óptica do (A) substrato antes de qualquer contato com a solução e das amostras (após obtenção da curva de polarização $\eta > 0,5$ V vs E_{oc}): (B) do substrato e (C) Si300. A deposição do filme não altera a aparência do substrato já que é fino e transparente (Fig. 4A). Após a imersão, o substrato apresenta grande quantidade de produtos de corrosão sobre sua superfície (Fig. 4 B), principalmente de óxidos/hidróxidos de ferro. Quando a amostra está revestida (Fig. 4C), observa-se alguns pontos de corrosão (pite), evidenciando o ataque do substrato pelo eletrólito (consequência da degradação do filme).

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFGD e à CAPES pela bolsa concedida.

Conclusões

Através dos estudos eletroquímicos foi possível avaliar a resistência do aço estanhado. As amostras com revestimento tiveram sua proteção prolongada, quando comparada ao substrato nu.

A adição de nanopartículas de sílica contribuiu para o aumento da resistência do revestimento, melhorando o seu efeito barreira e retardando a ação do processo de corrosão do substrato. Dentre as concentrações de nanopartículas avaliadas através das medidas de impedância eletroquímica, a amostra Si300 teve a resistência do revestimento e o efeito barreira aumentados, fornecendo ao aço estanhado maior proteção contra a corrosão.

Referências bibliográficas

- (1) REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. Ottawa: Wiley Interscience, 2000.
- (2) SCHWEITZER, P. A. **Encyclopedia of Corrosion Technology**. 2nd ed. Taylor & Francis Group, 2004.
- (3) SUZUKI, I. **Corrosion Resistant Coatings Technology**. New York: Marcel Dekker, 1989.
- (4) LEFEBVRE, Y.; PEZERAT, H. Reactive oxygen species produced from chromate pigments and ascorbate. **Environ Health Perspect**, v. Suppl. 3, n. 102, p. 243, 1994.
- (5) KLEIN, C. B.; FRENKEL, K.; COSTA, M. The role of oxidative processes in metal carcinogenesis. **Chemical Research in Toxicology**, v. 4, 1991. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/tx00024a001>>. Acesso em: 14/3/2016.
- (6) LEFEBVRE, Y.; PEZERAT, H. Production of activated species of oxygen during the chromate(VI)-ascorbate reaction: implication in carcinogenesis. **Chemical Research in Toxicology**, v. 5, n. 4, p. 461–463, 1992.
- (7) ZHENG, S.; LI, J. Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 174–187, 2010.
- (8) ZHELUDKEVICH, M. L.; SALVADO, I. M.; FERREIRA, M. G. S. Sol–gel coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 48, p. 5099–5111, 2005.

-
- (9) KUNST, S. R.; LUDWIG, G. A.; CARDOSO, H. R. P.; et al. Hybrid films with (trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM), poly (methyl methacrylate) PMMA and tetraethoxysilane (TEOS) applied on tinplate. **Materials Research**, v. 17 (Supl.1), p. 75–81, 2014.
 - (10) ÁLVAREZ, D.; COLLAZO, A.; PÉREZ, C. The use of sol–gel film as pre-treatment for tinplate used in the canning industry. **Progress in Organic Coatings**, Coatings Science International 2012, v. 76, n. 12, p. 1819–1826, 2013.
 - (11) MONTEMOR, M. F.; SNIHIROVA, D. V.; TARYBA, M. G.; et al. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 31–40, 2012.
 - (12) ÁLVAREZ, D.; COLLAZO, A.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. The anticorrosive properties of sol-gel films doped with hydrotalcite nanoparticles applied on tinplate. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, v. 131, p. 137–147, 2014.
 - (13) SUEGAMA, P. H.; DE MELO, H. G.; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 13, p. 2850–2858, 2008.
 - (14) SUEGAMA, P. H.; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behaviour. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, n. 2, p. 90–98, 2007.