
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Utilização de um processo sol-gel baseado no método de Pechini como pré-tratamento alternativo para aço carbono

Yuri H. P. Café^a; Emerson S. Ribeiro^b; Eliane D'Elia^b; Elber V. Bendinelli^c; Cristina C. Amorim^d; Alberto P. Ordine^e

Abstract

Phosphating is a pretreatment used, in general, for substrates with width less than 2 mm, despite the process generates harmful waste for environment and human health. In this respect, sol-gel method has been highlighted as an easy, low-cost and low-environmental impact process. Therefore, the current study shows the implementation of sol-gel process via Pechini method, from niobium and aluminum-containing reagents, for coating AISI 1005 mild steel samples as a substitute for phosphating. Afterwards, samples were covered by two 50 µm-width epoxy paint layers. Morphological characterization of the produced coatings was obtained by SEM and pointed the presence of cracks on the aluminum-containing layers. FTIR analyses on synthesized resins, after a 400 °C exposition in inert atmosphere, revealed their hybrid nature. By means of anticorrosive performance essays, the influence of deposited coatings was assessed. Results indicated that systems containing deposited coating showed anticorrosive performance comparable to phosphatized ones, due to the deposited layers morphology that have increased the contact surface substrate-painting, improving the adherence.

Keywords: sol-gel, niobium, aluminum, mild steel, pretreatment.

Resumo

A fosfatização é um pré-tratamento utilizado, geralmente, quando o substrato apresenta espessura inferior a 2 mm, apesar de tal processo gerar resíduos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Nesse contexto, o método sol-gel tem se destacado por ser um processo de fácil realização, de baixo custo e de baixo impacto ambiental. O presente trabalho avaliou a aplicação de um processo sol-gel via método de Pechini, a partir de precursores contendo nióbio e alumínio, para revestir corpos de prova de aço carbono AISI 1005, como substituto à fosfatização. Após a aplicação das resinas, as amostras foram recobertas com duas demãos de tinta epóxi branca de 50 µm de espessura. A caracterização morfológica dos revestimentos produzidos foi realizada por MEV, e indicou a presença de fissuras nas camadas contendo alumínio em sua composição. As análises de FTIR nas resinas sintetizadas, após a exposição a 400 °C em atmosfera inerte, confirmaram a natureza híbrida destes materiais. Os resultados dos ensaios de desempenho anticorrosivo mostraram que os sistemas contendo camadas depositadas apresentaram desempenho anticorrosivo comparável ao dos sistemas fosfatizados,

^a M.Sc., Químico

^b PhD, Químico - UFRJ

^c M. Sc., Engenheiro Químico – Eletrobras Cepel

^d M.Sc., Química Industrial – Eletrobras Cepel

^e D. Sc., Engenheiro Químico – Eletrobras Cepel

devido à morfologia das camadas e ao aumento da superfície de contato acarretando melhor aderência entre a tinta e o substrato.

Palavras-chave: sol-gel, óxido de nióbio, óxido de alumínio, aço carbono, pré-tratamento.

Introdução

Dentre as diversas formas existentes de proteção anticorrosiva, o recobrimento de superfícies metálicas por revestimentos orgânicos é uma das alternativas mais empregadas, devido ao seu baixo custo e facilidade de manutenção (1). Porém, para que as tintas apresentem um desempenho satisfatório, alguns requisitos devem ser cumpridos, como a existência de um perfil de rugosidade na superfície a ser revestida, a fim de haver aderência suficiente entre o substrato e a camada de tinta.

Em situações onde utilizam-se chapas metálicas de baixa espessura (menor que 2 mm) e o aspecto estético da superfície revestida é importante, realiza-se o pré-tratamento de fosfatização (1). Entretanto, tal pré-tratamento demanda grande quantidade de energia. Adicionalmente, seus rejeitos possuem grande teor de fósforo, e cromo hexavalente – íon com caráter carcinogênico e de grande toxicidade (2-4). Por isso, busca-se o desenvolvimento de alternativas *ecofriendly* de pré-tratamentos anticorrosivos (3).

O processo sol-gel se destaca neste contexto, pois demanda baixo custo, possibilita ao usuário um controle da estequiometria das reações e ainda permite a obtenção de materiais altamente uniformes (5). O método de Pechini se enquadra dentro das técnicas consideradas do tipo sol-gel (6) e apresenta como característica principal a quelação de íons metálicos por ácidos carboxílicos e a polimerização destes compostos de coordenação com um poli-álcool (6). A sua utilização se destaca por causa do uso de baixas temperaturas e da maior homogeneidade conferida ao material produzido (7).

Devido à escassez de pesquisas na literatura abordando revestimentos constituídos por óxido de nióbio (V) e óxido de alumínio, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho anticorrosivo do revestimento Nb_2O_5/Al_2O_3 , sintetizado pelo método sol-gel e depositado em aço carbono AISI 1005, como pré-tratamento alternativo ao processo de fosfatização convencional.

Metodologia

Síntese de Nb_2O_5/Al_2O_3 pelo Método de Pechini

Esta síntese foi baseada no método de Pechini (8-10), em que etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) foi aquecido em um béquer até 90,0 °C e misturado a uma solução aquosa contendo ácido cítrico ($C_6H_8O_7$). Após o sistema atingir 76,0 °C, oxalato amoniacal de nióbio ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_n$) foi solubilizado em água destilada e inserido ao meio reacional orgânico. O sistema permaneceu em aquecimento até a temperatura alcançar 108,0 °C. Ao final, apenas a agitação foi mantida, para que o material sintetizado atingisse a temperatura ambiente.

Separadamente, água destilada foi aquecida até 75,0 °C. Em seguida, ácido cítrico foi solubilizado. Assim que a temperatura do sistema se aproximou de 75,0 °C, foram adicionados 20,10 g de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e, após sua solubilização, foi inserido etilenoglicol ao meio reacional. O aquecimento da mistura monofásica foi mantido até aproximadamente 100,0 °C. Ambas as resinas sintetizadas foram misturadas entre si, de forma a produzirem sistemas contendo as percentagens mássicas teóricas descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições dos óxidos sintetizados e os volumes de resinas utilizados.

Composição	Volume de resina contendo nióbio (mL)	Volume de resina contendo alumínio (mL)	Volume total (mL)
100% Al_2O_3	0,0	58,0	58,0
50% Al_2O_3 / 50% Nb_2O_5	36,0	22,0	58,0
100% Nb_2O_5	58,0	0,0	58,0

Limpeza da superfície dos corpos de prova

As placas de aço carbono de dimensões 10 cm x 15 cm x 0,64 cm foram imersas em solução contendo HCl e hexametileno de tetramina, conforme a Norma ASTM G1 (11), entre 5 e 10 minutos, para remoção de contaminantes inorgânicos como carepa de laminação e impurezas. Após a decapagem, os corpos de prova foram lavados com água corrente, água destilada e acetona.

Recobrimento dos corpos de prova e posterior tratamento térmico

A mistura de resinas foi aplicada sobre a superfície dos corpos de prova por meio de trincha. O tratamento térmico subsequente consistiu de exposição a aproximadamente 400 °C por 30 minutos, em forno Jung N1100, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e sob atmosfera de gás argônio.

Fosfatização

Este processo foi incluído para fins de comparação de desempenho com os processos sol-gel. A fosfatização foi realizada nas instalações de uma empresa com experiência neste tipo de processo, que colaborou com o estudo, seguindo seu procedimento industrial padronizado para a fosfatização de peças metálicas.

Jateamento Abrasivo Seco

As chapas utilizadas apresentavam carepa de laminação intacta (grau “A” de intemperismo) e foram primeiramente desgorduradas com tolueno e jateadas até o grau de limpeza Sa 3, de acordo com Norma ISO 8501-1 (12). O perfil de rugosidade obtido variou de 30 a 50 μm .

Aplicação do Esquema de Pintura

Após a preparação da superfície, foram aplicadas duas demãos de tinta epóxi branca em todas as amostras, por meio de trincha, seguindo-se as recomendações do fabricante. A espessura seca total do esquema de pintura foi de, aproximadamente, 100 μm . Antes de iniciar os ensaios, os corpos de prova foram mantidos durante, pelo menos, 7 dias nas condições de 24 °C e 60 % de umidade relativa para garantir a cura completa dos revestimentos.

Identificação dos Corpos de Prova

As identificações das amostras, em função do tratamento de superfície, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição dos corpos de prova.

Substrato	Tratamento de Superfície		Identificação
Aço carbono (grau A)	Deposição de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Método de Pechini)	100% Nb_2O_5	NbPC
		50% Nb_2O_5 / 50% Al_2O_3	NbAIPC
		100% Al_2O_3	AIPC
	Fosfatização		AFY
	Jateamento abrasivo seco (grau Sa3)		ACY

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi aplicada na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , por meio do espectrômetro NICOLET Magna-IR 760. Alíquotas das resinas foram aquecidas a 400 °C por 30 minutos, em atmosfera de argônio. As pastilhas (2% m/m) foram preparadas com brometo de potássio (KBr). Todas as análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química Inorgânica (IQ/UFRJ).

Microscopia Eletrônica de Varredura Associada a Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS)

A morfologia e o aspecto dos óxidos formados foram investigados por meio do microscópio EVO40 (Zeiss®). O valor utilizado de tensão de aceleração dos elétrons foi igual a 20,00 kV e o ângulo de incidência do feixe em relação à superfície, igual a 35°.

Avaliação da Aderência do Revestimento Sob Exposição à Condensação de Umidade (100% UR, 40°C)

Este procedimento foi realizado em amostras pintadas com tinta epóxi, por meio do ensaio de aderência por tração, segundo a Norma ASTM D4541 (13). O equipamento utilizado foi o Positest® AT-A.

Em todos os ensaios realizados, foram feitas 3 (três) medições em cada amostra analisada, a fim de se obter o valor médio de tensão de ruptura e seus respectivos valores de desvio padrão e erro padrão.

Exposição em Câmara de Condensação de Umidade (100% UR, 40 °C)

Este ensaio foi executado em amostras revestidas com tinta epóxi, com base na Norma ASTM D4585 (14), nas condições de 40 °C e 100% de umidade relativa, em câmara de condensação de umidade. A duração total do ensaio foi de 2208 h.

Avaliação de empolamento (“Blistering”)

O empolamento foi avaliado com base na Norma ISO 4628 (15), nos corpos de prova ensaiados em câmara de condensação de umidade, após aproximadamente 1000 h de exposição. De acordo com a referida norma, esta avaliação foi realizada considerando-se o tamanho e a frequência das bolhas presentes no revestimento. Com relação à frequência, esta pode variar desde o grau 0 (zero), que indica a ausência de bolhas, até o grau 5 (cinco), que corresponde ao grau mais intenso. Quanto ao tamanho, este pode variar desde S2 (diâmetro menor) até S5 (diâmetro maior).

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

O monitoramento dos processos eletroquímicos de interface metal-revestimento-solução foi realizado por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Os corpos de prova foram submetidos a um ensaio de imersão em solução de cloreto de sódio 3,5 %, com pH=7, sob temperatura ambiente e umidade relativa do ar de 60%. As análises espectroscópicas foram realizadas em gaiola de Faraday.

Os corpos de prova pintados ficaram imersos por 25 dias, ao longo dos quais foi medida a impedância eletroquímica do sistema metal-tinta, após 24 e 600 horas. Neste caso, a área ensaiada das amostras foi de 11,34 cm². Os corpos de prova analisados constituíram o eletrodo de trabalho, barras de grafite foram utilizadas como contra-eletrodos, e o eletrodo de calomelano saturado como referência. O ensaio utilizou um multipotenciostato AUTOLAB® M101, onde foi aplicada uma perturbação de 30 mV de amplitude de perturbação, em torno do potencial de circuito aberto, com uma faixa de varredura de frequências de 40 kHz a 4 mHz.

As amostras contendo apenas os revestimentos produzidos pelo tratamento térmico das resinas (ou seja, amostras não recobertas com tinta), permaneceram imersas em solução de NaCl 3,5% por 90 minutos. A impedância do conjunto substrato-revestimento foi medida em uma área de 3,13 cm². Neste caso, a célula eletroquímica consistiu das amostras ensaiadas como eletrodo de trabalho, e um fio de platina como eletrodo auxiliar. O eletrodo de calomelano saturado também foi utilizado como referência. As condições de ensaio foram as mesmas descritas anteriormente.

Curvas de Polarização Anódica e Catódica

A polarização potenciodinâmica foi realizada em corpos de prova não revestidos por tintas, contendo apenas a camada resultante da deposição das resinas NbPC, AIPC e NbAIPC. O mesmo ensaio foi realizado com aço carbono apenas tratado por decapagem, sem revestimento, para fins de comparação. Cada corpo de prova foi imerso em solução de NaCl 3,5% por 60 minutos, e teve seu potencial de circuito aberto (E_{PCA}) registrado. Em seguida, foi feita uma varredura de potencial partindo do E_{PCA} até -0,3 V e do E_{PCA} até +0,3 V em relação ao E_{PCA} , numa taxa de 0,0001 V s⁻¹, por meio do multipotenciostato AUTOLAB® M101.

Resultados e discussão

Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro da amostra NbPC (Figura 1) apresenta uma banda em 3421 cm⁻¹, referente à deformação axial de ligações O-H presentes no material, originárias de moléculas de álcool remanescentes ou de água adsorvida no material, pelo manuseio do mesmo em atmosfera comum (16). Na região de 2924 cm⁻¹, há alguns picos que podem estar relacionados à deformação axial de grupos OH relacionados a ácidos carboxílicos (16). Em 1763 cm⁻¹ e 1695 cm⁻¹, há pequenos picos relacionados à deformação axial da ligação C=O (16). Entre 1437 cm⁻¹ e 1375 cm⁻¹, há picos relacionados à deformação angular da ligação OH, característico de alcoóis ou ácidos carboxílicos. A deformação axial assimétrica da ligação C-C-O existente em alcoóis foi detectada pela presença de alguns picos entre 1188 cm⁻¹ e 1503 cm⁻¹. Por fim, o pico em 602 cm⁻¹ estaria relacionado à vibração da ligação Nb-O ou ainda à banda característica de Nb₂O₅ amorfo, devido à sua proximidade com os valores descritos em (17).

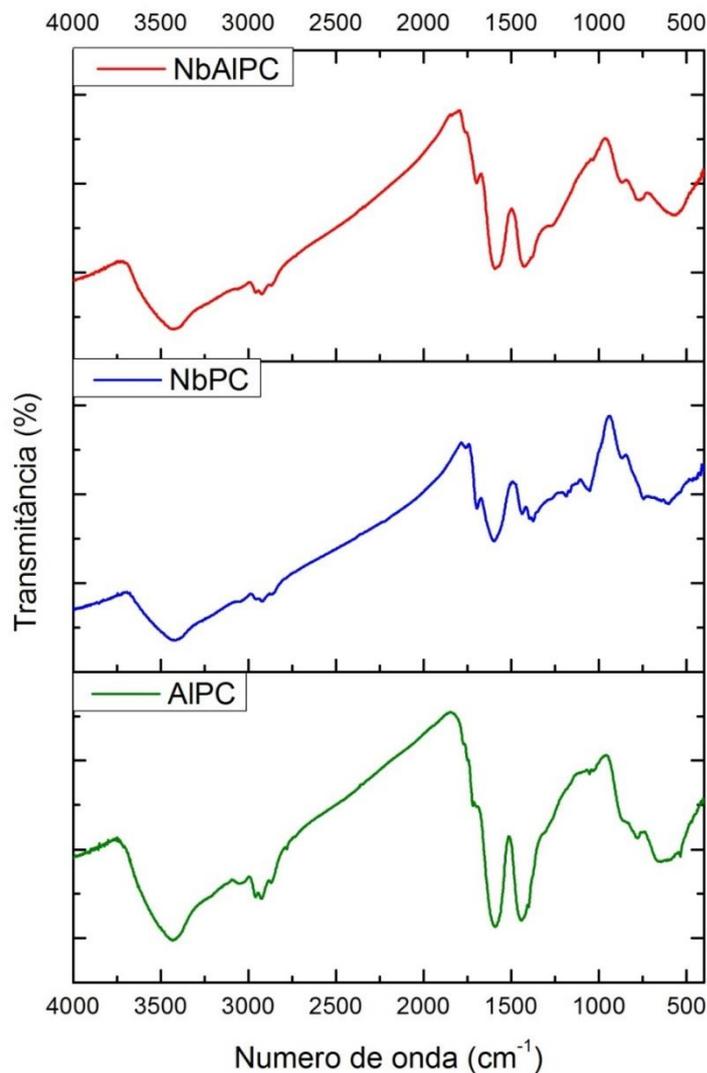


Figura 1 - Espectros de FTIR das amostras NbPC, AIPC e NbAIPC, após tratamento térmico a 400 °C, por 30 minutos.

O espectro de FTIR da amostra AIPC, após tratamento térmico a 400 °C em gás argônio, é semelhante ao espectro de NbPC. Em 3433 cm^{-1} , há uma banda referente à deformação axial de grupamento OH pertencente a alcoóis e/ou a água adsorvida no material (16). Entre 2961 cm^{-1} e 2872 cm^{-1} , são encontrados alguns picos, possivelmente relacionados à deformação axial de hidroxilas de ácidos carboxílicos (16). Em 1593 cm^{-1} , existe um sinal intenso, associado à deformação axial assimétrica de ânions carboxilatos (16). Este grupo funcional também se manifesta em 1401 cm^{-1} , indicando deformação axial simétrica. Juntamente com o pico intenso em 1442 cm^{-1} , estes sinais podem também se relacionar à deformação angular do grupamento OH de alcoóis primários (16). Em 1502 cm^{-1} , há um pico referente à deformação axial assimétrica da ligação C-C-O presente em alcoóis. Em 577 cm^{-1} , estaria relacionado à presença de espécies AlO_6 na amostra (18).

Com relação ao espectro referente à resina contendo nióbio e alumínio (NbAlPC), é possível identificar vários picos já presentes nos espectros anteriores. Em 3431 cm^{-1} , há uma banda referente à deformação axial de grupo OH pertencente a alcoóis e/ou a água adsorvida no material (16). Próximo a ela, entre 2886 cm^{-1} e 2957 cm^{-1} , há alguns picos possivelmente representantes de deformação axial de grupo OH, desta vez relacionado a ácidos carboxílicos (16).

O pico intenso em 1590 cm^{-1} refere-se à deformação axial assimétrica de ânions carboxilatos. Foi identificado um sinal, relacionado à deformação angular de grupo OH, referente a alcoóis ou ácidos carboxílicos em 1427 cm^{-1} (semelhantemente ao pico identificado na amostra NbPC). Por fim, em 560 cm^{-1} , há uma banda que pode ser relacionada à presença de grupos AlO_6 (18) e/ou vibrações de Nb-O (17).

Morfologias das resinas

A Figura 2 mostra o aspecto morfológico da camada constituída por Nb_2O_5 , após tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio durante 30 min. Em ampliação de 1000 vezes, a rugosidade da superfície pode ser melhor observada. Há poucas fissuras nesta camada de deposição, na região superior da imagem. Com relação à presença de nióbio ao longo da camada depositada, a análise de EDS indica que houve distribuição satisfatória deste elemento (Figura 3).

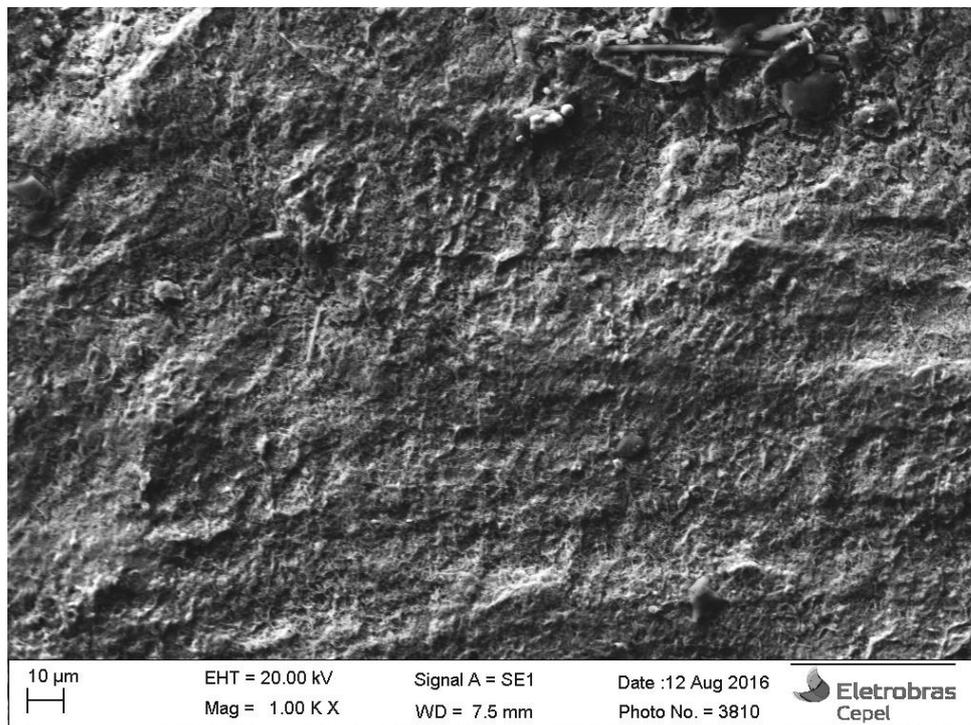


Figura 2 - Aspecto morfológico da camada de Nb_2O_5 , sob ampliação de 1000 vezes.

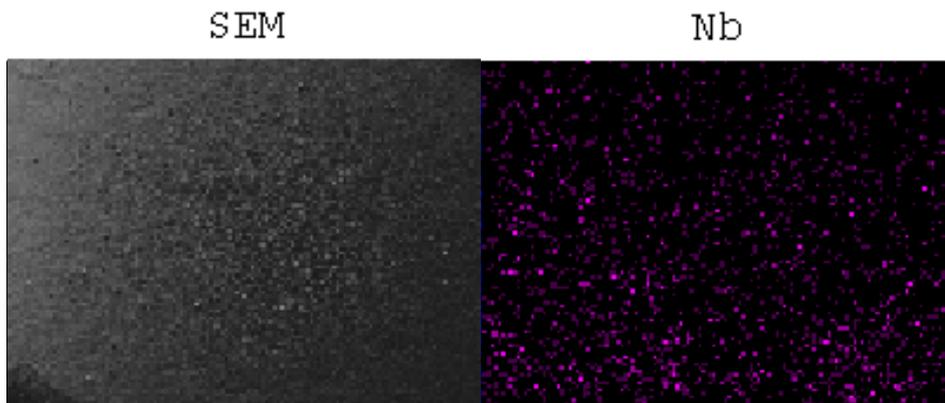


Figura 3 - Distribuição do elemento nióbio (obtido por MEV/EDS) em superfície da amostra revestida com Nb_2O_5 pelo método de Pechini, sob ampliação de 60 vezes.

A imagem de MEV da superfície do corpo de prova contendo Al_2O_3 (AIPC) com ampliação de 1000 vezes (Figura 4) mostra diversas fissuras na camada do revestimento depositado, diferindo bastante do observado na Figura 2. A princípio, tal observação contradiz com a distribuição de elemento registrada por EDS (Figura 5), devido à distribuição homogênea de alumínio ao longo da superfície analisada. Entretanto, deve-se considerar que possivelmente houve deposição de uma camada fina de óxidos de alumínio sob as fissuras observadas na Figura 4 – ou seja, a superfície presente entre as falhas não está, necessariamente, desprotegida.

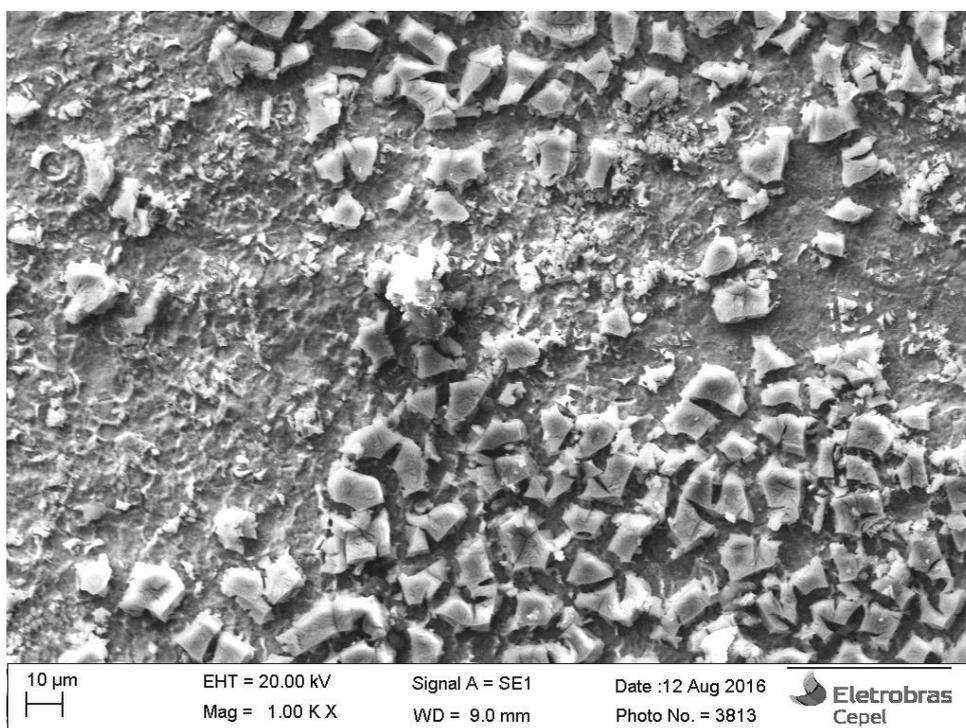


Figura 4 - Aspecto morfológico da camada de Al_2O_3 , sob ampliação de 1000 vezes.

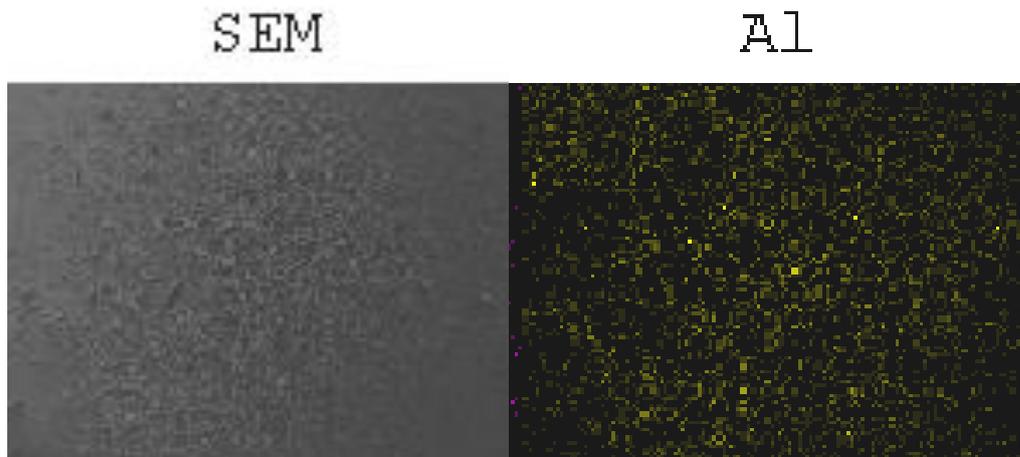


Figura 5 - Distribuição do elemento alumínio (obtido por MEV/EDS) em superfície da amostra revestida com Al_2O_3 pelo método de Pechini, sob ampliação de 60 vezes.

A análise de MEV/EDS realizada na amostra contendo revestimento de 50% Nb_2O_5 / 50% Al_2O_3 (Figura 6) apresentou um aspecto muito semelhante ao observado na Figura 4. Em ampliação de 1000 vezes, é possível ver diversas fissuras. Apesar de seu aspecto, não houve perda de aderência dos óxidos depositados durante a manipulação das amostras.

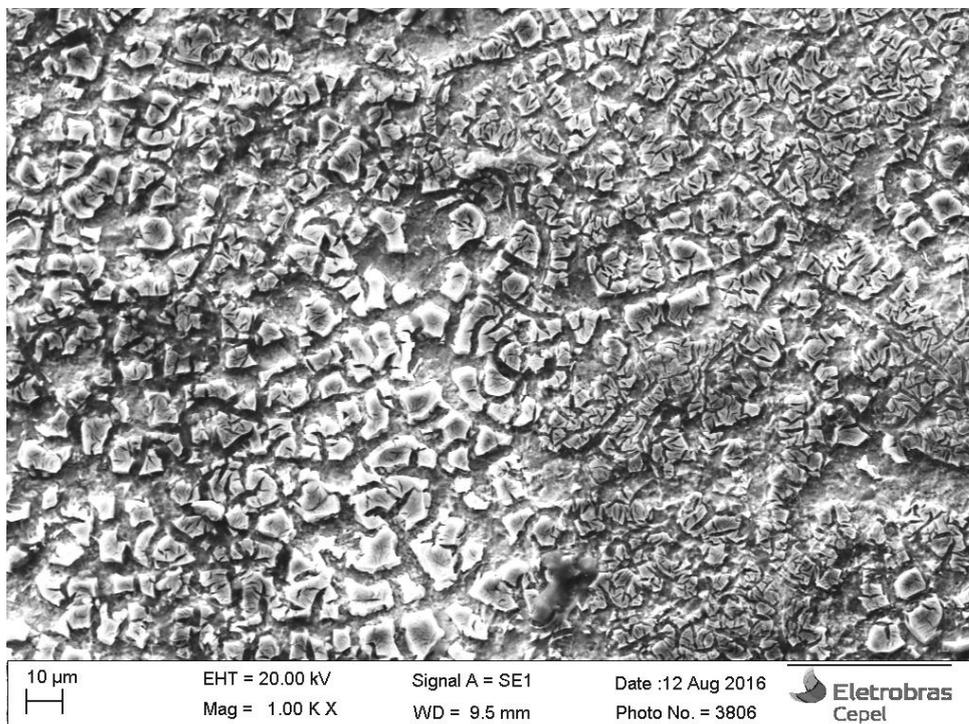


Figura 6 - Aspecto morfológico da camada de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, sob ampliação de 1000 vezes.

Comparando-se os resultados das morfologias dos três tipos de óxido, a presença da alumina pode gerar trincas no depósito, uma vez que o depósito de óxido de nióbio não apresentou este tipo de morfologia. Apesar do aspecto aparentemente heterogêneo, os metais estão distribuídos de forma homogênea pelas áreas analisadas. Tal fato foi evidenciado pela análise de distribuição dos elementos obtida por EDS, mostrada na Figura 7.

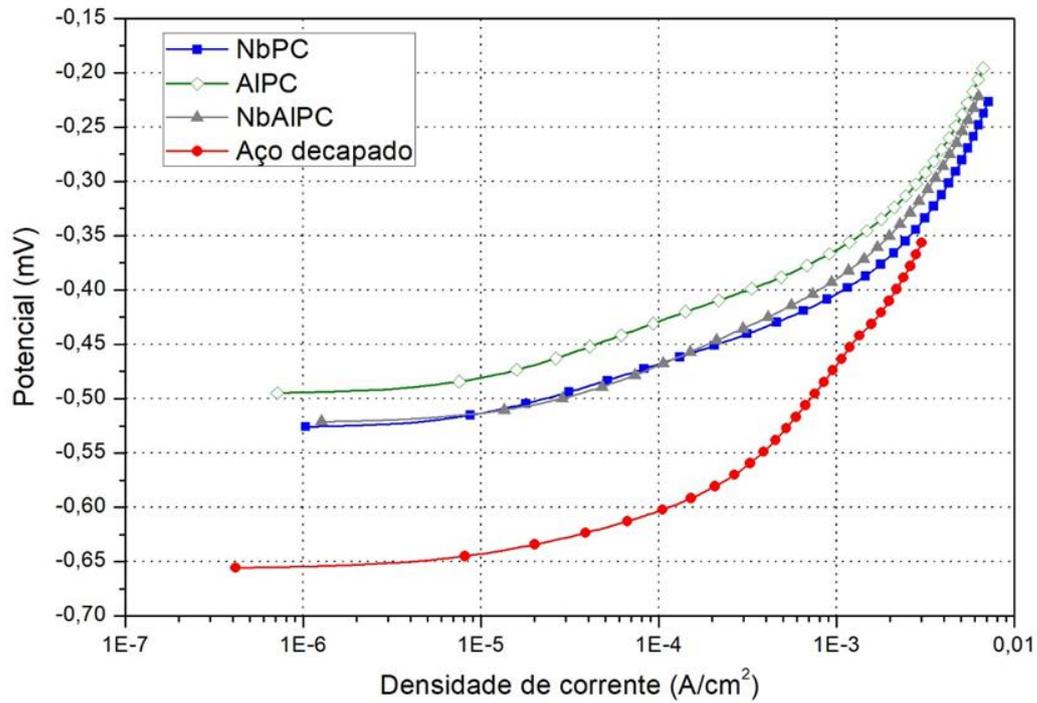
Ao longo do processo sol-gel, existe uma etapa de evaporação de solventes. Em contextos cujo objetivo é a formação de revestimento, tal fenômeno resulta em aumento de tensões na camada produzida, originando as fissuras (19). Tais falhas podem ser amenizadas ou evitadas quando se produz camadas com até $1\mu\text{m}$ de espessura (20). Há que se considerar, também, a dilatação e retração térmicas dos substratos metálicos durante o preparo dos revestimentos e a própria natureza dos reagentes utilizados.



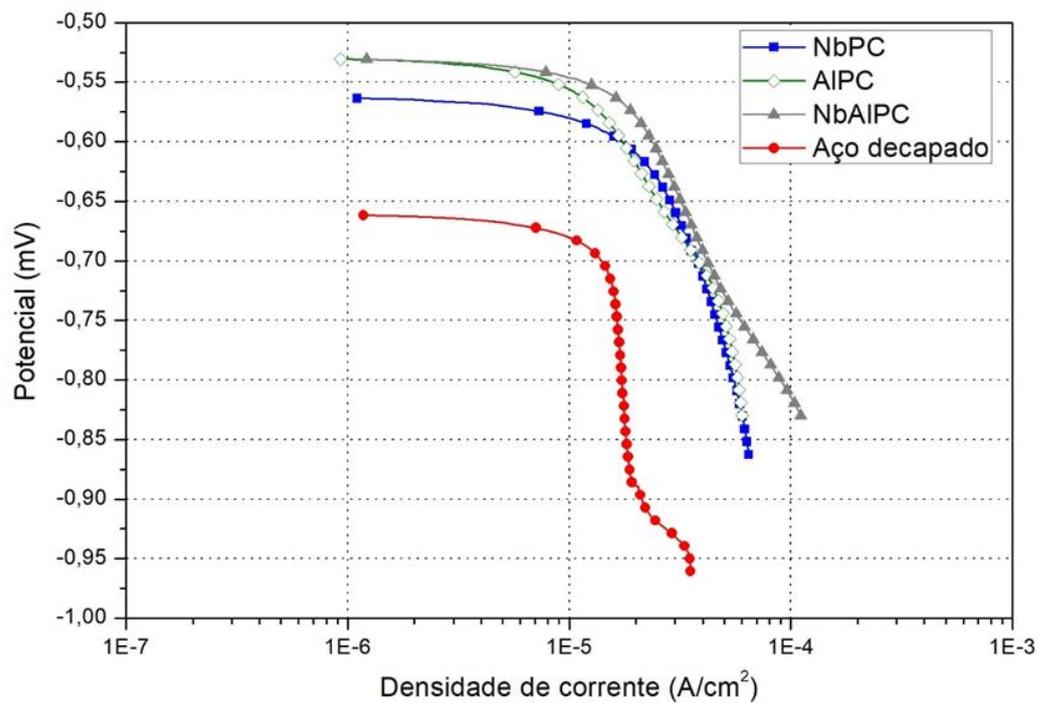
Figura 7 - Distribuição dos elementos alumínio e nióbio (obtido por MEV/EDS) em superfície da amostra revestida com $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ pelo método de Pechini, sob ampliação de 60 vezes.

Curvas de Polarização Anódica e Catódica

As Figuras 8a e 8b mostram as respostas das diferentes amostras durante a polarização anódica e catódica. As curvas anódicas e catódicas foram construídas separadamente para evitar a alcalinização da superfície pela polarização catódica e, posterior influência na polarização anódica.



(a)



(b)

Figura 8 – Curvas de polarização dos diferentes sistemas obtidos pelo método de Pechini e de aço carbono decapado, utilizado como referência. (a) Curvas anódicas; (b) curvas catódicas.

Os valores de PCA, em situações onde há o estabelecimento de equilíbrio no sistema, podem ser considerados como potenciais de corrosão (21). Todas as curvas de polarização foram realizadas após 60 minutos de acompanhamento do PCA. Portanto, os valores apresentados na Tabela 3 podem ser tomados como potenciais de corrosão dos corpos de prova.

Em todos os sistemas analisados (NbPC, AlPC e NbAlPC), os valores de PCA sofreram um deslocamento para potenciais mais positivos, em relação ao aço decapado – comportamento observado nas curvas de polarização anódica e catódica. Tais resultados mostram que as camadas depositadas provocaram um aumento no potencial de corrosão dos sistemas, conferindo maior proteção ao aço carbono utilizado como substrato.

As densidades de corrente das amostras NbPC, AlPC e NbAlPC, no ramo anódico, diminuíram em relação ao sistema de referência, sendo esta diminuição mais significativa para a amostra AlPC. É importante destacar que dentro da região de potencial estudada, para as amostras tratadas com os óxidos, não foi observada nenhuma região de passivação. Na parte catódica, é possível ver o deslocamento das curvas referentes às amostras NbPC, AlPC e NbAlPC para potenciais mais positivos com aumento da corrente limite da redução do oxigênio. Portanto, a ação inibidora dos diferentes óxidos sobre a superfície do aço carbono foi unicamente anódica. A determinação da densidade de corrente de corrosão pelo método da extrapolação das retas de Tafel não foi realizada visto que o processo catódico está sob controle difusional.

Vale lembrar que o objetivo principal deste estudo foi avaliar o desempenho destas camadas enquanto substitutos ao processo de fosfatização e quanto à aderência de revestimentos orgânicos às superfícies metálicas. O comportamento inibitório destas camadas de deposição seria apenas um estímulo adicional para sua utilização.

Impedância Eletroquímica dos sistemas constituídos por camadas de deposição, a partir do Método de Pechini

Inicialmente, este ensaio foi realizado em corpos de prova não recobertos com tinta. As amostras contendo somente aço carbono decapado também foram utilizadas, para fins de comparação. A Figura 9 mostra os gráficos de Nyquist referentes a estes sistemas, imersos em solução de NaCl 3,5% por 90 minutos.

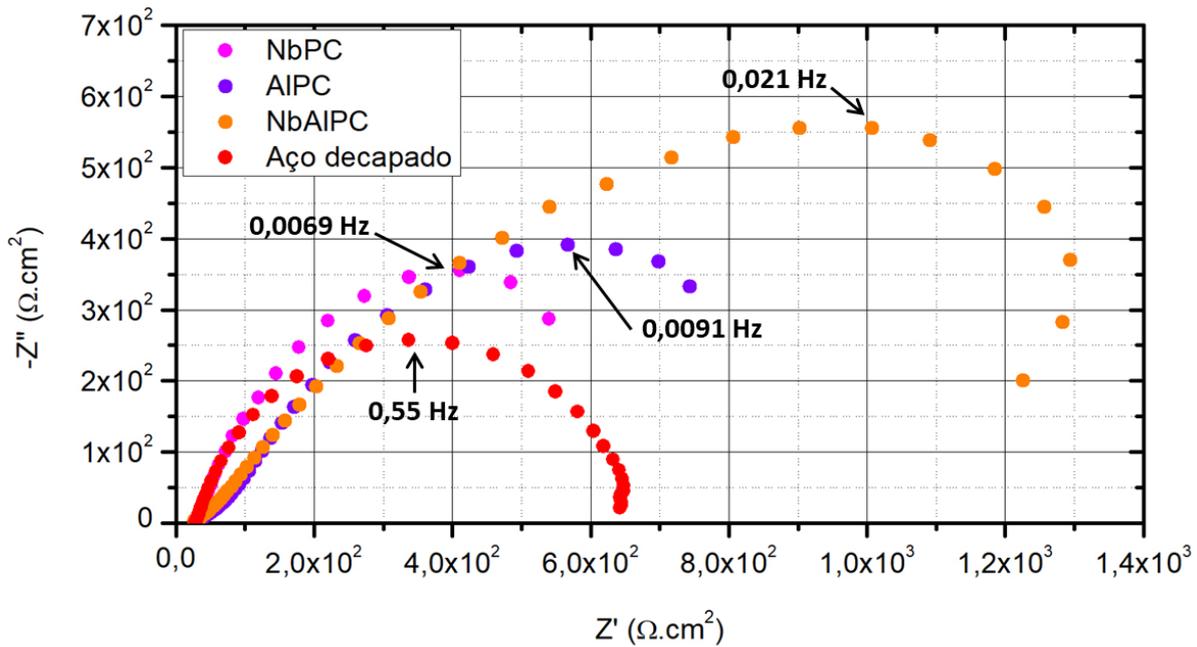


Figura 9 - Comparação entre gráficos de Nyquist dos sistemas NbPC, AIPC e NbAIPC, e aço carbono decapado, imersos em solução de NaCl 3,5 % por 90 minutos.

É possível notar que os valores de impedância de todos os corpos de prova estão na mesma ordem de grandeza. As diferenças observadas no tamanho e formato dos arcos, devem-se aos processos de interface, cuja investigação não foi o escopo deste trabalho. Considerando-se que o aumento de impedância pode estar associado à presença de uma barreira entre o metal e o meio, coerentemente, todas as camadas depositadas conferiram maior proteção ao substrato, em relação ao aço carbono decapado, o que corrobora os resultados das curvas de polarização anódica.

Avaliação da Aderência do Revestimento Sob Exposição à Condensação de Umidade (100% UR, 40°C)

As amostras, após pintura com tinta epóxi, foram submetidas a ensaios de aderência por resistência à tração antes dos ensaios de desempenho anticorrosivo, a fim de avaliar a aderência existente entre as películas de tinta e os substratos (Tabela 4).

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de aderência por tração, referentes às condições inicial e após aproximadamente 2000 horas no ensaio de exposição à condensação de umidade (100% UR, 40 °C).

Esquema de Pintura	Condição Inicial		Condição Final	
	ASTM D 4541 (MPa)	Natureza da Falha	ASTM D 4541 (MPa)	Natureza da Falha
NbPC	(23,0 ± 0,3)	A/B	(23,8 ± 4,4)	A/B
AIPC	(37,3 ± 3,1)	B	(32,9 ± 2,5)	B
NbAIPC	(38,4 ± 2,0)	B	(33,9 ± 0,9)	B
ACY	(37,0 ± 3,4)	B	(21,7 ± 0,8)	A/B
AFY	(40,5 ± 0,8)	B	(35,4 ± 5,7)	B

Os sistemas contendo alumínio (AIPC e NbAIPC) apresentaram falha coesiva B, antes (37,3 MPa e 38,4 MPa) e após a exposição (32,9 MPa e 33,9 MPa). O mesmo ocorreu com o sistema AFY, contendo aço fosfatizado (40,5 MPa e 35,4 MPa). Portanto, superfícies contendo estes sistemas estariam bem protegidas. Estes resultados são complementados pelos altos valores de tensão de ruptura, os quais corroboram a eficiência das camadas contendo alumínio (AIPC e NbAIPC) como possíveis substitutas à fosfatização, em termos de aderência.

Os sistemas NbPC e ACY, ao final do ensaio, apresentaram falha de natureza adesiva A/B, ou seja, perda de aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico, o que não é desejável. A proteção conferida pelo revestimento ficou comprometida, nestes casos. Estes resultados são coerentes com as mais baixas tensões de ruptura obtidas.

Em relação aos sistemas AIPC e NbAIPC, considera-se que sua morfologia e a presença de espécies químicas orgânicas na composição das camadas depositadas devem ser responsáveis pelas elevadas tensões de ruptura e natureza de falha B. Apenas a aderência mecânica não seria suficiente para justificar este resultado de aderência entre seus substratos e as películas de tinta, após 2000 h de exposição a um ambiente agressivo. Portanto, as espécies orgânicas ainda presentes na camada de pré-tratamento poderiam estar interagindo com grupos funcionais da camada de tinta, o que aumentaria a interação metal-película.

Avaliação de empolamento (“Blistering”)

A Tabela 5 mostra o comportamento dos sistemas após, aproximadamente, 1000 h de exposição à condensação de umidade, com base no grau de empolamento apresentado durante o período de ensaio.

Tabela 5. Resultados de empolamento após, aproximadamente, 1000 h de exposição em câmara de condensação de umidade (100% de UR, 40 °C).

Identificação	Classificação de Empolamento
ACY	Sem alteração
NbPC	Sem alteração
AIPC	Sem alteração
NbAIPC	Sem alteração
AFY	Sem alteração

O ensaio em câmara de condensação de umidade é caracterizado por ser de alta agressividade, devido à condensação de água na superfície do revestimento e, conseqüente, permeação desta através da película de tinta, ocasionando posteriormente a corrosão na interface metal-revestimento. Portanto, quanto menos permeável for o sistema que estiver revestindo o substrato metálico, mais tempo levará para que as moléculas de água atinjam o metal e seja iniciada a corrosão.

Os sistemas de referência utilizados (ACY e AFY) não apresentaram empolamento classificável, como era de se esperar. Camadas de tinta localizadas em superfícies fosfatizadas ou tratadas por jateamento abrasivo grau Sa3 possuem intensa ancoragem, devido ao aumento de área superficial em contato com o revestimento orgânico. Tal característica dificulta a permeação de água e, assim, o contato desta com o metal. Os demais sistemas estudados (NbPC, AIPC e NbAIPC), da mesma forma, não apresentaram empolamento classificável, indicando que o sistema camada de deposição-película de tinta foi suficiente para dificultar o alcance de moléculas de água até o aço carbono.

Apesar destes resultados, vale ressaltar que a ausência de empolamento, por si só, não significa proteção adequada ao substrato. É possível um sistema não apresentar bolhas e sua camada de tinta ser pouco aderente ao metal, devido à ocorrência de processos corrosivos na interface metal-revestimento. Todavia, conforme mostrado na Tabela 4, foram obtidos altos valores de tensão de ruptura e tipos de falhas satisfatórias nos sistemas AIPC e NbAIPC. Nestes casos, os resultados de empolamento comprovam a eficácia em utilizar o método de Pechini e precursores de alumínio para o recobrimento de aço carbono, em substituição à fosfatização.

Avaliação por imersão em solução de NaCl 3,5%, de sistemas convencionais e esquemas de pintura contendo a deposição de camadas via Método de Pechini

Comparando-se os sistemas de referência aço carbono jateado (ACY) e aço carbono fosfatizado (AFY) com os substratos revestidos por óxidos sintetizados pelo método de Pechini (NbPC, AIPC e NbAIPC), todos revestidos com tinta epóxi, é claramente perceptível a diferença da permeação da solução através da película de tinta, após 24 h de imersão em solução de NaCl 3,5%.

Para minimizar o efeito da espessura da película de tinta, todos os corpos de prova foram revestidos com a mesma espessura média de tinta. Na Figura 10 pode-se observar que o arco de impedância do aço carbono fosfatizado (AFY) apresentou o maior valor em baixa frequência, indicando alto valor de resistência em comparação aos outros tratamentos. Neste caso, é possível afirmar que o pré-tratamento da superfície não favoreceu a permeação de água através da película de tinta. Se isso tivesse ocorrido, o valor de impedância cairia drasticamente em relação ao ACY. Os três tipos de revestimentos sol-gel aplicados (NbPC, AIPC e NbAIPC) apresentaram desempenho semelhante. Eles também não favoreceram a permeação de água através do revestimento. Este fato é de grande importância, pois os pré-tratamentos estudados demonstram não causar falhas precoces ao revestimento anticorrosivo, além de melhorar a sua aderência ao substrato metálico.

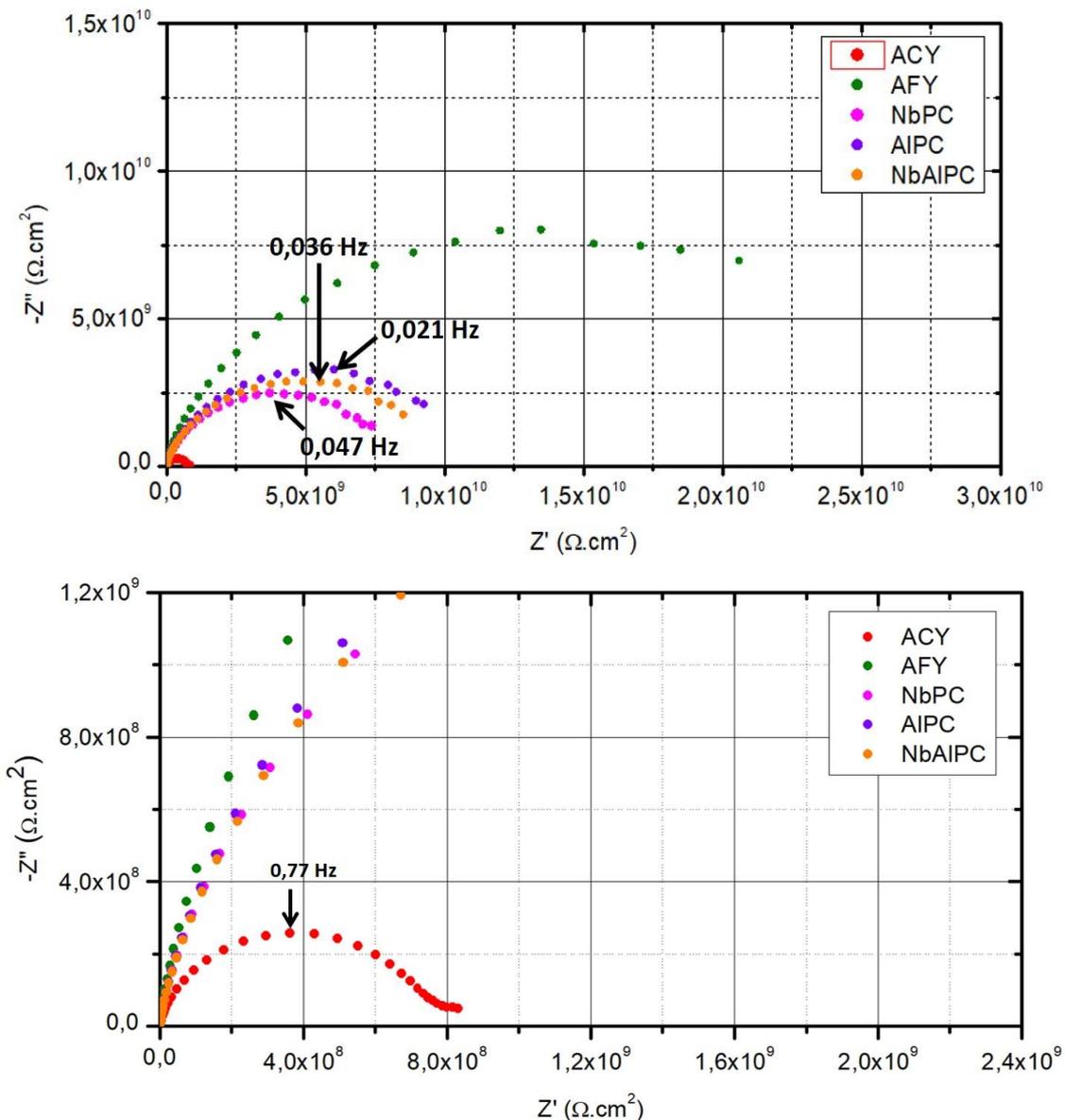


Figura 10 - Gráfico comparativo de diferentes sistemas, contendo aço carbono como substrato e revestidos por tinta epóxi, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 11 apresenta os diagramas de Nyquist dos sistemas AFY, NbPC, AIPC e NbAIPC, após cerca de 600 horas (25 dias) de imersão em solução de NaCl 3,5%. As amostras AFY, NbPC, AIPC e NbAIPC pouco diminuíram seus valores de resistência. Os arcos também não sofreram mudança de formato. Estes fatos confirmam que os revestimentos sol-gel de nióbio e alumínio são compatíveis com a tinta epóxi e mesmo após 600 h de ensaio o revestimento continua com suas propriedades de barreira intacta. Como a principal função dos revestimentos estudados é melhorar a aderência da tinta epóxi sem prejudicar o desempenho anticorrosivo, este resultado é de grande importância.

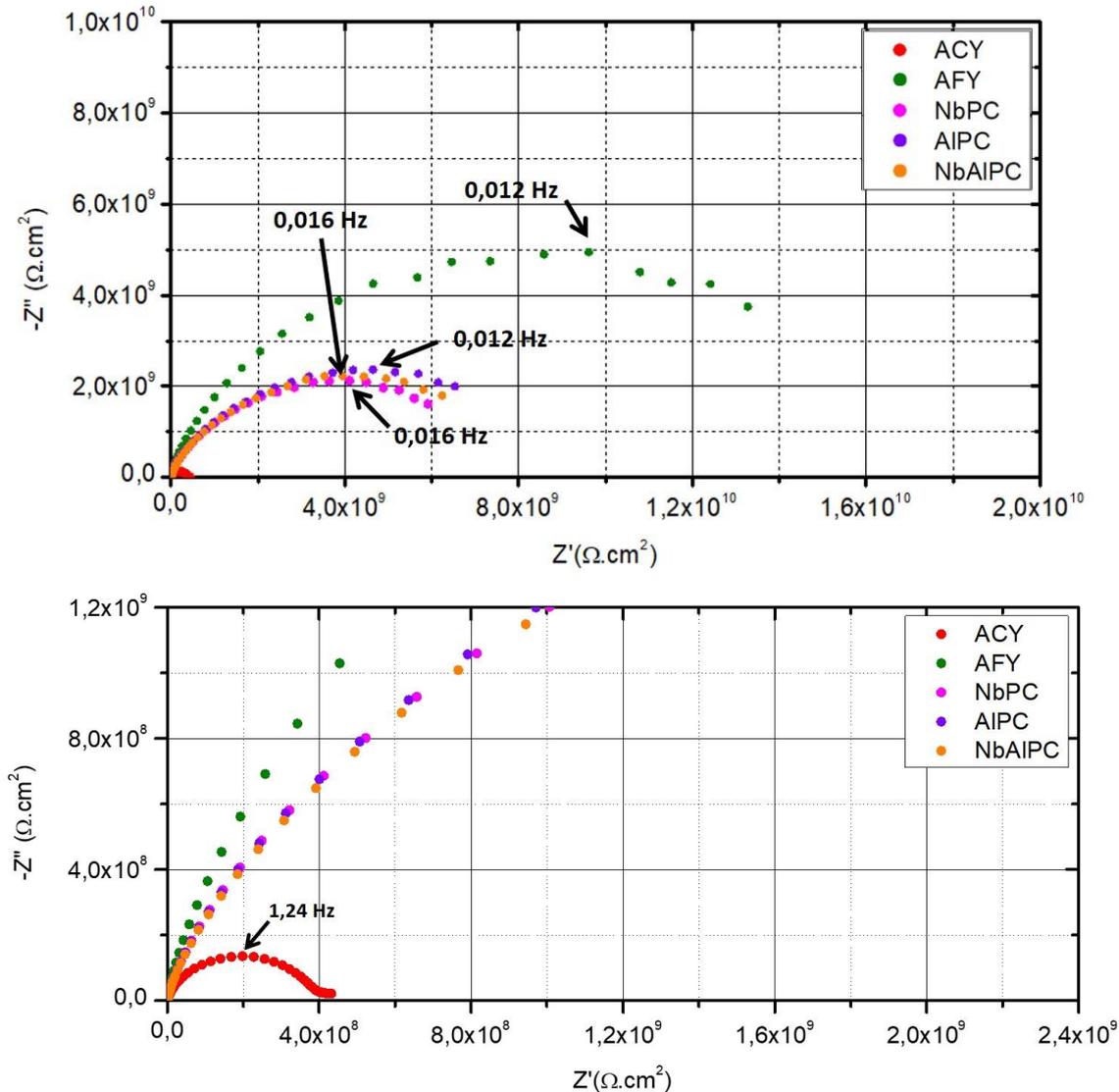


Figura 11 - Gráfico comparativo de diferentes sistemas, contendo aço carbono como substrato e revestidos por tinta epóxi, após 600 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%.

Conclusões

Diante dos resultados apresentados, é possível concluir que:

- O revestimento de aço carbono, a partir de resinas produzidas pelo método de Pechini, continha óxidos de nióbio e/ou alumínio juntamente com resíduos orgânicos advindos dos reagentes iniciais. A aplicação por meio de trincha ressaltou a praticidade da metodologia descrita e a possibilidade de execução em estruturas maiores.
- Corpos de prova não recobertos por tinta, mas revestidos pelos óxidos mistos, apresentaram deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, indicando um aumento da proteção do substrato, em comparação com o sistema de referência.
- O sistema AIPC foi o que produziu o maior deslocamento de potencial para valores mais positivos, apresentando a maior diminuição das densidades de corrente no ramo anódico em relação ao sistema de referência.
- Sistemas pintados contendo depósitos híbridos, formados por óxidos de nióbio e/ou alumínio e componentes orgânicos não totalmente degradados pelo tratamento térmico, apresentaram desempenho comparável aos sistemas fosfatizados, quando expostos à 100 % UR e 40 °C, ou imersos em solução aquosa de NaCl 3,5 %. Este comportamento ocorreu devido à atuação conjunta de:
 - Aderência mecânica, proporcionada pelo aumento da superfície de contato da tinta com o revestimento de óxidos mistos;
 - Aderência polar, resultante da interação entre os grupos polares da tinta epóxi com os óxidos depositados e os resíduos orgânicos presentes na superfície.
- Dentre os sistemas contendo revestimentos produzidos pelo método de Pechini, o NbPC apresentou os resultados menos satisfatórios, em geral. Assim, sugere-se que a presença de precursores de alumínio seja de grande importância para a eficiência dos esquemas de pintura AIPC e NbAIPC.

Referências bibliográficas

- (1) GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª Edição, LTC. Rio de Janeiro, Brasil. 2014.
- (2) ABRASHOV, A.A.; GRIGORYAN, N.S.; VAGRAMYAN, T.S.; MESHLAKIN, V.P.; KOTEL'NIKOVA, A.V.; GRIBANOVA, A.A. Protective adhesive zirconium oxide coatings. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, edição 7, v.52, p.1170-1174, 2016.
- (3) LIU, Y.H.; JIN, X.H.; HU, J.M. Electrodeposited silica films post-treated with organosilane coupling agent as the pretreatment layers of organic coating system. **Corrosion Science**, v. 106, p.127-136, 2016.
- (4) RAMANATHAN, E.; BALASUBRAMANIAN, S. Synthesis and characterization of

hexafluorozirconic acid powder and its application in nanoceramic coating. **Surface & Coatings Technology**, v.304, p.228-236, 2016.

- (5) TANG, Z. H.; XIONG, Y.; XU, D. L.; TANG, M. H.; WANG, Z. P.; XIAO, Y. G.; ZENG, B. W.; GU, X. C.; LI, J. C.; WANG, L. H. Resistive Switching Properties of Sol-Gel-Derived V-Doped SrTiO₃ Thin Films. **Journal of Electronic Materials**, vol. 42, n. 8, p.2510-2515, 2013.
- (6) GRAÇA, M. P. F.; MEIRELES, A.; NICO, A.; VALENTE, M. A. Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel – Structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p.177-182, 2013.
- (7) VAEZ, S.H.; RAZAVI, R.S.; LOGHMAN-ESTARKI, M.R.; ALHAJI, A.; GHORBANI, S.; MISHRA, A.K. Development of Magnesia-Yttria nanocomposite powder by new non-alkoxide sol-gel method. **Ceramics International**, v.43, p.1217-1226, 2017.
- (8) ROSARIO, A.V.; PEREIRA, E.C. Influence of the cristanillity on the Li⁺ intercalation process in Nb₂O₅ films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, p. 665-673, 2005.
- (9) COSTA, M.; LIRA, H.; RIBEIRO, P.; FREITAS, N. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini. **Revista Matéria**, v.19, p. 171-182, 2014.
- (10) LISBÔA, A.J.T.; VASCONCELOS, N.S.L.S.; RANGEL, J.H.G.; OLIVEIRA, M.M.O.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; VASCONCELOS, J.S. Study of the thermal resistance of alpha-phase aluminum oxide (α -Al₂O₃) films deposited on the paper substrate. **Ceramics International**, v.40, p. 9509-9516, 2014.
- (11) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1**: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- (12) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 8501-1**: Preparation of steel substrates before application of paints and related products – Visual assessment of surface cleanliness – Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings.
- (13) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4541**: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.
- (14) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4585**: Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Controlled Condensation.
- (15) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4628**: Paints and Varnishes – Evaluation of Degradation of Coatings – Designation of Quantity and Size of Defects, and of Intensity of Uniform Changes in Appearance.
- (16) SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª edição. Editora LTC, 1998.
- (17) RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIC, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Material Letters**, v.58, p. 2658-2663, 2004.

- (18) IVANOVA, T.; HARIZANOVA, A.; KOUTZAROVA, T.; VERTRUYEN, B. Optical characterization of ZnO:Al thin films. **Superlattices and Microstructures**, v.85, p. 101-111, 2015.
- (19) BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. [S.l.]: Academic Press, Inc., 1990.
- (20) WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, 2009. 327-338.
- (21) AGOSTINHO, S. M. L. e BARBOSA, L. G. N. O que se aprende a partir de medidas de potencial de circuito aberto? **Corrosão & Proteção – Ciência e Tecnologia em Corrosão**, n. 35, p. 30-33, 2010.