



## **Estudo da adição de polietilenoglicol em ácido hexafluorzircônio na formação da camada nanocerâmica**

**Santos, F. S.<sup>1</sup>, Zoppas-Ferreira, J.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Ufrgs/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (fabio.ss.86@hotmail.com)

<sup>2</sup> Ufrgs/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (jane.zoppas@ufrgs.br)

### **Resumo**

Os pré-tratamentos mais usados para prolongar a vida útil de metais e melhorar a adesão com tintas ainda são a fosfatização e a cromatização. Ambas fornecem uma ótima barreira protetora ao substrato metálico, porém são prejudiciais do ponto de vista ambiental, já que uma produz a chamada lama de fosfatização e a outra contém produtos de alta periculosidade para a saúde humana. Nos últimos anos novos estudos foram feitos para obter produtos mais amigáveis para a natureza, e as camadas de conversão à base de ácido hexafluorzircônio, que formam a chamada camada nanocerâmica, se mostraram capazes de fornecer uma boa barreira protetora ao metal. A camada nanocerâmica consiste em uma fina camada de óxido de zircônio que se deposita sobre a superfície do substrato, neste caso o aço. O uso desta tecnologia na indústria é cada vez mais habitual e em função disso é necessário estudar novos meios de melhorar seu desempenho. A adição do plastificante polietilenoglicol na solução de ácido foi estudada e foi possível perceber qualidades em função da presença do polímero que torna seu uso promissor.

Palavras-chave: Camadas de conversão. Revestimento nanocerâmico. Polietilenoglicol.

Área Temática: Tecnologias limpas. Tecnologias ambientais.

## **Study of polyethyleneglycol addition in hexafluorizirconic acid in the formation of nanoceramic layer**

### **Abstract**

*The pre- treatments more used to extend the life of metals and improve the adhesion with paint are still the phosphate coating and chromate. Both provide a great protective barrier to the metal substrate, but are harmful from an environmental point of view, as one produces the so-called phosphating mud and the other contains highly dangerous product for human health. In recent years new studies were made to obtain products more friendly to nature, and the conversion layers based on hexafluorizirconic acid, forming the so-called nanoceramic layer, have been shown to provide a good protective barrier metal. The nanoceramic layer consists of a thin layer of zirconium oxide is deposited on the substrate surface , in this case steel. The use of this technology in the industry is increasingly common and a function that is necessary to study new ways to improve their performance. The addition of polyethyleneglycol plasticizer in the acid solution was studied and it was possible to realize qualities due to the presence of the polymer which makes its use promising.*

*Key words: Conversion layers. Nanoceramic layer. Polyethyleneglycol.*

*Theme Area: Clean technologies. Environmental technologies.*



## 1 Introdução

O principal motivo para o estudo de pré-tratamento de superfícies metálicas é inibir o processo de corrosão. De acordo com Gentil (2005) o processo corrosivo é influenciado por fatores que estão intimamente relacionados com a composição do metal ou liga e a diversidade de condições que o ambiente pode apresentar, como: temperatura, concentração de agentes corrosivos, pressão e esforços mecânicos.

A eficiência dos revestimentos orgânicos (tintas, vernizes e alguns polímeros oxidáveis), em geral, está associada à aplicação do pré-tratamento, o qual altera a superfície do substrato metálico, adequando-o ao tratamento final. Dentre os tratamentos mais utilizados estão os processos à base de fosfato, resultando em uma excelente interface metal-tinta. O desenvolvimento da indústria, principalmente a automobilística e de eletrodomésticos, iniciou a criação de processos mais amigáveis ambientalmente, já que a geração de lama na reação de fosfatização não pode ser evitada, levando ao desenvolvimento de processos com resíduos de fácil tratamento e reuso. Além disso, a alta concentração de fosfatos nos efluentes pode causar a eutrofização das águas (MORAES et al, 2013).

Um destes novos processos foi desenvolvido a partir de compostos químicos à base de hexafluorozirconato. Conforme descreve Lunder (2004) e Andreatta (2007), a camada do pré-revestimento é obtida a partir da reação de conversão na superfície do substrato metálico precipitando um filme fino composto de óxido de zircônio, em escala nanométrica.

Atualmente busca-se melhorar o desempenho dos revestimentos nanocerâmicos pela variação em parâmetros tais como pH e concentração, bem como pela inserção de novos componentes na solução, como por exemplo a adição de um polímero plastificante. Estudos já foram realizados visando o uso do polietilenoglicol como aditivo em soluções formadoras de camada protetora. Para a solução de TEOS (tetraetilortossilicato) foi analisada a interferência causada pela adição de um determinado tipo de polietilenoglicol na formação da camada de silano, onde o acréscimo na viscosidade da solução resultou em uma camada mais uniforme e resistente aos efeitos da corrosão, podendo ser comparado ao comportamento de um aço inoxidável (CERTHOUX et al, 2012).

No presente trabalho, para tentar verificar se ocorrem melhorias na qualidade de barreira a corrosão foram feitos diversos ensaios com corpos de prova de aço SAE 1006, onde estes corpos foram imersos na solução de ácido hexafluorozircônio sem ou com adição do plastificante polietilenoglicol em pH e concentrações definidas. Os ensaios realizados foram de corrosão acelerada em névoa salina, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de potencial de circuito aberto (OCP).

## 2 Metodologia

O plastificante adicionado a solução de conversão foi o polietilenoglicol PEG 6000, onde este número refere-se a massa molar média do polímero. As concentrações de PEG foram de 5 e 10 g/L. Todas as soluções de pré-tratamento usadas no presente trabalho foram preparadas e alcalinizadas em pH 4,0. Foram usadas chapas de aço SAE 1006 de dimensões (100x50x1) mm que foram tratadas da seguinte forma:

- Lavagem com desengraxante alcalino numa temperatura entre 80 e 90°C por 10 minutos, seguido de lavagem com jatos de água deionizada;
- Imersão em solução de conversão, contendo ou não a adição de polietilenoglicol, pelo método *dip coating* por 120 segundos, a temperatura ambiente;
- Secagem em estufa por 2 minutos numa temperatura de 140°C;
- Pintura dos corpos de prova para os ensaios acelerados em névoa salina;



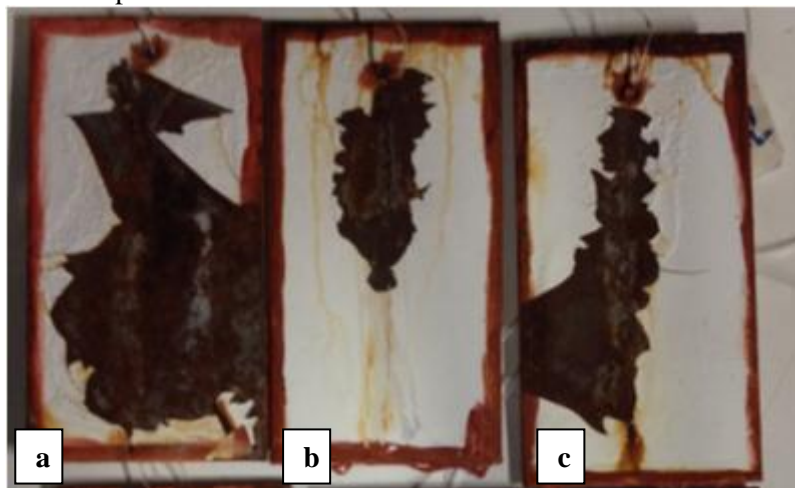
As amostras foram ensaiadas em Câmara de Névoa Salina, segundo Norma ASTM B-117, por 168 horas. A medida do grau de migração subcutânea foi realizado a partir de um corte na peça pintada, no caso uma tinta cor branca de resina nitrocelulósica, sendo o ensaio feito conforme orienta a norma NBR 8754.

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado o potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula eletroquímica com um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), um eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho que era a chapa de aço revestida. O momento inicial do ensaio é a partir do instante que a amostra, sem pintura, entra em contato com uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 M dando início ao processo de ataque corrosivo na peça, sendo que essa área de contato possui 1 cm de diâmetro. Dessa forma eram verificados o potencial de circuito aberto e os diagramas de impedância, via Nyquist e Bode, para diferentes de tempo de contato com a solução de ataque ao substrato metálico.

### 3 Resultados

Na análise de migração subcutânea, o valor médio em milímetros (mm) indica o quanto a corrosão se infiltrou nas amostras pintadas após exposição na Câmara de Névoa Salina. A partir das imagens da figura 1 é possível observar que a amostra contendo plastificante PEG 6000 apresenta o menor destacamento da camada de tinta. Portanto, é possível afirmar que O PEG adicionado ao revestimento nanocerâmico auxiliou na aderência da tinta.

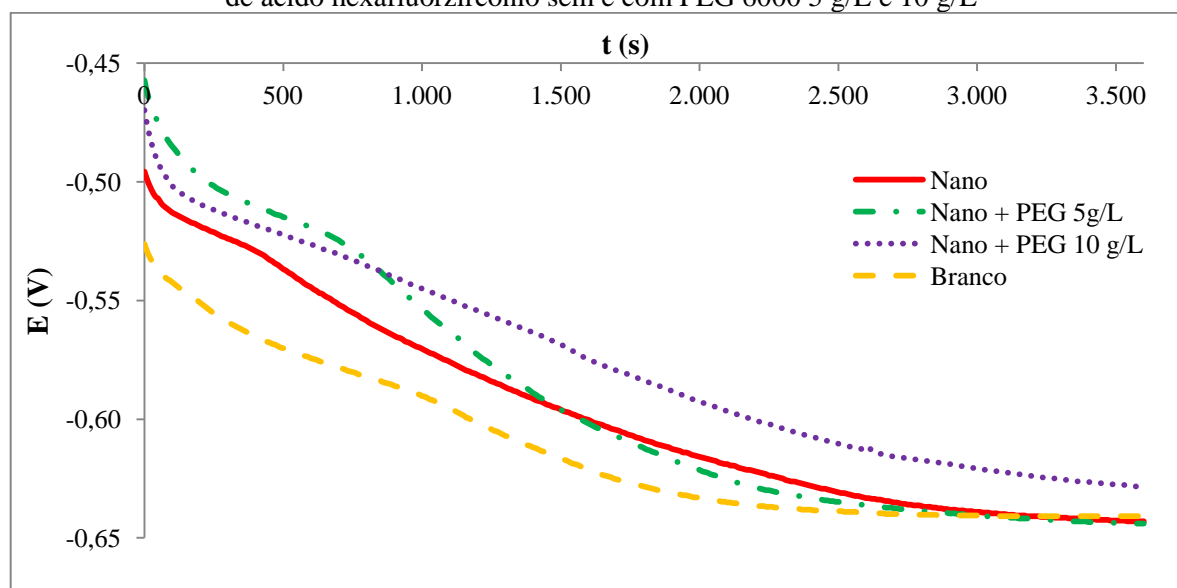
Figura 1 – Corpos de prova após análise de migração subcutânea: a) amostras sem pré-tratamento; b) amostras pré-tratadas com ácido hexafluorzircônio com adição de PEG; c) amostras pré-tratadas com ácido hexafluorzircônio



A variação do potencial de circuito aberto (OCP), a fim de avaliar a qualidade de barreira de cada amostra, sem e com adição de PEG 6000 nas concentrações de 5 e 10 g/L está apresentado na figura 2 a seguir. O OCP foi registrado para um tempo de 3600 segundos com medições a cada 10 segundos, estando todas soluções de pré-tratamento alcalinizadas em pH 4,0. A notação adotada “Nano” refere-se à camada nanocerâmica formada podendo ter ou não o plastificante adicionado, e a notação “Branco” é uma amostra sem qualquer pré-tratamento.



Figura 2 – Gráfico do OCP para as amostras sem pré-tratamento (branco) e pré-tratadas com a solução de ácido hexafluorzircônio sem e com PEG 6000 5 g/L e 10 g/L



É possível perceber que a adição de polietilenoglicol tornou o potencial mais nobre quando comparado a amostra sem a adição do plastificante, sendo que para a amostra branco o potencial é o mais ativo entre todos e alcança um platô, ou em outras palavras um valor de potencial constante em um tempo menor devido a oxidação no substrato, o que era esperado já que não há pré-tratamento, deixando o aço completamente desprotegido contra a ação corrosiva.

A partir do momento que o ensaio começa e o corpo de prova entra em contato com a solução de NaCl 0,1 M as amostras com inserção de PEG 6000 apresentam um platô bem visível nos primeiros 500 segundos, o que pode ser associado ao processo barreira ou a formação de uma camada de óxido e uma posterior perda desta camada quando o potencial volta a cair. Na amostra sem adição do polímero este platô é mais discreto e o potencial cai mais rapidamente. Ao término de uma hora de ensaio o potencial para a amostra branco, e as amostras com a camada nanocerâmica sem e com PEG 5g/L se encontram num mesmo valor, o que pode ser explicado com uma perda total da camada protetora, enquanto que na concentração mais alta (10 g/L) o gráfico leva a crer que ainda existe proteção ao substrato visto que o potencial ainda decai. Esse resultado indica que esta concentração de PEG oferece proteção para o aço por mais tempo do que a camada nanocerâmica sem adição do plastificante normalmente ofereceria.

Trabalhos na literatura concordam que a camada nanocerâmica, por ser um revestimento de espessura muito baixa, podem existir regiões no substrato onde o revestimento não se forma. Isso deve ser sanado com uma boa sistemática no procedimento de deposição e a adição de um plastificante pode ter sido de grande valia para suprir esse defeito existente na camada nanocerâmica.

As figuras 3, 4 e 5 comparam amostras sem e com diferentes concentrações de PEG 6000 adicionado a solução de ácido hexafluorzircônio, e a amostra branco para os ensaios de impedância eletroquímica (EIE).



Figura 3 – Diagrama de: a) Nyquist; b,c) Bode para 1 hora de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 (2,5 g/L e 5,0 g/L)

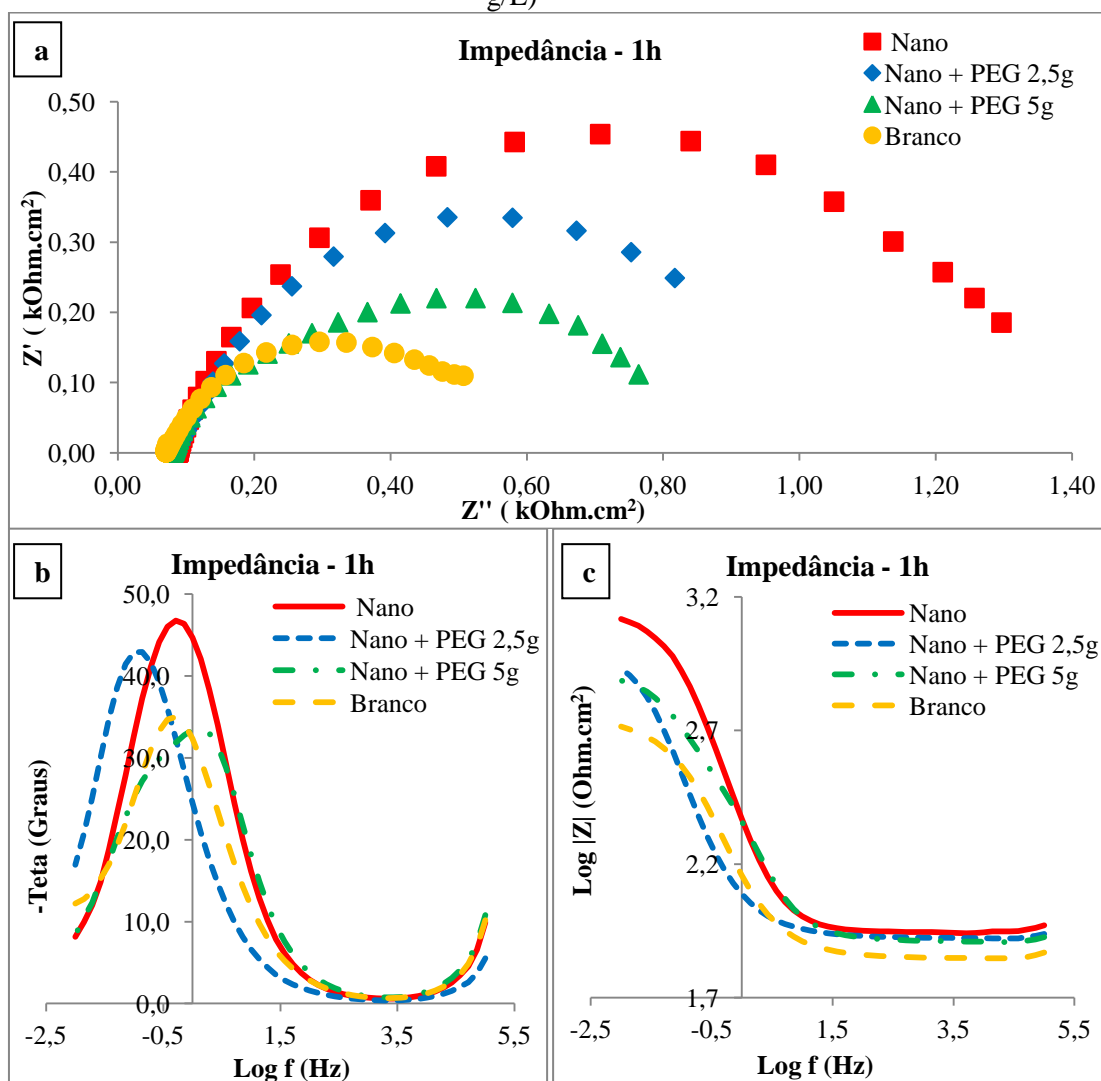




Figura 4 – Diagrama de: a) Nyquist; b,c) Bode para 2 horas de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 (2,5 g/L e 5,0 g/L)

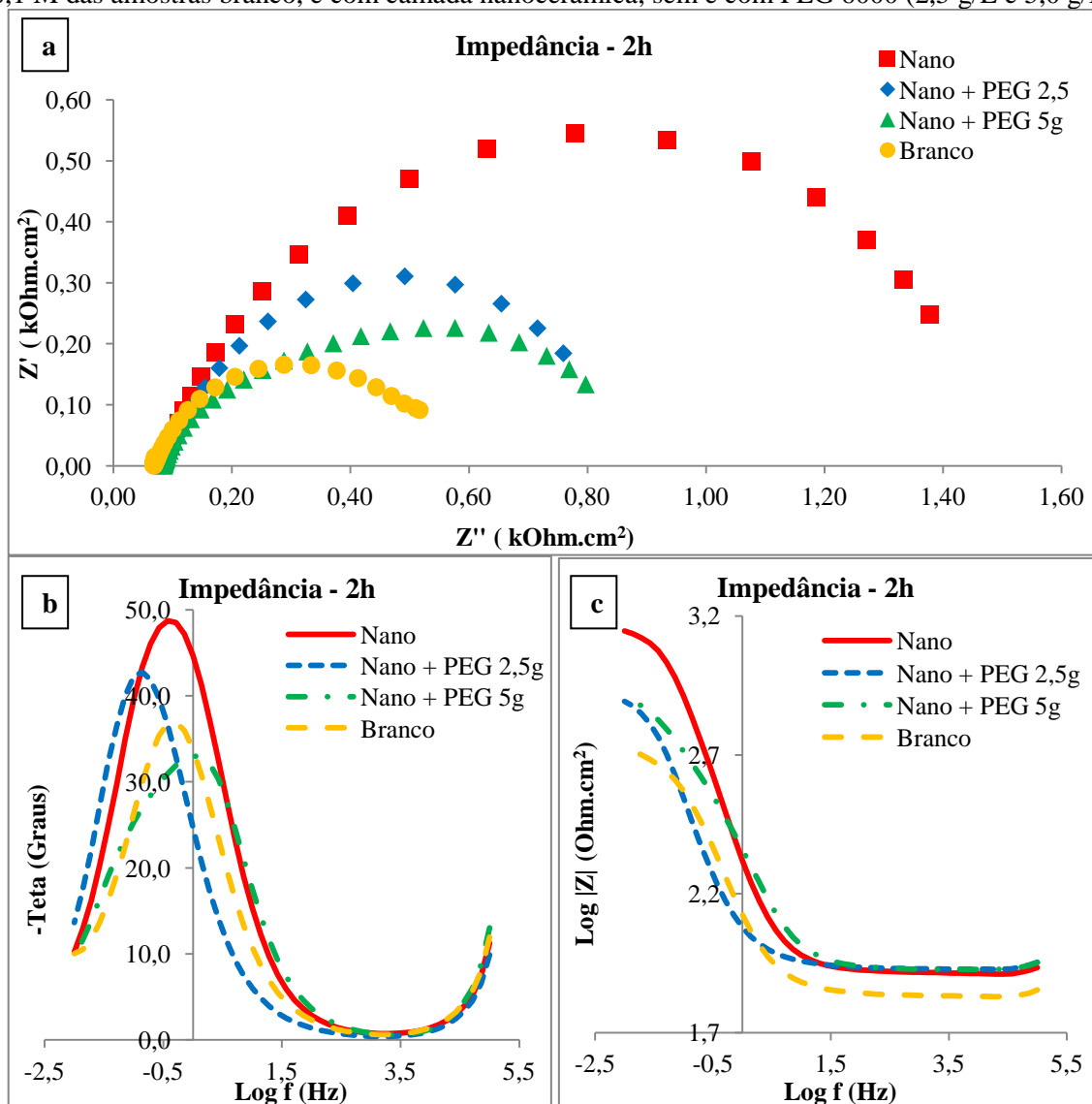
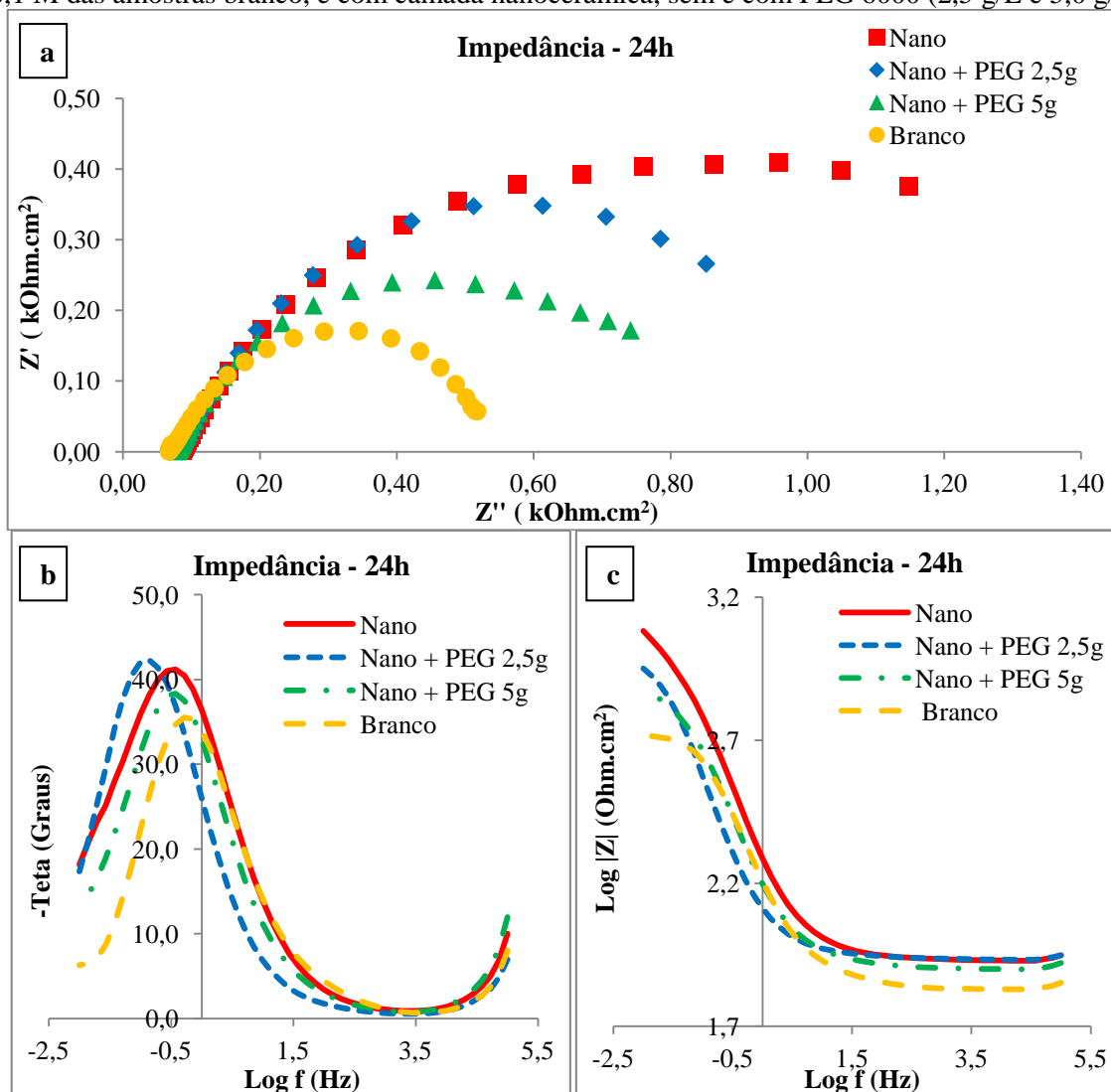




Figura 5 – Diagrama de: a) Nyquist; b,c) Bode para 24 horas de tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M das amostras branco, e com camada nanocerâmica, sem e com PEG 6000 (2,5 g/L e 5,0 g/L)



Em um primeiro instante pode-se dizer que quanto maior a quantidade de PEG 6000 adicionado pior ficava o desempenho da barreira nos ensaios de impedância vistos pelo diagrama de Nyquist. Porém ao se analisar as curvas com mais cuidado, juntamente com os diagramas de Bode, é possível encontrar virtudes nas amostras que continham o plastificante em sua formulação. Quando compara-se as curvas do diagrama de Nyquist das primeiras duas horas de ensaio com as curvas em 24 horas, verifica-se uma aproximação delas conforme o passar do tempo, e mais do que isso, as amostras contendo polietilenoglicol mantiveram suas curvas praticamente imóveis da primeira medida em 1 hora para a última medida em 24 horas, enquanto que a amostra que não continha PEG 6000 apresentava sempre um decréscimo de desempenho com o passar das horas.

Quando se projeta um material, como no caso o aço, para um longo tempo de durabilidade espera-se que uma de suas virtudes é manter suas propriedades mecânicas ao longo do tempo, para isso evitando a corrosão, e um pré-tratamento que produza uma barreira protetora que mantenha seu comportamento em longo prazo é a virtude mais desejada, e para tempos muito maiores que a do ensaio de impedância realizado pode-se imaginar que o desempenho para amostras contendo polietilenoglicol justifique seu uso.





No diagrama de Nyquist o arco formado com as amostras contendo PEG 6000 apresentam uma leve distorção. Essa distorção talvez esteja mais visível no ensaio de duas horas para a amostra com 5 g/L de polietilenoglicol. Os diagramas de Bode podem sugerir o que ocorreu na superfície atacada pela solução de NaCl 0,1 M para explicar esta distorção. Assim como em Nyquist, para os gráficos de Bode também é possível verificar uma leve mudança em algumas curvas formadas das amostras com PEG 6000 (novamente no ensaio de duas horas para a curva com PEG 5 g/L na região próxima ao ponto de máximo da curva no diagrama de Bode do item b. Esta distorção pode ser associada com as reações que ocorrem na superfície que está sofrendo o ataque corrosivo, uma possível formação de uma camada passiva de óxido de ferro junto a camada de óxido de zircônio da camada nanocerâmica, que explicariam o motivo da barreira se manter com a mesma qualidade com o passar das horas. Esse comportamento não se verifica na amostra sem o plastificante, resultando que a camada nanométrica de óxido de zircônio é fina demais para resistir ao ataque da solução salina por muito tempo, fazendo a barreira ser perdida.

A manutenção da qualidade de barreira ao longo do tempo para amostras com polietilenoglicol foi vista no ensaio de migração subcutânea, aonde por muitas horas de ensaio a quantidade de tinta destacada foi bem menor do que das demais amostras. Talvez a inserção do plastificante, visando modificar a viscosidade da solução de pré-tratamento, forme camadas mais homogêneas do nanocerâmico, e que resultem no bom comportamento da barreira em longos períodos de tempo.

#### 4 Conclusão

Foi possível verificar que a adição do plastificante na solução de pré-tratamento é capaz de proporcionar benefícios a qualidade de barreira protetora nanocerâmica. O comportamento da barreira em ensaios eletroquímicos e ensaios acelerados simulando ambientes corrosivos mostrou que o desempenho pela inserção do polímero é promissor e justifica seu uso.

#### 5 Referências

ANDREATTA F., TURCO A., GRAEVE I., TERRY H., FEDRIZZI L., **SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. Surface & Coatings Technology.** v: 201, p. 7668–7685, 2007.

CERTHOUX, E. ANSART, F. TURQ, V. BONINO, J.P. SOBRINO, J.M. GARCIA, J. REBY, J., **New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels. Progress in Organic Coatings.** 2012

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** Rio de Janeiro : LTC, 2005.

LUNDER, O.; SIMENSEN, C.; YU, Y., NISANCIOGLU, K., **Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. Surface and Coatings Technology.** v.184, p. 278–29, 2004.

MORAES, Juliana dos Anjos; ZOPPAS FERREIRA, Jane; MENEGUZZI, Álvaro. **Artigo Técnico – Pré-revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio.** C & P março/abril 2013.