RAFAEL AUGUSTO MELQUIADES

ESTUDO DO ÓXIDO MISTO $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ APLICADO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO

Londrina

2011

RAFAEL AUGUSTO MELQUIADES

ESTUDO DO ÓXIDO MISTO $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ APLICADO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Londrina
2011

Catalogação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M528e Melquiades, Rafael Augusto.
Estudo do óxido misto SiO_2 /ZrO_2/Al_2O_3 aplicado como inibidor de corrosão do aço carbono / Rafael Augusto Melquiades. – Londrina, 2011.
57 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química – Teses. 2. Corrosão e anticorrosivos – Teses. 3. Óxido de zircônio – Teses. 4. Óxido de alumínio – Teses. 5. Óxido de silício – Teses. 6. Aço – Corrosão – Inibição – Teses. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 541.1

RAFAEL AUGUSTO MELQUIADES

ESTUDO DO ÓXIDO MISTO $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ APLICADO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
UEL – Londrina - PR

_____

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
UEPG - Ponta Grossa - PR

_____

Prof. Dr. Paulo Olivi
USP – São Paulo - SP

Londrina, 08 de Abril de 2011.

Dedico todo meu trabalho a Deus e de modo especial a minha esposa Vanessa que me apoiou e incentivou nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

A minha esposa Vanessa pelo seu companheirismo, aos meus familiares, em especial aos meus pais pelo incentivo.

De modo especial, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, pela confiança depositada para a execução deste projeto e pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica do Laboratório de Difração de Raios X do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos e Materiais Multifuncionais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

Ao Mestre em Química, Osmar Batista de Souza Júnior, pelas inúmeras conversas sobre o projeto de pesquisa e também pela sua amizade.

À WEG TINTAS, pelo incentivo e apoio para a realização desta pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica e Materiais (LEMA), em especial ao Danilo Giarola e Eduardo Fagiani.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da UEL.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução deste trabalho.

Ao CNPq, Capes e Fundação Araucária.

MELQUIADES, Rafael Augusto. **Estudo do óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ aplicado como inibidor de corrosão do aço carbono**. 2011. 57f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese do óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ pelo processo sol gel, visando sua utilização como inibidor de corrosão do aço carbono SAE 1020. A caracterização dos óxidos formados foram realizadas através das análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises de infravermelho indicaram bandas características dos óxidos $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ e pela difração de Raio X observou-se fase tetragonal do ZrO_2 e fase amorfa para SiO_2 e Al_2O_3. Os ensaios eletroquímicos investigativos quanto a eficiência na inibição da corrosão compreenderam curvas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e impedância eletroquímica, utilizando como eletrólito a solução de NaCl 3%, e verificou-se a característica anticorrosiva do óxido misto quando este foi depositado sobre a superfície do aço carbono. Ensaios de teste de névoa salina (*"salt-spray"*) com duração de 500 h, em placas pintadas com tinta em pó, apresentaram migração de corrosão na ordem de 2 a 7mm. Estudo preliminar do óxido misto como pigmento anticorrosivo em tintas foram realizados, obtendo-se resultados que apontaram para inibição de processos corrosivos, porém necessita-se de estudos mais aprofundados para confirmar a utilização do óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ como pigmento anticorrosivo em tintas.

Palavras-chave: Aço carbono. Inibição de corrosão. Óxido de silício. Óxido de zircônio. Óxido de alumínio.

Melquiades Rafael Augusto. **Study of mixed oxide $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ applied to inhibit corrosion of carbon steel**. 2011. 57f. Dissertation (Course in Chemistry) - State University of Londrina, Londrina, 2011.

ABSTRACT

This paper presents the synthesis of $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ mixed oxides by sol gel, aiming its use as a corrosion inhibitor of SAE 1020 carbon steel. The characterization of the formed oxides was performed by analysis of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Infrared analysis showed characteristic bands of oxides $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ and X-ray diffraction was observed tetragonal phase of ZrO2 and amorphous phases for SiO_2 and Al_2O_3. The electrochemical tests and investigative of corrosion inhibition efficiency included potentiodynamic polarization curves, cyclic voltammetry and electrochemical impedance. It was also verified anticorrosive characteristic of the mixed oxide when it was deposited on the carbon steel surface. Salt spray test, 500 hours in testing, on plates coated with powder paint showed migration of corrosion in the order of 2 to 7 mm. Preliminary study of mixed oxide as pigment in anticorrosive paints were made, yielding results that pointed to inhibition of corrosion process, but it will need further studies to confirm the use of mixed oxide $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ as anticorrosive pigment in paint.

Keywords: Carbon steel. Corrosion inhibition. Silicon oxide. Zirconium oxide. Aluminum oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de formação da ferrugem 16

Figura 2 - Mecanismo de proteção por barreira 19

Figura 3 - Mecanismo de proteção anódica 19

Figura 4 - Mecanismo de proteção catódica 20

Figura 5 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E_{cor}: potencial de corrosão. E_{pass}: potencial de início da passivação. E_p: potencial de início da região anódica transpassiva 23

Figura 6 - Mecanismo de reação da hidrólise do TEOS em meio ácido 26

Figura 7 - Cela eletroquímica utilizada para os ensaios eletroquímicos 29

Figura 8 - Risco provocado nas películas de tinta dos corpos de prova sujeitos aos testes de impedância eletroquímica 32

Figura 9 - Espectros FTIR para Al_2O_3 e ZrO_2 , sem a matriz de silica (A) e na matriz de silica (B), calcinadas a 1000º C 34

Figura 10 - Espectros de FTIR para: composição 3 – 5%Zr/10%Al/85%Si; composição 4 – 7,5%Zr/7,5%Al/85%Si; e composição 5 – 10%Zr/5%Al/85%Si.....35

Figura 11 - Difratograma de Raios X para amostras calcinadas a 1000°C: Sílica amorfa sintetizada via TEOS; composição 1 – 15%Al/85%Si ; composição 2 – 15%Zr/85%Si ; composição 3 – 5%Zr/10%Al/85%Si; composição 4 – 7,5%Zr/7,5%Al/85%Si; e, composição 5 – 10%Zr/5%Al/85%Si.....36

Figura 12 - Microscopia Eletrônica de Varredura da composição 1: 15%Al/85%Si..40 37

Figura 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura da composição composição 2: 15%Zr/85%Si 37

Figura 14 - Microscopia Eletrônica de Varredura da composição 3: 5%Zr/10%Al/85%Si.....38

Figura 15 - Microscopia Eletrônica de Varredura da composição 4: 7,5%Zr/7,5%Al/85%Si.....38

Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura da composição 5: 10%Zr/5%Al/85%Si.....39

Figura 17 - Espectroscopia de Energia Dispersiva da composição 5: 10%Zr/5%Al/85%Si.....39

Figura 18 - Curva de polarização para o aço carbono desengraxado sem recobrimento. Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 2 mV s^{-1}. Solução de NaCl 3% 40

Figura 19 - Curvas de polarização para o aço carbono com recobrimento de filme de óxidos mistos sintetizados pelas composições: A) composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), B) composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e C) composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si) . Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} 41

Figura 20 - Voltamograma cíclico para aço carbono desengraxado revestido com o óxido misto: (A) composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), (B) composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e (C) composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si). Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.Solução NaCl 3% 43

Figura 21 - Diagrama de impedância correspondente ao aço carbono sem recobrimento com óxido misto. Amplitude: 10mV. Freqüências: 100 kHz a 6 mHz. Eletrodo de referência Ag/AgCl. Contra eletrodo: fio de platina. Solução de NaCl 3%. $E_{inicial}$: -0,614V 44

Figura 22 - Diagrama de impedância correspondente ao aço carbono com recobrimento dos óxidos mistos. Amplitude: 10mV. Freqüências: 100 kHz a 6 mHz. Eletrodo de referência Ag/AgCl. Contra eletrodo: fio de platina. Solução de NaCl 3%. $E_{inicial}$: -0,614V 44

Figura 23 - (A) Chapa sem revestimento, (B) Chapa com revestida com óxido misto - composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si). Ampliação de 30.000 vezes.....45

Figura 24 - (A) Chapa de aço sem revestimento, (B) Chapa de aço sem revestimento seguida da polarização. Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 2 mV s^{-1}. $E_{inicial}$ = -1,800 V, E_{final} = +0,500 V. Ampliação de 2.400 vezes 46

Figura 25 - Corrosão intergranular 46

Figura 26 - (A) Chapa com revestida com óxido misto - composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si), (B) Chapa com revestimento seguido da polarização. Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 2 mV s^{-1}. $E_{inicial}$ = -1,800 V, E_{final} = +0,500 V. Ampliação de 2.400 vezes 47

Figura 27 - Resultado do teste de névoa salina após 500 h de ensaio. Chapas de aço carbono revestidas com óxido misto e pintadas com tinta em pó. A) chapa recoberta com óxido misto - composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), B) chapa recoberta com óxido misto - composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e C) chapa recoberta com óxido misto - composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si) 49

Figura 28 - Resultado do teste de névoa salina após 250 h de ensaio. Chapas de aço carbono pintadas com tinta em pó, sem a presença de tratamento de superfície do aço 50

Figura 29 - Diagrama de impedância correspondente as amostras de tintas, A) sem óxido misto, B) composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), C) composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e D) composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si). Amplitude: 10mV. Freqüências: 100 kHz a 6 mHz. Eletrodo de referência Ag/AgCl. Contra eletrodo: fio de platina. Solução de NaCl 3%. $E_{inicial\ 4h}$: -0,515V. $E_{inicial\ 20\ dias}$: -0,629V 51

Sumário

1 INTRODUÇÃO 12
1.1 CORROSÃO DO AÇO 14
1.2 FORMAS DE CORROSÃO 16
1.3 A PINTURA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO[27] 18
1.4 CONSTITUINTES DAS TINTAS 20
1.5 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS 22

2 OBJETIVOS 25
2.1 OBJETIVO GERAL 25
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO 25

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 26
3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO MISTO $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ 26
3.2 CORPOS DE PROVA 27
3.3 DEPOSIÇÃO DO ÓXIDO MISTO $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ 27
3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER 28
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 28
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 28
3.7 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS 28
3.7.1 Curva de Polarização Potenciodinâmica 29
3.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 29
3.7.3 Voltametria Cíclica 30
3.8 TESTE DE RESISTÊNCIA À NÉVOA SALINA 30
3.9 ESTUDO PRELIMINAR EM TINTA 31

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 33
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS 33
4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier 33
4.1.2 Difração de Raios X 35
4.1.3 Microscopia dos Óxidos Mistos 36
4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA 40

4.2.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas 40
4.2.2 Voltametria Cíclica 42
4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....43
4.3 MICROSCOPIA DOS ÓXIDOS DEPOSITADOS SOBRE CHAPA DE AÇO.....45
4.4 RESISTÊNCIA A NÉVOA SALINA (SALT SPRAY) (NORMA NBR 8094).....47
4.5 ESTUDO PRELIMINAR EM TINTA 50

5 CONCLUSÃO 52

BIBLIOGRAFIA 54

1 INTRODUÇÃO

O aço carbono é empregado em diversos segmentos da indústria, sobretudo como material estrutural para várias aplicações, como exemplo: tanques de armazenamento de combustível, torres de transmissão de energia, instalações industriais, nos meios de transporte e etc. No entanto o aço quando não está protegido está suscetível a sofrer corrosão em função do ambiente em que se encontra.

A corrosão neste caso pode ser entendida como a deterioração do aço por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação entre o aço e seu meio representa alterações indesejáveis levando-o a sofrer desgaste, variações químicas e estruturais, fragilizando-o[1].

Dentre as diversas maneiras de prevenir o aço contra a corrosão, podem-se utilizar revestimentos orgânicos (tintas), que além da proteção anticorrosiva oferece acabamento estético ao aço[2,3,4]. Por muitos anos foram utilizados como pigmentação anticorrosiva em tintas o chumbo (Pb_3O_4 - zarcão) e o cromo ($4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ – cromato de zinco) que apresentam excelente resistência a corrosão, mas que atualmente são pouco utilizados em função de serem extremamente tóxicos e nocivos a saúde. Assim sendo, o objetivo dos fabricantes de tinta é adquirir um sistema anticorrosivo eficiente com baixo custo e baixa toxicidade[1,5]. O estudo de nanopartículas isentas de metais pesados, comumente óxidos mistos, como inibidores de corrosão já foram relatados na literatura[6,7].

A proposta deste estudo foi utilizar o SiO_2 (óxido de silício), ZrO_2 (óxido de zircônio) e Al_2O_3 (óxido de alumínio) como inibidores de corrosão, porém não há relatos de trabalhos utilizando óxidos mistos destes três elementos, somente os óxidos separadamente.

A sílica é um polímero inorgânico, constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície[8]. A principal propriedade da sílica está relacionada à sua superfície, a qual possui um considerável interesse quanto aos estudos de suas propriedades de adsorção de moléculas ou íons[11]. A sílica gel é amorfa e muito porosa, é amplamente usada

como agente secante, catalisador, material suporte para colunas cromatográficas[9] e pode ser aplicada em dispositivos óticos, sensores químicos, sistemas de conversão de energia (solar-elétrico) e na produção de nanomateriais[10,11]. A sílica gel apresenta propriedades como alta estabilidade química, mecânica e térmica durante as reações[12,13] e boa transmissão de luz para ser utilizada em reações de fotocatálise[14]. Estudos recentes também atribuíram à sílica a propriedade de inibição de corrosão e também promotor de aderência para diversos substratos metálicos[15,16,17].

O ZrO_2 tem sido estudado como catalisador e suporte, pois este óxido apresenta alta estabilidade térmica e hidrotérmica[18,19]. Alguns estudos revelaram que o óxido de zircônio apresenta propriedades anfotéricas, além de possuir superfície característica oxidante e/ou redutora[20]. Os filmes de óxidos de zircônio podem ser utilizados como camadas que promovem resistência a abrasão e como barreira térmica[21,22]. Também se verifica boa estabilidade química e dureza elevada para este óxido[15].

A alumina (Al_2O_3) é conhecida por apresentar propriedades de isolamento elétrico e possui baixa condutividade elétrica, ideal para películas protetoras. As cerâmicas de alumina apresentam elevado módulo de elasticidade, resistência ao desgaste e ao ataque químico e estabilidade a altas temperaturas, quando associada a outros óxidos como SiO_2, ZrO_2, etc[3,15,23,24].

Neste trabalho foram estudados óxidos mistos de matriz sílica, com inserção de zircônia e alumina obtidos pelo processo sol-gel. Ainda, atenção especial foi dirigida à utilização de métodos eletroquímicos como a polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, para avaliar os filmes formados sobre a superfície do aço. A técnica de polarização potenciodinâmica tem sido utilizada para compreender as transformações ocorridas nas regiões catódicas e anódicas para a avaliação de processos de inibição de corrosão[25].

Os óxidos mistos formados foram investigados por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise morfológica dos óxidos obtidos.

1.1 CORROSÃO DO AÇO

O processo de corrosão pode ser visto como sendo o inverso da metalurgia extrativa. No processo metalúrgico, muita energia é gasta para transformar óxido de ferro em um produto final. O minério de ferro entra no alto-forno tanto na forma sinterizada quanto bitolada, e em conjunto com o coque metalúrgico, fundentes e ar insuflado, forma uma liga impura conhecida como ferro-gusa. O ferro-gusa é processado na aciaria, em que os teores de certos elementos químicos são reduzidos (como carbono, silício, fósforo, enxofre) e outros elementos são adicionados, para conferir certas propriedades para o aço. A liga é, em seguida, conformada em chapas, perfis, etc. A corrosão é o processo inverso ao da metalurgia, ou seja, o ferro retorna espontaneamente aos óxidos que lhe deram origem.

As reações básicas que ocorrem nos altos-fornos estão descritas pelas reações de (1) a (4). O coque reage tanto com oxigênio do ar insuflado (1) quanto com o vapor de água (2), em ambos os casos formando CO. O óxido de ferro pode ser reduzido tanto pelo CO formado (3) como pelo H_2 (4), sendo o resultado em ambos os casos o Ferro metálico.

$$2\ C + O_2 \rightarrow 2\ CO \quad (1)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (2)$$

$$Fe_3O_4 + 4\ CO \rightarrow 3\ Fe + 4\ CO_2 \quad (3)$$

$$Fe_3O_4 + 4\ H_2 \rightarrow 3\ Fe + 4\ H_2O \quad (4)$$

No estudo dos processos corrosivos as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais devem ser sempre consideradas, uma vez que o estudo conjunto dessas variáveis permite indicar o material mais adequado para ser utilizado em determinados equipamentos ou instalações. Dentre essas variáveis devem ser consideradas:

- **material metálico –** composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais (solda, rebite,etc.), contato com outros metais;

- **meio corrosivo –** composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- **condições operacionais –** solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio corrosivo, condições de imersão do meio (total ou parcial), meios de proteção contra corrosão, operação contínua ou intermitente.

De acordo com o meio corrosivo e o material, diferentes mecanismos podem ocorrer para os processos corrosivos. Estes são definidos como eletroquímico (corrosão em meio aquosos, atmosférica, solo e em sais fundidos) ou químico (corrosão em temperaturas elevadas; na ausência de água, em solventes orgânicos e em materiais não metálicos). Ainda, o mecanismo eletroquímico caracteriza-se pelas reações químicas que envolvem transferência de elétrons ou carga através de uma interface ou eletrólito. No mecanismo químico, há reações químicas diretas entre o material metálico, ou não-metálico, e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica, ao contrário do mecanismo anterior.

Como a maioria dos fenômenos naturais da corrosão do aço ocorre em meio aquoso, neste trabalho a ênfase será na corrosão onde a água é o principal solvente. Assim sendo, o processo de corrosão do aço em meio aquoso leva o metal à sua forma oxidada, descrita pelas seguintes reações (5) a (9).

$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^{-}$ (reação anódica) (5)

$H_2O + ½\,O_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2\,OH^{-}$ (reação catódica) (6)

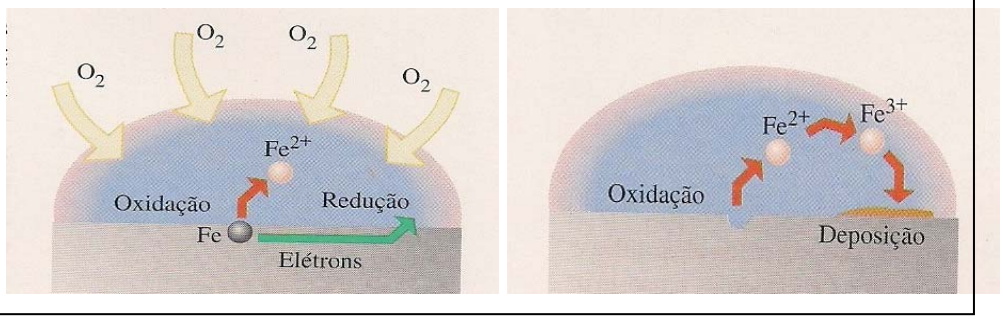
$Fe^{2+} + 2\,OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$ (hidróxido ferroso) (7)

$2\,Fe(OH)_2 + H_2O + ½\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe(OH)_3$ (hidróxido férrico) (8)

ou

$2\,Fe(OH)_3 \longrightarrow 2\,FeO \,.\, OH$ ou $Fe_2O_3 \,.\, H_2O$ (9)

Figura 1 - Mecanismo de formação da ferrugem. (Adaptado de Atkins[26])



A Figura 1 ilustra uma gota de água na superfície aço. Nas bordas da gota, o oxigênio dissolvido oxida o ferro e os elétrons retirados desta parte do metal pela oxidação podem ser restaurados em outra parte do metal condutor, em particular, pelo ferro que está banhado pela parte pobre em oxigênio no centro da gota. Os átomos de ferro que perdem seus elétrons formam íons Fe^{2+}, dissolvendo-se na água e este processo resulta na formação de minúsculos buracos na superfície. Os íons Fe^{2+} se oxidam a Fe^{3+} pelo oxigênio dissolvido e estes íons precipitam como óxido de ferro (III) hidradatado, $Fe_2O_3 . H_2O$, a substância marrom insolúvel, conhecida como ferrugem.

1.2 Formas de Corrosão

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das formas é muito importante no estudo de um processo corrosivo. A caracterização da forma de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. A seguir são apresentadas as características das diferentes formas de corrosão[1]: uniforme, placas, alveolar, puntiforme, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, empolamento por hidrogênio e em torno do cordão de solda.

Uniforme: a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura, com formação, como no caso do ferro, de escama de ferrugem.

Placas: a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações.

Alveolar: a corrosão se processa produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

Puntiforme: a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, produzindo pites, que são cavidades apresentando profundidades geralmente maiores que seus diâmetros. Em decorrência do aspecto tem-se a conhecida corrosão por pite ou por "*pitting*".

Intergranular (intercristalina): a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico.

Transgranular (transcristalina): a corrosão se processa atravessando os grãos da rede cristalina do material metálico. Nas formas de corrosão intergranular e transgranular, embora não haja perda de massa significativa, ocorre o comprometimento das características mecânicas dos materiais metálicos, os quais perdendo suas propriedades mecânicas podem fraturar quando solicitados por esforços mecânicos tendo-se então, a corrosão sob tensão fraturante, chamada também, corrosão sob tensão ou por "*stress*". Evidentemente elas assumem maior gravidade do que aquelas anteriormente apresentadas. Quando a solicitação mecânica é permanentemente aplicada tem-se a corrosão sob tensão fraturante e, quando a solicitação é cíclica, isto é, não constante, tem-se a corrosão sob fadiga, tendo-se, nos dois casos, fraturas no material metálico.

Filiforme: a corrosão se processa sob a forma de filamentos que se propagam em diferentes direções, porém não em profundidade. Ocorre geralmente em superfícies metálicas com revestimentos orgânicos (tintas), em presença de umidade relativa elevada, na ordem de 85% e revestimentos mais permeáveis a penetração de oxigênio e água. Ela se inicia, comumente, em risco ou falhas, que atinjam o substrato, isto é, a superfície metálica. Embora não ocasionando grande perda de massa do material metálico, produzem nas superfícies pintadas, os filamentos que fazem com que a película de tinta se desprenda.

Esfoliação: a corrosão se processa em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, separa as camadas ocasionando o inchamento do material metálico.

Corrosão grafítica: a corrosão se processa no ferro fundido cinzento e o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão, restando a grafite intacta. Observa-se que a área corroída fica com aspecto escuro, característico da

grafite, que pode ser facilmente retirada com uma espátula.

Dezincificação: é a corrosão que ocorre em ligas de cobre-zinco (latões) observando-se o aparecimento de regiões com a coloração avermelhada, devida ao cobre, contrastando com a característica coloração amarela dos latões. A corrosão grafítica e a dezincificação podem ser consideradas exemplo de corrosão seletiva, pois a corrosão ocorre preferencialmente no ferro e zinco respectivamente.

Em torno de solda: é a corrosão que se observa ao longo e ligeiramente afastada do cordão de solda.

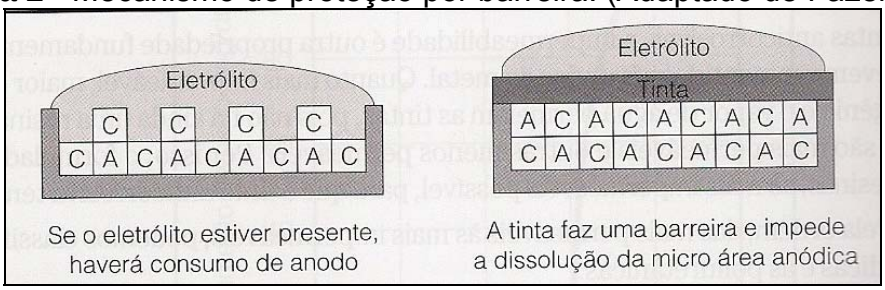
Empolamento pelo hidrogênio: embora não sendo considerados por alguns autores como forma de corrosão, é comum estudá-los em livros de corrosão, pois o hidrogênio atômico, causador do processo, pode ser originado da corrosão do material metálico. O hidrogênio atômico, H, penetra no aço carbono e como tem pequeno volume atômico, difundi-se rapidamente para o interior do material metálico e em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular (H_2), não mais se difundindo,exercendo pressão e originando a formação de bolhas no material metálico, daí o nome de empolamento.

1.3 A Pintura como Inibidor de Corrosão[27]

A pintura é o método mais barato e apropriado para proteção de estruturas e equipamentos de aço contra a corrosão. A facilidade de aplicação e de manutenção faz da pintura o método mais viável de proteção destas superfícies. Além disso, outras finalidades da pintura podem ser levadas em consideração, por exemplo: finalidade estética; auxílio na segurança industrial; sinalização; impermeabilização; identificação de fluidos em tubulações; impedir a incrustação de microorganismos marinhos em cascos de embarcações e diminuição da rugosidade superficial.

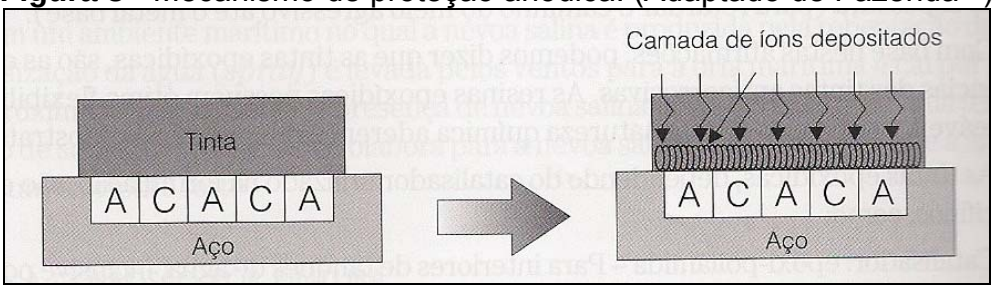
Dentre os mecanismos de proteção relacionados a aplicação de uma camada de tinta destacam-se a proteção por barreira, onde a tinta atua como uma barreira e isola o metal do meio corrosivo, conforme apresentado pela Figura 2. Neste mecanismo as tintas mais eficientes são aquelas que formam camadas mais espessas, e também aquelas que são compostas com resinas de alta impermeabilidade e alta aderência.

Figura 2 - Mecanismo de proteção por barreira. (Adaptado de Fazenda[27])



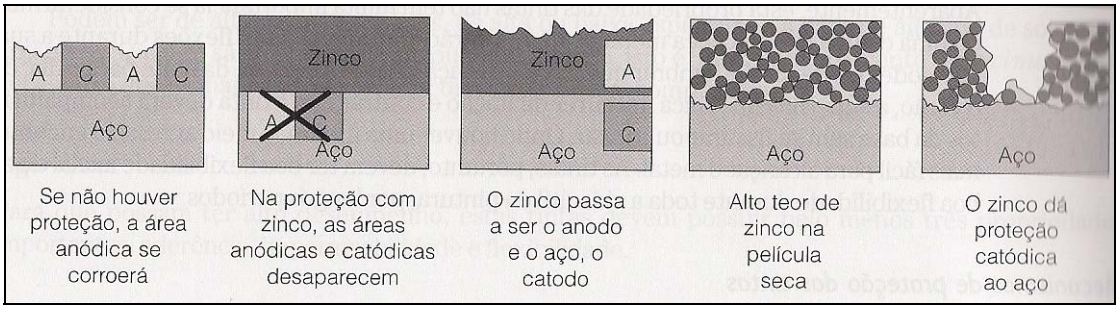
Ainda, algumas tintas podem proteger por inibição anódica (Figura 3), ou seja, aquelas que possuem em sua composição os pigmentos anticorrosivos de inibição anódica. Inibição anódica é a ação de pigmentos que têm a propriedade de alterar a agressividade do meio corrosivo e formar camadas isolantes junto ao metal, quando os agentes corrosivos atravessam a película de tinta. Ex: fosfato de zinco, silicato de cálcio, zarcão, durante a travessia do meio corrosivo se dissociam e formam uma camada impermeável junto à área anódica, dificultando a corrosão.

Figura 3 - Mecanismo de proteção anódica. (Adaptado de Fazenda[27])



Da mesma forma as tintas podem atuar como proteção catódica, neste caso não se trata de proteger a área catódica do aço, mas de tornar o aço catódico por contato com um metal menos nobre. Este metal é chamado de revestimento de sacrifício e enquanto houver este revestimento de sacrifício em quantidade suficiente na superfície, o aço não sofrerá corrosão (Figura 4).

Figura 4 - Mecanismo de proteção catódica. (Adaptado de Fazenda[27])



1.4 CONSTITUINTES DAS TINTAS[27]

Dentre os constituintes fundamentais de uma tinta líquida pode-se destacar: resina, pigmentos, solventes e aditivos. O interesse de estudo deste trabalho estará focado em tinta a base de resina epóxi, adicionando o óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$, para avaliar sua capacidade de inibição de corrosão.

A resina, também conhecida como veículo fixo ou não volátil, é o constituinte ligante ou aglomerante das partículas de pigmento e o responsável direto pela continuidade e formação da película de tinta. Como conseqüência, responde pela maioria das propriedades físico-químicas da mesma. O veículo fixo, de uma forma geral, é constituído por um ou mais tipos de resina, que em sua maioria são de natureza orgânica. As resinas epoxídicas ou simplesmente resinas epóxi, são polímeros caracterizados pela presença de grupos glicidila em sua molécula. A resina epóxi é um dos mais importantes veículos para o combate efetivo dos problemas de corrosão. A formação da resina epóxi se dá através da reação do bisfenol A e da epicloridrina. A formação da película de tinta neste estudo se dá através da reação da resina epóxi e um agente endurecedor ou agente de cura, que é o responsável pela cura da tinta.

Os pigmentos são partículas sólidas, finamente divididas, insolúveis na resina, utilizado para se obter, entre outros objetivos, proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhorias nas características físico-químicas da película. Neste trabalho ênfase maior será dada aos pigmentos anticorrosivos, objeto de estudo nesta dissertação.

Os pigmentos anticorrosivos são aqueles que incorporados às tintas, conferem proteção anticorrosiva ao aço por mecanismos químicos ou

eletroquímicos, por exemplo, zarcão (Pb_3O_4), cromato de zinco, molibdatos de zinco e de zinco e cálcio, fosfato de zinco, pó de zinco, alumínio e óxidos de ferro. A seguir, estão descritos os principais pigmentos anticorrosivos utilizados em formulações de tintas.

- **Alumínio**: possui altíssimo poder de cobertura e sua cor é bem característica do metal. Umas das propriedades mais importantes do alumínio é o formato lamelar (em forma de placas) das partículas. No que diz respeito ao aspecto de proteção anticorrosiva, os pigmentos com estrutura lamelar conferem à película seca de tinta uma maior resistência à penetração de umidade ou eletrólito e, portanto, contribuem para melhorar a proteção anticorrosiva por barreira.
- **Óxidos de ferro**: os mais importantes dentro deste grupo são:

- *óxido de ferro vermelho (Fe_2O_3)*: no campo das tintas anticorrosivas, é um dos pigmentos mais utilizados, principalmente, na fabricação de tintas de fundo (“primer”) e tintas intermediárias. Possui cor avermelhada característica e excelente poder de cobertura. Também apresenta resistência bastante satisfatória.

- *óxido de ferro micáceo*: apresenta a fórmula Fe_2O_3, entretanto difere do óxido de ferro vermelho em vários aspectos. Trata-se de um óxido cujas partículas têm formato lamelar, apresentando assim característica parecida ao do alumínio. Outra característica deste pigmento é que ele contribui para melhorar a aderência mecânica entre as demãos de tinta, pois, dependendo da concentração utilizada, a película pode apresentar rugosidade superficial.

- **Pó de zinco**: é usado na forma metálica, como partículas esféricas, variando seu diâmetro de 1 a 10 μm. Para ser eficiente, deve estar presente em altas concentrações na película seca de tinta.
- **Zarcão**: apresenta fórmula Pb_3O_4 ou $2PbO \cdot PbO_2$ e é um dos pigmentos anticorrosivos mais antigos e eficientes, dentre aqueles utilizados pelas indústrias de tintas. Trata-se de um pigmento que, na presença de ácidos graxos de óleos vegetais, confere proteção anticorrosiva ao aço pelo mecanismo de passivação ou inibição

anódica. Apesar de sua excelente proteção anticorrosiva, o zarcão está sendo banido das indústrias de tintas em função de ser um pigmento tóxico e carcinogênico.

- **Cromato de zinco**: apresenta fórmula $4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ e oferece excelente proteção anticorrosiva ao aço. O mecanismo básico de proteção é o de inibição anódica, devido a sua solubilidade limitada em água (1,1g de CrO_3/l), da qual resulta a liberação de íon cromato (CrO_4^{2-}), que é um excelente inibidor anódico.
- **Fosfato de zinco**: apresenta fórmula $Zn_3(PO_4)_2\ 2H_2O$ e um pigmento anticorrosivo que vem substituindo o cromato de zinco e o zarcão. O seu mecanismo de proteção também é a inibição anódica.

1.5 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo de prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida. O estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material.

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (estabelecido no momento da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante.

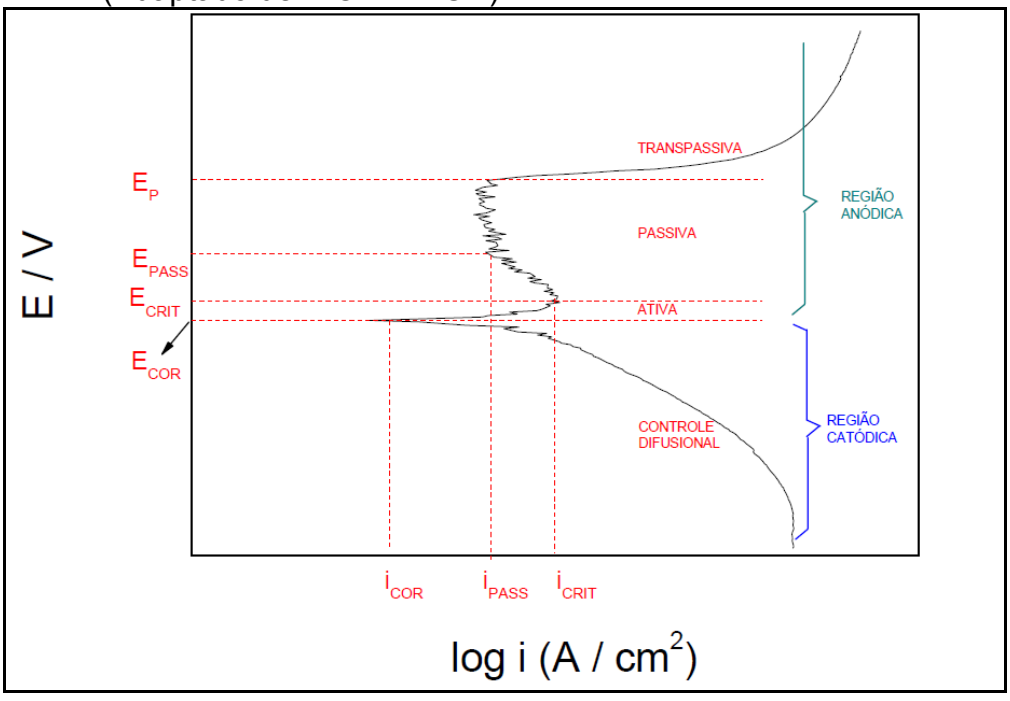
A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, utilizando-se do conceito de densidade de corrente. A curva de polarização potenciodinâmica sob controle potenciostático é uma técnica muito utilizada em

estudos de corrosão, uma vez que importantes informações podem ser obtidas, tais como, potencial de corrosão e potencial de passivação.

A Figura 5 ilustra um exemplo de tal curva. Inicialmente na escala de potencial está dividido entre as regiões catódicas e anódicas, identificadas como região ativa, passiva e transpassiva. Na região catódica, a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico, isto dependendo do pH da solução eletrolítica, da composição química da liga e de outros fatores que influenciam o ataque eletroquímico.

Na ocorrência simultânea dos processos catódico e anódico, estabelecem-se as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) na superfície do metal, conduzindo-se a um potencial de equilíbrio, o potencial de corrosão (E_{cor}), entre a região catódica e anódica, conforme observado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E_{cor}: potencial de corrosão. E_{pass}: potencial de início da passivação. E_p: potencial de início da região anódica transpassiva (Adaptado de WOLYNEC[28]).



O potencial de corrosão (E_{cor}) pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução, o potencial a partir do qual se inicia o processo de corrosão metálica. No E_{cor} as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) são iguais em magnitude compondo a corrente de corrosão (i_{cor}).

A partir do E_{cor}, observa-se na Figura 5 que à medida que se aumenta o potencial, a densidade de corrente também aumenta (esta medida de densidade de corrente é diretamente proporcional a taxa de corrosão) até serem atingidos os valores de potencial critico de passivação (E_{crit}) e a de densidade crítica de passivação (i_{crit}), na qual a transição ativo-passivo ocorre.

O intervalo de potencial de E_{cor} e E_{crit} representa a primeira divisão da região anódica, denominada de região de dissolução ativa, que é caracterizada pela adsorção ativa do oxigênio presente na solução. Na segunda divisão da região anódica, a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução desta.

A região passiva, que corresponde à segunda divisão da região anódica, inicia-se no potencial crítico de passivação (E_{crit}) e estende-se até o potencial de pite (E_p), apresentando uma densidade de corrente mínima de passivação (I_{pass}). Após atingir um determinado valor de potencial, o potencial de pite (E_p), este equilíbrio deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido à ruptura da película passivadora superficial. Esta região é denominada de transpassiva. Quanto menores os valores de densidade de corrente crítica de passivação (i_{crit}) e o potencial crítico de passivação (E_{crit}) maior a facilidade o material metálico terá para se passivar, em um determinado meio. Quanto menor a densidade de corrente de passivação (I_{crit}), menor será a taxa de corrosão na passividade. A densidade de corrente (i_{cor}) é um parâmetro que permite relacionar, a partir de uma curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio[28].

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa é estudar a capacidade anticorrosiva do óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ preparado pela composição sol-gel. O objetivo de se produzir o óxido triplo $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ teve por finalidade combinar as características individuais de cada óxido em um único sistema.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Preparar o material $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$;
- Caracterizar o material por diversas técnicas;
- Verificar a eficiência do óxido misto como inibidor de corrosão;
- Verificar a eficiência do óxido misto como pigmento anticorrosivo, visando sua utilização em formulação de tintas industriais anticorrosivas.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

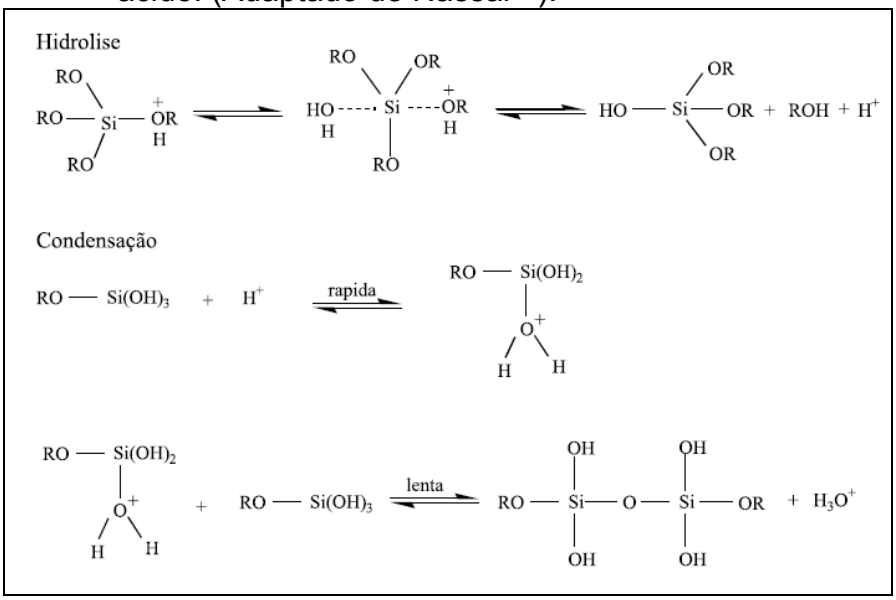
3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO MISTO $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$

Para a obtenção do óxido misto duas etapas foram realizadas:

Etapa da Pré-Hidrólise

Nesta etapa, tetraetil-ortosilicato (TEOS) $Si(OC_2H_5)_4$ (Aldrich), etanol anidro (EtOH) (Biotec P.A), água ultra pura (H_2O) e ácido nítrico (HNO_3) (Nuclear) foram misturados em proporção molar de 1,0 : 3,8 : 1,0 : 0,085, respectivamente. O sistema reacional foi mantido sob agitação por 90 min a 60 °C[29]. Nesta etapa ocorre a seguinte reação, ilustrada pela Figura 6[30]:

Figura 6 – Mecanismo de reação da hidrólise do TEOS em meio ácido. (Adaptado de Nassar[29]).



Etapa do Óxido

Após a pré-hidrólise realizou-se a etapa de obtenção do óxido $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$. Os óxidos mistos foram preparados a partir das soluções de cloreto de zircônio (IV) octahidratado, $Cl_2OZr.8H_2O$ (Fluka) e nitrato de alumínio

nonahidratado 98%, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Aldrich) usando-se as proporções em mol apresentadas na Tabela 1.

Sob agitação constante e em temperatura ambiente cada solução foi adicionada gota a gota ao sistema reacional obtido na etapa de pré-hidrólise e este mantido sob agitação por 90 min. Em seguida este sistema foi colocado em banho de areia por 24 h a 60 °C para gelatinização. O xerogel formado foi triturado e calcinado em mufla a 1000 °C. As composições 1 e 2 foram preparadas para fazer comparações com as composições 3, 4 e 5.

Tabela 1 - Proporções de $Cl_2OZr.8H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ e do $Si(OC_2H_5)_4$ utilizadas para a obtenção dos óxidos mistos ($SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$).

Composição	Zr (%)	Al (%)	Si(%)
1	0	15	85
2	15	0	85
3	5	10	85
4	7,5	7,5	85
5	10	5	85

3.2 Corpos De Prova

Foram utilizadas como corpos de prova placas de aço previamente desengraxadas com acetona (Biotec), com dimensões de 2 cm x 2 cm e secas em estufa a 110 °C por 10 min. O aço utilizado foi o SAE 1020 e em sua composição química os teores de carbono variam de 0,18 a 0,23%, manganês 0,30 a 0,60%, fósforo no máximo 0,030% e enxofre no máximo 0,050%[31].

3.3 Deposição do Óxido Misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$

A deposição dos óxidos mistos, nos substratos previamente preparados, foi realizada através da dispersão, em 50 mL de água ultra pura, de 0,02 g do óxido misto e 0,0002 g de brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), $C_{19}H_{42}BrN$ (Vetec), utilizado como dispersante do óxido no meio aquoso.

Mergulhou-se o corpo de prova na solução por 1 min e, posteriormente, lavou-se o substrato com água ultra pura para remoção de resíduos

da deposição.

Por fim os corpos de prova foram secos em estufa a 110 °C por 10 min.

3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Após calcinação os óxidos mistos $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ foram macerados e agregados com KBr para formação de pastilhas, com concentração de analito de 1%. As leituras foram feitas em espectrômetro na região do infravermelho (SHIMADZU FITR – 8300), utilizando varredura na região entre 400 e 4000 cm^{-1}.

3.5 Difração de Raios X

A difração de Raios X é o principal método para identificar a composição de fases de materiais e, em alguns casos, pode fazer a identificação qualitativa de constituintes. Os ângulos através dos quais os Raios X são espalhados são uma característica da estrutura do material. A intensidade da radiação espalhada é característica da composição atômica e do empacotamento atômico dos planos de difração dos átomos. As análises de difração foram feitas em um difratômetro marca SHIMADZU modelo XRD 7000 com radiação da linha Kα do cobre (Cu Kα → λ = 1,5418Å).

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo da microestrutura é importante para averiguar a distribuição das fases, o tamanho e a distribuição espacial da porosidade, o grau de uniformidade e a morfologia do material. A técnica utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura. O microscópio utilizado foi o modelo FEI QUANTA 200 da Oxford Instruments.

3.7 Ensaios Eletroquímicos

Para o estudo eletroquímico utilizou-se uma cela eletroquímica ligada ao Potenciostato MQP 01 (Microquímica) acoplado ao computador.

Os eletrodos utilizados foram:

- Eletrodo de referência Ag/AgCl em eletrólito suporte de KCl 3,0 mol L^{-1};
- Contra eletrodo: fio de platina;
- Eletrodos de trabalho (chapas de aço, com dimensão 2 cm x 2 cm, tratadas com o óxido misto em estudo), com área exposta de 0,45 cm^2.

Utilizou-se como eletrólito solução de NaCl 3% (m/m) em temperatura ambiente. A Figura 7 ilustra o modelo da cela eletroquímica utilizada.

Figura 7 – Cela eletroquímica utilizada para os ensaios eletroquímicos.

3.7.1 Curva de Polarização Potenciodinâmica

No presente trabalho, as medidas de polarização potenciodinâmicas foram realizadas em temperatura ambiente e os corpos de prova foram imersos na solução de teste aerada naturalmente, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão. Partiu-se do potencial -1,800 V com uma velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} contínua e ascendente, e encerrou-se o ensaio ao se atingir o potencial de +0,500 V.

3.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma ferramenta que prediz a maneira como o revestimento se comportará com o tempo, em relação ao processo corrosivo. A partir da análise de experimentos que

utilizem a corrente alternada aplicada ao corpo de prova contendo o revestimento em estudo, a técnica conduz a avaliação da impedância eletroquímica que poderá informar a qualidade protetora de revestimentos. Uma vantagem é permitir que a análise seja mais rápida, uma vez que as técnicas clássicas como câmara úmida e nevoa salina, embora sejam considerados ensaios importantes, apresentam alguns problemas como: duração dos testes e uma correlação nem sempre eficiente quanto ao desempenho do revestimento.

O potenciostato utilizado foi o *Voltalab – PGZ 100 All in one*, utilizou-se amplitude de 10 mV e varredura com freqüências de 100 kHz a 6 mHz.

3.7.3 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos.

Os ciclos voltamétricos foram aplicados para o aço carbono desengraxado e com filme do óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ depositado. Os potenciais aplicados foram $E_{inicial}$= -1,800 V, $E_{inversão}$= 0,500 V, E_{final}= -1,800 V com velocidade de varredura de 50,0 mV s^{-1}, em solução de NaCl 3,0 % (m/m). Foram realizados 3 ciclos para cada amostra, e o terceiro ciclo foi registrado como resultado para observar o comportamento do aço carbono durante o processo ao qual foi submetido.

3.8 Teste de Resistência à Névoa Salina

O ensaio de névoa salina ou *salt spray test* é um ensaio comparativo muito importante na área de corrosão. Para execução do teste é necessária uma câmara a qual simula um ambiente marinho severo, com concentração de sal e temperatura controlados. Tal câmara denomina-se Câmara de Névoa Salina e é padronizada por normas nacional (ABNT – NBR 8094) e internacional (ASTM B117 e DIN 50.021). Um painel pintado com tinta em pó (e com sua película cortada em forma de X) é exposto à câmara úmida a 40ºC com ação de uma névoa salina

(solução a 5% (m/m) de NaCl). Esta solução é pulverizada dentro da câmara, por um bico atomizador.

O tempo de teste pode variar de acordo com as especificações, porém para tintas em pó, após 500 horas não são registradas alterações em relação ao estado original do painel. Após tempos prolongados de exposição, o resultado é expresso medindo-se, em milímetros, a penetração da corrosão nas imediações do corte praticado na película de tinta.

Para o ensaio de névoa salina, o painel foi revestido com os óxidos mistos em estudo, seguindo o procedimento de deposição, em seguida foram pintados com tinta em pó.

3.9 Estudo Preliminar em Tinta

Para verificar a eficiência dos óxidos mistos sintetizados como pigmento anticorrosivo, os mesmos foram adicionados à formulação de tinta epóxi organossolúveis. Foram utilizadas como corpos de prova placas de aço, isentas de oxidação, previamente desengraxadas com acetona (Biotec), com dimensões de 2 cm x 2 cm e secas em estufa a 110 °C por 10 min.

Foram adicionados 10% de cada óxido misto sintetizado em formulação comercial de tinta epóxi. Os corpos de prova foram pintados por imersão e a espessura obtida para todas as películas manteve-se entre 45-50 micrometros. O medidor de espessura utilizado foi o Tecnomedição SME-CII.

Após a pintura não foram observados defeitos de pintura como relevo irregular, pontos, bolhas, “efeito casca de laranja”, capazes de alterar os resultados obtidos. Para os testes de impedância eletroquímica, com auxílio de uma lâmina de estilete, foi feito um risco proposital na película de tinta até atingir a superfície do aço, conforme apresentado na Figura 8. O risco proposital é realizado para facilitar a permeação da solução até o substrato, assim é possível verificar a eficácia do óxido misto como inibidor anódico.

O estudo preliminar do óxido incorporado à formulação de tinta teve por finalidade avaliar qualitativamente, a inibição de corrosão do óxido misto quando associado à tinta.

Figura 8 – Risco provocado nas películas de tinta dos corpos de prova sujeitos aos testes de impedância eletroquímica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Óxidos Mistos

Com o objetivo de caracterizar e identificar os óxidos mistos obtidos pela síntese sol-gel.

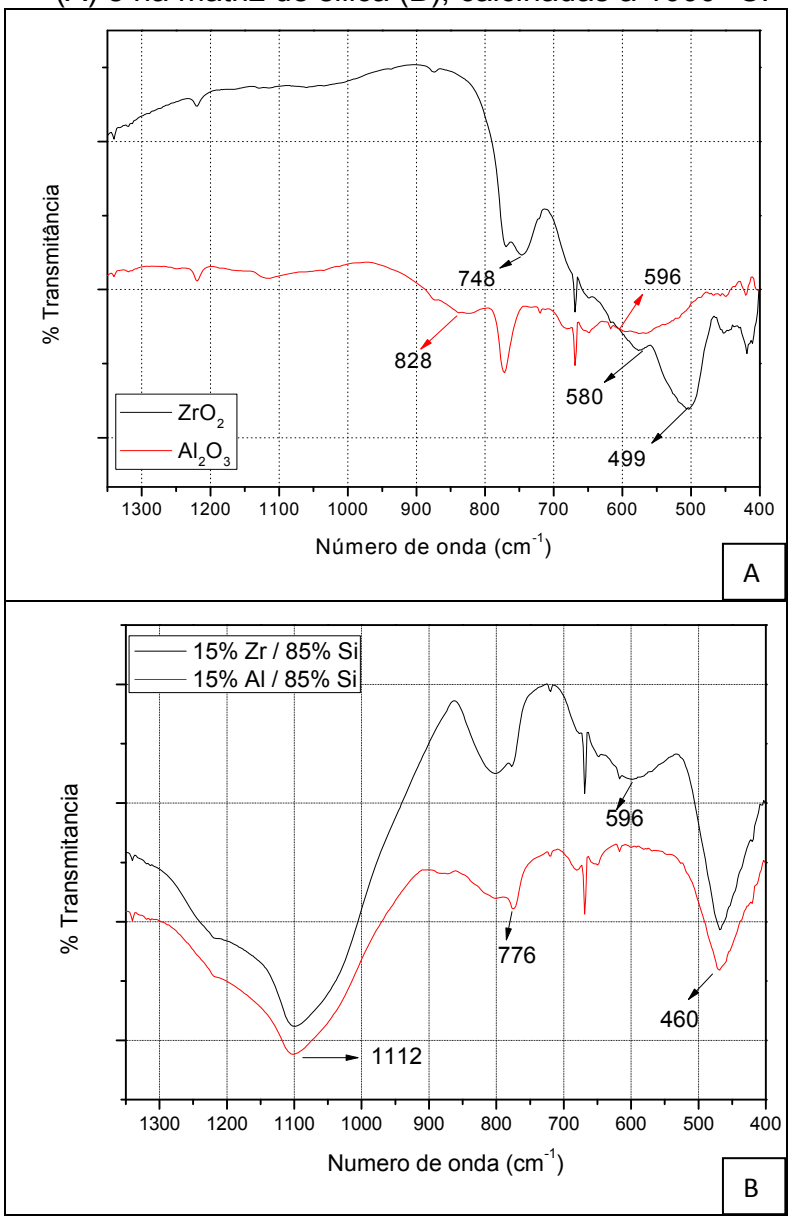
4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Na Figura 9 são apresentados os espectros de FTIR para ZrO_2 e Al_2O_3 obtidos com e sem a matriz de SiO_2, calcinados a 1000 °C.

Uma banda de transmitância em torno de 1630 cm^{-1} (não mostrado na Fig. 9), corresponde ao modo de vibração –OH confirma a presença de água livre nos óxidos preparados. A absorção de cerca de 1380 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Al-OH. Uma banda de absorção foi observada em 828 cm^{-1} correspondente à coordenação quatro de íons alumínio e em 596 cm^{-1} é observado que pode estar relacionado com a vibração Al-O [32,33,34].

A banda de transmitância em 499 cm^{-1} e em 748 cm^{-1} corresponde a vibrações de Zr-O. As bandas observadas nos espectros de FTIR em 1112 e 460 cm^{-1} podem ser atribuídas aos diferentes modos vibracionais de estiramento dos grupos Si-O-Si e O-Si-O do óxido misto.

Figura 9 - Espectros FTIR para Al_2O_3 e ZrO_2 , sem a matriz de silica (A) e na matriz de silica (B), calcinadas a 1000º C.

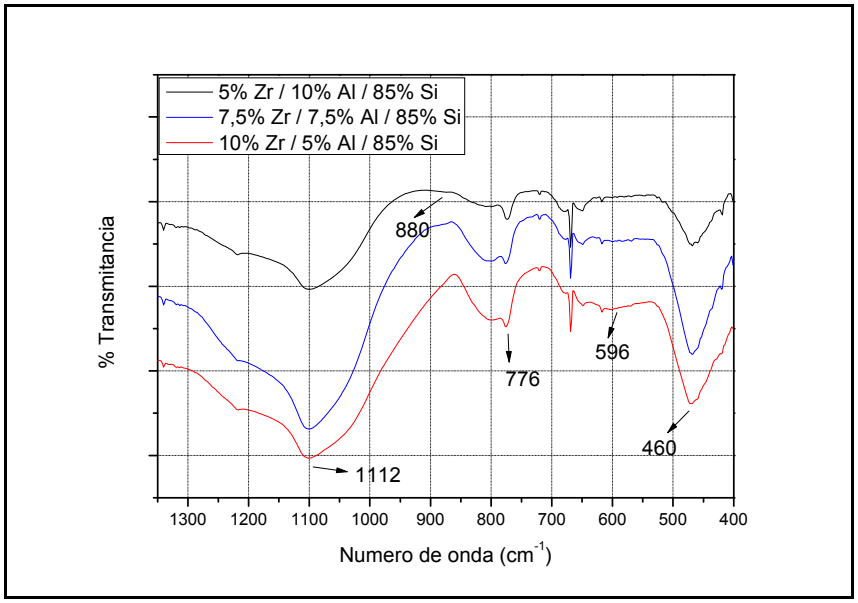


Na Figura 10 estão apresentados os espectros de FTIR obtidos paras os óxidos mistos obtidos pelas composições 3, 4 e 5, e a região selecionada foi de 1350 – 400 cm^{-1}, em cuja região são encontradas as bandas de absorção de interesse. Em todas as amostras calcinadas exibiram ao estiramento OH de 3100-3860 cm^{-1}, sempre na mesma intensidade não importando o óxido formado.

As bandas relativas aos diferentes modos vibracionais de estiramento dos grupos Si-O-Si e O-Si-O foram observados em 1112 em 460 cm^{-1}. É possível observar também a banda atribuída ao modo de estiramento da ligação Zr-

O, em 748 cm^{-1}. Porém a banda em 499 cm^{-1} relativa ao Zr-O pode estar sobrepostas as bandas relativas aos estiramentos observados para a silica. O ombro verificado na banda de 880 e as bandas em 776 e 596 cm^{-1} estão associados ao modo de vibração da ligação Al-OH. Observa-se ainda que a intensidade relativa das bandas referentes ao Al-OH aumentam quando aumenta-se a quantidade de alumina na amostra comparado as bandas relativas a zirconia e silica.

Figura 10 - Espectros de FTIR para: composição 3 – 5%Zr/10%Al/85%Si; composição 4 – 7,5%Zr/7,5%Al/85%Si; e composição 5 – 10%Zr/5%Al/85%Si.



4.1.2 Difração de Raios X

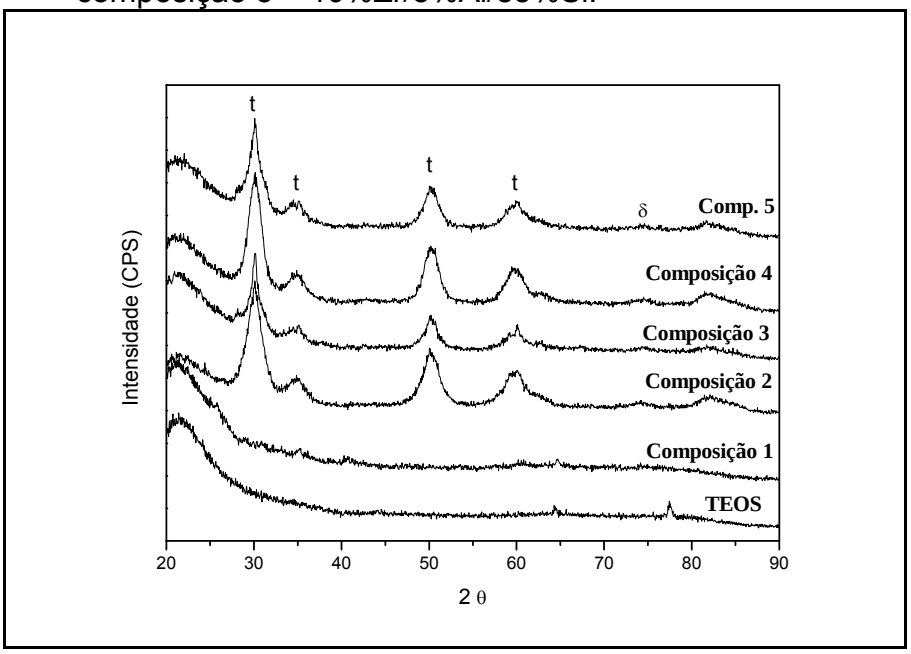
Na Figura 11 observa-se o difratograma de Raios X para a sílica obtida pela hidrólise do TEOS e calcinada a 1000°C, indicando que a sílica assim obtida encontra-se na fase amorfa sem qualquer cristalinidade.

Os óxidos de zircônia e alumina, sintetizados na presença de sílica conforme mostrados na Figura 11 referente às composições 1-5 apresentaram a amorficidade da sílica. Os óxidos mistos contendo zircônia apresentaram picos bastante definidos da fase cristalográfica do ZrO_2. Segundo a literatura, na síntese de compósitos contendo zircônia, ocorrem as seguintes transformações de fase durante a calcinação com o aumento de temperatura, amorfo → t-ZrO_2 → (t+m)-

ZrO_2. Os difratogramas obtidos no presente trabalho indicaram apenas a fase tetragonal da zircônia, picos indicados pela letra t. Foi verificado um pequeno ombro associado à fase δ-alumina, porém para o óxido misto contendo apenas Al_2O_3 e SiO_2 (composição 1), nenhuma definição de picos referente a quaisquer fases cristalográficas.

Dados da literatura[35] indicam que a fase alumina δ apresenta uma fraca transição a 1000°C a alumina α. Supõe-se que estas transformações sejam incompletas, pois os picos possuem bandas amplas, indicativas de baixa cristalinidade.

Figura 11 - Difratograma de Raios X para amostras calcinadas a 1000°C: Sílica amorfa sintetizada via TEOS; composição 1 –15%Al/85%Si ; composição 2 – 15%Zr/85%Si ; composição 3 – 5%Zr/10%Al/85%Si; composição 4 – 7,5%Zr/7,5%Al/85%Si; e, composição 5 – 10%Zr/5%Al/85%Si.



4.1.3 Microscopia dos Óxidos Mistos

As Figuras 12 a 16 ilustram os óxidos mistos ampliados 30.000 vezes para verificar o aspecto morfológico do óxido formado. É possível verificar que óxidos apresentam superfície porosa e formato irregular, provavelmente devido ao

processo de trituração mecânica para a obtenção das partículas. Verifica-se também, que com o aumento da concentração de ZrO_2, o óxido torna-se mais poroso. Pela imagem de EDS (espectroscopia de energia dispersiva), Figura 17, percebe-se que há uma distribuição uniforme do zircônio e do alumínio sobre a matriz de silício.

Figura 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura da composição 1: 15%Al/85%Si.

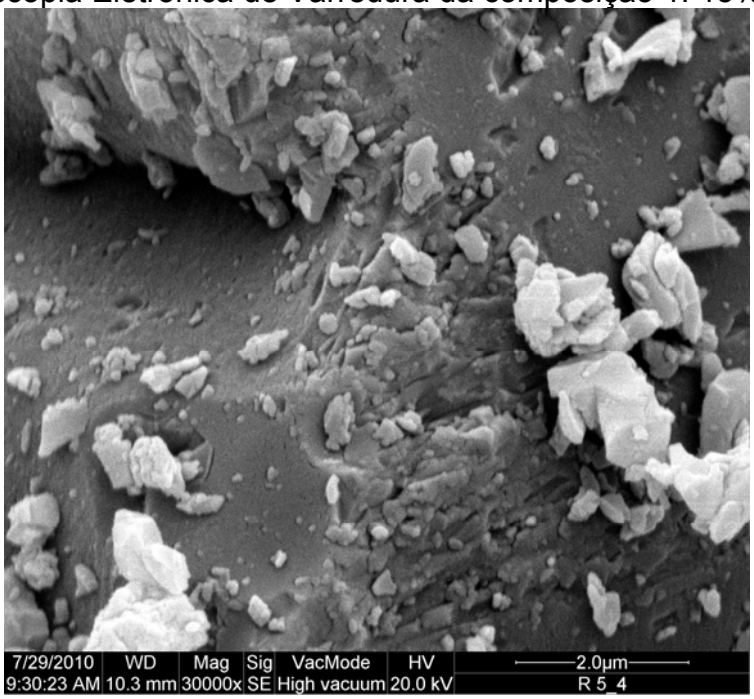


Figura 13 – Microscopia Eletrônica de Varredura da composição 2: 15%Zr/85%Si.

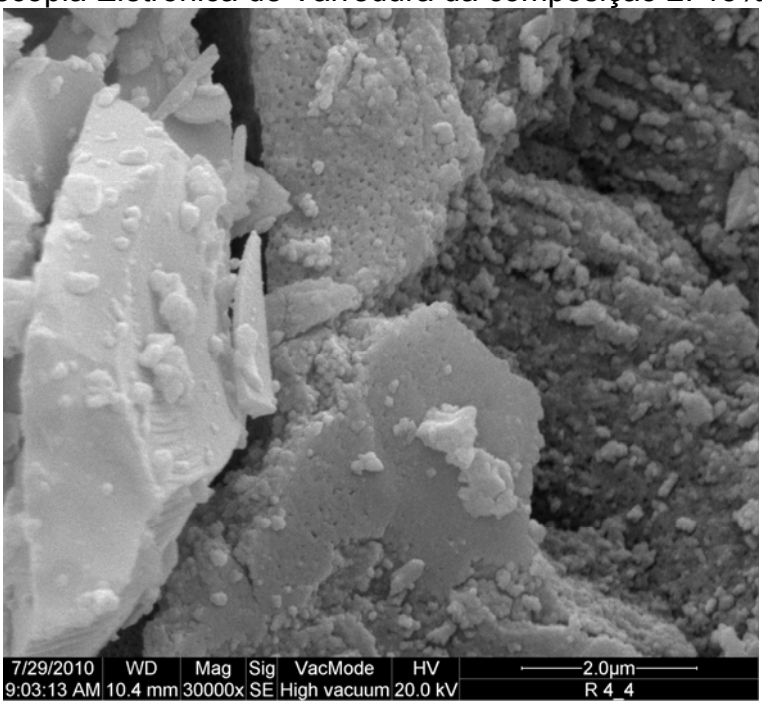


Figura 14 – Microscopia Eletrônica de Varredura da composição 3: 5%Zr/10%Al/85%Si.

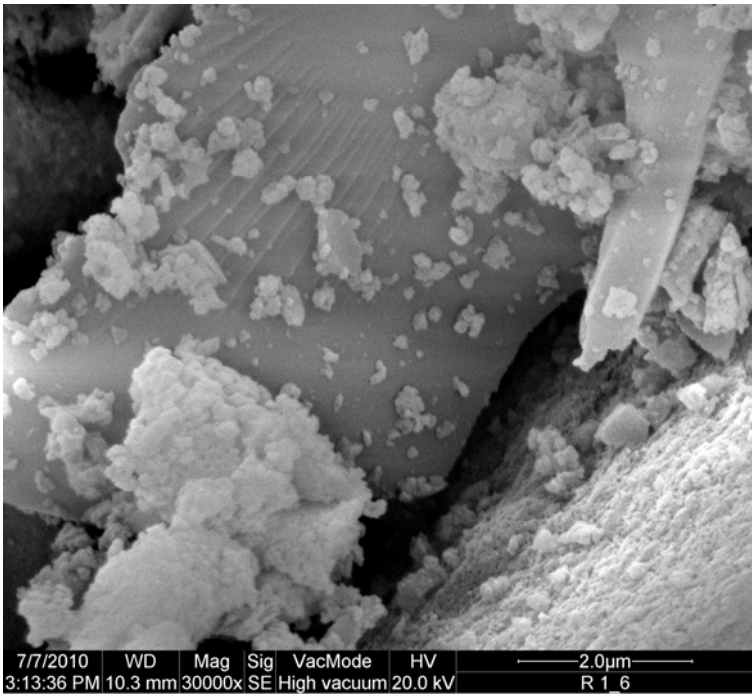


Figura 15 – Microscopia Eletrônica de Varredura da composição 4: 7,5%Zr/7,5%Al/85%Si.

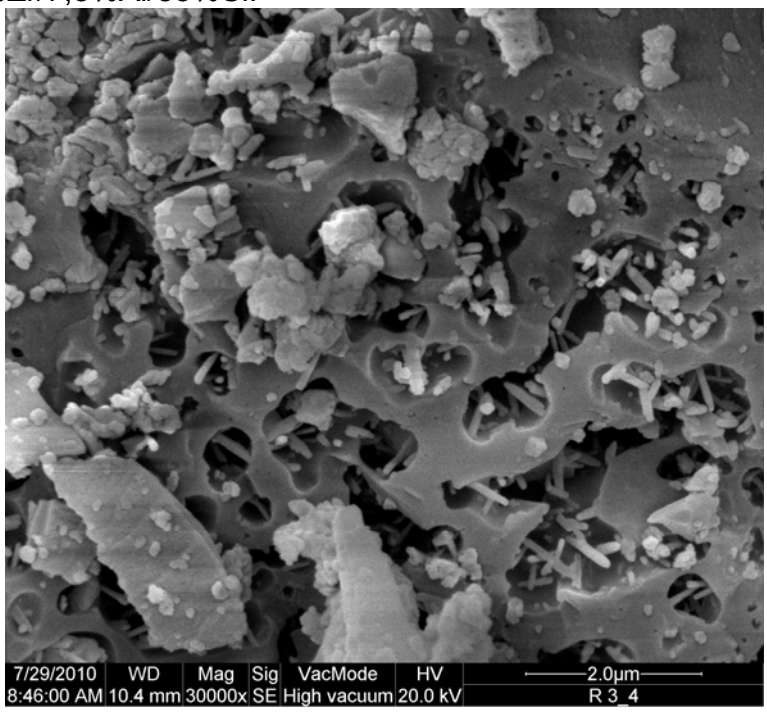


Figura 16 – Microscopia Eletrônica de Varredura da composição 5: 10%Zr/5%Al/85%Si.

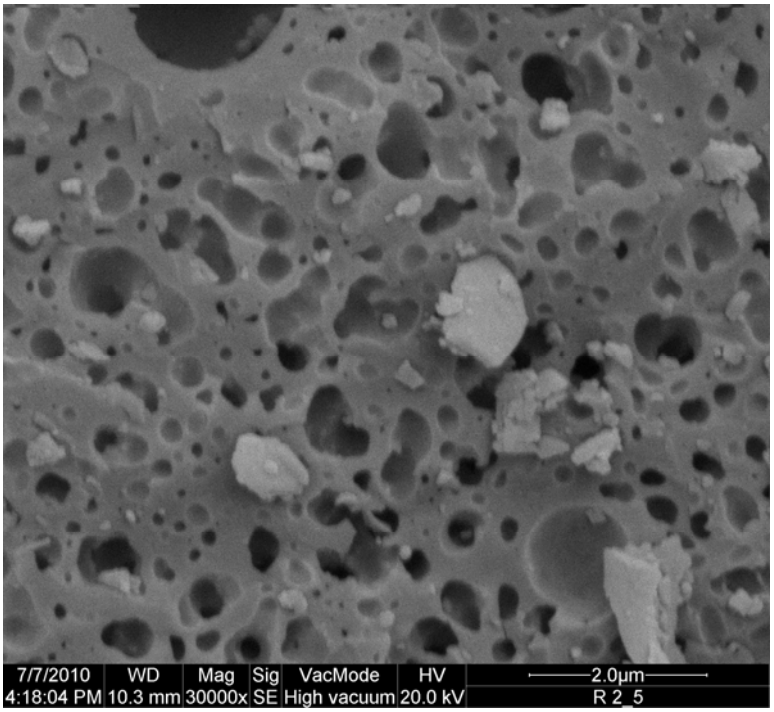
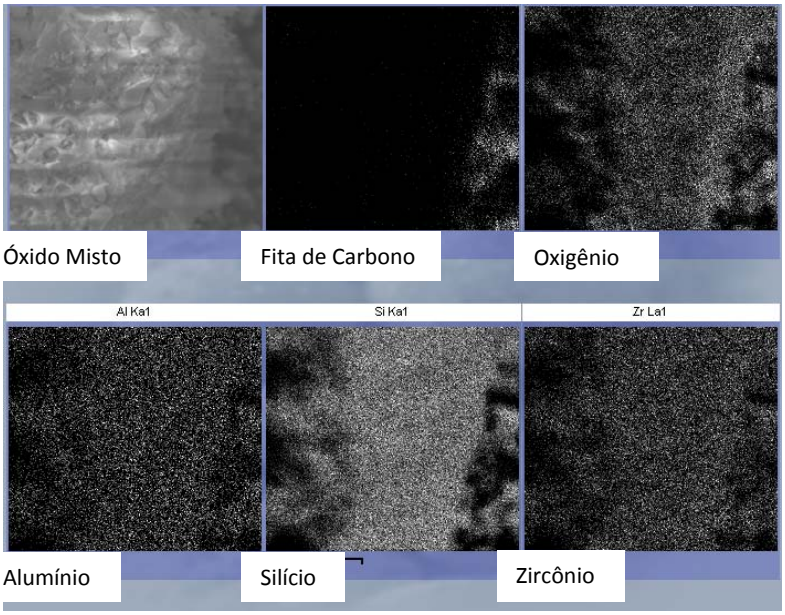


Figura 17 - Espectroscopia de Energia Dispersiva da composição 5: 10%Zr/5%Al/85%Si.

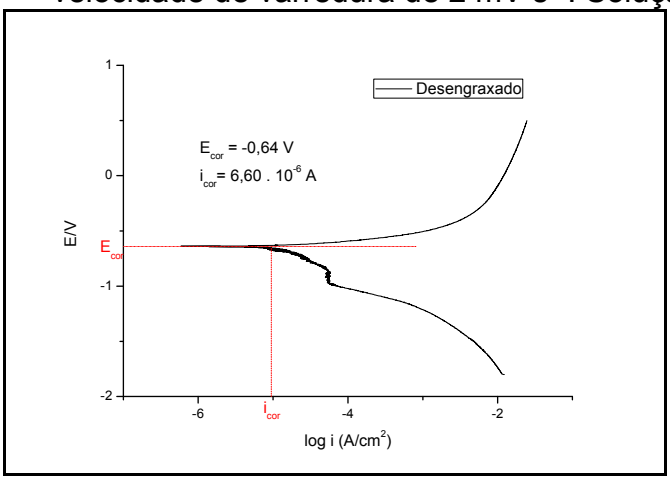


4.2 Ensaios Eletroquímicos para Avaliação da Proteção Anticorrosiva

4.2.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Para melhor entendimento do comportamento de inibição de corrosão do aço carbono pelo óxido misto, primeiramente foi obtida a curva de polarização para o aço carbono sem recobrimento, como apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Curva de polarização para o aço carbono desengraxado sem recobrimento. Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 2 mV s^{-1}. Solução de NaCl 3%.

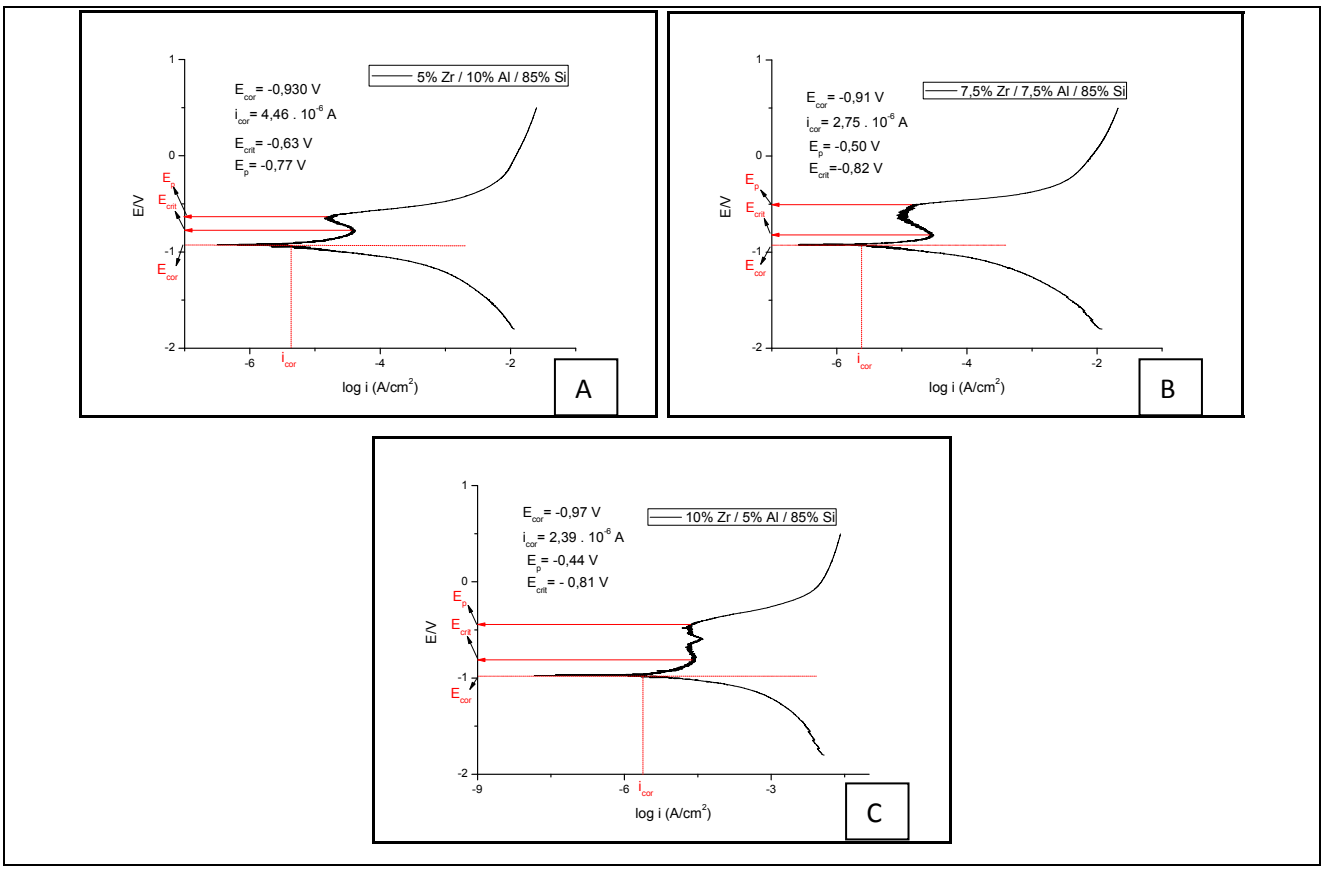


Pela Figura 18 observa-se que inicialmente ocorre a região catódica, localizada abaixo do potencial de corrosão encontrado pelo método de extrapolação de Tafel[27]. Nesta região a corrosão é mínima e apresenta valores de corrente denominados de corrente de corrosão (i_{cor}). O aumento do potencial leva a atingir o potencial de corrosão de (E_{cor}= -0,64V) e a corrente de corrosão (i_{cor}= 6,60 µA cm^{-2}) na qual a corrente catódica se iguala a corrente anódica (i_a). Em valores superiores ao potencial de corrosão tem início a região anódica ativa, na qual os processos eletroquímicos são mais intensos e o metal começa a se corroer, ocorrendo reversão de corrente na região acima do potencial de corrosão. O trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a corrosão do aço ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. Para o aço carbono não foi observado a região de passivação (região anódica passiva) onde em determinado potencial ocorre deposição no substrato metálico da camada de óxido. Este processo minimiza a

corrosão sendo caracterizada pela estabilização da corrente anódica que em determinado potencial ocorre a ruptura deste filme no potencial de pite (E_p) e o metal volta a sofrer corrosão, tendo início a região anódica transpassiva.

A Figura 19 apresenta as curvas de polarização para o aço carbono desengraxado recobertos com óxidos mistos sintetizados pelas composições 3, 4 e 5. Os aspectos para as curvas de polarização foram muito semelhantes e os valores obtidos de potencial de corrosão, corrente de corrosão, potencial crítico de corrosão e potencial de pite são visualizados na Tabela 2. A partir da Figura 19 verifica-se a formação de uma região anódica passiva, favorecendo assim a inibição de processos corrosivos.

Figura 19 - Curvas de polarização para o aço carbono com recobrimento de filme de óxidos mistos sintetizados pelas composições: A) composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), B) composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e C) composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si) . Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 2 mV s^{-1}.



Os valores encontrados para o aço revestido com os óxidos mistos sintetizados apontam para a diminuição dos potenciais de corrosão bem como a

diminuição das correntes de corrosão, indicando assim inibição dos processos corrosivos no aço carbono. A partir das três composições da Figura 19, a que apresentou a maior região de passivação foi a composição 5, indicando assim ser o melhor inibidor de corrosão comparado à composição 3 e 4.

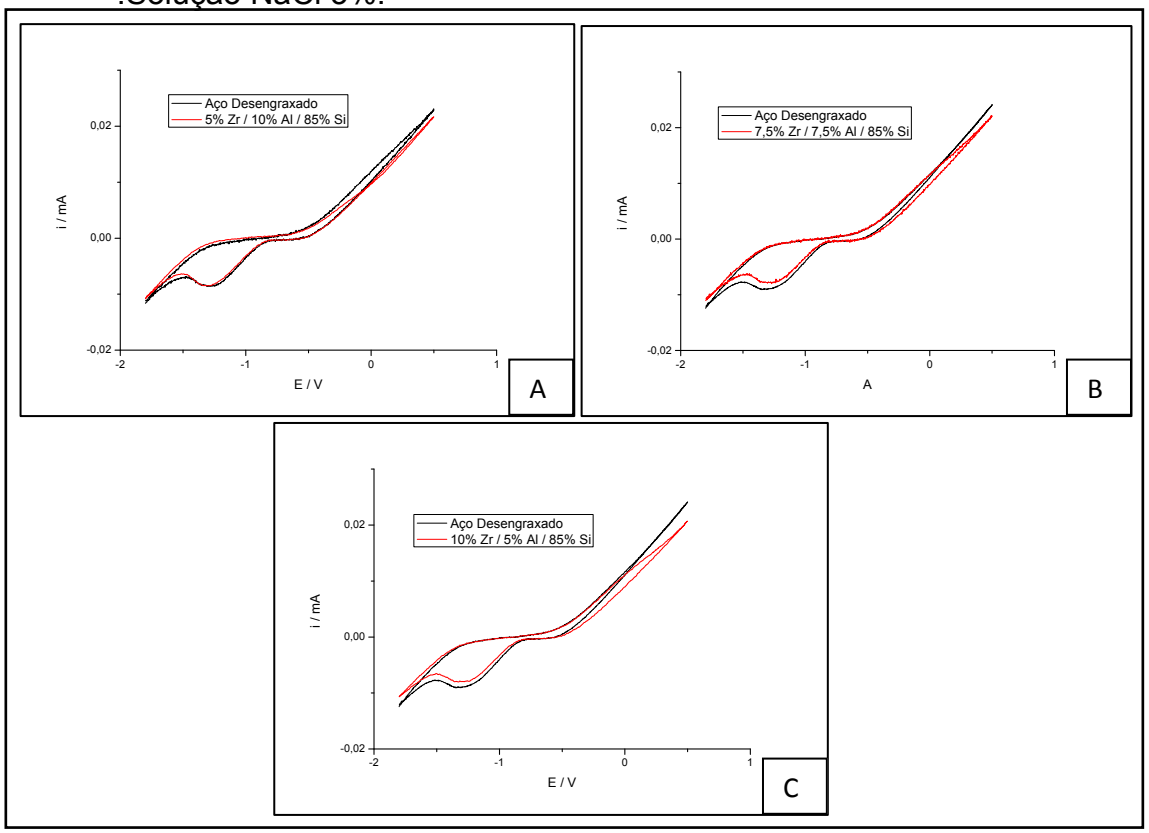
Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos – valores experimentais. Potencial de corrosão ($-E_{cor}$), corrente de corrosão (i_{cor}), potencial crítico de corrosão (E_{crit}) e potencial de pite (E_p) do aço carbono após polarização potenciodinâmica.

Parâmetro	Aço Desengraxado	Aço Revestido (Comp.3)	Aço Revestido (Comp.4)	Aço Revestido (Comp.5)
$-E_{cor}$ (V)	0,64	0,93	0,91	0,97
I_{cor} (μA cm^{-2})	6,60	4,46	2,75	2,39
$-E_{crit}$ (V)	-	0,63	0,82	0,81
$-E_p$ (V)	-	0,77	0,50	0,44

4.2.2 Voltametria Cíclica

A Figura 20 apresenta os voltamogramas cíclicos para o aço carbono desengraxado e revestido com óxido misto. Verifica-se que o aço carbono revestido com o óxido apresentou diminuição de corrente quando comparado com o aço carbono apenas desengraxado, o que confirma a inibição de processos corrosivos.

Figura 20 - Voltamograma cíclico para aço carbono desengraxado revestido com o óxido misto: (A) composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), (B) composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e (C) composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si). Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.Solução NaCl 3%.



4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 21 apresenta o gráfico de espectroscopia de impedância eletroquímica realizada para o aço carbono sem recobrimento com os óxidos mistos. A Figura 22 apresenta a espectroscopia de impedância para o aço carbono revestido com os óxidos mistos.

Figura 21 – Diagrama de impedância correspondente ao aço carbono sem recobrimento com óxido misto. Amplitude: 10mV. Freqüências: 100 kHz a 6 mHz. Eletrodo de referência Ag/AgCl. Contra eletrodo: fio de platina. Solução de NaCl 3%. $E_{inicial}$: -0,614V.

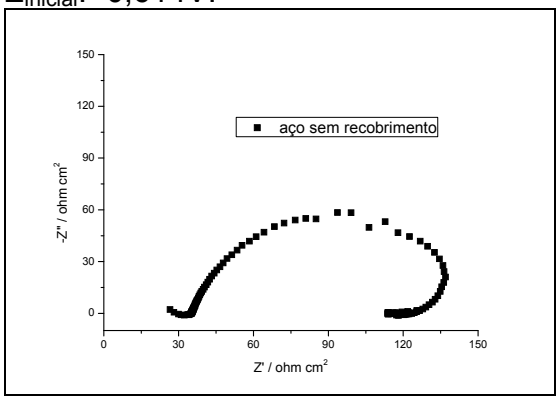
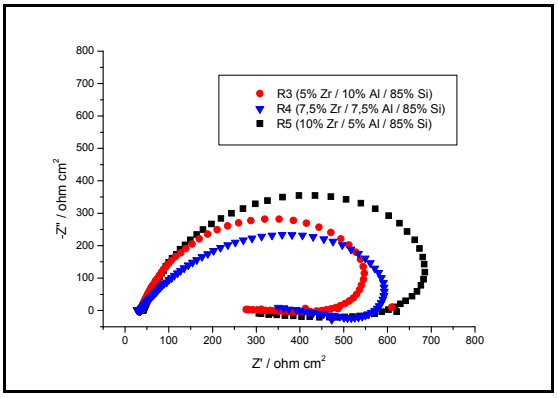


Figura 22 – Diagrama de impedância correspondente ao aço carbono com recobrimento dos óxidos mistos. Amplitude: 10mV. Freqüências: 100 kHz a 6 mHz. Eletrodo de referência Ag/AgCl. Contra eletrodo: fio de platina. Solução de NaCl 3%. $E_{inicial}$: -0,614V.



De acordo com os diagramas apresentados foi possível observar que o aço carbono sem revestimento com o óxido misto, representado na Figura 21, e o aço carbono revestido dos óxidos mistos, representado na Figura 22, apresentaram características similares com a formação de um único arco capacitivo, sugerindo um único processo eletroquímico, no caso o de transferência de carga.

Na Figura 21, a extrapolação do arco capacitivo para o eixo real define um valor resistivo (adicionado a resistência da solução, embora insignificativa) de aproximadamente 144 Ωcm^2. Na Figura 22, observa-se que a extrapolação do arco para o eixo real define valor resistivo de aproximadamente 554 Ωcm^2, 605

Ωcm^2 e 700 Ωcm^2 para as composições 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e 5 (10%Zr/5%Al/85%Si), respectivamente. Assim, verificou-se que o aço carbono revestido com os óxidos mistos aumentou a resistência do aço em se corroer, em solução de NaCl 3%. A inversão da curva em baixas freqüências pode estar associado ao processo corrosivo na interface eletrodo de trabalho/óxido misto depositado sobre o eletrodo.

4.3 MICROSCOPIA DOS ÓXIDOS DEPOSITADOS SOBRE CHAPA DE AÇO

A Figura 23A apresenta a superfície aço carbono apenas desengraxado. A Figura 23B apresenta a chapa de aço recoberta pelo óxido misto e verificou-se alteração no aspecto visual da superfície do substrato metálico quando comparado com a Figura 23A, indicando a presença dos óxidos sobre a superfície do metal.

Figura 23 - (A) Chapa sem revestimento, (B) Chapa com revestida com óxido misto - composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si). Ampliação de 30.000 vezes.

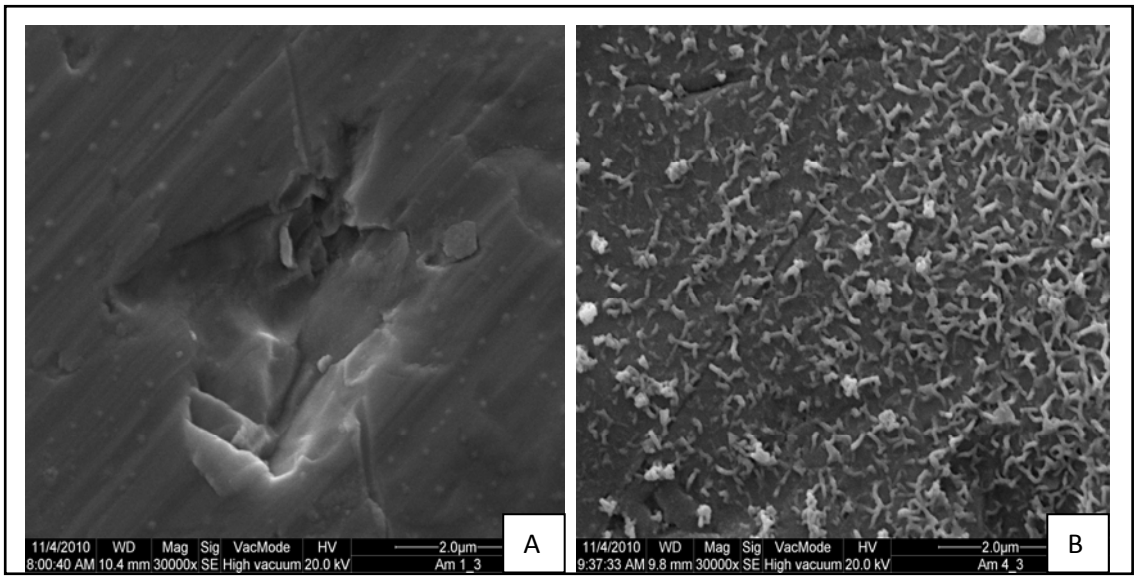
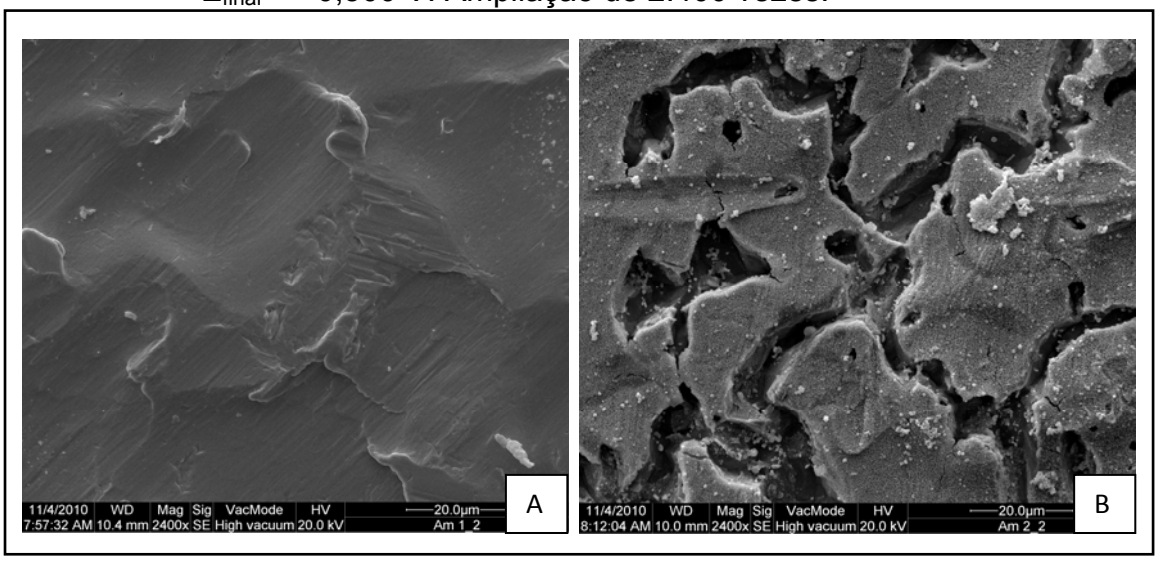
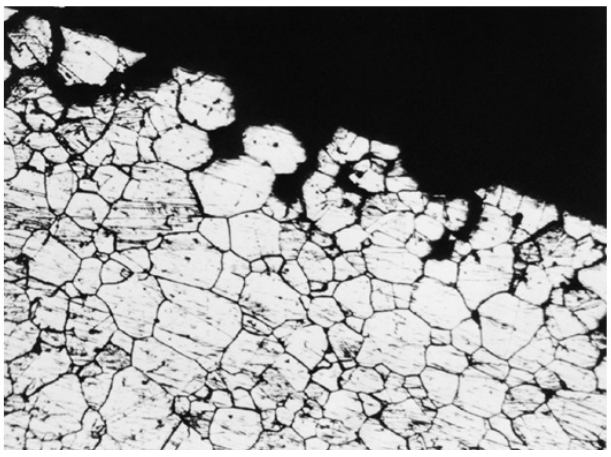


Figura 24 - (A) Chapa de aço sem revestimento, (B) Chapa de aço sem revestimento seguida da polarização. Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 2 mV s^{-1}. $E_{inicial}$ = -1,800 V, E_{final} = +0,500 V. Ampliação de 2.400 vezes.



A Figura 24A não apresenta aspectos de corrosão. A Figura 24B apresenta a chapa de aço que sofreu polarização potenciodinâmica e verifica-se a formação de corrosão intergranular, o que indica o início da corrosão do aço, pois a chapa de aço não foi recoberta com o óxido misto inibidor de corrosão. A Figura 25 apresenta a corrosão intergranular, que é a corrosão que se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico.

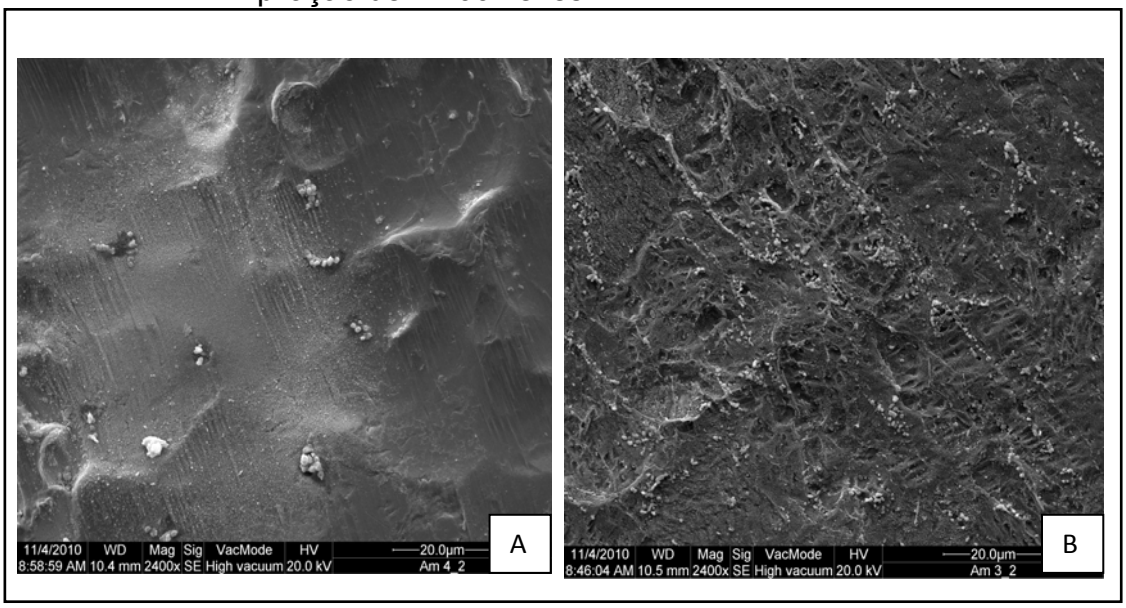
Figura 25 – Corrosão intergranular (Adaptado de Gentil[1]).



A Figura 26A apresenta a chapa de aço a qual foi depositado o óxido misto, (composição 5: 10%Zr/5%Al/85%Si), sobre o metal e procedeu-se o enxágüe com água ultra pura. Verifica-se que a superfície se altera quando comparado com a chapa de aço sem tratamento.

A Figura 26B apresenta a chapa de aço tratada com o óxido misto e em seguida a polarização potenciodinâmica. Verifica-se que o metal não sofre o mesmo processo corrosivo da chapa sem tratamento de superfície, indicando que o óxido atuou como inibidor de corrosão.

Figura 26 - (A) Chapa com revestida com óxido misto - composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si), (B) Chapa com revestimento seguido da polarização. Eletrodo de referência Ag/AgCl e velocidade de varredura de 2 mV s^{-1}. $E_{inicial}$ = -1,800 V, E_{final} = +0,500 V. Ampliação de 2.400 vezes.



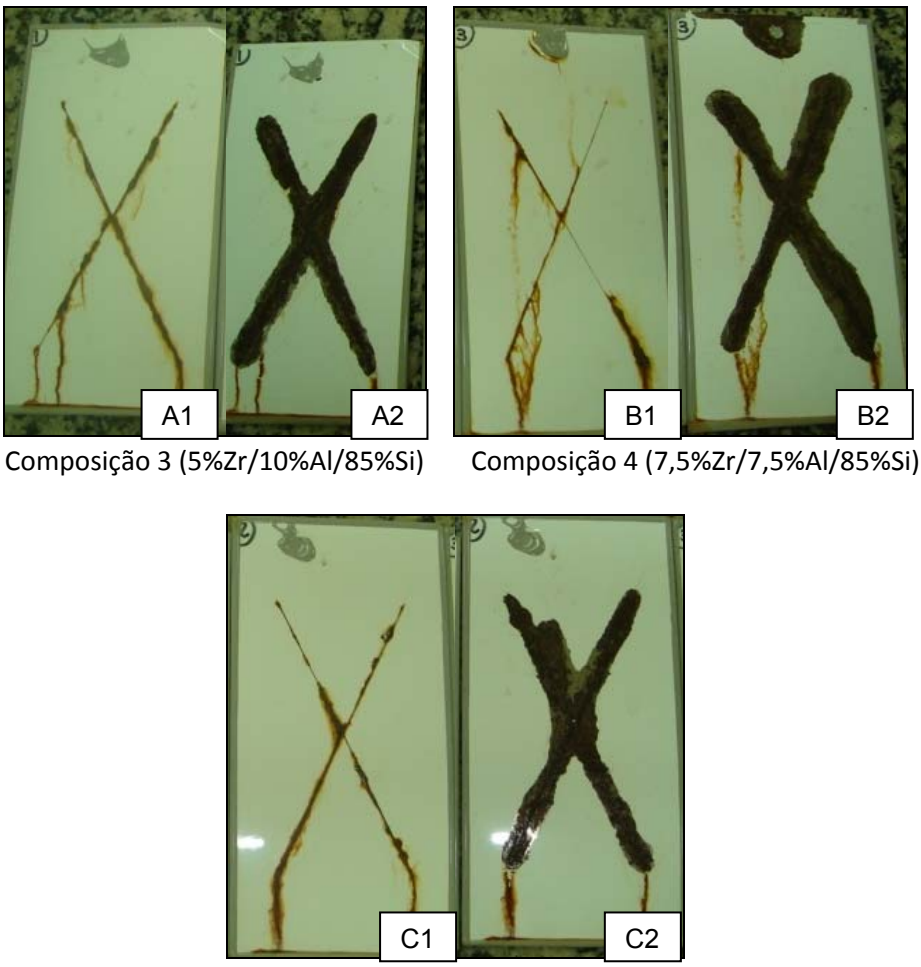
4.4 Resistência a Névoa Salina (Salt Spray) (Norma NBR 8094)[36]

As Figuras 27 A1,B1 e C1 apresentam os resultados da névoa salina após 500 h ininterruptas de ensaio das chapas de aço, com dimensões de 10 x 20cm, recobertas com os respectivos óxidos mistos, composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si), pintadas com tinta em pó. Verificou-se que durante as 500 h de ensaio não houve a formação de bolhas e a oxidação ocorreu apenas na incisão do corte em “X”.

Após a retirada das chapas da câmara de névoa salina, as mesmas foram lavadas com água a 38°C para a remoção dos sais da superfície e em seguida secas com papel absorvente. Após isto, procedeu-se o teste de aderência nas chapas para verificar a migração de corrosão. Ao longo da incisão em “X” foi colada a fita adesiva filamentosa e a mesma foi puxada continuamente.

As Figuras 27 A2, B2 e C2 apresentam as chapas após o teste de aderência com a fita adesiva filamentosa (25mm de largura). Verificou-se que todas as chapas apresentaram migração de corrosão abaixo da película de tinta na ordem de 2 a 7 mm de espessura. Esperava-se que, após a retirada da fita filamentosa, as chapas não apresentassem migração de corrosão subcutânea, porém o que pode ter ocorrido é que a deposição dos óxidos mistos não foi completamente homogênea em toda a chapa, visto que as deposições foram feitas em laboratórios em copo Becker com agitação por barra magnética.

Figura 27 – Resultado do teste de névoa salina após 500 h de ensaio. Chapas de aço carbono revestidas com óxido misto e pintadas com tinta em pó. A) chapa recoberta com óxido misto - composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), B) chapa recoberta com óxido misto - composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e C) chapa recoberta com óxido misto - composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si).



Composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si) Composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si)

Composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si)

A Figura 28 apresenta a chapa pintada com tinta em pó sem o tratamento da chapa de aço com o óxido misto. Verifica-se que após 250 h de *salt spray* ocorre o desplacamento da tinta. Sendo assim, conforme apresentado na Figura 27, na presença do óxido misto sobre o aço, houve melhora na resistência à corrosão e também melhorou a aderência da tinta sobre o substrato de aço.

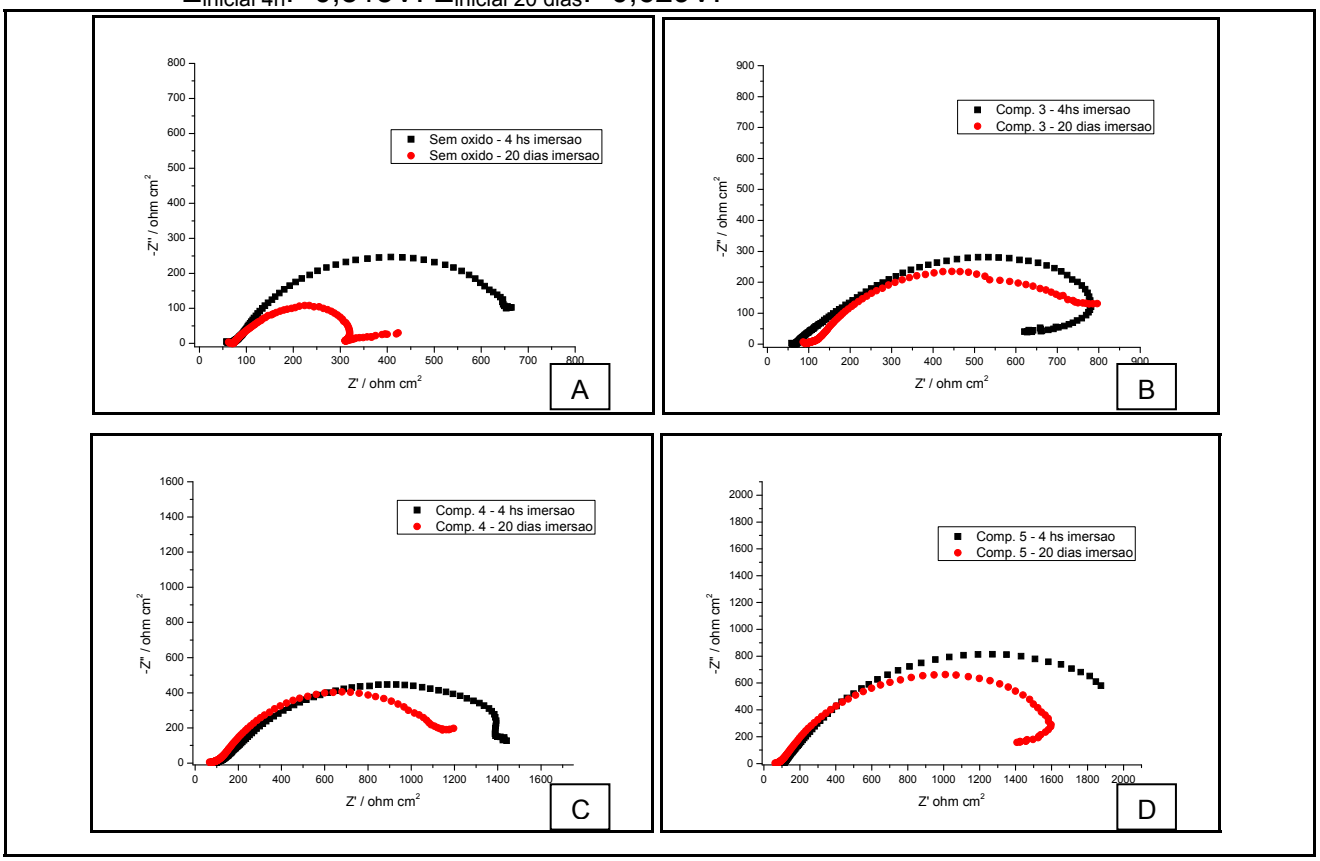
Figura 28 - Resultado do teste de névoa salina após 250 h de ensaio. Chapas de aço carbono pintadas com tinta em pó, sem a presença de tratamento de superfície do aço.(Adaptado de Bossardi[37])

4.5 Estudo Preliminar em Tinta

A Figura 29 reúne os diagramas de impedância para o aço carbono pintado com tinta epóxi, que foi formulada com os óxidos mistos (vide Figura 8). A medida inicial foi realizada após 4 horas de imersão do corpo de prova pintado na solução de NaCl 3%, sendo este tempo necessário para a estabilização do sistema. De acordo com os gráficos da Figura 29 verifica-se similaridade entre eles e de maneira geral todos apresentaram apenas um arco capacitivo, sugerindo a transferência de carga, devido ao processo de permeação de eletrólito pela película até o substrato metálico. Na Figura 29 A, após 20 dias de imersão verifica-se o processo de difusão, em que os poros do revestimento estão bloqueados pelos produtos de corrosão[38].

Para a medida inicial verificou-se que a tinta sem óxido misto apresentou menor valor de impedância (Figura 29A) quando comparado com as Figuras 29 B, C e D. Verificou-se também que após 20 dias de imersão, os valores de impedância diminuíram para todas as amostras aqui apresentadas.

Figura 29 - Diagrama de impedância correspondente as amostras de tintas, A) sem óxido misto, B) composição 3 (5%Zr/10%Al/85%Si), C) composição 4 (7,5%Zr/7,5%Al/85%Si) e D) composição 5 (10%Zr/5%Al/85%Si). Amplitude: 10mV. Freqüências: 100 kHz a 6 mHz. Eletrodo de referência Ag/AgCl. Contra eletrodo: fio de platina. Solução de NaCl 3%. $E_{inicial\ 4h}$: -0,515V. $E_{inicial\ 20\ dias}$: -0,629V.



Os valores de impedância encontrados neste trabalho estão abaixo dos valores encontrados por Gowri e Balakrishnan[39] que avaliaram sistemas fosfato de zinco e obtiveram valores de impedância entre 10^7-10^9 Ωcm^2. No trabalho de Guenbour[40] verificou-se a formação de um semicírculo com valores de impedância na ordem de $3x10^8$ Ωcm^2, para tintas contendo fosfato de zinco. Os autores citados acima, afirmaram que este comportamento pode estar associado à formação de uma camada protetora de fosfato na interface substrato/tinta.

Neste trabalho verificou-se a formação de semicírculos, indicando que o óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ atuou como inibidor de corrosão, porém o baixo valor de impedância pode estar associado à fina camada de tinta aplicada sobre o substrato metálico (45-50 μm), para os estudos acima mencionados a espessura de tinta aplicada foi de aproximadamente 120 micrometros.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados observados neste trabalho, o óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ foi obtido através do processo sol-gel e o mesmo foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Através das análises dos espectros na região do infravermelho foram identificadas as bandas de absorção referente ao óxido misto obtido. A difração de Raios X indicou baixa cristalinidade no óxido formado e pela microscopia eletrônica de varredura constatou-se que a zircônia e a alumina estão uniformemente dispersas na matriz de sílica. Com o aumento da quantidade de ZrO_2 verificou-se que o óxido misto tornou-se mais poroso.

Com a técnica de polarização potenciodinâmica verificou-se que o óxido misto inibiu a corrosão do aço carbono 1020, quando este foi revestido superficialmente com o óxido $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$. As curvas de polarização indicaram a formação de uma região de passivação, o que confirma a inibição da corrosão. As análises de voltametria cíclica indicaram para uma diminuição na corrente com as chapas recobertas com óxido misto, indicando assim a inibição de processos corrosivos. A técnica de Espectroscopia de Impedância confirmou o aumento da resistência à corrosão do aço, revestido com o óxido $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$, em solução de NaCl 3%. Assim sendo, o óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ é uma alternativa como pré-tratamento de superfície do aço carbono 1020.

Verificou-se através da microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova, que a chapa de aço sem recobrimento apresentou corrosão intergranular, enquanto a chapa de aço com recobrimento sofreu menos danos quando comparado à chapa de aço apenas desengraxada.

Os resultados de "*salt-spray*" (névoa salina) utilizando o óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ revestido na chapa de aço e seguido de pintura eletrostática a pó foram satisfatórios, após 500 h de ensaio não houve a formação de bolhas e a oxidação ocorreu apenas na incisão do corte em "X" e a migração subcutânea verificada variou de 2 a 7 mm, que é muito inferior ao verificado para a chapa pintada sem nenhum tratamento de superfície, em que o desplacamento de tinta é total.

Os resultados preliminares da adição do óxido misto $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$

em tinta confirmaram, pela técnica de Espectroscopia de Impedância, a inibição de corrosão. O mecanismo de proteção contra a corrosão do óxido misto é conferido por inibição anódica e também por barreira. Porém, um estudo mais aprofundado é necessário para verificar a possibilidade de utilizar o óxido $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3$ como pigmento anticorrosivo em tintas, visto que neste trabalho não seguiu-se o procedimento industrial de formulação de tintas anticorrosivas e também não houve trabalho em paralelo com os pigmentos anticorrosivos utilizados atualmente na indústria de tintas.

BIBLIOGRAFIA

[1] GENTIL, V. **Corrosão**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341p.

[2] SANTOS, D., BRITES, C., COSTA, M.R., SANTOS, M.T. Performance of paint systems with polyurethane topcoats, proposed for atmospheres with very high corrosivity category. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 344-353, jul. 2005.

[3] LUO, L., YAO, J., LI, J., YU, J. Preparation and characterization of sol-gel Al_2O_3/Ni-P composite coatings on carbon steel. **Ceramics International**, v. 35, p. 2741-2745, 2009.

[4] SOUTO, R. M., et al. Damage to paint coatings caused by electrolyte immersion as observed in situ by scanning electrochemical microscopy. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2621-2628, ago. 2004.

[5] PROKES, P., KALENDOVÁ, A. Anticorrosion efficiency of coatings containing metallic pigments. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 1083-1086, jun. 2007.

[6] ZHELUDKEVICH, M. L., et al. Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors. **Eletrochemistry Communications**, n. 7, p. 836-840, ago. 2005.

[7] TRINH, D.H. et al,. Nanocomposite Al_2O_3-ZrO_2 thin films grown by reactive dual radio-frequêncy magnetron sputtering. **Thin Solid Films,** v. 516, n. 15, p. 4977-4982, jun. 2007.

[8] LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. Porto Alegre: Edgard Blücher, 1999. 527p.

[9] BARRADO, E., et al. Characterization of iron oxides embedded in silica gel obtained by two different methods. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 906-914, mar. 2005.

[10] GERASYMCHUK, Y.S., CHERNII, V. Y., TOMACHYNSKI, L.A., et al. Spectroscopic characterization of zirconium (IV) and hafnium (IV) gallate phthalocyanines in monolithic silica gels obtained by sol-gel method. **Optical Materials**, v. 27, p. 1484-1494, fev. 2005.

[11] ENCHEVA, G., SAMUNEVA, B., DJAMBASKI, P. Silica gels containing transition metal oxides. **Journal of Non-Crystallines Solids,** v. 345-346, p. 615-619, out. 2004.

[12] AUGUSTO FILHA, V.L.S., WANDERLEY, A. F., SOUSA, K.S., et al. Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 279, p. 64-68, fev. 2006.

[13] MOHMOUD, M.E., HAGGAG, S.S., HEGAZI, A.H. Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized pyrimidine derivative. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 94-99, fev. 2006.

[14] WANG, Y.M., et al. Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO_2. **Materials Letter**, v. 60, p. 974-978, fev. 2006.

[15] CHICO, B., GALVAN,J.C. Eletrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the erly barrier properties of silane systems applied on steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 45-53, jun. 2007.

[16] WANG, D., BIERWAGEN, G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 327-338, 2009.

[17] PHANASGAONKA, A., RAJA, V.S. Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behavior of hybrid silane coatings on mild steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 2260-2271, fev. 2009.

[18] SHUKLA, S., SEAL, S., VANFLEET, R. Sol-Gel Synthesis and Phase Evolution Behavior of Sterically Stabilized Nanocrystalline Zirconia. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 27, p. 119-136, jul. 2003.

[19] KUSTOV, A. L., et al. Vanadia on sulphated-ZrO_2 a promising catalyst for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases. **Applied Catalysis**, v. 58, p. 97-104, jan. 2005.

[20] WONG, M. S., ANTONELLI, D. M. YING, J.Y. Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Zirconium Oxide. **NanoStructured Materials**, v. 9, p. 165-168, 1997.

[21] CRESPO, M.A., et al. Characterization of ceramic sol-gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel. **Eletrochimica Acta**, v. 54, p. 2932-2940, nov. 2008.

[22] KUMARI, L., et al. Synthesis, microestructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. **Ceramics International**, v. 35, p. 2401-2408, fev. 2009.

[23] BALAKRISHNAN, A. et al. Mechanical properties of MgO-Al_2O_3-SiO_2 glass-infiltrated Al_2O_3-ZrO_2 composite. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 5271-5275, mar. 2009.

[24] CHEN, Y.W., et al. Preparation of alumina-zirconia materials by sol-gel method from metal alkoxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.185, p. 49-55, nov. 1994.

[25] ANDREATTA, F., et al. Electrochemical behavior of ZrO2 sol-gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7545-7555, jan. 2007.

[26] ATKINS, P., JONES. L. **Princípios de Química.** Porto Alegre. Bookman, 2001. 914p.

[27] FAZENDA, J.M.R (Coord.). **Tintas**: ciência e tecnologia. São Paulo: Blucher, 2009. 1124p.

[28] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas de corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. 166p.

[29] BRINKER, C.J., MENDEZ-VIVAR, J. Develompment of two new approaches for preparation of zirconium silicate systems at low temperature. **Journal of Sol Gel Science Technology**, v. 2, p. 364-367, 1994.

[30] NASSAR, E. J., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L. Influência da Catálise Ácida e Básica na Preparação da Sílica Funcionalizada pelo Método Sol-Gel. **Química Nova**, v. 25, p. 27-31, jul. 2002.

[31] ABNT. NBR NM 87:2000. Aço carbono e ligados para a construção mecânica – Designação e composição química. Rio de Janeiro. Publicado em 30/10/2000.

[32] CASTRO, Y., et al. Silica-Zirconia Sol–Gel Coatings Obtained by Different Synthesis Routes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 35, p. 41–50, dez. 2004.

[33] BATISTA JUNIOR, O.B., **A nanotecnologia aplicada à prevenção da corrosão**: o uso de nanocerâmicos de alumina e zircônia. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

[34] MINOR-PEREZ, E., MENDOZA-SERNA, R., MENDEZ-VIVAR, J. Preparation and characterization of multicomponent porous materials prepared by the sol-gel process. **Jounal of Porous Materials**, v. 13, p. 13–19, jun. 2006.

[35] ALVES, A, K**. Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre

[36] ABNT. NBR 8094: Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à névoa salina - Método de ensaio. Rio de Janeiro. Publicado em 30/07/1983.

[37] BOSSARDI, K. **Nanotecnologia aplicada a tratamentos de superficiais para o aço carbono 1020como alternativa ao fosfato de zinco.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[38] LEITE, A, O, S. **Desenvolvimento e estudo de tintas epóxis anticorrosivas ecologicamente corretas.** 2004. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[39] GOWRI, S., BALAKRISHNAN, K. The Effect of the PVC/CPVC ratio on the corrosion-resistence properties of organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 23, p. 363-377, maio. 1994.

[40] GUENBOUR, A., BENBACHAIR, A., KACEMI, A. Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel **Surface & Coatings Technology**, v. 133, p. 36-42, mar. 1999.