

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**REVESTIMENTO DE TANINO E NANOCERÂMICO COMO PROTEÇÃO TEMPORÁRIA PARA AÇO
GALVANIZADO E ELETROZINCADO**

Maria Aparecida Vieira Guerreiro

Orientador: Prof.^o Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**REVESTIMENTO DE TANINO E NANOCERÂMICO COMO PROTEÇÃO TEMPORÁRIA PARA AÇO
GALVANIZADO E ELETROZINCADO**

Maria Aparecida Vieira Guerreiro

Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2020

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof.^o Dr. Álvaro Meneguzzi

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Jane Zoppas Ferreira

Prof.^o Dr. Rodrigo Sanhotene Silva

Dr. Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso

Porto Alegre

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Álvaro Meneguzzi, por ter me orientado durante o mestrado, com diretrizes, exemplos, referências, sem limitar a minha liberdade de escolha em todas as etapas. E, principalmente, pela credibilidade oferecida desde o início até a conclusão deste trabalho.

A todos os professores, colaboradores e colegas do LACOR, pelas orientações, instruções, explicações e auxílio, tanto na realização dos ensaios, quanto nas atividades de rotina dos laboratórios.

À UFRGS, PPGE3M e CAPES pela oportunidade e suporte fornecidos.

Agradeço a todos da minha família, especialmente pais e irmãos, pelo apoio incondicional em todas as minhas decisões.

RESUMO

Atualmente têm sido desenvolvidos vários estudos na área de proteção contra a corrosão, com o objetivo de obter soluções em revestimentos, as quais sejam ambientalmente mais amigáveis, para substituição de tratamentos eficientes, mas com alto custo ambiental, como os cromatos. Seguindo essa tendência, o presente estudo avalia o desempenho de um revestimento à base de tanino e conversão à base de Zr aplicado em duas camadas sobre substratos contendo zinco: aço galvanizado e aço eletrozincado. Foi utilizada a metodologia de Projeto de Experimentos para planejar a fase inicial do estudo e a análise dos resultados, através de projeto fatorial, tendo como fatores de controle: pH das soluções de tanino e conversão à base de Zr, tempo de imersão em tanino e conversão à base de Zr, concentração da solução de conversão à base de Zr, temperatura da solução de tanino e tipo de substrato, e como variável resposta a densidade de corrente de corrosão. Dos resultados conclui-se que as variáveis com maior influência sobre a densidade de corrente de corrosão são: pH e temperatura da solução de tanino, pH e concentração da solução de conversão à base de Zr e substrato, dentro do intervalo de confiança de 95%. As amostras que apresentaram o melhor desempenho nos ensaios comparativos foram submetidas aos ensaios EIE para avaliação da resistividade (impedância) do revestimento como obtido, e após envelhecimento em ambiente interno por até 90 dias, e também aos ensaios acelerados de corrosão: câmara úmida e névoa salina. Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que o revestimento híbrido proposto, formado por tanino e conversão à base de Zr apresentou resultados promissores, sugerindo a possibilidade de atuar como proteção temporária para aço galvanizado em ambientes internos, uma vez que os resultados obtidos nos ensaios EIE indicam aumento na impedância dos revestimentos com o envelhecimento das amostras.

Palavras chave: DOE, projeto fatorial, tanino, conversão à base de Zr, galvanizado, eletrozincado

ABSTRACT

Currently, several studies have been developed in the area of protection against corrosion, with the objective of obtaining solutions in coatings, which are more environmentally friendly, to replace efficient treatments, but with a high environmental cost, such as chromates. Following this trend, the present study evaluates the performance of a coating based on tannin and nanoceramic applied in two layers on substrates containing zinc: galvanized steel and electroplated zinc steel. Design of Experiment methodology was used to plan the initial phase of the study and analyze the results, through a factorial design with control factors: pH of the tannin and nanoceramic solutions, immersion time in tannin and nanoceramic solutions, concentration of the solution nanoceramic, temperature of the tannin solution and type of substrate and as a variable response to the polarization current density. From the results, it can be concluded that the variables with greater influence on the polarization current density are: pH and temperature of the tannin solution, pH and concentration of the nanoceramic solution and substrate, within the 95% confidence interval. The samples that showed the best performance in the comparative tests were subjected to EIE tests to evaluate the resistivity (impedance) of the coating as obtained, and after aging in the internal environment for up to 90 days, and also to the accelerated corrosion tests: humid chamber and salt spray test. Based on the results obtained, it was possible to conclude that the proposed hybrid coating, formed by tannin and nanoceramic, presented promising results, suggesting the possibility of acting as a temporary protection for galvanized steel indoors, since the results obtained in the EIE tests indicate an increase in the resistance of the coatings with the aging of the samples.

Keywords: DOE, factorial design, tannin, nanoceramic, galvanized, electroplated zinc

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfil de conversão de produtos de corrosão em ferro-tanatos. Adaptado de(RAHIM, 2011).....	9
Figura 2 - Microestrutura do aço galvanizado a quente. Fonte: adaptado de (MAINIER, 2019)	13
Figura 3 - Cristal de zinco em aço galvanizado por imersão a quente ("flor de zinco") - aumento 10x. Adaptado de (ICZ, ago2011).....	13
Figura 4 - Classificação do tamanho de grão no aço galvanizado por imersão a quente(ICZ, ago2011).....	14
Figura 5 - Representação da equação de Wagner-Traud.....	32
Figura 6 - Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo numa interface metal-eletrólito(WOLYNEC, 2003a)	34
Figura 7 - Representação de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo numa interface metal-eletrólito. a) em relação ao módulo de Z, b) em relação ao ângulo de fase $\phi_{\text{máx}}$ (WOLYNEC, 2003a)	34
Figura 8 - Método da Difenilcarbazida 1%(p/v). a) aço galvanizado utilizado no estudo e b) aço galvanizado passivado testado como comparativo.....	43
Figura 9 - a) eletrodeposição de Zn em célula de Hull; b) corrente total aplicada na eletrodeposição $\sim 2A$; c) determinação da densidade de corrente a ser aplicada na eletrodeposição	45
Figura 10 - Célula eletrolítica montada no LACOR para eletrodeposição de zinco em aço carbono.	45
Figura 11 - Fluxograma de preparação das amostras com ambos os substratos (aço galvanizado e aço eletrozincado)	46
Figura 12–a) Esquema de aplicação do revestimento de tanino; b) Amostra imersa em solução de tanino na célula de acrílico, para formação do revestimento, conforme esquema representado em a).....	47
Figura 13 - Amostra eletrozincada ativada com ácido nítrico 5mL após a eletrodeposição	49
Figura 14 - Amostras aço galvanizado + tanino + revestimento de conversão ("nanocerâmico").....	49
Figura 15 - Amostras aço eletrozincado + tanino + revestimento de conversão ("nanocerâmico").....	50
Figura 16 - Amostras com substrato de aço galvanizado para ensaios comparativos	51
Figura 17 - Amostras com substrato de aço eletrozincado para ensaios comparativos	51
Figura 18 - a) Montagem da célula de 3 eletrodos; b) célula de 3 eletrodos dentro da gaiola de Faraday	53
Figura 19 - Gráfico dos efeitos principais dos fatores de controle para $\log j_{\text{corr}} (A/cm^2)$	60
Figura 20 - Gráfico das interações de segunda ordem para $\log j_{\text{corr}} (A/cm^2)$	64
Figura 21- Curvas PCA para amostras eletrozincadas, em solução NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ ensaiadas na etapa 1.....	65

Figura 22- Curvas de polarização para amostras eletrozincadas, em solução NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ , ensaiadas na etapa 1.Varredura -1,5V a -0,1V em relação ao PCA, velocidade 1mV.s ⁻¹	66
Figura 23 - Diagramas de Nyquistpara amostras eletrozincadas, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	67
Figura 24 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas,após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	68
Figura 25 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadasapós 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	69
Figura 26 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	70
Figura 27 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	71
Figura 28 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas,após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	71
Figura 29– CurvasPCA para amostras em aço galvanizado,em solução NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ , ensaiadas na etapa 1.....	72
Figura 30–Curvas de polarização para amostras em aço galvanizado,em solução NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ , ensaiadas na etapa 1.Varredura -1,5V a -0,1V em relação ao PCA, velocidade 1mV.s ⁻¹	73
Figura 31 - Diagramas de Nyquistpara amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	74
Figura 32 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1	75
Figura 33 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1	75
Figura 34 - Diagramas de Nyquistpara amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1mol.L ⁻¹ - etapa 1	76
Figura 35 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	77
Figura 36 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1	77
Figura 37 - Diagramas de Nyquist para ensaios comparativos (branco e cromatizadas) em amostras eletrozincadas, após1 hora de imersão em solução NaCl0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1	79
Figura 38 - Diagramas de Nyquistpara ensaios comparativos (branco e cromatizadas) em amostras eletrozincadas, após 24 horas de imersão em NaCl0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	79
Figura 39 - Diagramas de Nyquist para amostraseletrozincadasrevestidas com solução de tanino, após 1 hora de imersão emNaCl0,1 mol.L ⁻¹ –etapa 1.....	80
Figura 40 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadasrevestidas com solução de tanino, após 24 horas de imersão em NaCl0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	81
Figura 41 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadasrevestidas com solução de conversão à base de Zr após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1	82

Figura 42 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas, revestidas com solução de conversão à base de Zr, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ - etapa 1	82
Figura 43 - Diagramas de Nyquist das amostras em aço galvanizado para ensaios comparativos (branco e cromatizado), após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	84
Figura 44 - Diagramas de Nyquist das amostras em aço galvanizado para ensaios comparativos (branco e cromatizado), após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1	84
Figura 45 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, revestidas com solução de tanino, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1	85
Figura 46 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, revestidas com solução de tanino, após 24 horas de imersão em solução NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	86
Figura 47- Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, revestidas com solução de conversão à base de Zr, após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1	87
Figura 48 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, revestidas com solução de conversão à base de Zr, após 24 horas de imersão em solução NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.	87
Figura 49 - Diagramas de Nyquist dos ensaios comparativos para amostras eletrozincadas, após 1h de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 2.....	93
Figura 50 - Diagramas de Nyquist dos ensaios comparativos para amostras eletrozincadas após 24h de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 2.....	94
Figura 51 - Diagramas de Nyquist dos ensaios comparativos para amostras galvanizadas, após 1h de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 2.....	95
Figura 52 - Diagramas de Nyquist dos ensaios comparativos para amostras galvanizadas após 24h de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 2.....	96
Figura 53 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas obtidas na etapa final do estudo , após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 3.....	97
Figura 54 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas como obtidas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 3	98
Figura 55 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas, expostas por 45 dias em ambiente interno, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 3	99
Figura 56 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas, expostas por 45 dias em ambiente interno, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 3	99
Figura 57 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas, expostas por 90 dias em ambiente interno, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 3	100
Figura 58 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas, expostas por 90 dias em ambiente interno, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 3.....	101
Figura 59 - Representação gráfica dos resultados do ensaio em névoa salina para avaliação de corrosão branca no substrato, conforme resultados apresentados na Tabela 20.....	103
Figura 60 - Representação gráfica dos resultados do ensaio em névoa salina para avaliação de corrosão vermelha no substrato, conforme resultados apresentados na Tabela 21.....	104
Figura 61 - Representação gráfica dos resultados do ensaio em névoa salina para avaliação de corrosão branca no substrato, conforme resultados apresentados na Tabela 21.....	105

Figura 62 - Representação gráfica dos resultados do ensaio em névoa salina para avaliação de corrosão vermelha no substrato, conforme resultados apresentados na Tabela 21.....	106
Figura 63-Curvas PCA para amostras eletrozincadas, em solução NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ ensaiadas na etapa 1.....	110
Figura 64 - Curvas de polarização para amostras em aço eletrozincado, em solução NaCl 0,1 mol.L-1 , ensaiadas na etapa 1. Varredura -1,5 V a -0,1 V em relação ao PCA, velocidade 1mV.s-1.....	111
Figura 65 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	111
Figura 66 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	112
Figura 67 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	112
Figura 68 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ – etapa 1.....	113
Figura 69 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	113
Figura 70 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	114
Figura 71 - Curvas PCA para amostras em aço galvanizado, em solução NaCl 0,1 mol.L-1, ensaiadas na etapa 1.....	114
Figura 72 - Curvas de polarização para amostras em aço galvanizado, em solução NaCl 0,1 mol.L-1 , ensaiadas na etapa 1. Varredura -1,5V a -0,1V em relação ao PCA, velocidade 1mV.s-1.....	115
Figura 73 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	116
Figura 74 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	116
Figura 75 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	117
Figura 76 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L-1 - etapa 1.....	118
Figura 77 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	118
Figura 78 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 1.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de referência de revestimentos obtidos com tanino	9
Tabela 2 - Parâmetros de referência de revestimentos de conversão isentos de Cr ^{VI}	20
Tabela 3 -Correlação entre processos físicos e elementos de circuito(“Basicsofelectrochemicalimpedancespectroscopy - Application note AC-1”, [s.d.]..	33
Tabela 4 - Dados de entrada para projeto fatorial 2 ^k	38
Tabela 5 - Matriz do projeto fatorial gerada pelo software Minitab 17	39
Tabela 6 - Estrutura de Alias do projeto fatorial	40
Tabela 7 - Nomenclatura das Amostras	41
Tabela 8 - Materiais e equipamentos utilizados para obtenção das amostras e ensaios	41
Tabela 9–Composiçãoquímica e propriedades mecânicas dos substratos	43
Tabela 10 - Amostras para ensaios comparativos na etapa 2	50
Tabela 11 - Amostras com revestimento à base de tanino para ensaios comparativos	51
Tabela 12 - Amostras com revestimento de conversão à base de Zr para ensaios comparativos	52
Tabela 13 - Identificação das amostras preparadas na etapa final e parâmetros de processo	55
Tabela 14 - Análise de Variância (ANOVA).....	57
Tabela 15 - Análise de Variância para processo otimizado, após a exclusão dos fatores não significativos e dados atípicos.....	58
Tabela 16 - Resumo da análise das interações de segunda ordem para minimização da variável resposta (densidade de corrente de polarização).....	64
Tabela 17 - Parâmetros de obtenção das amostras eletrozincadas selecionadas para análise comparativa na etapa 2	72
Tabela 18 - Parâmetros de obtenção do revestimento para minimização de j_{corr} conforme efeito puro dos parâmetros de controle sobre a variável resposta	73
Tabela 19 - Parâmetros de obtenção das amostras em aço galvanizado selecionadas para análise comparativa na etapa 2.....	78
Tabela 20 - Resultado da análise EDFRX para concentração de zircônio nas amostras revestidas	89
Tabela 21 - Resultados do ensaio em câmara úmida para avaliação de corrosão branca no substrato (amostras conforme tabela 13).....	102
Tabela 22 - Resultados do ensaio em câmara úmida para avaliação de corrosão vermelha no substrato. Amostras conforme tabela 13.....	103
Tabela 23 - Resultados dos ensaios em névoa salina para avaliação de corrosão branca no substrato.....	104
Tabela 24 - Resultados dos ensaios em névoa salina para avaliação de corrosão vermelha no substrato.....	106

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Corrosão.....	4
3.2	Revestimentos Protetores.....	4
3.2.1	Taninos	5
3.2.1.1	Taninos hidrolisáveis	5
3.2.1.2	Taninos Condensados	6
3.2.1.3	Aplicações dos taninos como anticorrosivos	6
3.3	Revestimentos Metálicos	11
3.3.1	Galvanização.....	12
3.3.2	Galvanoplastia	16
3.4	Revestimentos de Conversão	17
3.4.1	Cromatização.....	17
3.4.2	Revestimentos de conversão livres de Cr ^{VI}	18
3.4.2.1	Influência do tempo de imersão	21
3.4.2.2	Influência do pH.....	22
3.4.2.3	Influência da concentração da solução	22
3.4.2.4	Influência da temperatura.....	23
3.4.2.5	Influência da agitação da solução	23
3.5	Projeto de Experimentos	24
3.5.1	Análise de Variância (ANOVA).....	25
3.5.2	Projeto Fatorial	26
3.6	Espectrometria de Fluorescência de Raios X.....	28
3.7	Ensaio Eletroquímicos	28
3.7.1	Potencial de Corrosão.....	28
3.7.2	Curvas de Polarização	30
3.7.3	Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE)	32
3.8	Ensaio Acelerados de Corrosão	35
3.8.1	Ensaio em câmara úmida	36
3.8.2	Ensaio em névoa salina	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1	Materiais Utilizados.....	41

4.2	Processo de preparação dos substratos	42
4.3	Eletrodeposição de zinco	44
4.4	Processo de obtenção das amostras	46
4.4.1	Substrato de aço galvanizado	46
4.4.2	Substrato de aço eletrozincado	48
4.5	Ensaio Eletroquímico	53
5	RESULTADOS.....	56
5.1	Projeto de Experimentos	56
5.2	Ensaio Eletroquímico	64
5.3	Análise do teor de zircônio depositado no revestimento	88
5.4	Análise comparativa dos resultados dos ensaios eletroquímicos	92
5.5	Ensaio comparativo após envelhecimento em ambiente interno.....	96
5.5.1	Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	96
5.5.2	Ensaio Acelerado de Corrosão	101
6	CONCLUSÕES.....	107
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
8	ANEXOS.....	110
8.1	Amostras em aço eletrozincado	110
8.2	Amostras em aço galvanizado	114

1 INTRODUÇÃO

O aço é um dos materiais mais empregados no mundo, e um dos materiais de engenharia mais importantes, devido às suas propriedades mecânicas que possibilitam ampla aplicação nos mais variados segmentos da indústria (ROBERGE, 2000a), desde automóveis, eletrodomésticos, construção civil, ferragens, instrumentos e equipamentos médicos, aplicações que o tornam familiar no cotidiano da maioria das pessoas.

Dentre as inúmeras variações possíveis, através da composição das ligas e revestimentos, temos o aço galvanizado, que apresenta resistência à corrosão, devida à proteção catódica do zinco presente no revestimento metálico, a qual é melhorada significativamente pelo processo de passivação, que reveste a superfície do aço.

Apesar do excelente desempenho na resistência à corrosão dos materiais passivados com cromatos, a cromatização tem impacto ambiental negativo pelo risco de contaminação com o íon Cr^{6+} , de alta toxicidade à saúde e ao meio ambiente (LUCENA, 2014) (GARCIA, 2017)(COSTA, 2014).

Em função disso, muitos estudos têm sido conduzidos como uso de taninos, conversão à base de Zr, silanos, revestimentos hidrofóbicos, entre outros, os quais têm apresentado resultados promissores quanto à resistência à corrosão, com o objetivo de desenvolver soluções eficazes e viáveis para substituição do processo de cromatização, tanto do ponto de vista ambiental, como também para o atendimento às questões regulatórias de diversos países, nos quais a produção e comercialização são restritos ou proibidos (CARDOSO, 2019)(LUCENA, 2014)(GARCIA, 2017)(COSTA, 2014).

Aliando o conhecimento produzido nesses estudos com a metodologia de projetos de experimentos, o presente estudo foi planejado para determinar os parâmetros de processo que têm influência sobre a densidade de corrente de corrosão, em revestimento híbrido composto por camadas sobrepostas em aço galvanizado, através de projeto fatorial.

O revestimento proposto foi formado por uma camada de revestimento orgânico, obtido com tanino condensado de acácia, depositado diretamente sobre o substrato; e uma segunda camada, obtida com solução comercial para revestimento de conversão à base de zircônio, cujos parâmetros de ambas as soluções foram variados conforme matriz gerada no projeto fatorial, obedecendo aos princípios estatísticos de aleatorização, replicação e

blocagem. O estudo foi realizado com objetivo exploratório, uma vez que a literatura indica a deposição do revestimento de conversão à base de zircônio como primeira camada sobre o substrato, e o revestimento orgânico como proteção adicional por barreira, sobre eventuais defeitos existentes no revestimento de conversão.

As amostras assim obtidas foram analisadas comparativamente, através de ensaios eletroquímicos (EIE) e ensaios acelerados de corrosão, comparando com amostras sem revestimento; passivadas com cromatizantes à base de Cr^{III} ou Cr^{VI} ; revestidas apenas com tanino ou conversão à base de Zr, e ainda com a ordem de deposição inversa das camadas do revestimento proposto: primeiro o revestimento de conversão à base de zircônio, e depois o revestimento à base de tanino condensado.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Determinar dentre as variáveis de processo estudadas quais tem influência sobre a densidade de corrente de polarização, visando otimizar a resistência à corrosão dos substratos com o revestimento proposto, com a utilização de software para projeto de experimentos (DOE);

- Avaliar o desempenho do revestimento como proteção temporária contra a corrosão em substratos revestidos com zinco, através de ensaios EIE comparativos e

- Avaliar a formação de pátina, após envelhecimento das amostras em ambiente interno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011). A deterioração causada pelo fenômeno da corrosão implica na perda das propriedades originais do material metálico, tornando-o inadequado para o uso ao qual foi projetado inicialmente(LUCENA, 2014), o que pode resultar em prejuízos, tanto financeiros quanto de ordem pessoal, pois além do custo gerado pela necessidade de substituição dos materiais deteriorados, a eventual falha catastrófica dos componentes pode resultar em acidentes, muitas vezes fatais(LUCENA, 2014)(GENTIL, 2011)(PERES, 2010).

A fim de minimizar os efeitos indesejáveis da corrosão, novos estudos são conduzidos e esforços são concentrados para o desenvolvimento e otimização de sistemas eficientes.

Os métodos práticos adotados para diminuir a corrosão em materiais metálicos podem ser baseados em modificação do processo, do meio corrosivo ou do metal, ou na aplicação de revestimentos protetores, sendo que em todos eles o fator econômico deve ser considerado (GENTIL, 2011).

3.2 Revestimentos Protetores

Os revestimentos protetores para combate à corrosão baseiam-se, em sua maioria, em isolar o material do meio corrosivo pela aplicação de uma camada protetora entre ambos, e dividem-se em três classes principais: proteção por barreira, catódica ou anódica (LUCENA, 2014)

Na proteção por barreira o metal é protegido do meio ambiente, por uma barreira que resiste à penetração de componentes ambientais agressivos. Alguns tipos de revestimentos de barreira são óxidos, revestimentos cerâmicos e inorgânicos, inibidores, revestimentos orgânicos, fosfatos e outros revestimentos de conversão.

Os revestimentos orgânicos são os revestimentos de barreira mais amplamente utilizados para proteger alumínio, aço carbono e zinco contra os efeitos atmosféricos. As propriedades da barreira protetora podem ser perdidas pela permeação de água na camada

até chegar na interface, na forma de uma camada fina ou como bolhas. Uma vez que a água está presente como uma fase aquosa na interface, a reação de corrosão eletroquímica é possível. Os revestimentos orgânicos são eficazes apenas se toda a superfície do metal for revestida uniformemente (Corrosão, 1987). Os revestimentos orgânicos incluem tintas, resinas, lacas e vernizes, os quais podem ainda conter inibidores e aditivos específicos à aplicação (LUCENA, 2014).

3.2.1 Taninos

Taninos são compostos polifenólicos naturais, associados aos mecanismos de defesa dos vegetais, encontrados em grandes quantidades na casca, madeira, raízes e sementes de diversas famílias de plantas superiores como pinheiro, acácia mimosa e carvalho. São conhecidos principalmente por seu elevado poder antioxidante, com aplicação na indústria do couro (PERES, 2010)(RAHIM, 2007)(JORGE, 2001), e também como primer anticorrosivo e inibidor de corrosão (BASTOS, 2016), camadas de conversão de pré-tratamentos para aço carbono, para melhorar a resistência à corrosão do aço em presença de CO₂, entre outras (PERES, 2010)(MAGGI, 2016)(MARCOLINO, 2015). Os taninos são divididos em hidrolisáveis e condensados.

3.2.1.1 Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis levam esse nome devido à facilidade com que são hidrolisados por enzimas ou ácidos (MAGGI, 2016), (BOSSU, 2006), liberando açúcar e ácido carboxílico, e são encontrados em cascas e madeiras de diversas espécies vegetais (PERES, 2010), (VITAL, 2004).

Podem ser utilizados como substitutos parciais do fenol na formulação de resinas. No entanto, sua baixa reatividade e a estrutura polimérica reduzem a sua aplicabilidade industrial (PERES, 2010). Apresentam também baixa disponibilidade, com produção mundial limitada (menos de 10% da produção comercial mundial de taninos) e um preço relativamente alto, o que os torna menos atraentes do que os taninos condensados (GARCIA, 2017)(SÁNCHEZ-MARTÍN, 2011)

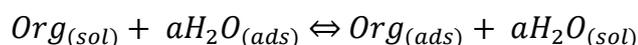
3.2.1.2 *Taninos Condensados*

Os taninos condensados apresentam estruturas muito complexas, que podem conter até mais de 50 unidades flavonóides polimerizadas e, dependendo do seu grau de polimerização, os taninos podem ser solúveis em solventes orgânicos ou aquosos. Em geral, os taninos condensados possuem alto peso molecular, variando entre valores de 500 até 20000 Dalton (MAGGI, 2016), (PERES, 2010), e são quimicamente mais estáveis que os hidrolisáveis (MAGGI, 2016). Possuem grande importância comercial, uma vez que constituem mais de 90% da produção total mundial de taninos comerciais (STROMBERG, 2006), sendo o tanino de acácia mimosa um dos mais comercializados (MAGGI, 2016). Eles compõem a segunda fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina, sendo que metade da matéria seca da casca de muitas árvores é constituída por taninos condensados. Além de serem potentes antioxidantes, possuem larga aplicação na complexação com proteínas, sendo muito empregados na indústria de couros (GARCIA, 2017) (QUEIROZ, 2002). Entre as diversas aplicações dos taninos no estudo da corrosão, podem ser citadas a formulação de anticorrosivos e inibidores de corrosão (PERES, 2010), conversores de produtos de corrosão e ainda proteção por barreira com a formação de filmes sobre o substrato (TRINDADE, 2014).

3.2.1.3 *Aplicações dos taninos como anticorrosivos*

Os inibidores de corrosão são, geralmente, substâncias químicas (naturais ou sintéticas), ou misturas, que quando adicionadas, em concentração adequada ao meio corrosivo, são capazes de reduzir o processo de corrosão, sendo utilizados principalmente em meio aquoso (CARDOZO, 2016). Os inibidores de corrosão em ambiente ácido afetam o processo de corrosão de várias maneiras, não sendo possível atribuir um mecanismo geral de ação, o qual pode variar com fatores como: concentração, pH, natureza do ânion ácido, natureza do metal, estrutura molecular, densidade de elétrons do grupo funcional e tamanho da porção aromática e alifática da molécula orgânica. Alguns compostos inibem o processo de corrosão formando um filme na superfície do metal, o qual adere à superfície criando uma barreira entre o metal e o meio corrosivo. De acordo com um dos mecanismos propostos e bem aceito, as moléculas orgânicas são adsorvidas na superfície metálica que

está sendo corroída. Esta adsorção na maioria das vezes é uma reação de deslocamento envolvendo a remoção das partículas de água adsorvidas na superfície do metal, ou seja:



Existem quatro modos primários de adsorção associados a moléculas inibidoras nas superfícies: adsorção eletrostática (fisissorção), ligação π , quimissorção e formação de complexos organometálicos (VINUTHA, 2016). Em geral, os inibidores orgânicos atuam através da formação de películas de adsorção na superfície do metal, as quais podem ser definidas como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial que, de acordo com a natureza das forças envolvidas, podem-se distinguir em dois tipos principais de adsorção: a física (fisissorção) e a química (quimissorção) (CARDOZO, 2016). Além disso, a estabilidade dos filmes/ camadas de compostos orgânicos adsorvidos na superfície do metal depende da natureza dos grupos funcionais, aromaticidade, possíveis fatores estéricos, densidade eletrônica de doadores, tipo de meio corrosivo e natureza da interação entre seu orbital p e o orbital d do ferro. Informações básicas sobre essas moléculas de inibidor na superfície do metal podem ser obtidas a partir da isoterma de adsorção. Existem várias isotermas de adsorção como Langmuir, Flory–Huggins, Temkin, Freundlich, e Frumkin que explicam o mecanismo de inibição da corrosão (VINUTHA et al., 2016).

Martinez *et al* avaliaram o comportamento do tanino de mimosa como inibidor de corrosão para aço de baixo carbono em solução de ácido sulfúrico, utilizando concentrações de $1,25 \times 10^{-5}$ a $1,25 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, após 24 horas de imersão a temperaturas de 20 a 60°C, e verificaram que a taxa de corrosão diminui com o aumento da concentração do inibidor e aumenta com o aumento da temperatura, confirmando resultados obtidos em estudos prévios. Em pH = 1, as moléculas de tanino são adsorvidas em um processo exotérmico espontâneo, inibindo a reação de corrosão. A adsorção segue a isoterma de Frumkin, com parâmetro de interação do adsorbato “ a ” pequeno e positivo, sugerindo a existência de forças laterais de atração fracas na camada adsorvida. O alto valor absoluto da entalpia de adsorção confirma o mecanismo de adsorção mista, o qual pode ser compreendido considerando as funções termodinâmicas para a dissolução do ferro em ácido sulfúrico, na ausência e na presença de várias concentrações de tanino. O aumento na energia de ativação aparente em baixas concentrações de inibidor, em pH = 1, pode ser interpretado

como adsorção física que ocorre no primeiro estágio. A queda na energia de ativação aparente, em relação à solução sem inibidor, observada em concentrações de inibidor mais altas é indicativa de quimissorção. Já em $\text{pH} = 3$, o tanato férrico é formado por adsorção física, também em processo exotérmico espontâneo, inibindo a reação de corrosão na superfície do aço de baixo carbono. Neste caso, a isoterma de ajuste dos dados segue a isoterma de Freundlich, e a eficiência do inibidor é consideravelmente mais baixa do que em $\text{pH} = 1$, uma vez que o ferro-tanato adsorve fracamente como um íon na superfície metálica, enquanto no processo de quimissorção, o tanino é adsorvido como uma molécula neutra (MARTINEZ, 2002), formando uma camada polimérica reticulada (VINUTHA et al., 2016). Duas prováveis razões explicam a adsorção fraca e, conseqüentemente, a ação inibitória pobre do ferro-tanato: os tanatos férricos são espécies carregadas e as forças de repulsão coulômbicas influenciam o processo de adsorção; e o tanato férrico em $\text{pH} = 3$, consiste na maioria das vezes de monoquelatos catiônicos, e os cátions dificilmente adsorvem na superfície metálica, em potencial estacionário, em soluções de ácido sulfúrico na ausência de ânions adsorvidos. O baixo valor absoluto da entalpia de adsorção e o aumento da energia de ativação aparente do processo de dissolução da cobertura da superfície verificados suportam o mecanismo proposto de fisissorção (MARTINEZ et al., 2002).

Aplicados como conversores, os taninos podem converter produtos de corrosão ativos em um complexo chamado ferro-tanato, o que foi demonstrado por Rahim *et al* em seu estudo com aplicação de tanino de Mangrove em amostras de aço com produtos de corrosão obtidos de forma controlada em laboratório. O estudo sugere que os produtos de corrosão consistem principalmente em duas camadas: uma camada interna de magnetita e uma camada externa de lepidocrocita menos compacta, conforme ilustrado na Figura 1. Após o tratamento com taninos, ocorre a penetração nas camadas dos produtos de corrosão e os taninos reagem com o ferro para produzir tanatos férricos, sendo que esta reação ocorre em maior extensão na camada externa e em menor grau na camada interna de magnetita, a qual não é amplamente afetada pela adição de taninos. A falta de adesão dos tanatos verificada no estudo, implica uma adsorção física dos depósitos, em acordo com estudos realizados por outros autores. Rahim *et al* citam em seu trabalho que *“De acordo com Stratmann, o Fe^{III} em equilíbrio com FeOOH são reduzidos aos íons Fe^{II} quando em contato com o ferro nos poros da camada de ferrugem e esses compostos Fe^{II} podem ser facilmente reoxidados a Fe^{III} em*

óxidos”. Sugerem ainda, com base em seus resultados anteriores, que os taninos podem interagir de três maneiras com os íons. Primeiro, os taninos podem complexar com íons Fe^{II} para formar tanatos ferrosos, que são facilmente oxidados em tanatos férricos na presença de oxigênio. Em segundo lugar, os taninos podem reagir diretamente com íons Fe^{III} para formar tanatos férricos. Finalmente, devido à capacidade redutora dos taninos, os óxidos de Fe^{III} podem ser reduzidos a íons Fe^{II} que podem complexar com taninos para formar tanatos ferrosos. Os tanatos ferrosos são então convertidos em tanatos férricos quando em contato com o oxigênio.

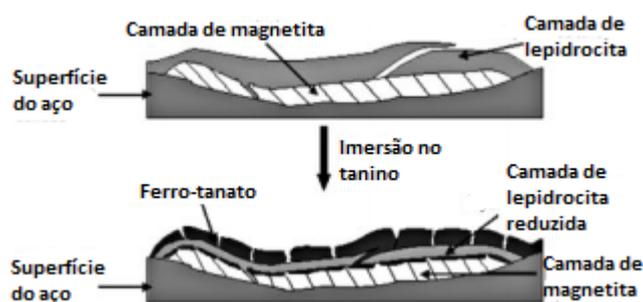


Figura 1 - Perfil de conversão de produtos de corrosão em ferro-tanatos. Adaptado de (RAHIM, 2011)

Os trabalhos de vários autores foram tomados como referência para a definição dos parâmetros de deposição a serem aplicados na obtenção das amostras com o revestimento de conversão isento de CrVI, os quais estão sintetizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de referência de revestimentos obtidos com tanino

Substrato	Solução precursora	Aplicação do tanino	Concentração íon metálico ($g \cdot L^{-1}$)	Temper. ($^{\circ}C$)	Tempo imersão (min)	pH	Referência
aço galvanizado	Silano VTS + tanino condensado	Formação de filme (barreira)	2 e 10	T_{amb}	8 e 15	4	(SCHMIDT, 2016)
aço galvanizado	Silano TEOS + tanino condensado	Formação de filme (barreira)	2 e 10	Não mencionado	2 e 10	2,5 a 11,5	(GARCIA, 2017)
aço galvanizado	tanino condensado	Formação de filme (barreira) em camadas alternadas com silano TEOS	2	T_{amb}	15	4,5 ; 5,5 e 6,5	(BEZERRA, 2019)
aço galvanizado	tanino condensado	Passivação isenta de Cr	2 e 10	Não mencionado	8 e 15	2,5 e 4,5	(BASTOS, 2016)
aço eletrozincado	Tanino condensado	Formação de filme (barreira) sobre revestimento de conversão à base Zr	2	T_{amb}	3 e 8	4,8	(COSTA, 2014)
Aço carbono 1020	Na_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ + tanino condensado ou	Inibidor de corrosão	0,1 a 2	Não mencionado	60	2,5 e 6	(PERES, 2010)

	hidrolisável						
Aço carbono 1020	NaH ₂ PO ₄ acidificado com H ₃ PO ₄ + Tanino condensado	Inibidor de corrosão na fosfatização	0,5	Não mencionado	1440 (24h)	3,5	(PERES, 2010)
Aço carbono 1020	Tanino hidrolisável	Selagem após a fosfatização	4	Não mencionado	40	Não mencionado	(PERES, 2010)
aço de baixo carbono	H ₂ SO ₄ + tanino condensado	Inibidor em meio ácido	1,25 x 10 ⁻⁵ a 1,25 x 10 ⁻² mol.L ⁻¹	20 e 60	1440 (24h)	1 e 3	(MARTINEZ et al., 2002)

Schmidt *et al* em seu estudo, com revestimento composto por silano VTS e tanino condensado de acácia em substrato de aço galvanizado, para obtenção de filme protetor sobre o substrato, verificaram que a efetividade da proteção por barreira do revestimento contra à corrosão é diretamente proporcional à concentração do tanino na solução precursora do revestimento, ao passo que o tempo de imersão tem relação inversa. Melhores resultados de resistência à corrosão foram obtidos com tempos de imersão menores em soluções mais concentradas (SCHMIDT, 2016).

Garcia *et al* estudaram revestimento formado por tanino e silano simultaneamente, porém utilizando o silano TEOS, e não verificaram relação entre a concentração da solução de tanino de 2g.L⁻¹ ou 10g.L⁻¹ e a proteção final obtida em substrato de aço galvanizado. Da mesma forma, também não conseguiram verificar a influência do tempo de imersão de 2 ou 10 minutos sobre a resistência à corrosão do substrato. Quanto ao pH, os melhores resultados foram obtidos em pH5,5, o valor mais próximo do pH da solução de tanino como obtida (GARCIA, 2017).

Bezerra *et al* realizaram estudo com revestimento formado por tanino condensado e silano TEOS, porém em camadas alternadas sobre aço galvanizado, e concluíram que os melhores resultados foram obtidos com tripla camada tanino/TEOS/ tanino, com o pH de ambas as soluções igual a 5,5, concentração de 2g.L⁻¹ e tempo de imersão de 15 minutos (BEZERRA, 2019).

Costa *et al* observaram, em seu estudo para obtenção de proteção por barreira, através da obtenção de filme protetor de tanino sobre revestimento de conversão isento de cromo, em revestimento de dupla camada sobre aço eletrozincado, que há influência do tempo de imersão na solução de tanino, assim como do substrato (COSTA, 2014).

Bastos *et al* em seu estudo sobre passivação do aço galvanizado com solução à base de tanino concentrado, como alternativa ao processo de cromatização, também não

conseguiram verificar a influência da concentração da solução de tanino de 2g.L^{-1} ou 10g.L^{-1} sobre o resultado obtido quanto ao ganho em resistência à corrosão. No entanto, concluíram através dos resultados de EIE que os maiores valores de resistência foram obtidos com tempo de imersão maior (15 minutos) e pH mais alto (pH 4,5) (BASTOS, 2016).

Peres *et al* avaliaram a utilização de taninos, condensado e hidrolisável, como inibidor de corrosão, para o aço carbono 1020 em solução Na_2SO_4 , em pH 2,5 e 6, verificando que o inibidor é eficiente em pH ácido, sendo dependente da concentração da solução de tanino: quanto maior a concentração, maior a eficiência de inibição. Neste estudo, avaliaram também a utilização de taninos no banho de fosfatização, e verificaram que o tanino de acácia (condensado) apresentou melhores resultados no aumento da resistência de polarização, assim como na redução do tamanho de grão dos cristais de fosfatização, e sua melhor distribuição na superfície do aço. Ainda no mesmo estudo avaliaram a utilização de taninos em banhos de selagem para amostras pré-fosfatizadas, concluindo que o tanino de pinheiro (hidrolisável) apresentou melhor desempenho na redução da corrente de corrosão e aumento na resistência de polarização.

3.3 Revestimentos Metálicos

Os revestimentos metálicos são produzidos por diversas técnicas, como imersão a quente, galvanoplastia, aspersão térmica, deposição de vapor entre outros, e fornecem propriedades melhores do que se a peça fosse fabricada com um único material (LUCENA, 2014). Alguns dos mecanismos de proteção que podem ser conferidos pelos revestimentos metálicos são o catódico, ou seja, a proteção do substrato por corrosão sacrificial do revestimento, como por exemplo revestimentos de zinco e cádmio no aço; ação de barreira, ou seja, interpor um revestimento mais resistente à corrosão entre o meio ambiente e o substrato, como por exemplo, a cromagem do aço; e a modificação ou controle ambiental em combinação com um revestimento de barreira não-impermeável, como a proteção oferecida pela folha de flandres eletrolítica (Sn) usada nas embalagens de alimentos (Corrosão, 1987)

Os revestimentos de zinco protegem o aço contra a corrosão por dois métodos: formação de barreira e proteção catódica. Em muitos ambientes, o zinco corrói muito mais

lentamente que o aço formando essencialmente uma barreira entre o aço e o ambiente corrosivo. Quando o zinco é acoplado ao aço, o aço é polarizado a tal potencial que se torna o cátodo do par aço-zinco, tornando-se imune a corrosão durante a vida útil do zinco. Assim, o aço exposto a um defeito de revestimento, ou a uma borda cortada não desenvolve corrosão até que o zinco nas proximidades seja consumido (Corrosão, 1987). A proteção catódica é obtida com o zinco por uma das seguintes formas: dissolução direta sem impedimento dos produtos de corrosão, dissolução direta com impedimento de produtos de corrosão, e dissolução indireta com a formação de filmes passivos (GARCIA, 2017).

A passivação do aço galvanizado pelo zinco resulta da reação com oxigênio, umidade e dióxido de carbono presentes no ambiente. O mecanismo de formação da camada protetora tem início com a reação do zinco com o oxigênio formando uma camada fina e tenaz de óxido de zinco, segundo a reação $Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$. Em ambiente úmido, a camada de óxido de zinco, formada inicialmente, reage formando hidróxido de zinco pela reação $ZnO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$. Posteriormente, o hidróxido de zinco reage com o dióxido de carbono presente na atmosfera formando uma camada fina, tenaz e estável (insolúvel em água) de carbonato de zinco, chamada pátina, a qual fornece proteção subjacente ao zinco (GARCIA, 2017) (MAGGI, 2016) (“GalvInfoNote_3_1.pdf”, [s.d.]).



3.3.1 Galvanização

Os revestimentos com zinco são obtidos por imersão a quente, galvanoplastia, tintas ricas em zinco, deposição por aspersão térmica, entre outros. O revestimento por imersão a quente é um processo no qual um metal, livre de produtos de corrosão, carepas de laminação e outros contaminantes é imerso em um banho do metal de revestimento fundido. No caso do aço imerso em zinco o revestimento assim obtido consiste em uma série de camadas: começando na superfície do aço, cada camada é uma liga de ferro-zinco com sucessivamente menor teor de ferro até que a camada externa de zinco puro seja atingida (Figura 2).

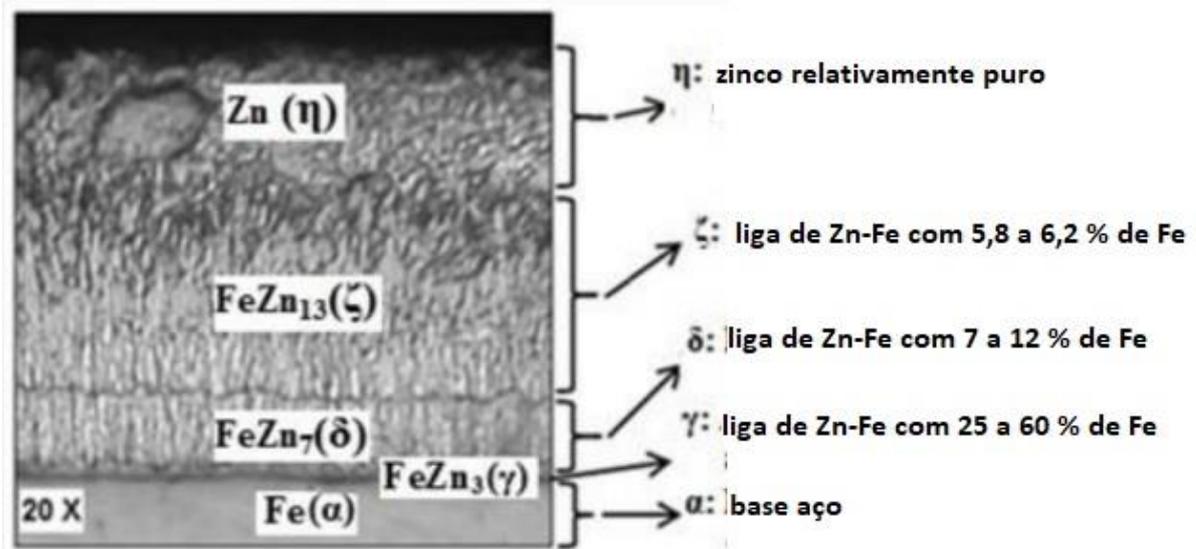


Figura 2 - Microestrutura do aço galvanizado a quente. Fonte: adaptado de (MAINIER, 2019)

O tamanho de grão da superfície de zinco depende da concorrência de dois fatores: a taxa de crescimento das dendritas do metal durante a solidificação, que levam a um tamanho de grão maior, e da taxa de nucleação de novos grãos, que levariam a uma maior quantidade de grãos menores. Tal efeito é mais pronunciado em revestimentos com grãos de zinco maiores, devido ao formato hexagonal dos cristais de zinco, os quais crescem lateralmente a partir dos braços dendríticos primários, conforme mostrado na Figura 3 (ICZ, ago2011).

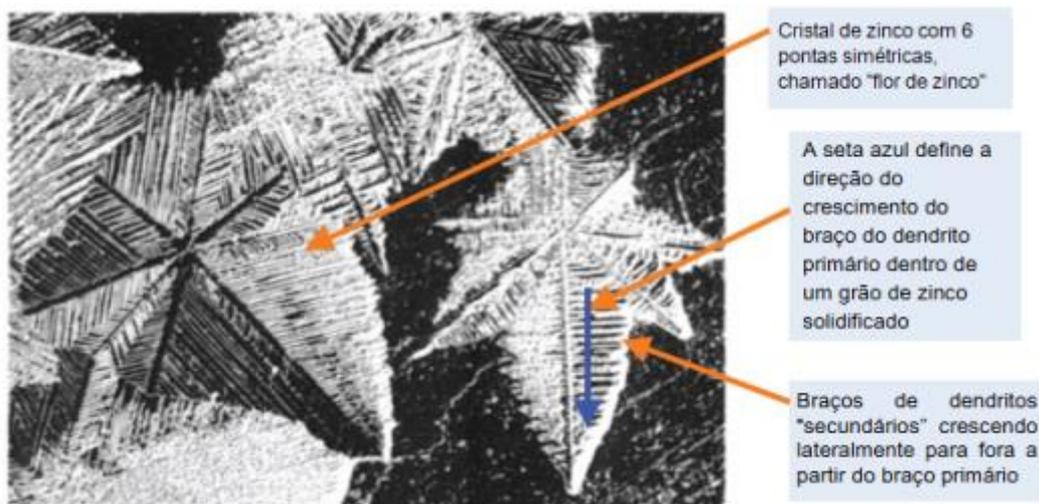


Figura 3 - Cristal de zinco em aço galvanizado por imersão a quente ("flor de zinco") - aumento 10x. Adaptado de (ICZ, ago2011)

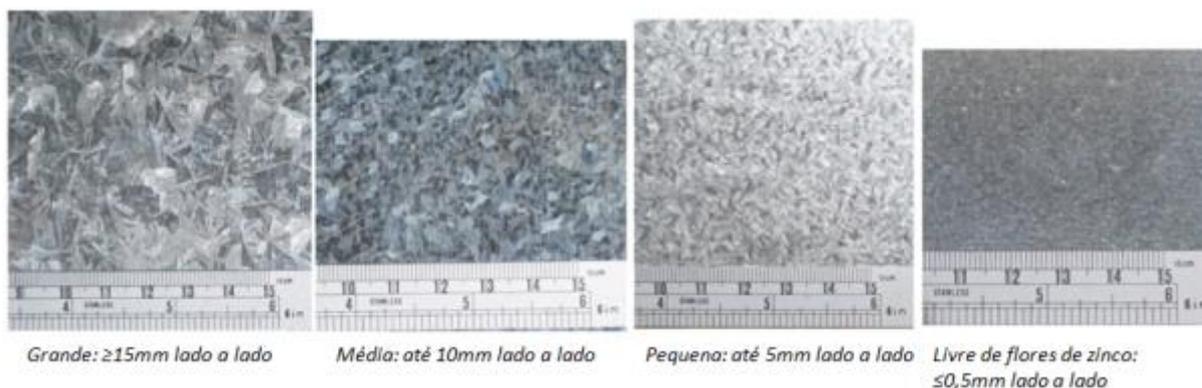


Figura 4 - Classificação do tamanho de grão no aço galvanizado por imersão a quente (ICZ, ago2011)

O tamanho dos cristais (Figura 4) pode ser controlado em processos de galvanização contínua por imersão a quente de chapas, o que não é possível nos processos de galvanização por batelada, pois a galvanização contínua envolve uma etapa de laminação de acabamento e encruamento superficial, para obtenção de grão minimizado. O revestimento de zinco obtido desta forma possui uma capacidade maior de plasticidade e a superfície de zinco serve como uma excelente base para processos de pré-pintura, pós-pintura e aplicações de revestimento em pó, com aplicação na indústria automotiva e de eletrodomésticos (ASSOCIAÇÃO DE GALVANIZADORES POR IMERSÃO A QUENTE DA AFRICA DO SUL, 2009).

A natureza e índice de crescimento dendrítico durante o processo de solidificação é afetado pela presença de outros elementos metálicos no metal fundido, os quais podem ser elementos de liga adicionados intencionalmente ou impurezas. Um elemento com bastante influência na galvanização por imersão a quente de chapas finas, em processo contínuo, é o alumínio, o qual é adicionado ao banho de zinco fundido em quantidade em torno de 0,15%, para garantir uma boa adesão durante a conformação do aço, evitando o descascamento do revestimento de zinco. O alumínio é um inibidor que diminui consideravelmente o índice de reação zinco-ferro, formando uma camada intermediária de liga mais fina e, portanto, mais dúctil, que permite que a chapa revestida seja conformada em muitos formatos complexos, sem perda de aderência do revestimento, já que não tende ao desenvolvimento de grandes fendas de cisalhamento internas. Isto ocorre porque o alumínio tem uma maior afinidade com o ferro do que com o zinco, e então imediatamente (dentro de 0,5 segundos), após a entrada do aço no banho de revestimento, o composto intermetálico que forma é um composto alumínio-ferro (Fe_2Al_5). Esta camada de liga (chamada de barreira ou camada de

inibição) retarda a reação entre zinco e ferro. Quando a tira sai do banho (~2-4 segundos depois) um pouco de zinco é levado a esta camada de liga, mas sua natureza é completamente diferente daquela que ocorre na falta do alumínio: é uma camada de liga ternária muito fina, composta por aproximadamente 45% Al, 35% Fe e 20-35% Zn (Fe_2Al_5XZnX). Em vez do alto índice de difusão que ocorre quando o zinco líquido e o ferro sólido de uma liga binária $FeZn_7$ em banhos livres de alumínio, a taxa de difusão agora depende das características de transporte de zinco através da barreira criada pelo composto alumínio-ferro. A reação entre o zinco e o ferro é retardada e o resultado líquido é que a espessura final da camada de liga é muito menor do que quando depende do índice de difusão através de uma zona de liga de zinco-ferro crescente. Devido ao fato de que o alumínio tende a se concentrar na camada de liga, e de alguma maneira na superfície do zinco, isso pode afetar adversamente questões como ponto de solda, soldagem e ocorrência de ferrugem branca (ICZ, 2009). Além disso, a adição de alumínio ao banho de zinco não é uma prática típica nos casos de galvanização geral, na qual o desenvolvimento de uma camada de liga espessa é importante para a obtenção da espessura do revestimento exigida.

A influência da adição de níquel ao banho de galvanização é importante com relação ao desenvolvimento da camada de liga de zinco-ferro, especialmente ao galvanizar aços com alto teor de silício (ICZ, 2010). Adições de 0,06% de níquel podem retardar formações excessivas de liga zinco-ferro, através do controle da estrutura e da espessura do revestimento para aços que contêm menos de 0,2% de Si, não sendo efetivo em aços com um teor maior de silício (figura 34). O conceito níquel-zinco também pode resultar em espessuras abaixo do nível mínimo especificado no caso de revestimentos aplicados a aços menos reativos. Aparentemente, o níquel não retarda a reação zinco-ferro; em vez disso, a liga é liberada no zinco fundido à medida que se forma, podendo resultar na formação de escória no banho de galvanização (ASSOCIAÇÃO DE GALVANIZADORES POR IMERSÃO A QUENTE DA AFRICA DO SUL, 2009).

Adições de vanádio e titânio ao zinco fundido no banho galvanizador podem resolver o problema da galvanização de aço reativo, ou seja, o aço que recebeu a adição de silício ou fósforo como desoxidantes, os quais aumentam a reatividade do aço com o zinco, fazendo com que a camada intermediária de ferro+zinco continue reagindo (crescimento desordenado da camada intermediária), provocando aumento do revestimento e manchas

no material. Os revestimentos produzidos com a adição de vanádio e titânio consistem em microestruturas com camadas uniformes semelhantes às encontradas em revestimentos de aços não reativos. Os aspectos negativos dessa adição são um aumento de aproximadamente 25% no custo do metal (o qual poderia ser contrabalanceado, de certa forma, através do consumo reduzido de zinco) e um aumento significativo na formação de óxidos na superfície do zinco fundido no banho de galvanização (ASSOCIAÇÃO DE GALVANIZADORES POR IMERSÃO A QUENTE DA AFRICA DO SUL, 2009).

Historicamente, o banho de zinco utilizado para galvanização geral continha entre 0,5 e 1,0% de chumbo, o qual causava dois efeitos: primeiro, causava a formação da típica superfície de flor de zinco, que através dos anos foi “o modo de identificar revestimentos galvanizados” e, segundo, o chumbo foi benéfico para acomodar “drenagem livre” de zinco em excesso, à medida que a peça era removida do banho de zinco. Em alguns casos atuais, o bismuto está substituindo o chumbo para alcançar a drenagem livre do excesso de zinco (ICZ, 2010).

3.3.2 Galvanoplastia

A galvanoplastia é a eletrodeposição de um revestimento metálico aderente sobre um eletrodo com a finalidade de garantir uma superfície com propriedades ou dimensões diferentes das do substrato, como resistência à corrosão, inércia química, resistência ao desgaste, entre outras, para diversas aplicações (Corrosão, 1987).

A eletrodeposição de zinco produz revestimentos com melhor aspecto decorativo, constituído por zinco puro, bastante aderente e dúctil, sem a presença da camada intermetálica, presente no aço galvanizado, e permite um maior controle de espessura (COSTA, 2014). A espessura da película e suas propriedades dependem da densidade de corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivos e natureza do metal base (cátodo).

Os vários processos de eletrodeposição de zinco caracterizam-se pelo tipo de banho, ou seja, a composição das soluções utilizadas. Existem basicamente dois tipos de banhos de zinco: ácido com alta taxa de deposição e baixo custo, aplicados no revestimento de fios e tiras; e alcalino com alto poder de penetração, usados em objetos de forma irregular (COSTA, 2014) (ZOPPAS, 1982).

A resistência à corrosão dos revestimentos a base de zinco é fortemente influenciada por diversos parâmetros microestruturais como textura, morfologia da superfície, composição da liga e composição das fases, sendo a textura um dos mais importantes (PARK, 1998), a qual é definida como a distribuição preferencial da orientação cristalográfica de materiais policristalinos em relação a um sistema de coordenadas da amostra (SANTOS, 2016). Superfícies revestidas com zinco que apresentam uma textura basal forte, caracterizada por uma fração maior do plano basal {0001}, com lamelas paralelas à superfície do substrato, exibem melhor resistência à corrosão, devida a estrutura HC do zinco com maior energia ligação entre os átomos. Já os depósitos de zinco ou ligas de zinco com uma textura basal fraca, composta por fibras piramidais, com dois planos prismáticos {1010} e um plano basal {0001} apresentam baixa resistência à corrosão (PARK et al., 1998). Em pH muito ácido ou muito alcalino podem ocorrer casos mais acentuados de corrosão, devido ao caráter anfótero do zinco (COSTA, 2014).

3.4 Revestimentos de Conversão

Os revestimentos de conversão convertem parte do metal base (substrato) em um revestimento, pois são formados através da reação da superfície com a solução de revestimento. Esse tipo de revestimento é normalmente aplicado entre o metal base e o revestimento orgânico.

Para formação do revestimento de conversão é necessário que o pH da solução esteja próximo do pH de precipitação do revestimento e que este mesmo pH proporcione a oxidação do substrato. Como cada material reage diferente em determinado pH, a velocidade de deposição se torna dependente do substrato (CARDOSO, 2019) (CEREZO, 2013). A fosfatização, a cromatização e os “nanocerâmicos” são exemplos de revestimentos de conversão (Corrosão, 1987).

3.4.1 Cromatização

A cromatização é obtida por um tratamento químico ou eletroquímico de metais ou revestimentos metálicos em soluções contendo cromo hexavalente (Cr^{VI}) e, geralmente, outros componentes. O processo resulta na formação de um revestimento protetor amorfo

composto pelo substrato, compostos complexos de cromo e outros componentes do banho de processamento. Os revestimentos de conversão com cromato são aplicados principalmente para aumentar a resistência à corrosão com ou sem pintura, para melhorar a adesão de tinta ou outros acabamentos orgânicos, e para fornecer à superfície metálica um acabamento decorativo, em substratos como alumínio, zinco, aço, magnésio, cádmio, cobre, estanho, níquel, prata entre outros. No caso do zinco, para pintura, a cromatização não é realizada, pois prejudica a aderência. Os banhos de cromatização, e os reagentes concentrados utilizados para a sua formação, são geralmente ácidos e podem irritar a pele e os olhos. Alguns compostos de cromo também foram identificados como possíveis agentes cancerígenos. Apesar do potencial de exposição por inalação com produtos químicos na forma concentrada ser muito baixo, as etapas de aquecimento e pulverização no processamento podem aumentar a possibilidade de inalação, razões pela qual o Cr^{VI} é indicado como material nocivo à saúde humana e meio ambiente, e seu uso tornou-se proibitivo na maioria das aplicações, razão pela qual revestimentos alternativos tem sido amplamente estudados (Corrosão, 1987).

3.4.2 Revestimentos de conversão livres de Cr^{VI}

Entre os revestimentos de conversão ambientalmente amigáveis, desenvolvidos para substituir a cromatização e a fosfatização, temos as soluções contendo íons de titânio, zircônio, cério, boro entre outros, dentre os quais os banhos baseados em fluoretos de zircônio e/ ou titânio tiveram grande aceitação, os quais podem conter ainda polímeros orgânicos para obtenção de maior proteção à corrosão (COSTA, 2014; LUCENA, 2014).

Cerezo *et al* estudaram o mecanismo de iniciação e crescimento de um revestimento de conversão à base de zircônio, no qual a solução precursora foi modificada pela adição de cobre como acelerador do processo de conversão, para três substratos diferentes: alumínio, aço laminado a frio e aço galvanizado por imersão a quente, e verificaram que o processo de conversão é iniciado pela ativação da superfície do substrato, através da dissolução da camada de óxido/hidróxido, a qual é acompanhada pela reação de dissolução anódica de cada metal, o que foi evidenciado no estudo pela diminuição do potencial de campo aberto até um valor mínimo, o qual volta a aumentar estabilizando em potencial diferente do inicial. O mecanismo de ativação inclui o deslocamento da parte mais externa dos óxidos metálicos

pelos fluoretos metálicos presentes no banho, os quais são mais fáceis de dissolver do que os óxidos originais do metal. Ao longo desse processo, os óxidos metálicos são diluídos permitindo o tunelamento de elétrons e a migração de íons metálicos, ocasionando uma mudança na distribuição de cargas e um aumento na condutividade iônica e eletrônica do filme de óxido, potencializando as reações eletroquímicas, como a dissolução anódica do metal. A condutividade iônica é aumentada principalmente por causa da formação de vacâncias, as quais causam um aumento do transporte de íons metálicos através da camada de óxido. A dissolução química certamente é afetada pela composição química da superfície da camada de óxido, e também pela espessura. Segundo os autores, embora ainda não se saiba se uma dissolução completa da camada de óxido é necessária para iniciar a deposição do filme à base de Zr, é aceito que a deposição de Zr é desencadeada por um aumento local do pH na interface metal / solução pela evolução de hidrogênio e redução de oxigênio (CEREZO et al., 2013), segundo as reações: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ e $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. Essas reações ocorrem preferencialmente nas partículas intermetálicas, ou defeitos superficiais. Devido à grande proporção ânodo-cátodo, a razão da matriz atacada por unidade de área é pequena. A alcalinidade local formada próxima das partículas intermetálicas irá favorecer a sequência de reações químicas e eletroquímicas também nas partículas intermetálicas, levando à precipitação de ZrO_2 , conforme as reações: $Zr^{4+} + H_2O \rightarrow ZrO^{2+} + 2H^+$ e $ZrO^{2+} + H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H^+$ (COSTA, 2014). As etapas de formação do composto ZrO_2 foram explicadas detalhadamente por (CARDOSO, 2019). O filme apresenta progressivamente um crescimento lateral, na região em torno dos intermetálicos, cobrindo toda a superfície (ANDREATTA, 2007). No estudo realizado por Cerezo *et al*, as camadas de conversão com maior espessura foram verificadas para o aço galvanizado por imersão a quente, seguido do aço laminado a frio e do alumínio, o que indica que a cinética do processo de deposição depende do substrato. Através de medições por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, verificaram que a maior parte do Zr depositado está presente na forma de ZrO_2 , sendo encontrados também em menores quantidades compostos como Al_2O_3 , ZnO , $FeOOH$, FeF_3 , ZnF_2 e AlF_3 , dependendo do substrato analisado (CEREZO et al., 2013).

A seguir é apresentada a análise da influência dos parâmetros de deposição dos revestimentos de conversão isentos de cromo, na qual os trabalhos de vários autores formam tomados como referência para a definição dos parâmetros a serem aplicados na obtenção das amostras com o revestimento proposto, os quais estão sintetizados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de referência de revestimentos de conversão isentos de Cr^{VI}

Substrato	Solução precursora	Concentração íon metálico (mol.L ⁻¹) ¹	Temper. (°C)	Tempo imersão (s)	pH	Agitação	Referência
alumínio	Aquosa ácida à base Zr, Ti ou Hf	0,5 x 10 ⁻³ (mín)	43 a 54	15 (mín)	1 a 5	não comentado	(FRELIN, 1980)
alumínio	H2TiE6 – H2ZrF6	não comentado	T _{amb}	200	4,2	300 rpm	(ANDREATTA et al., 2007)
alumínio	H2TiE6– H2ZrF6 e ATMP	não comentado	T _{amb}	90 a 120	3 a 3,5	não comentado	(WANG, 2008)
alumínio		4 % v/v		90	4	sim	(LUNDER, 2004)
aço eletrozincado	TiCl ₃	0,001 mol.L ⁻¹	T _{amb}	300	2	não comentado	(TSAI, 2010)
Aço eletrozincado	H2ZrF6 P.A.	3,28 x 10 ⁻¹¹ (4,5 % v/v)	T _{amb}	300	3,5	não	(COSTA, 2014)
Aço eletrozincado					2,5		(ZHU, 2007)
aço galvanizado	H2ZrF6 P.A. e H2TiF6 P.A.	2 x 10 ⁻³ a 6 x 10 ⁻³	15 a 30	300	3,5 a 4,5	não	(LUCENA, 2014)
aço galvanizado	Solução comercial H2ZrF6	5,5 x 10 ⁻³ a 12,4 x 10 ⁻³ (4 % e 9% (v/v))	não comentado	90 a 120	3,5	não	(ZARO, 2013)
aço galvanizado	H2ZrF6	1,6 ou 4,8 g.L ⁻¹	40	6	3,3 a 3,8	não	(PUOMI, 1999)
aço laminado a frio	Solução comercial H2ZrF6 (Bonderite NT-1)	4% v/v	25	90	4	não comentado	(MOHAMMADLOO, 2012)
aço laminado a frio	solução comercial H2ZrF6 (Zirconation™)	1 a 2 %	T _{amb}	30 (mín)	4 a 5	não comentado	(MOORE, 2008)
Magnésio-alumínio AM60	H2ZrF6 P.A. e H2TiF6 P.A.	10 ⁻¹ a 10 ⁻⁴	T _{amb}		0,8 a 3,5	não comentado	(VERDIER, 2005)
Magnésio	ZrOCl ₂	0,5 mol.L ⁻¹ (20 g.L ⁻¹)	não comentado	900	não comentado	não comentado	(HAMDI, 2010)

Uma das primeiras referências consideradas foi a patente de propriedade da Amchem Products Inc. publicada em 1982, sobre solução aquosa ácida para revestimento de alumínio à base de zircônio, titânio ou háfnio e flúor e recomenda faixa de pH 1 a 5, com aumento na resistência à corrosão com o uso combinado de surfactante, na faixa de pH entre 3,5 a 4,5, concentração mínima de 0,5 mmol.L⁻¹ de Zr, Ti ou Hf, e fluoreto em quantidade suficiente para complexar todos os cátions provenientes da solução de revestimento (no mínimo 4 moles de fluoreto para cada mol de Zr, Ti ou Hf), e no mínimo 10 ppm de surfactante. A faixa

¹ Cálculo realizado pela autora

de temperatura recomendada é de 32 (90°F) a 60°C (140°F), sendo mais adequada a utilização entre 43 (110°F) e 54°C (130°F), havendo indicação sobre relação inversa entre temperatura e tempo necessário para formação da camada, sendo necessários ao menos 15 segundos de contato entre o substrato e a solução (FRELIN et al., 1980).

3.4.2.1 Influência do tempo de imersão

Diversos autores já constataram a influência do tempo em que o substrato fica em contato com a solução de conversão isenta de Cr^{VI} sobre o revestimento obtido, porém não houve consenso sobre a definição do tempo ideal, devido aos estudos realizados com substratos diferentes. Alguns autores como Tsai *et al* e Costa *et al* conseguiram otimizar seus estudos com tempos de imersão de 300 segundos, em substratos de aço revestido com zinco, assim como Lucena *et al* com substrato de aço galvanizado, observando que nesse tempo houve cobertura completa da superfície e espessamento da camada, resultando em resistência maior do revestimento (COSTA, 2014; LUCENA, 2014; TSAI et al., 2010).

Tsai *et al* verificaram em seu estudo com aço eletrodepositado que em 200s a camada formada não era heterogênea e, em tempos em torno de 500 s, houve o aparecimento de fendas na camada depositada, sendo que em 300s foram observadas as melhores propriedades de barreira através de ensaios EIE e PCA (TSAI et al., 2010). No entanto, outros autores concluíram que tempos de imersão maiores são prejudiciais ao revestimento, uma vez que causam fissuras no mesmo, devido ao aumento da tensão interna causada pelo espessamento da camada. Zaro *et al* trabalharam com tempos de imersão variando entre 30 s e 600 s para aço galvanizado, e obtiveram melhores resultados com tempos de 90 e 120s, observando que, embora tempos maiores aumentem a espessura da camada do revestimento, acabam sendo prejudiciais devido às fissuras que surgem na camada (ZARO, 2013). Mohammadlo *et al* também encontraram resultados semelhantes para aço laminado a frio, observando I_{corr} e E_{corr} mais baixos em 90s. Em tempos de imersão menores, a superfície permaneceu similar ao substrato sem tratamento, e em tempos entre 120s e 180s observaram fissuras no revestimento (MOHAMMADLOO et al., 2012)

Em substratos de alumínio, Andreatta *et al* e Wang *et al* divergiram em seus resultados quanto ao tempo de imersão mais apropriado. Andreatta *et al* observaram que a deposição tem início em sítios de reações catódicas aos 60 s, e o crescimento lateral da

camada aumenta até cerca de 180s, atingindo cobertura completa em 200 s e em tempos maiores o revestimento apresenta fissuras (ANDREATA et al., 2007). Já Wang *et al* obtiveram melhores resultados entre 90 s e 120s observando que aos 60s, a chapa se apresentava completamente coberta por revestimento relativamente espesso, mas com poros e defeitos, e aos 180 s houve a dissolução do revestimento recém-formado pela solução ácida. As divergências encontradas podem ser resultantes das diferenças nas composições químicas dos substratos estudados (WANG et al., 2008).

3.4.2.2 Influência do pH

Os melhores resultados de todos os estudos que serão citados foram encontrados na faixa ácida, abaixo de pH 5,5 mesmo com a utilização de substratos diferentes. Zaro *et al* obtiveram o melhor desempenho em pH 3,5 para aço galvanizado, observando resultados satisfatórios também na faixa 3,5 a 4,5 (ZARO, 2013). Mohammadlo *et al* observaram a menor densidade de corrente de corrosão para aço laminado a frio em pH 4,5; obtendo bons resultados também em pH 3,5 e 5,5 (MOHAMMADLOO et al., 2012).

Zhu *et al* e Costa *et al* otimizaram seus estudos em pH entre 2,5 e 3,5 para deposição de titânio (ZHU et al., 2007) e zircônio (COSTA, 2014), respectivamente, sobre aço eletrodepositado. Costa *et al* que trabalharam em pH 2,9, verificaram previamente através do software Hydra-Medusa que ZrO₂ se encontra livre na faixa de pH 2 a 4 (COSTA, 2014). Já Moore *et al* observaram que em pH abaixo de 4,0 ocorre o ataque do substrato e o revestimento não deposita, e acima de 5,0 há formação de revestimento pobre e instabilidade do banho, otimizando os resultados para diversos substratos metálicos entre 4,0 e 5,0 (MOORE et al., 2008). Lander *et al* observaram em seu estudo com substrato de alumínio, sob agitação, concentração 4%, e tempo de imersão de 90s, que em pH 4,0 houve a formação de camada sobre partículas intermetálicas e proximidades, devido a maior facilidade de acúmulo de solução alcalina na camada de difusão em torno das partículas (LUNDER et al., 2004).

3.4.2.3 Influência da concentração da solução

Zaro *et al* e Lucena *et al* verificaram que a concentração alta de reagentes é nociva para a formação do filme, mesmo em substratos diferentes. Lucena *et al* observaram que o

efeito adverso sobre o revestimento, com a utilização de hexafluorzircônio e hexafluortitânio, é devido à alta concentração de fluoreto, existindo um limite mínimo da concentração dos reagentes para que ocorra a deposição do filme (LUCENA, 2014). Zaro *et al* obtiveram melhores resultados entre 4% v/v e 9% v/v com solução comercial de H_2ZrF_6 , enquanto Lucena *et al* obtiveram o melhor resultado com concentrações de $2 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$ de Ti e $6 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$ de Zr, verificando que a concentração dos íons tem influência inversa sobre a camada depositada: concentrações menores de Ti, e maiores de Zr, possibilitam a otimização dos resultados (ZARO, 2013). Vernier *et al* também utilizaram soluções menos agressivas, com baixa concentração de ácido hexafluorzircônio, em torno de $10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$, constatando que são mais eficazes, pois os íons fluoreto têm efeito negativo na formação do filme em substrato de magnésio-alumínio (VERDIER *et al.*, 2005). Já Costa *et al* utilizaram a concentração de 9% v/v de ácido hexafluorzircônio P.A. (4,5% v/v de Zr em solução) em aço eletrozincado (COSTA, 2014) e Hamdy *et al* obtiveram a formação de camada de revestimento à base de Zr em substrato de magnésio, com o uso de solução diluída de ZrOCl_2 (20g.L^{-1} de Zr), com a melhor resistência à corrosão após imersão em NaCl por 7 dias (HAMDY *et al.*, 2010).

3.4.2.4 Influência da temperatura

Lucena *et al* não verificaram efeito significativo da temperatura entre os limites de 15 e 30°C, faixa estudada em substrato de aço galvanizado para deposição simultânea de Ti e Zr (LUCENA, 2014). Já Puomi *et al* constataram que a temperatura é um fator importante à medida que a concentração da solução de conversão diminui, depositando Zr à temperatura de 40°C em aço galvanizado (PUOMI *et al.*, 1999), e Mohammadlo *et al* verificaram a existência de temperatura ideal entre 20 e 40°C para aço em solução de Zr, verificando a menor corrente de corrosão nas amostras obtidas a 25°C (MOHAMMADLOO *et al.*, 2012). No entanto, não há consenso sobre a temperatura ideal para otimização de resultados.

3.4.2.5 Influência da agitação da solução

O aumento da agitação é prejudicial para deposição de camada de conversão contínua, pois causa redução na camada de difusão alcalina sobre áreas catódicas, e a formação da camada é controlada pela variação do pH local (ZARO, 2013) (LUNDER *et al.*, 2004).

3.5 Projeto de Experimentos

Projeto de experimentos é uma metodologia apoiada em conceitos estatísticos, destinada a otimizar o planejamento, execução e análise de um experimento. O uso de Projeto de Experimentos permite que se estruture a sequência de ensaios de forma a traduzir os objetivos preestabelecidos pelo pesquisador. A eficiência de Projeto de Experimentos é superior em termos de informação a qualquer outra sequência não estruturada de ensaios (RIBEIRO, [s.d.]).

Em um sistema, existem parâmetros (do produto, do processo ou do serviço) que podem ser alterados durante sua execução, afetando as características do resultado. Existem ainda os fatores de ruído, ou seja, fatores que podem influenciar o desempenho do sistema; no entanto, não se consegue controlá-los (RIBEIRO et al., [s.d.]).

Os três princípios básicos do projeto de experimentos são:

Aleatorização - tanto a preparação experimental como a ordem em que cada ensaio será realizado deve ser determinada aleatoriamente, garantindo que o erro experimental seja distribuído uniformemente entre os ensaios.

Replicação – repetição independente de cada combinação de fatores, que permite estimar o erro experimental, contendo fontes de variação entre ensaios, e inerentes a cada ensaio, com o menor número de repetições de medidas. A replicação é a base para a diferenciação estatística entre as combinações de fatores testados, e permite obter uma distribuição de valores, que pode ser usada como estimativa do valor verdadeiro.

Blocagem – técnica utilizada para aumentar a precisão nas comparações entre fatores, reduzindo ou eliminando variações introduzidas por fatores não controlados (MONTGOMERY, 2001a).

Etapas preliminares de definição do experimento:

- Definição do problema: otimização, estudo do fenômeno, estabilidade;
- Escolha da variável resposta (o que será medido);
- Escolha dos fatores, níveis e escala: o que será variado, como será variado, e o que será mantido constante;
- Escolha do projeto do experimento: fatorial, superfície de resposta, Taguchi
- Execução do experimento: materiais e equipamentos utilizados.

3.5.1 Análise de Variância (ANOVA)

A variância σ^2 é definida como a variabilidade ou dispersão da distribuição de probabilidades, ou o quão amplo é o espectro de valores que um indivíduo y pode assumir, calculada por $\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}$, onde n é o número de graus de liberdade, y_i é o valor verificado para um indivíduo e \bar{y} é a média dos valores verificados, ou a tendência central no comportamento de uma população (LUCENA, 2014) (MONTGOMERY, 2001a). A análise de variância, por sua vez, é a metodologia estatística que avalia a significância dos diversos fatores e interações. Há suposições básicas para validar a análise de variância:

- Distribuição normal dos dados da variável resposta.
- Homogeneidade das variâncias (em cada grupo) - aleatoriedade dos erros.
- Aditividade dos efeitos.
- Independência estatística dos valores observados (sem correlação).

Se as suposições de normalidade e homogeneidade não forem satisfeitas, o resultado da análise de variância deixa de ser exato e passa a ser aproximado. Em raras situações a suposição de aditividade dos efeitos não é satisfeita. Nesse caso, uma transformação dos dados (log, $\sqrt{\quad}$, etc.) pode recuperar a aditividade e permitir uma análise mais precisa. A independência estatística dos valores observados é obtida com o uso da aleatorização (RIBEIRO et al., [s.d.]).

Modelo Estatístico: $Y_{ij} = \mu + \tau_j + \epsilon_{ij}$

Onde: μ é a média geral; τ_j é o efeito do grupo j ; ϵ_{ij} é um erro aleatório.

Hipóteses: Uma hipótese estatística é uma afirmação sobre os parâmetros de uma distribuição de probabilidades ou sobre os parâmetros de um modelo, a qual se deseja testar. Se um fator não possui efeito sobre a resposta do sistema, então, independentemente do valor que este fator assumir, as médias da resposta do sistema serão iguais, dentro da variabilidade inerente do experimento. Essa é a chamada hipótese nula H_0 . Mas se o fator tem efeito sobre a resposta, no mínimo dois valores (níveis) que este fator assumam produzirão respostas com médias estatisticamente diferentes entre si. Essa é a hipótese alternativa H_1 (LUCENA, 2014). Ou seja:

H_0 : não há diferenças significativas entre os grupos;

H_1 : há diferenças significativas entre os grupos, provocadas pelo fator controlável investigado (RIBEIRO et al., [s.d.]).

Dois tipos de erros são possíveis ao testar as hipóteses:

- Tipo I: rejeitar H_0 quando é verdadeira;
- Tipo II: não rejeitar H_0 quando é falsa.

A probabilidade de incorrer no erro de tipo I é denominada nível de significância do teste " α ", e a probabilidade de incorrer no erro do tipo II é denotada por " β ", ou seja, $\alpha = P(\text{Erro do tipo I}) = P(\text{rejeitar } H_0 \text{ quando } H_0 \text{ for verdadeira})$ e $\beta = P(\text{Erro do tipo II}) = P(\text{aceitar } H_0 \text{ quando } H_0 \text{ for falsa})$ (MONTGOMERY, 2001a)

A análise de variância consiste em testar essas hipóteses pela decomposição da variabilidade total do experimento.

3.5.2 Projeto Fatorial

Projetos fatoriais são mais eficientes para experimentos que envolvem o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores, pois em cada repetição ou ensaio completo todas as combinações dos efeitos dos fatores são investigadas. Quando os fatores estão arranjados em um projeto fatorial eles são ditos cruzados (MONTGOMERY, 2001a).

O efeito de um fator é definido como sendo a alteração na resposta produzida por uma alteração no nível do fator, chamado de efeito principal, pois se refere aos fatores primários de interesse no experimento. A declividade ou impacto de um fator sobre a variável resposta pode ser determinada pelo valor do teste F, ou seja, quanto maior for o valor do teste F calculado, mais o fator terá impacto sobre a variável resposta. Os valores do teste F dos fatores podem ser comparados entre si, pois o teste F é uma relação entre duas médias quadradas, as quais são variâncias que podem ser comparadas entre si, pois já foram padronizadas devido a divisão pelos graus de liberdade (RIBEIRO et al., [s.d.]).

$$F_{calc} = \frac{\text{variância entre grupos}}{\text{variância dentro do grupo}} = \frac{MQG (\text{fator})}{MQR (\text{resíduo})}$$

O efeito dos fatores também pode ser avaliado quanto ao seu impacto sobre a variável resposta através dos coeficientes padronizados, obtidos na análise de variância (ANOVA).

O planejamento fatorial prevê que todas as variáveis (fatores) e os respectivos valores que assumem dentro do experimento (níveis) sejam combinados, para que as interações entre os mesmos sejam avaliadas (RIBEIRO et al., [s.d.]).

É possível combinar k fatores em a níveis, porém, no projeto fatorial chamado 2^k , teremos k fatores sempre a dois níveis: um nível baixo (-1) e um alto (1), ditos níveis codificados. O processo experimental desta metodologia consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental para, em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados para identificar as melhores condições experimentais de um processo utilizando à estatística e a avaliação ANOVA (LUCENA, 2014).

Alguns artifícios matemáticos podem ser usados para realizar o experimento com um número menor de ensaios sem comprometer a replicação. Existe a possibilidade de estimar o erro aleatório sem a necessidade de realizar repetições. Em experimentos com mais de três fatores dificilmente a interação de mais alta ordem, resultante da combinação de todos os fatores, terá efeito sobre a resposta medida. A variação desta combinação é muito próxima do valor do erro aleatório e , assim, se pode utilizar a média da soma dos quadrados da interação de mais alta ordem para estimar o erro experimental quando não há graus de liberdade para calculá-lo.

Outro artifício é fracionar o experimento, passando a 2^{k-1} ou 2^{k-2} , quando se tem um grande número de fatores, no qual o número de tratamentos e o número de interações aumentam rapidamente. Nesses casos pode não haver recursos para rodar o experimento completo e quase a mesma informação pode ser obtida, realizando-se apenas uma fração dos ensaios, e o projeto é chamado Fatorial Fracionado. Quando o projeto é fracionado em dois (2^{k-1}) realiza-se apenas a metade dos ensaios, sendo possível estimar apenas metade dos efeitos, pois cada efeito estará vinculado a outro efeito (estrutura de alias). A estratégia é confundir efeitos principais com efeitos de interações de alta ordem, supostamente não significantes (RIBEIRO et al., [s.d.]).

Ao realizar o experimento completo, quando for impraticável realizar todos os ensaios no mesmo momento, a forma de manter a confiabilidade é dividir o experimento em blocos. O processo é semelhante ao do fracionamento, no entanto ao invés de excluir metade dos ensaios, cada metade é realizada em um bloco. No entanto, os fatores ou interações

escolhidas para gerar os blocos ficam confundidos (LUCENA, 2014), devendo-se escolher com cuidado o contraste de definição para blocagem. A ideia é que dois fatores importantes não devem estar vinculados entre si, ou seja, deve-se vincular um efeito importante com uma interação de ordem superior (RIBEIRO et al., [s.d.]).

No projeto fatorial 2^k , bem como em suas formas fracionadas e/ou blocadas podem ser adicionados pontos centrais que auxiliam na estimativa do erro experimental e na identificação de comportamentos não lineares. Os pontos centrais são identificados como “0” na matriz de ensaios (LUCENA, 2014).

3.6 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Nessa técnica, os raios X gerados por bombardeamento de uma amostra por elétrons com alta energia resultam na ejeção de elétrons mais internos, e a emissão de raios X ocorre à medida que elétrons mais externos ocupam as vacâncias nos níveis mais internos. Esses raios X são característicos dos elementos presentes, e as suas intensidades correspondem às quantidades desses elementos. O espectro pode ser analisado para determinar qualitativa e quantitativamente (usando-se padrões apropriados) a presença e a quantidade da maioria dos elementos (geralmente aqueles com $Z > 8$) no material (WELLER, [s.d.]).

3.7 Ensaios Eletroquímicos

3.7.1 Potencial de Corrosão

Um metal que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Esse potencial pode ser obtido pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica ou, no caso de existir mais de uma curva de uma dada espécie, pela intersecção das curvas-soma. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental, pois como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também designada como medida de potencial em circuito aberto (do inglês Open Circuit Potential - OCP) (WOLYNEC, 2003a).

Os dados cinéticos dos eletrodos são normalmente apresentados em forma gráfica, chamados diagramas de Evans, diagramas de polarização ou diagramas de potencial misto. Esses diagramas são úteis para descrever e explicar muitos fenômenos de corrosão. De acordo com a teoria do potencial misto subjacente a esses diagramas, qualquer reação eletroquímica pode ser algebricamente dividida em reações de oxidação e redução separadas, sem acumulação de carga elétrica. Na ausência de um potencial externo aplicado, a oxidação do metal e a redução de algumas espécies em solução ocorrem simultaneamente na interface metal/eletrólito. Nestas circunstâncias, a corrente líquida mensurável é zero e o metal corroído é neutro em termos de carga, ou seja, todos os elétrons produzidos pela corrosão de um metal devem ser consumidos por um ou mais processos catódicos (e^- produzido igual e^- consumido sem acúmulo líquido de carga) (ROBERGE, 2000a).

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos. Dentre as aplicações possíveis podem ser citadas a avaliação da eficiência da proteção catódica de estruturas enterradas, principalmente dos oleodutos, e a avaliação da eficiência de inibidores de corrosão que promovem proteção anódica, como, por exemplo, o cromato. O acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado, sobretudo, nos estágios iniciais do ensaio. Em alguns casos se detecta uma variação acentuada desse potencial ao longo do ensaio, como na dissolução da película de óxido, quando um metal contendo uma fina camada de óxido é imerso numa solução corrosiva. Inicialmente, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após certo tempo, dependendo do tipo de preparo da superfície, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva. A variação do potencial também é verificada durante a formação de película de óxido por precipitação, sendo que, inicialmente, o potencial se mantém estável durante certo tempo após a imersão e, durante a precipitação, aumenta consideravelmente. Ainda na corrosão do aço em soluções aeradas e estagnadas de 4% NaCl, a reação catódica de redução do oxigênio provoca passivação de parte da superfície e, dessa forma, a área anodicamente ativa é diminuída. Além disso, como o transporte de OH^- é determinado por difusão e convecção, a localização e extensão da área anódica varia com o tempo de forma caótica. Em contrapartida, o potencial de corrosão também varia com o

tempo, porém o seu valor guarda uma correlação com a fração de área anodicamente ativa, sendo que, para uma fração de área menor corresponde um potencial de corrosão maior e vice-versa (WOLYNEC, 2003b).

3.7.2 Curvas de Polarização

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão, ou de equilíbrio, apresenta interesse tanto prático quanto teórico. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodode referência, também medir a corrente de polarização e obter as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003b).

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. Se o potencial aplicado pelo potenciostato for igual ao potencial de corrosão E^* , nenhuma corrente será detectada pelo aparelho, pois neste potencial a corrente anódica i_a é totalmente neutralizada pela corrente catódica i_c . Contudo, num potencial E_a maior que E^* , i_a supera em magnitude o valor de i_c e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença: $\Delta_{ia} = i_a - |i_c| > 0$. De forma análoga, num potencial E_c menor que E^* , i_c supera em magnitude o valor de i_a , resultando a diferença $\Delta_{ic} = i_a - |i_c| < 0$. Numa faixa de potenciais, o potenciostato determina a curva diferença entre as curvas de polarização das duas reações envolvidas, resultando num gráfico $E \times i$. Se mais reações estiverem envolvidas, o potenciostato irá determinar uma curva que corresponde à soma algébrica das curvas de polarização correspondentes, ou seja: $\Delta_i = \sum i_j$, onde $i_j = i_a > 0$ para as curvas anódicas e $i_j = i_c < 0$ para as curvas catódicas. Os métodos convencionais para determinação das curvas de polarização experimentais são o método potenciostático e o método potencionético ou potenciodinâmico (WOLYNEC, 2003b).

No método potenciostático aplicam-se valores discretos, crescentes ou decrescentes, ao potencial de eletrodo E e, em cada potencial, o correspondente valor Δ_i é determinado

(WOLYNEC, 2003b). Neste método, as curvas de polarização podem ser determinadas por varredura de potencial, no qual o potencial do eletrodo é alterado abruptamente de um valor discreto para outro, e a corrente resultante é então registrada como uma função do tempo até que atinja um estado estacionário: valor que é invariável com o tempo, ou muda apenas minimamente com o tempo. O processo é então repetido, potencial por potencial, até que toda a curva de polarização seja determinada. O tempo necessário para atingir uma corrente de estado estacionário para um determinado potencial depende da natureza do sistema sob investigação (MCCAFFERTY, 2010).

No método potenciodinâmico, o potencial do eletrodo é aumentado continuamente com o tempo e a corrente resultante é registrada simultaneamente, juntamente com o potencial aplicado. A taxa de varredura deve ser suficientemente lenta para que o estado estacionário seja alcançado pela varredura, sendo comumente utilizadas taxas de varredura de 10 a 100 mV/min. As curvas de polarização devem ser determinadas somente após o potencial de eletrodo de circuito aberto, do metal em análise, atingir um valor de estado estacionário (MCCAFFERTY, 2010).

As retas de Tafel também podem ser avaliadas experimentalmente usando diagramas de polarização reais. A densidade de corrente de corrosão é uma característica direta das propriedades interfaciais e está diretamente relacionada à taxa de corrosão de um metal. Assim as correntes de corrosão estimadas através desta técnica podem ser convertidas em taxas de corrosão usando a lei de Faraday: (PERES, 2010) (ROBERGE, 2000b).

$$\text{taxa de corrosão} = \frac{3,3 i_{\text{corr}} \cdot E_{\text{q-g}}}{\rho}$$

Onde a taxa de corrosão é dada em μm por ano, i_{corr} está em $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $E_{\text{q-g}}$ é o equivalente-grama do elemento que está sendo oxidado, ou seja, a relação entre a massa atômica do elemento e o número de elétrons transferidos na reação eletroquímica, e ρ é a densidade do elemento que está sendo oxidado (ROBERGE, 2000b).

O valor da taxa de corrosão também pode ser determinado pela extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão, num gráfico de E vs. $\text{Log}|i|$ que represente a equação de Wagner-Traud, a qual apresenta duas exponenciais cuja variação de valor com ΔE ocorre em sentido oposto. Assim, para valores de $|\Delta E| \geq 30$ mV uma das exponenciais se torna desprezível com relação à outra, resultando equações semelhantes à equação de Tafel,

ou seja: $\Delta E_a = b_a \log \frac{\Delta i_a}{i^*}$ e $\Delta E_c = b_c \log \frac{\Delta i_c}{i^*}$. No gráfico da Figura 5, é possível verificar que a extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão E^* determina o valor da taxa de corrosão i^* . Uma das vantagens deste método é que além da taxa de corrosão permite determinar também os parâmetros b_a e b_c . Uma condição essencial para que esse método possa ser utilizado é a de que o conjunto de valores experimentais de $(E, \Delta i)$, quando plotado num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$, determine pelo menos uma reta bem definida, o que nem sempre ocorre.

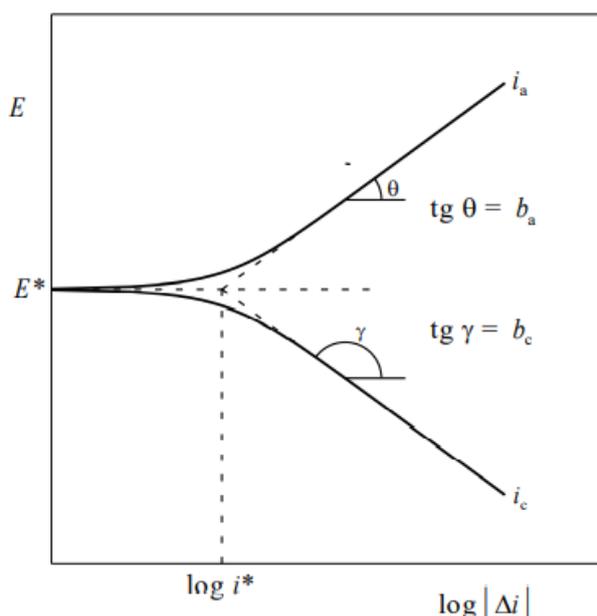


Figura 5 - Representação da equação de Wagner-Traud

3.7.3 Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode fornecer informações cinéticas precisas e isentas de erros, usando uma variedade de técnicas e formatos de saída, quando usada para estudar sistemas eletroquímicos. Por esse motivo, a EIE está se tornando uma ferramenta poderosa no estudo de corrosão, semicondutores, baterias, galvanoplastia e síntese eletroorgânica ("Basics of electrochemical impedance spectroscopy - Application note AC-1", [s.d.]). As técnicas de EIE usam amplitudes de excitação muito pequenas, através da aplicação de corrente alternada tanto no modo potenciostático, quando é enviado à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é uma corrente, quanto no modo galvanostático, onde ocorre o oposto (WOLYNEC, 2003a). As formas de onda de excitação dessa amplitude causam apenas uma perturbação mínima do sistema de teste

eletroquímico, reduzindo os erros causados pela técnica de medição. Como os experimentos de impedância eletroquímica fornecem dados sobre a cinética, capacitância e resistência à transferência de carga, as técnicas de EIE podem fornecer informações valiosas para estudo dos mecanismos envolvidos (“Basics of electrochemical impedance spectroscopy - Application note AC-1”, [s.d.]).

A principal vantagem do EIE é poder usar um modelo puramente eletrônico para representar uma célula eletroquímica. Uma interface de eletrodo submetida a uma reação eletroquímica é tipicamente análoga a um circuito eletrônico que consiste em uma combinação específica de elementos (resistores, capacitores, etc). Na prática, é possível correlacionar um gráfico de impedância obtido para um determinado sistema eletroquímico com um ou mais circuitos equivalentes (“Basics of electrochemical impedance spectroscopy - Application note AC-1”, [s.d.]) (Tabela 3)

Tabela 3 -Correlação entre processos físicos e elementos de circuito (“Basics of electrochemical impedance spectroscopy - Application note AC-1”, [s.d.]

Processo Físico	Elemento de Circuito
Transferência de carga	Resistores R_e , R_p
Dupla camada elétrica	Capacitor C_{dc}
Camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	Capacitor C
Adsorção	Pseudo-capacitor C_θ e Resistor R_θ
Transporte de massa	Pseudo-capacitor C_w pseudo-resistor R_w

No entanto, as reações envolvidas na prática não são de natureza simples como nos circuitos equivalente teóricos, o que dificulta a análise dos resultados. Assim, uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais pode ser obtida através de representações gráficas, sendo amplamente utilizadas as representações de Nyquist e Bode (WOLYNEC, 2003a).

Na representação de Nyquist, também conhecida como representação de Argand ou Cole-Cole, os valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ são representados diretamente num gráfico de $-Z_i$ versus Z_r , onde Z_i é a parte imaginária e Z_r a parte real do número complexo Z , que é a impedância. Assim, para o circuito equivalente de uma interface metal-eletrólito que satisfaça a equação $\left[Z_r - \left(R_e + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2$, na qual R_e é a resistência

elétrica do eletrólito e R_p é a resistência de polarização, a representação de Nyquist terá o aspecto indicado na Figura 6, a qual é um semicírculo de raio $0,5 R_p$ e centro em $R_e + 0,5 R_p$. Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω ($\omega = 2\pi f$, f é a frequência de oscilação da corrente alternada) estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado pelo $\omega_{m\acute{a}x}$ e, para a valores tendendo a ∞ , voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e (WOLYNEC, 2003a).

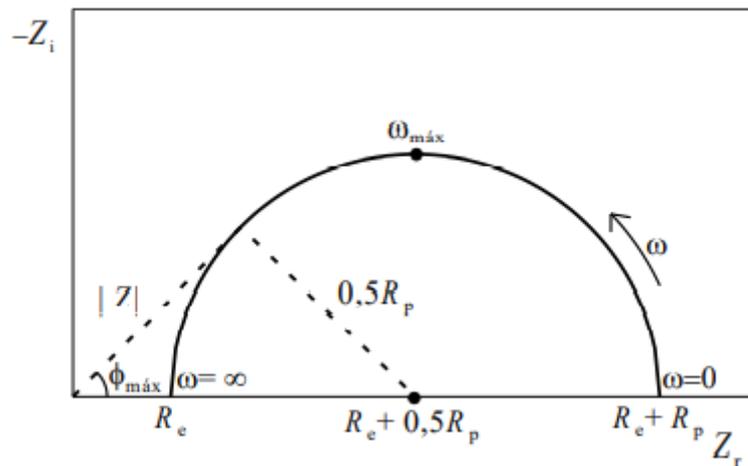


Figura 6 - Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo numa interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2003a)

Nas figuras 7a e 7b são apresentadas as representações de Bode, as quais consistem na representação de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e $-\phi$ versus $\log \omega$, respectivamente.

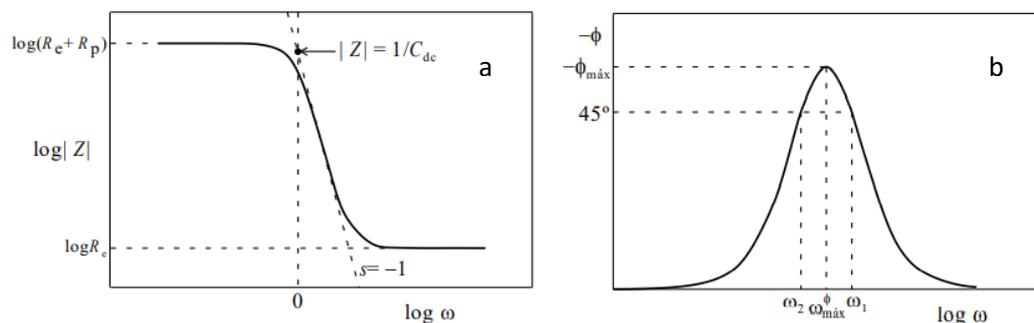


Figura 7 - Representação de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo numa interface metal-eletrólito. a) em relação ao módulo de Z, b) em relação ao ângulo de fase $\phi_{m\acute{a}x}$ (WOLYNEC, 2003a)

A representação em relação ao módulo na Figura 7a é obtida a partir da relação $|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2}$. A partir das equações $Z_r = R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 + C_{dc}^2 + R_p^2}$ e $Z_i = \frac{-\omega^2 + C_{dc}^2 + R_p^2}{1 + \omega^2 + C_{dc}^2 + R_p^2}$, onde C_{dc} é a

capacitância da dupla camada, é possível verificar que tanto para baixas quanto para altas frequências o valor de $|Z|$ independe de ω , e os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir dos patamares horizontais da Figura 7a. Para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a ω , e na região de transição entre os patamares horizontais é obtida uma reta com declive $s = -1$. O valor de C_{dc} é obtido a partir da extrapolação desta reta para $\omega=1$ (ou $\log\omega = 0$), pois nesse caso $Z = 1/C_{dc}$ (WOLYNEC, 2003a).

A equação $\phi = \arctg \left[\frac{-\omega C_{dc} R_p^2}{R_e + R_p + R_e (\omega C_{dc} R_p)^2} \right]$ é a base da representação de Bode da

Figura 7b, a qual propõe a determinação de $|Z|$ a uma dada frequência em cada uma das partes horizontais do diagrama. Na Figura 7b, $\phi_{m\acute{a}x}$ é o máximo ângulo de fase mencionado na representação de Nyquist e o valor de ω que o determina é designado como $\omega_{m\acute{a}x}^{\phi}$. Os valores ω_1 e ω_2 são os valores de ω correspondentes ao valor de $\phi=-45^\circ$, e podem ser determinados por $\omega_{1,2} = \frac{1}{2R_e C_{dc}} \pm \frac{1}{2R_e R_p C_{dc}} \sqrt{R_p^2 - 4R_e R_p - 4R_e^2}$, e os valores de $\omega_{m\acute{a}x}$ e

$\omega_{m\acute{a}x}^{\phi}$ são determinados por $\omega_{max} = \frac{1}{2\sqrt{R_e(R_e+R_p)}}$ e $\omega_{m\acute{a}x}^{\phi} = \frac{1}{C_{dc} R_p} \sqrt{1 + \frac{R_p}{R_e}}$, respectivamente.

A partir dessas equações se R_p for mantido constante e o valor de R_e for aumentado, tanto $\omega_{m\acute{a}x}$ como $\omega_{m\acute{a}x}^{\phi}$ irão diminuir. As equações que determinam $\omega_{1,2}$ e $\omega_{m\acute{a}x}^{\phi}$ podem ser utilizadas para calcular os valores de R_p , R_e e C_{dc} . Quando R_p e R_e são da mesma magnitude, a análise dos dados de impedância com base na representação de Bode é difícil. Como nem sempre é possível realizar medidas em frequências muito baixas, as quais são necessárias para a obtenção do semicírculo para um sistema com taxa de corrosão muito baixa e/ou uma elevada capacitância, a representação de Bode pode ser utilizada para extrapolar os dados de alta frequência para o ponto de inflexão em $\phi = 45^\circ$, e determinar R_p (WOLYNEC, 2003a).

3.8 Ensaios Acelerados de Corrosão

Ensaios laboratoriais de corrosão têm se mostrado métodos confiáveis e simples para obter informações para selecionar corretamente materiais pela maximização dos fatores corrosivos de um ataque corrosivo específico. Esses testes podem ser de três tipos: ensaios de câmara, ensaios de imersão e ensaios em alta temperatura/pressão (LUCENA, 2014).

3.8.1 Ensaio em câmara úmida

Os testes em câmara úmida são utilizados quando se deseja informações sobre os estágios iniciais do processo de corrosão no revestimento, em condições menos agressivas que na câmara de névoa salina (LUCENA, 2014), ou para determinar a corrosão longe de atmosfera marinha, sendo muito útil para detectar a propensão de revestimentos de zinco em desenvolver corrosão branca.

Testes cíclicos de umidade são realizados para simular a exposição à alta umidade e calor típicos de ambientes tropicais (ROBERGE, 2000a). Conforme norma ABNT NBR 8095, utilizada para ensaio no LACOR, onde foram realizados os ensaios, a temperatura do ar saturado deve ser mantida entre $40 \pm 3^\circ\text{C}$, e a atmosfera no interior da câmara ser saturada, com contínua condensação de água sobre os corpos de prova. Durante o ensaio, a avaliação das amostras deve ser feita imediatamente após a sua secagem, não sendo recomendável que permaneçam fora da câmara por mais que 30 minutos, a não ser quando especificado em contrário (ABNT/CB-043 - CORROSÃO, 2015).

3.8.2 Ensaio em névoa salina

O objetivo deste ensaio é obter informações relativas à resistência à corrosão para metais, e metais revestidos, expostos a um ambiente corrosivo controlado em câmara de teste. No entanto, os resultados dos ensaios não fornecem previsão do desempenho em ambientes naturais, tendo validade comparativa.

A reprodutibilidade dos resultados na exposição à névoa salina é altamente dependente do tipo de amostra testada e dos critérios de avaliação selecionados, bem como do controle das variáveis operacionais. Em qualquer programa de teste, réplicas suficientes devem ser incluídas para estabelecer a variabilidade dos resultados, observada quando amostras semelhantes são testadas em diferentes câmaras de névoa salina, mesmo que as condições de teste sejam nominalmente semelhantes e dentro das faixas especificadas em norma técnica.

Durante a realização do teste a temperatura na câmara deve ser mantida em $35 \pm 2^\circ\text{C}$, e o pH da solução salina deve estar situado na faixa de 6,5 a 7,2, sendo que a mesma

não deve conter sólidos em suspensão. As amostras devem ser mantidas entre 15° a 30° na vertical, preferencialmente paralelas à direção principal do fluxo da névoa através da cabine, e não deve haver contato entre as mesmas.

O ensaio deve ser conduzido de forma ininterrupta pelo período de teste completo, conforme estabelecido pelo solicitante, preferencialmente em múltiplos de 24 horas, sendo permitidas breves interrupções diárias para avaliação, retirada e rearranjo de amostras dentro da cabine, e para reposição da solução de ensaio no reservatório (G01 COMMITTEE, [s.d.]).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado em três etapas principais:

1. Determinação dos parâmetros do processo que tem influência sobre a densidade da corrente de polarização;
2. Avaliação do desempenho do revestimento utilizando ensaios EIE comparativos;
3. Preparação das amostras que apresentaram o melhor resultado nos ensaios EIE na etapa 2, em triplicata, para avaliação do desempenho do revestimento como obtido, após 45 e 90 dias de envelhecimento em ambiente interno.

Na etapa 1, o estudo foi planejado utilizando a metodologia de projeto de experimentos (DOE) utilizando um projeto fatorial 2^k , considerando sete variáveis (fatores) com dois níveis cada, conforme tabela 4, as quais foram definidas com base em estudos anteriores, resumidos nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 4 - Dados de entrada para projeto fatorial 2^k

Fator de controle	Codificação	Nível baixo (-1)	Nível alto (1)
pH solução tanino	A	2,5 (adsorção química)	6,0 (adsorção física)
Temperatura solução tanino (°C)	B	20	50
Concentração solução “nano” (% v/v)	C	3,5 (~193mg.L ⁻¹ Zr) ²	7 (~ 386mg.L ⁻¹ Zr) ²
Tempo imersão no tanino (min)	D	20	40
pH solução de conversão “nano”	E	3	5
Tempo imersão nano (s)	F	40	120
Substrato	G	Aço galvanizado	Aço eletrozincado

Fatores mantidos a nível constante

Concentração da solução de tanino (2g.L⁻¹)
Velocidade dipcoating (7mm.s⁻¹)

Fatores não controlados

Velocidade de imersão na solução de tanino (manual)
Temperatura e umidade relativa do ar (secagem das amostras ao ar)

Variáveis de resposta

Densidade de corrente de corrosão – minimizar

² A concentração de zircônio na solução comercial de nanocerâmico ZR14[®] foi determinada por espectroscopia de absorção atômica por (TRINDADE, 2014)

O projeto fatorial 2^7 foi fracionado em 4, passando a 2^{7-2} , a fim de reduzir o número de amostras na etapa inicial, passando de 128 para 32 amostras. Foram acrescentados pontos centrais, com o objetivo de verificar a presença de efeito quadrático em alguma das variáveis. A matriz de produção das amostras com aleatorização dos ensaios foi gerada pelo software Minitab 17, considerando a densidade de corrente de corrosão como variável de resposta no projeto fatorial, a fim de determinar quais parâmetros tem influência sobre a mesma (tabela 5).

Tabela 5 - Matriz do projeto fatorial gerada pelo software Minitab 17

Ordem de execução ensaios	Pontos Centrais ³	Fatores de Controle níveis codificados							Fatores de Controle níveis reais							Substrato (aço)	Identificação da amostra
		Blocos	A	B	C	D	E	F	G	pHsol. tanino	sol. tanotânico (°C)	Concentração solução nanocer. (%v/v)	Tempo imersão tanino (min)	pH nano	Tempo imersão sol.nano (s)		
1	1	1	-	-	-	-	-	+	+	2,5	20	3,5	20	3	120	Eletrozincado	ETN10
2	1	1	+	-	-	-	-	-	-	6	20	3,5	20	3	40	Galvanizado	GTN12
3	1	1	-	+	-	-	-	-	-	2,5	50	3,5	20	3	40	Galvanizado	GTN17
4	1	1	+	+	-	-	-	+	+	6	50	3,5	20	3	120	Eletrozincado	ETN11
5	1	1	-	-	+	+	-	+	-	2,5	20	7	40	3	120	Galvanizado	GTN7
6	1	1	+	-	+	+	-	-	+	6	20	7	40	3	40	Eletrozincado	ETN6
7	1	1	-	+	+	+	-	-	+	2,5	50	7	40	3	40	Eletrozincado	ETN18
8	1	1	+	+	+	+	-	+	-	6	50	7	40	3	120	Galvanizado	GTN9
9	1	1	-	-	+	-	+	-	-	2,5	20	7	20	5	40	Galvanizado	GTN13
10	1	1	+	-	+	-	+	+	+	6	20	7	20	5	120	Eletrozincado	ETN19
11	1	1	-	+	+	-	+	+	+	2,5	50	7	20	5	120	Eletrozincado	ETN2
12	1	1	+	+	+	-	+	-	-	6	50	7	20	5	40	Galvanizado	GTN14
13	1	1	-	-	-	+	+	-	+	2,5	20	3,5	40	5	40	Eletrozincado	ETN1
14	1	1	+	-	-	+	+	+	-	6	20	3,5	40	5	120	Galvanizado	GTN5
15	1	1	-	+	-	+	+	+	+	2,5	50	3,5	40	5	120	Galvanizado	GTN20
16	1	1	+	+	-	+	+	-	+	6	50	3,5	40	5	40	Eletrozincado	ETN15
17	0 ³	1	0	0	0	0	0	0	-	4,25	35	5,25	30	4	80	Galvanizado	GTN3
18	0	1	0	0	0	0	0	0	+	4,25	35	5,25	30	4	80	Eletrozincado	ETN16
19	0	1	0	0	0	0	0	0	-	4,25	35	5,25	30	4	80	Galvanizado	GTN4
20	0	1	0	0	0	0	0	0	+	4,25	35	5,25	30	4	80	Eletrozincado	ETN8
21	1	1	-	-	+	-	-	-	+	2,5	20	7	20	3	40	Eletrozincado	ETN33
22	1	1	+	-	+	-	-	+	-	6	20	7	20	3	120	Galvanizado	GTN30
23	1	1	-	+	+	-	-	+	-	2,5	50	7	20	3	120	Galvanizado	GTN25
24	1	1	+	+	+	-	-	-	+	6	50	7	20	3	40	Eletrozincado	ETN38
25	1	1	-	-	-	+	-	-	-	2,5	20	3,5	40	3	40	Galvanizado	GTN39
26	1	1	+	-	-	+	-	+	+	6	20	3,5	40	3	120	Eletrozincado	ETN27
27	1	1	-	+	-	+	-	+	+	2,5	50	3,5	40	3	120	Eletrozincado	ETN35
28	1	1	+	+	-	+	-	-	-	6	50	3,5	40	3	40	Galvanizado	GTN22
29	1	1	-	-	-	-	+	+	-	2,5	20	3,5	20	5	120	Galvanizado	GTN32
30	1	1	+	-	-	-	+	-	+	6	20	3,5	20	5	40	Eletrozincado	ETN37
31	1	1	-	+	-	-	+	-	+	2,5	50	3,5	20	5	40	Eletrozincado	ETN24
32	1	1	+	+	-	-	+	+	-	6	50	3,5	20	5	120	Galvanizado	GTN23
33	1	1	-	-	+	+	+	+	+	2,5	20	7	40	5	120	Eletrozincado	ETN26
34	1	1	+	-	+	+	+	-	-	6	20	7	40	5	40	Galvanizado	GTN21
35	1	1	-	+	+	+	+	-	-	2,5	50	7	40	5	40	Galvanizado	GTN40
36	1	1	+	+	+	+	+	+	+	6	50	7	40	5	120	Eletrozincado	ETN34
37	0	1	0	0	0	0	0	0	+	4,25	35	5,25	30	4	80	Galvanizado	GTN29
38	0	1	0	0	0	0	0	0	-	4,25	35	5,25	30	4	80	Eletrozincado	ETN31
39	0	1	0	0	0	0	0	0	-	4,25	35	5,25	30	4	80	Galvanizado	GTN36
40	0	1	0	0	0	0	0	0	+	4,25	35	5,25	30	4	80	Eletrozincado	ETN28

³ Os pontos centrais são identificados com zeros ("0") na respectiva coluna da Tabela 5

Na estrutura de Alias apresentada abaixo na tabela 6, é possível verificar que fatores principais e fatores de segunda ordem estão confundidos com fatores de terceira, quarta e quinta ordem. Fatores de terceira ordem estão confundidos com outros fatores de terceira ordem, quarta e quinta ordem. Estas condições do projeto serão consideradas na análise dos resultados posteriormente.

Tabela 6 - Estrutura de Alias do projeto fatorial

ESTRUTURA DE ALIAS
I + CEFG + ABCDF + ABDEG
A + BCDF + BDEG + ACEFG
B + ACDF + ADEG + BCEFG
C + EFG + ABDF + ABCDEG
D + ABCF + ABEG + CDEFG
E + CFG + ABDG + ABCDEF
F + CEG + ABCD + ABDEFG
G
AB + CDF + DEG + ABCEFG
AC + BDF + AEF + BCDEG
AD + BCF + BEG + ACDEFG
AE + BDG + ACFG + BCDEF
AF + BCD + ACEG + BDEFG
AG + BDE + ACEF + BCDFG
BC + ADF + BEFG + ACDEG
BD + ACF + AEG + BCDEFG
BE + ADG + BCFG + ACDEF
BF + ACD + BCEG + ADEFG
BG + ADE + BCEF + ACDFG
CD + ABF + DEFG + ABCEG
CE + FG + ABCDG + ABDEF
CF + EG + ABD + ABCDEFG
CG + EF + ABCDE + ABDFG
DE + ABG + CDFG + ABCEF
DF + ABC + CDEG + ABIEFG
DG + ABE + CDEF + ABCFG
ACE + AFG + BCDG + BDEF
ACG + AEF + BCDE + BDFG
BCE + BFG + ACDG + ADEF
BCG + BEF + ACDE + ADFG
CDE + DFG + ABCG + ABIEF
CDG + DEF + ABCE + ABFG

As amostras foram identificadas de acordo com o substrato utilizado, tipo de tratamento superficial realizado e numeração sequencial, conforme tabela 7.

Tabela 7 - Nomenclatura das Amostras

Substrato	Revestimento/ Tratamento Superficial	Numeração Sequencial
G - Galvanizado	BR – Sem tratamento superficial	
E - Eletrozincado	CrIII – cromatizante Cr ^{III}	Numeração sequencial
	CrVI – cromatizante Cr ^{VI}	conforme tabela (Tabela
	T – Revestimento tanino	3 – 1 a 40), (Tabelas 8 e
	N – Revestimento de conversão “nano”	9 – 1 a 10), ou
	TN – Revestimento tanino+ conversão “nano”	fornecedor (Tabela 7: S
	NT – Revestimento de conversão “nano”	– Surtec, K –Klinton)
	+tanino	

4.1 Materiais Utilizados

Os materiais e equipamentos utilizados para preparação das amostras, obtenção das amostras revestidas e realização dos ensaios estão listados na Tabela 8.

Tabela 8 - Materiais e equipamentos utilizados para obtenção das amostras e ensaios

Material/ Equipamento	Função/Etapa	Concentração utilizada	Fabricante/Fornecedor
Aço galvanizado a quente, grão minimizado	Substrato	NA	Usiminas/Brunning
Aço carbono laminado a frio	Substrato	NA	Usiminas/Brunning
Saloclean 667N	Desengraxante alcalino para zinco	70 g.L ⁻¹	Klinton
Saloclean 679RZ	Desengraxante alcalino para aço	70 g.L ⁻¹	Klinton
Ácido Clorídrico P.A.	Ativação do aço para eletrodeposição de zinco	10 % v/v	ACS / Neon
Ácido Nítrico P.A.	Ativação do zinco antes do revestimento	5 mL.L ⁻¹	ACS / Neon
	Ajuste do pH da solução de tanino		
Tanino condensado em pó Weibull AQ	Revestimento orgânico	2 g. L ⁻¹	Tanac
Solução comercial	Revestimento de conversão à base de Zr	3,5 % v/v e 7%	Klinton

NanotexZR14		v/v	
Cloreto de Sódio P.A.	Eletrólito	1 mol. L ⁻¹	LACOR
Hidróxido de sódio P.A.	Ajuste do pH nas soluções de tanino e do revestimento de conversão	0,5 mol. L ⁻¹	ACS
	Banho de zinco alcalino	135 g. L ⁻¹	
Óxido de zinco P.A.		13,75 g. L ⁻¹	ACS
Carbonato de Sódio P.A.		50 g. L ⁻¹	ACS
Abrilhantador		2 mL. L ⁻¹	Surtec
Condicionador		10 mL. L ⁻¹	Surtec
Eletrodos de Zn	Eletrodeposição de zinco	98% mín.	LACOR
Surtec 680	Solução cromatizante à base de Cr ^{III}	12,5 % v/v	Surtec
Surtec 674-B	Solução cromatizante à base de Cr ^{VI}	12,5 g. L ⁻¹	Surtec
Salodine 206	Solução cromatizante à base de Cr ^{VI}	3 % v/v	Klinter
Célula e escala de Hull	Determinação da densidade de corrente para eletrodeposição de zinco		LACOR
Célula Eletrolítica	Eletrodeposição de zinco		LACOR
Células de acrílico 70x120x300mm	Contenção das soluções dos revestimentos (orgânico e de conversão) para aplicação na amostra		LACOR
Fonte para corrente contínua até 5 A PS-6000	Eletrodeposição de zinco		IGEL
Elevador de Disco MA-765	Aplicação do revestimento de conversão por imersão		Marconi
Potenciostato Autolab PGSTAT 302	Ensaio eletroquímico		Ecochemie
Analisador portátil EDFRX Thermo Scientific mod. XL3t GOLDD+	Determinação do teor de zircônio nas amostras revestidas		Niton

4.2 Processo de preparação dos substratos

Os substratos utilizados para obtenção das amostras foram: aço galvanizado com grão minimizado, e aço carbono eletrozincado em laboratório (LACOR), cujas composições químicas e propriedades mecânicas, conforme informadas pelo fabricante, constam na tabela 9.

Tabela 9—Composição química e propriedades mecânicas dos substratos

Aço Galvanizado (grão minimizado)		Aço Carbono (para eletrodeposição de Zn)	
Fabricante: Usiminas (BrunnerTecnometal)		Fabricante: Usiminas (BrunnerTecnometal)	
Classificação comercial: BGA 1,00N x 1050 EMS.ME.1508 420 HSC 54A54AU		Classificação comercial: BFF 1,00N x 1000 NBR 5915EM	
Composição Química		Composição Química	
Carbono – C (%)	0,12 MÁX	Carbono – C (%)	0,13 MÁX
Manganês – Mn (%)	1,40 MÁX	Manganês – Mn (%)	0,60 MÁX
Fósforo – P (%)	0,03 MÁX	Fósforo – P (%)	0,04 MÁX
Alumínio – Al (%)	0,015 MÍN	Alumínio – Al (%)	0,010 MÍN
Enxofre – S (%)	0,030 MÁX	Enxofre – S (%)	0,040 MÁX
Titânio – Ti (%)	0,50 MÁX		
Boro – B (%)	0,001 MÁX		
Propriedades Mecânicas		Propriedades Mecânicas	
Limite de Escoamento (N.mm ⁻²)	420 - 540	Limite de Escoamento (N.mm ⁻²)	280 MÁX
Limite Resist. Tração (N.mm ⁻²)	480 - 620	Limite Resist. Tração (N.mm ⁻²)	270 -390
Alongamento Lo=5,65	19 MÍN	Alongamento Lo=5,65	30 MÍN

Antes da preparação das amostras, o aço galvanizado foi testado com solução alcoólica de difenilcarbazida 1 % (p/v) para comprovar a ausência de íons cromato no material, uma vez que o mesmo não poderia ter sido passivado, a fim de não interferir no desempenho do revestimento proposto. Uma amostra de aço galvanizado passivada com Cr^{VI} foi testada para comparação. Na realização do teste, não houve o desenvolvimento de coloração na região atacada pelos reagentes (Figura 8a), o que indica que o material não continha Cr^{VI}, ao passo que o material testado como comparativo desenvolveu coloração rosa na região atacada, confirmando que o mesmo foi cromatizado (Figura 8b)

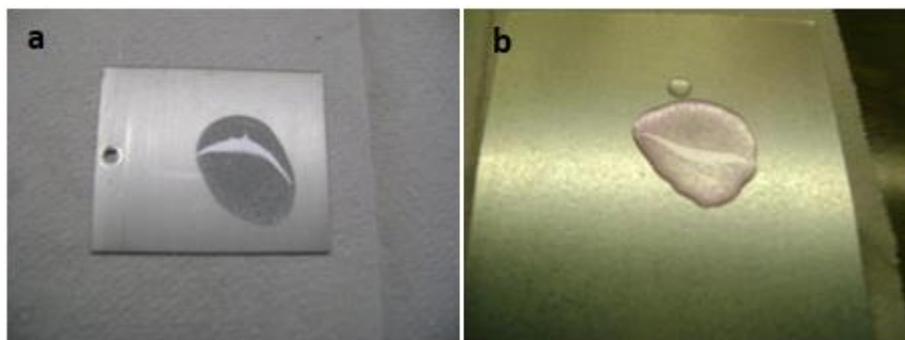


Figura 8 - Método da Difenilcarbazida 1% (p/v). a) aço galvanizado utilizado no estudo e b) aço galvanizado passivado testado como comparativo

As chapas de aço galvanizado e aço carbono, recebidas inicialmente nas dimensões de 1000 x 1000mm e 500 x 500mm, respectivamente, foram cortadas em guilhotina nas dimensões de 50 x 100mm e furadas para facilitar a fixação e posicionamento durante o processo de imersão nas soluções de tanino e de conversão à base de Zr (“nanocerâmico”).

A classificação comercial do aço galvanizado utilizado no estudo é BGA 1,00N x 1050 EMS.ME.1508 420HSC 54A54AU, conforme informado pelo fabricante, onde BGA significa que a chapa foi produzida em linha contínua de galvanização, EMS.ME1508 significa a composição do aço 1010, 54A54AU significa 54 g/m² de revestimento de galvanização Fe-Zn por face. Um cálculo usado na indústria para conversão da massa depositada por área (g/m²) para espessura em micrometros é uma divisão por 7,14, neste caso, corresponde a uma espessura de 7,6 µm. Cardoso *et al* utilizaram o mesmo aço galvanizado em seu estudo, e analisaram a espessura da camada de zinco por análise metalográfica, e verificaram que a espessura da camada de Zn era 11,9 ± 2,5 µm, o que corresponde a uma deposição acima do especificado pelo fabricante de 7,6 µm. Essa diferença está relacionada a fases intermetálicas observadas na metalografia, enquanto a medida de 7,6 µm do fabricante refere-se a fase pura de Zn (CARDOSO, 2019).

4.3 Eletrodeposição de zinco

Para determinação dos parâmetros para eletrodeposição de zinco no aço carbono foi realizado ensaio em célula de Hull, conforme figura 9.

A corrente total utilizada foi de 2 A, e a densidade de corrente, determinada com escala de Hull, foi de 2,2 A/dm², valor próximo ao encontrado por Costa, J.S. (COSTA, 2014).

A eletrodeposição de zinco foi realizada em cuba eletrolítica montada no LACOR, com capacidade para duas amostras por vez, as quais correspondem a uma área de aproximadamente 1,85 dm². A corrente total utilizada foi de 4A, durante 22 minutos (Figura 10), o que resultou numa camada de zinco depositada com espessura calculada em torno de 13,5 µm. O banho de zinco alcalino foi preparado conforme instruções do fabricante, descritas anteriormente por Costa, J.S. (COSTA, 2014)

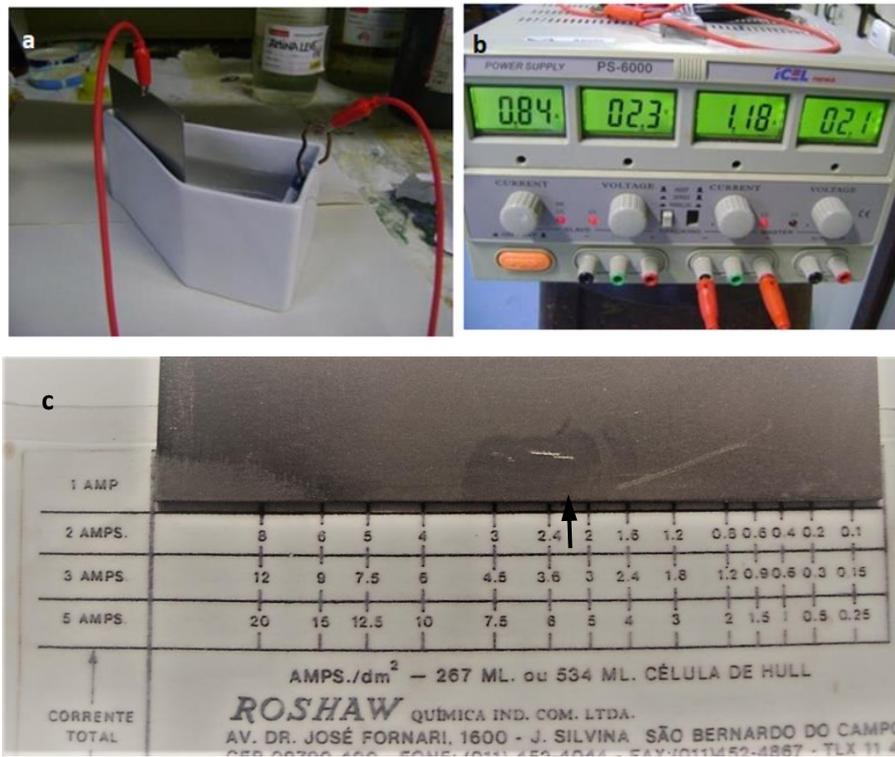


Figura 9 - a) eletrodeposição de Zn em célula de Hull; b) corrente total aplicada na eletrodeposição ~ 2A; c) determinação da densidade de corrente a ser aplicada na eletrodeposição

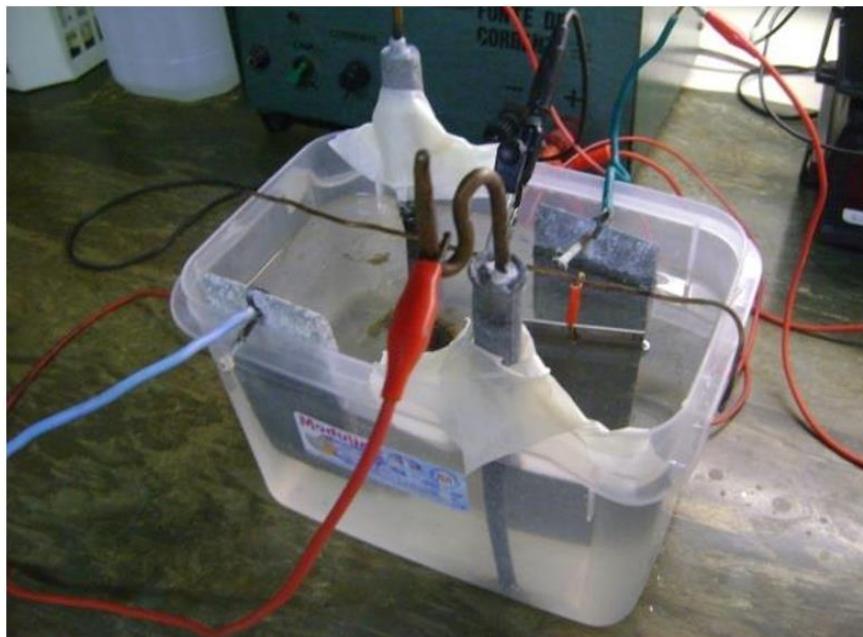


Figura 10 - Célula eletrolítica montada no LACOR para eletrodeposição de zinco em aço carbono.

4.4 Processo de obtenção das amostras

O processo de obtenção das amostras foi realizado conforme fluxograma mostrado na Figura 9, baseado em estudos anteriores realizados no LACOR (COSTA, 2014)

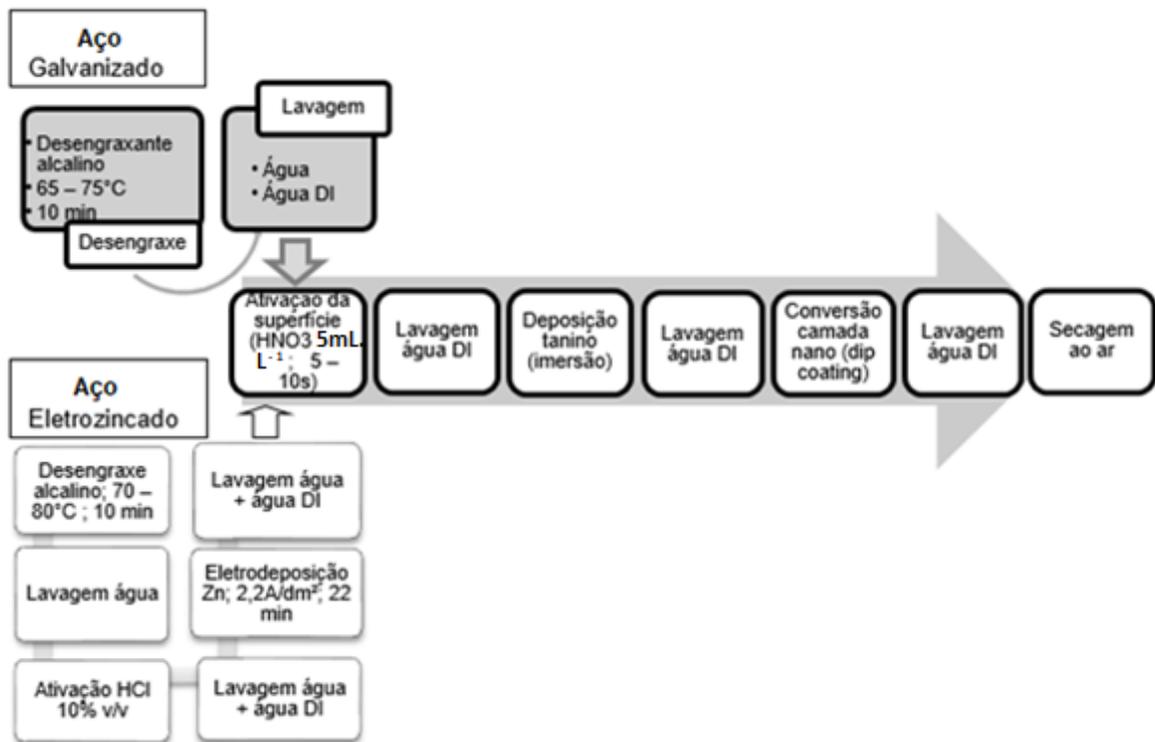


Figura 11 - Fluxograma de preparação das amostras com ambos os substratos (aço galvanizado e aço eletrozincado)

4.4.1 Substrato de aço galvanizado

As amostras preparadas com aço galvanizado foram inicialmente lavadas com água corrente e detergente neutro para remoção de sujidades. Após foram imersas em solução desengraxante alcalina Saloclean 667, preparada conforme instruções do fabricante, a qual foi mantida sob aquecimento, entre 65 a 75°C, por 10 minutos. A eficácia do desengraxe foi avaliada visualmente pelo método de quebra d'água (COSTA, 2014).

As amostras foram enxaguadas com água deionizada e ativadas em ácido nítrico 5 mL.L⁻¹ por aproximadamente 10 segundos, recebendo novo enxágue com água deionizada,

antes de serem imersas nas soluções de tanino e de conversão à base de Zr para obtenção do revestimento.

A solução de tanino foi preparada com concentração de $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, e o pH foi ajustado aos valores 2,5, 4,25 ou 6, sendo que o ajuste foi realizado com adição de ácido nítrico $5\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$, para pH 2,5 e 4,25; e com hidróxido de sódio $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para pH 6 (pH da solução de tanino conforme preparado fica em torno de 5,0). Após cada adição e homogeneização da solução de tanino, era realizada nova medição em pHmetro até atingir o valor desejado.

Conforme apresentado anteriormente na Tabela 5, a deposição de tanino foi realizada com a solução na temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para manter a temperatura da solução de tanino em torno de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante todo o tempo necessário para obtenção do revestimento na amostra (20, 30 ou 40 min), a solução foi mantida sob refrigeração até o momento do uso, e o ajuste da temperatura para $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi realizado mantendo a célula de deposição (célula de acrílico) imersa em recipiente com água gelada, ou água a temperatura ambiente.

A obtenção do revestimento com a solução de tanino nas temperaturas de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi realizada com o aquecimento direto da solução até atingir a temperatura desejada, e durante todo o tempo necessário para obtenção do revestimento na amostra (20, 30 ou 40 min), a temperatura foi mantida com variação máxima de $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, através da imersão da célula de deposição em água sob aquecimento constante.

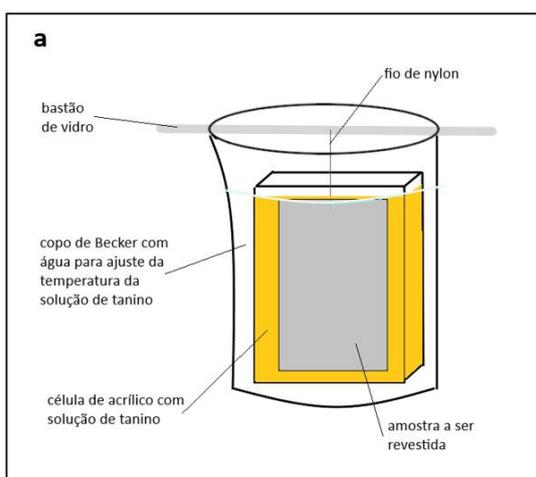


Figura 12–a) Esquema de aplicação do revestimento de tanino; b) Amostra imersa em solução de tanino na célula de acrílico, para formação do revestimento, conforme esquema representado em a)

As amostras foram imersas manualmente na solução de tanino, conforme esquema representado na Figura 12a, e mantidas por 20, 30 ou 40 minutos, conforme projeto do experimento (tabela 5).

A solução precursora do revestimento de conversão à base de Zr (solução “nano”) foi preparada nas concentrações de 3,5, 5,25 e 7% (v/v), mantida à temperatura ambiente, e o pH ajustado aos valores de 3, 4 e 5 com adição de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

As amostras foram imersas na solução de conversão com o auxílio de elevador de peças à velocidade constante de 7mm/s, e mantidas pelos tempos de 40, 80 ou 120 segundos, conforme projeto do experimento (tabela 5).

Após aplicação dos revestimentos as amostras foram secas ao ar na posição vertical, e armazenadas em dessecador para realização posterior dos ensaios, conforme aleatorização definida no projeto do experimento.

4.4.2 Substrato de aço eletrozincado

As amostras de aço carbono foram lavadas com água corrente e sabão neutro para remoção de sujidades, e imersas por aproximadamente 10 minutos em solução desengraxante alcalina Saloclean 679 RZ, preparada conforme instruções do fabricante, pré-aquecida e mantida sob aquecimento, entre 70 a 80°C. A eficácia do desengraxante foi avaliada visualmente pelo método de quebra d'água, como o processo anterior.

Após o desengraxe, as amostras foram ativadas em ácido clorídrico 10% (v/v) por aproximadamente 5 s, lavadas com água corrente e enxaguadas com água deionizada, para então receber a eletrodeposição de zinco, conforme descrito anteriormente.

Após a eletrodeposição, as amostras foram lavadas com água corrente e enxaguadas com água deionizada, antes da ativação com ácido nítrico $0,5 \text{ mL.L}^{-1}$ por aproximadamente 10 s, ou até que a superfície de toda a amostra apresentasse brilho (Figura 13).



Figura 13 - Amostra eletrozincada ativada com ácido nítrico 5mLapós a eletrodeposição
As etapas seguintes para obtenção da dupla camada de revestimento com tanino e
solução de conversão à base de Zr (“nanocerâmico”) foram realizadas conforme descrito
anteriormente para as amostras de aço galvanizado.

Na etapa inicial foram preparadas 20 amostras com cada substrato (Figuras 14 e 15).

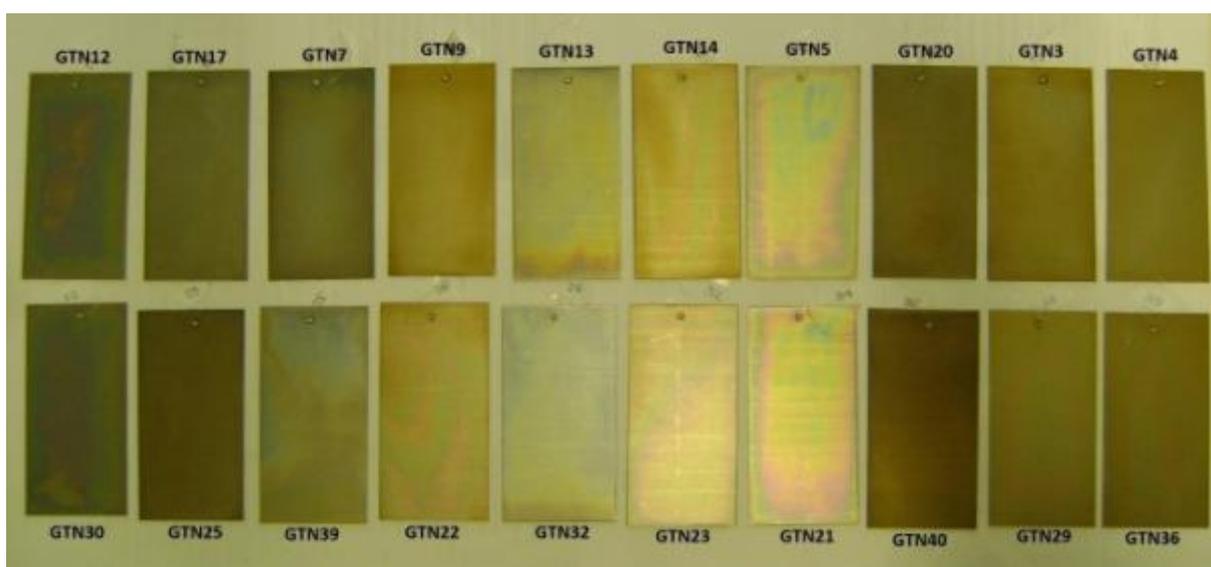


Figura 14 - Amostras aço galvanizado + tanino + revestimento de conversão (“nanocerâmico”)

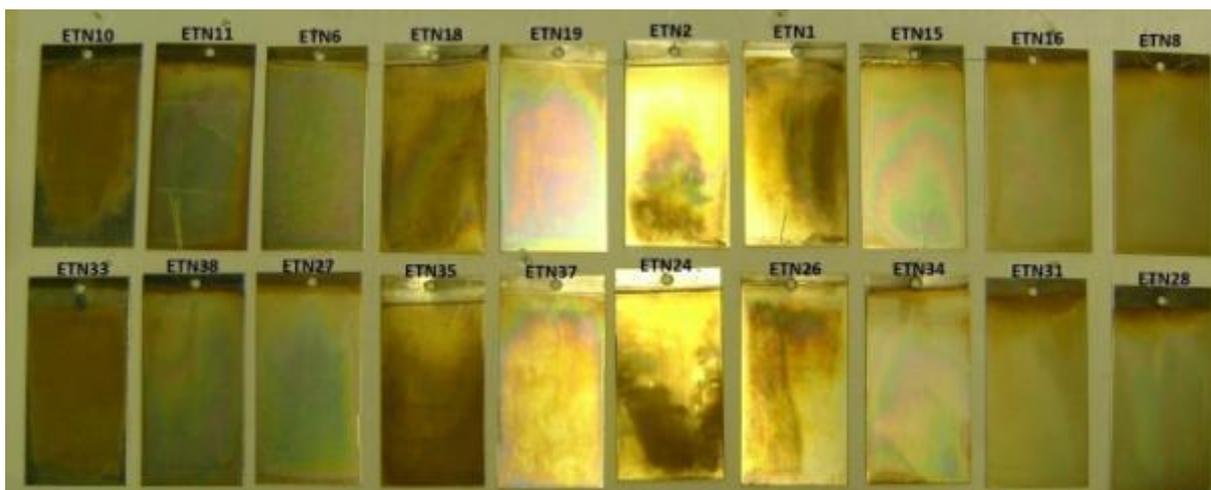


Figura 15 - Amostras aço eletrozincado + tanino + revestimento de conversão (“nanocerâmico”)

Amostras de ambos os substratos (Figuras 16 e 17) foram preparadas para análise comparativa com os resultados dos ensaios realizados, conforme tabela 10:

Tabela 10 - Amostras para ensaios comparativos na etapa 2

Substrato (aço)	Amostra	Desengraxe alcalino 65-75°C 10min	Enxágue com água DI	Ativação HNO ₃ 5mL.L ⁻¹	Enxágue com água DI	Passivação Cr ³⁺ , 60°C, 60s	Passivação Cr ⁶⁺ , Tamb, 40 s	Enxágue com água DI	Secagem
Galvanizado	GBRD	Sim	Sim						ao ar
	GCrIIS	Sim	Sim			Surtec		Sim	Ar quente
	GCrIISA	Sim	Sim	Sim	Sim	Surtec		Sim	Ar quente
	GCrVIK	Sim	Sim				Klintex	Sim	Ar quente
	GCrVIKA	Sim	Sim	Sim	Sim		Klintex	Sim	Ar quente
	GCrVIS	Sim	Sim				Surtec	Sim	Ar quente
	GCrVISA	Sim	Sim	Sim	Sim		Surtec	Sim	Ar quente
Eletrozincado	EBr	Conforme obtido no processo de eletrodeposição de zinco							
	ECrIIS	Sim	Sim	Sim	Sim	Surtec		Sim	Ar quente
	ECrVIK	Sim	Sim	Sim	Sim		Klintex	Sim	Ar quente
	ECrVIS	Sim	Sim	Sim	Sim		Surtec	Sim	Ar quente

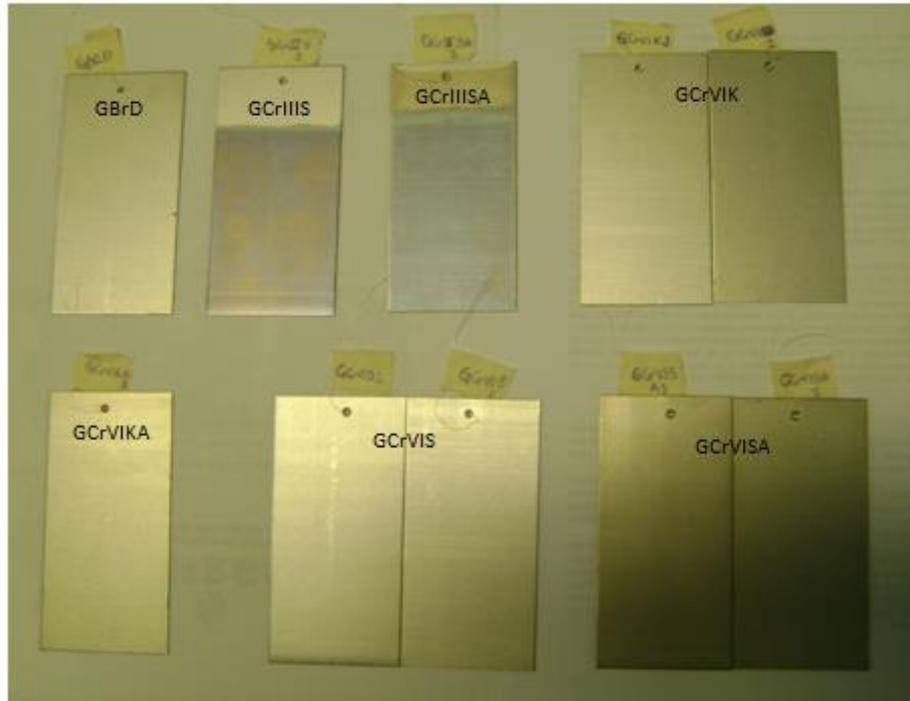


Figura 16 - Amostras com substrato de aço galvanizado + cromatização para ensaios comparativos

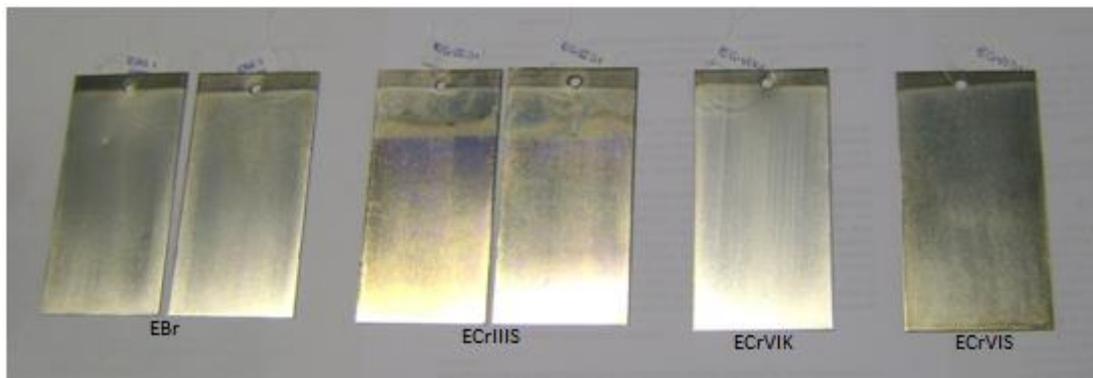


Figura 17 - Amostras com substrato de aço eletrozincado + cromatização para ensaios comparativos

Além das amostras em branco, e cromatizadas, amostras revestidas somente com solução de tanino ou de conversão à base de Zr (“nanocerâmico”) foram preparadas para ensaios comparativos, conforme tabelas 11 e 12.

Tabela 11 - Amostras com revestimento à base de tanino para ensaios comparativos

Identificação da amostra		pH da solução	Temperatura da solução (°C)	Tempo de imersão (min.)
Aço galvanizado	Aço eletrozincado			
GT1	ET1	2,5	20	20

GT2	ET2	6	20	20
GT3	ET3	2,5	50	20
GT4	ET4	6	50	20
GT5	ET5	2,5	20	40
GT6	ET6	6	20	40
GT7	ET7	2,5	50	40
GT8	ET8	6	50	40
GT9	ET9	4,25	35	30
GT10	ET10	4,25	35	30

Tabela 12 - Amostras com revestimento de conversão à base de Zr para ensaios comparativos

Identificação da amostra		Concentração da solução (%)	pH da solução	Tempo de imersão (s)
Aço galvanizado	Aço eletrozincado			
GN1	EN1	3,5	3	40
GN2	EN2	7	3	40
GN3	EN3	3,5	5	40
GN4	EN4	7	5	40
GN5	EN5	3,5	3	120
GN6	EN6	7	3	120
GN7	EN7	3,5	5	120
GN8	EN8	7	5	120
GN9	EN9	5,25	4	80
GN10	EN10	5,25	4	80

4.5 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios foram realizados após a obtenção de todas as amostras, e foi obedecida a aleatorização determinada no projeto do experimento. Foi utilizada célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 18), sendo o eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho, utilizando como eletrólito solução NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em potenciostato Autolab PGSTAT 302, programa Nova 1.11.

O ensaio de PCA (Potencial de Circuito Aberto) teve 1 hora de duração, após o qual foi realizado o ensaio de polarização potenciostática (utilizando a mesma montagem da célula), para determinação dos fatores (parâmetros) que tem influência sobre a densidade de corrente de corrosão. Foi aplicado intervalo de varredura $-1,5\text{V}$ a $-0,1\text{V}$ em relação ao potencial de campo aberto e velocidade 1mV.s^{-1} .

Para os ensaios de EIE foi necessária nova montagem da célula e troca do eletrólito, uma vez que a área exposta foi danificada durante o ensaio de polarização. Os ensaios foram realizados em frequências de 10^5 a 10^{-2} Hz, sinal 10mV , após 1h de imersão das amostras no eletrólito, utilizando o programa FRA.

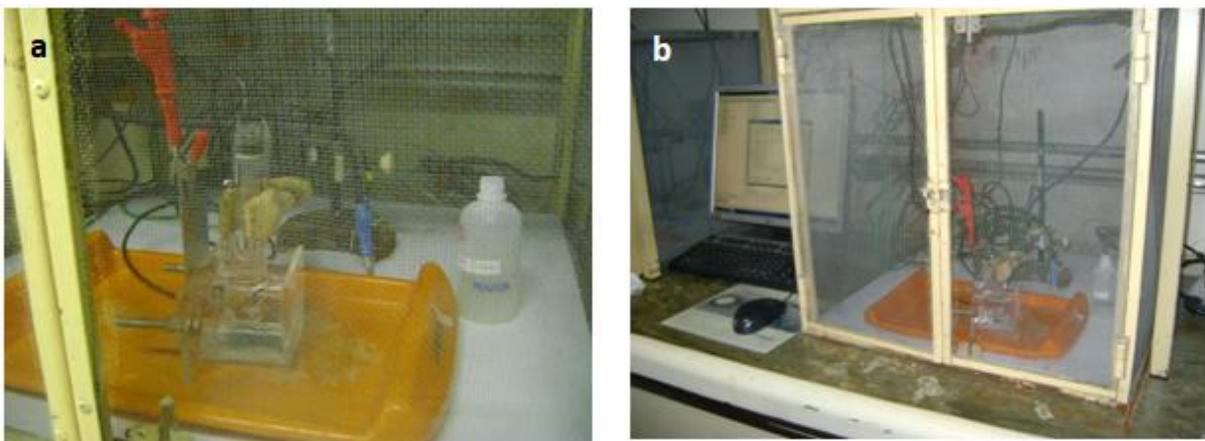


Figura 18 - a) Montagem da célula de 3 eletrodos; b) célula de 3 eletrodos dentro da gaiola de Faraday

Para efeito de comprovação do depósito de zircônio nas amostras, foi realizada análise por espectrometria de fluorescência de raios X em todas as amostras preparadas na fase 1, as quais passaram pela etapa de imersão na solução de conversão à base de Zr, e também duas amostras revestidas apenas com tanino. Foi utilizado o analisador EDFRX portátil Thermo Scientific NITON modelo XL3t GOLDD+, sendo aplicados três filtros: faixa principal (20 s), faixa baixa (10 s) e faixa leve (10 s).

Na etapa 2, foi realizada a análise comparativa entre as amostras que apresentaram melhores resultados nos ensaios EIE da etapa 1, e as amostras em branco e cromatizadas, e também amostras revestidas somente com solução de tanino ou com solução comercial para revestimento de conversão “nanocerâmico” à base de hexafluorzircônio.

Na etapa 3, as amostras que apresentaram maior resistência do revestimento no ensaio EIE foram preparadas em triplicata, e ensaiadas por EIE após 1 hora e 24 horas de imersão em solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹. As amostras ensaiadas foram expostas em ambiente interno (envelhecidas) e os ensaios EIE foram repetidos após 45 e 90 dias de envelhecimento. Ensaios acelerados de corrosão em câmara úmida e névoa salina também foram realizados para avaliação das amostras.

Os ensaios acelerados de corrosão foram realizados no LACOR/UFRGS, conforme normas ABNT NBR 8095:2015 e 8094:1983 para ensaios em câmara úmida e névoa salina, respectivamente. As amostras foram avaliadas em ambos os ensaios quanto ao grau de corrosão branca (corrosão do zinco no substrato) e corrosão vermelha (corrosão do ferro no substrato) utilizando critérios internos do laboratório para classificação quanto ao grau de corrosão observado, conforme segue: B = corrosão branca e V = corrosão vermelha. B0 ou V0 – Perfeito; B1 ou V1 – Pontos em áreas localizadas; B2 ou V2 – Pontos em geral; B3 ou V3 – Áreas localizadas; B4 ou V4 – Parcial: pontos e áreas; B5 ou V5 – total.

Na tabela 13, mostramos a identificação das amostras ensaiadas na etapa final, com os respectivos parâmetros aplicados na obtenção do revestimento. A nomenclatura das amostras segue os mesmos critérios apresentados anteriormente na tabela 7, onde G – substrato de aço galvanizado; TN – revestimento tanino+revestimento de conversão “nanocerâmico” à base de Zr; NT – revestimento de conversão “nanocerâmico” à base de Zr +tanino; T – revestimento tanino; N – revestimento de conversão “nanocerâmico” à base de Zr; BR – sem revestimento; CrIII – cromatizante à base de Cr^{III}; CrVI – cromatizante à base de Cr^{VI}.

Tabela 13 - Identificação das amostras preparadas na etapa final e parâmetros de processo

Identificação da Amostra	Parâmetros do processo de preparação das amostras (Fatores de Controle)					
	Revestimento Tanino			Revestimento de conversão à base de Zr "Nanocerâmico"		
	pH	Temperatura (°C)	Tempo imersão (s)	Concentração (% v/v)	pH	Tempo imersão (s)
GTN (tanino+nano)	6	50	40	7	3	120
GNT (nano+tanino)	6	50	40	7	3	120
GT	6	20	40	---	---	---
GN	---	---	---	3,5	3	120
GBR	Aço galvanizado minimizado após desengraxe alcalino					
GCrIII	Aço galvanizado minimizado, passivado com solução cromatizante CrIII, após desengraxe alcalino					
GCrVI	Aço galvanizado minimizado, passivado com solução cromatizante CrVI, após desengraxe alcalino					

5 RESULTADOS

5.1 Projeto de Experimentos

Após a realização dos ensaios de polarização, a densidade decorrente de corrosão foi obtida pela extrapolação das retas de Tafel (PERES, 2010), com a utilização do software Nova 1.11, e os resultados foram convertidos em logaritmos da densidade de corrente. A transformação da variável resposta tem o objetivo de estabilizar a variância da resposta, fazer a distribuição da variável resposta mais próxima da distribuição normal e melhorar o ajuste do modelo aos dados (MONTGOMERY, 2001b). Os valores da densidade de corrente de corrosão convertidos em logaritmos foram incluídos no planejamento inicial para análise dos resultados por regressão.

A partir da análise de variância realizada com o software Minitab 17 foi possível identificar os fatores significativos, que tem influência sobre a variável resposta densidade de corrente de corrosão, os quais apresentaram valor p menor do que 0,05; correspondente ao intervalo de confiança de 95% (Tabela 14). São eles: o pH da solução de tanino, a concentração e o pH da solução nanocerâmica, fatores codificados como “A”, “C” e “E”, respectivamente, conforme Tabela 5, os quais estão confundidos com fatores de terceira e quarta ordem, conforme tabela de Alias (tabela 6). Como os fatores de terceira e quarta ordem dificilmente são significativos, ou de interesse prático no estudo, foram considerados significativos os fatores principais.

Apresentaram significância também as interações de segunda ordem temperatura sol. tanino x concentração sol. “nano” (interação “BC”), temperatura sol. Tanino x tempo de imersão tanino (interação “BD”), tempo imersão tanino x pH sol. “nano” (interação “DE”) tempo de imersão tanino x tempo imersão sol. “nano” (interação “DF”). Como os tempos de imersão nas soluções de tanino e de conversão à base de Zr (“nanocerâmico”) não apresentaram efeitos significativos, é possível que as interações de segunda ordem com efeito significativo, envolvendo tempos, sejam devidas a interações de outros fatores confundidas com as mesmas, conforme estrutura de alias apresentada anteriormente (Tabela 6). Foi possível verificar também que não houve interações quadráticas entre os fatores, uma vez que o valor p para a curvatura foi maior que 0,05.

Tabela 14 - Análise de Variância (ANOVA)

FONTE	GDL	SQ	MQ	Teste F	Valor P
Modelo	33	8,27828	0,25086	4,92	0,027
Linear	7	3,18087	0,45441	8,91	0,008
FATORES					
pH solução tanino	1	1,15246	1,15246	22,6	0,003
Temperatura sol. tanino	1	0,25328	0,25328	4,97	0,067
Concentração sol. nano	1	1,02307	1,02307	20,06	0,004
Tempo imersão tanino	1	0,03813	0,03813	0,75	0,42
pH solução nano	1	0,44781	0,44781	8,78	0,025
Tempo imersão sol. nano	1	0,13051	0,13051	2,56	0,161
Substrato	1	0,13559	0,13559	2,66	0,154
INTERAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM					
pH sol. tanino*Temperatura sol. tanino	1	0,20207	0,20207	3,96	0,094
pH solução tanino*Concentração sol. nano	1	0,11645	0,11645	2,28	0,182
pH solução tanino*Tempo imersão tanino	1	0,00018	0,00018	0	0,954
pH solução tanino*pH solução nano	1	0,06314	0,06314	1,24	0,308
pH solução tanino*Tempo imersão sol. nano	1	0,08213	0,08213	1,61	0,251
pH solução tanino*Substrato	1	0,09048	0,09048	1,77	0,231
Temperatura sol. tanino*Concentração sol. nano	1	0,40797	0,40797	8	0,03
Temperatura sol. tanino*Tempo imersão tanino	1	0,31779	0,31779	6,23	0,047
Temperatura sol. tanino*pH solução nano	1	0,00532	0,00532	0,1	0,758
Temperatura sol. tanino*Tempo imersão sol. nano	1	0,20738	0,20738	4,07	0,09
Temperatura sol. tanino*Substrato	1	0,00152	0,00152	0,03	0,869
Concentração sol. nano*Tempo imersão tanino	1	0,22401	0,22401	4,39	0,081
Concentração sol. nano*pH solução nano	1	0,08769	0,08769	1,72	0,238
Concentração sol. nano*Tempo imersão sol. nano	1	0,00018	0,00018	0	0,955
Concentração sol. nano*Substrato	1	0,05146	0,05146	1,01	0,354
Tempo imersão tanino*pH solução nano	1	0,54064	0,54064	10,6	0,017
Tempo imersão tanino*Tempo imersão sol. nano	1	0,82056	0,82056	16,09	0,007
Tempo imersão tanino*Substrato	1	0,14538	0,14538	2,85	0,142
Curvatura	1	0,00938	0,00938	0,18	0,683
Erro	6	0,30601	0,051		
Total	39	8,58429			

GDL – número de graus de liberdade da soma dos quadrados

SQ – soma dos quadrados, ou variabilidade entre grupos

MQ – média quadrada ou variância

Teste F –quociente entre duas variâncias: a variância entre grupos e a variância dentro do grupo

Valor p – probabilidade de errar na conclusão. Deve ser menor do que o nível de significância α (geralmente 5%)

Após a exclusão dos fatores que não apresentaram efeito significativo (realizada individualmente, a partir dos menores valores apresentados para o Teste F), bem como dos dados atípicos sugeridos pelo software, alguns fatores e interações, para os quais não foi possível comprovar a significância na análise inicial, por estarem confundidos, passaram a fazer parte do modelo definitivo, o qual foi obtido com R^2 igual a 97,21% e $R^2_{ajustado}$ igual a 94,85%, conforme apresentado na Tabela 15.

Os termos excluídos do modelo, durante o ajuste do mesmo, passam a compor o termo do erro, conferindo-lhe um número maior de graus de liberdade, o que altera a significância dos demais fatores, sendo possível que, termos, os quais não apresentaram significância na análise inicial, passem a fazer parte do modelo definitivo.

Tabela 15 - Análise de Variância para processo otimizado, após a exclusão dos fatores não significativos e dados atípicos

FONTE	GDL	SQ	MQ	Teste F	Valor P
Modelo	16	7,94193	0,49637	41,33	0
Linear	6	4,44258	0,74043	61,64	0
FATORES					
pH solução tanino	1	1,60116	1,60116	133,3	0
Temperatura sol. tanino	1	0,19368	0,19368	16,13	0,001
Concentração sol. nano	1	0,96167	0,96167	80,06	0
pH solução nano	1	0,35488	0,35488	29,55	0
Tempo imersão sol. nano	1	0,09419	0,09419	7,84	0,011
Substrato	1	0,93503	0,93503	77,85	0
INTERAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM					
Temperatura sol. tanino*Concentração sol. nano	1	0,3982	0,3982	33,15	0
Temperatura sol. tanino*Tempo imersão tanino	1	0,61579	0,61579	51,27	0
Temperatura sol. tanino*Tempo imersão sol. Nano	1	0,21075	0,21075	17,55	0
Concentração sol. nano*Tempo imersão tanino	1	0,48925	0,48925	40,73	0
Concentração sol. nano*pH solução nano	1	0,09591	0,09591	7,98	0,011
Tempo imersão tanino*pH solução nano	1	0,89579	0,89579	74,58	0
Tempo imersão tanino*Tempo imersão sol. Nano	1	0,36097	0,36097	30,05	0
Tempo imersão tanino*Substrato	1	0,37542	0,37542	31,26	0
INTERAÇÕES DE TERCEIRA ORDEM					
Concentração sol. nano*Tempo imersão tanino*pH solução nano	1	0,31558	0,31558	26,27	0
Concentração sol. nano*Tempo imersão tanino*Substrato	1	0,26948	0,26948	22,44	0
Erro					
Curvatura	1	0,02474	0,02474	2,19	0,156
Falta de ajuste	14	0,14811	0,01058	0,76	0,685
Erro Puro	4	0,05536	0,01384		
Total	35	8,17014			

A partir da análise de variância apresentada foi possível concluir que, dos fatores de controle (parâmetros) analisados, apenas o tempo de imersão na solução de tanino não apresentou efeito puro sobre a variável resposta considerada. No entanto, esse fator apresenta interações de segunda e terceira ordem com outros fatores significativos.

Na figura 19 são apresentados os efeitos principais dos fatores significativos para a variável de resposta, sendo que o pH da solução de tanino minimiza a densidade da corrente de corrosão no seu valor alto (pH tanino = 6), enquanto para os demais fatores isso ocorre no nível baixo: temperatura da solução de tanino = 20 °C, concentração da solução de conversão “nano” = 3,5 % (v/v) o que equivale a 193 mg.L⁻¹ ou 4,8 x 10⁻³ mol.L⁻¹, pH da solução de conversão “nano” = 3, tempo de imersão na solução de conversão “nano” = 40 s, e o substrato que favorece a minimização da densidade de corrente de corrosão é o aço galvanizado.

O efeito dos fatores de controle relacionados à solução de tanino (pH e temperatura) verificados no presente estudo, está de acordo com os resultados obtidos por outros autores. Garcia *et al*, Bezerra *et al* e Bastos *et al*, verificaram maior resistência do revestimento à corrosão em pH na faixa ácida, em torno de 5, quando o filme de tanino se forma sobre o substrato por fisissorção. Em relação à temperatura, a maioria dos estudos tomados como referência foi realizado à temperatura ambiente (BASTOS, 2016; BEZERRA, 2019; GARCIA, 2017). Martinez *et al* verificaram que a taxa de corrosão aumenta em temperaturas maiores (60 °C) otimizando a eficiência do inibidor à base de tanino condensado em temperaturas mais baixas (20 °C) (MARTINEZ et al., 2002). Assim como no presente estudo, a otimização do desempenho do revestimento em temperatura próxima a temperatura ambiente é vantajosa, pois elimina o investimento em energia, o qual seria necessário para manter o aquecimento da solução em temperaturas mais altas.

O efeito dos fatores de controle relacionados à solução de conversão à base de Zr (concentração, pH e tempo de imersão) sobre o aço galvanizado, também foi verificado por Lucena *et al* na otimização dos parâmetros para maximização da resistência dos revestimento, embora tenham verificado uma relação direta destes parâmetros com a resistência, os quais foram otimizados nos seus níveis altos: concentração = 6 mmol.L⁻¹, pH = 4,5 e tempo de imersão = 210 s (LUCENA, 2014).. A diferença pode ser atribuída à solução precursora utilizada por Lucena *et al* conter também íons Ti, e ter sido aplicada diretamente

sobre o substrato de aço galvanizado, enquanto no presente estudo foi aplicada sobre o filme de tanino depositado previamente na amostra.

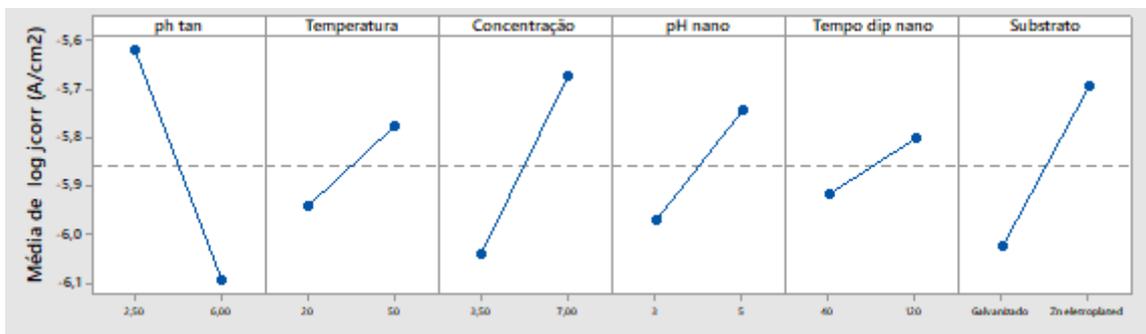


Figura 19 - Gráfico dos efeitos principais dos fatores de controle para $\log j_{corr}$ (A/cm²)

Na figura 20 são apresentadas as interações de segunda ordem consideradas significativas. Necessário observar que, interações entre parâmetros das duas soluções, tanino e revestimento de conversão à base de Zr, não ocorrem de forma simultânea fisicamente, uma vez que os revestimentos são depositados em dupla camada: primeiro o filme de tanino e, posteriormente, o revestimento de conversão à base de Zr.

Na interação entre a temperatura da solução de tanino e a concentração da solução de conversão à base de Zr (“nanocerâmico”) (fatores “B” e “C”), a variável resposta é minimizada no nível alto da temperatura, se a concentração estiver no nível baixo; ou no nível baixo da temperatura para concentração alta, sendo que nesta situação o efeito é mais forte. O filme de tanino é formado sobre o substrato por fisissorção, que é um processo com baixa energia de ativação e relativamente independente da temperatura, ou quimissorção, processo com alta energia de ativação, lento e dependente da temperatura (PERES, 2010), e em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato; pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção (NASCIMENTO, 2014). Considerando que, à temperatura da solução de tanino no nível alto (50 °C), o processo de quimissorção seja favorecido, a concentração do revestimento de conversão no nível baixo (3,5 % v/v ou

4,8 mmol.L⁻¹) pode não ser suficiente para desestabilizar o filme de tanino já formado sobre o substrato, e o efeito na variável resposta seja devido somente à proteção de barreira fornecida por este. Com a temperatura no nível baixo (20 °C), considerando que o filme de tanino seja formado por fisissorção, no qual há uma atração relativamente fraca entre o filme e o substrato, que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, a concentração da solução precursora do revestimento de conversão no nível alto (7 % ou 9,6 mmol.L⁻¹), a qual contém também uma concentração maior de íons F⁻, pode ser suficiente para atacar o filme de tanino já formado, solubilizando-o ou degradando-o, e possibilitando a formação do revestimento de conversão à base de Zr, ainda que parcialmente sobre o substrato, conferindo um efeito maior sobre a variável resposta.

A interação entre a temperatura e o tempo de imersão no tanino (fatores “B” e “D”) mostra que o efeito é mais forte se o tempo estiver no nível alto, sendo que a variável resposta é minimizada com a temperatura no nível baixo. Este resultado também foi encontrado por outros autores, os quais verificaram maior resistência à corrosão, ou taxas de corrosão menores, em tempos acima de 15 minutos e temperatura em torno de 20 °C (BASTOS, 2016; BEZERRA, 2019; MARTINEZ et al., 2002)). Como os dois fatores analisados são referentes ao revestimento de tanino e, portanto agem simultaneamente na formação do filme, pode-se concluir que tempos maiores e menor mobilidade das moléculas sem a adição de temperatura, os processos de adsorção mais lentos, bem como, a formação do filme em maior extensão na superfície do substrato são favorecidos.

Entre a temperatura da solução de tanino e o tempo de imersão na solução de conversão à base de Zr (fatores “B” e “F”), a densidade de corrente de corrosão é minimizada quando ambos os fatores estão nos níveis baixos. Novamente os fatores analisados atuam em momentos diferentes e na formação de filmes distintos. Sobre a interação, o que se pode supor é que, não houve formação do revestimento de conversão e a minimização da variável resposta é devida somente a proteção de barreira do filme de tanino, uma vez que o tempo de 40 s é bem menor do que o verificado nos trabalhos de outros autores (ANDREATTA et al., 2007; COSTA, 2014; LUCENA, 2014; ZARO, 2013).

Na interação entre a concentração da solução precursora do revestimento de conversão (fator “C”) e o tempo de imersão na solução de tanino (fator D”), a variável resposta é minimizada quando estes dois fatores estão em seus níveis baixos, ao contrário

das demais interações envolvendo o tempo de imersão no tanino. Pode-se propor, neste caso, que o filme de tanino tenha sido formado por fisissorção, ou tenha resultado em cobertura incompleta da superfície, devido ao tempo disponível ser menor. Assim, a solução de conversão pode ter reagido com as áreas descobertas na superfície do substrato, ou ainda deslocado ou degradado o filme de tanino, formando o revestimento de conversão.

Na interação entre a concentração (fator “C”) com o pH (fator “E”) da solução precursora do revestimento de conversão, a minimização da variável resposta ocorre tanto no nível baixo quanto no nível alto do pH, desde que a concentração esteja no nível baixo (3,5 % v/v ou 4,8 mmol.L⁻¹). Conforme o pH aumenta, a solubilidade do Zr diminui, e a quantidade de Zr disponível em solução para a formação do filme é menor. Porém, em pH mais elevado a interface de difusão alcalina é maior, o que favorece a formação de um filme mais homogêneo. Além da influência do íon Zr, responsável pela formação da camada de conversão, há a influência do íon fluoreto confundida no fator concentração: para cada mol de Zr há 6 mols de fluoreto. Outros autores verificaram que o aumento da concentração de fluoreto interfere negativamente para a formação da camada e, conseqüentemente, para a resistência do revestimento, verificando que a influência da concentração de fluoreto é superior a influência do pH da solução de conversão (LUCENA, 2014; VERDIER et al., 2005; ZARO, 2013). Lucena *et al* verificaram que o efeito puro da concentração dos ácidos utilizados em seu trabalho era superior ao do pH (LUCENA, 2014), o que também foi observado no presente trabalho, estando de acordo com a minimização da variável resposta em qualquer dos níveis estudados para o pH, desde que a concentração da solução esteja no nível baixo.

Analisando a interação entre o tempo de imersão no tanino e o pH da solução nanocerâmica (fatores “D” e “E”) observou-se que a minimização da variável resposta seria obtida nos níveis alto para o tempo e baixo para o pH. Costa et al verificaram que, para uma concentração na mesma ordem de grandeza (3,28 mmol.L⁻¹) utilizada no presente trabalho, há zircônio em solução na forma de ZrO₂, otimizando o valor do pH para 2,9 (COSTA, 2014). Outros autores também otimizaram seus estudos em pH em torno de 3,5 (LUCENA, 2014; PUOMI et al., 1999; ZARO, 2013). Como em valores de pH abaixo de 4, a velocidade de dissolução da camada é mais rápida do que a precipitação de Zr (CARDOSO, 2019), a interação entre o pH da solução de conversão e o filme de tanino formado no nível alto do

tempo, pode ser explicada com a possível dissolução ou degradação, parcial ou total do filme de tanino, pela solução de conversão, a qual reage posteriormente com o substrato formando o revestimento de conversão, responsável total ou parcialmente pela minimização da variável resposta.

Já na interação entre os tempos de imersão nas duas soluções (fatores “D” e “F”), a variável resposta é minimizada quando ambos os tempos estão nos níveis baixos ou altos. Nesta interação, pode-se propor que o efeito sobre a variável resposta seja devido ao efeito combinado dos dois revestimentos com os tempos nos níveis baixos, se o revestimento de tanino foi depositado parcialmente no substrato; ou tenha sido formado por fisissorção, mais facilmente removível da superfície pela ação dos fluoretos presentes na solução precursora do revestimento de conversão, possibilitando a conversão de parte do substrato. Se o revestimento tiver sido formado por quimissorção, então é possível que o efeito sobre a variável resposta seja devido somente à proteção de barreira oferecida pelo filme de tanino, sem que tenha sido formado o revestimento de conversão.

E com relação ao substrato, o melhor resultado é obtido com o aço galvanizado (fator “G”), quando o tempo de imersão na solução de tanino (fator “D”) está no nível baixo. Essa interação pode estar relacionada com a espessura de camada do Zn puro verificada no aço galvanizado (7,6 μm) ser bem menor do que a espessura verificada para Zn eletrodepositado (13,5 μm). Quando em contato com a solução de tanino, a camada de Zn puro é atacada, expondo intermetálicos da fase ζ , os quais atuam como sítios ativos na superfície da amostra, favorecendo o processo de adsorção.

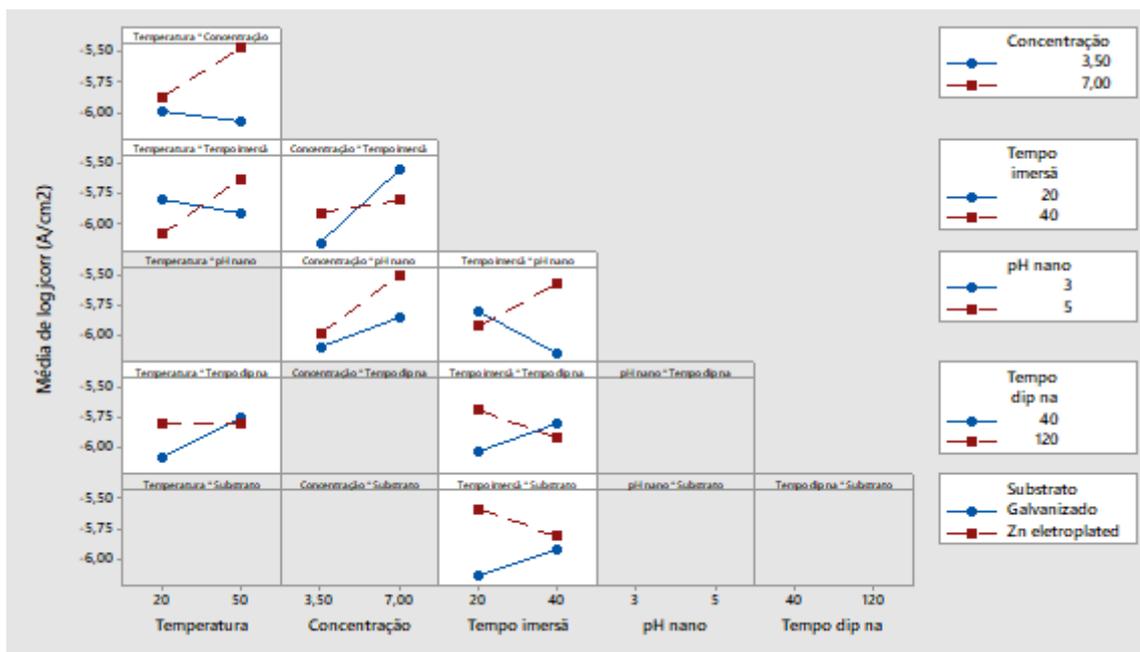


Figura 20 - Gráfico das interações de segunda ordem para $\log j_{corr}$ (A/cm^2)

A análise das interações de segunda ordem para minimização da variável resposta (densidade de corrente de corrosão) está resumida na Tabela 16.

Tabela 16 - Resumo da análise das interações de segunda ordem para minimização da variável resposta (densidade de corrente de polarização)

Interação	Fatores					
	B – Temp. tanino (°C)	C – conc. Sol. nano (% v/v)	D – Tempo imersão tanino (min)	E – pH solução nano	F – tempo imersão nano (s)	G - Substrato
BC	20	7				
BD	20		40			
BF	20				40	
CD		3,5	20			
CE		3,5		3 ou 5		
DE			40	3		
DF			20		40	
			40		120	
DG			20			Galvanizado

5.2 Ensaios Eletroquímicos

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos para amostras em aço eletrozincado e aço galvanizado, os quais se apresentaram favoráveis aos objetivos do estudo, quanto às variáveis analisadas na etapa 1: potencial de campo aberto, densidade

de corrente de polarização e impedância eletroquímica. Os resultados de todas as amostras serão apresentados na seção 8 “ANEXOS”.

Na figura 21 estão representadas as curvas de PCA para amostras em aço eletrozincado, as quais apresentaram os potenciais de corrosão mais nobres, após 1 hora de ensaio. Os valores de potencial registrados ao final do ensaio variaram entre -0,956 V e -0,977 V, os quais estão muito próximos aos valores verificados por Costa *et al* em amostras eletrozincadas pelo processo de zincagem alcalina (o mesmo processo utilizado na obtenção das amostras do presente estudo). As amostras avaliadas por Costa *et al* foram revestidas com solução de conversão à base de zircônio diretamente sobre o substrato, e uma segunda camada de tanino condensado, resultando em potenciais de -0,96 V e -0,98V após 1 hora de ensaio PCA (COSTA, 2014)

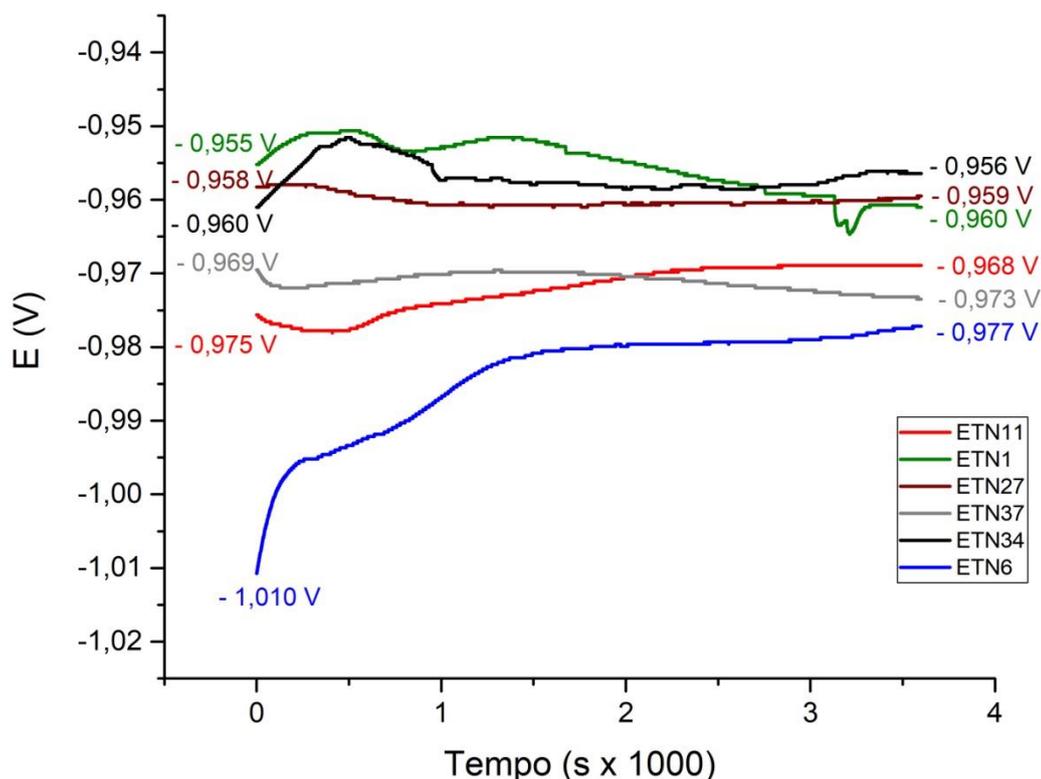


Figura 21- Curvas PCA para amostras eletrozincadas, em solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹ ensaiadas na etapa 1

Na figura 22 são mostradas as curvas de polarização obtidas para amostras de aço eletrozincado selecionadas, onde foi observada diferença de até duas ordens de grandeza nos valores de densidade de corrosão (j_{corr}), e potenciais de corrosão entre -0,75 e -1,25 V. Novamente os valores verificados, tanto para o potencial de corrosão, quanto para a densidade de corrente de corrosão são equivalentes aos verificados por Costa *et al* nas amostras obtidas por eletrozincagem alcalina, mesmo com a ordem inversa na aplicação dos revestimentos (COSTA, 2014). A amostra ETN6, a qual apresentou o menor valor para o módulo de j_{corr} , foi obtida com o tempo de imersão no tanino e a concentração da solução de conversão nos níveis altos (Figura 19), condição contrária a indicada no projeto do experimento para substrato de aço galvanizado, o que sugere que o efeito dos parâmetros na obtenção dos revestimentos depende do substrato, o que já foi relatado também por outros autores (COSTA, 2014; VINUTHA et al., 2016)

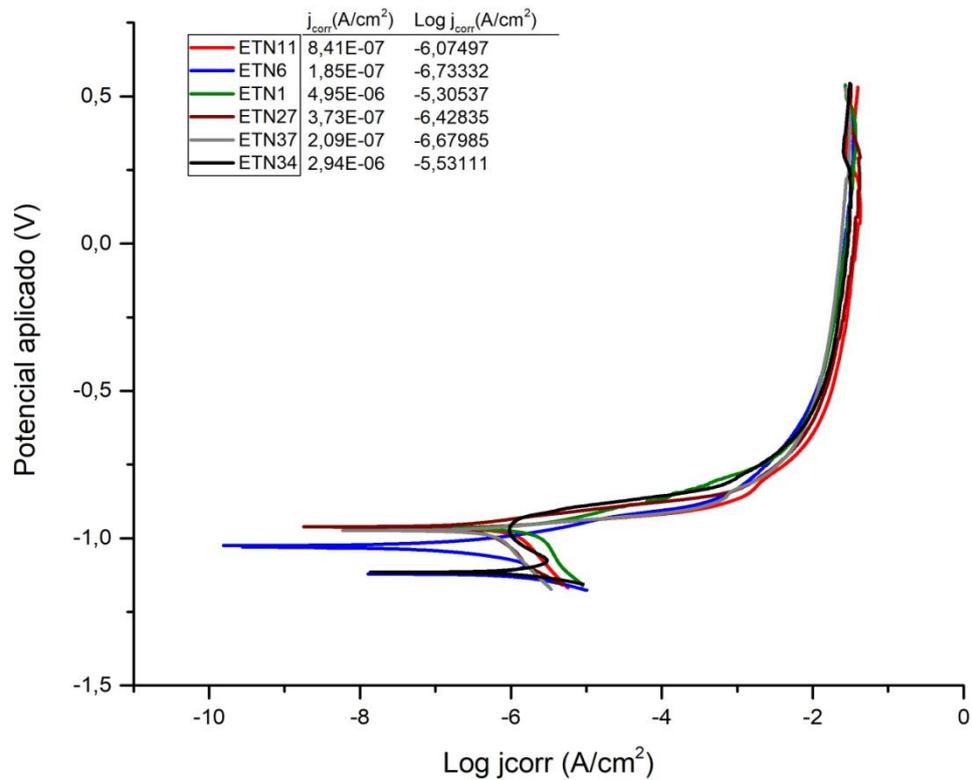


Figura 22- Curvas de polarização para amostras eletrozincadas, em solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹, ensaiadas na etapa 1. Varredura -1,5V a -0,1V em relação ao PCA, velocidade 1mV.s-1.

Os diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas são apresentados na figura 23, sendo possível observar que a maioria apresenta a formação de um segundo arco em baixas frequências, indicativo de falha no revestimento, uma vez que o segundo arco está relacionado com processos que ocorrem diretamente sobre o substrato metálico, e em algumas amostras verificou-se também tendência ao comportamento indutivo, como as amostras ETN34 e ETN37, o que pode estar relacionado a dissolução de espécies químicas ou a instabilidades do potencial de corrosão (LUCENA, 2014). As amostras ETN6 e ETN11 apresentaram a formação do segundo arco em médias frequências, o que pode estar relacionado à deposição de produtos de corrosão sobre a superfície metálica (PERES, 2010).

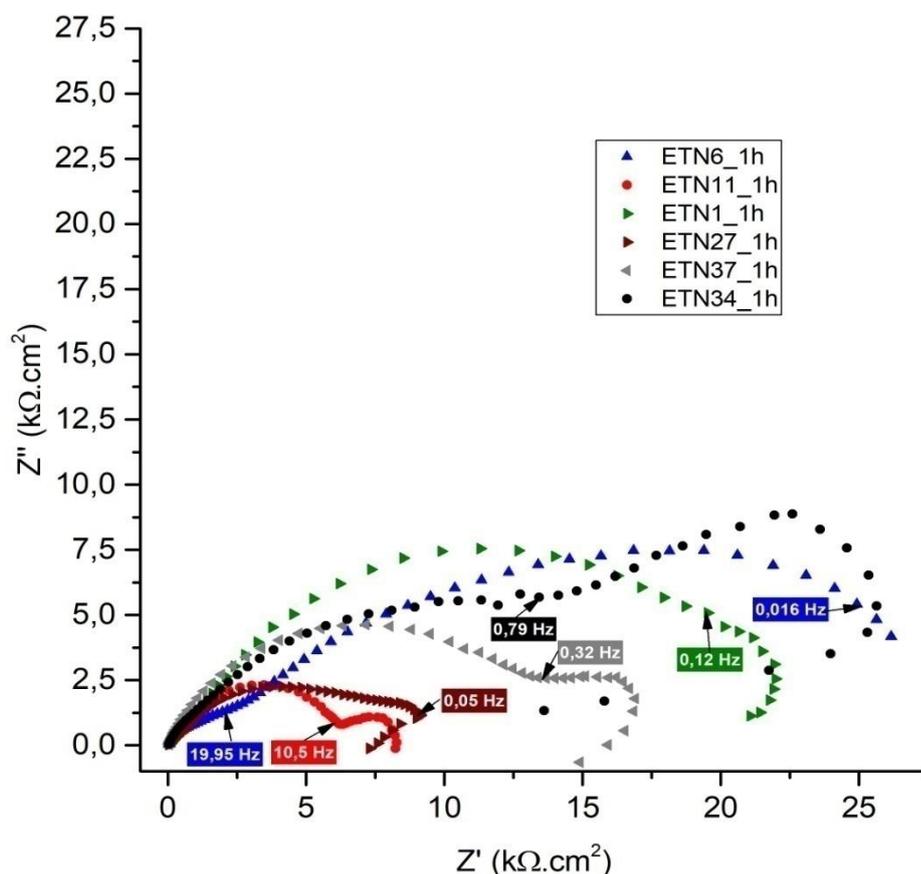


Figura 23 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

Nas figuras 24 e 25 são mostrados os diagramas de Bode, através dos quais foi possível verificar comportamentos distintos entre as amostras. No entanto, a maioria das amostras apresentou duas constantes de tempo bem definidas, ou picos alargados que

sugerem a existência de mais de uma constante de tempo. As amostras ETN11, ETN27 e ETN34 apresentaram três constantes de tempo, e a amostra 37 apresenta um pico largo em médias frequências que sugere a ocorrência de dois processos distintos, apresentando mais um pico em baixas frequências.

Nos diagramas de Bode da Figura 25, verificou-se que as amostras que apresentaram maior impedância após 1 hora de imersão no eletrólito foram as amostras ETN1, ETN6 e ETN37. A amostra ETN34 foi desconsiderada, pois não apresenta o patamar em baixas frequências.

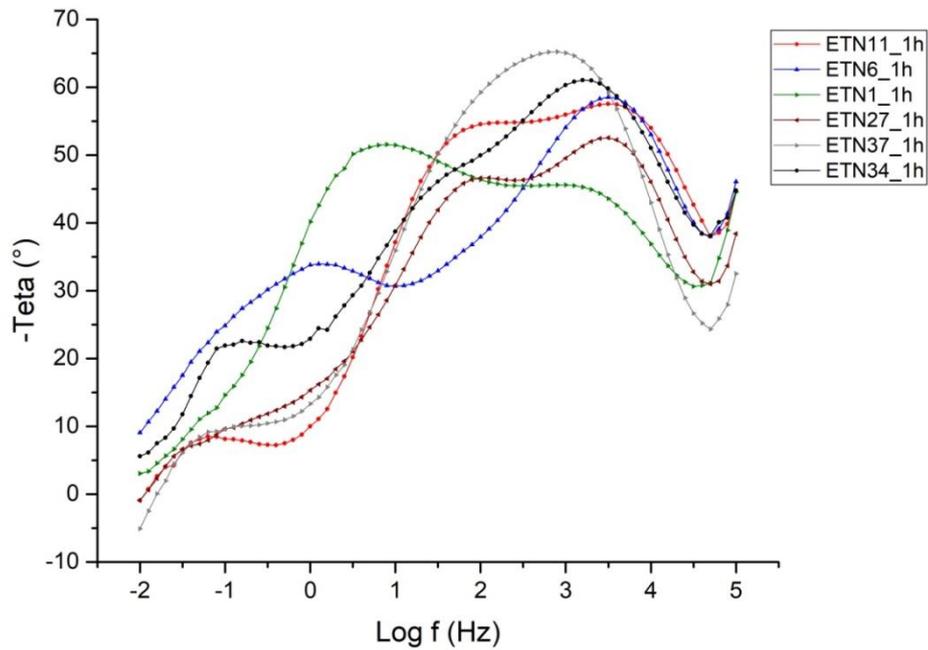


Figura 24 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

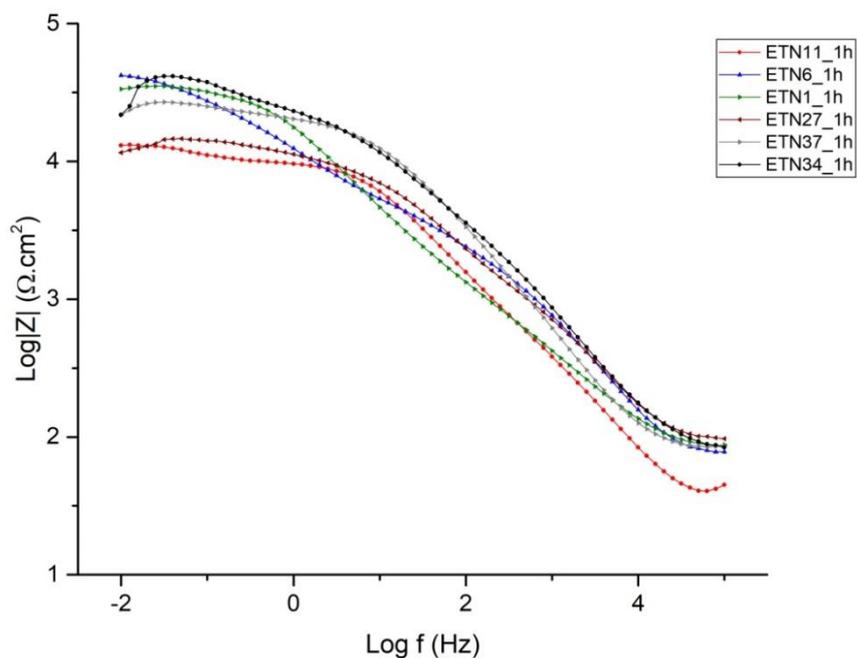


Figura 25 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

Na figura 26 são apresentados os diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão, sendo possível observar redução significativa no valor da impedância em todas as amostras, as quais ainda apresentam a formação do segundo arco, porém em frequências menores em relação ao ensaio realizado com 1 hora de imersão. As amostras que apresentaram maior impedância, ao final do primeiro arco, foram as amostras ETN6 e ETN34.

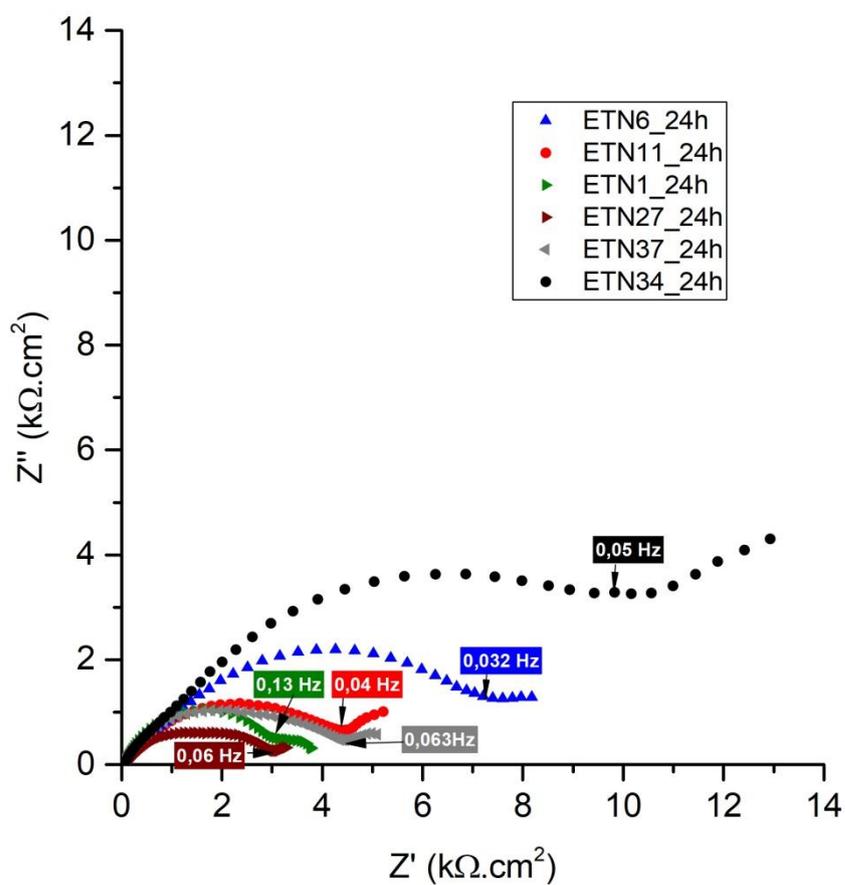


Figura 26 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

Os diagramas de Bode são apresentados nas figuras 27 e 28, onde é possível verificar a redução no ângulo de fase máximo para todas as amostras, o que pode estar associado a porosidade e falhas no revestimento, hipótese reforçada também pela formação do segundo arco em baixas frequências.

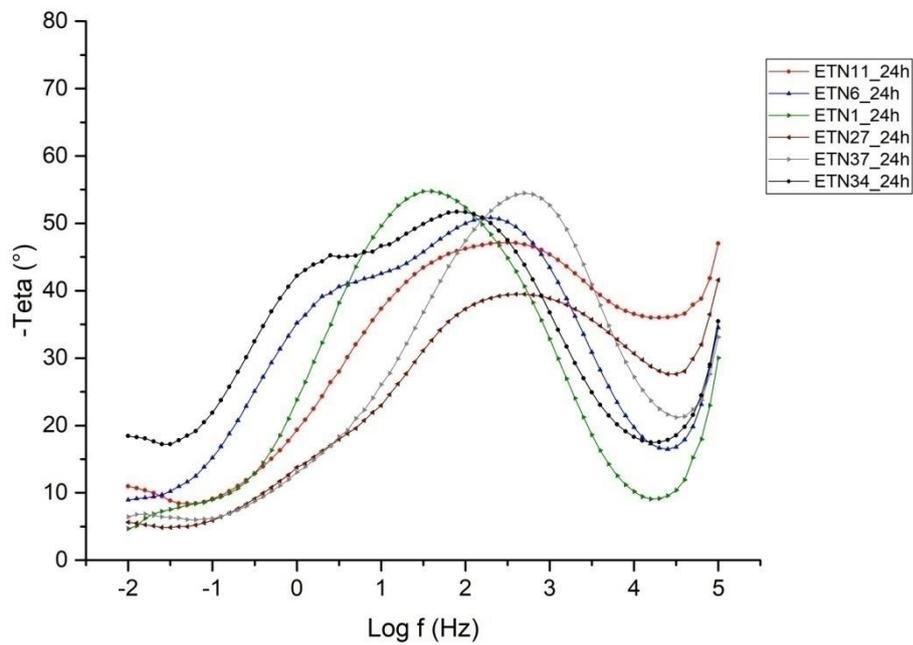


Figura 27 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

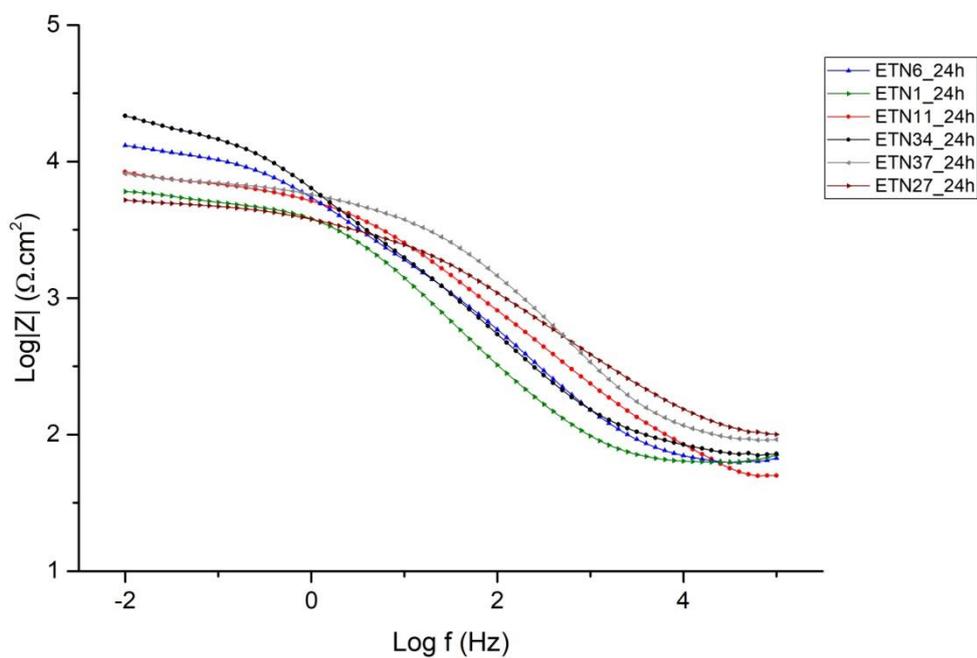


Figura 28 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

As amostras ETN6 e ETN34 foram selecionadas para análise comparativa na etapa 2, por terem apresentado os maiores valores de impedância em baixas frequências no ensaio EIE, após 24 horas de imersão. As amostras selecionadas têm substrato de aço eletrozincado, revestidas com tanino+solução de conversão à base de Zr, conforme parâmetros apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros de obtenção das amostras eletrozincadas selecionadas para análise comparativa na etapa 2

Amostra	Revestimento Tanino			Revestimento de conversão à base de Zr "Nanocerâmico"		
	pH	Temperatura (°C)	Tempo imersão (s)	Concentração (% v/v)	pH	Tempo imersão (s)
ETN6	6	20	40	7	3	40
ETN34	6	50	40	7	5	120

Na figura 29 são mostradas as curvas PCA para as amostras com substrato de aço galvanizado. Das amostras analisadas as que apresentaram os potenciais mais nobres após 1 hora de ensaio foram GTN9, GTN14 e GTN21, sendo que todas as amostras apresentaram um platô situado entre -0,79 e -0,83 V ao final do ensaio.

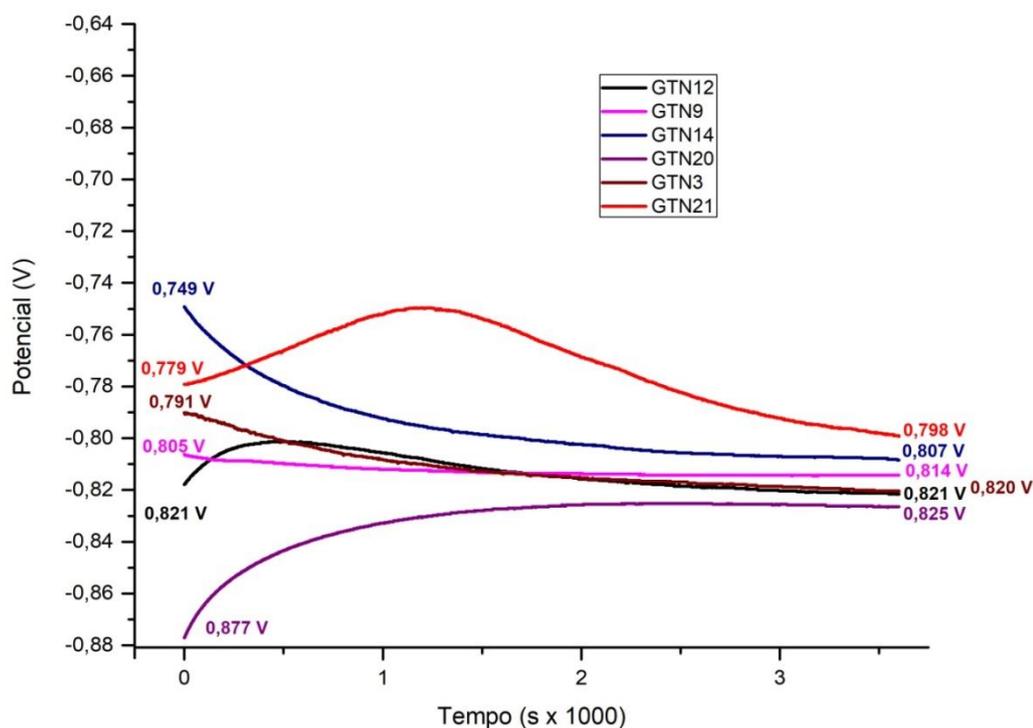


Figura 29– Curvas PCA para amostras em aço galvanizado, em solução NaCl 0,1 mol.L-1, ensaiadas na etapa 1

Na figura 30 são apresentadas as curvas de polarização das amostras com substrato de aço galvanizado analisadas na etapa 1, as quais apresentam basicamente o mesmo comportamento, sem diferença significativa no módulo da densidade de corrente de corrosão. Devido ao número de amostras, a análise comparativa será feita na etapa 2, considerando apenas as que tiveram o melhor desempenho também nos ensaios EIE (maior impedância em baixas frequências). Pelos valores do módulo de j_{corr} apresentados no gráfico, é possível observar que o menor valor foi obtido para a amostra GTN12, cujos parâmetros utilizados para obtenção do revestimento correspondem aos níveis dos efeitos puros obtidos no projeto do experimento para minimização da densidade de corrente de polarização, conforme Figura 19.

Tabela 18 -Parâmetros de obtenção do revestimento para minimização de j_{corr} conforme efeito puro dos parâmetros de controle sobre a variável resposta

Amostra	Revestimento Tanino			Revestimento de conversão à base de Zr "Nanocerâmico"		
	pH	Temperatura (°C)	Tempo imersão (s)	Concentração (% v/v)	pH	Tempo imersão (s)
GTN12	6	20	20	3.5	3	40
Nível	+1 (alto)	- 1 (baixo)	- 1 (baixo)	- 1 (baixo)	- 1 (baixo)	- 1 (baixo)

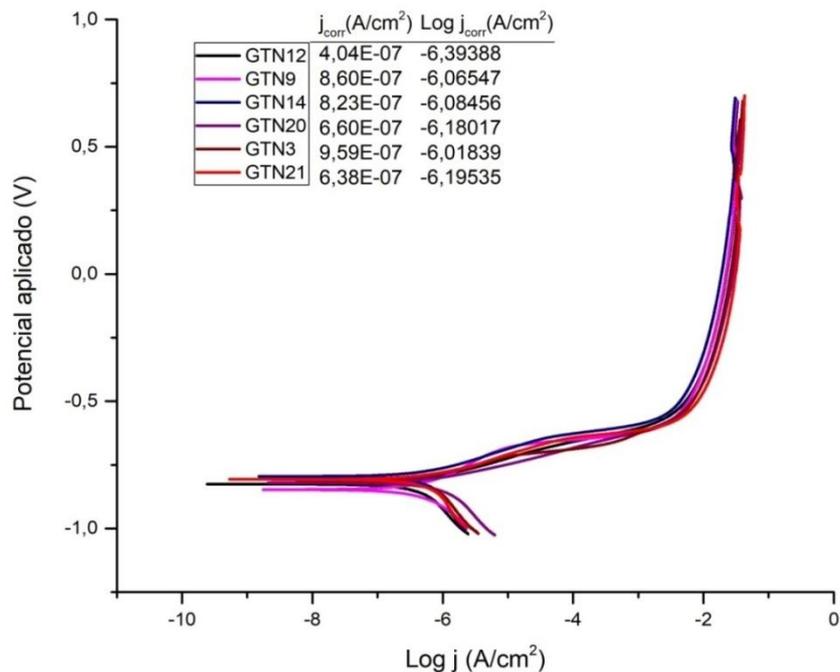


Figura 30–Curvas de polarização para amostras em aço galvanizado, em solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹, ensaiadas na etapa 1.Varredura -1,5V a -0,1V em relação ao PCA, velocidade 1mV.s-1

Na figura 31 temos os diagramas de Nyquist para as amostras com substrato de aço galvanizado, após 1 hora de imersão no eletrólito. As amostras que apresentaram maior impedância ao final do ensaio foram GTN12, GTN14 e GTN20. As amostras GTN12, GTN9 e GTN21 apresentam tendência para formação de um segundo arco em baixas frequências. No entanto, esta tendência não é confirmada nos diagramas de Bode, nos quais se observa apenas uma constante de tempo bem definida em frequências intermediárias

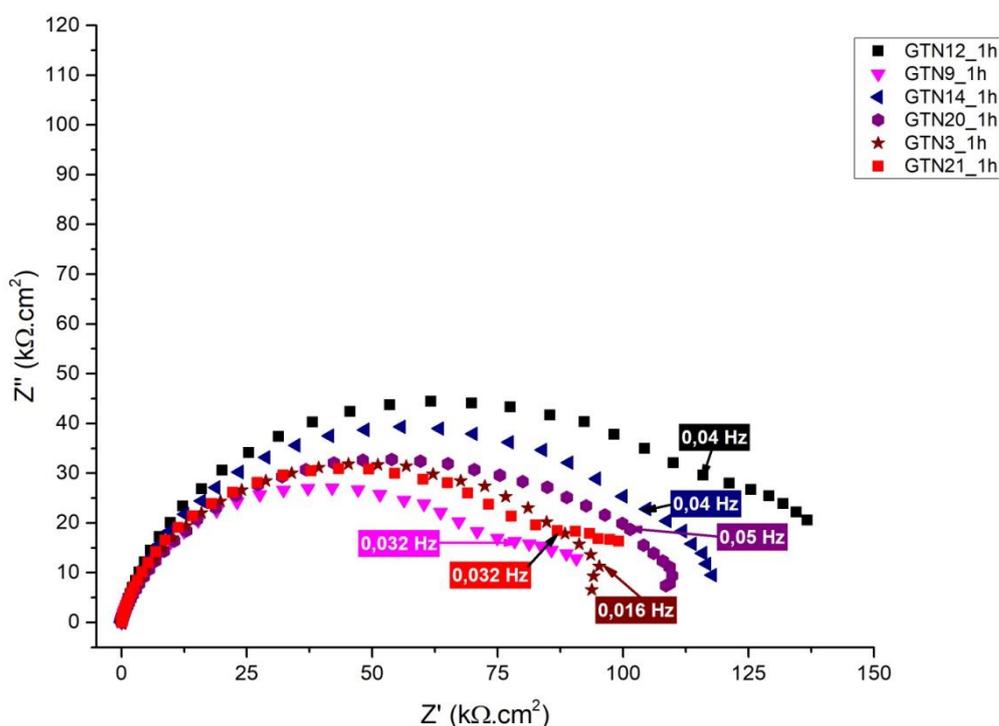


Figura 31 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1mol.L⁻¹ – etapa 1

Nos diagramas de Bode das figuras 32 e 33, após 1 hora de imersão a maioria das amostras apresenta perfis semelhantes, com formação de apenas uma constante de tempo. As amostras que apresentaram os maiores valores para o módulo de impedância foram a GTN 12 e a GTN 20, e as amostras GTN 3, GTN 9 e GTN 21 apresentaram praticamente o mesmo valor de impedância.

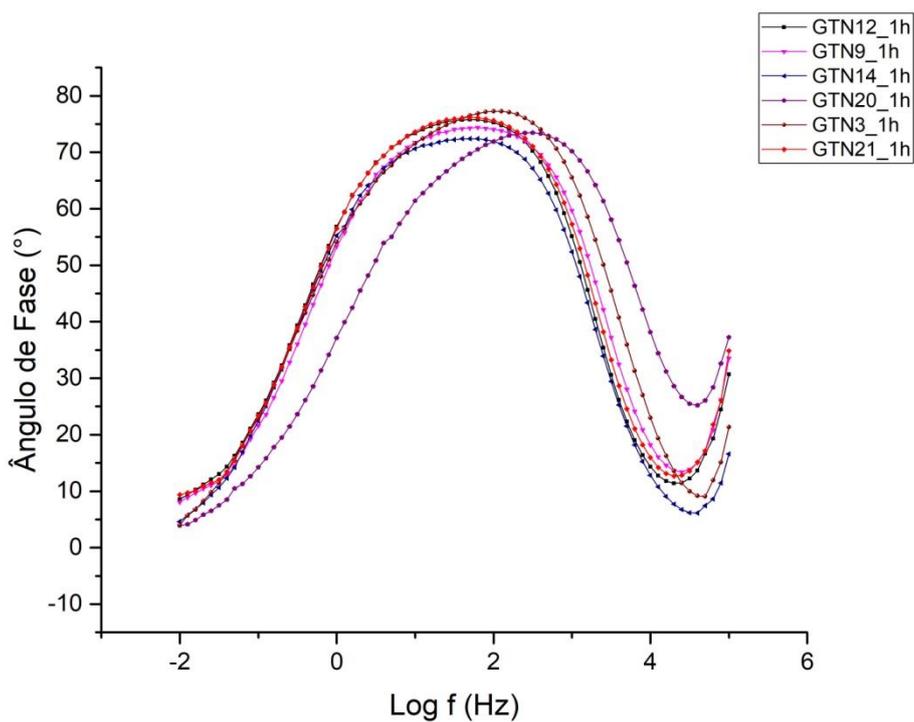


Figura 32 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

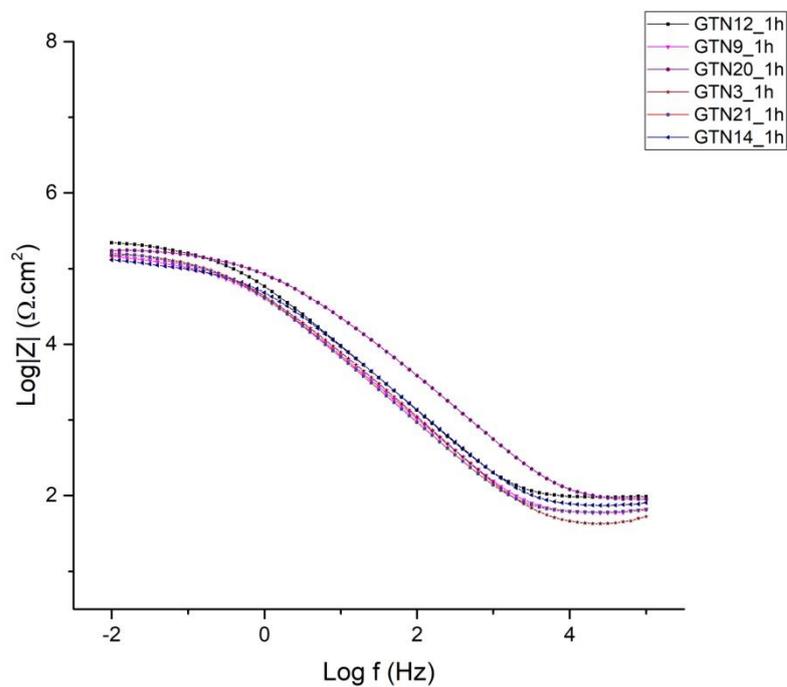


Figura 33 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

Ao analisar os diagramas de Nyquist apresentados na figura 34, após 24 horas de imersão no eletrólito, observou-se que as amostras que apresentaram menor redução na impedância ao final do ensaio foram a GTN9, GTN3 e GTN14, enquanto as amostras GTN12, GTN20 e GTN21 apresentaram redução significativa da impedância.

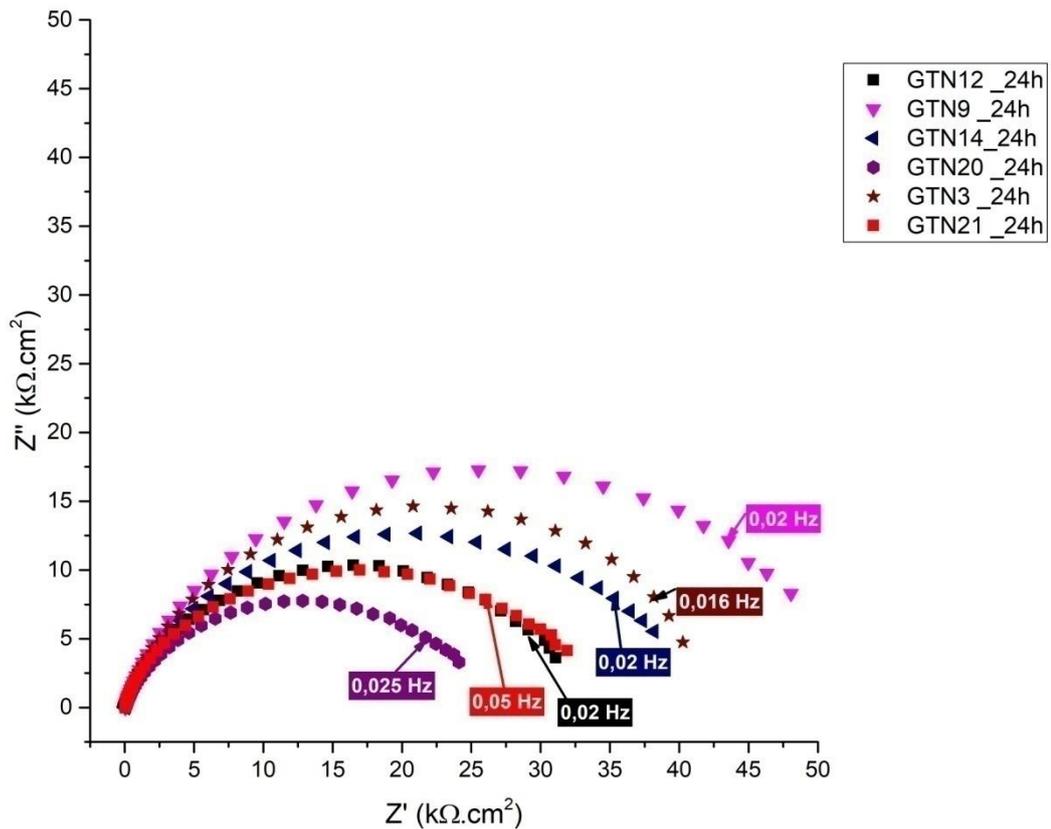


Figura 34 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹- etapa 1

Nos diagramas de Bode das figuras 35e 36 observou-se que as amostras apresentam apenas uma constante de tempo. A amostra GTN 20 teve a maior redução no ângulo de fase (em torno de 8°), possivelmente devida a porosidades no revestimento, ou dissolução do mesmo pelo eletrólito. As demais amostras apresentaram pouca redução (< 5°) no ângulo de fase em relação ao ensaio após 1 hora de imersão

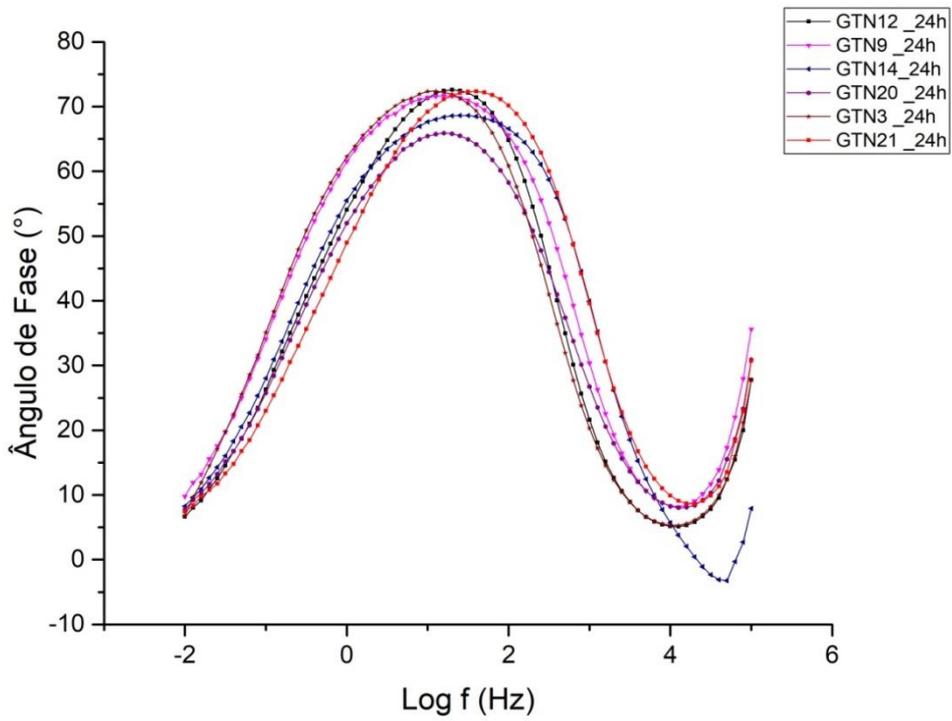


Figura 35 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

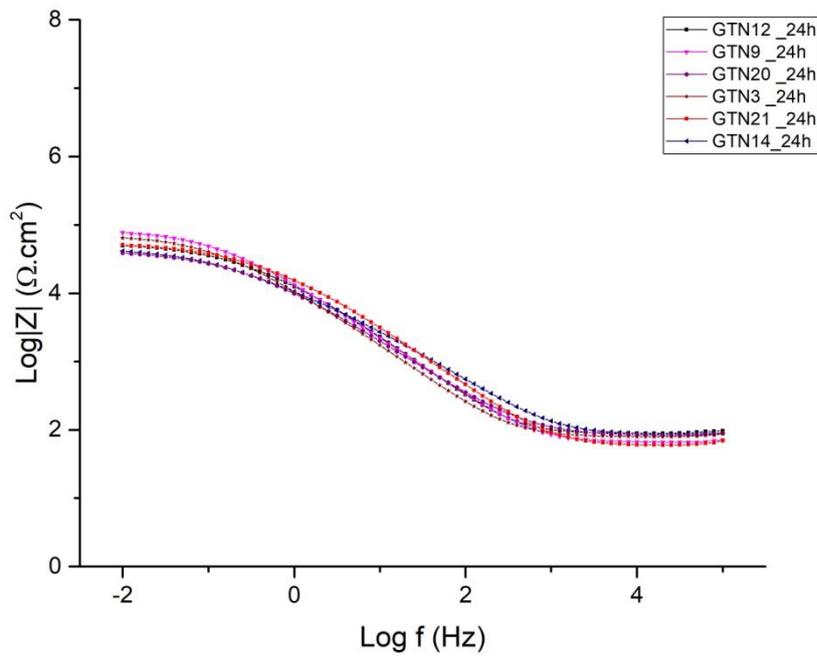


Figura 36 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

A partir dos resultados dos ensaios de impedância, as amostras selecionadas para a etapa 2 do estudo foram: GTN9, GTN3 e GTN14, por terem apresentado os maiores valores de impedância em baixas frequências no ensaio EIE, após 24 horas de imersão no eletrólito. Todas as amostras têm substrato de aço galvanizado e foram revestidas conforme parâmetros apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros de obtenção das amostras em aço galvanizado selecionadas para análise comparativa na etapa 2

Amostra	Revestimento Tanino			Revestimento de conversão à base de Zr "Nanocerâmico"		
	pH	Temperatura (°C)	Tempo imersão (s)	Concentração (% v/v)	pH	Tempo imersão (s)
GTN3	4,25	35	30	5,25	4	80
GTN9	6	50	40	7	3	120
GTN14	6	50	20	7	5	40

Nas figuras 37 a 38 são apresentados os ensaios comparativos realizados em substrato de aço eletrozincado em branco, e passivado com CrIII e CrVI, após 1 hora e 24 horas de imersão. No diagrama de Nyquist da Figura 37, observa-se que a amostra ECrIII apresenta impedância muito superior às amostras cromatizadas à base de Cr^{VI}. Após 24 horas de imersão no eletrólito, todas as amostras apresentam redução significativa nos valores de impedância, sendo que para as amostras ECrIII e ECrVI as impedâncias apresentam valores mais próximos. O baixo desempenho da amostra ECrVIS deve-se provavelmente a defeitos gerados durante o processo de cromatização, uma vez que o resultado esperado seria que as amostra cromatizadas à base de CrVI apresentassem maiores valores de impedância que a amostra à base de CrIII.

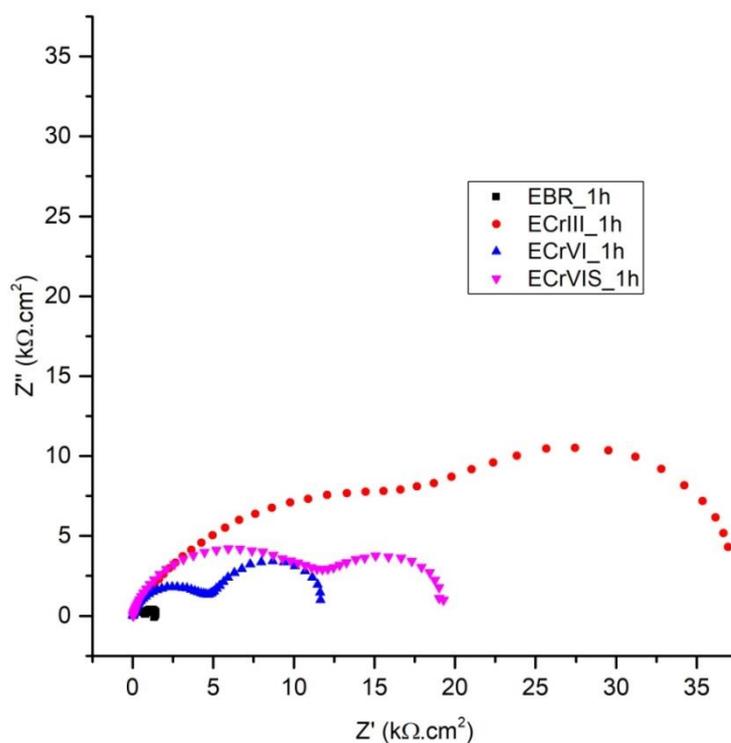


Figura 37 - Diagramas de Nyquist para ensaios comparativos (branco e cromatizadas) em amostras eletrozincadas, após 1 hora de imersão em solução NaCl, 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

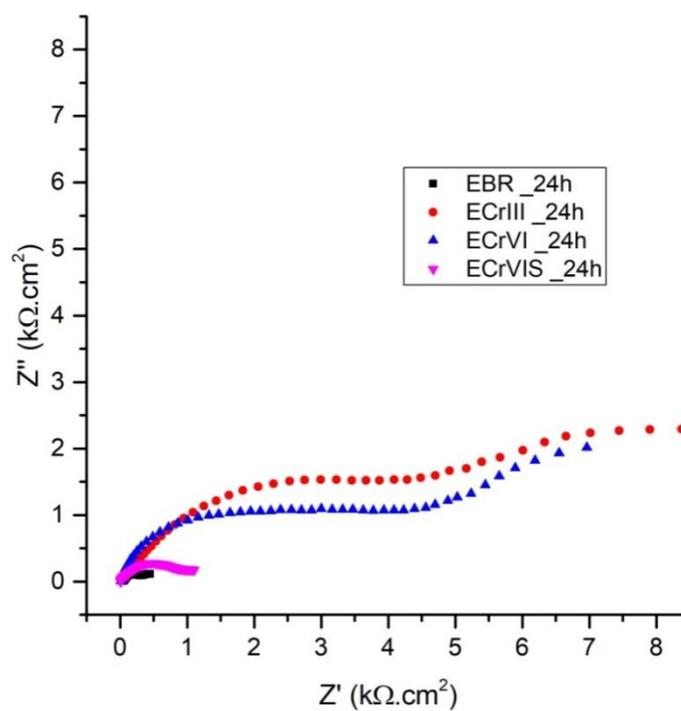


Figura 38 - Diagramas de Nyquist para ensaios comparativos (branco e cromatizadas) em amostras eletrozincadas, após 24 horas de imersão em NaCl, 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

Nas figuras 39 e 40 são mostrados os gráficos de Nyquist para as amostras de aço eletrozincado revestidas com solução de tanino, onde os parâmetros aplicados foram apresentados anteriormente na tabela 8. Para comparação na etapa 2 do estudo foi selecionada a amostra ET9, a qual apresentou a menor perda em impedância real, após 24 horas de imersão, em relação aos resultados obtidos após 1 hora de imersão. A amostra ET9, a qual será referenciada apenas por ET, foi obtida com os seguintes parâmetros: pH da solução 4,25, temperatura da solução 35°C e tempo de imersão 30 minutos, não sendo possível comprovar nem o efeito puro dos fatores, nem da interação entre a temperatura e o tempo de imersão na solução de tanino para o aço eletrozincado.

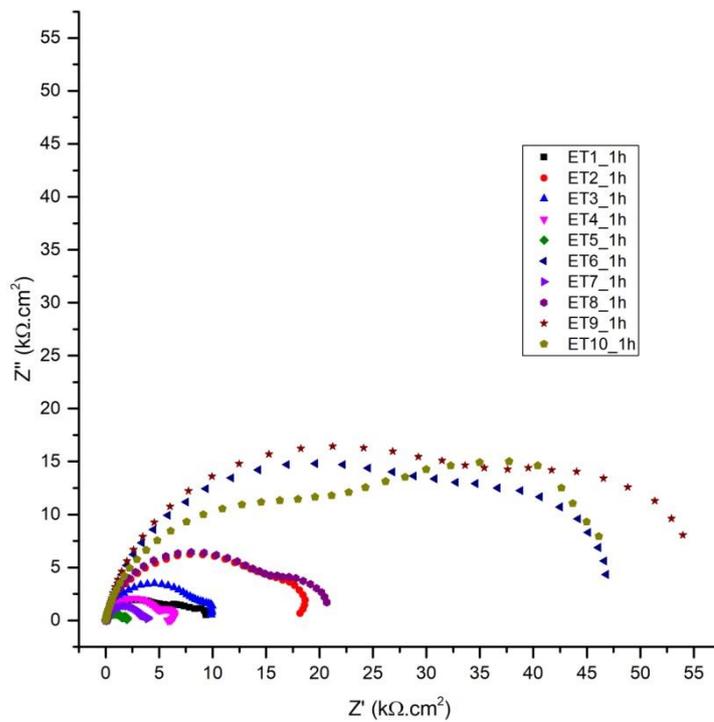


Figura 39 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas revestidas com solução de tanino, após 1 hora de imersão em $NaClO_4, 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ – etapa 1

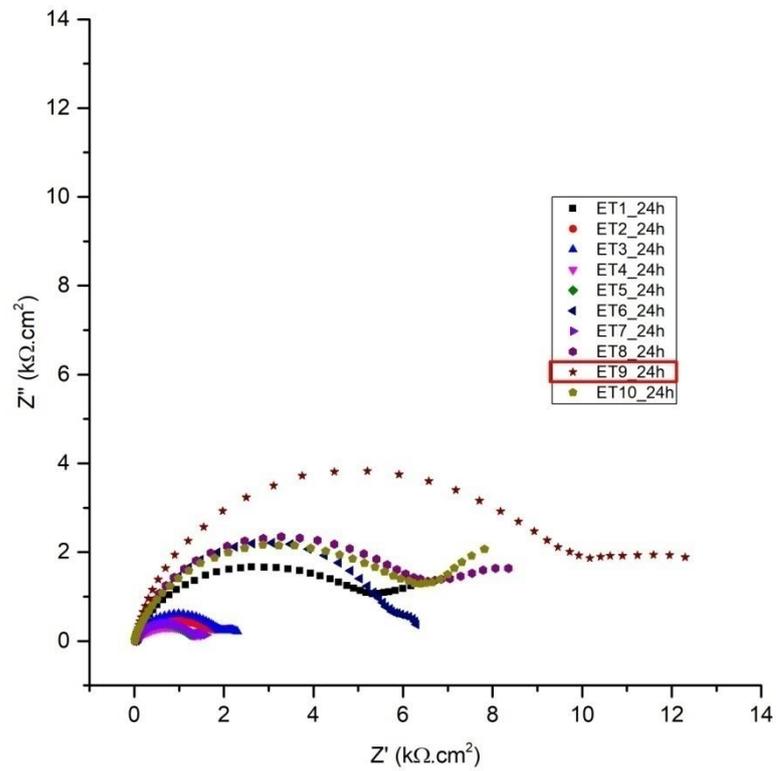


Figura 40 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas revestidas com solução de tanino, após 24 horas de imersão em $\text{NaCl} 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ – etapa 1

Nas figuras 41 e 42 são mostrados os gráficos de Nyquist para as amostras de aço eletrozincado revestidas com solução de conversão à base de Zr, onde os parâmetros aplicados foram apresentados anteriormente na tabela 13. Para comparação na etapa 2 do estudo foi selecionada a amostra EN5, a qual apresentou a menor perda em impedância real, após 24 horas de imersão, em relação aos resultados obtidos após 1 hora de imersão. A amostra EN5, a qual será referenciada apenas por EN, foi obtida com os seguintes parâmetros: concentração da solução 3,5%, pH da solução 3,0 e tempo de imersão 120s.

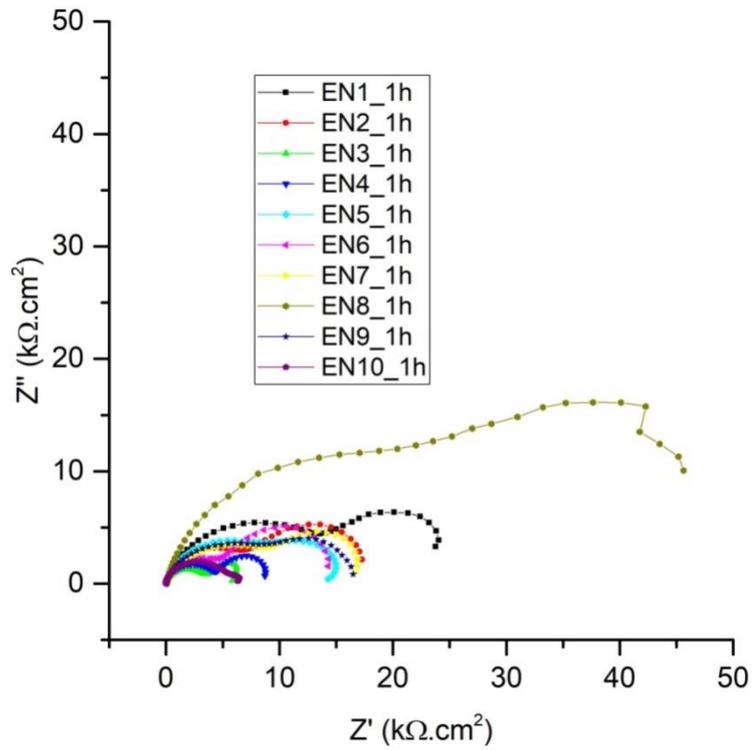


Figura 41 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas revestidas com solução de conversão à base de Zr após 1 hora de imersão em NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ – etapa 1

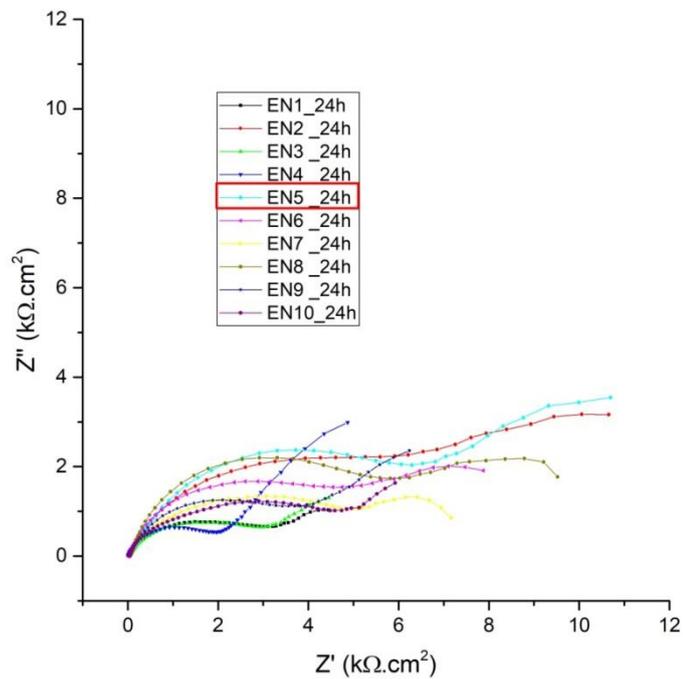


Figura 42 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas, revestidas com solução de conversão à base de Zr, após 24 horas de imersão em NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - etapa 1

Os ensaios comparativos com amostras de aço galvanizado em branco (desengraxe alcalino, sem revestimento), e passivado com Cr^{III} ou Cr^{VI}, após 1 hora e 24 horas de imersão no eletrólito são mostrados nas figuras 43 e 44. Analisando os gráficos é possível verificar que as amostras cromatizadas à base de Cr^{III} apresentaram valores de impedância muito superiores às amostras cromatizadas com cromo hexavalente, sendo que este resultado é similar ao verificado nas amostras eletrozincadas, e, no entanto, contrário ao esperado, levando à hipótese de que deve ter ocorrido alguma falha no processo de aplicação do cromatizante que resultou no baixo desempenho das amostras no ensaio

Para a etapa 2 foram selecionadas as seguintes amostras: GBRD, que será referenciada por GBR, à qual não foi aplicado revestimento, sendo uma amostra de aço galvanizado submetido ao desengraxe alcalino, e servirá como referência para avaliação do desempenho dos demais revestimentos; GCrIIIS, que será referenciada por GCrIII, a qual é uma amostra de aço galvanizado passivada com solução cromatizante a base de Cr³⁺, fornecida pela Surtec, e que apresentou maior impedância no ensaio EIE após imersão por 24 horas no eletrólito, em relação a amostra que foi ativada com ácido nítrico 5% antes da cromatização; GCrVIKA, a qual será referenciada por GCrVI, e é uma amostra de aço galvanizado ativada com ácido nítrico 5% antes da passivação com solução cromatizante à base de Cr^{VI}, do fornecedor Klintex, a qual apresentou maior impedância no ensaio EIE após 24 horas de imersão no eletrólito, em relação à amostra passivada com a mesma solução e que não foi ativada previamente, e também em relação as amostras passivadas com a solução cromatizante à base de Cr^{VI} fornecida pela Surtec, com ou sem ativação prévia.

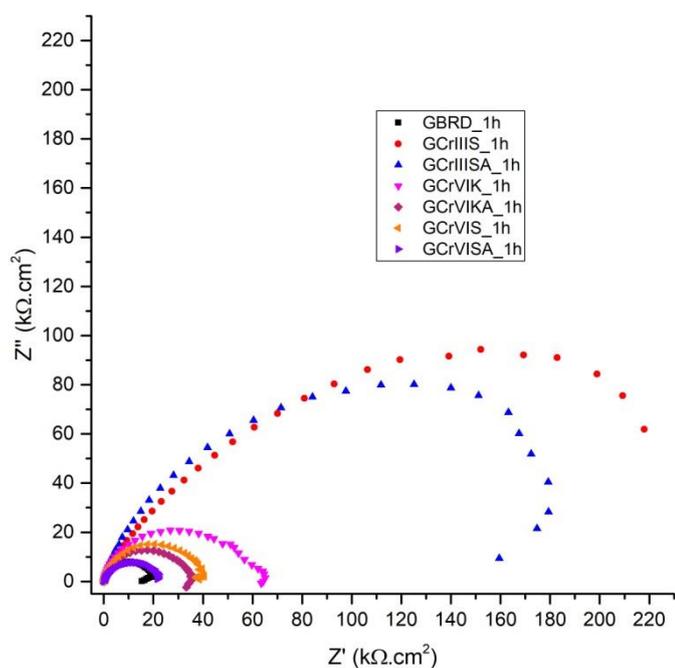


Figura 43 - Diagramas de Nyquist das amostras em aço galvanizado para ensaios comparativos (branco e cromatizado), após 1 hora de imersão em NaClO, 1 mol.L⁻¹ – etapa 1

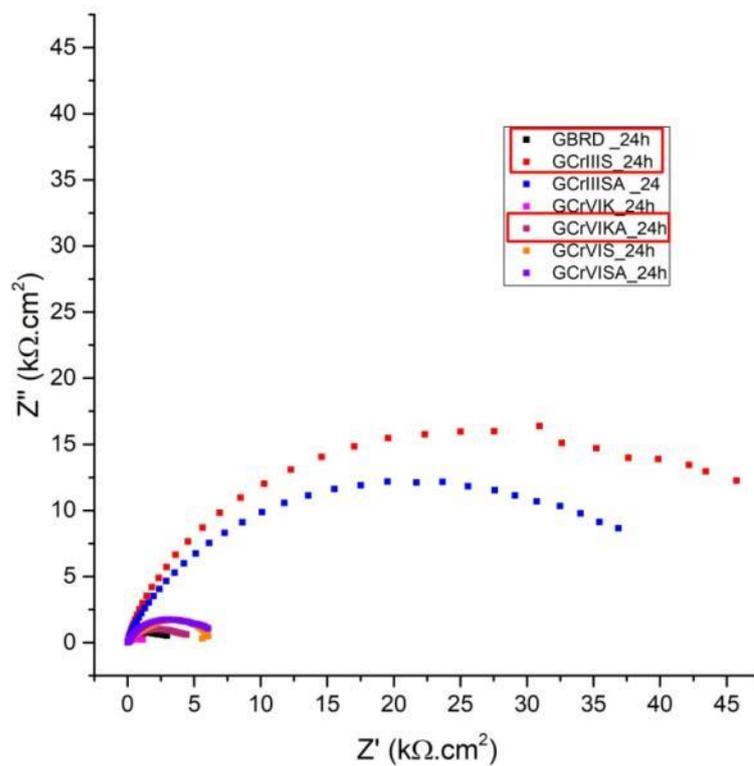


Figura 44 - Diagramas de Nyquist das amostras em aço galvanizado para ensaios comparativos (branco e cromatizado), após 24 horas de imersão em NaClO, 1 mol.L⁻¹ – etapa 1

Nas figuras 45 e 46 são mostrados os gráficos de Nyquist para as amostras de aço galvanizado revestidas com solução de tanino, onde os parâmetros aplicados foram apresentados anteriormente na tabela 11. Os valores reais impedância obtidos são inferiores aos verificados por Bezerra *et al* em seu estudo (BEZERRA, 2019), o que pode ser atribuído às diferenças existentes nos parâmetros de obtenção das amostras. Para comparação na etapa 2 do estudo foi selecionada a amostra GT6, a qual apresentou a menor perda em impedância real, após 24 horas de imersão no eletrólito, em relação aos resultados obtidos após 1 hora de imersão. A amostra GT6, a qual será referenciada apenas por GT, foi obtida com os seguintes parâmetros: pH da solução 2,5, temperatura da solução 50°C e tempo de imersão 40 minutos.

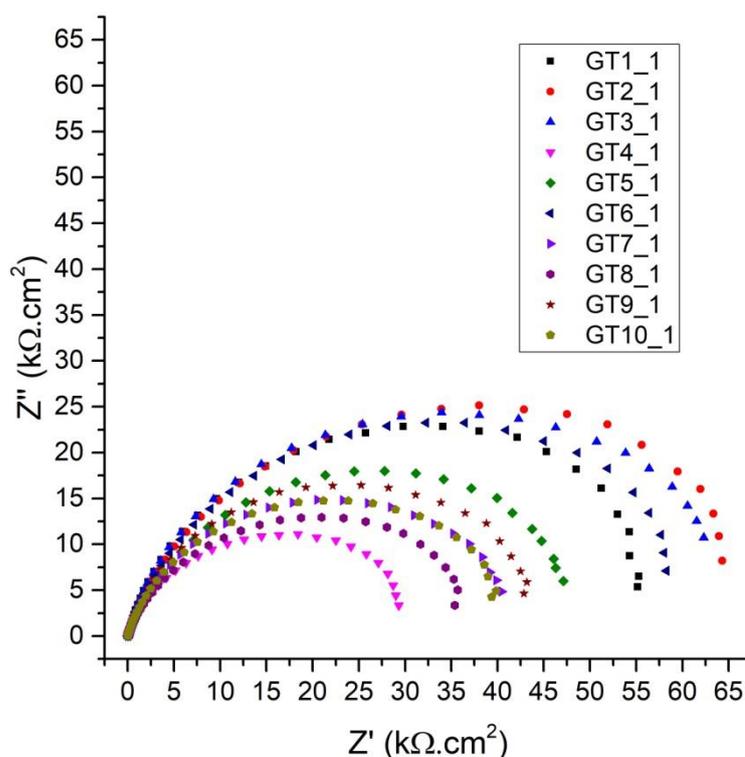


Figura 45 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, revestidas com solução de tanino, após 1 hora de imersão em $NaClO, 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ – etapa 1

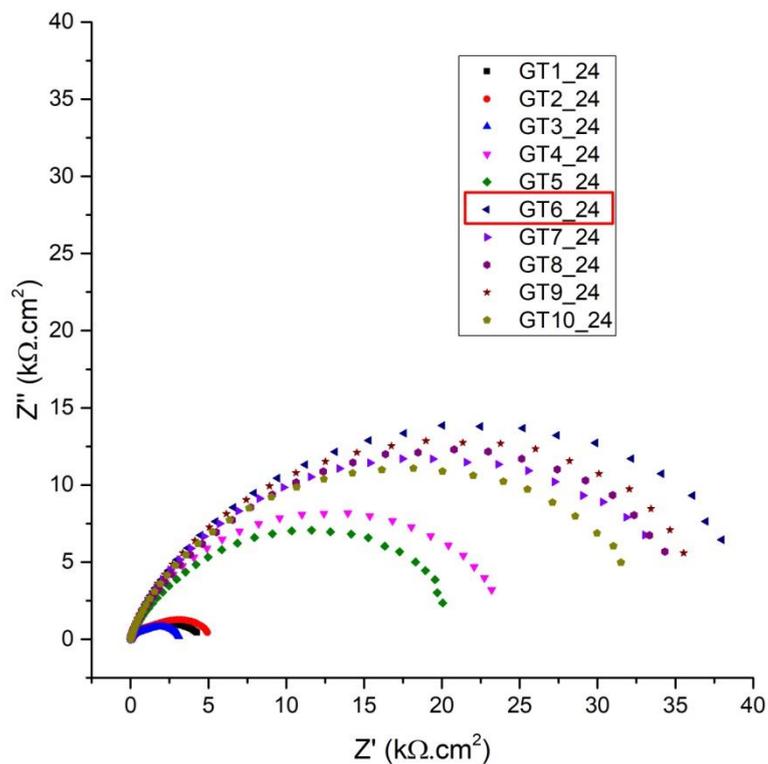


Figura 46 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, revestidas com solução de tanino, após 24 horas de imersão em solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Nas figuras 47 e 48 são mostrados os gráficos de Nyquist para as amostras revestidas com solução de conversão à base de Zr, onde os parâmetros aplicados foram apresentados anteriormente na tabela 12. Para comparação na etapa 2 do estudo foi selecionada a amostra GN5, a qual apresentou a menor perda em impedância, após 24 horas de imersão no eletrólito, em relação aos resultados obtidos após 1 hora de imersão. A amostra GN5, a qual será referenciada apenas por GN, foi obtida com os seguintes parâmetros: concentração da solução 3,5%, pH da solução 3,0 e tempo de imersão 120s, sendo que os valores para concentração e pH estão em acordo com a interação de segunda ordem entre esses dois fatores, para minimização da densidade de corrente de corrosão, o que foi verificado também para as amostras em aço eletrozincado.

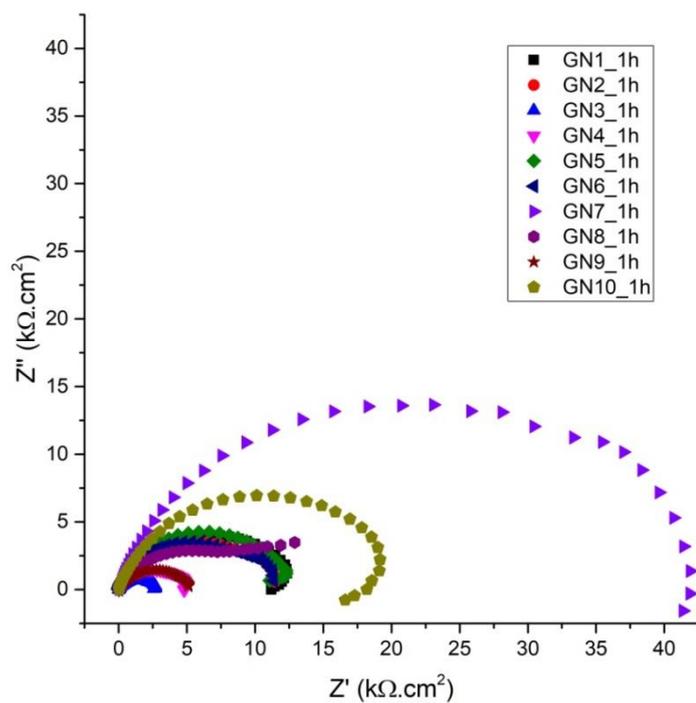


Figura 47- Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, revestidas com solução de conversão à base de Zr, após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,1mol.L⁻¹ – etapa 1

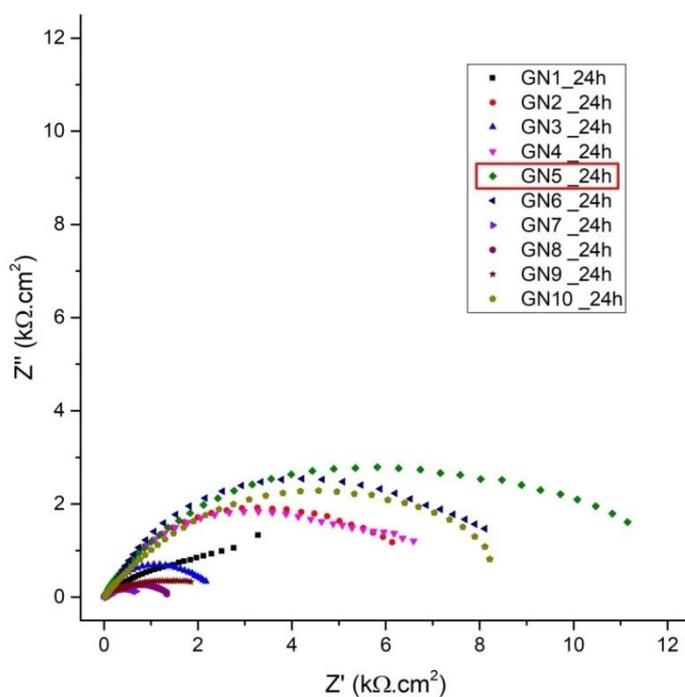


Figura 48 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, revestidas com solução de conversão à base de Zr, após 24 horas de imersão em solução NaCl 0,1mol.L⁻¹ – etapa 1

5.3 Análise do teor de zircônio depositado no revestimento

Na tabela 19 são mostrados os resultados da análise por fluorescência de raios x com dispersão de energia para verificação do teor de zircônio depositado. Nas amostras que receberam o revestimento proposto, com camadas sobrepostas de tanino e solução de conversão à base de Zr, não foi possível estabelecer correlação entre os parâmetros de obtenção das amostras e a concentração de zircônio medida nas mesmas. Algumas amostras apresentaram a concentração de zircônio abaixo do limite de detecção, independentemente do tipo de substrato e parâmetros de obtenção do revestimento. No entanto, mesmo com o teor de zircônio abaixo do limite mínimo detectável pelo analisador, as amostras ETN10, ETN1, ETN33, ETN35 E ETN24, obtidas em substrato de aço eletrozincado, e as amostras GTN22 e GTN25, em aço galvanizado, não foram as que apresentaram os menores valores de impedância em baixas frequências, como é possível visualizar nos gráficos das Figuras 67 e 70, 75 e 78, respectivamente, na seção “Anexos”, o que sugere que a impedância verificada pode ser devida somente ao revestimento de tanino depositado diretamente sobre o substrato. Foi possível observar também que, nas amostras que apresentaram os menores valores para a densidade de corrente de polarização, GTN12 e ETN6, em aço galvanizado e aço eletrozincado, respectivamente, os teores de Zr ficaram entre os menores valores obtidos, sendo 0,004% para a amostra GTN12 e 0,008% para a ETN6, o que sustenta a hipótese de que os resultados em j_{corr} e impedância sejam devidos somente ao revestimento de tanino. Outra hipótese é que o revestimento de conversão tenha se formado de forma não homogênea, em áreas localizadas sobre a amostra, e que os ensaios de polarização e EIE tenham sido realizados em local diferente do local de medição e, portanto, com concentrações diferentes das que foram medidas.

Já nas amostras revestidas apenas com a solução de conversão à base de Zr, observou-se que a concentração de zircônio medida no revestimento era maior nas amostras EN10 e GN6, as quais foram revestidas em solução com a concentração mais alta (7%), maior tempo de imersão na solução (120 s) e pH mais baixo (3). No entanto, as amostras que apresentaram os maiores valores de impedância, EN5 e GN5, não foram aquelas com maior teor de Zr, e foram obtidas com a concentração e o pH da solução de conversão no nível baixo (3,5 % v/v e 3 respectivamente), o que está em acordo com a interação de segunda

ordem entre estes fatores, com maior efeito para minimização da densidade de corrente de polarização, e também com o efeito puro dos fatores sobre a variável resposta.

Nas amostras revestidas somente com solução de tanino a concentração de zircônio ficou abaixo do limite de detecção, resultado esperado, uma vez que as amostras não foram revestidas com solução de conversão à base de Zr.

Tabela 20 - Resultado da análise EDFRX para concentração de zircônio nas amostras revestidas

Amostra	pH solução tanino	Temperatura sol. tanino	Concentração sol. nano	Tempo imersão tanino	pH sol. nano	Tempo imersão nano	Zr (%)	Zr (Erro $\pm 2\sigma$)	Zn (%)	Zn (Erro $\pm 2\sigma$)	Fe (%)	Fe (Erro $\pm 2\sigma$)
ETN10	2,5	20	3,5	20	3	120	< LOD	0.002	67.005	0.482	32.109	0.116
GTN12	6	20	3,5	20	3	40	0.004	0.001	57.998	0.631	41.012	0.184
GTN17	2,5	50	3,5	20	3	40	0.005	0.001	51.948	0.592	47.012	0.225
ETN11	6	50	3,5	20	3	120	0.005	0.001	71.174	0.494	27.863	0.099
GTN7	2,5	20	7	40	3	120	0.007	0.001	58.626	0.490	40.363	0.142
ETN6	6	20	7	40	3	40	0.008	0.002	70.246	0.482	28.765	0.110
ETN18	2,5	50	7	40	3	40	< LOD	0.002	71.698	0.529	27.388	0.106
GTN9	6	50	7	40	3	120	0,009	0,001	61.122	0.604	37.657	0.149
GTN13	2,5	20	7	20	5	40	0.017	0.002	55.945	0.485	42.914	0.156
ETN19	6	20	7	20	5	120	0,023	0,002	82.140	0.560	16.382	0.091
ETN2	2,5	50	7	20	5	120	0.007	0.001	63.906	0.445	35.254	0.118
GTN14	6	50	7	20	5	40	0.003	0.001	56.322	0.624	42.678	0.194
ETN1	2,5	20	3,5	40	5	40	< LOD	0.002	73.824	0.530	25.300	0.111
GTN5	6	20	3,5	40	5	120	0.017	0.002	54.045	0.503	44.808	0.176
GTN20	2,5	50	3,5	40	5	120	0.013	0.002	57.727	0.560	41.158	0.165
ETN15	6	50	3,5	40	5	40	0,004	0,001	80.565	0.550	18.338	0.090
GTN3	4,25	35	5,25	30	4	80	0.014	0.002	56.615	0.624	42.351	0.192
ETN16	4,25	35	5,25	30	4	80	0.011	0.002	68.397	0.599	30.643	0.125
GTN4	4,25	35	5,25	30	4	80	0.008	0.001	56.641	0.589	42.295	0.181
ETN8	4,25	35	5,25	30	4	80	0.008	0.001	65.011	0.512	33.993	0.120
ETN33	2,5	20	7	20	3	40	< LOD	0.002	76.484	0.488	22.529	0.103
GTN30	6	20	7	20	3	120	0,005	0,001	59.195	0.887	39.668	0.233
GTN25	2,5	50	7	20	3	120	< LOD	0.002	59.192	0.505	39.874	0.146
ETN38	6	50	7	20	3	40	< LOD	0.002	74.263	0.578	24.836	0.107
GTN39	2,5	20	3,5	40	3	40	0.005	0.001	57.017	0.516	41.965	0.160
ETN27	6	20	3,5	40	3	120	0,005	0,001	77.248	0.446	21.572	0.090
ETN35	2,5	50	3,5	40	3	120	< LOD	0.002	70.715	0.447	28.377	0.107
GTN22	6	50	3,5	40	3	40	< LOD	0,002	55.437	0.474	42.756	0.152
GTN32	2,5	20	3,5	20	5	120	0.019	0.002	55.554	0.586	43.299	0.191
ETN37	6	20	3,5	20	5	40	0.005	0.001	71.456	0.450	27.551	0.107
ETN24	2,5	50	3,5	20	5	40	< LOD	0.002	65.040	0.438	34.114	0.114
GTN23	6	50	3,5	20	5	120	0,018	0,002	56.208	0.515	42.299	0.170

ETN26	2,5	20	7	40	5	120	0.017	0.002	62.753	0.497	36.189	0.128
GTN21	6	20	7	40	5	40	0.016	0.002	59.878	0.517	38.947	0.142
GTN40	2,5	50	7	40	5	40	0.006	0.001	54.124	0.613	44.858	0.212
ETN34	6	50	7	40	5	120	0,017	0,002	70.030	0.498	28.673	0.098
GTN29	4,25	35	5,25	30	4	80	0.013	0.002	59.712	0.534	39.164	0.149
ETN31	4,25	35	5,25	30	4	80	0.010	0.002	67.305	0.469	31.669	0.112
GTN36	4,25	35	5,25	30	4	80	0.014	0.002	53.864	0.457	44.964	0.160
ETN28	4,25	35	5,25	30	4	80	0.015	0.002	65.092	0.471	33.935	0.120
GN1			3,5		3	40	0.010	0.001	58.574	0.497	40.374	0.144
GN2			7		3	40	0.023	0.002	56.313	0.565	42.498	0.178
GN3			3,5		5	40	0.007	0.001	55.567	0.545	43.286	0.177
GN4			7		5	40	0.018	0.002	63.056	0.559	35.792	0.138
GN5			3,5		3	120	0.018	0.002	58.204	0.642	40.581	0.183
GN6			7		3	120	0.030	0.002	60.173	0.662	38.538	0.174
GN7			3,5		5	120	0.009	0.001	56.536	0.576	42.349	0.179
GN8			7		5	120	0.027	0.002	59.923	0.724	38.983	0.192
GN9			5,25		4	80	< LOD	0.002	60.905	0.586	38.036	0.153
GN10			5,25		4	80	0.022	0.002	56.695	0.641	42.077	0.197
EN1			3,5		3	40	0.005	0.001	80.905	0.559	18.150	0.086
EN2			7		3	40	0.007	0.001	72.826	0.490	26.114	0.108
EN3			3,5		5	40	< LOD	0.002	76.707	0.482	22.259	0.103
EN4			7		5	40	0.010	0.002	69.530	0.556	29.454	0.118
EN5			3,5		3	120	0.020	0.002	70.973	0.631	27.948	0.122
EN6			7		3	120	0.011	0.002	71.979	0.536	26.948	0.111
EN7			3,5		5	120	0.008	0.002	76.241	0.520	22.731	0.107
EN8			7		5	120	0.020	0.002	66.060	0.492	32.789	0.116
EN9			5,25		4	80	0.020	0.002	74.959	0.552	23.842	0.108
EN10			5,25		4	80	0.024	0.002	57.987	0.438	40.846	0.134
GT9	4,25	35		30			< LOD	0.002	59.328	0.597	39.733	0.165
GT10	4,25	35		30			< LOD	0.002	59.028	0.492	40.038	0.144

- Amostras com % Zr abaixo do limite detectável pelo analisador
- Amostras que apresentaram menores valores para j_{corr}
- Amostras somente com revestimento de conversão que apresentaram os maiores % Zr
- Amostras somente com revestimento de conversão que apresentaram os maiores valores de impedância no ensaio EIE após 24 horas de imersão

A partir dos resultados obtidos na etapa 1, foi possível concluir que:

- dos 7 fatores de controle analisados no projeto de experimentos, apenas o tempo de imersão na solução de tanino não apresentou efeito puro sobre a variável resposta, embora esteja presente em 3 interações de segunda ordem;

- os fatores que apresentam maior efeito sobre a variável resposta são o pH da solução de tanino ($F_{\text{calc}} = 133,3$), a concentração da solução de conversão ($F_{\text{calc}} = 80,06$), e o substrato ($F_{\text{calc}} = 77,85$), e ainda a interação de segunda ordem entre o tempo de imersão no tanino e o pH da solução de conversão ($F_{\text{calc}} = 74,58$), o que pode ser verificado na Tabela 15;

- a partir da análise dos efeitos puros dos fatores principais, a minimização da densidade de corrente de polarização para amostras em aço galvanizado deve ser obtida com o pH da solução de tanino no nível alto, e todos os demais fatores que apresentaram significância no nível baixo, conforme apresentado graficamente na Figura 19, condição que foi comprovada através da obtenção da amostra GTN12 com os parâmetros indicados, para a qual foi verificado o menor valor na densidade de corrente de polarização. Na amostra GTN12 foi possível verificar também as interações de menor efeito sobre a variável resposta: BD, CD, CE, DF e DG, indicadas na Tabela 16, o que sugere que o efeito puro dos fatores principais prevalece sobre as interações entre os mesmos;

- na amostra ETN6, a qual apresentou o menor valor de densidade de corrente de corrosão entre as amostras com substrato de aço eletrozincado, foi possível verificar o efeito puro de apenas 4 fatores principais: pH e temperatura da solução de tanino, e pH e tempo de imersão na solução de conversão, e também as interações de segunda ordem com maior efeito sobre a variável resposta: DE, BD e BC, indicadas na Tabela 16, o que sugere a influência do substrato sobre a obtenção e desempenho dos revestimentos.

- a influência do substrato no desempenho do revestimento foi observada também nas amostras revestidas somente com tanino para ensaios comparativos, onde foi possível verificar o efeito puro dos fatores principais pH e temperatura da solução de tanino, e também da interação de segunda ordem entre a temperatura e tempo de imersão, para a amostra GT6 em aço galvanizado, a qual apresentou o maior valor de impedância no ensaio EIE, após 24 horas de imersão no eletrólito. Já para a amostra ET9 em aço eletrozincado, a

qual apresentou o melhor desempenho no ensaio EIE, não foi possível verificar o efeito, nem dos fatores principais, nem das interações.

- os resultados obtidos para as amostras em aço eletrozincado nos ensaios de PCA (potencial de campo aberto) e polarização (potencial e densidade de corrente de corrosão) são muito próximos aos verificados por (COSTA, 2014) em seu estudo com amostras obtidas por eletrozincagem alcalina;

- os baixos valores de impedância verificados para as amostras de ambos os substratos cromatizadas com cromo hexavalente não estão de acordo com o esperado, sendo contrários à literatura, e sugerem que houve falhas na preparação das amostras;

- não foi possível estabelecer uma relação entre os parâmetros de obtenção das amostras e o % Zr depositado. Amostras com % Zr menor que o limite detectável pelo analisador apresentaram valores de impedância comparáveis aquelas em que foi possível determinar o % Zr; e as amostras com menor densidade de corrente de polarização apresentaram baixos % Zr, o que leva à hipótese de que o resultado observado seja devido somente ao revestimento de tanino depositado diretamente sobre o substrato.

5.4 Análise comparativa dos resultados dos ensaios eletroquímicos

Na etapa 2, os resultados obtidos para as amostras de aço eletrozincado ETN6 e ETN34, ensaiadas por EIE após 1 hora e 24 horas de imersão no eletrólito, foram comparados com os melhores resultados obtidos, quanto ao valor de impedância real, nas amostras em aço eletrozincado em branco (EBR), passivado com CrIII (ECrIII) ou CrVI (ECrVI), e revestido somente com solução de tanino (ET) ou solução de conversão à base de Zr (EN).

Na primeira hora de ensaio (Figura 49), a amostra ET apresentou impedância muito superior às demais amostras, sendo em torno de 20% superior a impedância apresentada pela amostra ECrIII, à frequência 0,32 Hz onde tem início a formação do segundo arco desta. A amostra ET também apresenta a formação do segundo arco, porém na frequência 0,1 Hz, quando a impedância é de 33,6 K Ω .cm². As amostras ETN6 e ETN34 apresentaram impedância inferior à amostra ECrIII, porém superior às amostras EN, ECrVI e EBR, a qual apresentou a menor impedância. Como a impedância do primeiro arco é devida ao

desempenho do revestimento, a amostra ET apresentou desempenho superior às demais amostras, após 1 hora de imersão no eletrólito.

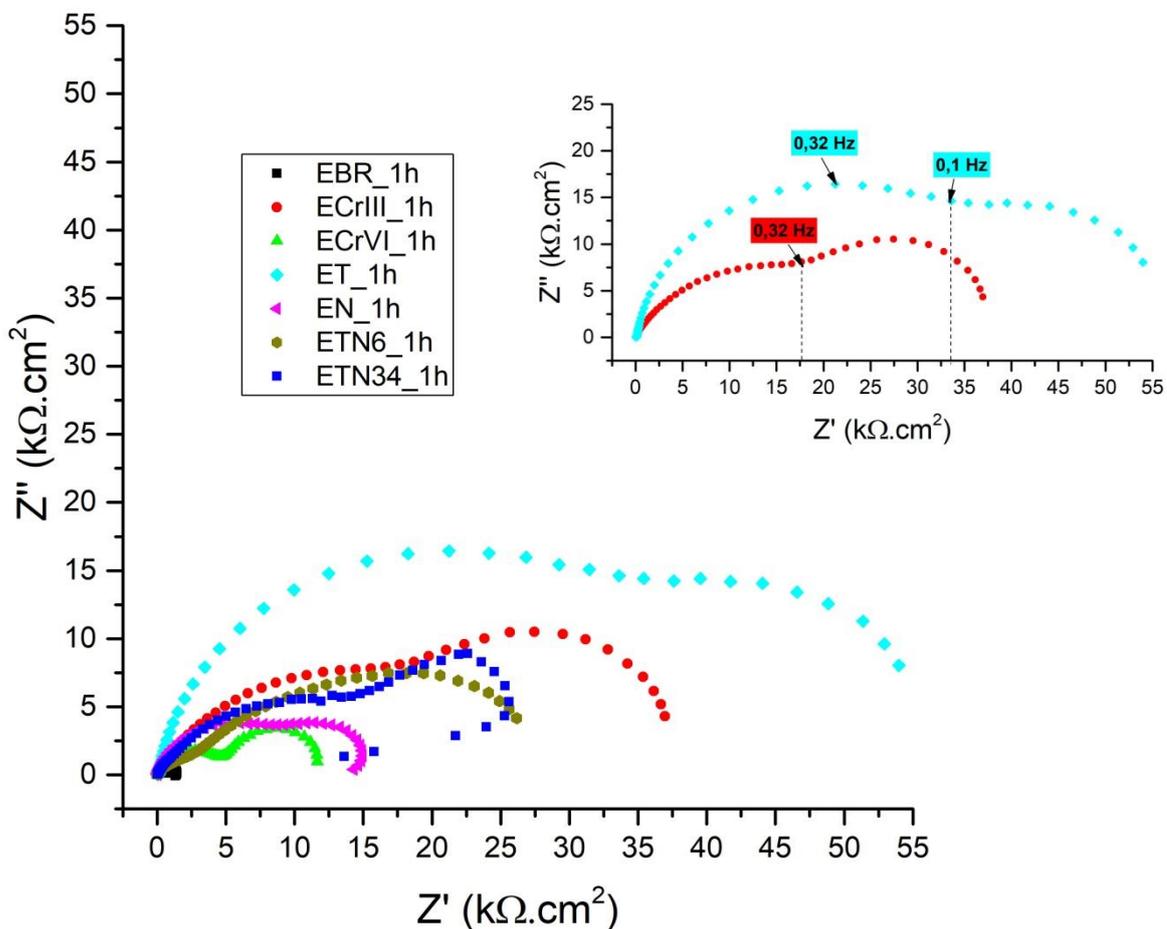


Figura 49 - Diagramas de Nyquist dos ensaios comparativos para amostras eletrozincadas, após 1h de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 2

Após 24 horas de imersão (Figura 50), todas as amostras apresentaram redução significativa na impedância, sendo que os maiores valores de impedância foram verificados para as amostras ET, EN, ECrIII e ETN34.

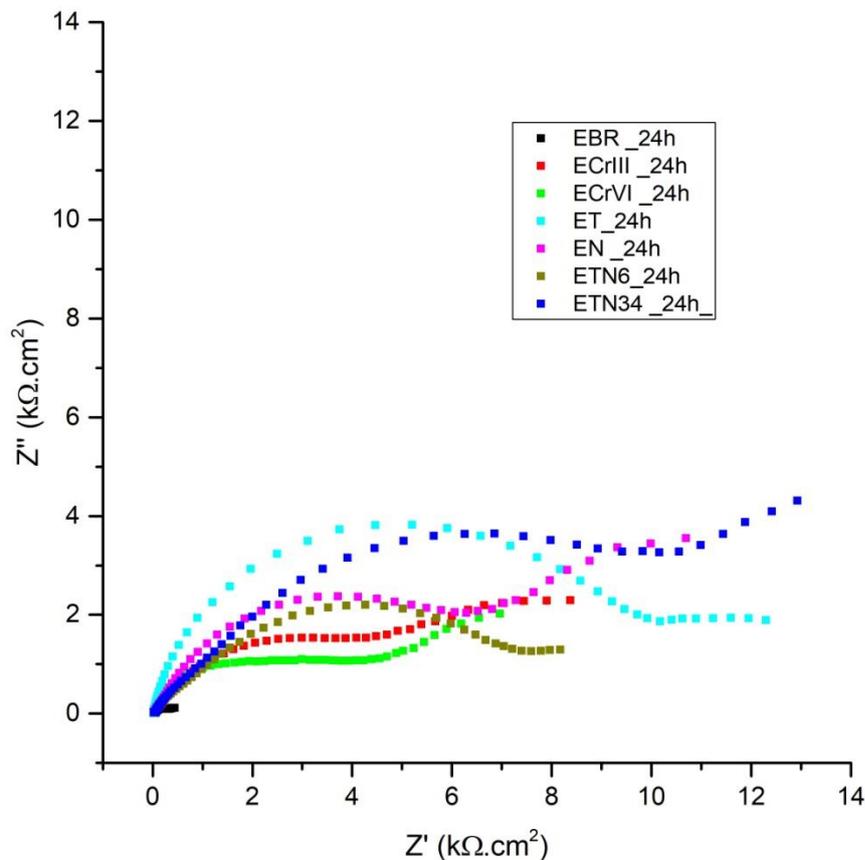


Figura 50 - Diagramas de Nyquist dos ensaios comparativos para amostras eletrozincadas após 24h de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 2

A partir desta etapa não foi dada continuidade ao estudo com substrato de aço eletrozincado, devido à dificuldade em realizar a eletrodeposição de forma igual (repetibilidade) em todas as amostras no laboratório, o que é facilmente observável pelo aspecto das amostras obtidas, apresentado anteriormente na Figura 15.

Na etapa 2, os resultados obtidos para as amostras de aço galvanizado GTN9, GTN3 e GTN14 (tabela 5), ensaiadas por EIE após 1 hora e 24 horas de imersão no eletrólito, foram comparados com os melhores resultados (maior valor de impedância após 24 horas de imersão no eletrólito) obtidos nas amostras em aço galvanizado em branco (GBR), passivado com CrIII (GCrIII) ou CrVI (GCrVI) (tabela 7), e revestido somente com solução de tanino (GT) ou de conversão à base de Zr (“nanocerâmico”) (GN).

Na primeira hora de imersão (Figura 51), a amostra GCrIII apresentou impedância muito superior a todas demais amostras. As amostras GTN14, GTN3 e GTN9 apresentaram impedâncias superiores as demais, exceto GCrIII. Os piores resultados foram obtidos para as amostras GN e GBr, e a amostra revestida somente com tanino apresentou resultado ligeiramente superior a amostra GCrVI.

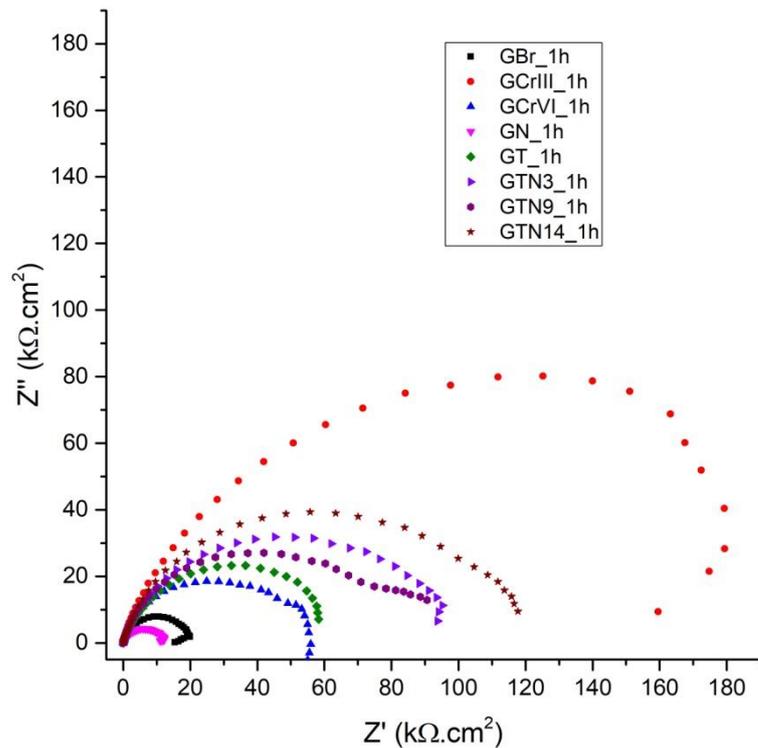


Figura 51 - Diagramas de Nyquist dos ensaios comparativos para amostras galvanizadas, após 1h de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 2

Após 24 horas de imersão, observa-se redução significativa na impedância de todas as amostras, conforme mostrado na Figura 52. As amostras GTN9, GTN3 e GT apresentaram os melhores resultados, com impedância superior à amostra galvanizada e tratada com cromo III, a GCrIII.

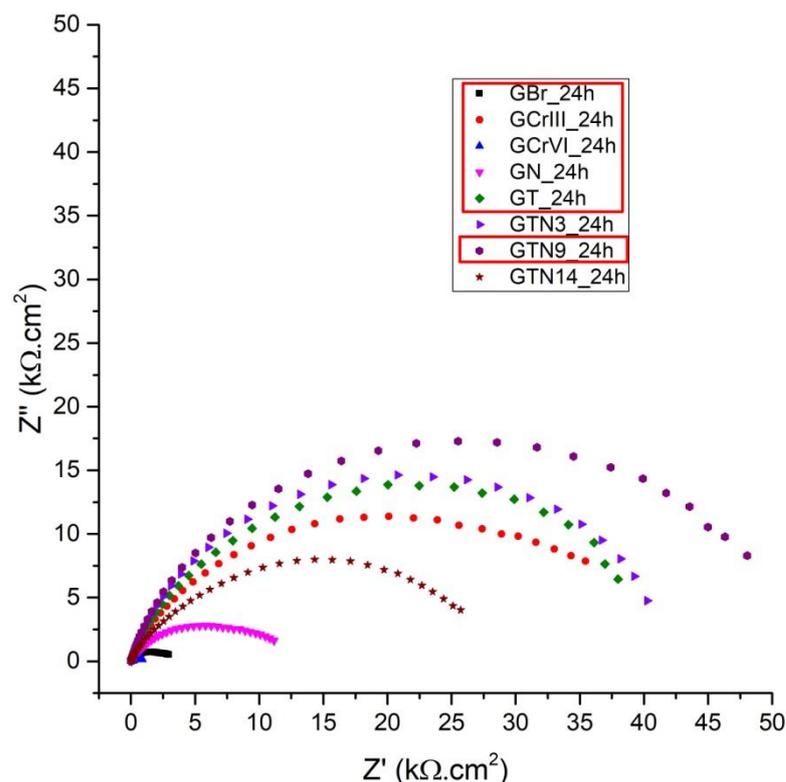


Figura 52 - Diagramas de Nyquist dos ensaios comparativos para amostras galvanizadas após 24h de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 2

A partir dos resultados obtidos, na etapa 3 foi considerada, para ensaios comparativos, a amostra GTN9 (amostra obtida com substrato de aço galvanizado, revestimento tanino+solução de conversão à base de Zr, sendo para a solução de tanino: pH 6, temperatura 50 °C e tempo de imersão 40 min, e para a solução nanocerâmica: concentração 7%, pH 3 e tempo de imersão 120 s), por ter apresentado a maior impedância em baixas frequências, após 24 horas de imersão no eletrólito, sendo também a amostra que apresentou menor redução na impedância em relação ao ensaio após 1 hora de imersão no eletrólito.

5.5 Ensaios comparativos após envelhecimento em ambiente interno

5.5.1 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na etapa 3, as amostras identificadas conforme tabela 13, apresentada anteriormente, foram preparadas em triplicata, e submetidas aos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica após 1 hora e 24 horas de imersão no eletrólito, assim como

obtidas, e após 45 e 90 dias de envelhecimento em ambiente interno. Ensaios acelerados de corrosão em câmara úmida e névoa salina também foram realizados.

A seguir, nas figuras 53 a 58 são mostrados os melhores resultados obtidos para cada amostra preparada em triplicata na fase final do estudo.

Analisando os diagramas Nyquist da figura 53, observou-se que, comparativamente aos resultados obtidos na segunda etapa, todas as amostras apresentaram impedâncias mais baixas após 1 hora de imersão no eletrólito, exceto a amostra GN, que manteve praticamente o mesmo valor. A diferença nos resultados pode ser atribuída ao tempo em que as amostras ficaram armazenadas em dessecador até a realização dos ensaios, na primeira etapa. O tempo transcorrido entre a preparação e a realização dos ensaios na primeira etapa pode ter favorecido a formação do revestimento de pátina em algumas amostras, como no caso da GCrIII e GCrVI, que apresentaram resultados superiores na etapa anterior. Conforme Saldanha *et al* explicaram em seu estudo, “os filmes de cromato, na sua maioria, são macios e gelatinosos assim que formados. Uma vez secos eles lentamente se tornam mais duros e hidrofóbicos, menos solúveis e mais resistentes à abrasão com o envelhecimento” (SALDANHA, 2018), pode ser esta a razão para a maior impedância observada na etapa 2.

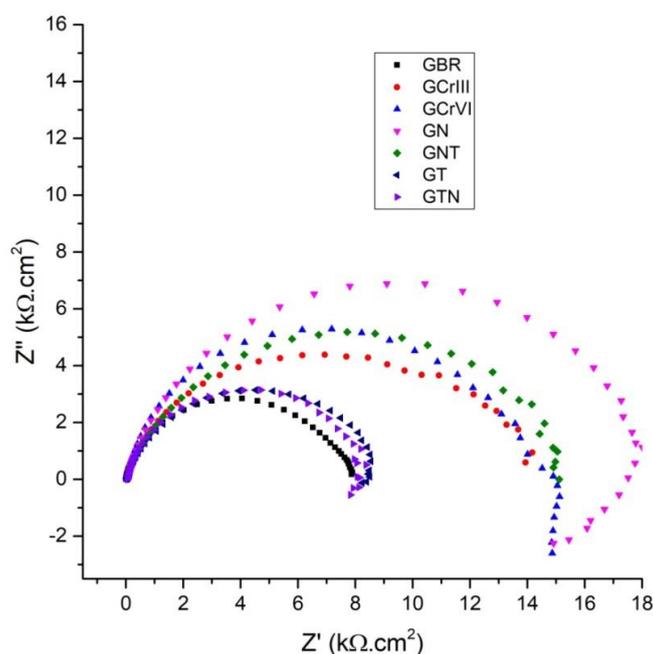


Figura 53 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas obtidas na etapa final do estudo , após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L-1 – etapa 3

Após 24 horas de imersão no eletrólito, Figura 54, observou-se diminuição na impedância de todas as amostras, exceto nas amostras GBR (aço galvanizado submetido ao desengraxe alcalino) e GTN (aço galvanizado revestido com tanino em pH 6, temperatura 50 °C e tempo de imersão 40 min, e posterior revestimento de conversão à base de Zr, concentração 7%, pH 3 e tempo de imersão 120 s), que apresentaram comportamento contrário ao observado na etapa 2, com aumento na impedância, o que pode ser indicativo da formação de depósitos de produtos de corrosão sobre a área exposta ao eletrólito (LUCENA, 2014).

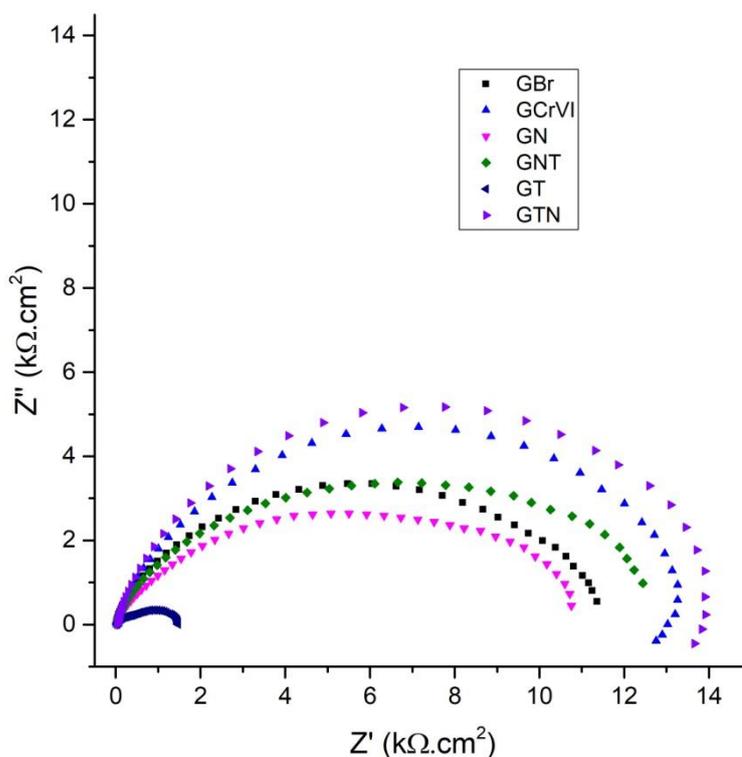


Figura 54 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas como obtidas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 3

Após 45 dias de envelhecimento em ambiente interno, e imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ por 1 hora, a amostra GT apresentou aumento considerável na impedância (figura 55), que pode ser devida à formação de uma camada passiva do tanino sobre o substrato, além da proteção por barreira (BEZERRA, 2019). As amostras GCrIII, GNT, GTN e GBR também apresentaram aumento na impedância, embora menos expressivo. A amostra GCrVI apresentou redução na impedância, enquanto a impedância para GN permaneceu praticamente inalterada em relação ao ensaio anterior.

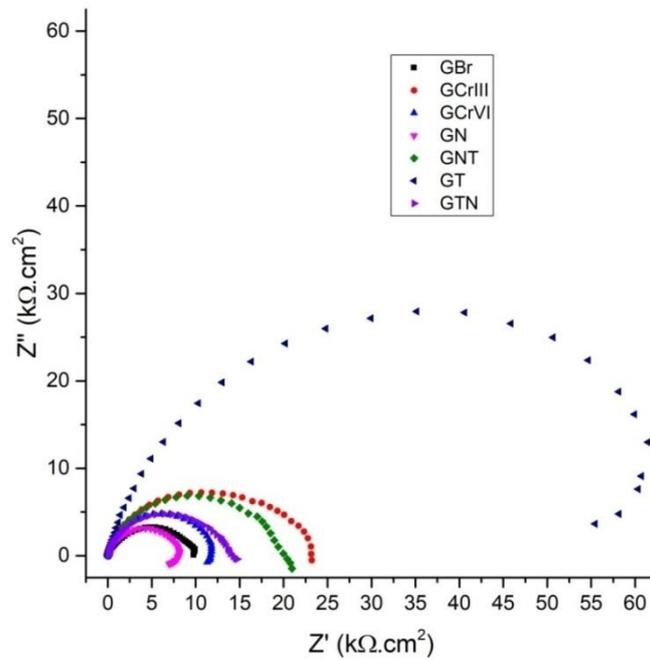


Figura 55 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas, expostas por 45 dias em ambiente interno, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L $^{-1}$ – etapa 3

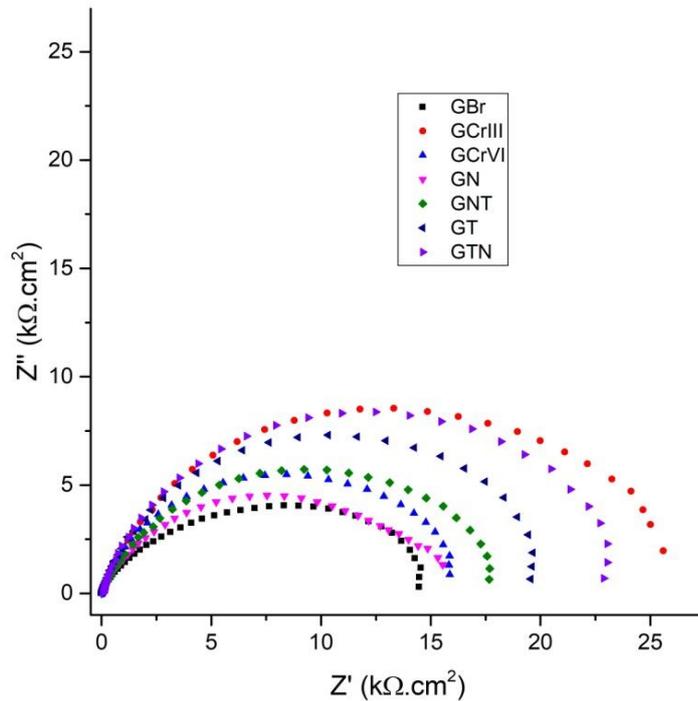


Figura 56 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas, expostas por 45 dias em ambiente interno, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L $^{-1}$ – etapa 3

Após 24 horas de imersão no eletrólito (Figura 56), a amostra GT apresentou redução significativa na impedância, enquanto a amostra GNT apresentou leve redução. Todas as

demais amostras apresentaram aumento na impedância, sendo que o melhor desempenho foi da amostra GCrIII, seguida da amostra GTN.

Após 90 dias de envelhecimento em ambiente interno, as amostras GT, GNT, GCrIII, GTN e GN apresentaram aumento na impedância em relação aos ensaios anteriores (figura 57). A impedância da amostra GCrVI permaneceu praticamente inalterada, enquanto a amostra GBR apresentou ligeira redução em relação ao ensaio realizado após 45 dias de envelhecimento (figura 54).

Após 24 horas de imersão no eletrólito, todas as amostras apresentaram redução na impedância, conforme mostram os diagramas de Nyquist na figura 58. Os melhores resultados foram obtidos para as amostras GCrIII, GNT e GTN, nessa ordem. A amostra GT apresentou o mesmo comportamento das análises anteriores, com redução significativa na impedância.

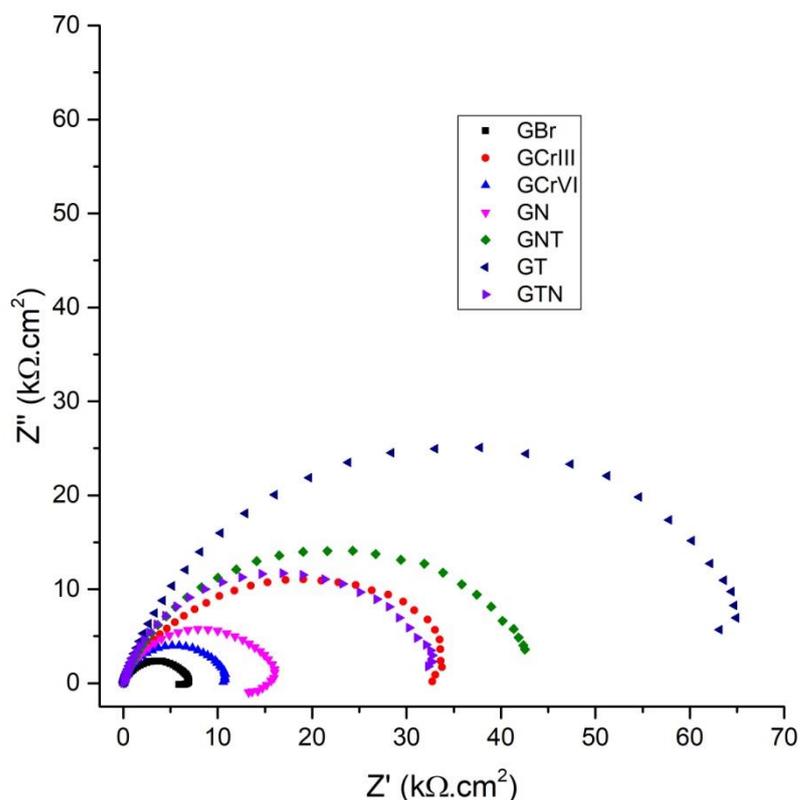


Figura 57 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas, expostas por 90 dias em ambiente interno, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 3

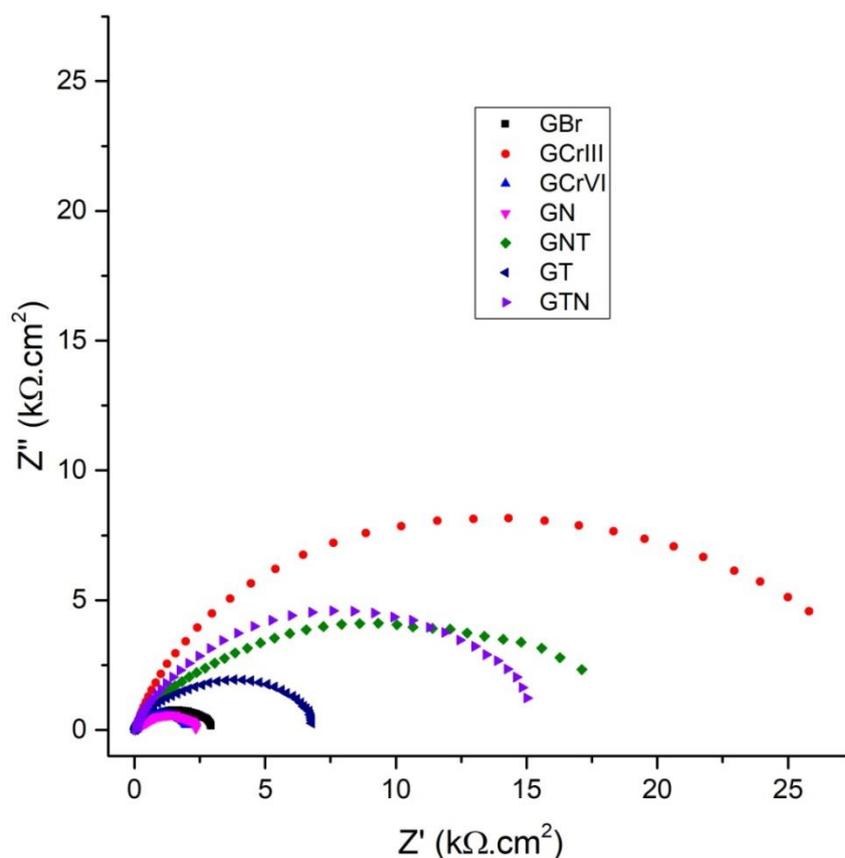


Figura 58 - Diagramas de Nyquist para amostras galvanizadas, expostas por 90 dias em ambiente interno, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 3

O aumento na impedância das amostras GNT e GTN, em relação ao tempo de envelhecimento em ambiente interno, pode ser indicativo da formação de pátina sobre o substrato, comprovando que o revestimento proposto tanto com aplicação de tanino diretamente sobre o substrato e posterior aplicação do revestimento de conversão, como na ordem inversa atuaram como proteção temporária para o aço galvanizado (COSTA, 2014; GARCIA, 2017) .

5.5.2 Ensaios Acelerados de Corrosão

Nas tabelas 21 e 22 são apresentados os resultados do ensaio em câmara úmida, também representados graficamente nas Figuras 59 e 60, o qual teve duração de 508 horas.

A partir dos resultados apresentados na tabela 21, observou-se que a única amostra que não apresentou corrosão branca durante todo o ensaio foi a GCrIII. O melhor resultado

obtido, dentre os revestimentos propostos foi da amostra GNT, a qual completou o ensaio com pontos de corrosão branca em áreas localizadas da amostra (B1). Este resultado está de acordo com o obtido no ensaio EIE, e em estudo anterior realizado no LACOR (COSTA, 2014), e pode ser devido à formação de revestimento de conversão com a solução de conversão à base de Zr diretamente sobre o substrato.

Todas as demais amostras apresentaram resultado igual ao final do ensaio, com áreas de corrosão branca localizadas (B3).O resultado obtido para a amostra GCrVI está em desacordo com a literatura, já que as amostras cromatizadas com cromo hexavalente sempre apresentam desempenho superior aos demais revestimentos. Portanto, o resultado obtido corrobora a hipótese de que houve falha na preparação das amostras cromatizadas com cromo hexavalente, já discutida anteriormente nos resultados dos ensaios eletroquímicos.

Tabela 21 - Resultados do ensaio em câmara úmida para avaliação de corrosão branca no substrato (amostras conforme tabela 13).

Tempo de Ensaio (h)	GBR	GCrIII	GCrVI	GT	GN	GTN	GNT
24	B3	B0	B0	B0	B1	B0	B0
48	B3	B0	B0	B0	B1	B0	B0
72	B3	B0	B0	B0	B1	B0	B0
96	B3	B0	B0	B0	B3	B3	B0
168	B3	B0	B3	B1	B3	B3	B1
192	B3	B0	B3	B1	B3	B3	B1
216	B3	B0	B3	B1	B3	B3	B1
264	B3	B0	B3	B1	B3	B3	B1
336	B3	B0	B3	B1	B3	B3	B1
384	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B1
432	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B1
508	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B1

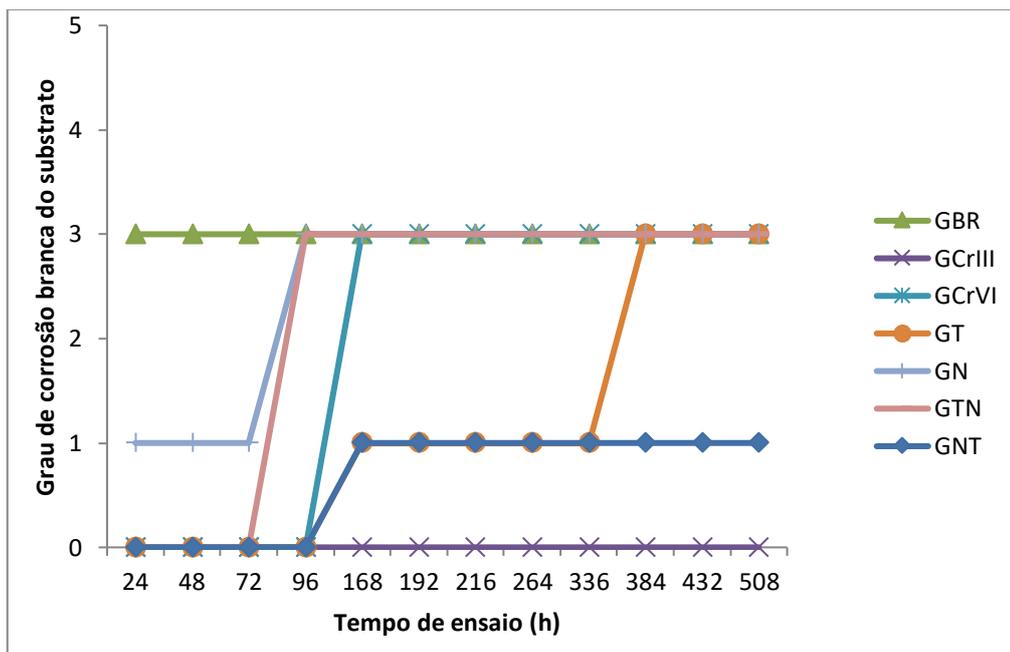


Figura 59 - Representação gráfica dos resultados do ensaio em névoa salina para avaliação de corrosão branca no substrato, conforme resultados apresentados na Tabela 20

Na avaliação para corrosão vermelha, observou-se que as amostras GCrIII, GCrVI, GT, GTN e GNT concluíram o ensaio sem desenvolver corrosão do ferro no substrato (V0). Já as amostras GBR e GN apresentaram apenas pontos isolados de corrosão vermelha (V1), após 72 horas de ensaio até a conclusão do mesmo.

Tabela 22 - Resultados do ensaio em câmara úmida para avaliação de corrosão vermelha no substrato. Amostras conforme tabela 13.

Tempo de Ensaio (h)	GBR	GCrIII	GCrVI	GT	GN	GTN	GNT
24	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
48	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
72	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
96	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0
168	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0
192	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0
216	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0
264	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0
336	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0
384	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0
432	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0
508	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0

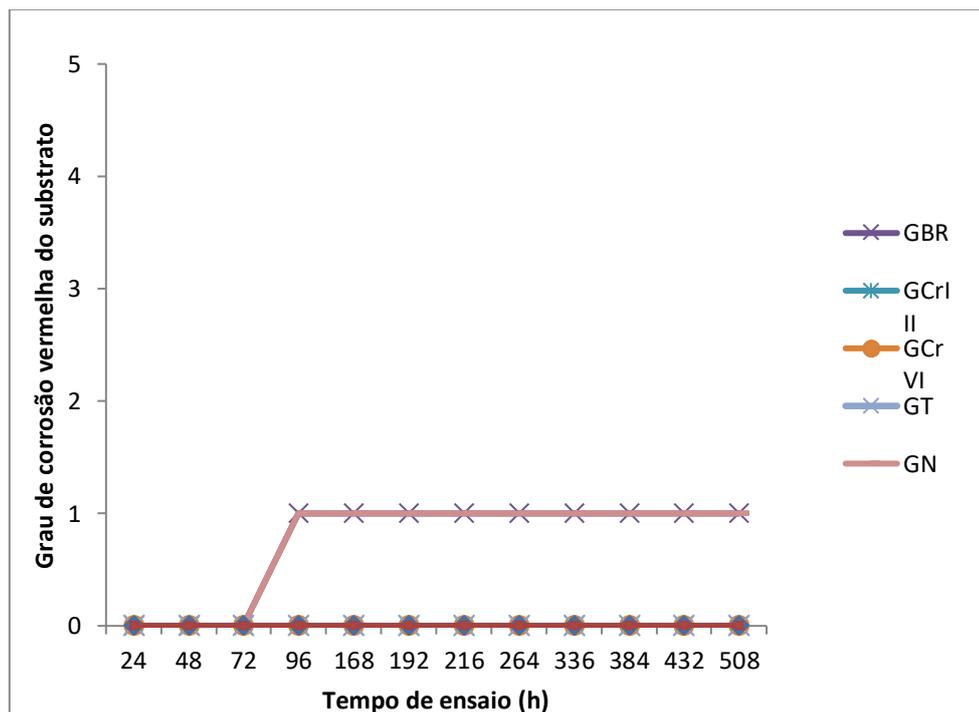


Figura 60 - Representação gráfica dos resultados do ensaio em névoa salina para avaliação de corrosão vermelha no substrato, conforme resultados apresentados na Tabela 21

A partir dos resultados para o ensaio em névoa salina, conforme tabelas 22 e 23, também representados graficamente nas Figuras 61 e 62, observou-se que as amostras GTN e GNT tiveram comportamento igual à amostra GCrIII até 144 horas de ensaio, quando houve o aparecimento de áreas de corrosão branca nas três amostras (B3).

As amostras GBR, GCrVI, GT, GTN e GNT concluíram 336 horas de ensaio com grau B5, corrosão branca em toda a extensão da amostra. A amostra GN foi a única que finalizou o ensaio apresentando corrosão parcial (B4). Já a amostra GCrIII apresentou corrosão parcial com 504 horas de ensaio, e manteve assim até completar 840 horas de ensaio, quando o mesmo foi interrompido.

Tabela 23 - Resultados dos ensaios em névoa salina para avaliação de corrosão branca no substrato.

Tempo de Ensaio (h)	GBR	GCrIII	GCrVI	GT	GN	GTN	GNT
24	B3	B0	B3	B1	B3	B0	B0
48	B3	B0	B3	B1	B3	B0	B0
72	B4	B0	B4	B3	B4	B0	B0
144	B4	B3	B4	B4	B4	B3	B3
216	B4	B3	B5	B5	B4	B5	B4
312	B4	B3	B5	B5	B4	B5	B4
336	B5	B3	B5	B5	B4	B5	B5
384	-	B3	-	-	-	-	-

408	-	B3	-	-	-	-	-
480	-	B3	-	-	-	-	-
504	-	B4	-	-	-	-	-
552	-	B4	-	-	-	-	-
648	-	B4	-	-	-	-	-
696	-	B4	-	-	-	-	-
816	-	B4	-	-	-	-	-
840	-	B4	-	-	-	-	-

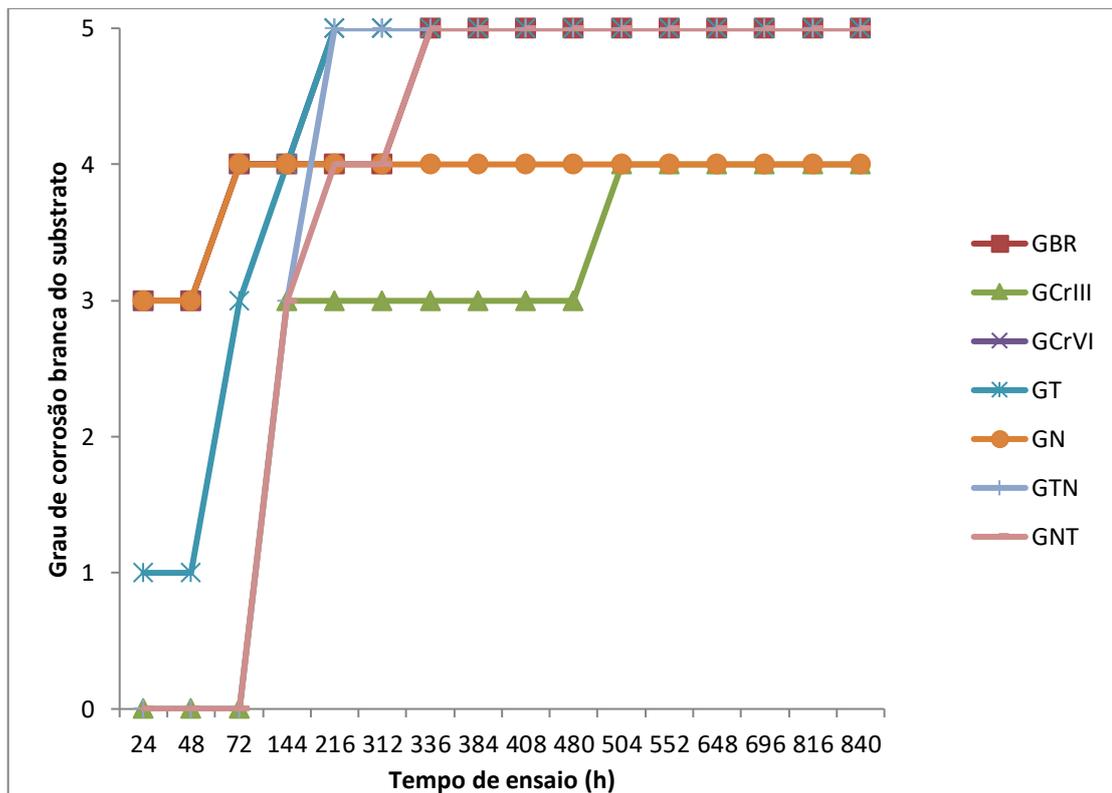


Figura 61 - Representação gráfica dos resultados do ensaio em névoa salina para avaliação de corrosão branca no substrato, conforme resultados apresentados na Tabela 21

Na análise de corrosão vermelha, a amostra GTN apresentou resultado final igual à amostra GBR, em 336 horas de ensaio, com áreas localizadas de corrosão vermelha (V3). As amostras GCrVI, GT, GN e GNT apresentaram corrosão parcial (V4) com 336 horas de ensaio, enquanto a amostra GCrIII não desenvolveu corrosão vermelha neste mesmo período, completando 840 horas de ensaio com grau V1, ou seja, pontos localizados de corrosão vermelha na amostra. Novamente os resultados obtidos para a amostra GCrVI, tanto na análise de corrosão branca, quanto corrosão vermelha, estão em desacordo com a literatura, confirmando a existência de falhas na passivação das amostras.

Tabela 24 - Resultados dos ensaios em névoa salina para avaliação de corrosão vermelha no substrato.

Tempo de Ensaio (h)	GBR	GCrIII	GCrVI	GT	GN	GTN	GNT
24	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
48	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
72	V1	V0	V0	V3	V1	V1	V0
144	V1	V0	V1	V3	V3	V1	V1
216	V1	V0	V3	V4	V3	V3	V3
312	V1	V0	V3	V4	V3	V3	V3
336	V3	V0	V4	V4	V4	V3	V4
384	-	V0	-	-	-	-	-
408	-	V0	-	-	-	-	-
480	-	V0	-	-	-	-	-
504	-	V1	-	-	-	-	-
552	-	V1	-	-	-	-	-
648	-	V1	-	-	-	-	-
696	-	V1	-	-	-	-	-
816	-	V1	-	-	-	-	-
840	-	V1	-	-	-	-	-

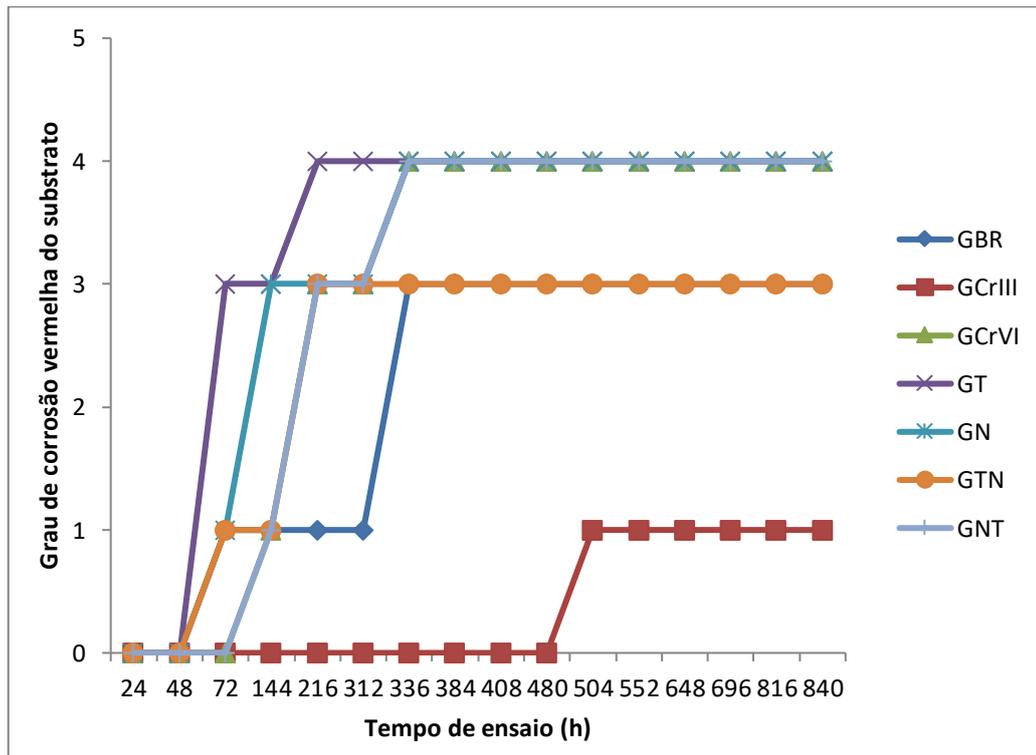


Figura 62 - Representação gráfica dos resultados do ensaio em névoa salina para avaliação de corrosão vermelha no substrato, conforme resultados apresentados na Tabela 21

6 CONCLUSÕES

O estudo possibilitou identificar as variáveis que tem influência sobre a densidade de corrente de corrosão: pH das soluções de tanino e solução de conversão à base de Zr, concentração da solução de conversão à base de Zr, temperatura da solução de tanino, tempo de imersão na solução de conversão à base de Zr e substrato, sendo que o fator de maior influência é pH da solução de tanino, seguido por concentração da solução de conversão à base de Zr e substrato. Este resultado leva a rejeição da hipótese nula H_0 , uma vez que foi possível comprovar a significância dos fatores e o seu efeito sobre a variável resposta.

O tempo de imersão na solução de tanino não apresentou efeito puro, mas teve interações com a temperatura da solução de tanino e a concentração da solução de conversão à base de Zr.

As divergências verificadas, quanto ao desempenho nos ensaios realizados, entre amostras com substrato de aço galvanizado e aço eletrozincado, para as quais o revestimento proposto foi obtido com os mesmos parâmetros, corrobora a influência do substrato no desempenho do revestimento.

Como as amostras que apresentaram os menores valores de densidade de corrente de polarização e maiores valores de impedância em baixas frequências, apresentam também baixo % Zr depositado, é possível que o desempenho obtido seja devido somente ao revestimento de tanino. Uma vez que a solução precursora do revestimento de conversão não foi aplicada diretamente sobre o substrato, não haveria condições para formação de uma camada de conversão homogênea, tornando mínima ou nula a efetividade do revestimento de conversão à base de zircônio.

A aplicação do revestimento de conversão à base de Zr antes do tanino sobre aço galvanizado favorece a obtenção de maior impedância à corrosão, o que foi verificado tanto nos ensaios EIE como no ensaio em câmara úmida, o que pode ser justificado pela formação

de uma camada de conversão sobre o substrato. Assim o revestimento de tanino posterior atua como barreira, minimizando o efeito adverso de falhas existentes no revestimento de conversão.

Os resultados verificados no desempenho das amostras cromatizadas à base de cromo hexavalente, tanto nos ensaios EIE, quanto nos ensaios acelerados de corrosão, estão em desacordo com a literatura, e sugerem fortemente a existência de falhas durante o processo de cromatização, resultando em defeitos na camada passivada (porosidade, formação de filme não homogêneo ou incompleto).

Foi possível observar o aumento na impedância das amostras galvanizadas após envelhecimento em ambiente interno, o que sugere que o revestimento atuou como proteção temporária para o aço galvanizado, favorecendo a formação de pátina.

O revestimento de tanino utilizado como comparativo no estudo apresentou impedância muito superior a todas as amostras após envelhecimento e em contato com o eletrólito em tempos menores, o que sugere que o seu uso em ambientes internos pode ser uma opção como proteção temporária para o aço galvanizado.

O tempo de aplicação do revestimento de tanino como primeira camada foi bem maior que o usual na indústria de revestimentos, o que pode significar uma desvantagem como alternativa viável para aplicação industrial.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar novos estudos em aço galvanizado, objetivando minimizar o tempo de imersão na solução de tanino, com aplicação deste após o revestimento de conversão à base de Zr.

Realizar estudos com deposição simultânea dos revestimentos de tanino e conversão à base de Zr em solução única, conforme parâmetros sugeridos na patente 3964936 (FRELIN et al., 1980).

Realizar novos estudos com exposição a intempéries, a fim de determinar os parâmetros para revestimento composto ou simultâneo, que possibilitem aplicações em ambientes externos, sem aplicação posterior de pintura, como proteção temporária para formação de pátina.

Realizar estudos para elucidar o entendimento sobre os mecanismos de formação dos revestimentos, em dupla camada ou simultâneos, a partir de solução de conversão à base de Zr e tanino condensado.

Para estudos que utilizarem como substrato aço eletrozincado, realizar o revestimento metálico em batelada, preferencialmente em lote único e em planta dedicada a esse processo, a fim de evitar que possíveis diferenças na composição química do revestimento, rugosidade superficial, composição do banho e demais parâmetros relacionados tenham influência sobre os resultados obtidos.

8 ANEXOS

Nesta seção serão apresentados os gráficos dos ensaios eletroquímicos realizados para todas as amostras analisadas na etapa inicial do estudo.

8.1 Amostras em aço eletrozincado

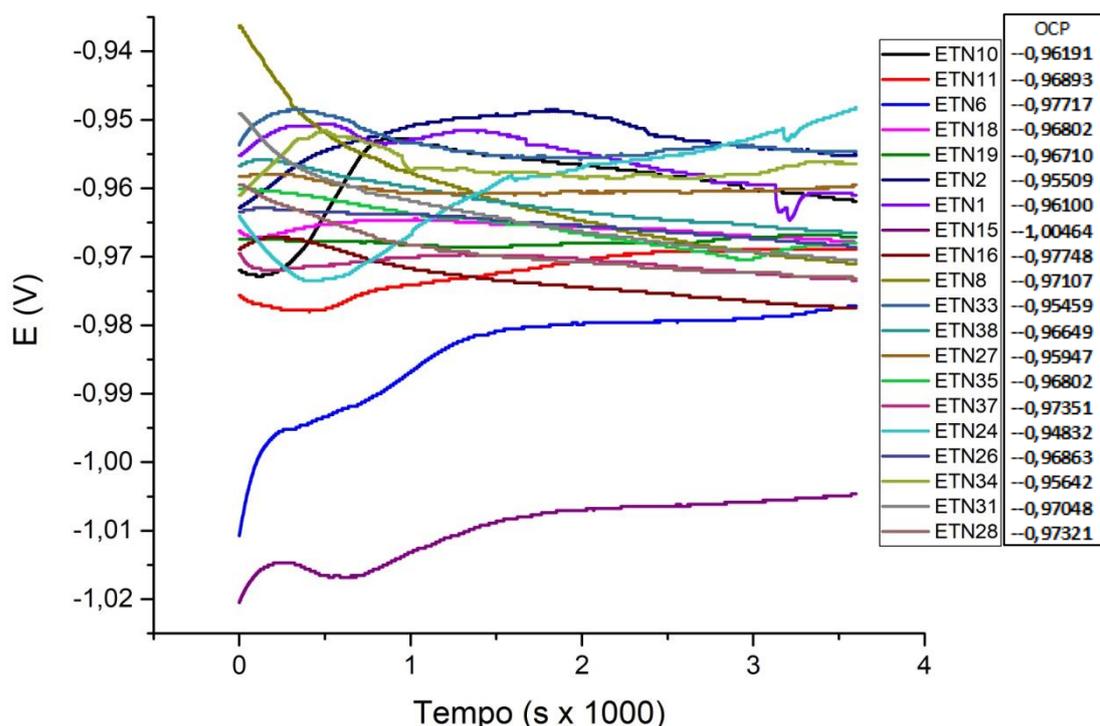


Figura 63-Curvas PCA para amostras eletrozincadas, em solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹ ensaiadas na etapa 1.

Na figura 63 estão representadas as curvas obtidas no ensaio de potencial de campo aberto (PCA) para as 20 amostras em aço eletrozincado, onde é possível verificar os potenciais ao final do ensaio se situaram numa faixa de 0,94 a 1,004 V, com variação consideravelmente maior que os resultados obtidos por Costa, J. S. em seus estudos (COSTA, 2014). Esta variação pode estar relacionada à dificuldade encontrada na eletrodeposição de zinco de forma homogênea no laboratório.

Na Figura 64 estão representadas as curvas de polarização obtidas, onde é possível verificar diferenças de até duas ordens de grandeza nos valores de j_{corr} , o que também pode

estar relacionado a falta de homogeneidade na camada de zinco eletrodepositada, entre amostras.

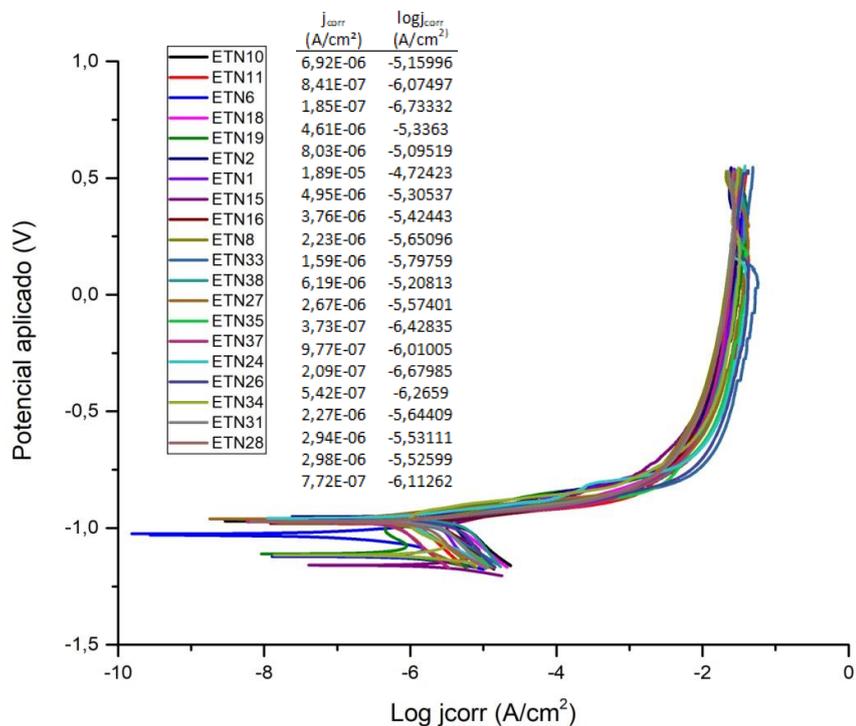


Figura 64 - Curvas de polarização para amostras em aço eletrozincado, em solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹, ensaiadas na etapa 1. Varredura -1,5 V a -0,1 V em relação ao PCA, velocidade 1mV.s⁻¹

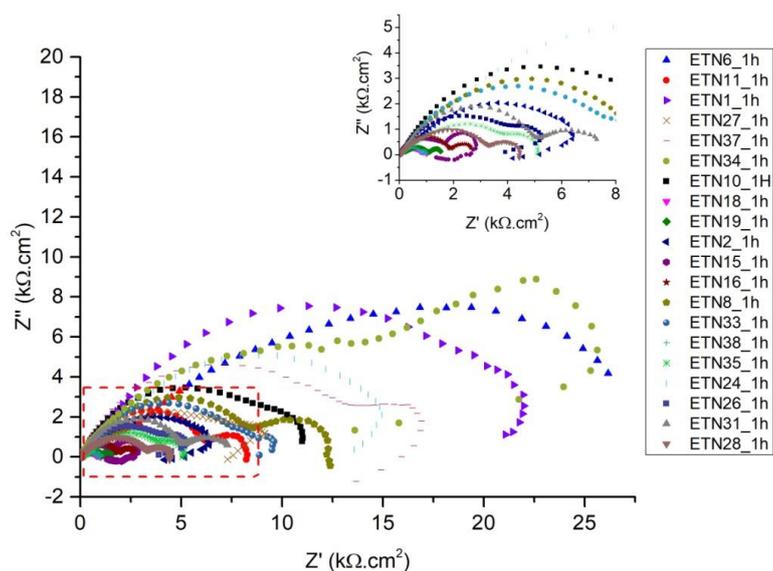


Figura 65 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

Nas figuras 66 e 67 são mostrados os diagramas de Bode, através dos quais foi possível verificar comportamentos distintos entre as amostras. No entanto, a maioria das amostras apresentou duas constantes de tempo bem definidas, ou picos alargados que sugerem a existência de mais de uma constante de tempo, indicativo de falhas do revestimento, uma vez que a segunda constante de tempo está relacionada a processos que ocorrem diretamente na superfície metálica. A amostra ETN19 apresentou três constantes de tempo, o que pode sugerir o espessamento da área exposta ao eletrólito por produtos de corrosão (LUCENA, 2014).

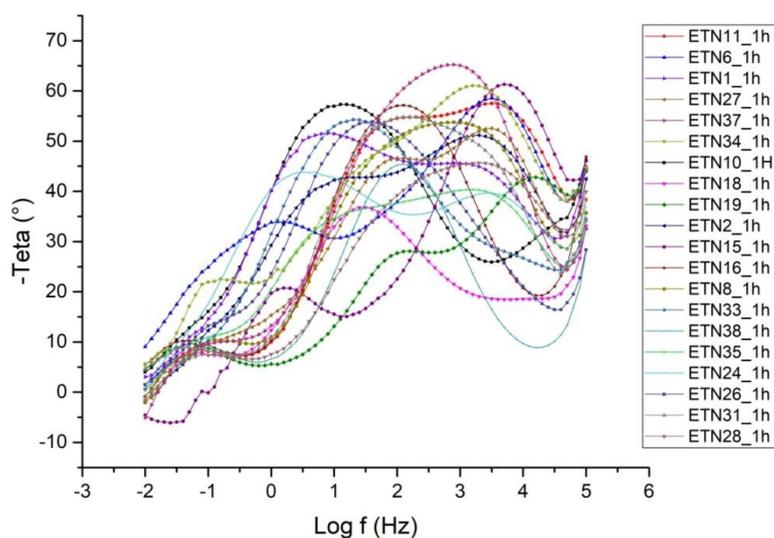


Figura 66 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas, após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

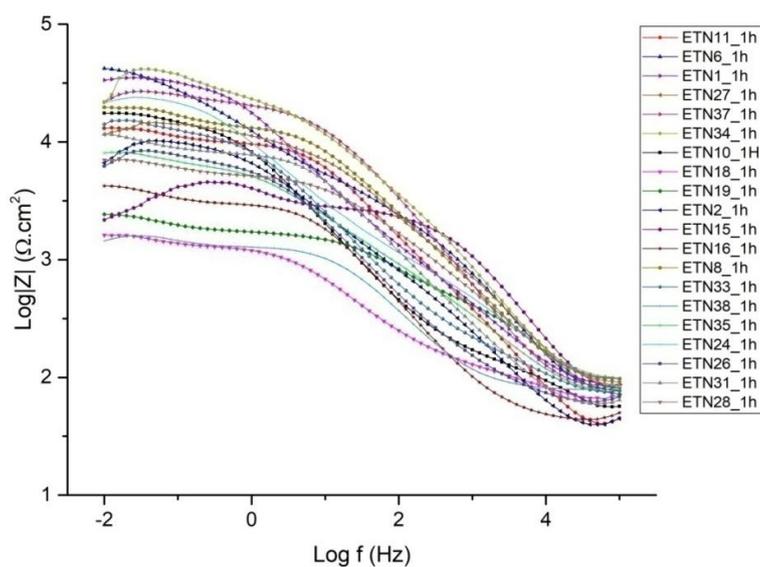


Figura 67 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

Na figura 68 são apresentados os diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão, sendo possível observar redução significativa no valor da impedância em todas as amostras, as quais apresentam tendência à formação de um segundo arco, indicativo de transferência de carga na superfície metálica devida à penetração do eletrólito por falhas existentes no revestimento (LUCENA, 2014).

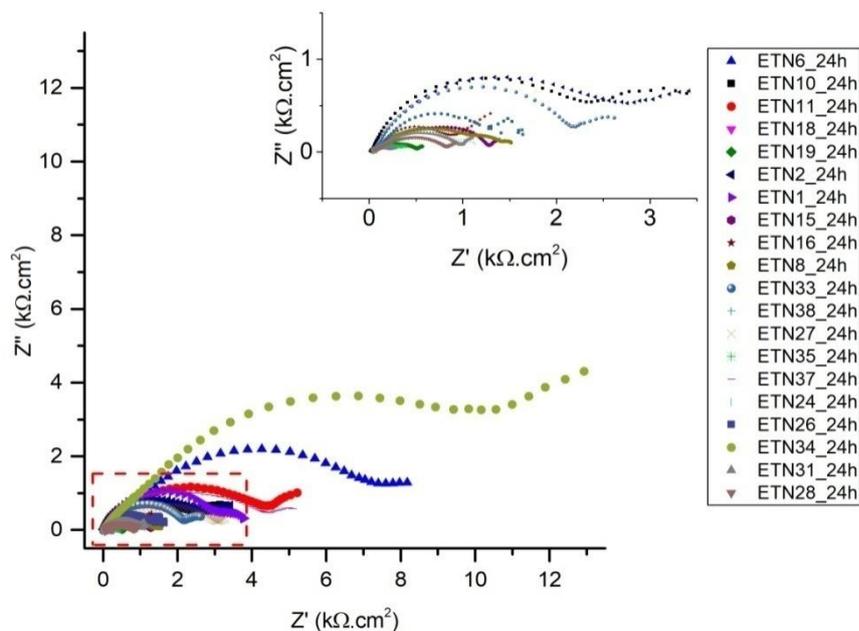


Figura 68 - Diagramas de Nyquist para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

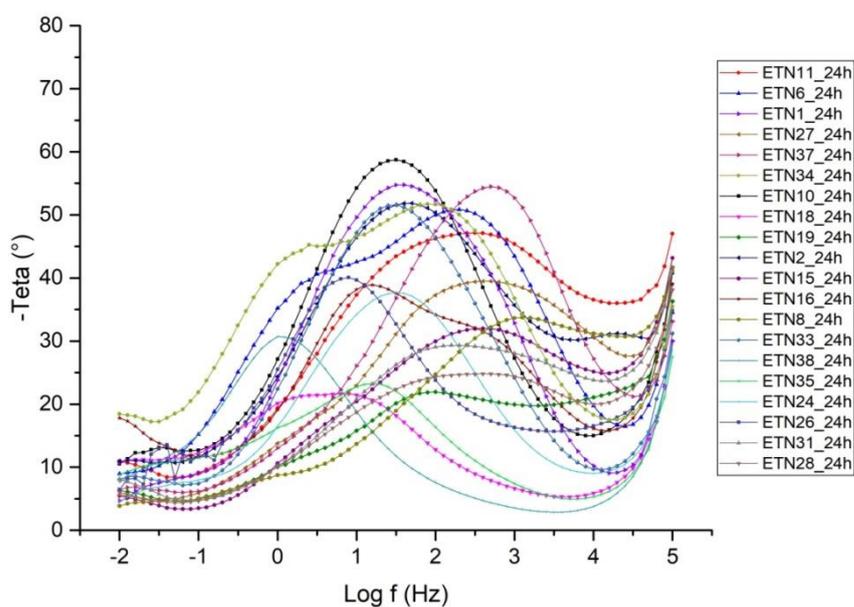


Figura 69 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

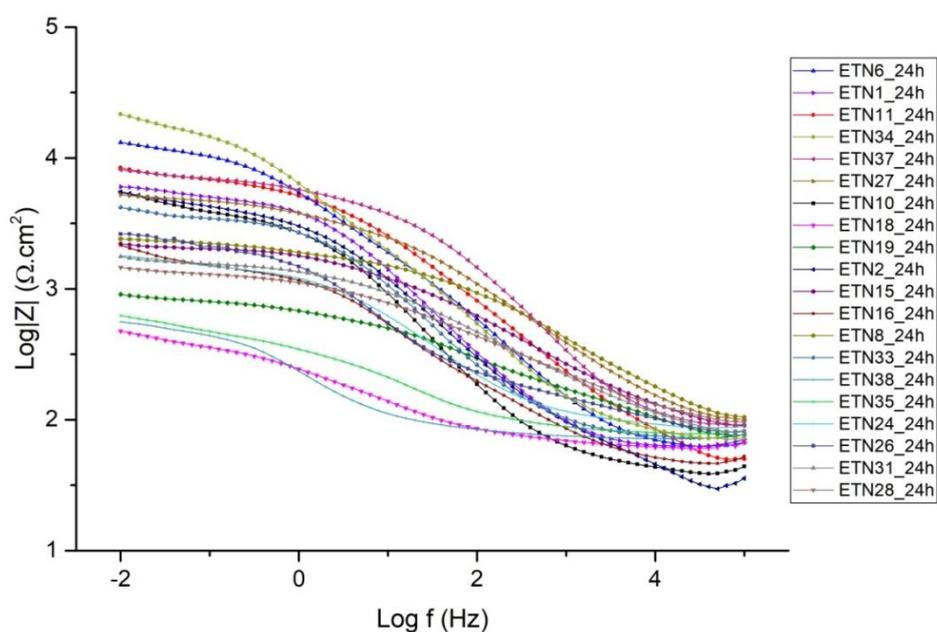


Figura 70 - Diagramas de Bode para amostras eletrozincadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

8.2 Amostras em aço galvanizado

Na figura 71 são apresentadas as curvas obtidas no ensaio de PCA para amostras com substrato de aço galvanizado, onde é possível observar que o potencial da maioria das amostras se situa entre -0,79 e -0,83 V. AS amostras com potenciais mais nobres do que -0,79 V apresentam instabilidade ao final do ensaio, e ainda não atingiram uma patamar de potencial.

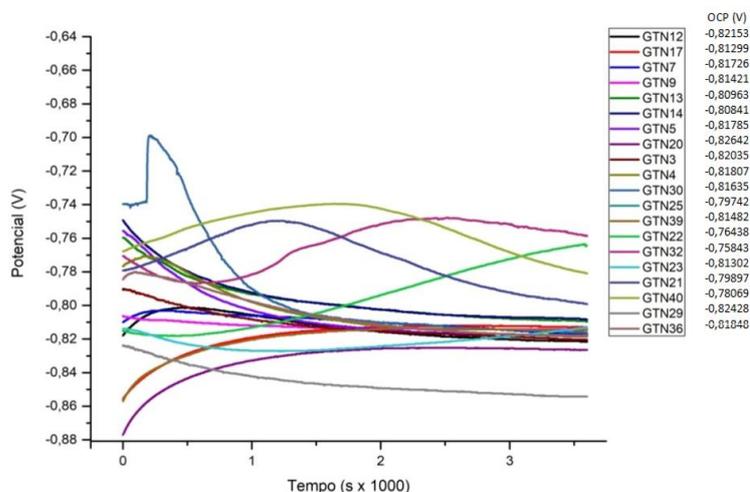


Figura 71 - Curvas PCA para amostras em aço galvanizado, em solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹, ensaiadas na etapa 1

Na figura 72 são apresentadas as curvas de polarização das amostras com substrato de aço galvanizado, as quais apresentam basicamente o mesmo comportamento, com diferença máxima de até duas ordens de grandeza na densidade de corrente de corrosão.

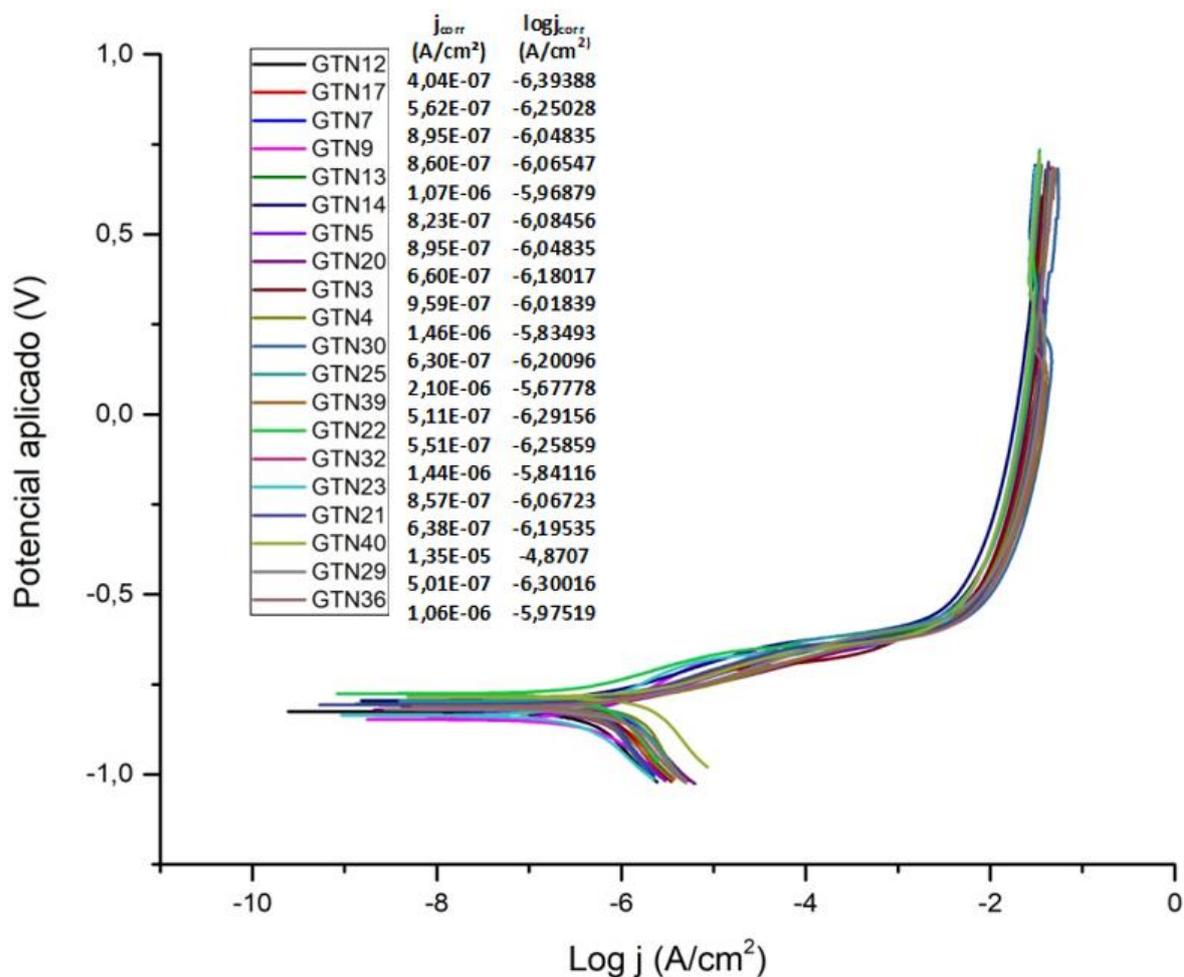


Figura 72 - Curvas de polarização para amostras em aço galvanizado, em solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹, ensaiadas na etapa 1. Varredura -1,5V a -0,1V em relação ao PCA, velocidade 1mV.s⁻¹

Na Figura 73 estão representados os digramas de Nyquist das amostras em aço galvanizado após 1 hora de imersão no eletrólito, onde é possível verificar o comportamento indutivo de algumas amostras, o que pode estar relacionado à reação de dissolução de espécies químicas, ou a instabilidades do potencial de corrosão, como é o caso da amostra GTN36, a qual não atingiu o patamar de potencial de corrosão em baixas frequências, mostrado o gráfico de Bode da Figura 75.

Nas Figuras 74 e 75 são mostrados os gráficos de Bode após 1 hora de imersão no eletrólito, nos quais é possível visualizar a existência de duas constantes de tempo, como no caso da amostra GTN39, ou picos achatados e deformados, como nas amostras GTN4, GTN22 e GTN23, indicativo de falha no revestimento.

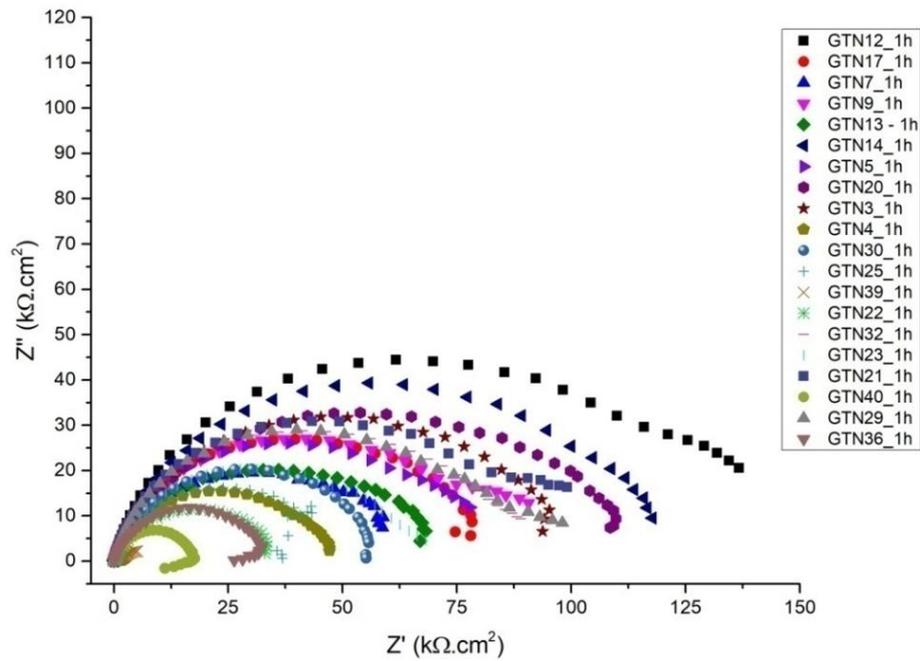


Figura 73 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

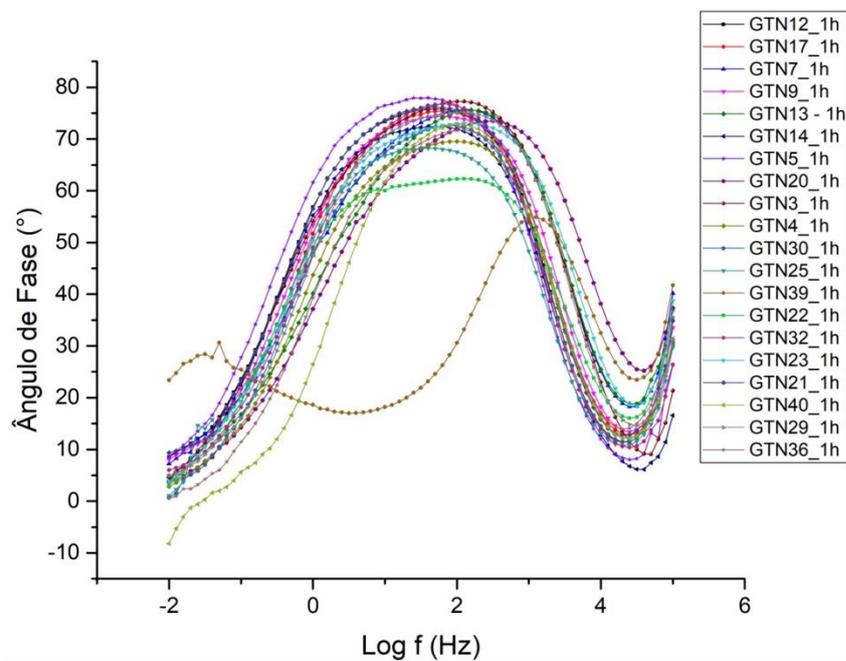


Figura 74 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

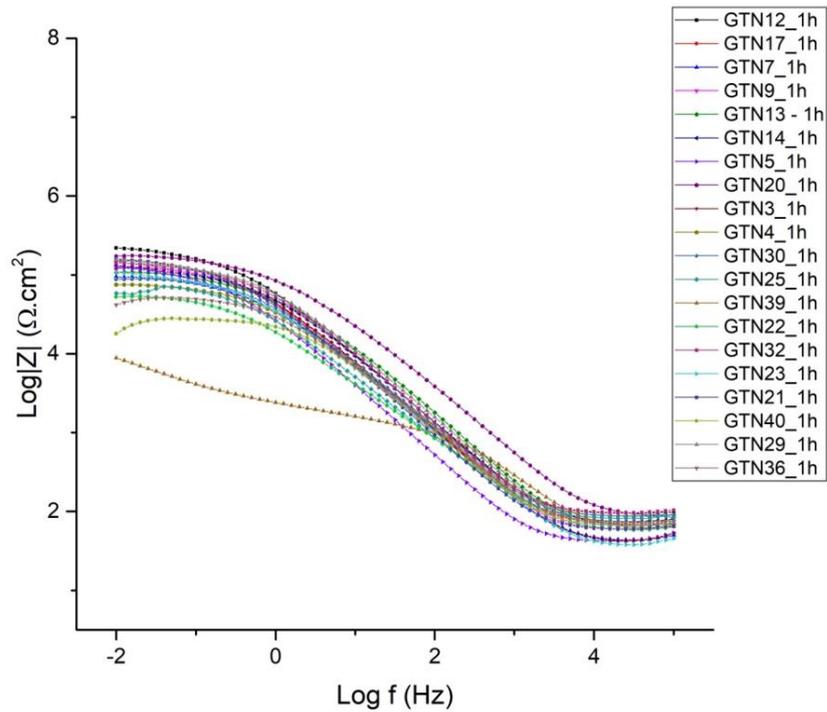


Figura 75 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

Ao analisar os diagramas de Nyquist apresentados na figura 76, após 24 horas de imersão no eletrólito, observou-se que as amostras que apresentaram menor redução na impedância ao final do ensaio foram a GTN9, GTN3 e GTN14. As amostras GTN12 e GTN20 apresentaram redução significativa da impedância após 24 horas de imersão.

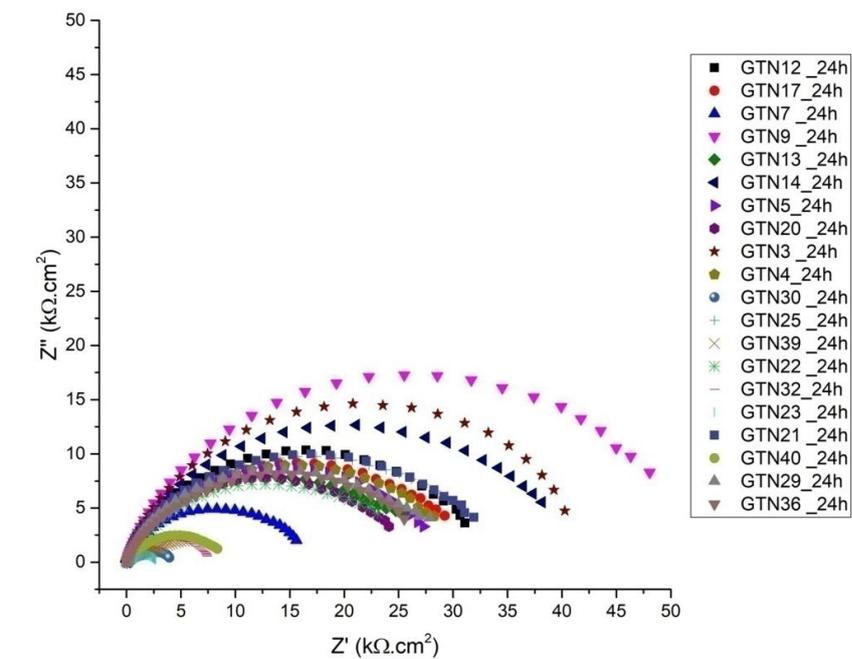


Figura 76 - Diagramas de Nyquist para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ - etapa 1

Nos diagramas de Bode da figura 77 observou-se que as amostras ainda apresentam duas constantes de tempo, embora na maioria não estejam bem definidas. Houve também redução no ângulo de fase em relação ao ensaio após 1 hora de imersão, o que pode estar relacionado à porosidade existente no revestimento.

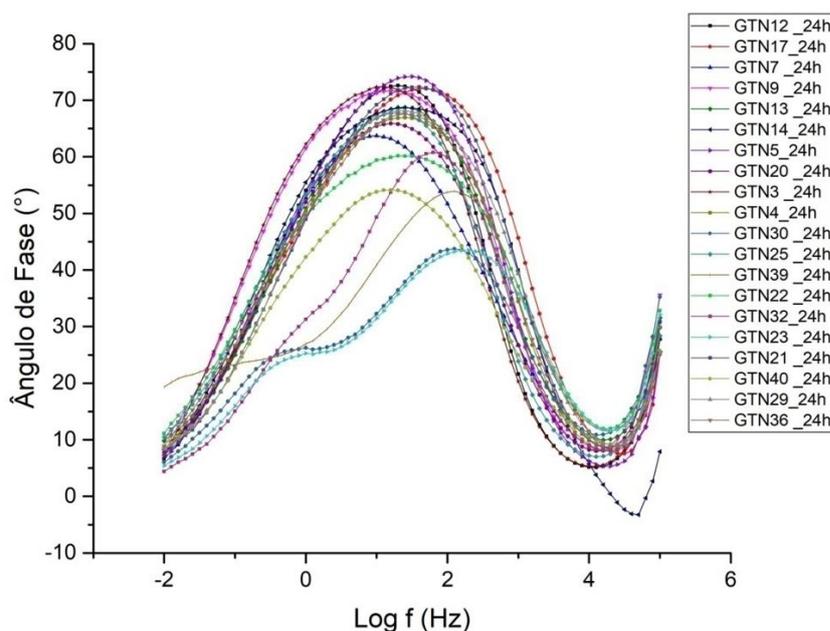


Figura 77 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

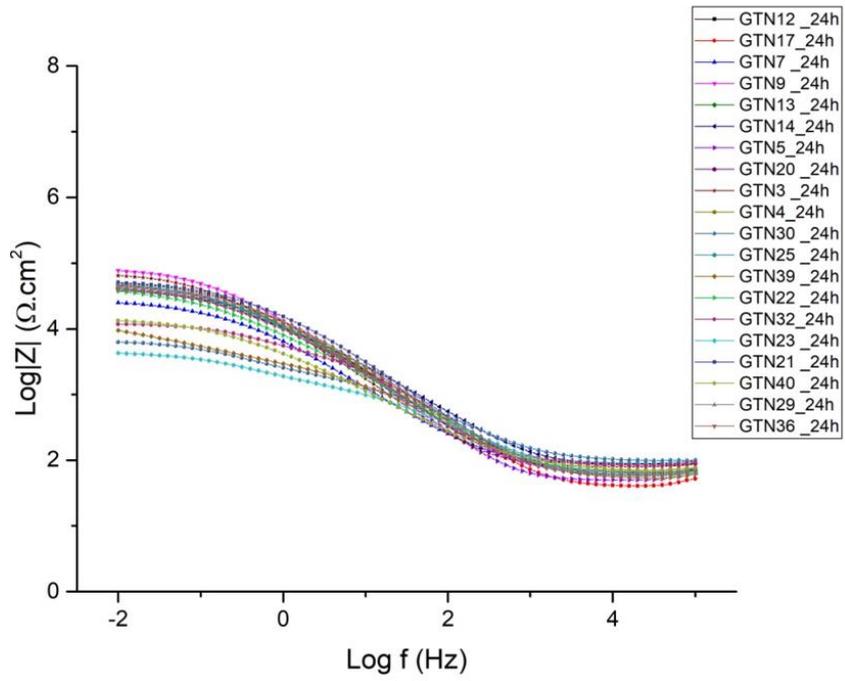


Figura 78 - Diagramas de Bode para amostras em aço galvanizado, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ – etapa 1

REFERÊNCIAS

ABNT/CB-043 - CORROSÃO. Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada - Método de ensaio, 2015.

ANDREATTA, F. et al. SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 18, p. 7668–7685, 2007.

ASM Metals Handbook. 9. ed. Ohio: ASM International, 1987. v. 13

ASSOCIAÇÃO DE GALVANIZADORES POR IMERSÃO A QUENTE DA AFRICA DO SUL. Proteção do aço por processo de galvanização por imersão a quente e sistemas de revestimento duplex. 6. ed. Africa do Sul: Associação de Galvanizadores por imersão a quente da África do Sul, 2009.

Basics of electrochemical impedance spectroscopy - Application note AC-1. Disponível em: <https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/app_note_ac-1.pdf?dmc=1>. Acesso em: 2 ago. 2020.

BASTOS, L. L. Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado. Dissertação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

BEZERRA, B. F. A. Combinação dos tratamentos à base de tanino e TEOS na passivação do aço galvanizado. Dissertação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

BOSSU, C. M. et al. Flow injection system for hydrolysable tannin determination. *Microchemical Journal*, v. 84, n. 1, p. 88-88–92, jan. 2006.

CARDOSO, H. R. P. Obtenção de revestimento de conversão hidrofóbico à base de zircônio e ácido carboxílico sobre aço galvanizado. Tese—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

CARDOZO, J. C. Utilização da Ipomoea pes-caprae (L.) Br. Convolvulaceae em sistema microemulsionado na inibição à corrosão do aço carbono. Dissertação—Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

CEREZO, J. et al. Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. *Surface and Coatings Technology*, v. 236, p. 284–289, 2013.

COSTA, J. S. Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônio e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição. Dissertação—[s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

FRELIN, F. J.; KELLY, L.; GROVE, W. COATING SOLUTION FOR METAL SURFACES Pensilvânia, jul. 1980.

G01 COMMITTEE. Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. [s.l.] ASTM International, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?B117-09>>. Acesso em: 5 jun. 2020.

GalvInfoNote_3_1.pdf. , [s.d.]. Disponível em: <http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/GalvInfoNotes/GalvInfoNote_3_1.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2020

GARCIA, B. P. Associação de taninos e silano na passivação de aço galvanizado. Dissertação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

GENTIL, V. Corrosão. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

HAMDY, A. S.; FARAHAT, M. Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, n. 16–17, p. 2834–2840, 2010.

ICZ. Instituto de Metais Não Ferrosos - Processos de Revestimento e Tratamentos de Superfície - GalvInfoNote_2_6 - Rev. 1.3 ago 2011. . Acesso em: 31 jul. 2020.

ICZ. Instituto de Metais Não Ferrosos - Processos de Revestimento e Tratamentos de Superfície - O papel do alumínio na galvanização contínua por imersão a quente - GalvInfoNote_2_4 - Revisão 1.1 mar2009. Disponível em: <http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/GalvInfoNotes/GalvInfoNote_2_4.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2020.

ICZ. Instituto de Metais Não Ferrosos - Processos de Revestimento e Tratamentos de Superfície - Galvanização por imersão a quente por processo contínuo versus galvanização geral (Batelada) - GalvInfoNote_2_3 - Rev. 1.0 jan 2010. . Acesso em: 31 jul. 2020.

JORGE, F. C. et al. Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos: Uma Revisão. *Silva Lusitana*, v. 9, n. 2, p. 225–236, dez. 2001.

LUCENA, M. DE P. P. DE. Estudo e otimização dos parâmetros do processo de conversão de revestimentos à base de Zr e Ti sobre aço galvanizado. Dissertação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

LUNDER, O. et al. Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. *Surface and Coatings Technology*, v. 184, n. 2–3, p. 278–290, 2004.

MAGGI, V. S. Emprego de taninos na passivação de aço galvanizado em aplicações sem pinturas. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

MAINIER, F. B. et al. Quality analysis of galvanized pipes applied to natural gas installations in civil construction. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 24, n. 2, 2019.

MARCOLINO, J. B. Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço ao carbono em presença de CO₂ a alta pressão. Tese—Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2015.

MARTINEZ, S.; STERN, I. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*, v. 199, n. 1–4, p. 83–89, out. 2002.

MCCAFFERTY, E. Introduction to Corrosion Science - Chapter 7 Kinetics of corrosion. New York, NY: Springer New York, 2010.

MOHAMMADLOO, H. E. et al. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 19–20, p. 4132–4139, 2012.

- MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. Arizona: John Wiley & Sons, Inc., 2001a.
- MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments - Chapter 3 - Experiments with a single factor: The analysis of variance. Arizona: John Wiley & Sons, Inc., 2001b.
- MOORE, R.; DUNHAM, B. ZirconizationTM: The future of coating pretreatment processes: Alternative, phosphate-free, eco-friendly pretreatment procedure addresses energy and chemical consumption while improving product quality. *Metal Finishing*, v. 106, n. 7–8, p. 46–55, 2008.
- NASCIMENTO, R. F. DO et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014.
- PARK, H.; SZPUNAR, J. A. The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. *Corrosion Science*, v. 40, n. 4–5, p. 525–545, 1998.
- PERES, R. S. Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. Dissertação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- PUOMI, P. et al. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 115, n. 1, p. 79–86, 1999.
- QUEIROZ, C. R. A. DOS A.; MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO. Characterization of aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*) wood tannins. *Revista Árvore*, v. 26, n. 4, p. 493–497, ago. 2002.
- RAHIM, A. A. et al. Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. *Corrosion Science*, v. 49, n. 2, p. 402–417, fev. 2007.
- RAHIM, A. A. et al. Mangrove tannins: an eco-friendly rust converter. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 46, n. 4, p. 425–431, jun. 2011.
- RIBEIRO, J. L. D.; CARLA SCHWENGBER TEN CATEN. Série Monográfica Qualidade. p. 169, [s.d.].
- ROBERGE, P. R. Handbook of corrosion engineering. New York: McGraw-Hill, 2000a.
- ROBERGE, P. R. Handbook of corrosion engineering - Chapter 7. Acceleration and Amplification of Corrosion Damage. New York: McGraw-Hill, 2000b.
- SALDANHA, J. L. B. Otimização das variáveis do processo de conversão de revestimento nanocerâmico à base de titânio sobre aço galvanizado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GIBELLO-PÉREZ, P. Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 3, p. 1241–1247, abr. 2011.
- SANTOS, F. R. DOS. Estudo comparativo da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco obtidos em banho de cloreto com aditivos e em banho de sulfato/cloretos sem aditivos. Dissertação—São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2016.
- SCHMIDT, D. M. Obtenção e avaliação de revestimentos de silano e tanino para a substituição da cromatização em aços galvanizados. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

STROMBERG, C. et al. Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 3, p. 804-804–815, jan. 2006.

TRINDADE, C. DE M. DA. Uso de processos de separação por membranas no tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorzircônico. Tese—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

TRINDADE, R. S. et al. Revestimento a base tanino para substituição de cromatização em aço galvanizado. Revestimento a base tanino para substituição de cromatização em aço galvanizado. *Anais...* In: 4º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE. Bento Gonçalves: 2014. Acesso em: 10 ago. 2020

TSAI, Y.-T. et al. The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. *Thin Solid Films*, v. 518, n. 24, p. 7541–7544, 2010.

VERDIER, S. et al. Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, v. 37, n. 5, p. 509–516, 2005.

VINUTHA, M. R.; VENKATESHA, T. V. Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media: Portugaliae *Electrochimica Acta*, v. 34, n. 3, p. 157–184, 2016.

VITAL, B. R. et al. Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. *Revista Árvore*, v. 28, n. 4, p. 571–582, 2004.

WANG, S.; LIU, C.; SHAN, F. Corrosion behavior of a zirconium-titanium based phosphonic acid conversion coating on AA6061 aluminium alloy. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, v. 21, n. 4, p. 269–274, ago. 2008.

WELLER, M. et al. *Química Inorgânica*. [s.l.] Bookman Editora, [s.d.].

WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão - Capítulo 6 Técnicas de impedância eletroquímica*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003a.

WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão - Capítulo 4 - Potencial de corrosão e curvas de polarização*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003b.

ZARO, G. Influência dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado. Dissertação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

ZHU, L.; YANG, F.; DING, N. Corrosion resistance of the electro-galvanized steel treated in a titanium conversion solution. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 18, p. 7829–7834, jun. 2007.

ZOPPAS, J. Contribuição ao estudo da influência do cianeto em soluções alcalinas para eletrodeposição de zinco. Dissertação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1982.