



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



---

ENG02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Influência da ativação superficial e envelhecimento dos revestimentos de nanocerâmico com posterior tanino e de cromo em substratos de zinco

Raquel Dei Agnoli

Matrícula: 00161095

Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Co-orientadora: Josiane Soares Costa

Porto Alegre, Junho de 2014.

# Influência da ativação superficial e envelhecimento dos revestimentos de nanocerâmico com posterior tanino e de cromo em substratos de zinco

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à banca do Curso de Engenharia de Materiais da UFRGS 2014/1, para obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Co-orientadora: Josiane Soares Costa

Porto Alegre, Junho de 2014.

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer à minha orientadora Professora Jane Zoppas Ferreira e minha co-orientadora e amiga Josiane Soares Costa pelo incentivo, apoio e disponibilidade.

Agradeço à toda equipe do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), em especial a minha amiga Aline por toda ajuda.

Quero agradecer ao meu pai Lori e minha mãe Janete, por todo suporte, pela confiança depositada em mim e pelos conselhos e puxões de orelha.

Agradeço também ao meu noivo Pedro, pelo carinho, paciência e companheirismo.

Por fim, agradeço às minhas amigas da materiais por estarem sempre presente.

## RESUMO

Com o aumento das preocupações ambientais, indústrias como as de tratamentos superficiais vem buscando alternativas para seus produtos, visando uma diminuição ou eliminação do seu impacto. Revestimentos protetores de conversão a base de fosfatos e cromo hexavalente são os mais utilizados pois além de conferirem excelente proteção contra a corrosão, são facilmente operados e são processos de baixo custo. No entanto, o fósforo é apontado como principal causa da eutrofização da água e o cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno. Uma alternativa que vem sendo estudada e até mesmo utilizada em escala industrial é o revestimento nanocerâmico, que, além de ser proveniente de uma solução ecologicamente correta, não é necessária a troca do banho, somente sua reposição, diminuindo assim a quantidade de efluentes gerados. Já foi provado que uma combinação de revestimentos nanocerâmicos e revestimentos taninos, além de resultar em um revestimento colorido em aço zincado, conferem uma resistência à corrosão maior do que quando utilizados separadamente. Este trabalho foi dividido em duas partes, a primeira foi a averiguação dos comportamentos de três substratos, aço zincado em meio ácido, aço zincado em meio alcalino e aço galvanizado quando ativados em ácido e revestidos com nanocerâmico e posterior tanino, já que o revestimento utilizado mostrou-se efetivo para amostras de aço zincado não ativadas previamente. Na segunda parte, o estudo foi focado no envelhecimento do revestimento, tendo em vista que com o tempo este pode perder ou melhorar suas propriedades. Os desempenhos nas duas etapas foram comparadas com os desempenhos de amostras revestidas com cromatização trivalente e cromatização hexavalente. Foram realizados ensaios de impedância eletroquímica, ensaios em câmara úmida e imagens de MEV/EDS. Os resultados obtidos mostram que revestimentos de nanocerâmico e posterior tanino aplicados em aço galvanizado são efetivos, quando comparado com revestimentos de cromatização trivalente. Este mesmo revestimento em amostras de aço zincado tanto em meio ácido quanto em meio alcalino sem previa ativação mostraram-se mais efetivos do que em amostras ativadas. Para o envelhecimento constatou-se que os revestimentos nanocerâmico com posterior tanino e de cromatização trivalente tem suas propriedades melhoradas, no entanto para a cromatização hexavalente o envelhecimento acarreta em redução das propriedades do revestimento.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 REVESTIMENTOS DE ZINCO .....</b>	<b>17</b>
3.2.1 AÇO GALVANIZADO .....	17
<b>3.3 AÇO ZINCADO POR ELETRODEPOSIÇÃO .....</b>	<b>18</b>
3.3.1 ZINCAGEM EM MEIO ALCALINO.....	19
3.3.2 ZINCAGEM EM MEIO ÁCIDO .....	20
<b>3.4 FOSFATIZAÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>3.5 CROMATIZAÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>3.6 REVESTIMENTOS NANOCERÂMICOS.....</b>	<b>21</b>
3.6.1 PROCESSOS DE APLICAÇÃO .....	21
3.6.2 MECANISMO DE FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO POR CONVERSÃO.....	23
3.7 TANINO .....	23
3.7.1 MOLÉCULA DE TANINO .....	24
3.7.2 TANINO COMO REVESTIMENTO PROTETOR.....	24
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
<b>4.1 MATERIAIS .....</b>	<b>25</b>
<b>4.2 MÉTODO DE CONFECCÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>25</b>
4.2.1 AÇO CARBONO .....	25
4.2.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NANOCERÂMICO .....	27
4.2.4 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TANINO .....	27
4.2.5 APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO .....	27
4.2.6 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS .....	28
<b>4.3 MÉTODOS DE ANÁLISE.....</b>	<b>29</b>
4.3.1 ENSAIO ELETROQUÍMICO.....	29
4.3.2 ENSAIO ACELERADO DE CORROSÃO- CÂMADA ÚMIDA.....	30
4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	30
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>31</b>
<b>5.1 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS REVESTIMENTOS.....</b>	<b>31</b>
5.1.1 AÇO GALVANIZADO .....	31
5.1.2 AÇO ZINCADO .....	41
5.1.2.1 AÇO ZINCADO EM MEIO ÁCIDO.....	41

<b>5.2 ENVELHECIMENTO DO REVESTIMENTO</b> .....	<b>63</b>
5.2.1 ENVELHECIMENTO DOS REVESTIMENTOS NO AÇO GALVANIZADO .....	63
5.2.2 ENVELHECIMENTO DOS REVESTIMENTOS EM AÇO ZINCADO EM MEIO ÁCIDO .....	67
5.2.3 ENVELHECIMENTO DOS REVESTIMENTOS EM AÇO ZINCADO EM MEIO ALCALINO....	71
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>76</b>
<b>7 BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>77</b>

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2: Nomenclatura das amostras. ....	28
Tabela 3: Nomenclatura das amostras utilizadas para comparação. ....	29
Tabela 4: Avaliação do desempenho das amostras de aço galvanizado sem revestimento (GB) e revestidas com cromatização trivalente (GT), cromatização hexavalente (GH) e nanocerâmico e posterior tanino (GNT) no ensaio de câmara úmida durante 552 horas. Legenda B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total). ....	39
Tabela 5: Avaliação do desempenho das amostras de aço zincado em meio ácido sem revestimento (ZAcB) e revestidas com cromatização trivalente (ZAcT), cromatização hexavalente (ZAcH) e nanocerâmico e posterior tanino (ZAcNT) no ensaio de câmara úmida durante 552 horas. Legenda B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total). ....	49
Tabela 6: Avaliação do desempenho das amostras de aço zincado em meio alcalino sem revestimento (ZAlB) e revestidas com cromatização trivalente (ZAlT), cromatização hexavalente (ZAlH) e nanocerâmico e posterior tanino (ZAlNT) no ensaio de câmara úmida durante 552 horas. Legenda B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total). ....	60

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Proteção galvânica do aço proporcionada por um revestimento de zinco (Jr., 2008).....	17
Figura 2: Camadas de liga zinco-ferro e zinco puro formadas no substrato. ....	18
Figura 3: Esquema de uma célula eletrolítica.....	18
Figura 4: Mecanismo de formação da camada nanocerâmica. ....	23
Figura 5: Fórmula molecular de um tanino proveniente da acácia negra.....	24
Figura 6: Cuba eletrolítica utilizada para a zincagem do aço carbono. ....	26
Figura 7: Esquema do processo de zincagem realizado nas amostras.....	26
Figura 8: Potenciostato e célula eletroquímica. ....	29
Figura 9: Curvas de EIE do aço galvanizado, amostras branco e revestida com nanocerâmico e posterior tanino, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	32
Figura 10: Curvas de EIE do aço galvanizado, amostras branco e revestida com nanocerâmico e posterior tanino, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	33
Figura 11: Imagens de microscopia ótica para as amostras de aço galvanizado (a) sem revestimento e (b) revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	34
Figura 12: Curvas de EIE do aço galvanizado, amostras revestidas com cromo trivalente, cromo hexavalente e nanocerâmico e posterior tanino, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	35
Figura 13: Zoom das curvas de EIE do aço galvanizado, amostras revestidas com cromo trivalente e nanocerâmico e posterior tanino, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	36
Figura 14: Curvas de EIE do aço galvanizado, amostras revestidas com cromo trivalente, cromo hexavalente e nanocerâmico e tanino, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	36
Figura 15: Zoom das curvas de EIE do aço galvanizado, amostras revestidas com cromo trivalente e nanocerâmico e posterior tanino, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	37

Figura 16: Imagens de microscopia ótica para as amostras de aço galvanizado revestidas com (a) cromatização trivalente e (b) cromatização hexavalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	38
Figura 17: Imagens da amostra branco de aço galvanizado após 24 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.....	39
Figura 18: Imagens das amostras revestidas com cromatização trivalente (GT) e cromatização hexavalente (GH) após 24horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.....	40
Figura 19: Imagens da amostra revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 24 horas, 192 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida. ....	40
Figura 20: Curvas de EIE do aço zincado em meio ácido, amostras branco ativadas e não ativadas e revestidas com nanocerâmico e tanino ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	42
Figura 21: Curvas de EIE do aço zincado em meio ácido, amostras branco e revestidas com nanocerâmico e posterior tanino ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	43
Figura 22: Zoom das curvas de EIE do aço zincado em meio ácido, amostras branco e revestidas com nanocerâmico e posterior tanino ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	43
Figura 23: Imagens de microscopia ótica para as amostras de aço zincado em meio ácido (a) e (b) sem revestimento e (c) e (d) revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.....	44
Figura 24: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com cromo hexavalente ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	45
Figura 25: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com cromo hexavalente ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	46

Figura 26: Imagens de microscopia ótica para a amostra de aço zincado em meio ácido revestido com cromatização hexavalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. .....	47
Figura 27: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com cromo trivalente ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. .....	47
Figura 28: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com cromo trivalente ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. .....	48
Figura 29: Imagens de microscopia ótica para a amostra de aço zincado em meio ácido revestida com cromatização trivalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. .	49
Figura 30: Imagens da amostra branco do aço zincado em meio ácido após 24 horas, 72 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida. ....	50
Figura 31: Imagens da amostra de aço zincado em meio ácido e revestida com cromatização trivalente após 24 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida...	50
Figura 32: Imagens das amostras de aço zincado em meio ácido e revestida com cromatização hexavalente após 24 horas, 144 horas, 386 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.....	51
Figura 33: Imagens da amostra de aço zincado em meio ácido e revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 24 horas, 144 horas, 216 horas, 240 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.....	51
Figura 34: Curvas de EIE do aço zincado em meio alcalino, amostras branco ativadas e não ativadas e revestidas com nanocerâmico e tanino ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	52
Figura 35: Zoom das curvas de EIE do aço zincado em meio alcalino sem revestimento, ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.....	53
Figura 36: Curvas de EIE do aço zincado em meio alcalino, amostras branco ativadas e não ativadas e revestidas com nanocerâmico e tanino ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

Figura 37: Zoom das curvas de EIE do aço zincado em meio alcalino sem revestimento, ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.....	54
Figura 38: Imagens de microscopia ótica para as amostras de aço zincado em meio alcalino (a e b) sem revestimento e (c e d) com revestimento nanocerâmico e posterior tanino após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	55
Figura 39: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com cromo hexavalente, ativada e não ativada, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	56
Figura 40: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com cromatização hexavalente, ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	57
Figura 41: Imagens de microscopia ótica para a amostra de aço zincado em meio alcalino revestida com cromatização hexavalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	58
Figura 42: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com cromatização trivalente, ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	58
Figura 43: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com cromatização trivalente, ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....	59
Figura 44: Imagens de microscopia ótica para a amostra de aço zincado em meio alcalino revestida com cromatização trivalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. .	60
Figura 45: Imagens da amostra branco do aço zincado em meio álcálico após 24 horas, 144 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida. ....	61
Figura 46: Imagens da amostra de aço zincado em meio álcálico revestida com cromatização trivalente após 24 horas, 168 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.....	61

- Figura 47: Imagens da amostra de aço zincado em meio alcalino revestida com cromatização hexavalente após 24 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida. ....62
- Figura 48: Imagens da amostra de aço zincado em meio alcalino revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 24 horas, 72 horas, 168 horas, 408 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.....62
- Figura 49: Curvas de EIE de uma amostra de aço galvanizado revestido com nanocerâmico e posterior tanino após 6 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....64
- Figura 50: Curvas de EIE de uma amostra de aço galvanizado revestido cromatização trivalente após 19 dias e 26 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....65
- Figura 51: Curvas de EIE de uma amostra de aço galvanizado revestido com cromatização hexavalente após 26 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.....66
- Figura 52: Curvas de EIE para as amostras de aço galvanizado revestidas com nanocerâmico e posterior tanino, cromatização trivalente e cromatização hexavalente, após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....67
- Figura 53: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio ácido revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 6 dias e 19 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....68
- Figura 54: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio ácido revestida com cromatização trivalente após 19 dias e 26 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.....69
- Figura 55: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio ácido revestida com cromatização hexavalente após 19 dias e 26 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.....70



- Figura 56: Curvas de EIE para as amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com nanocerâmico e posterior tanino, cromatização trivalente e cromatização hexavalente, após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....71
- Figura 57: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio alcalino revestido com nanocerâmico e posterior tanino após 6 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....72
- Figura 58: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio alcalino revestido com cromatização trivalente após 26 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.....73
- Figura 59: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio alcalino revestido com cromatização hexavalente após 26 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.....74
- Figura 60: Curvas de EIE para as amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com nanocerâmico e posterior tanino, cromatização trivalente e cromatização hexavalente, após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. ....75

## 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da tecnologia, atualmente são conhecidos diversos materiais divididos entre: polímeros, cerâmicos, metais e compósitos. Há diversos estudos focados no desenvolvimento de materiais, assim como no aprimoramento de características para aumentar a eficiência dos mesmos. Além da performance dos materiais, há uma crescente preocupação com os efeitos destes no meio ambiente (Gabbardo, 2011).

Com diferentes graus de intensidade, a maioria dos materiais apresenta algum tipo de interação com os diferentes meios a que são expostos. Essas interações podem comprometer as propriedades dos materiais como ductilidade, resistência e aparência (Jr., 2008).

Materiais metálicos apresentam excelentes combinações de propriedades como alta resiliência e alta tenacidade, sendo utilizados nas indústrias civil, automotiva, naval, petroquímica, etc. A corrosão decorrente da natureza instável destes materiais, afeta negativamente suas propriedades e limita o tempo de uso das peças e equipamentos. Um estudo feito pela *The World Corrosion Organization* mostra que o custo direto da corrosão (reparos, manutenção e reposição de peças e equipamentos) está entre 1,3 e 1,4 trilhões de dólares por ano, sendo que esta estimativa não inclui problemas ambientais, desperdício de recursos ou doenças cujas causas estão relacionadas com a corrosão. No entanto, existem métodos para prevenir e controlar este fenômeno que podem reduzir ou eliminar seu impacto na sociedade, economia e meio ambiente. Com o controle da corrosão entre 20% e 25% deste custo direto pode ser reduzido (Gabbardo, 2011) (Jacobson) (Hays).

Com o intuito de melhorar a proteção à corrosão, e aumentar a adesão da próxima camada (tintas), são feitos pré-tratamentos de conversão na superfície dos metais. A fosfatização é um dos tratamentos que vem sendo amplamente utilizado em indústrias como a automotiva e a agrícola. Além da elevada resistência a corrosão em substratos como o aço, esta providencia melhoras na lubrificação superficial, excelente adesão de tintas e o custo para a aplicação é atrativo. No entanto, este processo apresenta pontos negativos como por exemplo os íons fosfato, que são apontados como os responsáveis pela eutrofização da água e a temperatura de operação que varia entre 30°C e 50°C (Mohammadloo H. E., 2014) (Mohammadloo H. E., 2012). A cromatização é outro revestimento utilizado industrialmente para proteger metais contra a corrosão ou selar outros tratamentos como a fosfatização. Por suas elevadas proteções anticorrosivas e alta adesão a tintas, a cromatização tornou-se muito popular nas últimas décadas. Entretanto, essas soluções são compostas por cromo hexavalente (íons  $\text{Cr}^{6+}$ ) que é considerado tóxico e cancerígeno, fazendo a busca por uma alternativa essencial

(Ramezanzadeh, 2011) (Banczek, 2010).

Visando a substituição da fosfatização e cromatização, diversas tecnologias vem sendo desenvolvidas. Uma delas é o tratamento de superfícies utilizando a nanotecnologia, que já vem sendo utilizado em escala industrial. Revestimentos nanocerâmicos possuem boa resistência a corrosão, erosão e ao desgaste, além de serem compatíveis com revestimentos poliméricos como tintas. Pontos positivos a serem destacados são: menos consumo de energia por trabalhar a temperatura ambiente e ausência de metais pesados e componentes orgânicos, mostrando um menor impacto ambiental que a fosfatização (Costa, 2014) (Zaro, 2010).

Neste trabalho é avaliado o comportamento de uma formulação de nanocerâmico a base de zircônio com posterior aplicação de tanino em três substratos: aço zincado por eletrodeposição em meio alcalino e em meio ácido e aço galvanizado. Os resultados foram comparados com revestimentos obtidos por cromatização trivalente e hexavalente comerciais. A avaliação dos revestimentos foi feita por impedância eletroquímica, ensaios em câmara úmida e microscópio ótico.

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a preparação de três substratos (aço zincado por eletrodeposição em meio alcalino e em meio ácido e aço galvanizado) por meio de ativação com ácido, antes da aplicação de revestimentos protetores.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Avaliar o efeito da ativação sobre superfícies de zinco, realizada antes da aplicação dos revestimentos protetores.
- Avaliar o comportamento do aço galvanizado revestido com uma formulação que mostrou-se eficaz para aço zincado por eletrodeposição.
- Avaliar o envelhecimento dos revestimentos em diferentes substratos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 REVESTIMENTOS DE ZINCO

Revestimentos de zinco são amplamente utilizados como proteção anticorrosiva de materiais ferrosos como ferro fundido e aço comum. A camada formada na superfície do substrato protege este contra corrosão de duas formas: proteção por barreira, por separar o substrato do meio onde este se encontra, e proteção galvânica ou catódica, caso haja qualquer dano a camada protetora, o zinco atuará como ânodo de sacrifício, ou seja, forma-se um par galvânico, e qualquer corrosão no revestimento de zinco irá ocorrer lentamente pois as razões entre as áreas entre do ânodo e do cátodo será muito grande (Figura 1) (F. Delaunois, 2014) (Jr., 2008).

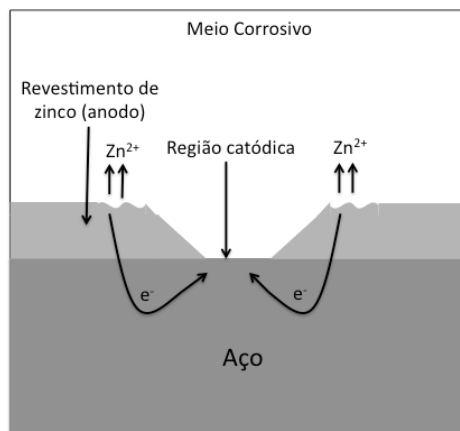


Figura 1: Proteção galvânica do aço proporcionada por um revestimento de zinco (Jr., 2008).

O zinco, entretanto, tem alta reatividade com ambientes corrosivos. Em ambientes não poluidores, onde o material estará em contato com  $CO_2$  do ar, um óxido com características protetivas será formado e a proteção do zinco será efetiva. Porém, em ambientes muito ácidos ou muito alcalinos, ou ainda na presença de cloretos, a eficiência da proteção é comprometida. Para aumentar a vida útil do revestimento de zinco um revestimento extra é requerido. Usualmente, fosfatização e cromatização são os revestimentos empregados.

#### 3.2.1 AÇO GALVANIZADO

O aço galvanizado é obtido pela imersão do material metálico em um banho de metal fundido, sendo esse processo chamado de galvanização ou zincagem por imersão à quente ( $440^\circ C$  a  $480^\circ C$ ). Ao ser imerso, o aço aquece até a temperatura do banho, uma camada aderente de liga zinco ferro e outra de zinco puro são então formadas na superfície da peça (Figura 2). A espessura dessas camadas, que geralmente varia entre  $20\mu m$  e  $85\mu m$  é dependente de dois fatores: temperatura do banho (quanto mais alta a temperatura, mais rápida a formação da camada) e do tempo de imersão (maiores tempos resultam em camadas

mais espessas). A galvanização confere boa resistência à corrosão e representa mais da metade do consumo mundial de zinco. Algumas das aplicações destes materiais são: torres de transmissão, condutos para ar condicionado, chapas para coberturas de silos, arames e eletrodutos (Gentil, 2007) (F. Delaunoy, 2014).

Em função do processo de obtenção, a superfície do galvanizado não é homogênea, podendo aflorar na superfície do revestimento o ferro das ligas intermetálicas. Essa heterogeneidade pode influenciar no tratamento superficial posterior, deixando-o irregular.



Figura 2: Camadas de liga zinco-ferro e zinco puro formadas no substrato.

### 3.3 AÇO ZINCADO POR ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é um dos processos industriais mais comuns para a produção de revestimentos de zinco (Xia, 2009). O processo consiste em colocar como cátodo o material a ser revestido em uma cuba eletrolítica, onde o eletrólito aquoso contém sais do metal a ser depositado e ânodos (geralmente de zinco), como mostrado na Figura 3. Com a aplicação de corrente elétrica no sistema, há migração dos íons para os eletrodos, e as reações eletroquímicas acontecem.

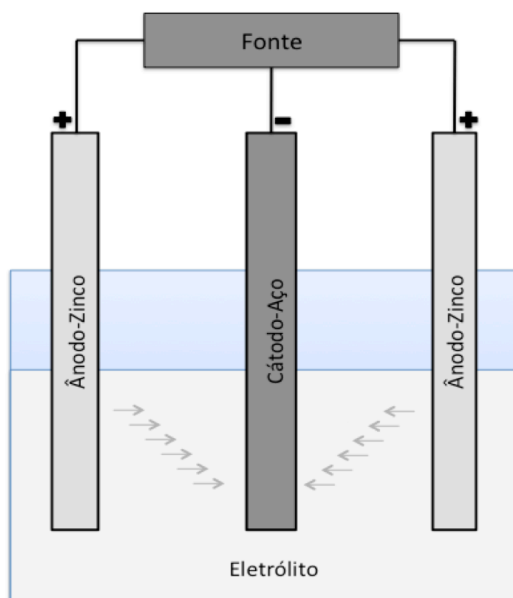


Figura 3: Esquema de uma célula eletrolítica.

A espessura da camada formada e suas propriedades são dependentes de uma série de fatores, como: a densidade da corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivos (como abrillantadores) e natureza do metal base (cátodo) (Gentil, 2007).

Existem dois tipos de zincagem, uma com utilização de eletrólitos ácidos e outra com utilização de eletrólitos alcalinos. A escolha do banho baseia-se em fatores como taxa de deposição, custo de operação e poder de penetração dos banhos. Em banhos ácidos, há uma elevada taxa de deposição aliada ao baixo custo, sendo comumente utilizada para revestimento de fios e tiras. No caso da zincagem em meio alcalino, o custo mais elevado é compensado pelo seu maior poder de penetração, podendo então, ser empregada satisfatoriamente em objetos de forma irregular (Zoppas, 1982).

### **3.3.1 ZINCAGEM EM MEIO ALCALINO**

O processo de zincagem alcalina pode ser realizado em dois tipos de banho. Um contendo cianeto, e outro livre deste composto.

#### **3.3.1.1 ZINCAGEM EM BANHO ALCALINO CIANÍDRICO**

Apesar da toxicidade do cianeto, estes banhos ainda são utilizados com intuito decorativo ou protetivo. Os principais fatores para a insistência da utilização destes banhos são: soluções não agressivas ao aço comum, as instalações são simples, facilmente operadas, deposição rápida com boas penetração e uniformidade (mesmo em camadas espessas) e baixo custo.

As desvantagens desta técnica, além da toxicidade, são: velocidade de deposição baixa com elevado consumo de energia, evolução de gases tóxicos e elevado custo de tratamento de efluentes (Martins, 2009).

#### **3.3.1.2 ZINCAGEM EM BANHO ALCALINO LIVRE DE CIANETO**

Desenvolvida pela necessidade de uma alternativa ao banho alcalino cianídrico, a zincagem alcalina livre de cianeto tem como vantagens excelente poder de penetração e uniformidade da camada formada, o tratamento de efluentes é mais simples e mais barato, equipamentos facilmente operáveis.

As desvantagens deste processo são: baixa tolerância a impurezas metálicas, sensível a variações de operação podendo ser observado o aparecimento de bolhas e falta de brilho caso a densidade de corrente for baixa e a camada formada apresenta uma menor ductilidade (Martins, 2009).

### 3.3.2 ZINCAGEM EM MEIO ÁCIDO

A zincagem em meio ácido era utilizada somente em produtos siderúrgicos devido ao seu baixo poder penetrante e conseqüente dificuldade de se obter depósitos brilhantes a partir destes banhos. No entanto, quando começou-se a questionar a agressão ambiental causada por banhos alcalinos contendo cianeto, esta foi o principal alvo de pesquisas que buscavam alternativas. Atualmente, os banhos a base de cloreto são amplamente utilizados, apresentando alta taxa de recobrimento e baixo custo operacional.

Como principais vantagens esta zincagem apresenta: elevada eficiência catódica, resultando em uma maior velocidade de deposição, poder de nivelamento e fácil tratamento de efluentes devido a ausência de elementos tóxicos.

Como desvantagens, pode-se citar: equipamentos mais caros, pela necessidade de refrigeração, e necessidade de revestimentos protetores que evitem o ataque das instalações devido a natureza corrosiva dos banhos, uniformidade incompleta em áreas de baixa densidade de corrente e aparecimento de corrosão branca em rachaduras ou locais soldados pela retenção de íons cloreto (Martins, 2009).

### 3.4 FOSFATIZAÇÃO

A fosfatização é um tratamento de conversão, onde o revestimento é formado por precipitação sobre a superfície do substrato, a partir de uma solução contendo fosfatos. Esta técnica é altamente difundida industrialmente, podendo ser aplicada em diversos substratos como aço, zinco e alumínio. A camada formada é porosa, apresentando pequenos cristais de fosfato fortemente aderidos ao substrato. Esta camada, por si só, não apresenta uma grande resistência a corrosão, entretanto, este revestimento confere excelente adesão à óleos, ceras e tintas e quando combinado com estes, a proteção contra à corrosão mostra-se extremamente eficiente (Gentil, 2007) (Roberge, 1999). Além disso, a fosfatização aumenta as propriedades lubrificantes da superfície do material revestido.

O principal fator que influencia a eficácia do revestimento é a limpeza da superfície. A presença de óleos, óxidos, ou qualquer outra impureza no substrato, prejudica a adesão da camada protetora, comprometendo assim a sua continuidade e, por conseqüência, sua proteção.

Apesar das excelentes características, a fosfatização apresenta uma série de pontos negativos. Fosfatos, juntamente com nitratos, são os causadores da eutrofização da água, que consiste no aumento de minerais e, por conseqüência, a proliferação de algas na superfície, impedindo a entrada de luminosidade nas camadas mais profundas. Sem luz, não há fotossíntese, e, conseqüentemente, não há demanda de oxigênio suficiente para os organismos que ali vivem (Mohammadloo H. E., 2012) (Fonseca).

Outros problemas provenientes da fosfatização são: a necessidade de uma etapa pós-fosfatização, a fim de selar os poros da camada e a necessidade de fornecimento de energia durante o processo, já que este ocorre entre 30°C e 90°C (Mohammadloo H. E., 2012).



### 3.5 CROMATIZAÇÃO

A cromatização é um revestimento protetor utilizado sobre metais como zinco e alumínio, pois confere resistência à corrosão e aderência de tintas, ou sobre camadas de óxido ou fosfato para selar os poros, rachaduras ou defeitos da camada (Banczek, 2010). No entanto, sabe-se que o cromo hexavalente (íons  $\text{Cr}^{6+}$ ), presente nas soluções tradicionais de cromatização, é tóxico, cancerígeno, causa úlcera e danifica os rins (Nandi, 2012).

A pressão por uma alternativa ao cromo hexavalente fez com que o cromo trivalente (íons  $\text{Cr}^{3+}$ ) fosse introduzido ao mercado. Além de suas propriedades anticorrosivas, sua baixa toxicidade e característica não cancerígenas fizeram dele uma opção “verde” (Ramezanzadeh, 2011) (Li, 2013). No entanto, o cromo trivalente pode oxidar em certas condições e traços de cromo hexavalente são facilmente detectados nas camadas, fazendo com que seu uso fosse igualmente questionado (Banczek, 2010).

### 3.6 REVESTIMENTOS NANOCERÂMICOS

Revestimentos nanocerâmicos vem ganhando espaço em indústrias como a automotiva e a linha branca, por aumentar a resistência à corrosão, erosão e ao desgaste e conferir isolamento térmico aos substratos. Essa nova geração de revestimentos de conversão é baseado na combinação de uma nanoestrutura cerâmica de óxido metálico com metais como zircônico e/ou titânio, e, devido a ausência de metais pesados, como o cromo, fósforo e por não causar danos ambientais, têm sido considerados um potencial substituto para processos como a fosfatização (Cerezo, 2013) (Bossardi, 2007) (Mohammadloo H. E., 2012).

Dentre as vantagens do revestimento nanocerâmico, podemos citar: (Bossardi, 2007)

- Isenção de metais considerados tóxicos, o que significa redução de custo de tratamento de efluentes.
- O processo ocorre em temperatura ambiente, o que reduz o custo de operação.
- O tempo de imersão é menor, o que aumenta a eficiência do processo.

#### 3.6.1 PROCESSOS DE APLICAÇÃO

A aplicação de revestimentos nanocerâmicos pode ocorrer: pelo método de sol-gel, por imersão em uma solução de ácido hexafluorzircônio ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ) ou aplicação desta solução por spray. No caso da utilização dos banhos de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , a forma de zircônio mais comumente encontrada absorvida na superfície do substrato é  $\text{ZrO}_2$ . (Saikat Adhikaria, 2011).

##### 3.6.1.1 SOL-GEL

O sol-gel é uma técnica versátil para obtenção de revestimentos nanocerâmicos, apresentando boa reprodutibilidade de performance das camadas protetoras, mesmo com a detecção de problemas em peças de formato complexo e elevada espessura dos filmes depositados (G. Gusmano, 2007).

A obtenção dos revestimentos nanocerâmicos é obtida seguindo os seguintes passos:

- 1) Desengraxe das peças.
- 2) Imersão das peças em uma solução que contenha precursores organo-metálicos ou sais de metais solúveis. Como alternativa o filme pode ser obtido por hidrólise e condensação de um organo-metálico, geralmente um alcóxido hidrolizável contendo um metal de transição (Costa, 2014).
- 3) Secagem das peças em estufa, permitindo assim a cura do revestimento.

### **3.6.1.2 IMERSÃO OU SPRAY DE SOLUÇÃO DE ÁCIDO HEXAFLUORZIRCÔNIO**

Estes processos seguem os seguintes passos:

- 1) Limpeza das peças: realizada em desengraxante alcalino para remoção de óleos e qualquer outras impurezas que possam estar presentes na superfície do material.
- 2) Lavagem: deve garantir a remoção de resquícios de impurezas e do banho de desengraxante da superfície da peça.
- 3) Aplicação do revestimento: as peças são mergulhadas no banho, onde permanece pelo tempo indicado pelo fornecedor, ou a solução é aplicada na forma de spray.
- 4) Lavagem em água deionizada.
- 5) Secagem.

### **3.6.1.3 FATORES QUE INFLUÊNCIAM O PROCESSO DE APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO**

Entre os fatores que afetam a aplicação e conseqüentemente a performance dos revestimentos nanocerâmicos estão: o pH da solução, a concentração de fluoreto e o tempo de imersão.

Em relação ao pH da solução, Verdier mostrou que o incremento do pH do banho de  $H_2ZrF_6$ , via adição de KOH na solução, faz com que seja observada uma maior precipitação de complexos de zircônio no substrato, havendo formação de um filme mais passivo ou mais espesso (S. Verdier, 2006). Entretanto, uma elevação mais importante do pH faz com que os hidróxidos e óxidos de zircônio precipitem na solução diminuindo a quantidade de Zr livre para formar o depósito.

Ainda segundo Verdier, a concentração de fluoretos na solução tem um efeito negativo na formação do filme. Ao adicionar pequenas quantidades de HF ou KF no banho, a morfologia do filme não apresenta mudanças. No entanto, com o aumento da concentração de íons fluoreto, o filme vai desaparecendo gradativamente. Portanto, o incremento da concentração destes íons, faz com a agressividade da solução aumente, e conseqüentemente menos zircônio seja depositado (S. Verdier, 2006).

Um dos fatores mais importantes na aplicação de revestimentos nanocerâmicos é o tempo de imersão. Esse fator tem influência direta na microestrutura e composição da camada formada, e, por conseqüência, na resistência a corrosão que o revestimento irá conferir. Se o

tempo de imersão for insuficiente, a formação da camada pode ser incompleta e/ou a camada formada pode ser muito fina, sendo insuficiente para garantir a proteção do substrato. No entanto, tempos de imersão superiores aos considerados ideais, podem fazer com que a camada rache, se forme de maneira não uniforme ou se dissolva, caso o pH da solução seja muito baixo (Mohammadloo H. E., 2012).

### 3.6.2 MECANISMO DE FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO POR CONVERSÃO

No caso da aplicação do revestimento por conversão, a formação da camada se inicia com a dissolução da camada de óxido/hidróxido do substrato pelos íons fluoretos, sendo esta etapa totalmente dependente da superfície metálica. Com o ataque ao substrato há dissolução do metal, com conseqüente formação de complexos entre os íons metálicos e fluoretos. A deposição da camada de conversão é desencadeada devido ao aumento do pH causada pelas reações de redução da água. A Figura 4 mostra um esquema deste mecanismo (Cerezo, 2013) (Costa, 2014).

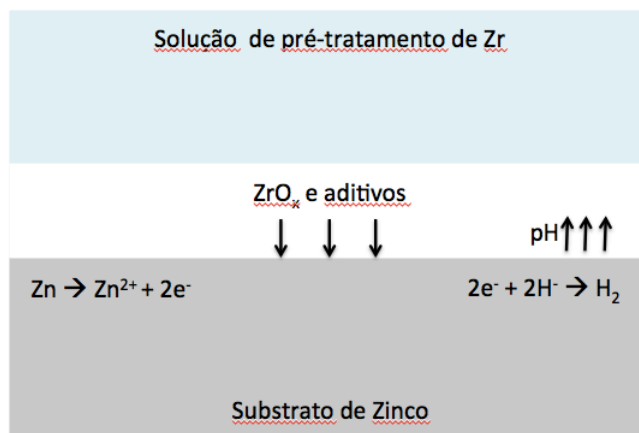


Figura 4: Mecanismo de formação da camada nanocerâmica.

### 3.7 TANINO

Taninos são uma complexa mistura de extratos vegetais, relacionados a mecanismos de defesas das plantas contra microorganismos, sendo encontrados principalmente na casca, madeira, raízes e sementes. Como exemplo, pode-se citar a acácia negra e o pinheiro. A principal característica da molécula de tanino é seu poder antioxidante, tornando-a um alvo de estudos não apenas por ser considerada um potencial protetor anticorrosivo, mas também pelo baixo custo e pela ausência de efeitos ambientais e contra a saúde de pessoas e animais (Sanja Martinez, 2002) (Costa, 2014) (Hu' snu' Gerengi, 2012).

### 3.7.1 MOLÉCULA DE TANINO

Taninos extraídos da casca das árvores acácia negra, conhecida popularmente como mimosa, são taninos condensados. Estes são constituídos de unidades flavonoides que são moléculas formadas por unidades tricíclicas e hidroxiladas de 15 carbonos. Sua fórmula pode ser observada na Figura 5, onde R1 e R2 correspondem a um hidrogênio (H) ou um grupo hidroxila (OH), o anel aromático A é um nucleófilo bastante reativo e o anel aromático B confere propriedades antioxidantes e excelentes sítios para complexos com metais (Peres, 2010) (Martinez, 2003).

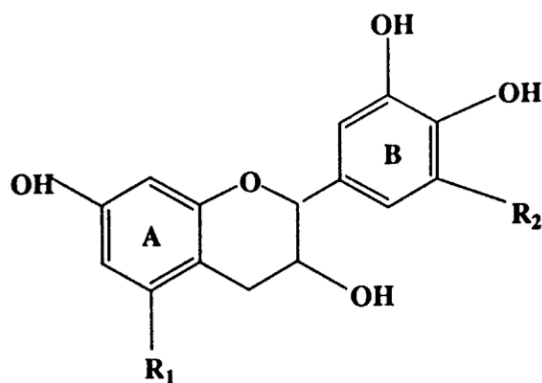


Figura 5: Fórmula molecular de um tanino proveniente da acácia negra.

### 3.7.2 TANINO COMO REVESTIMENTO PROTETOR

Taninos vêm sendo utilizados como inibidores de corrosão em formulações de águas de alimentação de caldeiras de baixa pressão e em sistemas de resfriamento à água para prevenir a corrosão das partes internas das tubulações. As aplicações deste já provou ser eficiente em aços de baixo carbono e latão (Peres, 2010) (Huñ snuñ Gerengi, 2012) (Sanja Martinez, 2002) (Martinez, 2003).

Na busca por conferir cor a revestimentos nanocerâmicos, já que o receio de indústrias em utilizá-lo era a ausência de cor, e assim a incerteza da formação da camada, Costa, (Costa, 2014) mostrou que, ao combinar revestimentos nanocerâmicos com revestimentos taninos, além de conferir coloração (furta-cor), aumenta a proteção contra corrosão, podendo se igualar a proteção conferida pela cromatização trivalente, ambas sem pintura.

Este estudo por sua vez, visa comparar o comportamento deste revestimento em diferentes substratos (aço zincado e galvanizado), verificando a influência da preparação da superfície da amostra, ativando-a com um ácido utilizado com esta finalidade industrialmente.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Para confecção das amostras foram utilizados os seguintes materiais:

- Painéis de aço carbono, AISI 1010 cedidas pela CSN;
- Painéis de aço galvanizado por imersão à quente comercial;
- Banhos de Zinco Alcalino e Zinco Ácido, para zincagem por eletrodeposição, cedidas pela Surtec do Brasil Ltda.;
- Desengraxante Parco Cleaner B 651 fornecido pela Klintex Insumos Industriais Ltda.;
- Desengraxante Saloclean 667N fornecido pela Klintex Insumos Industriais Ltda.;
- Água DI (água deionizada);
- Cromatizante Hexavalente (674B) e Trivalente (680), fornecidos pela Surtec do Brasil Ltda. Indicados para superfícies de zinco em geral;
- Ácido Hexaflúorzircônio P.A. da Aldrich;
- Tanino Weibull fornecido pela Tanac S.A.

### 4.2 MÉTODO DE CONFEÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.2.1 AÇO CARBONO

As chapas de aço carbono foram cortadas com serra manual, com dimensões de 100mm X 34 mm, conforme a necessidade dos ensaios.

##### 4.2.1.1 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

As amostras foram lavadas com detergente comercial e água corrente. Em seguida, foram ativadas em uma solução de ácido clorídrico 10%, lavadas com água corrente e água deionizada e mergulhadas em um banho do desengraxante alcalino Parco Cleaner B 651 com temperatura entre 80°C e 90°C durante 10 minutos. As chapas foram então lavadas com água corrente e deionizada. Verificou-se a eficiência da etapa de desengraxe pelo teste da quebra d'água.

##### 4.2.1.2 ZINCAGEM

As amostras de aço carbono foram zincadas por eletrodeposição. Para este processo, as amostras foram divididas em dois grupos, um foi zincado em uma solução de zinco ácido, e o outro em uma solução de zinco alcalino.

Após serem desengraxadas, as peças foram colocadas, de duas em duas, em uma cuba eletrolítica como mostrado na Figura 6, que continha o banho conforme a zincagem escolhida, neste caso o da zincagem ácida que apresentava a coloração âmbar devido a adição de abrillantador. Dentro da cuba estavam dispostos 4 ânodos de zinco, e o sistema estava conectado a uma fonte de corrente, com densidade de corrente de 5 A.

Os tempos de permanência das peças foram calculados a fim de conferir uma espessura de zinco de  $10\mu\text{m}$  que é aproximadamente a espessura utilizada industrialmente. Os tempos de imersão foram de 11,24 minutos para a zincagem ácida, e de 22 minutos para a zincagem alcalina, sendo esta diferença decorrente da eficiência catódica inferior observada no banho alcalino.

Em seguida, as peças foram lavadas com água da torneira e água deionizada e ativadas em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 5ml/L. As peças foram então lavadas com água deionizada, secas com ar quente e guardadas em um dessecador para posterior aplicação dos revestimentos. A Figura 7 mostra um esquema do processo de zincagem.

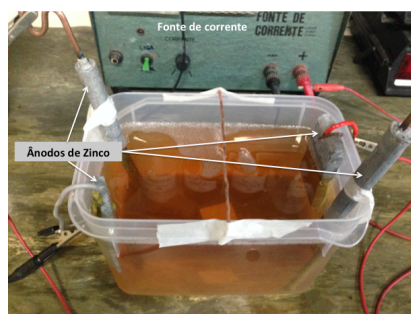


Figura 6: Cuba eletrolítica utilizada para a zincagem do aço carbono.

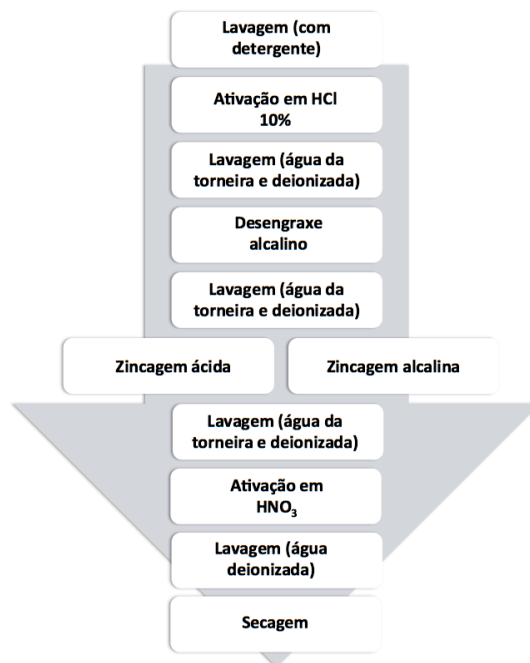


Figura 7: Esquema do processo de zincagem realizado nas amostras

## **4.2.2 AÇO GALVANIZADO**

As chapas de aço galvanizado foram cortadas com serra manual, com dimensões de 40x50mm, conforme a necessidade dos ensaios.

### **4.2.2.1 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE**

As amostras foram primeiramente desengraxadas com acetona com o auxílio de estopa e lavadas em água corrente. A seguir, foi feita uma limpeza da superfície com detergente comercial utilizando-se uma escova. As peças foram então lavadas com água corrente e água deionizada.

A segunda etapa do desengraxe foi realizada com o desengraxante alcalino, Saloclean 667N com temperatura entre 60°C e 70°C, durante 10 minutos. As amostras foram então lavadas com água da torneira e água deionizada, verificando-se a eficiência do desengraxe pelo teste da quebra d'água.

### **4.2.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NANOCERÂMICO**

Para a obtenção do revestimento nanocerâmico, ácido hexafluorzircônio foi diluído em água deionizada em uma concentração de 4,5% e seu pH foi ajustado para 2,9 com solução alcalina de NaOH 1 mol/L.

### **4.2.4 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TANINO**

Para a obtenção da solução de tanino, foi utilizado o tanino Weibull fornecido pela Tanac S.A., diluído em água deionizada na concentração de 2g/L e pH de 4,8. A solução foi agitada até completa dissolução, obtendo-se uma solução límpida de coloração âmbar.

### **4.2.5 APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO**

A obtenção dos revestimentos protetores nos três substratos estudados neste trabalho foi realizada da mesma maneira.

Todas as amostras foram ativadas em uma solução de HNO<sub>3</sub> 5ml/L e lavadas com água deionizada, para posterior aplicação dos revestimentos. Vale salientar que, para o revestimento de cromatização trivalente, o fabricante indica ativação em ácido nítrico ou clorídrico com pH < 1, já para a cromatização hexavalente, a recomendação é ativação em ácido nítrico 0,1 a 0,3% ou ácido clorídrico 1 a 2%.

#### **4.2.5.1 APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO NANOCERÂMICO E TANINO**

A obtenção deste revestimento foi feito em duas etapas. Primeiramente as amostras foram mergulhadas na solução de nanocerâmico, que estava em temperatura ambiente, permanecendo nesta por 5 minutos. As amostras foram então lavadas com água deionizada e mergulhadas na solução de tanino, também em temperatura ambiente, permanecendo nesta por 8 minutos. As peças foram lavadas com água deionizada, secas com ar quente e guardadas para posteriormente serem ensaiadas.

#### 4.2.5.2 APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO DE CROMO HEXAVALENTE

Conforme instruções do fornecedor, o banho de cromo hexavalente foi mantido em temperatura ambiente, sendo seu pH 1,3. As amostras foram mergulhadas nesta solução, onde permaneceram por 40 segundos. Em seguida foram retiradas, lavadas com água deionizada, secas com ar quente e guardadas em dessecador.

#### 4.2.5.3 APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO DE CROMO TRIVALENTE

O banho de cromo trivalente foi previamente aquecido a uma temperatura de 60°C, conforme orientação do fornecedor, sendo seu pH entre 1,6 e 2,2 ou idealmente 1,8. As amostras foram então mergulhadas, permanecendo durante 60 segundos. Ao serem retiradas, estas foram lavadas em água deionizada e secas com ar quente para então serem reservadas em um dessecador.

#### 4.2.6 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

A Tabela 1 resume as amostras confeccionadas.

Tabela 1: Nomenclatura das amostras.

Nome da amostra	Substrato	Revestimento
GB	Aço Galvanizado	Branco
GT		Cromo trivalente
GH		Cromo hexavalente
GNT		Nanocerâmico+Tanino
ZAcB	Aço Zincado em Meio Ácido	Branco
ZAcT		Cromo trivalente
ZAcH		Cromo hexavalente
ZAcNT		Nanocerâmico+Tanino
ZAIB	Aço Zincado em Meio Alcalino	Branco
ZAIT		Cromo trivalente
ZAIH		Cromo hexavalente
ZAINT		Nanocerâmico+Tanino



Todas as amostras confeccionadas, listadas acima, foram produzidas com ativação anterior a aplicação do revestimento. A Tabela 2 resume as amostras usadas como referência para comparação de resultados, pois estas foram produzidas sem ativação, de acordo com Josiane Soares Costa (Costa, 2014).

Tabela 2: Nomenclatura das amostras utilizadas para comparação.

Nome da amostra	Substrato	Revestimento
ZAcB-R	Aço Zincado em Meio Ácido	Branco
ZAcT-R		Cromo trivalente
ZAcH-R		Cromo hexavalente
ZAcNT-R		Nanocerâmico+Tanino
ZAIB-R	Aço Zincado em Meio Alcalino	Branco
ZAIT-R		Cromo trivalente
ZAIH-R		Cromo hexavalente
ZAI NT-R		Nanocerâmico+Tanino

## 4.3 MÉTODOS DE ANÁLISE

### 4.3.1 ENSAIO ELETROQUÍMICO

No ensaio eletroquímico de Impedância Eletroquímica (EIE), é aplicado um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Neste método, a resistência de polarização e a capacitância de dupla camada podem ser determinadas em uma mesma medida. Nas medidas de EIE são obtidos os valores de impedância  $Z$  (em  $\Omega$ ) em função da varredura de frequências ( $Z(f)$ ) (Gabbardo, 2011).

Foram realizados ensaios de EIE nas amostras, utilizando-se o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie, com o programa FRA (Figura 8). Os ensaios foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, utilizando um eletrodo de Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência e um contra eletrodo de platina. As medidas foram realizadas em solução aerada de NaCl 0,1M pH 6,0, sendo 0,63 cm<sup>2</sup> a área exposta do eletrodo de trabalho. As amostras foram ensaiadas durante 72 horas.



Figura 8: Potenciostato e célula eletroquímica.

#### **4.3.2 ENSAIO ACELERADO DE CORROSÃO- CÂMADA ÚMIDA**

Os ensaios de corrosão acelerada em atmosferas tem o intuito de simular condições climáticas usuais. Entretanto, a atmosfera do ensaio possui altas concentrações de eletrólito e altas temperaturas para acelerar a resposta corrosiva, possibilitando assim, apenas a comparação entre a resistência de diferentes revestimentos.

Os ensaios de câmara úmida foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), segundo a norma ABNT NBR 8095:1983. A atmosfera do ensaio possuía 100% de umidade e temperatura de 45°C. As amostras foram acompanhadas durante 552 horas.

Critérios LACOR para avaliação da corrosão: B0 – Perfeito; B1 – Pontos em áreas localizadas; B2 – Pontos em geral; B3 – Áreas localizadas; B4 – Parcial: pontos e áreas; B5 – Total.

#### **4.3.2 MICROSCOPIA ÓTICA**

Foram retiradas fotos com uma câmera digital acoplada no microscópio ótico DinoCapture 2.0 das amostras depois dos ensaios de impedância. Foram coletadas imagens com aumentos de 200x e 400x, para a identificação micro-estrutural.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Este tópico foi dividido em duas partes, a primeira visa avaliar a eficiência do revestimento nos substratos aqui estudados, a segunda parte concentra-se na análise do envelhecimento dos revestimentos e da influência das características superficiais das amostras.

### **5.1 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS REVESTIMENTOS**

#### **5.1.1 AÇO GALVANIZADO**

Com o intuito de avaliar o comportamento do aço galvanizado revestido com uma combinação de revestimentos nanocerâmico e tanino que mostrou-se eficiente para aços zincados, foram realizados ensaios de impedância eletroquímica, câmara úmida e imagens de microscopia ótica. Ressaltando que aços galvanizados são revestidos exclusivamente com prévia ativação.

##### **5.1.1.1 ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

A Figura 9 mostra os resultados de impedância eletroquímica após 2 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M das amostras de aço galvanizado sem revestimento (branco GB) e revestida com nanocerâmico e posterior tanino (GNT). Pode-se perceber que as duas amostras apresentam dois arcos capacitivos bem definidos e que o desempenho da amostra revestida é bem superior ao da amostra branco com uma resistência total de aproximadamente 20 k $\Omega$ . Esta superioridade está relacionada ao revestimento. A presença de dois arcos na amostra de galvanizado branco, pode ser atribuída ao óxido de zinco presente na superfície da amostra formado ou pela ativação ou durante o tempo de estocagem.

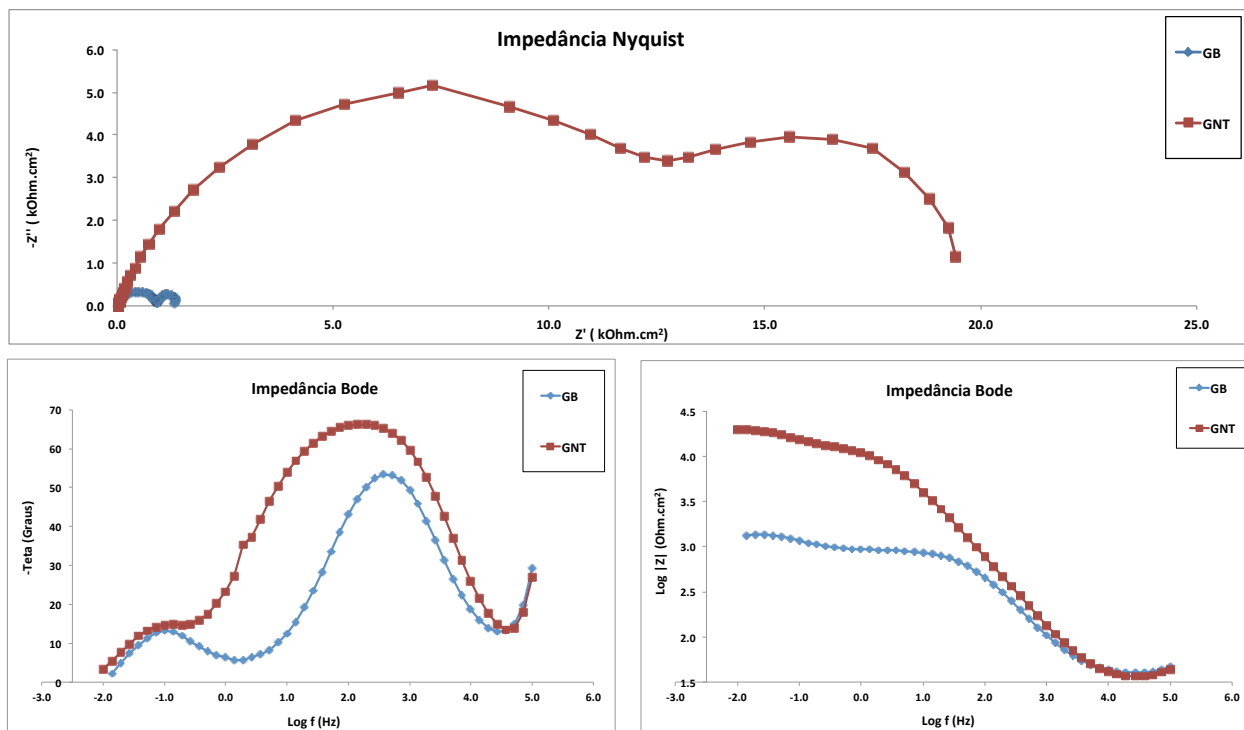


Figura 9: Curvas de EIE do aço galvanizado, amostras branco e revestida com nanocerâmico e posterior tanino, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Para 24 horas de ensaio, as amostras apresentaram o mesmo comportamento dos ensaios anteriores, como pode-se observar na Figura 10, no entanto ambas amostras apresentaram reduções de suas resistências totais, a amostra revestida reduziu sua resistência total em aproximadamente  $13 \text{ k}\Omega$ , enquanto que a amostra branco reduziu sua resistência total em cerca de  $0,7 \text{ k}\Omega$ .

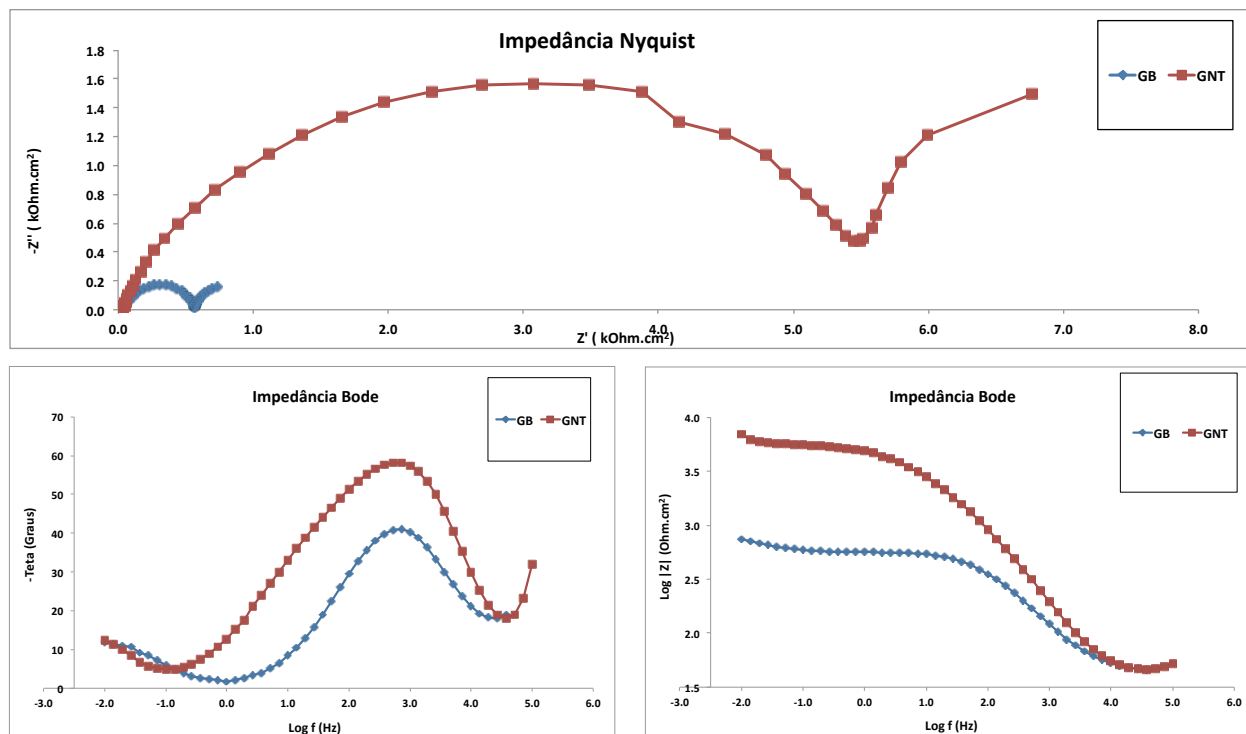


Figura 10: Curvas de EIE do aço galvanizado, amostras branco e revestida com nanocerâmico e posterior tanino, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

O ensaio de EIE se estendeu por 72 horas e foi observado um mesmo comportamento para ambas amostras: as resistências totais foram diminuindo gradativamente. A Figura 11 mostra as imagens de microscópio eletrônico para as amostras de aço galvanizado branco (GB) e revestida com nanocerâmico e posterior tanino (GNT) após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. Foram utilizados aumentos de 200x e 400x, a fim de visualizar os danos causados ao revestimento e/ou substrato.

Pela imagem (a) nota-se que a parte que ficou em contato com a solução apresenta corrosão total. Já para a amostra revestida (b), nota-se uma diferença de textura onde a amostra ficou em contato com a solução porém a corrosão observada é muito sutil. Na ampliação da amostra branco observam-se pontos e áreas de corrosão branca, os quais não são observados na amostra revestida.

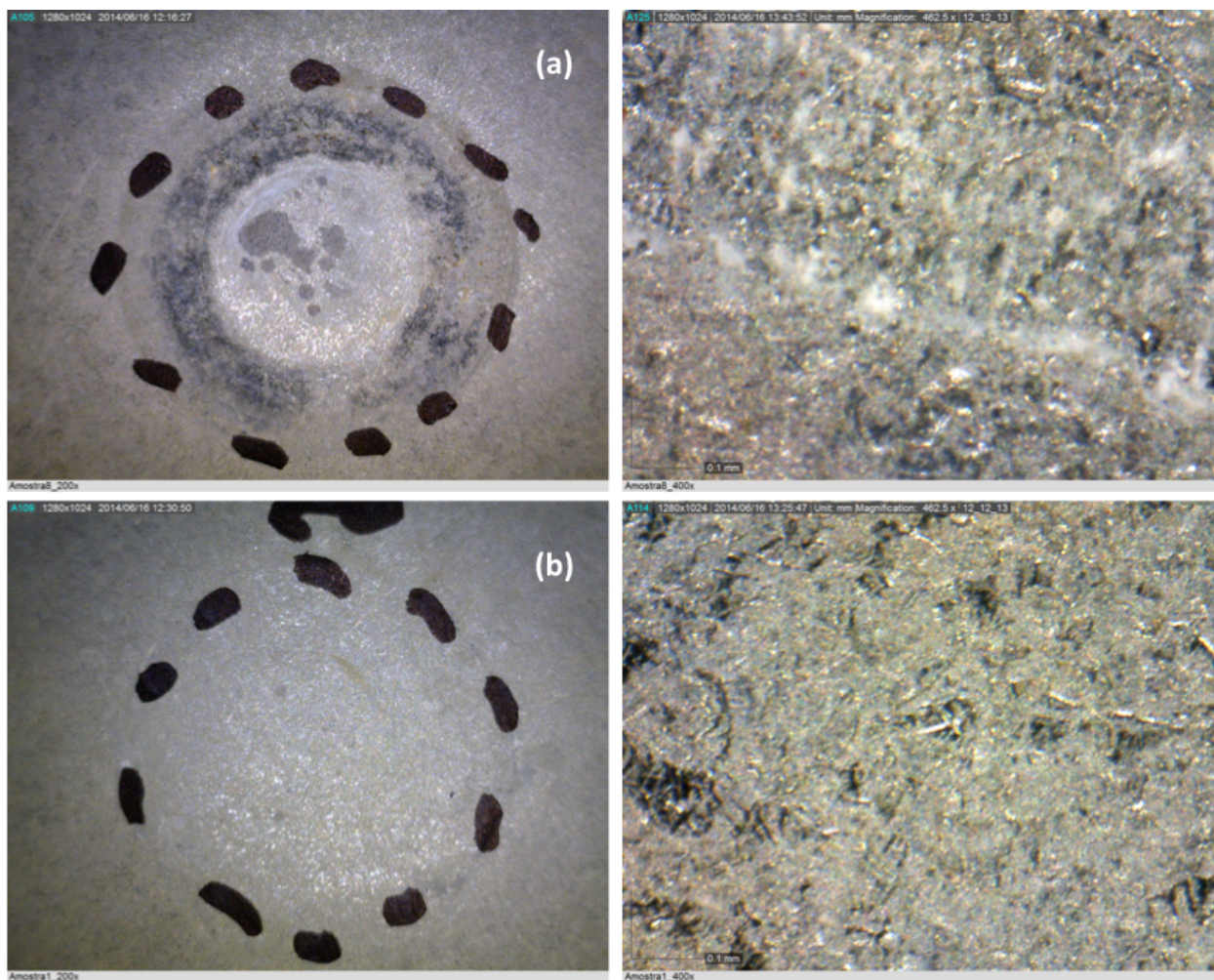


Figura 11: Imagens de microscopia ótica para as amostras de aço galvanizado (a) sem revestimento e (b) revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

A comparação da amostra revestida com nanocerâmico e posterior tanino com as amostras cromatizadas, que permaneceram imersas por 2 horas em NaCl 0,1M, pode ser visualizada na Figura 12. Observa-se que o desempenho da amostra revestida com cromatização hexavalente, GH é muito superior aos das outras duas GT, e GNT.

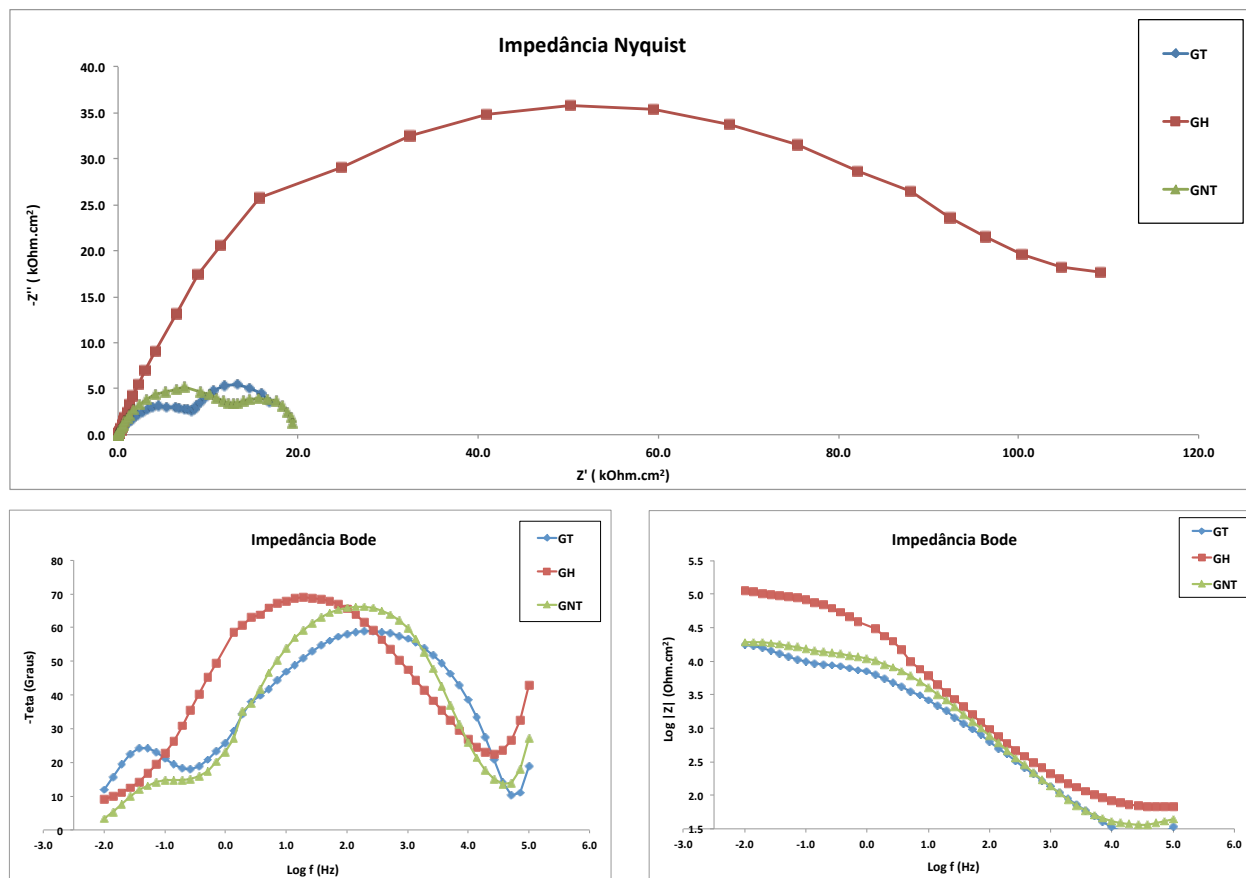


Figura 12: Curvas de EIE do aço galvanizado, amostras revestidas com cromo trivalente, cromo hexavalente e nanocerâmico e posterior tanino, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

O gráfico apresentado na Figura 13 mostra uma ampliação da Figura 12, a fim de facilitar a visualização do comportamento das amostras GT e GNT. É possível observar que em ambas as amostras, a resistência total é de aproximadamente  $20\text{k}\Omega$ , onde os arcos capacitivos em altas frequências estão relacionados aos revestimentos, e os arcos capacitivos em menores frequências estão associados a contribuição das camadas de óxidos nas interfaces substrato-revestimento.

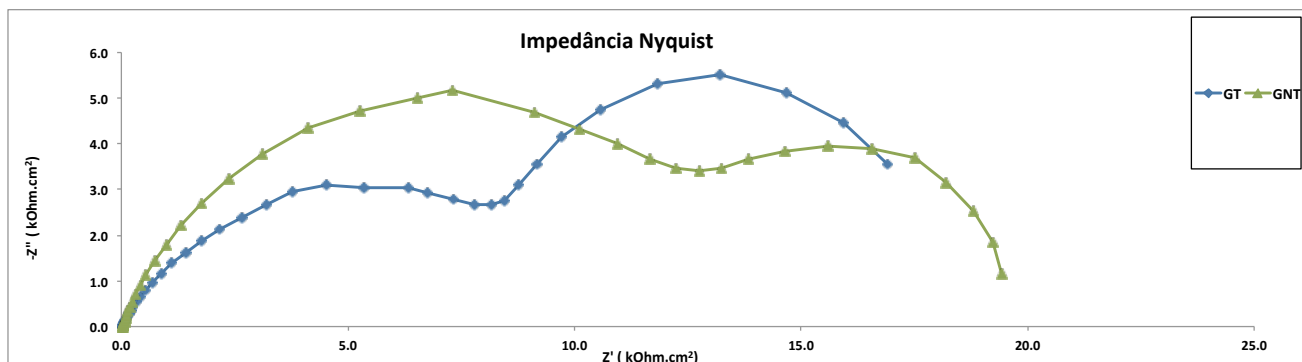


Figura 13: Zoom das curvas de EIE do aço galvanizado, amostras revestidas com cromo trivalente e nanocerâmico e posterior tanino, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Para 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M, o comportamento das amostras de GH, GT e GNT, é mostrado na Figura 14. Novamente observa-se que a amostra revestida com cromatização hexavalente, teve um desempenho bem superior quando comparadas as outras duas amostras, apresentando uma pequena redução de sua resistência total.

Ao fazer uma ampliação das curvas das amostras GT e GNT (Figura 15), tem-se um comportamento diferente do ensaio anterior. A amostra revestida com cromatização trivalente passou a ter um arco capacitivo maior, assim como sua resistência total tornou-se visivelmente superior quando comparado ao da amostra revestida com nanocerâmico e posterior tanino.

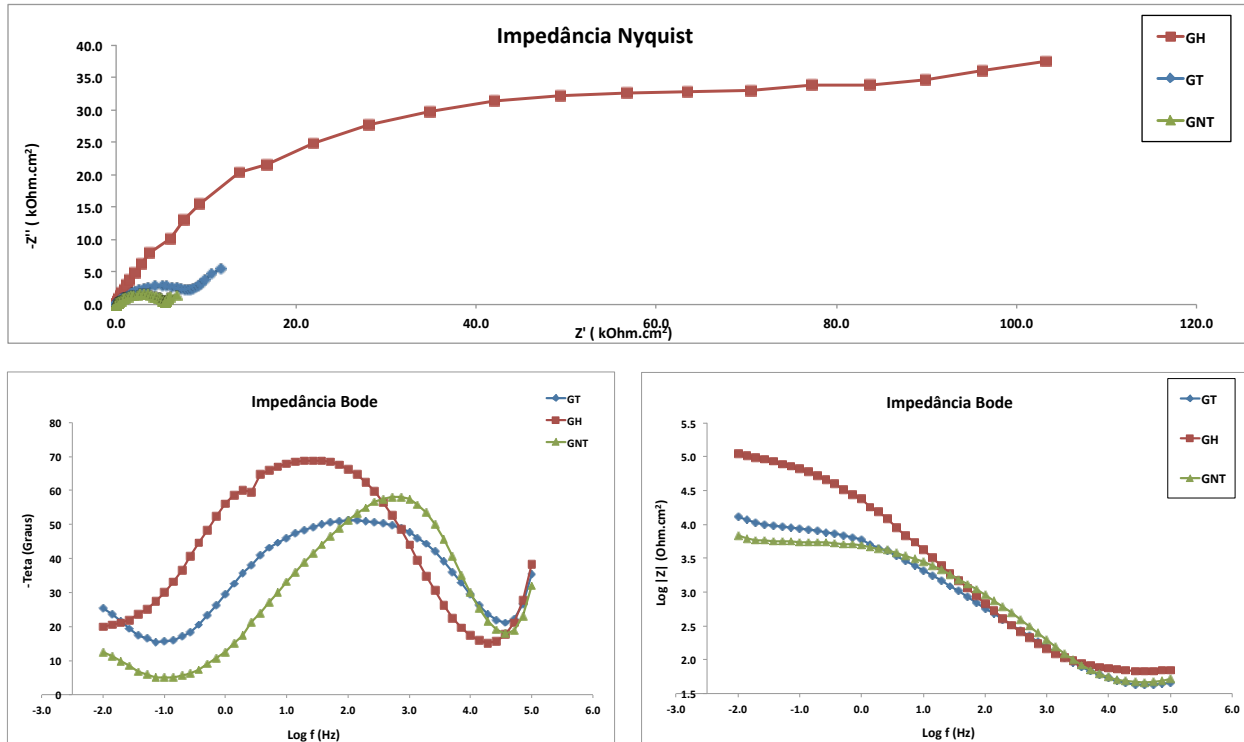


Figura 14: Curvas de EIE do aço galvanizado, amostras revestidas com cromo trivalente, cromo hexavalente e nanocerâmico e tanino, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.



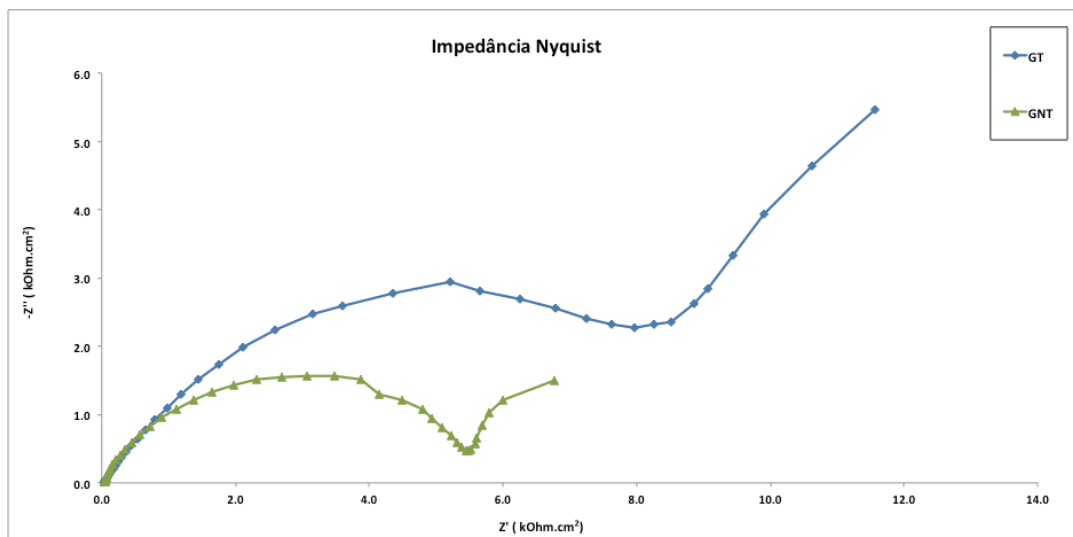


Figura 15: Zoom das curvas de EIE do aço galvanizado, amostras revestidas com cromo trivalente e nanocerâmico e posterior tanino, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Ao final de 72 horas de ensaio de EIE, observou-se comportamentos distintos para estas amostras. Para o revestimento de cromatização trivalente, a resistência total foi diminuindo com o passar do ensaio, já, para o de cromatização hexavalente, entre 24 e 48 horas o comportamento ficou praticamente inalterado, para então, com 72 horas de ensaio, observar-se uma redução da resistência total.

A Figura 16 mostra as imagens de microscópio óptico das amostras de aço galvanizado revestido com cromatização trivalente (a) e cromatização hexavalente (b) após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. Como pode-se observar, para a amostra de cromatização trivalente, não há mudanças visíveis na superfície, no entanto, para a amostra com cromatização hexavalente houve uma ligeira perda da coloração localizada no meio da amostra. Nas ampliações não são observados pontos de corrosão.

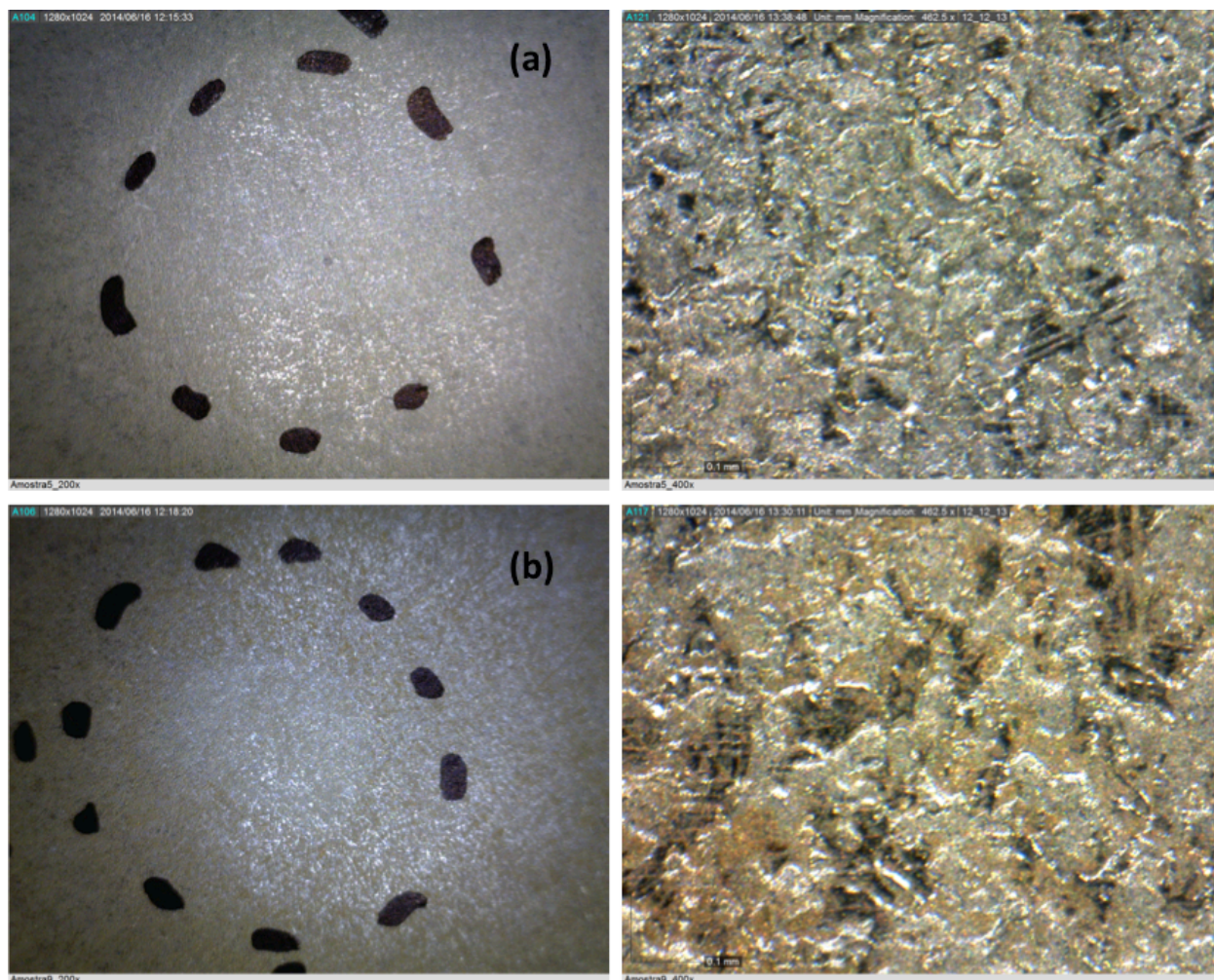


Figura 16: Imagens de microscopia ótica para as amostras de aço galvanizado revestidas com (a) cromatização trivalente e (b) cromatização hexavalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

### 5.1.1.2 ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA

A Tabela 3 apresenta o resultado do ensaio de câmara úmida para as amostras de aço galvanizado branco (GB) e revestidas com cromatização trivalente (GT), cromatização hexavalente (GH) e nanocerâmico e posterior tanino (GNT) durante 552 horas. O desempenho da amostra branco foi inferior as outras amostras, apresentando corrosão parcial desde as primeiras horas de ensaio. A amostra GNT apresentou pontos em áreas localizadas e ambas amostras cromatizadas terminaram o ensaio sem apresentar sinais de corrosão.

Tabela 3: Avaliação do desempenho das amostras de aço galvanizado sem revestimento (GB) e revestidas com cromatização trivalente (GT), cromatização hexavalente (GH) e nanocerâmico e posterior tanino (GNT) no ensaio de câmara úmida durante 552 horas.

Amostra	24h	Até 168h	192h	216h	240h	312h	336h	360h	384h	408h	480h	504h	528h	552h
GB	B4	B4	B4	B4	B4	B4	B4	B4	B4	B4	B4	B4	B5	B5
GT	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
GH	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
GNT	B0	B0	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1

Legenda B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).

A Figura 17 mostra imagens da amostra branco após 24 horas de ensaio, onde é possível perceber pontos, assim como áreas de corrosão. Ao final do ensaio, após 552h, a amostra apresenta corrosão total.

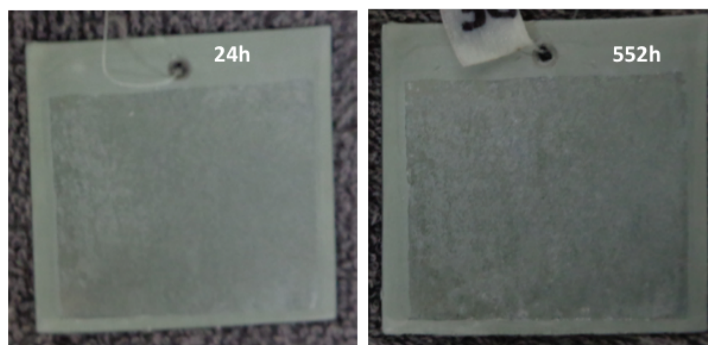


Figura 17: Imagens da amostra branco de aço galvanizado após 24 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

Na Figura 18, estão as imagens das amostras revestidas com cromatização trivalente (GT) e cromatização hexavalente (GH) após 24 horas e 552 horas de ensaio. Como mostrado na Tabela 3, estas amostras não apresentaram pontos de corrosão, permanecendo com suas superfícies inalteradas até o final do ensaio.

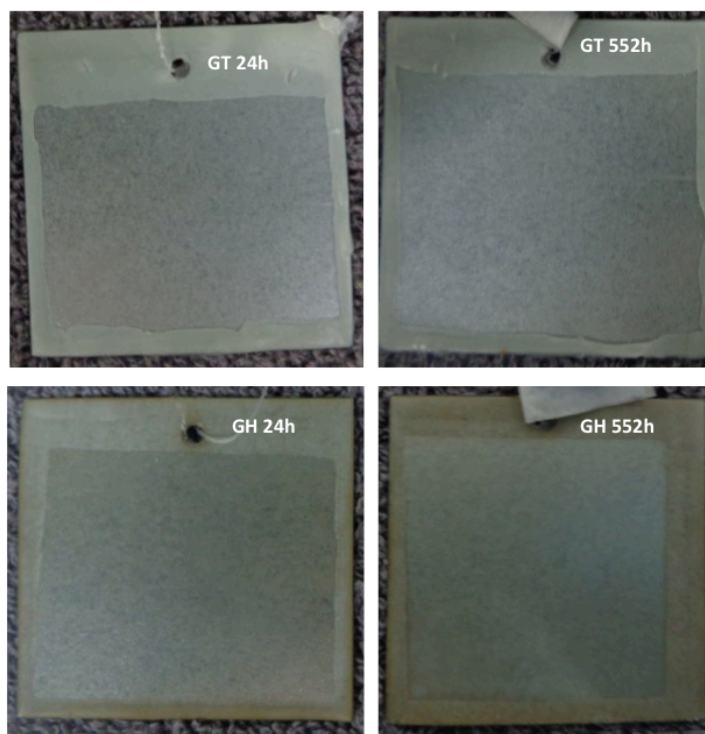


Figura 18: Imagens das amostras revestidas com cromatização trivalente (GT) e cromatização hexavalente (GH) após 24 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

A Figura 19 amostra revestida com nanocerâmico e posterior tanino manteve-se sem pontos de corrosão até 168 horas de ensaio. Com 192 horas começaram a aparecer os primeiros pontos localizados de corrosão. Até o final do ensaio, com 552 horas, não houve generalização destes pontos de corrosão sobre a superfície da amostra, sendo que estes permaneceram apenas em alguns pontos localizados.

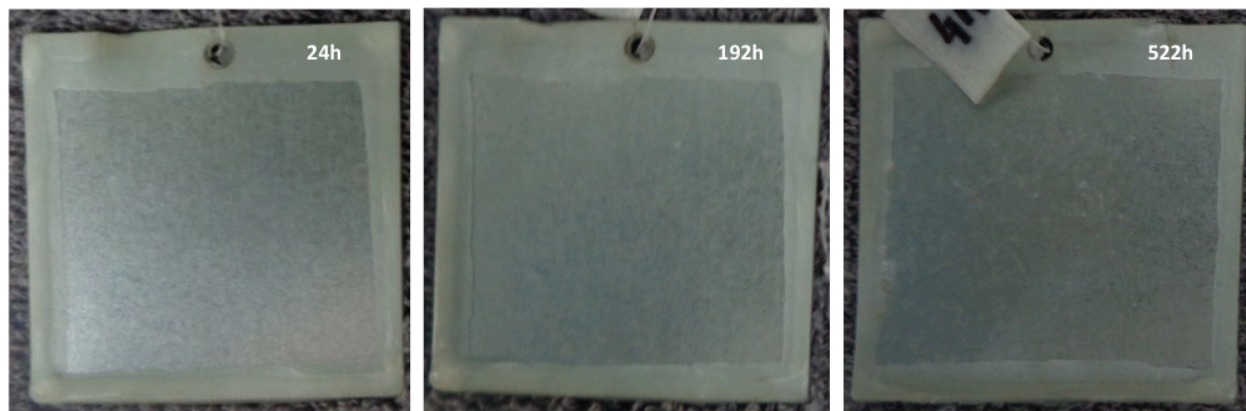


Figura 19: Imagens da amostra revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 24 horas, 192 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

Para o estudo realizado com o aço galvanizado foi possível observar que as amostras revestidas com cromatização hexavalente obtiveram um comportamento muito superior àquelas revestidas com cromatização trivalente e nanocerâmico com posterior tanino.



Observou-se também que, a combinação dos revestimentos de nanocerâmico e de tanino, conferiu resistência à corrosão para este substrato, e que, esses resultados podem ser comparados aos obtidos pela cromatização trivalente. No entanto, o revestimento à base de cromo mostrou-se mais estável, já que o outro revestimento começou a apresentar diminuição das suas propriedades após 24 horas de imersão em NaCl, assim como após 192 horas de ensaio em câmara úmida.

## **5.1.2 AÇO ZINCADO**

Todas as amostras de aço zincado produzidas para este trabalho, foram avaliadas segundo ensaios de impedância eletroquímica (EIE), câmara úmida e microscópio ótico. Estes resultados foram comparados com os resultados de Costa (Costa, 2014) identificados por um R (referência), a fim de averiguar a influência da ativação na eficiência do revestimento.

### **5.1.2.1 AÇO ZINCADO EM MEIO ÁCIDO**

#### **5.1.2.1.1 ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

As amostras de aço zincado em meio ácido sem revestimento (branco-ZAcB) e revestidas com nanocerâmico e posterior tanino (ZAcNT), foram avaliadas por EIE. A Figura 20 mostra os diagramas de Nyquist e Bode para estas amostras que permaneceram imersas durante 2 horas em solução de NaCl 0,1M, sendo comparadas com as amostras não ativadas ZAcB-R e ZAcNT-R.

Nota-se que, as amostras revestidas ZAcNT e ZAcNT-R, apresentam um desempenho melhor que as amostras branco ZAcB e ZAcB-R, por terem gerado arcos capacitivos maiores. A amostra branco que foi ativada apresentou, além de arcos capacitivos maiores que a amostra branco não ativada, uma resistência total maior, que pode estar associado ao fato de a ativação ter formado uma camada de óxido na superfície da amostra.

No caso das amostras ZAcNT e ZAcNT-R, a amostra sem ativação apresentou um desempenho muito superior ao da amostra ativada, podendo o ácido nítrico, usado na ativação, ter inibido a formação da camada protetora.

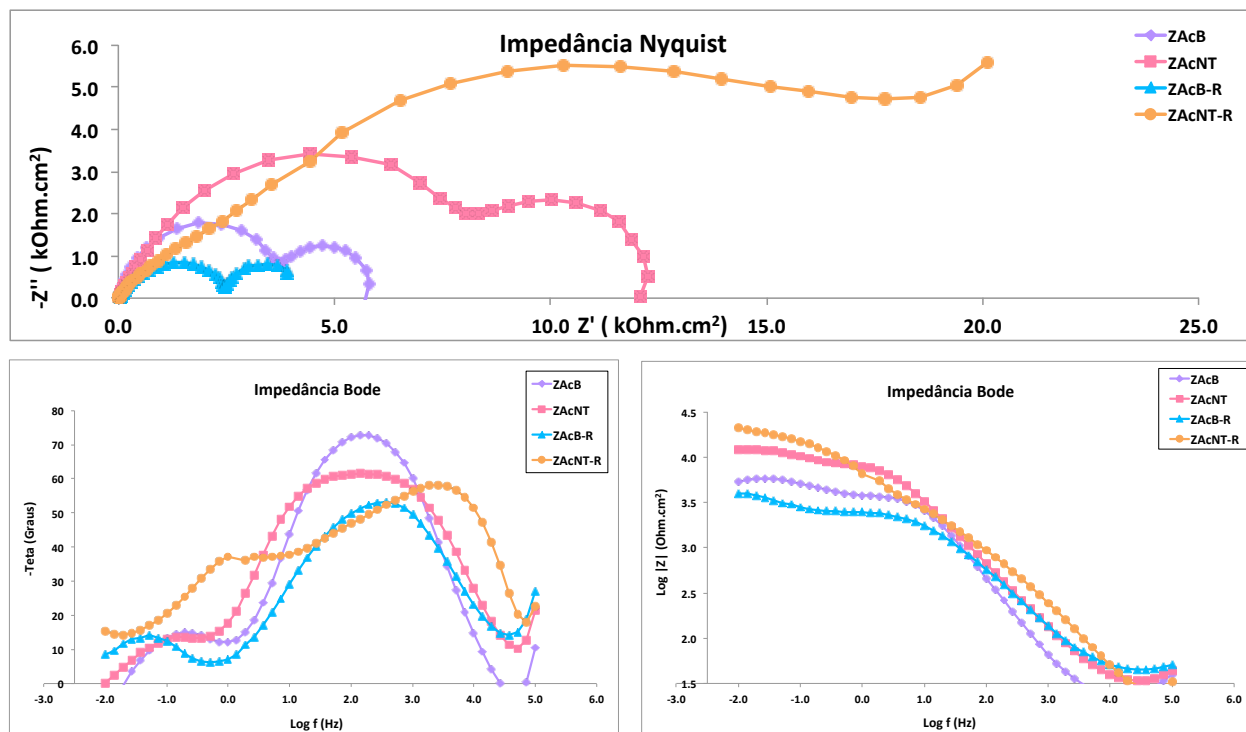


Figura 20: Curvas de EIE do aço zincado em meio ácido, amostras branco ativadas e não ativadas e revestidas com nanocerâmico e tanino ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

A Figura 21 mostra as curvas de EIE para as amostras de aço zincado em meio ácido sem revestimento (ZAcB e ZAcB-R) e revestidas com nanocerâmico e posterior tanino (ZAcNT e ZAcNT-R), com e sem ativação, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. Observa-se que, a amostra ZAcNT-R manteve sua resistência total, diferentemente da amostra ativada que teve uma perda significativa de sua resistência.

Através de uma ampliação do diagrama de Nyquist (Figura 22) pode-se observar que, apesar da amostra ZAcNT permanecer com uma resistência total maior que as amostras branco, as três apresentaram uma significativa diminuição de suas resistências totais. Nota-se que as amostras branco passaram a ter resistências totais próximas.

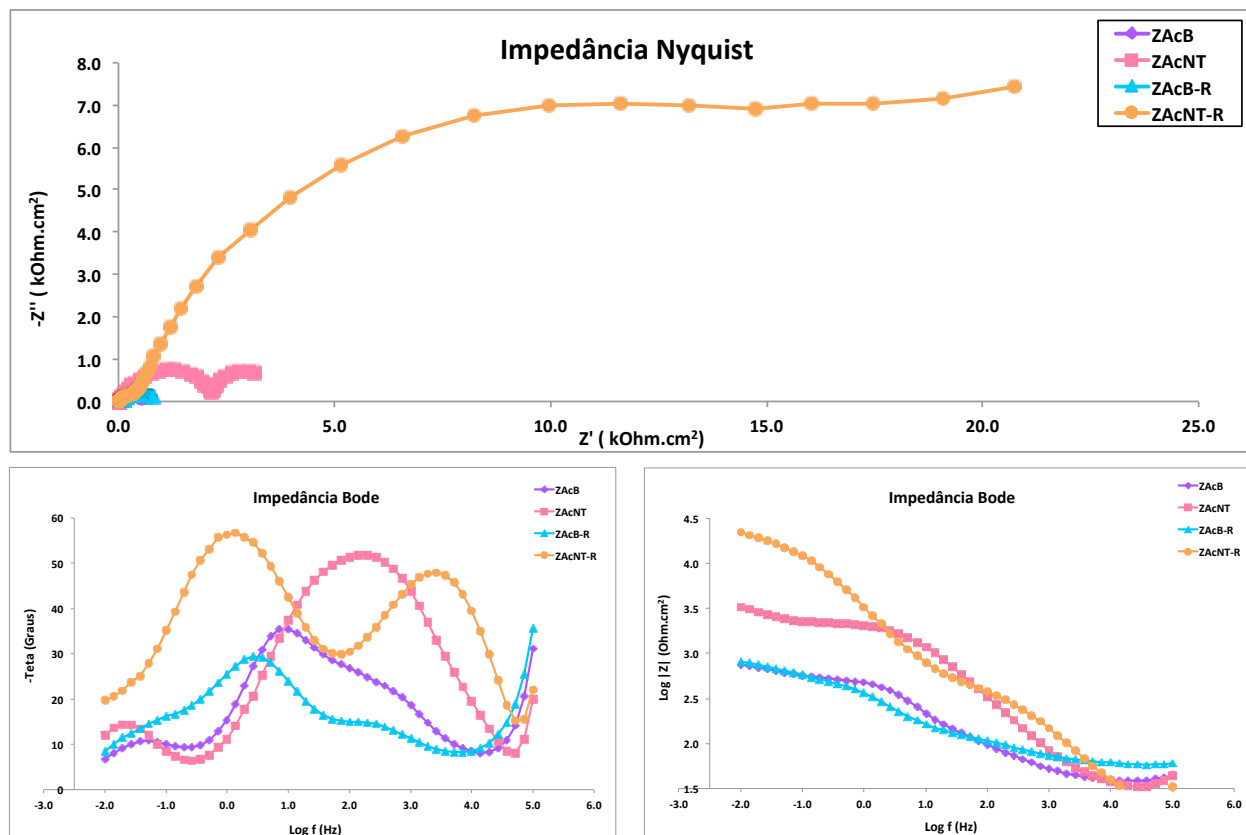


Figura 21: Curvas de EIE do aço zincado em meio ácido, amostras branco e revestidas com nanocerâmico e posterior tanino ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

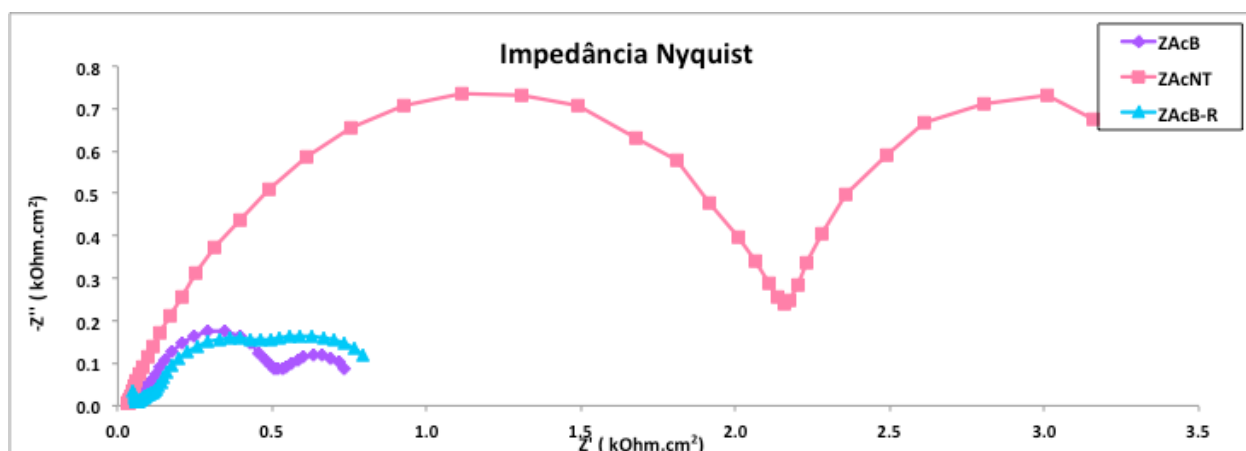


Figura 22: Zoom das curvas de EIE do aço zincado em meio ácido, amostras branco e revestidas com nanocerâmico e posterior tanino ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Para as amostras branco, até as primeiras 24 horas de ensaio, houve uma diminuição progressiva das resistências, após 24 horas, as resistências totais foram mantidas aproximadamente as mesmas para ambas as amostras em aproximadamente  $0,8k\Omega$  até o final do ensaio. A amostra ativada e revestida com nanocerâmico e posterior tanino apresentou um aumento de sua resistência total em 48 horas de ensaio, não apresentando alterações significativas até o final do mesmo. Por fim, a amostra revestida sem ativação teve sua resistência total reduzida com o decorrer do ensaio.

A Figura 23 mostra imagens de microscópio ótico destas amostras após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. Observa-se em (a) que a amostra branco apresentou corrosão total ao final do ensaio. Na ampliação (b) visualizam-se as interfaces entre (1) parte da amostra exposta à solução, (2) onde a amostra ficou em contato com a borracha de vedação da célula e (3) a superfície da amostra que não entrou em contato com a solução. Para a amostra revestida com nanocerâmico e posterior tanino, observa-se em (c) perda da coloração que havia sido conferida pelo revestimento e pontos de corrosão no centro da amostra. Na ampliação (d), é possível visualizar pontos de corrosão e o revestimento que não foi afetado pelo meio salino.

Esse resultado mostra que o revestimento NT propicia uma proteção ao revestimento de zinco, mas tende a descolorir, diminuindo a sua resistência, em contato com o eletrólito salino.

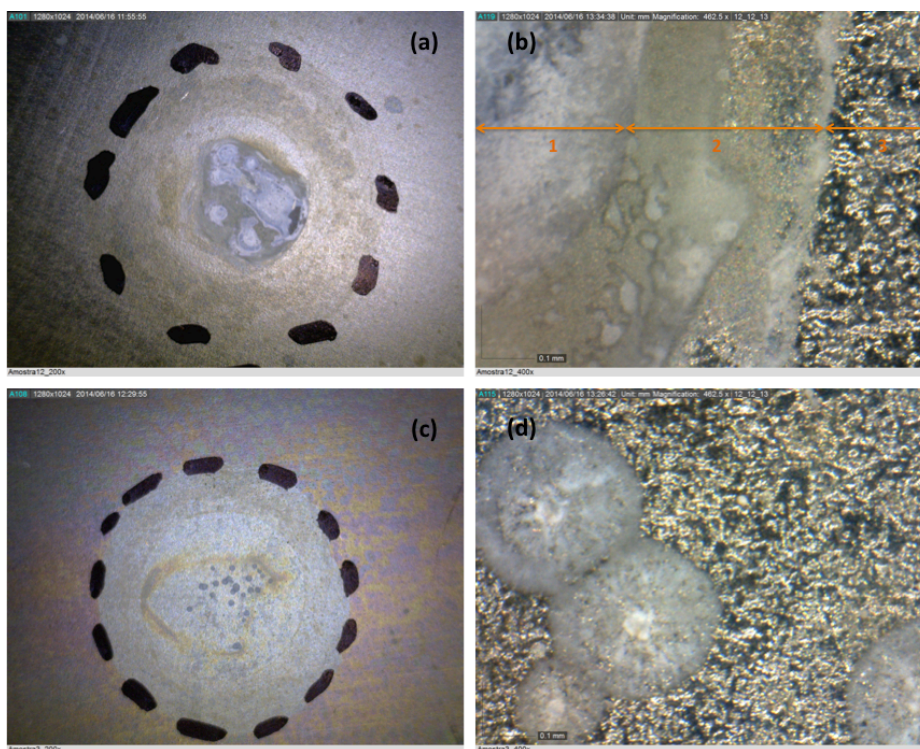


Figura 23: Imagens de microscopia ótica para as amostras de aço zincado em meio ácido (a) e (b) sem revestimento e (c) e (d) revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.



O comportamento frente a ativação segue a mesma tendência tanto para o revestimento galvanizado como para o eletrozincado em meio ácido, ou seja, a ativação com  $\text{HNO}_3$  antes da obtenção do nanocerâmico com tanino parece prejudicar a formação do filme.

A fim de comparar a influência da ativação no desempenho dos revestimentos por cromatização, estes foram ensaiadas em NaCl.

A Figura 24 mostra as curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio ácido e revestidas com cromatização hexavalente com (ZACH) e sem ativação (ZACH-R) após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. Observa-se que a curva da amostra ativada apresenta um arco capacitivo em altas frequências seguido de um processo difusional. No caso da amostra sem ativação, o arco capacitivo corresponde a um processo em pelo menos duas etapas, já que existem duas constantes bem definidas, visíveis na apresentação em Bode. Essas duas constantes de tempo podem estar associadas ao filme de cromato e ao óxido existente na superfície do zinco, já que não foi efetuada a ativação. Esse resultado mostra que a ativação com ácido nítrico favoreceu a proteção conferida pelo revestimento.

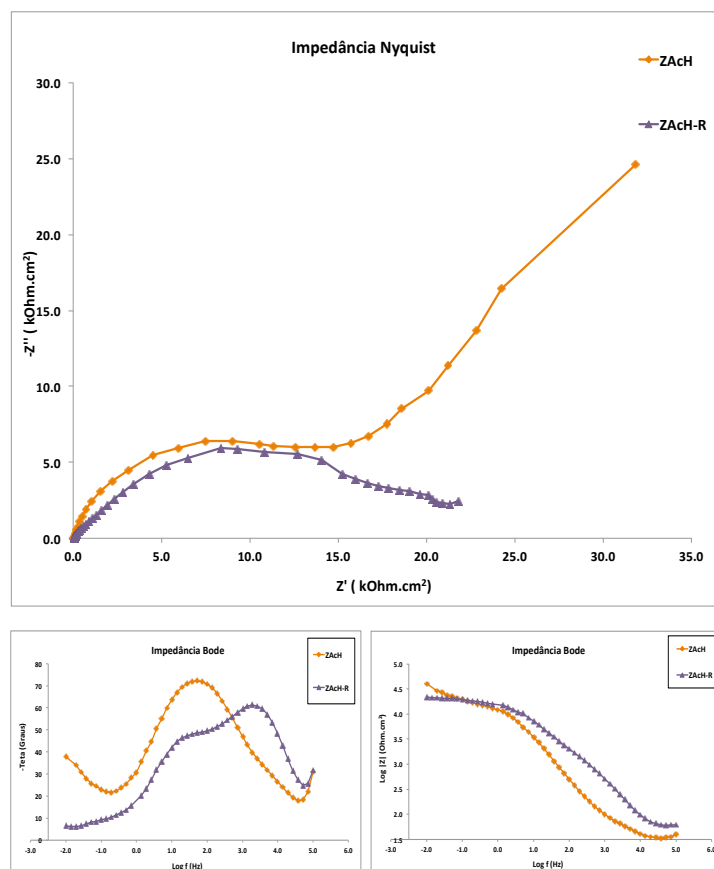


Figura 24: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com cromo hexavalente ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

A Figura 25 mostra as curvas de EIE destas amostras após 24 horas de imersão em NaCl. O diagrama da amostra não ativada apresenta os dois arcos capacitivos com pouca alteração no valor de resistência e um comportamento difusional a baixas frequências a se pronunciar.

A amostra ativada apresentou um arco capacitivo com baixa resistência ( $0,9 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) referente a camada do revestimento. Em seguida nota-se uma reta estável com uma inclinação maior que  $45^\circ$  mostrando que há difusão dos íons  $\text{Cr(VI)}$ , que, mesmo com um defeito no filme, impedem o eletrólito de alcançar o substrato por formarem uma passivação na superfície, conhecido como efeito *self-healing*.

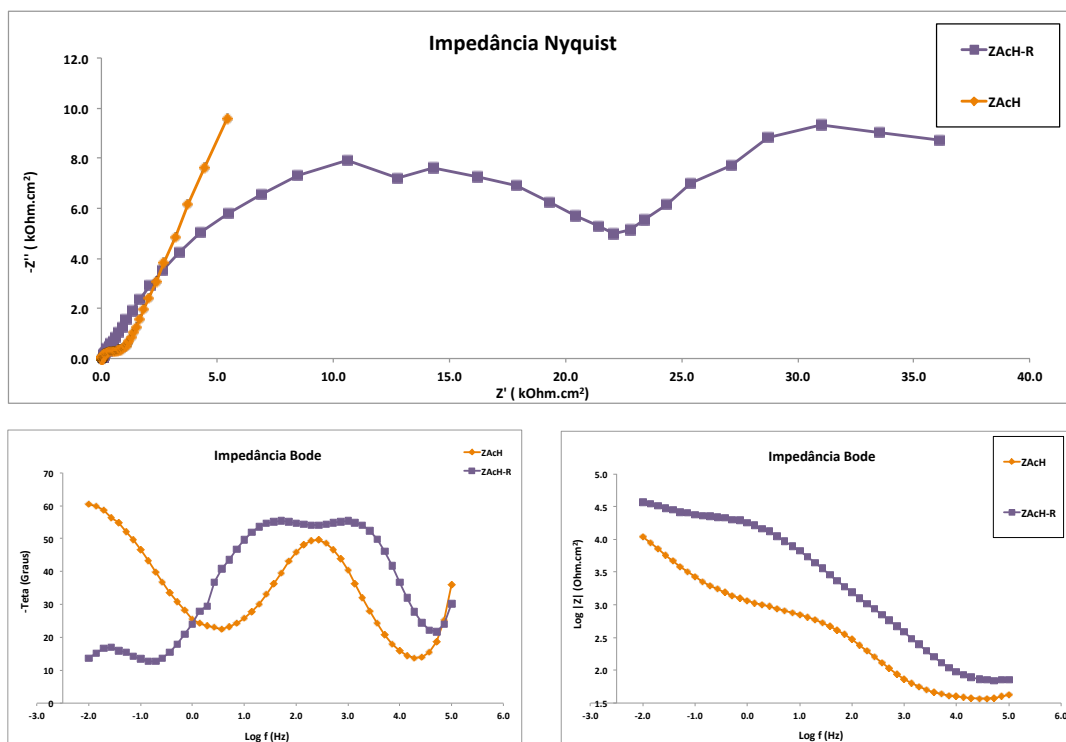


Figura 25: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com cromo hexavalente ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Para estas amostras, após 72 horas de ensaio as curvas de EIE se mantiveram semelhantes às apresentadas após 24 horas de imersão.

São apresentadas na Figura 26 as imagens de microscópio óptico para a amostra ativada com 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. Nota-se em (a) que a parte da amostra em contato com a solução apresentou perda total de coloração e, conseqüentemente perda de suas propriedades. Em (b) é apresentada uma aproximação onde pode-se observar a interface entre a parte da amostra ensaiada e a que não entrou em contato com a solução de trabalho, nota-se também que não há corrosão branca, tendo o revestimento garantido proteção ao revestimento de zinco.

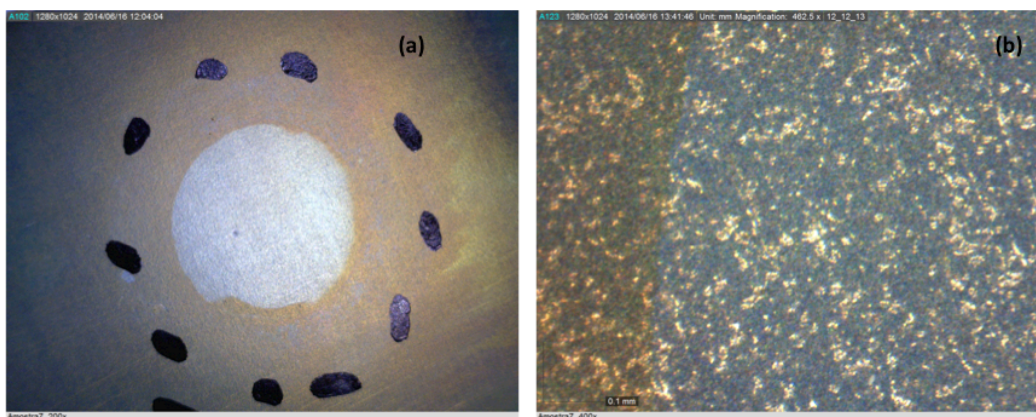


Figura 26: Imagens de microscopia ótica para a amostra de aço zincado em meio ácido revestido com cromatização hexavalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Para as amostras revestidas com cromatização trivalente, as curvas de EIE após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M estão apresentadas na Figura 27. A influência da ativação é bem pronunciada. Nota-se que a amostra ativada teve um desempenho bem superior ao observado para a amostra não ativada, sendo aproximadamente 10 vezes maior, mostrando que a ativação, recomendada pelo fornecedor, favorece a formação do filme protetor.

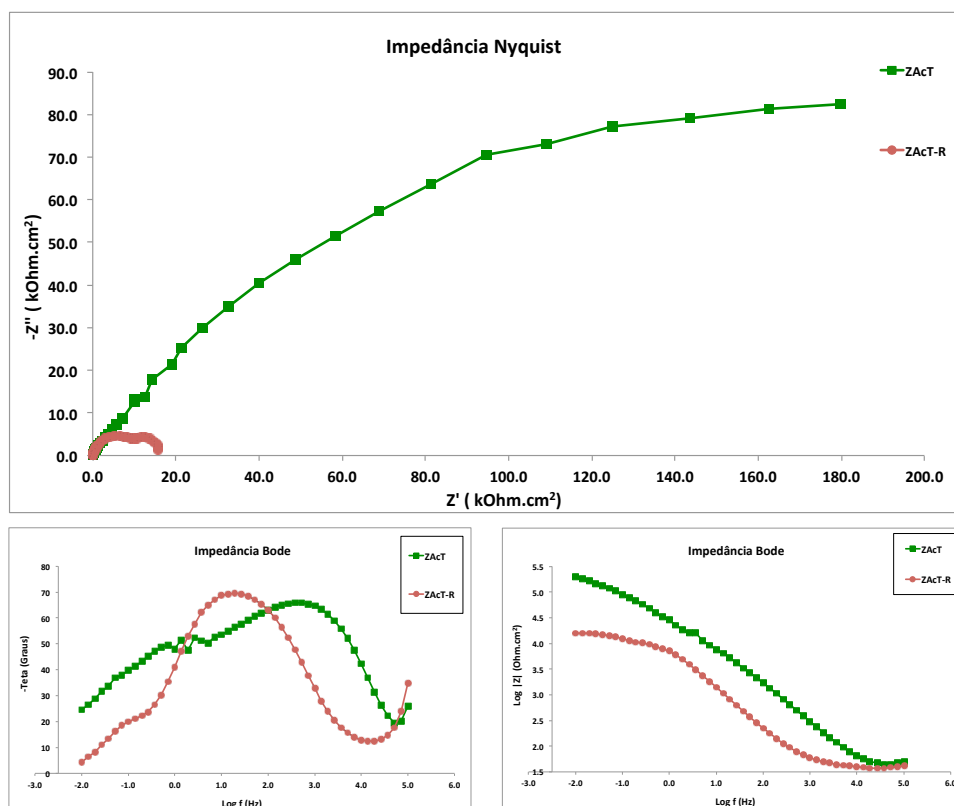


Figura 27: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com cromo trivalente ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Após 24 horas de imersão, Figura 28, as resistências das duas amostras parecem se equiparar. Nota-se que, apesar da amostra ativada ter novamente apresentado uma resistência total maior, esta reduziu em mais da metade seu valor em relação ao ensaio anterior. No entanto, a amostra que não foi previamente ativada apresentou um aumento significativo na sua resistência total. Esse resultado pode ser explicado pela presença de produtos de corrosão do próprio zinco com a formação de uma camada passiva.

Para as duas amostras as curvas de EIE não apresentaram variações entre 24 horas e 72 horas de ensaio, permanecendo aproximadamente iguais.

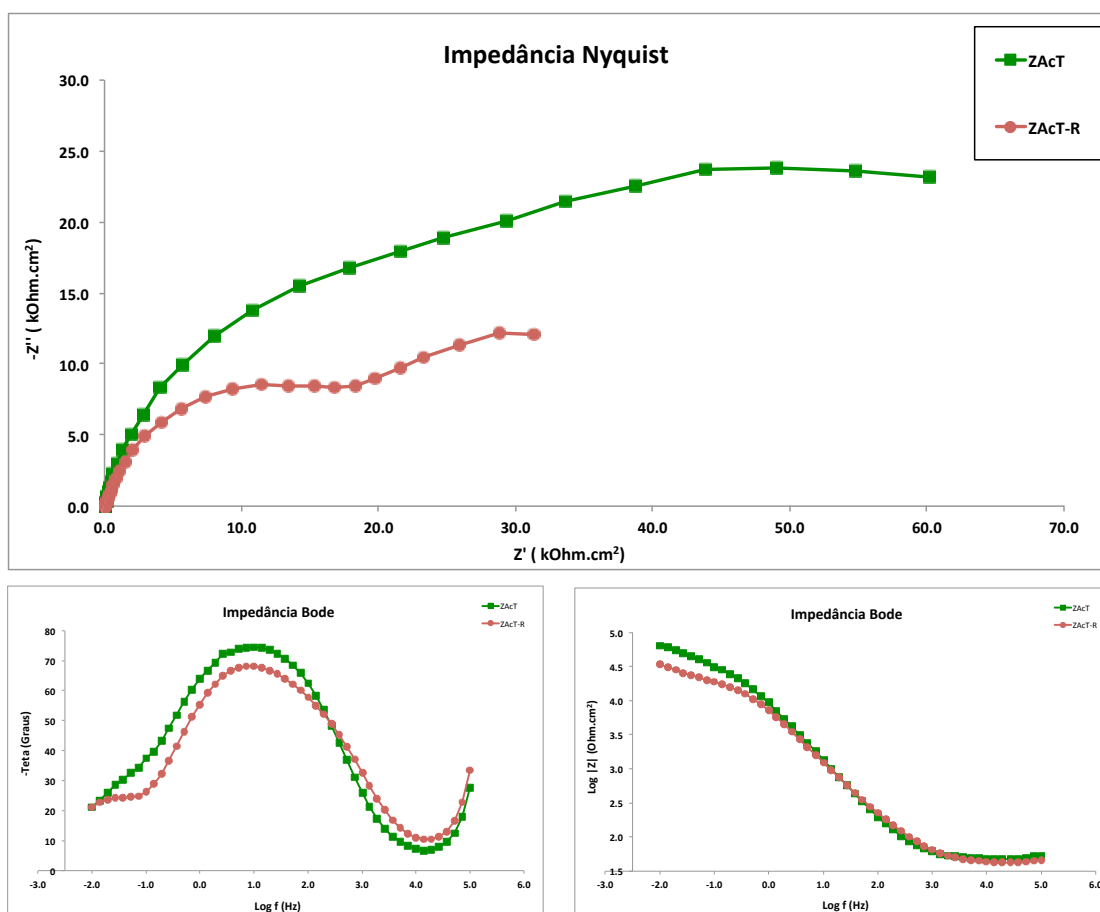


Figura 28: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com cromo trivalente ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Estas amostras podem ser observadas na Figura 29. Em (a) não é observada nenhuma mudança de coloração. Em (b) é mostrada uma ampliação desta, onde não são observados pontos de corrosão.

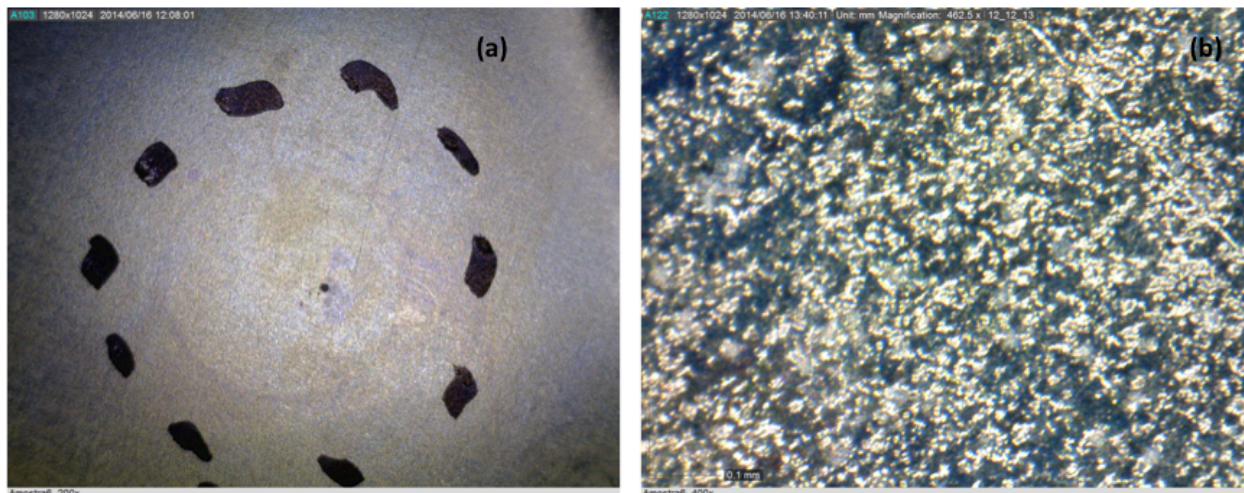


Figura 29: Imagens de microscopia ótica para a amostra de aço zincado em meio ácido revestida com cromatização trivalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

#### 5.1.2.1.2 CÂMARA ÚMIDA

Na Tabela 4 o desempenho das amostras de aço zincado em meio ácido sem revestimento (ZAcB) e revestidas com cromatização trivalente (ZAcT), cromatização hexavalente (ZAcH) e nanocerâmico e posterior tanino (ZAcNT) no ensaio de câmara úmida durante 552 horas de ensaio, pode ser observado. A amostra branco teve um desempenho inferior as outras amostras, apresentando corrosão parcial em pontos e áreas ao término do ensaio. A amostra cromatizada ZAcT não apresentou nenhuma mudança superficial no decorrer do ensaio. A amostra ZAcH começou a apresentar áreas de corrosão localizada com 144 horas de ensaio, permanecendo nesta condição até o final do ensaio. E, por fim, a amostra ZAcNT permaneceu intacta nas primeiras 72 horas de ensaio, já com 144 horas, apareceram os primeiros pontos de corrosão, em áreas localizadas, e, ao final do ensaio, a amostra apresentava-se parcialmente corroída.

Tabela 4: Avaliação do desempenho das amostras de aço zincado em meio ácido sem revestimento (ZAcB) e revestidas com cromatização trivalente (ZAcT), cromatização hexavalente (ZAcH) e nanocerâmico e posterior tanino (ZAcNT) no ensaio de câmara úmida durante 552 horas.

Amostra	Até 48h	72h	144h	168h	216h	240h	Até 552h
ZAcB	B3	B4	B4	B4	B4	B4	B4
ZAcT	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
ZAcH	B0	B0	B3	B3	B3	B3	B3
ZAcNT	B0	B0	B1	B1	B3	B4	B4

Legenda B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).



Na Figura 30 estão as imagens da amostra branco (ZAcB) após 24 horas, 72 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida. Pode-se observar que com o decorrer do ensaio, a área afetada foi tornando-se maior, até que, ao término do ensaio, a amostra apresentava-se parcialmente corroída.



Figura 30: Imagens da amostra branco do aço zincado em meio ácido após 24 horas, 72 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

A Figura 31 mostra as imagens da amostra ZAcT que, como mostrado anteriormente, não sofreu alteração alguma durante as 552 horas de ensaio na câmara úmida.



Figura 31: Imagens da amostra de aço zincado em meio ácido e revestida com cromatização trivalente após 24 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

O comportamento da amostra de aço zincado em meio ácido, ativado e revestido com cromatização hexavalente pode ser observado na Figura 32. A amostra apresentou uma superfície livre de corrosão até 144 horas de ensaio, quando passou a apresentar áreas localizadas corroídas, permanecendo com este aspecto até o final do ensaio.

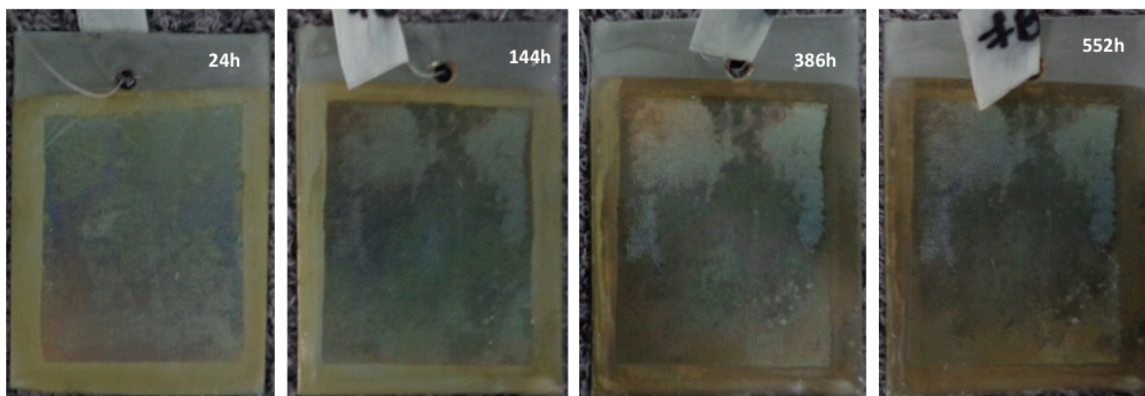


Figura 32: Imagens das amostras de aço zincado em meio ácido e revestida com cromatização hexavalente após 24 horas, 144 horas, 386 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

A amostra ZAcNT, com o decorrer do ensaio, foi apresentando pontos de corrosão em áreas localizadas, que foram crescendo, como pode ser observado na Figura 33. Ao final do ensaio a amostra apresentou corrosão parcial em sua superfície.

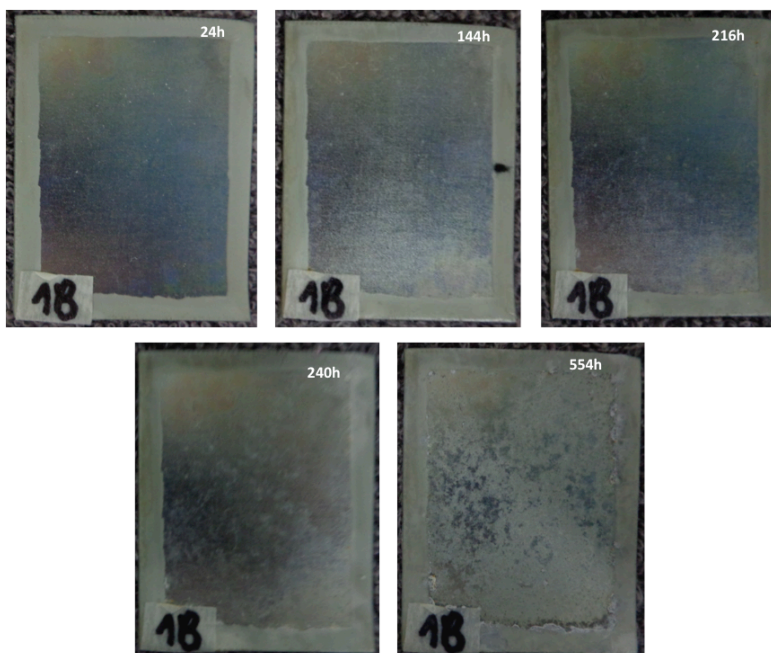


Figura 33: Imagens da amostra de aço zincado em meio ácido e revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 24 horas, 144 horas, 216 horas, 240 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

Ao final do estudo do aço zincado em meio ácido, constatou-se que, a ativação em ácido nítrico 5% foi prejudicial para o revestimento nanocerâmico e posterior tanino, podendo esta ter inibido a formação do filme protetor. Para a amostra ativada e revestida com cromatização hexavalente, apesar de apresentar bons resultados no começo dos ensaios, perdeu suas

propriedades protetivas rapidamente, tanto nos ensaios de EIE, como no ensaio de câmara úmida, os resultados obtidos não foram satisfatórios.

Para a amostra revestida com cromatização trivalente a ativação foi benéfica. Para todos os ensaios realizados, o revestimento mostrou-se muito efetivo, permanecendo intacto ao final de todos eles.

## 5.1.2.2 AÇO ZINCADO EM MEIO ALCALINO

### 5.1.2.2.1 ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA QUÍMICA

As amostras de aço zincado em meio alcalino, ativadas, (branco-ZAIB) e revestidas com nanocerâmico e posterior tanino (ZAIN-T) foram comparadas com amostras referência, sem ativação, (ZAIB-R e ZAIN-T-R) após permanecerem 2 horas imersas em uma solução de NaCl 0,1M.

A Figura 34 mostra as curvas de EIE para estas amostras onde nota-se que a amostra ZAIN-T-R, apresentou um desempenho superior a amostra ZAIN-T, confirmando o efeito prejudicial da ativação. Enquanto a amostra referência, sem ativação, apresenta um arco capacitivo abrangendo mais de uma constante de tempo, a amostra ativada já apresenta o processo difusional através do revestimento.

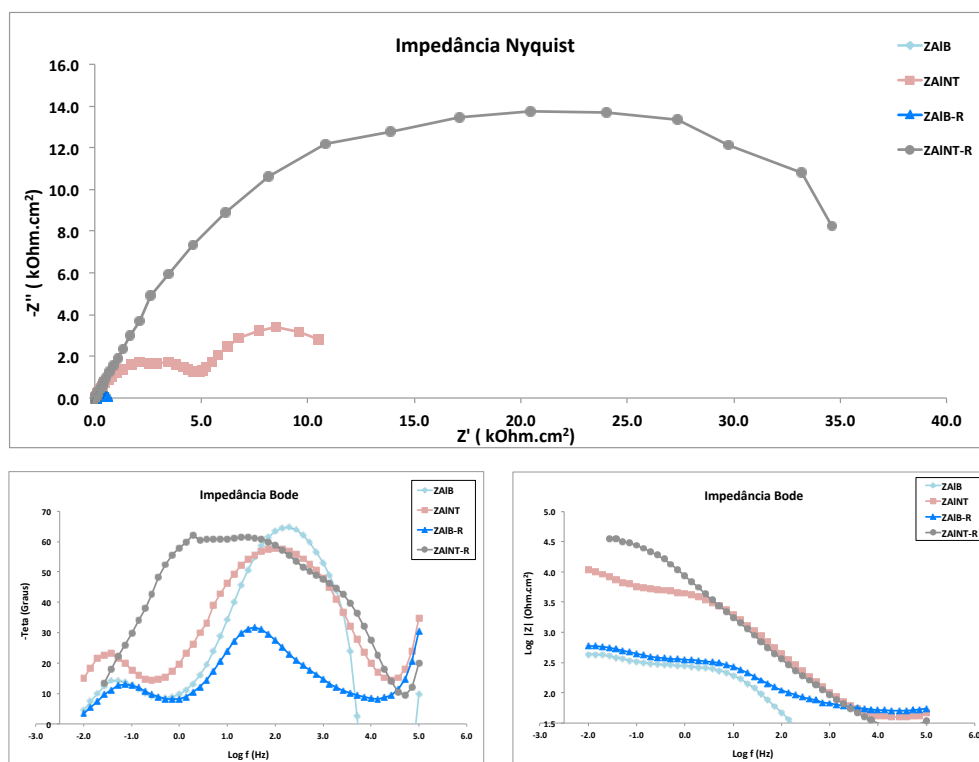


Figura 34: Curvas de EIE do aço zincado em meio alcalino, amostras branco ativadas e não ativadas e revestidas com nanocerâmico e tanino ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.



Para visualizar o comportamento das amostras branco, foi feita uma ampliação das curvas (Figura 35). Observa-se que as duas curvas apresentam dois arcos capacitivos, considerando que estas não começam no mesmo lugar, foi descontado o deslocamentoda curva da amostra ZAIB-R de sua resistência total e constatado que a diferença entre as resistências totais é de  $0.1 \text{ k}\Omega$ .

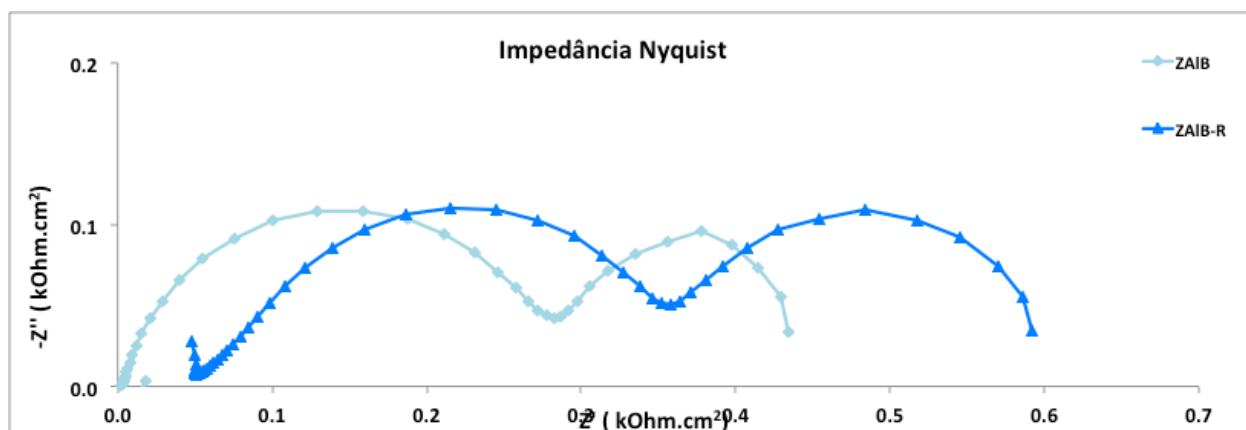


Figura 35: Zoom das curvas de EIE do aço zincado em meio alcalino sem revestimento, ativadas (ZAIB) e não ativadas (ZAIB-R), após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Avaliando as mesmas amostras após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. Observou-se que as amostras revestidas passaram a apresentar resistência total semelhante (Figura 36). Entretanto, a redução da resistência total é muito mais pronunciada para a amostra sem ativação, que já apresenta duas constantes de tempo bem definidas. Já para as amostras branco, nota-se (Figura 37) um aumento da resistência total da amostra não ativada e uma diminuição da resistência total da amostra ativada.

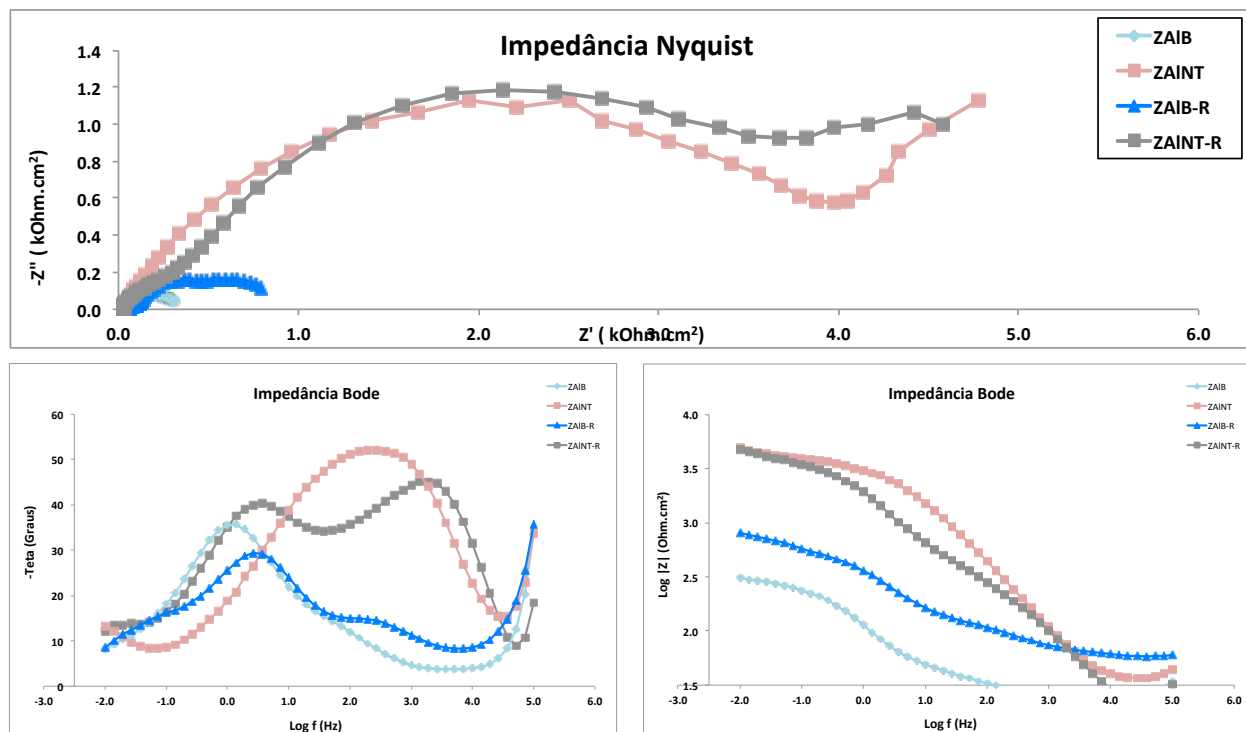


Figura 36: Curvas de EIE do aço zincado em meio alcalino: amostras ativadas (ZAIB) e não ativadas (ZAIB-R) e revestidas com nanocerâmico e tanino ativadas (ZAINT) e não ativadas (ZAINT-R), após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

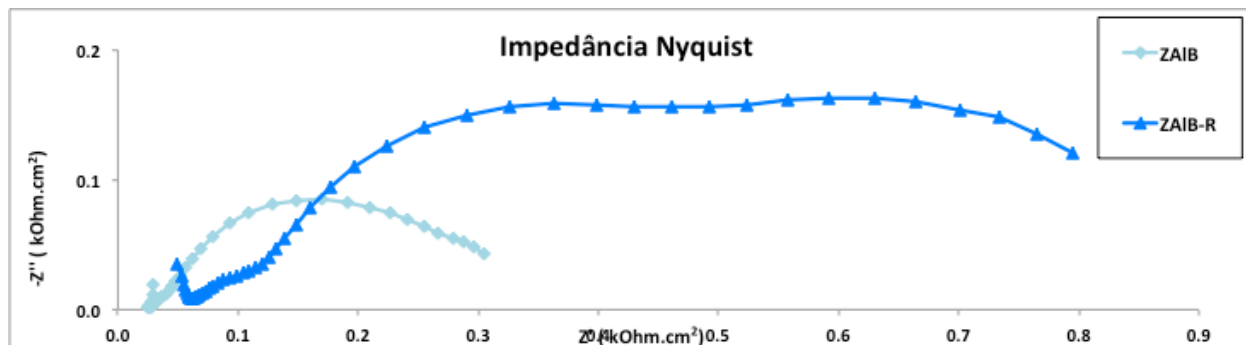


Figura 37: Zoom das curvas de EIE do aço zincado em meio alcalino sem revestimento, ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Após 72 horas de ensaio de EIE, as quatro amostras permaneceram com o mesmo comportamento observado com 24 horas de imersão em NaCl. As resistências totais observadas ao final do ensaio foram: a amostra branco sem ativação permanece com sua resistência total entre 0,75 e 0,8 k $\Omega$ , a amostra ZAINT-R permaneceu com 5 k $\Omega$ , a amostra ZAINT também permaneceu com 5k $\Omega$  e por fim, a amostra ZAIB manteve sua resistência total em 0,3 k $\Omega$ .

A Figura 38 mostra as imagens de microscópio ótico das amostras após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M. Nota-se em (a) e (b), que a amostra branco apresentava-se bastante corroída, já a amostra revestida (c) e (d) além de apresentar corrosão em pontos e áreas, apresentou perda de coloração.

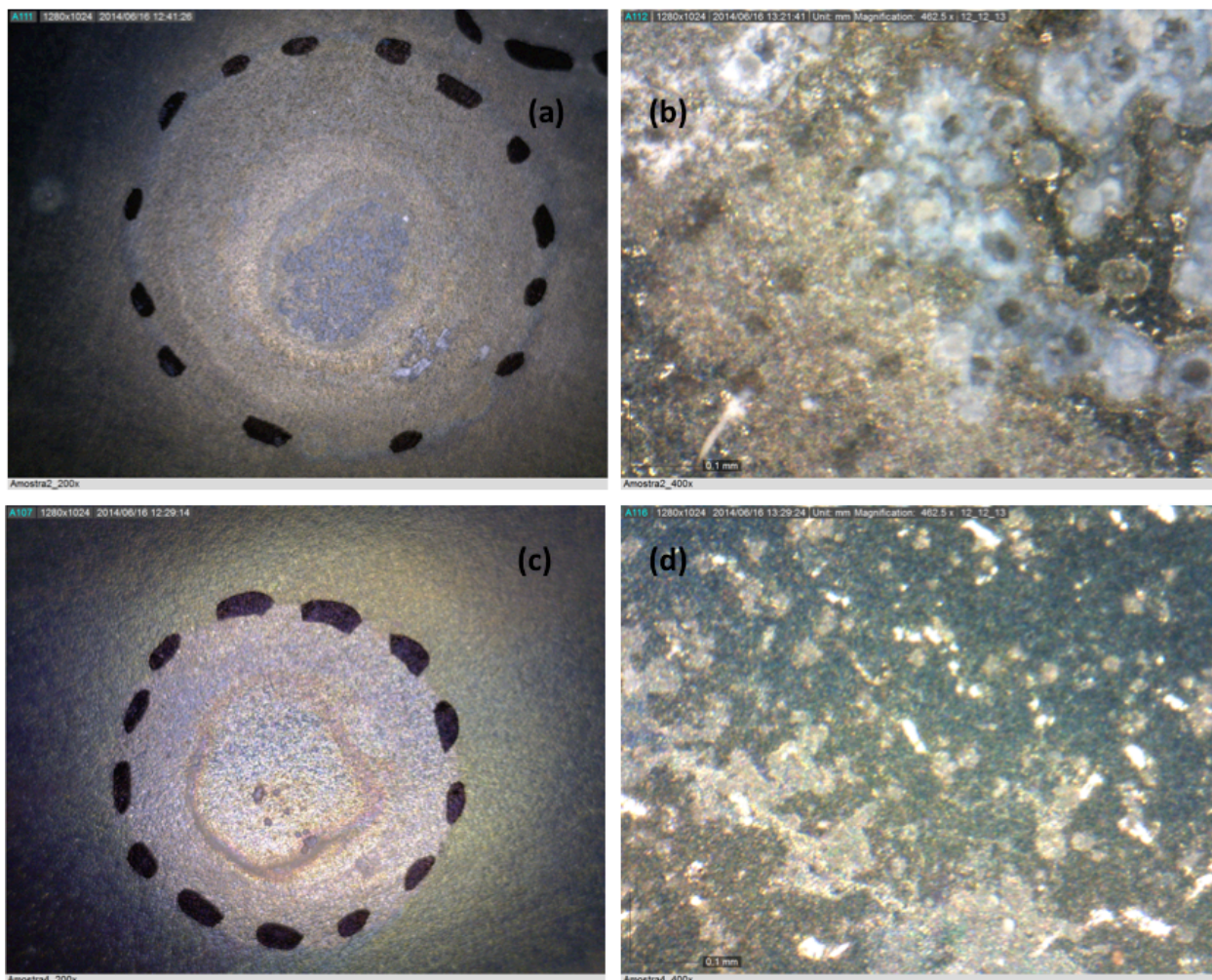


Figura 38: Imagens de microscopia ótica para as amostras de aço zincado em meio alcalino (a e b) sem revestimento e (c e d) com revestimento nanocerâmico e posterior tanino após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Para as amostras revestidas com cromatização hexavalente (ZAIH e ZAIH-R), os gráficos obtidos por EIE após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M estão representados na Figura 39. A amostra ativada teve um comportamento superior ao da amostra sem ativação, evidenciando que a ativação com ácido nítrico 5% favoreceu a formação do filme sobre o substrato zincado.

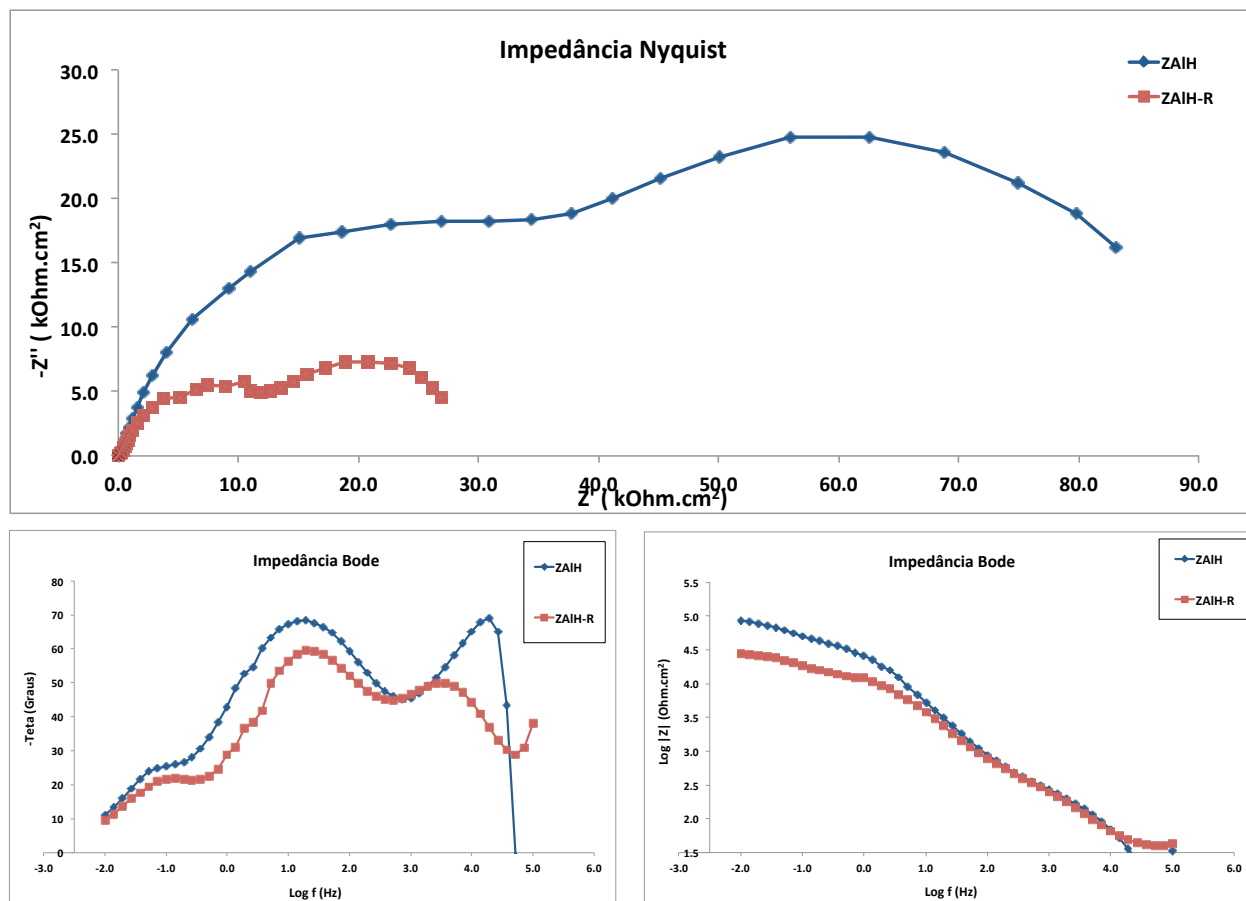


Figura 39: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com cromo hexavalente, ativada e não ativada, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Com 24 horas de imersão em NaCl 0,1M, os resultados obtidos podem ser observados na Figura 40. Nota-se que as amostras apresentaram curvas muito semelhantes, sendo que a diminuição da amostra ativada foi mais importante. Para as duas amostras observa-se um comportamento difusional característico.

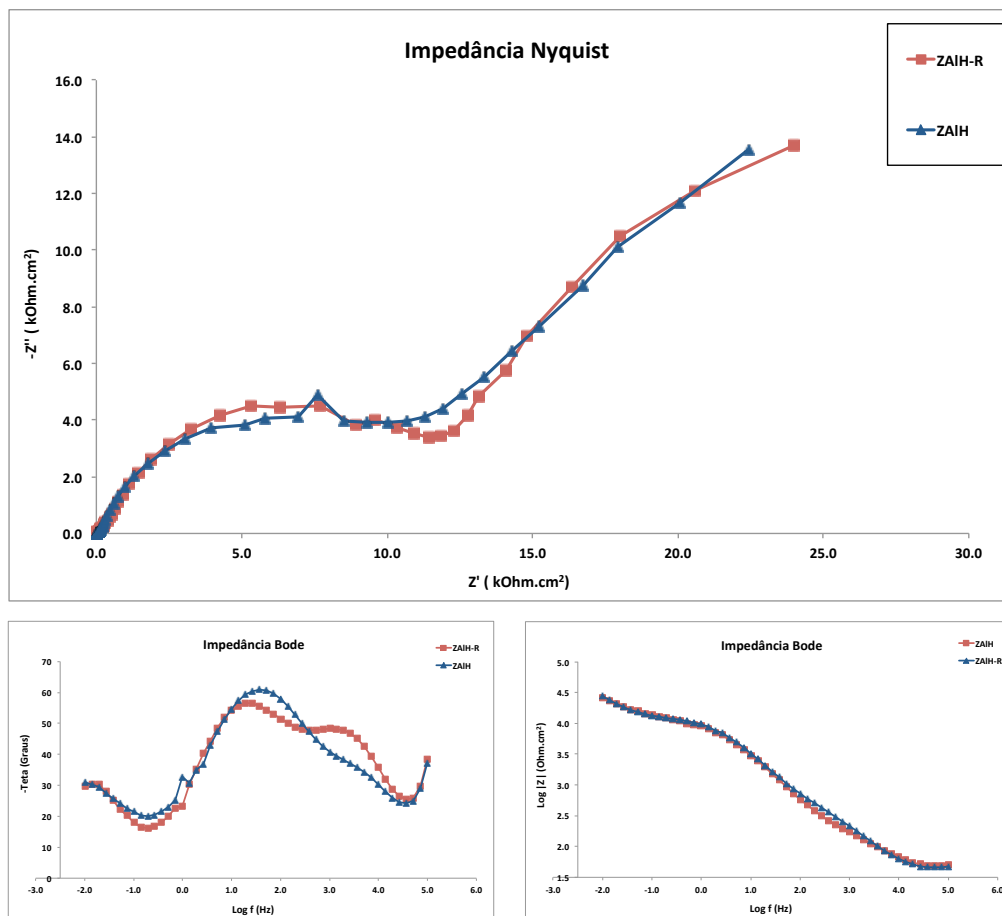


Figura 40: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com cromatização hexavalente, ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Para as duas amostras, após 24 horas de ensaio, houve uma pequena redução da resistência total, que permaneceu praticamente constante até o final do ensaio de 72 horas.

Na Figura 41 podem ser visualizadas as imagens de microscópio óptico das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com cromatização hexavalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M, onde não é possível identificar danos no filme protetor, apenas perda de coloração.



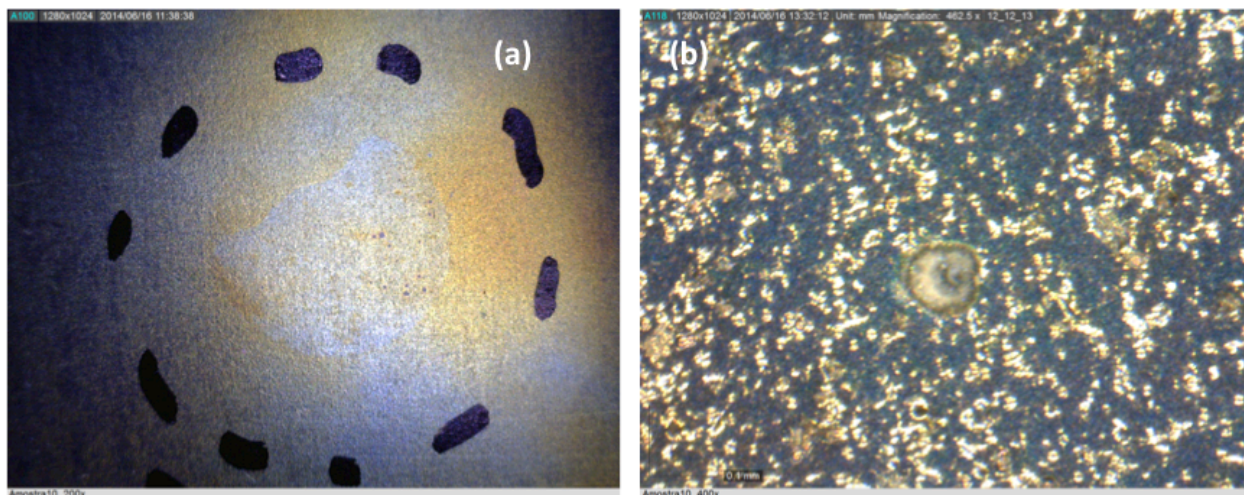


Figura 41: Imagens de microscopia ótica para a amostra de aço zincado em meio alcalino revestida com cromatização hexavalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

As amostras de aço zincado em meio alcalino e revestidas com cromatização trivalente com (ZAIT) e sem (ZAIT-R) ativação têm suas curvas de EIE após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M ilustradas na Figura 42. Observa-se que a amostra ativada apresentou um comportamento muito superior ao da amostra sem ativação, indicando que o ácido nítrico 5% favoreceu a formação da camada protetora.

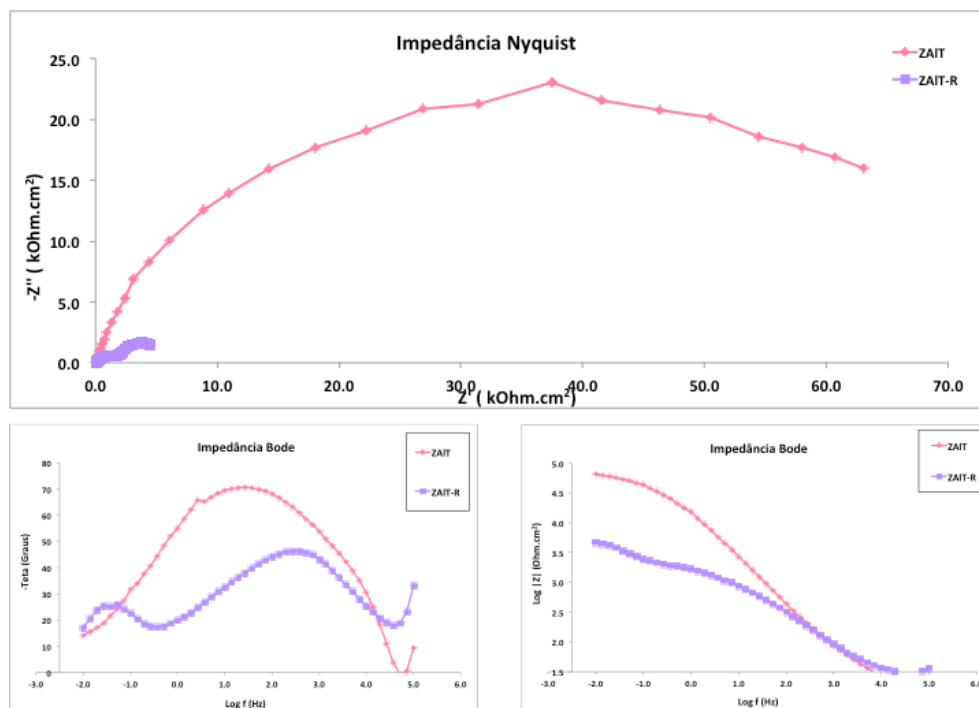


Figura 42: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com cromatização trivalente, ativadas e não ativadas, após 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Com 24 horas de imersão (Figura 43) nota-se que a resistência da amostra ativada manteve-se superior à amostra não ativada, no entanto houve uma grande perda (aproximadamente metade) de sua resistência total, enquanto que a amostra não ativada manteve sua resistência total aproximadamente a mesma.

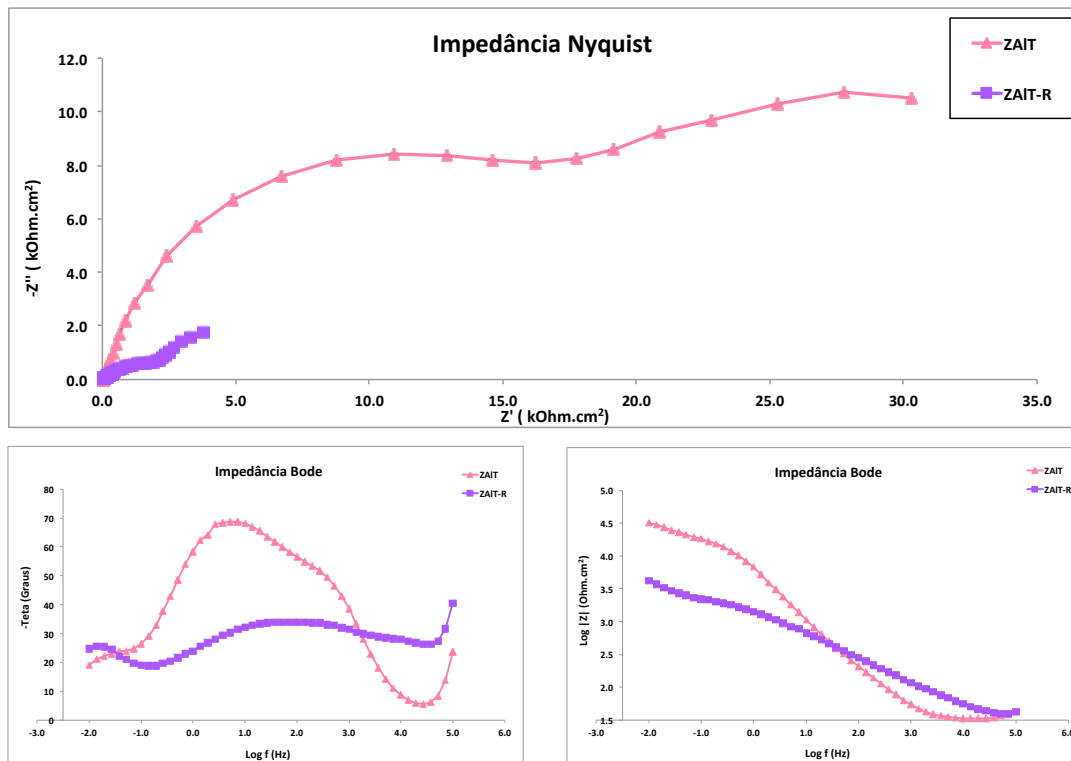


Figura 43: Curvas de EIE das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com cromatização trivalente, ativadas e não ativadas, após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Nas duas amostras descritas acima, após 24 horas de ensaio não houve grandes variações nas resistências totais até 72 horas de ensaio.

Para a amostra ativada, a Figura 44 mostra que não houve nenhuma alteração no aspecto superficial desta, permanecendo intacta até final do ensaio.

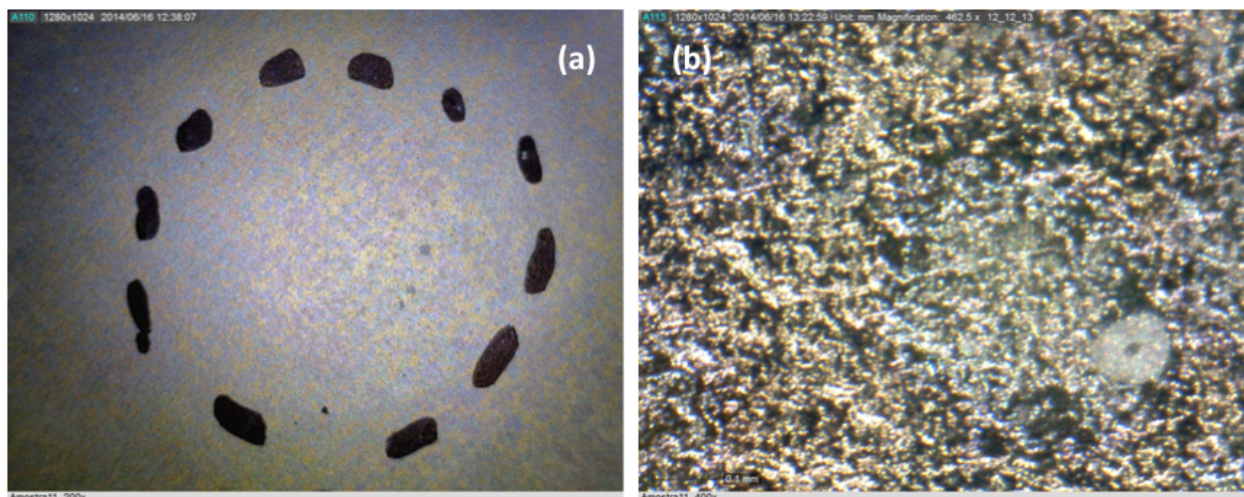


Figura 44: Imagens de microscopia ótica para a amostra de aço zincado em meio alcalino revestida com cromatização trivalente após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

#### 5.1.2.2.2 ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA

A

Tabela 5 mostra a avaliação das amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas durante o ensaio de câmara úmida.

Como esperado, a amostra branco apresentou o pior resultado. Com 24 horas de ensaio já se apresentava parcialmente danificada, e, a partir de 144 horas de ensaio já estava completamente corroída, como pode-se visualizar na Figura 45.

A amostra ZAIH, apresentou um bom comportamento durante o ensaio, permanecendo intacta até 144 horas de ensaio, a partir das 168 horas, começou a apresentar pontos de corrosão localizados (Figura 46), permanecendo assim até o final do ensaio.

Tabela 5: Avaliação do desempenho das amostras de aço zincado em meio alcalino com ativação: sem revestimento (ZAIB) e revestidas com cromatização trivalente (ZAIT), cromatização hexavalente (ZAIH) e nanocerâmico e posterior tanino (ZAIN) no ensaio de câmara úmida durante 552 horas.

Amostra	24h	48h	72h	144h	168h	Até 384h	408h	552h
ZAIB	B4	B4	B4	B5	B5	B5	B5	B5
ZAIT	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
ZAIH	B0	B0	B0	B0	B1	B1	B1	B1
ZAIN	B0	B0	B1	B1	B3	B3	B4	B4

Legenda: B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).



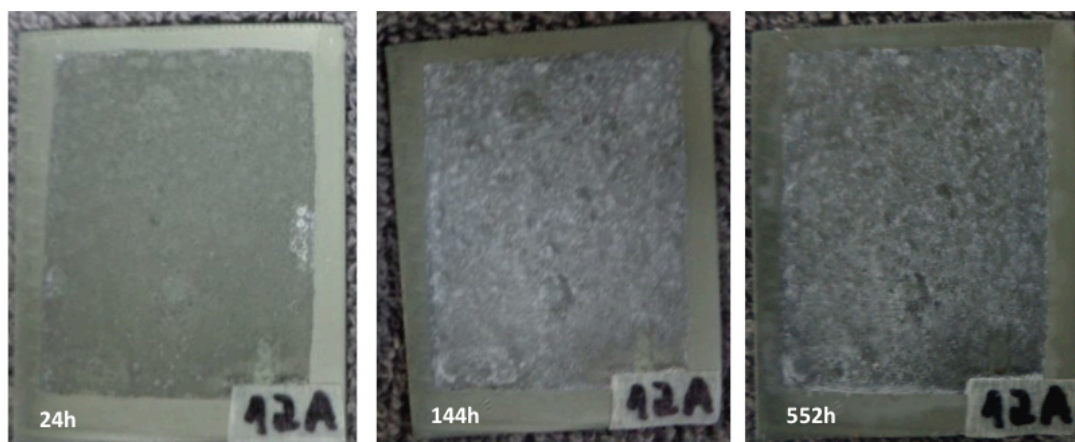


Figura 45: Imagens da amostra branco do aço zincado em meio alcalino após 24 horas, 144 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.



Figura 46: Imagens da amostra de aço zincado em meio alcalino revestida com cromatização hexavalente após 24 horas, 168 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

O melhor desempenho neste ensaio foi obtido pela amostra ZAIT que, após as 552 horas do ensaio, permaneceu com sua superfície inalterada, como pode-se observar na Figura 47.

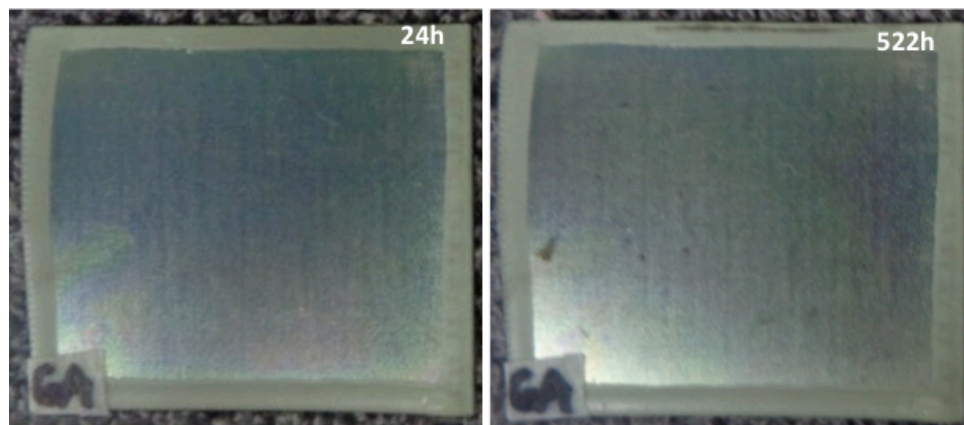


Figura 47: Imagens da amostra de aço zincado em meio alcalino revestida com cromatização trivalente após 24 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

Como mostrado na

Tabela 5, a amostra de aço zincado em meio alcalino e revestida com nanocerâmico e posterior tanino teve um aumento gradual da área corroída com o decorrer do ensaio, este comportamento pode ser observado na Figura 48. Nas primeiras 48 horas a amostra permaneceu intacta, quando, com 72 horas, passou a apresentar pontos de corrosão em áreas localizadas. Com 168 horas, estes pontos cresceram formando áreas corroídas que, por fim, com 408 horas passaram a ocupar parcialmente a superfície da amostra em forma de pontos e áreas corroídas, permanecendo assim até o final do ensaio.

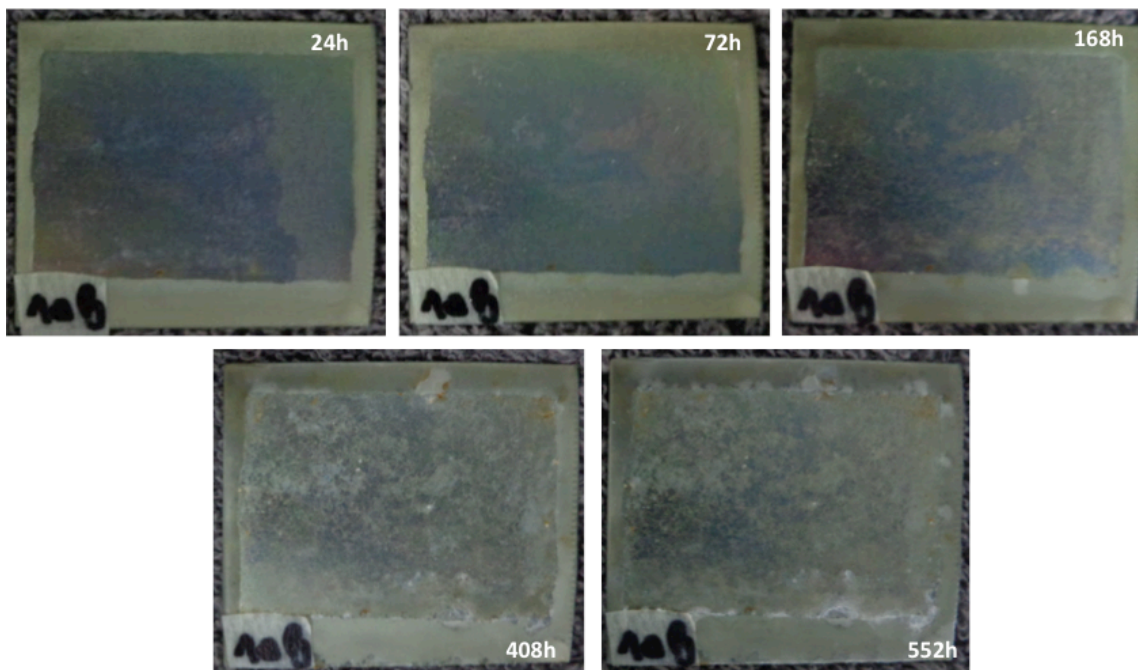


Figura 48: Imagens da amostra de aço zincado em meio alcalino revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 24 horas, 72 horas, 168 horas, 408 horas e 552 horas de ensaio em câmara úmida.

Ao final do estudo do aço zincado em meio alcalino, constatou-se que, assim como para o aço zincado em meio ácido, a ativação em ácido nítrico 5% prejudicou a formação do revestimento nanocerâmico e posterior tanino, já que a amostra não ativada apresentou um comportamento bem superior.

Constatou-se também que a ativação antes da aplicação do revestimento de cromatização hexavalente, apesar de apresentar um comportamento superior no início do ensaio, ao final, se igualou ao desempenho do revestimento da amostra não ativada.

Por fim, a amostra ativada e revestida com cromatização trivalente apresentou um comportamento muito superior ao da amostra não ativada no decorrer de todos os ensaios.

## 5.2 ENVELHECIMENTO DO REVESTIMENTO

### 5.2.1 EVELHECIMENTO DOS REVESTIMENTOS NO AÇO GALVANIZADO

A amostra de aço galvanizado revestida com nanocerâmico e posterior tanino, ficou em dessecador durante 6 dias, para então serem feitas as primeiras medidas de Impedância Eletroquímica (EIE) após 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. Esta amostra foi então guardada em um ambiente fechado, mas sem dessecante durante 27 dias, quando novas

medidas de EIE foram feitas na solução salina. Salienta-se que a amostra era a mesma, variando apenas a área de medição.

Nos gráficos apresentados na Figura 49, pode-se observar que após 33 dias da aplicação do revestimento, houve um significativo aumento da resistência total, com a evidência do segundo arco. Pode-se afirmar que, com o envelhecimento o revestimento tornou-se mais protetor. Isso pode ser explicado por uma oxidação do zinco através dos defeitos do revestimento. Entretanto, o contato com a solução salina conduz a uma diminuição gradual da resistência.

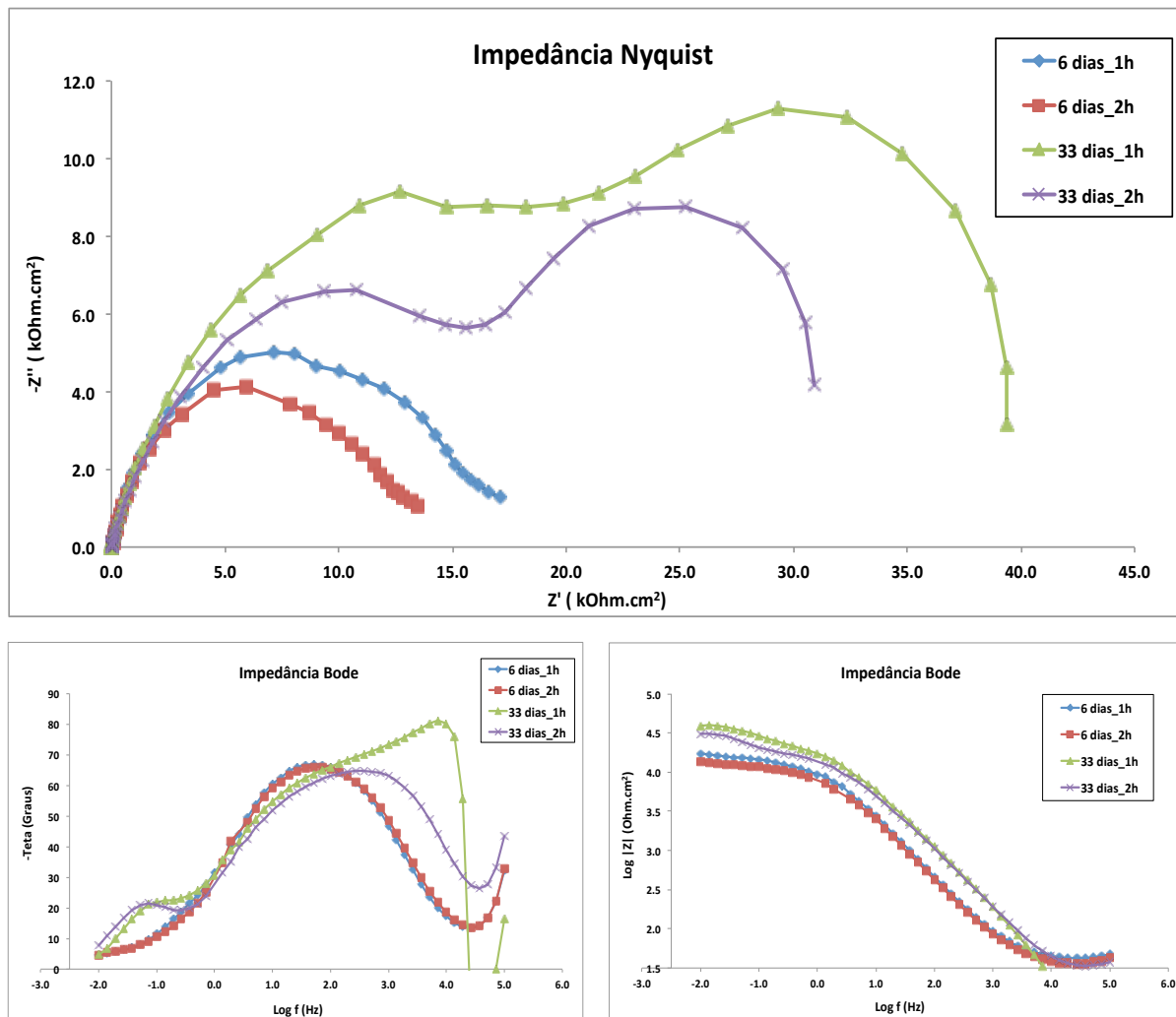


Figura 49: Curvas de EIE de uma amostra de aço galvanizado revestido com nanocerâmico e posterior tanino após 6 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

A amostra galvanizada revestida com cromatização trivalente ficou em dessecador por 19 dias, para então ter suas medidas em EIE realizadas após 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M. Depois destas medidas, a amostra foi guardada em um ambiente sem dessecador durante 7 dias, e novas medidas foram feitas após 1 hora e 2 horas de imersão.

A Figura 50 apresenta as curvas de EIE obtidas para as duas situações citadas acima. Nota-se que, semelhante aos resultados obtidos para o revestimento nanocerâmico, a amostra quando envelhecida por mais tempo, apresentou valores de resistência total cerca de duas vezes maiores. Da mesma forma, esse resultado pode ser explicado pela formação de óxido de zinco na superfície do galvanizado, através do revestimento ou nas discontinuidades deste. A formação do segundo arco corroborava com essa hipótese.

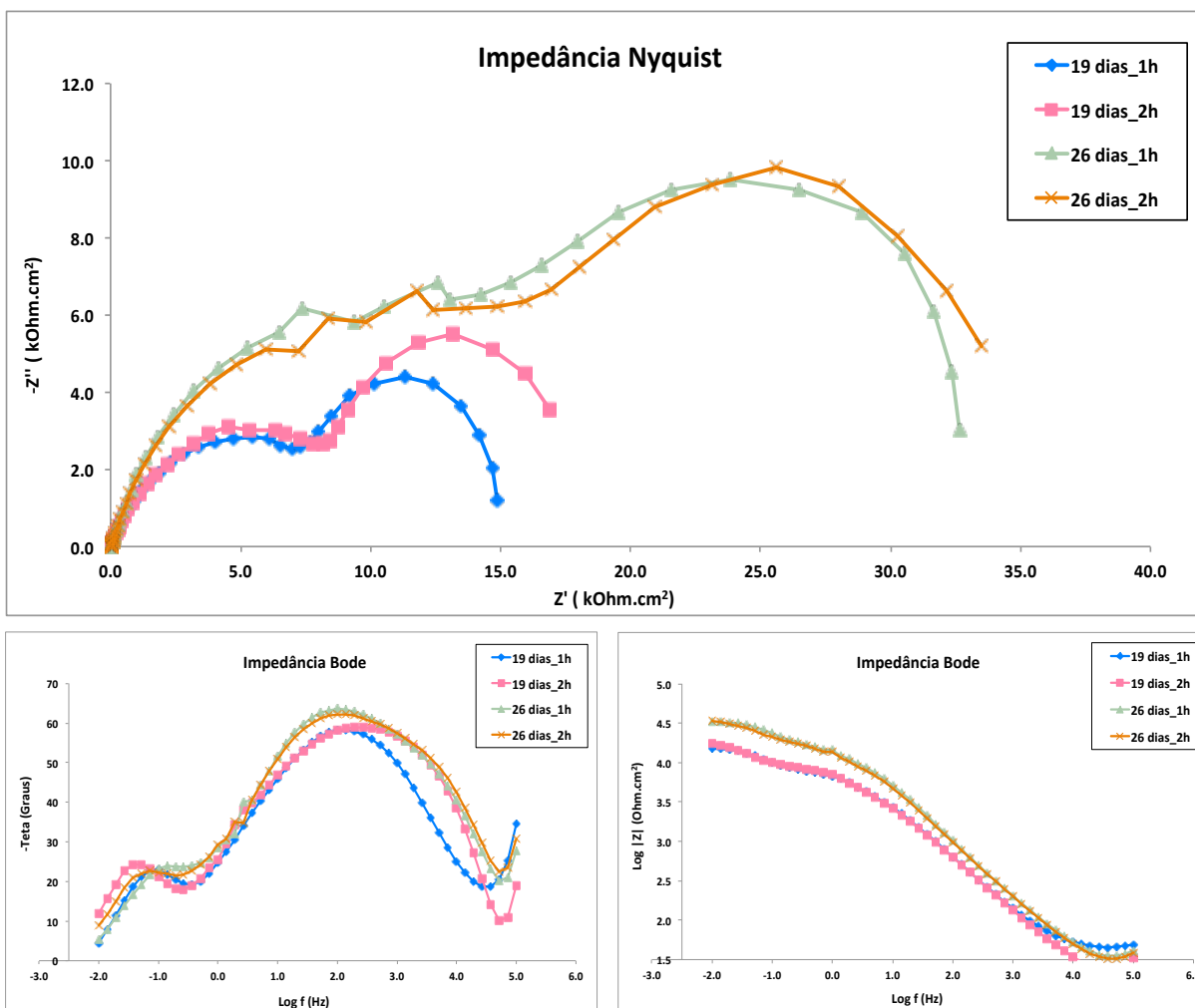


Figura 50: Curvas de EIE de uma amostra de aço galvanizado revestido cromatização trivalente após 19 dias e 26 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

A amostra de aço galvanizado revestida com cromatização hexavalente foi avaliada após ter permanecido por 26 dias em dessecador. Após as medidas de EIE esta foi guardada em um ambiente fechado, sem dessecante, permanecendo por 7 dias para então novas medidas serem realizadas. Em ambas datas, a amostra foi ensaiada após 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Como pode ser observado na Figura 51, a resistência diminui com o envelhecimento. No entanto, as medidas feitas em 2 horas tiveram comportamentos ligeiramente melhores que as

feitas com 1 hora de ensaio, diferentemente do que foi observado nas amostras revestidas com nanocerâmico e posterior tanino e com cromatização trivalente. Esse comportamento diferenciado pode ser explicado pela ação do cromo hexavalente, que poder “autocicatrizante”. Ou seja, com a presença de eletrólito, os íons cromato oxidam o substrato formando uma passivação na superfície, fazendo com que a resistência aumente.

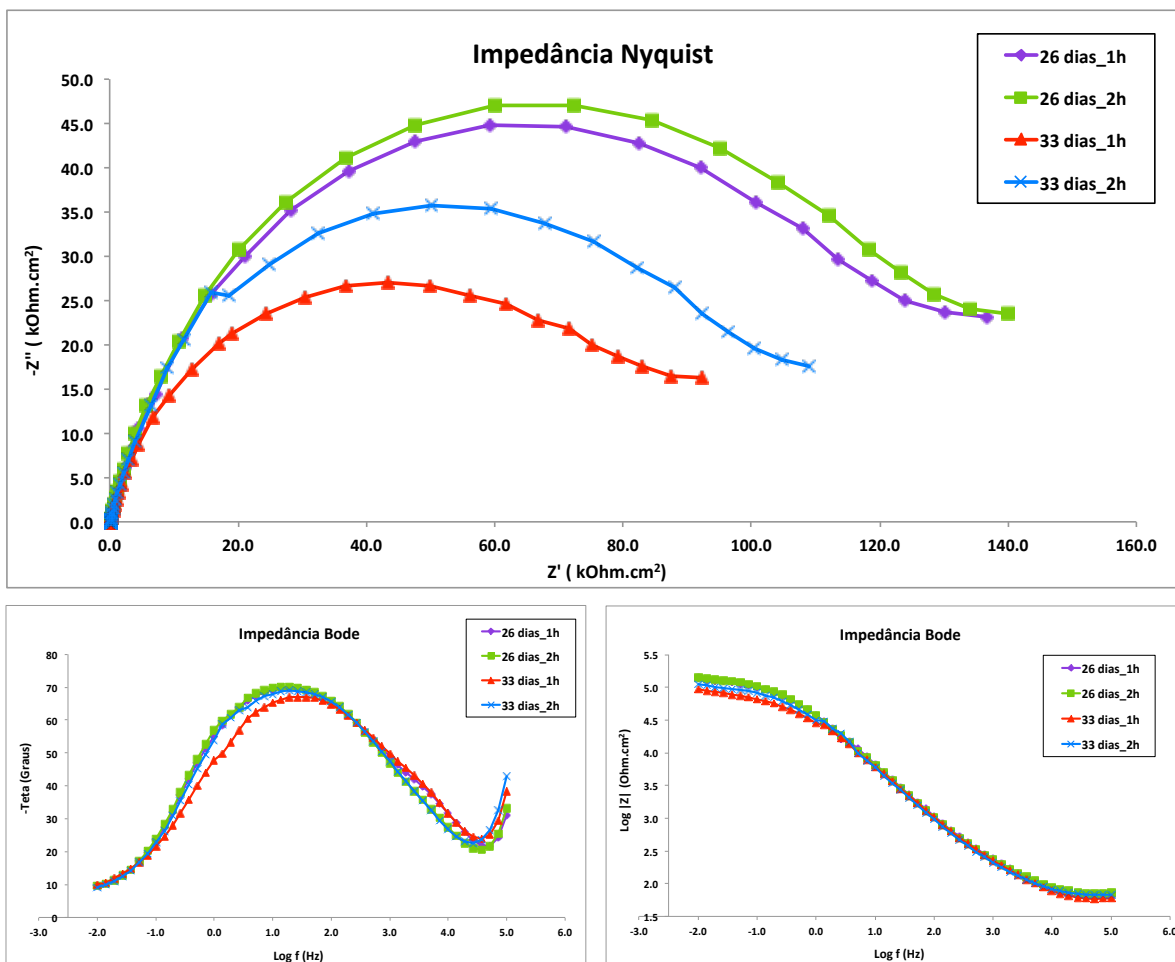


Figura 51: Curvas de EIE de uma amostra de aço galvanizado revestido com cromatização hexavalente após 26 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Como mostrado anteriormente, fazendo-se uma comparação entre os revestimentos nanocerâmico com posterior tanino, cromatização hexavalente e cromatização trivalente, a cromatização hexavalente é o revestimento mais efetivo, e o nanocerâmico com posterior tanino o menos efetivo. A fim de averiguar se a diferença de resposta quanto ao envelhecimento dos revestimentos afeta essa ordem, foram plotados gráficos dos ensaio de EIE com a comparação destes após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M, para as amostras que apresentaram melhores resultados de envelhecimento, neste caso: a amostra revestida com nanocerâmico e posterior tanino envelhecida por 33 dias (NT\_33), a amostra com cromatização

trivalente e 26 dias de envelhecimento (CT\_26) e a amostra com cromatização hexavalente envelhecida por 26 dias (CH\_26).

A Figura 52 mostra esta comparação e, como pode-se observar, a ordem de efetividade dos revestimentos permaneceu a mesma, a cromatização hexavalente teve o melhor resultado e o nanocerâmico com posterior tanino o pior, ou seja, mesmo com a diferença de resultados quanto ao envelhecimento dos revestimentos, em ambientes agressivos, a amostra revestida com cromatização hexavalente sofre menos perda de suas propriedades protetoras.

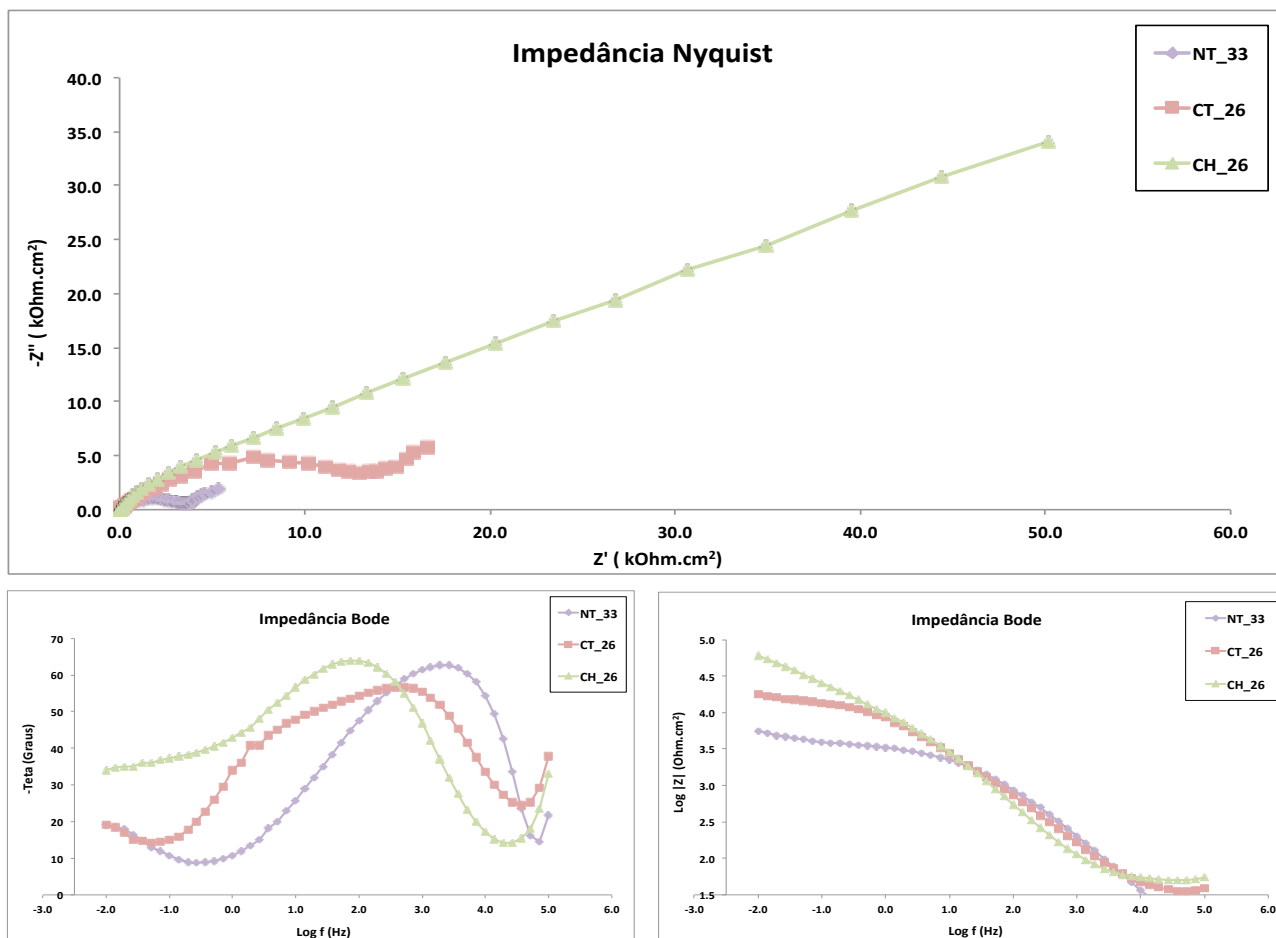


Figura 52: Curvas de EIE para as amostras de aço galvanizado revestidas com nanocerâmico e posterior tanino, cromatização trivalente e cromatização hexavalente, após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

### 5.2.2 ENVELHECIMENTO DOS REVESTIMENTOS EM AÇO ZINCADO EM MEIO ÁCIDO

Para o aço zincado em meio ácido, a amostra revestida com nanocerâmico e posterior tanino foi avaliada por EIE primeiramente depois de 6 dias da aplicação do revestimento. Em seguida, a amostra ficou guardada durante 13 dias, e as medidas de EIE foram feitas



novamente, considerando que agora tem-se 19 dias da aplicação do revestimento. Nos dois casos o ensaio foi realizado com 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Na Figura 53 estão os diagramas de Nyquist e Bode da amostra citada acima, onde pode-se notar o mesmo comportamento observado na amostra de aço galvanizado revestida com nanocerâmico e posterior tanino: a amostra quando envelhecida apresentou uma resistência total superior. No entanto, observa-se que a amostra envelhecida apresentou uma diminuição de sua resistência total significativa entre as medidas feitas após 1 hora e 2 horas de imersão na solução de NaCl.

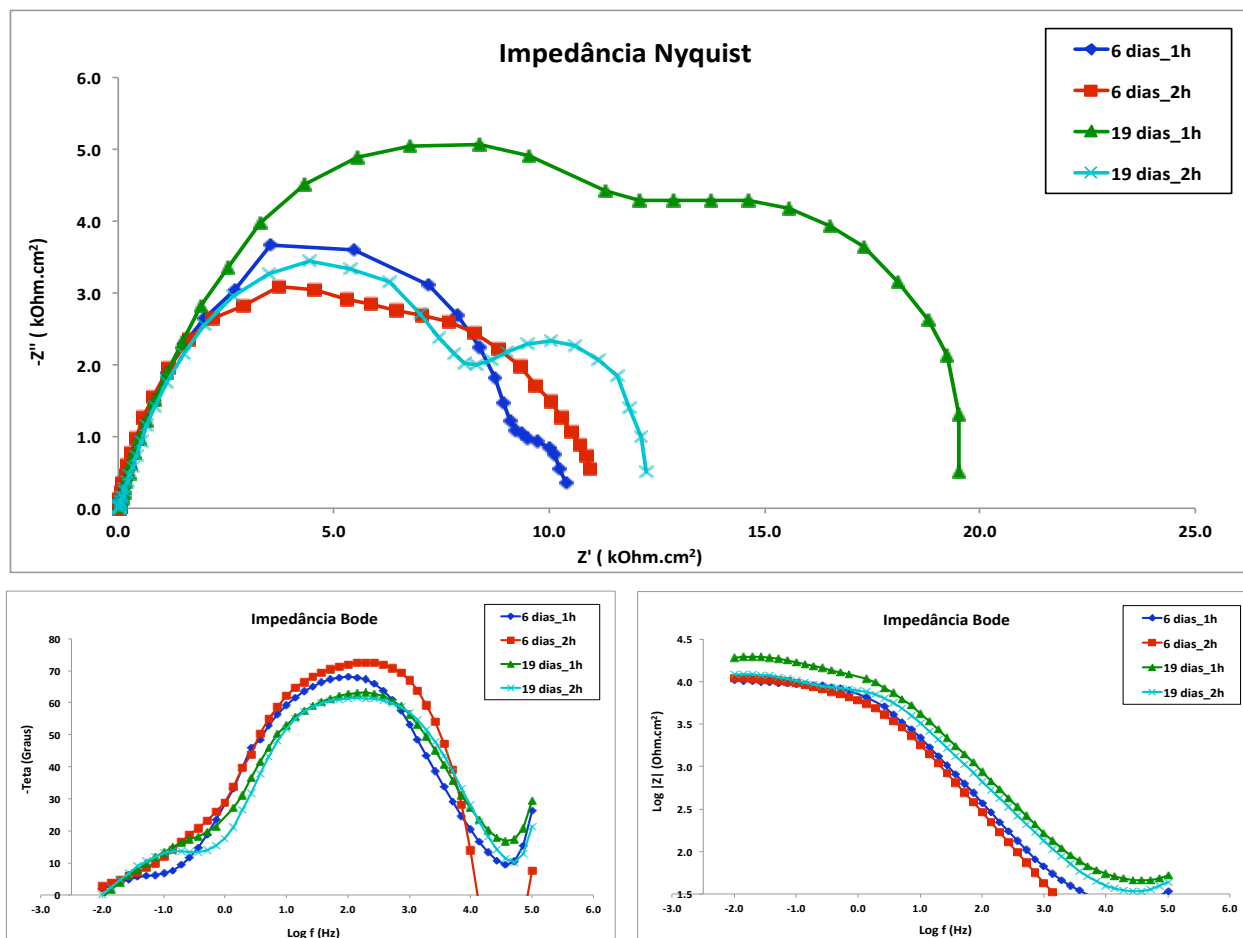


Figura 53: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio ácido revestida com nanocerâmico e posterior tanino após 6 dias e 19 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

A amostra de aço zincado em meio ácido e revestida com cromatização trivalente foi avaliada por EIE após 19 e 26 dias de envelhecimento. As medidas foram feitas após 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Os diagramas de Nyquist e Bode para estas medidas são mostrados na Figura 54. Observa-se que, assim como para o aço galvanizado, o envelhecimento aumenta a resistência, mas diminui quando exposta ao eletrólito NaCl.



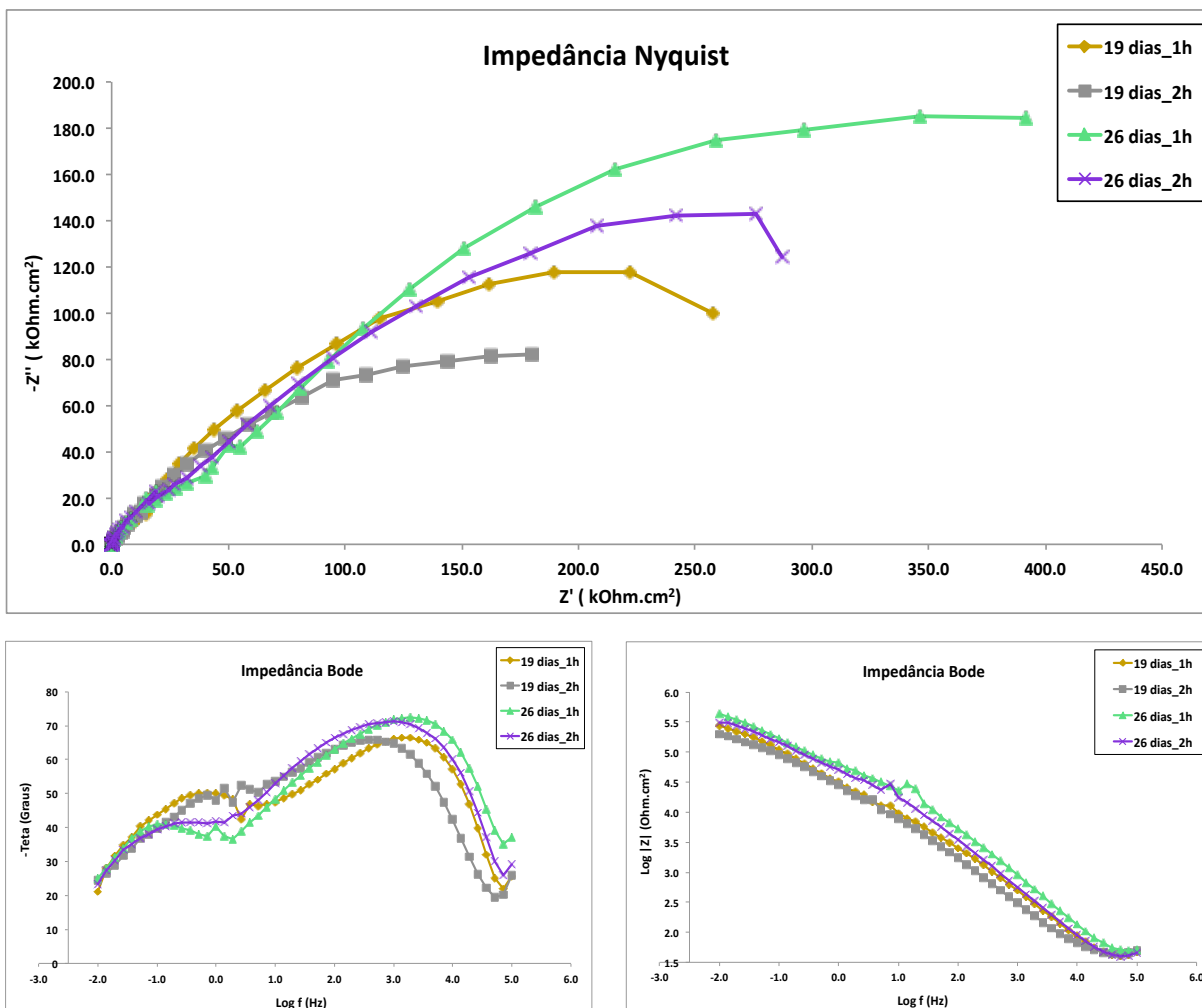


Figura 54: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio ácido revestida com cromatização trivalente após 19 dias e 26 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Para o aço zincado em meio ácido e revestido com cromatização hexavalente, o envelhecimento seguiu os mesmos parâmetros da amostra revestida com cromatização trivalente: 19 dias e 26 dias, com medidas de EIE feitas após 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Pela Figura 55, que mostra os diagramas de Nyquist e Bode para esta amostra, observa-se que a cromatização hexavalente apresenta uma resistência total maior quando o revestimento estava menos envelhecido, assim como foi observado na amostra de aço galvanizado. No entanto, para este substrato as medidas após 2 horas de imersão em NaCl apresentaram resistências menores que as medidas após 1 hora de imersão. Nesse caso, a passivação da superfície pela oxidação dos íons cromo hexavalente parece não acontecer.

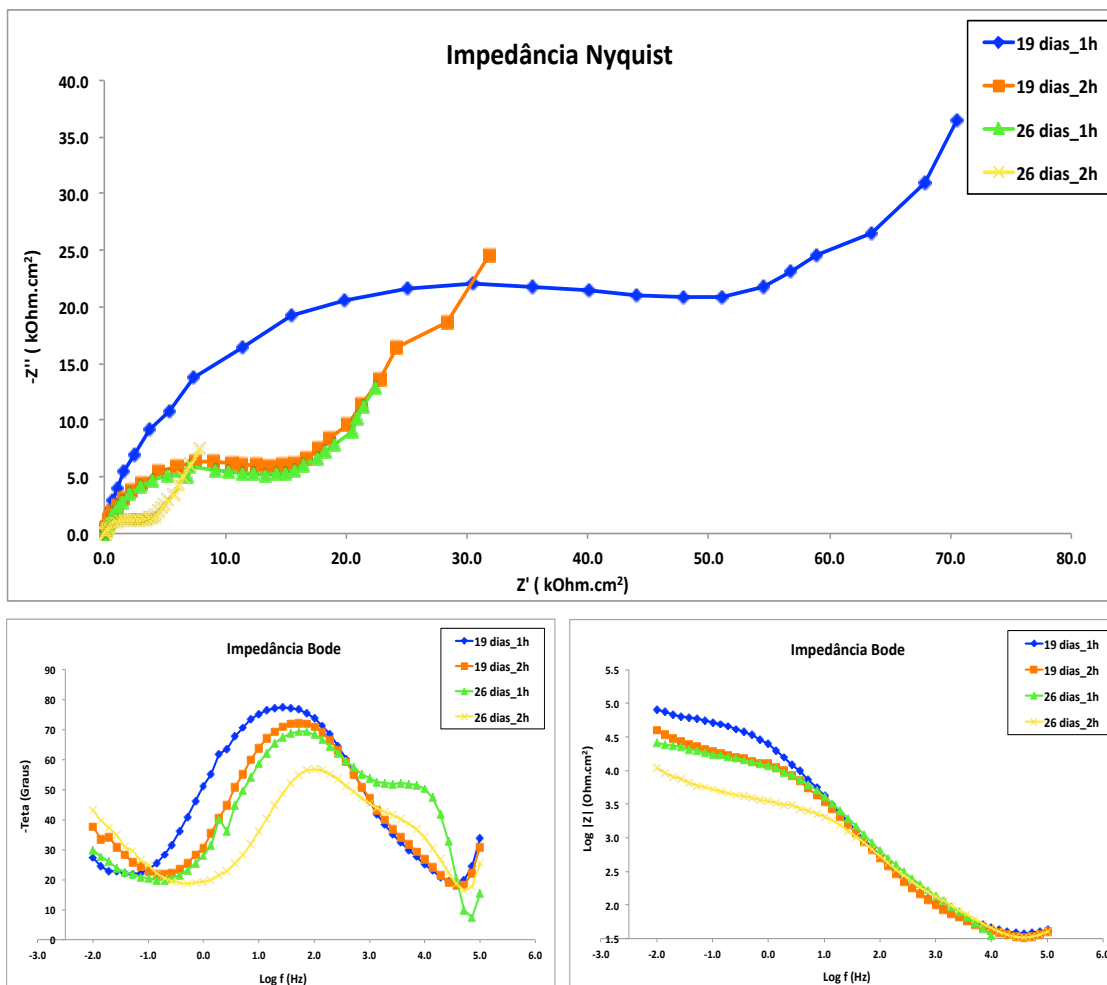


Figura 55: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio ácido revestida com cromatização hexavalente após 19 dias e 26 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Assim como para o aço galvanizado, foi plotado um gráfico, segundo o ensaio de EIE, com os melhores resultados obtidos pelos 3 revestimentos aplicados sobre o aço zincado em meio ácido, após 72 horas de imersão em NaCl. Para o revestimento nanocerâmico com posterior tanino a amostra escolhida foi a envelhecida por 26 dias (NT\_26), para a cromatização trivalente a amostra envelhecida por 26 dias (CT\_26) e por fim, a amostra revestida com cromatização hexavalente envelhecida por 19 dias (CH\_19).

As amostras apresentaram o mesmo comportamento observado nos itens 5.2.2.1 e 5.2.2.2, onde foi mostrado que as amostras com cromatização hexavalente tiveram um desempenho inferior ao da cromatização trivalente, porém superior ao revestimento nanocerâmico com posterior tanino.

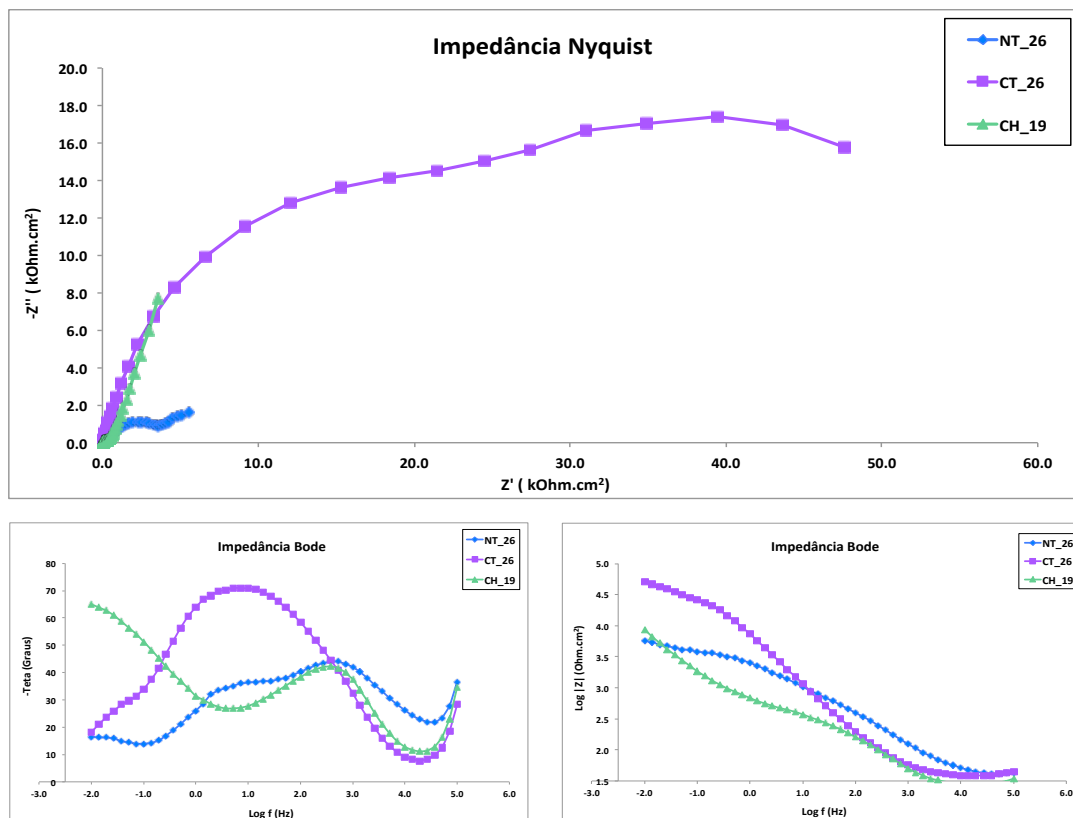


Figura 56: Curvas de EIE para as amostras de aço zincado em meio ácido revestidas com nanocerâmico e posterior tanino, cromatização trivalente e cromatização hexavalente, após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

### 5.2.3 ENVELHECIMENTO DOS REVESTIMENTOS EM AÇO ZINCADO EM MEIO ALCALINO

As amostras de aço zincado em meio alcalino, revestidas com nanocerâmico com posterior tanino, cromatização trivalente e cromatização hexavalente, foram avaliadas da mesma forma das amostras de aço galvanizado e aço zincado em meio ácido quanto ao envelhecimento do revestimento. Para estas amostras revestidas com nanocerâmico e posterior tanino, as curvas de EIE foram construídas a partir dos dados extraídos para 6 dias e 33 dias de envelhecimento do revestimento, após 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Na Figura 57 estão plotados os diagramas de Nyquist e Bode para esta amostra. Observa-se que, novamente, quando a amostra apresentava-se mais envelhecida teve um comportamento superior (maior resistência total) ao da amostra quando envelhecida por apenas 6 dias. Neste caso, a perda de resistência total assinalada entre as medidas em 1 hora e 2 horas de imersão é menor para a amostra envelhecida por 33 dias.

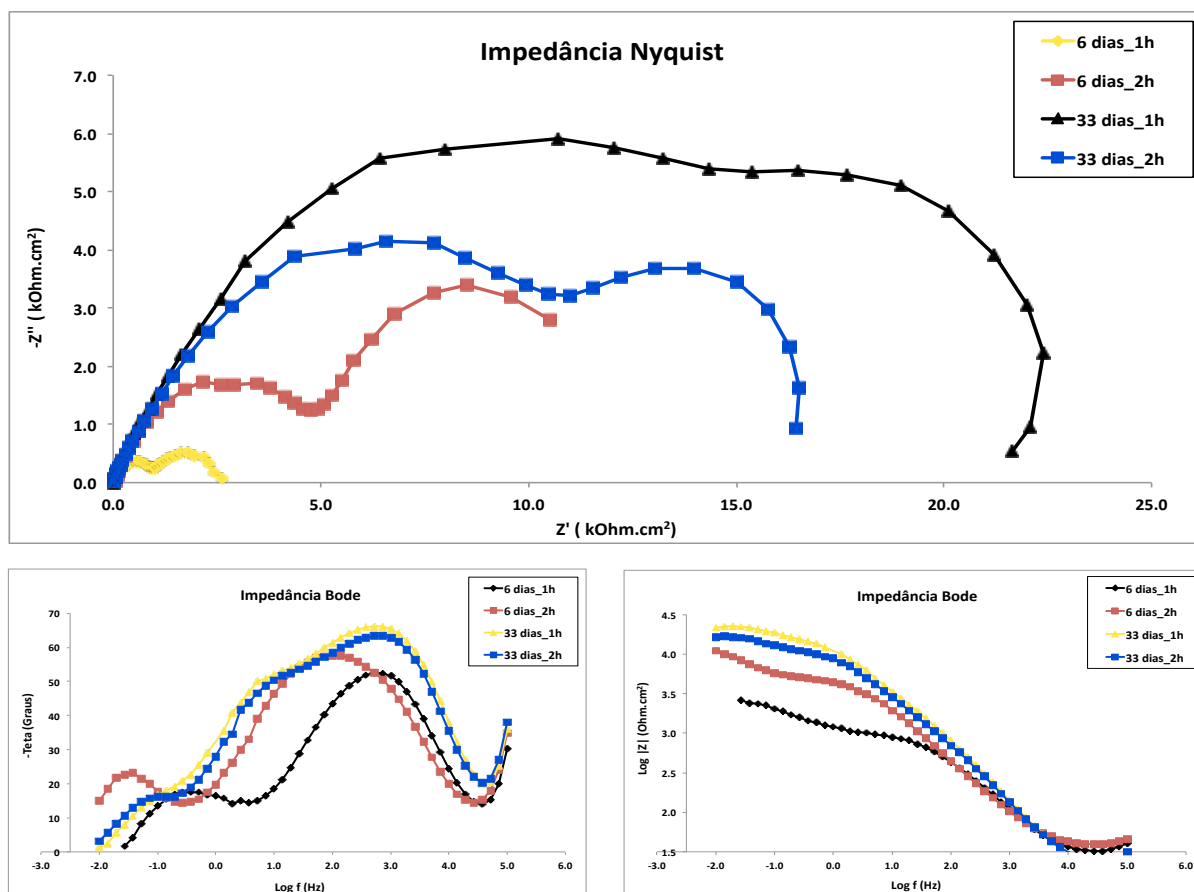


Figura 57: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio alcalino revestido com nanocerâmico e posterior tanino após 6 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Para a amostra de aço zincado em meio alcalino e revestida com cromatização trivalente, o tempo de envelhecimento foi de 26 e 33 dias. As medidas de EIE foram realizadas após 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

Observa-se, pelos diagramas de Nyquist e Bode (Figura 58), que o revestimento manteve o mesmo comportamento apresentado para os outros substratos. O envelhecimento conduziu a um aumento das resistências totais.

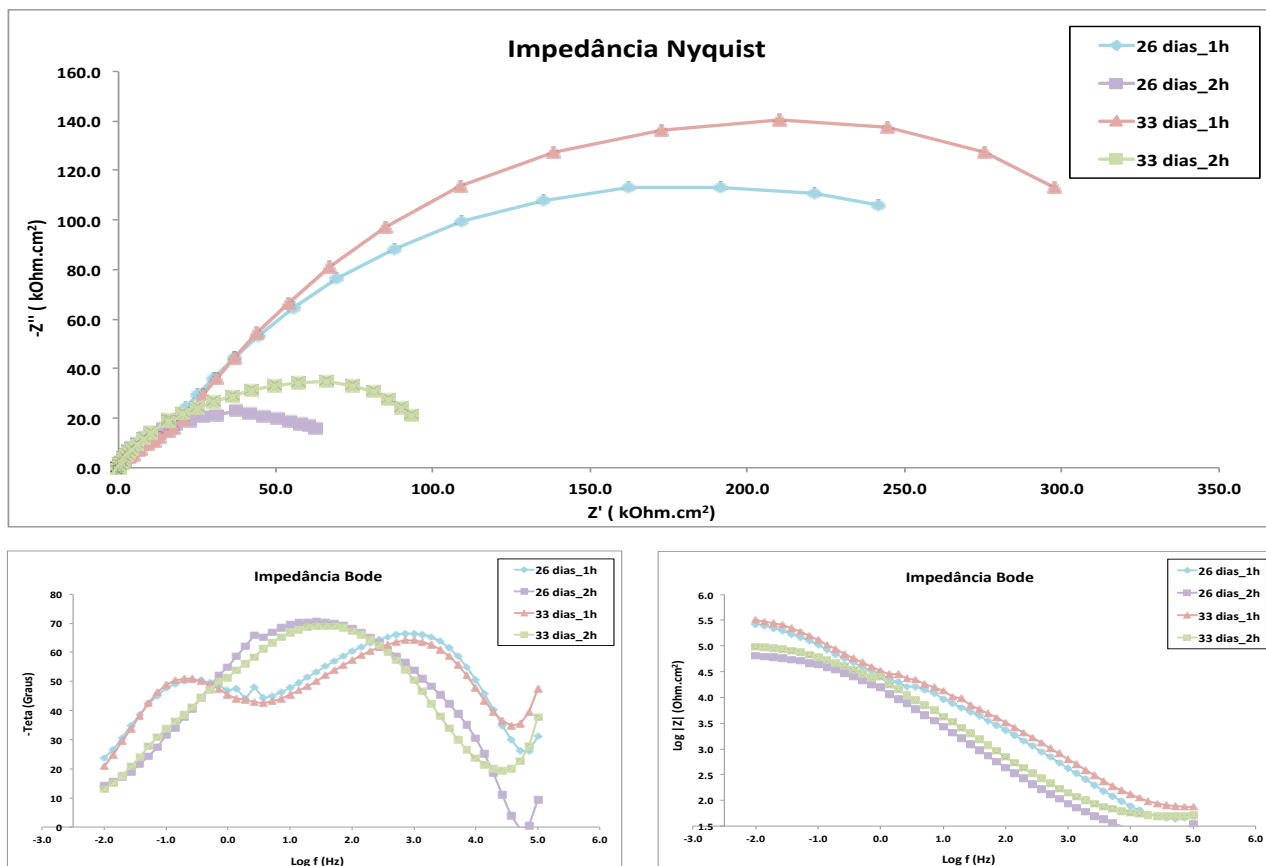


Figura 58: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio alcalino revestido com cromatização trivalente após 26 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

O aço zincado em meio alcalino e revestido com cromatização hexavalente, foi envelhecido também por 26 e 33 dias, permanecendo os primeiros 26 dias em dessecador e a última semana ficou guardado em um recipiente sem dessecante. As medidas desta amostra em EIE foram realizadas depois de 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

A Figura 59 mostra que, assim como os outros revestimentos, a cromatização hexavalente apresentou os mesmos resultados para os três substratos estudados. O envelhecimento, assim como a exposição ao eletrólito, faz com que a resistência diminua. Nota-se também que, a perda de resistência total do revestimento menos envelhecido foi grande, ficando a curva abaixo das duas medidas feitas para o revestimento com menor tempo de envelhecimento.

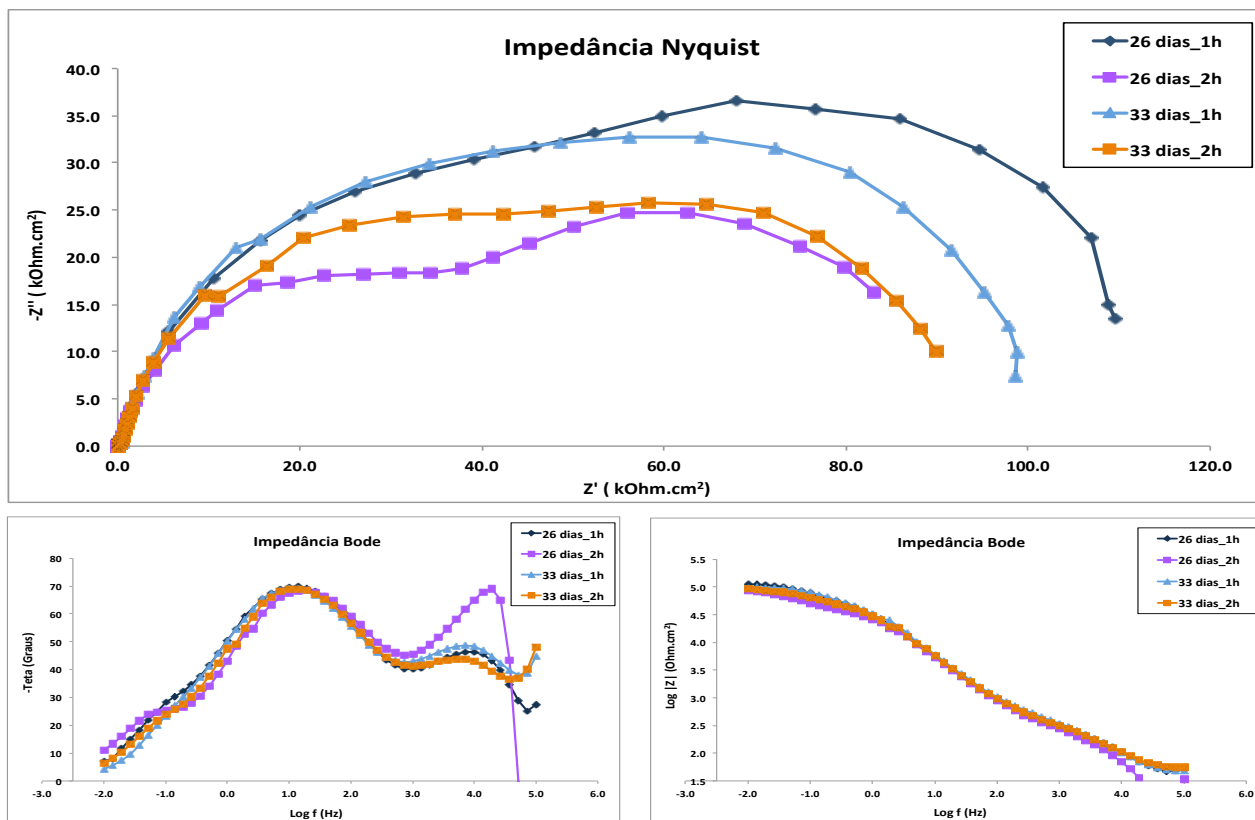


Figura 59: Curvas de EIE de uma amostra de aço zincado em meio alcalino revestido com cromatização hexavalente após 26 dias e 33 dias da aplicação do revestimento, durante 1 hora e 2 horas de imersão em NaCl 0,1M.

A fim de fazer uma comparação entre os melhores resultados obtidos para os revestimentos aplicados sobre o aço zincado em meio alcalino, nanocerâmico com posterior tanino envelhecido por 33 dias, (NT\_33), cromatização trivalente envelhecido por 33 dias (CT\_33) e cromatização hexavalente envelhecido por 26 dias (CH\_26), plotaram-se os gráficos destes após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M (Figura 60).

Pode-se constatar que o melhor resultado pode ser conferido ao revestimento de cromo trivalente, em seguida o cromo hexavalente e por fim o revestimento nanocerâmico com posterior tanino.

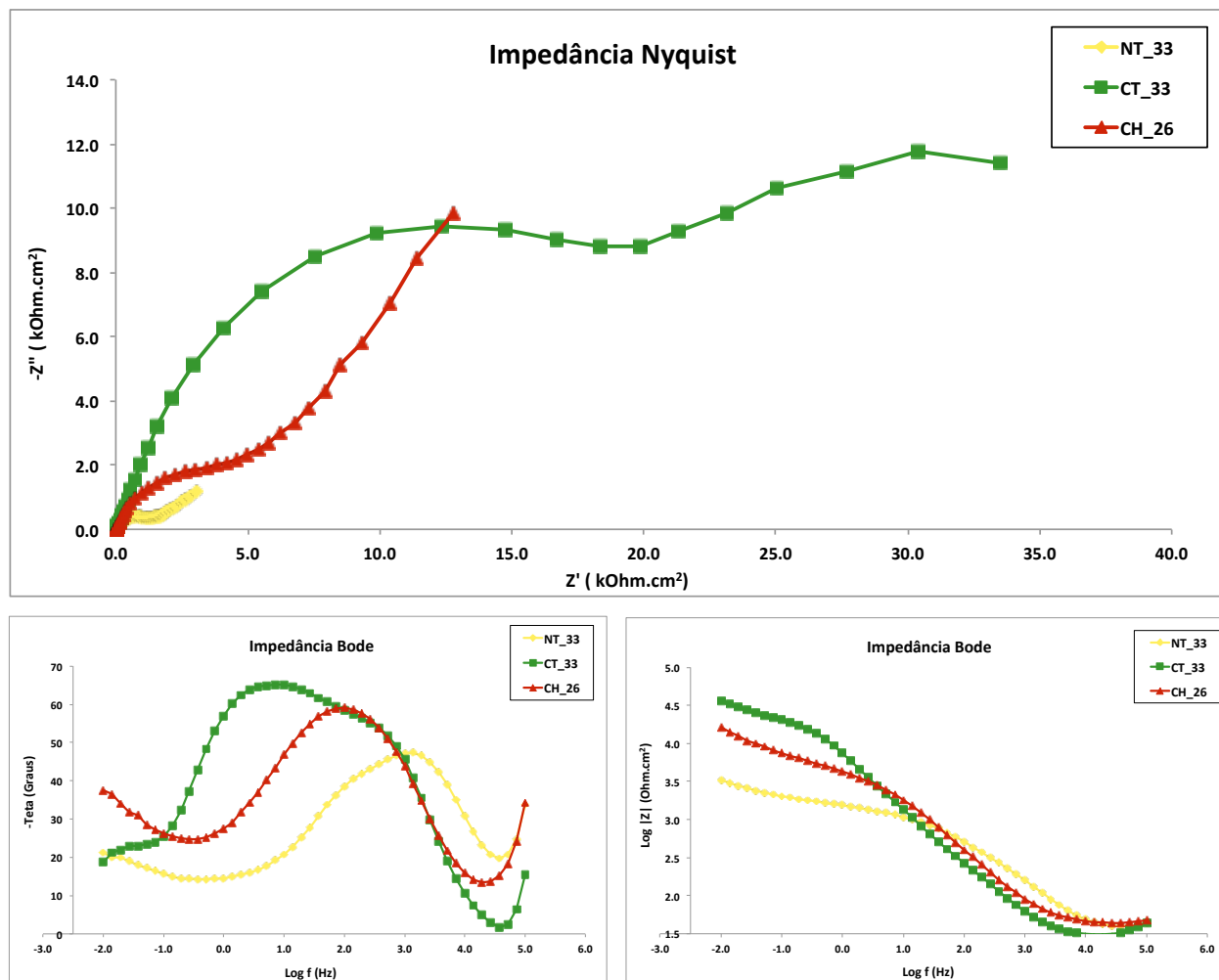


Figura 60: Curvas de EIE para as amostras de aço zincado em meio alcalino revestidas com nanocerâmico e posterior tanino, cromatização trivalente e cromatização hexavalente, após 72 horas de imersão em NaCl 0,1M.

## 6 CONCLUSÕES

O aço galvanizado revestido com a combinação do revestimento de nanocerâmico com o revestimento de tanino conferiu proteção contra corrosão em comparação com a amostra sem revestimento (branco). Tanto nos ensaios de impedância eletroquímica como nos ensaios de câmara úmida, o revestimento não apresentou grande aparecimento de corrosão branca, proveniente do zinco, ou seja, não houve grandes perdas de propriedades para as primeiras horas de ensaios, apresentando um comportamento semelhante ao da cromatização trivalente. Podendo vir a substituir essa cromatização trivalente num futuro próximo.

Para o aço zincado em meio ácido, a ativação da superfície com ácido nítrico prejudicou a formação do revestimento nanocerâmico e posterior tanino, pois conforme Martins (Martins, 2009), a imersão em  $\text{HNO}_3$  mesmo sendo diluído a 0,25 – 0,5% (v/v) remove a camada protetora, especialmente nas zonas de baixa densidade de corrente. Entretanto, a ativação se mostrou benéfica para as amostras revestidas com cromatização trivalente, pois o ataque químico facilitou a formação de um filme protetivo que contém componentes de cromo complexos, que apresentaram um comportamento muito superior a todas as amostras. No caso da cromatização hexavalente, a ativação apresentou um comportamento não satisfatório observado principalmente no ensaio em câmara úmida, mostrando um prejuízo ao desempenho do revestimento, o que não foi observado para a amostra revestida sem previa ativação.

Assim como para o aço zincado em meio ácido, para o aço zincado em meio alcalino, a ativação da superfície com ácido nítrico prejudica a formação do revestimento nanocerâmico e posterior tanino. Para as amostras revestidas com cromatização trivalente e hexavalente a ativação do substrato mostrou-se eficiente tanto suas resistências totais com altos valores durante todo o ensaio de EIE e ao final do ensaio de câmara não apresentaram nenhuma mudança superficial.

Com relação ao envelhecimento dos revestimentos notou-se que, em todos os substratos, o revestimento nanocerâmico com posterior tanino e o revestimento de cromatização trivalente tiveram uma melhora nas suas propriedades protetivas, quanto maior o tempo de estocagem. Já para o revestimento de cromatização hexavalente houve diminuição das propriedades com o tempo de estocagem. No entanto, para os três casos foram obtidos os mesmos resultados dos ensaios anteriores a longo prazo: para o aço galvanizado (onde sempre há ativação) a cromatização hexavalente é o revestimento mais eficiente e para os dois aços zincados, a cromatização trivalente com previa ativação é o destaque.



## 7 BIBLIOGRAFIA

Banczek, E. T. (2010). Study of an alternative phosphate sealer for replacement of hexavalent chromium. *Surface and Coating Technology*, 205 (7), 2503-2510.

Bossardi, K. (2007). *Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para aco carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco*. Porto Alegre, RS, Brasil: Tese de mestrado PPGEM/UFRGS.

Cerezo, J. I. (2013, September 30). Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.059>, Ed.) *Surface and Coatings Technology*.

Costa, J. S. (2014). Avaliação do revestimento de conversão a base de zirconio e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição. Porto Alegre: Tese de mestrado PPGEM/UFRGS.

F. Delaunois, F. V. (2014). Corrosion behaviour and biocorrosion of galvanized steel water distribution systems. *Bioelectrochemistry*, 97, 110-119.

Fonseca, K. (n.d.). [www.brasilecola.com](http://www.brasilecola.com). Retrieved 03 28, 2014, from <http://www.brasilecola.com/biologia/eutrofizacao.htm>

G. Gusmano, G. M. (2007). Zirconia primers for corrosion resistant coatings. *Surface and Coating Technology*, 201 (12), 5822-5828.

Gabbardo, A. D. (2011). *Revestimento Silano BTSE com adição de Inibidores (Ce e La) para substituição da Cromatização em Aço Galvanizado*. Porto Alegre, RS, Brasil: Trabalho de diplomacao-DEMAT/UFRGS.

Gentil, V. (2007). *Corrosão* (Vol. 5 Edicao). Rio de Janeiro: LTC.

Hays, G. F. (n.d.). *Now is the Time*. Retrieved 03 19, 2014, from [www.corrosion.org](http://www.corrosion.org)

Hü' snü' Gerengi, K. S. (2012, July 4). Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acidic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2204-2210.

Jacobson, G. A. (n.d.). Retrieved 03 18, 2014, from NACE INTERNATIONAL: <http://www.nace.org/Corrosion-101/>

Jr., W. D. (2008). *Ciencia e Engenharia de Materiais Uma Introducao* (7 ed.). (S. M. Soares, Trans.) Utah: LTC.

Li, J. C. (2013). The hazardous hexavalent chromium formed on trivalent chromium conversion coating: The origin, influence factors and control measures. *Journal of Hazardous Materials* , 221-222, 56-61.

Martinez, S. (2003). Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms. *Materials Chemistry and Physics* , 77 (1), 97-102.

Martins, D. F. (2009). *Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição do zinco sobre pregos*. Porto Alegre, RS, Brasil: Tese de mestrado PPGEM/UFRGS.

Mohammadloo, H. E. (2014). A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. *Progress in Organic Coatings* , 77 (2), 323-330.

Mohammadloo, H. E. (2012). Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface & Coatings Technology* , 206 (19-20), 4132-4139.

Nandi, I. P. (2012). Ecotoxicological impact of sunlight assisted photoreduction of hexavalent chromium present in wastewater with zinc oxide nanoparticles on common *Anabaena flos-aquae*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 86 (1), 7-12.

P. Zarras, J. S.-S. (2014). *Handbook of smart coatings for materials protection*.

Peres, R. S. (2010). Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão a base de taninos como pré-tratamento para aço carbono 1020. *Tese de mestrado-UFRGS* .

Ramezanzadeh, B. M. (2011). Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings. *Surface & Coatings Technology* , 205 (19), 874-884.

Roberge, P. R. (1999). *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill.

S. Verdier, N. v. (2006). An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. *Surface and Coating Technology* , 200 (9), 2955-2964.

Saikat Adhikaria, K. U. (2011). Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Electrochimica Acta* , 56 (4), 1912-1924.

Sanja Martinez, I. S. (2002). Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied surface science* , 199 (1-4), 83-89.

Wolynec, S. (2002). *Técnicas eletroquímicas em corrosão*.

Xia, X. I. (2009). Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. *Materials Processing Technology*, 209 (5), 2632-2640.

Zaro, G. (2010). *Revestimento nanocerâmico a base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado*. Porto Alegre, RS, Brasil: Trabalho de diplomação DEMAT/UFRGS.

Zoppas, J. (1982). Contribuição ao estudo da influência do cianeto em soluções alcalinas para eletrodeposição do zinco. *Tese de mestrado*.