Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR

Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado

Lorenzo Liguori Bastos

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, Setembro de 2016.

Lorenzo Liguori Bastos

Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, Setembro de 2016.

Lorenzo Liguori Bastos

Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

BANCA EXAMINADORA

Examinadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Examinador: Dr. Rafael Silveira Peres

Examinador: Dr. Tiago Lemos Menezes

Porto Alegre, Setembro de 2016.

“My brain is the key that sets me free.”

Harry Houdini

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Álvaro Meneguzzi, meu orientador neste trabalho, pela disponibilidade, confiança e ensinamentos durante o período de mestrado.

Gostaria de agradecer à UFRGS e ao PPGE3M, por proporcionar um curso de pós-graduação de excelente qualidade.

Agradeço a ajuda de toda a equipe do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da UFRGS.

Ao CNPq pela bolsa concedida para essa pesquisa.

Agradeço ao Pietro Lunelli, pelo seu tempo, ajuda e dedicação durante o período de bolsista no laboratório.

Ao Marco Antônio, o cachorro mais fiel e companheiro.

Agradeço aos meus amigos de FAMILY URGUIS. Com certeza as histórias vividas ficarão para sempre dentro da memória.

Agradeço aos meus amigos ETERNOS de Bento Gonçalves, que desde o colégio estão ao meu lado em todos os momentos, como amigos devem ser.

Agradeço aos meus irmãos de farda e aos engenheiros navais, aos quais conheci, convivi e viraram grandes amigos no último ano dentro da Marinha do Brasil, ADSUMUS.

Quero agradecer aos meus pais, Antônio e Vitória, e à minha irmã, Bibiana, por estarem sempre do meu lado, me apoiando, ajudando e ensinando aos longos dos anos. Com certeza o homem que sou hoje se deve muito ao tempo que passei com eles e ao restante de minha família.

Por último, meus agradecimentos especiais a minha Vó Lúcia, que no último ano, ao partir, deixou um vazio imenso nos corações de toda a família. Com certeza ela foi uma pessoa querida e especial para todos nós.

RESUMO

No aço galvanizado é comum o uso de revestimentos a base de cromatos, os quais são amplamente reconhecidos por sua eficiência para proteção contra a corrosão. Entretanto, sabe-se que os íons Cr^{+6} são tóxicos e cancerígenos. Por esse motivo o estudo de alternativas ao seu uso vem ocorrendo em todo o mundo.

Os taninos já vêm sendo estudados há anos pelas suas propriedades anticorrosivas, porém ainda não se tem certeza da possibilidade da sua atuação na passivação do aço galvanizado, podendo ser uma possível alternativa à cromatização.

Neste estudo foi avaliada a aplicação de revestimentos de taninos sobre o aço galvanizado. Utilizou-se dois taninos comerciais distintos, dois tempos de imersão (8 e 15 minutos), dois pH de soluções (2,5 e 4,5) e duas concentrações de solução de taninos (2 e 10 g/L). Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciostática, nevoa salina, câmara úmida e intemperismo. Os resultados foram comparados ao revestimento cromatizado e ao aço galvanizado sem tratamento.

Foi possível concluir que existe um efeito protetivo dos taninos no aço galvanizado. As amostras de tanino Weibull foram superiores às de Macrospec em todas as condições. As amostras de tempo de imersão de 15 minutos tiveram resultados melhores do que as de 8 minutos. A solução de pH 4,5 apresentou resultados melhores do que de 2,5. E as concentrações de 2 e 10 g/L obtiveram resultados semelhantes para os testes realizados.

O revestimento de taninos para o aço galvanizado apresentou bons resultados, porém inferiores ao do cromatizado.

ABSTRACT

Chromate based coatings are usually used on galvanized steel, being widely recognized for their efficiency to protect against corrosion. However, it is known that Cr^{+6} ions are highly toxic and carcinogenic. For this reason, the assessment of alternatives for its use is being researched worldwide.

Tannins have already been studied for years for their anti-corrosive properties, but it is still uncertain that they can act in passivation of galvanized steel, as a possible replacement for chromate.

This study evaluated the application of tannin coatings on galvanized steel. Two different commercial tannins, two immersion times (8 and 15 minutes), two solutions pH's (2.5 and 4.5) and two tannin solution concentrations (2 and 10 g/L) were tested. Electrochemical impedance spectroscopy, potentiostatic polarization, salt spray, wet chamber and weathering tests were performed. The results were compared with chromate coated and bare galvanized steel.

It was concluded that there is a protective effect of tannin in galvanized steel. The Weibull tannin samples were superior to Macrospec in all conditions. The immersion time of 15 minutes samples had better results than 8 minutes. The solution of pH 4.5 showed better results than 2.5. In addition, concentrations of 2 and 10 g / L obtained similar results for the performed tests.

Tannin coating on galvanized steel showed good results, but lower than the chromate one.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13
2. OBJETIVO 15
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
3.1. Corrosão dos metais 16
3.1.1. Proteção por barreira 17
3.1.2. Proteção anódica 17
3.1.3. Proteção catódica 18
3.2. Aço galvanizado 19
3.2.1. Passivação no aço galvanizado 23
3.3. Cromatização 24
3.4. Taninos 25
3.4.1. Taninos hidrolisáveis 26
3.4.2. Taninos condensados 27
3.4.3. Taninos para proteção contra corrosão 28
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 30
4.1. Materiais utilizados 30
4.2. Preparação das soluções de taninos 30
4.3. Limpeza das amostras 31
4.4. Métodos de preparo das amostras 31
4.5. Cromatização 32
4.6. Nomenclatura das amostras 32
4.7. Verificação da presença do cromo 33
4.8. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 33
4.9. Exposição natural 33
4.10. Ensaios eletroquímicos 34
4.11. Polarização 34
4.12. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) 35
4.13. Câmara úmida 36
4.14. Névoa Salina 37
4.15. Envelhecimento natural das amostras 37

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 38
5.1. Verificação da presença do cromo no aço galvanizado 38
5.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier 38
5.3. Quantificação de Ácido Gálico 40
5.4. Impedância 42
5.5. Polarização 48
5.6. Câmara úmida 50
5.7. Névoa salina 55
5.8. Intemperismo natural 56
5.9. Impedância envelhecimento do revestimento 62
6. CONCLUSÕES 66
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 68
8. ANEXOS 69
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Substrato metálico depois de realizados tratamentos de fosfatização e cromatização..... 18
Figura 2. Proteção catódica no aço galvanizado. (11)..... 19
Figura 3. Diagrama de equilíbrio ferro-zinco. (14) 20
Figura 4. Micrografia da camada de zinco formada após 5 minutos de imersão em um banho a 450° C sobre aço. 1 - fase gama, 2 - fase delta, 3 - fase zeta. (13) 21
Figura 5. Vida útil do aço galvanizado em função da camada de zinco para diferentes ambientes. (13) 22
Figura 6. Fotografia dos taninos em pó utilizados na pesquisa. (Foto do autor)..... 26
Figura 7. Molécula de um tanino hidrolisável. (7) 27
Figura 8. Estrutura básica das unidades flavonoides. (26)..... 28
Figura 9. Molécula de um tanino extraído da Acácia Negra. (33)..... 29
Figura 10. Aplicação do revestimento de tanino nas chapas a) tanino Weibull b) tanino Macrospec. 31
Figura 11. Diagrama de Nyquist. (40)..... 36
Figura 12. Verificação da presença de cromo na superfície dos aços galvanizados a) aço galvanizado cromatizado b) aço galvanizado utilizado no trabalho (não cromatizado)..... 38
Figura 13. Espectros de infravermelho para os taninos: Macrospec e Weibull..... 39
Figura 14. Curva de calibração de calibração obtida em 280 nm, através do método colorimétrico para determinação de polifenóis, a partir da solução padrão de ácido gálico..... 41
Figura 15. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Macrospec após 3h imersão em NaCl 0,1M. 42
Figura 16. Ampliação da Figura 15 - Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Macrospec após 3h imersão em NaCl 0,1M..... 43
Figura 17. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 105 até 10-2 Hz, para as amostras revestidas com tanino Weibull após 3h imersão em NaCl 0,1M..... 43
Figura 18. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Weibull e amostras cromatizadas, após 24h imersão em NaCl 0,1M. 46
Figura 19. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Weibull pH 4,5 e amostra sem tratamento, após 48h imersão em NaCl 0,1M..... 47
Figura 20. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Weibull pH 4,5 e amostra sem tratamento, após 72h imersão em NaCl 0,1M..... 47
Figura 21. Curvas de polarização potenciostática para as amostras M2-4,5-15, M10-4,5-15, W2-4,5-15 e W10-4,5-15. Utilizando o eletrodo de referência de Ag/AgCl com intervalo de varredura partindo de -1,2V até -0,8V, com velocidade de varredura de 1 mV/s, obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M. 49
Figura 22. Curvas de polarização potenciostática para as amostras W2-4,5-15, W10-4,5-15, BRA e CR6. Utilizando o eletrodo de referência de Ag/AgCl com intervalo de varredura partindo de -1,2V até -0,8V, com velocidade de varredura de 1 mV/s, obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M. 50

Figura 23. Amostras sem tratamento, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247. 52
Figura 24. Amostras W2-2,5-8 e W2-2,5-15, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247. 53
Figura 25. Amostras W2-4,5-8 e W2-4,5-15, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247. 53
Figura 26. Amostras W10-2,5-8 e W10-2,5-15, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247. 54
Figura 27. Amostras W10-4,5-8 e W10-4,5-15, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247. 54
Figura 28. Amostras CR6 e CR3, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247. 55
Figura 29. Foto das amostras expostas no ensaio de intemperismo no tempo zero, em ordem, de baixo para cima: BRA; M10-4,5-15; M2-4,5-15; W10-4,5-15; W2-4,5-15; CR3 e CRVI. 57
Figura 30. Foto das amostras BRA expostas após um mês do ensaio de intemperismo. 58
Figura 31. Foto das amostras M10-4,5-15 expostas após um mês do ensaio de intemperismo. 58
Figura 32. Foto da amostra BRA exposta após seis meses do ensaio de intemperismo. 59
Figura 33. Foto da amostra M10-4,5-15 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo. 60
Figura 34. Foto da amostra M2-4,5-15 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo. 60
Figura 35. Foto da amostra W10-4,5-15 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo. 60
Figura 36. Foto da amostra W2-4,5-15 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo. 61
Figura 37. Foto da amostra CR3 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo. 61
Figura 38. Foto da amostra CRVI exposta após seis meses do ensaio de intemperismo. 61
Figura 39. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas e envelhecidas (1 semana, 1 mês e 3 meses) com tanino Weibull com concentração 2 e 10 g/L e amostras cromatizadas, após 3h imersão em NaCl 0,1M. 63
Figura 40. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas e envelhecidas (1 semana, 1 mês e 3 meses) com tanino Weibull com concentração 2 e 10 g/L e amostras cromatizadas, após 24h imersão em NaCl 0,1M. 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fases intermetálicas obtidas no processo de galvanização a quente. 22
Tabela 2. Nomenclatura das amostras..... 32
Tabela 3. Valores de concentração e absorbância encontrados para plotar a curva de calibração padrão dos polifenóis..... 41
Tabela 4. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas após 3h imersão em NaCl 0,1M..... 45
Tabela 5. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas após 24h imersão em NaCl 0,1M..... 46
Tabela 6. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas após 48h imersão em NaCl 0,1M..... 48
Tabela 7. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas após 72h imersão em NaCl 0,1M..... 48
Tabela 8. Valores de Potencial (V) e Log Corrente (A/cm²) no ponto referente às retas de Tafel, para as amostras W-2-4,5-15, W-10-4,5-15, M-2-4,5-15 e M-10-4,5-15..... 49
Tabela 9. Valores de Potencial (V) e Log Corrente (A/cm²) no ponto referente às retas de Tafel, para as amostras W-2-4,5-15, W-10-4,5-15, CR6 e BRA. 50
Tabela 10. Resultados das amostras expostas em câmara úmida segunda a norma ASTM D 2247. ... 51
Tabela 11. Resultados das amostras expostas em névoa salina..... 56
Tabela 12. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas e envelhecidas (1 semana, 1 mês e 3 meses) e amostras cromatizadas, após 3h imersão em NaCl 0,1M. 64
Tabela 13. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas e envelhecidas (1 semana, 1 mês e 3 meses) e amostras cromatizadas, após 24h imersão em NaCl 0,1M. 65

1. INTRODUÇÃO

Existe um elevado emprego de materiais metálicos nos setores da construção civil e na indústria. O principal motivo para isto é devido às excelentes propriedades apresentadas pelos metais, como por exemplo a elevada resistência mecânica e a alta tenacidade. Um problema comum enfrentado pelos metais é a sua deterioração, principalmente do processo de corrosão, o que afeta diretamente a segurança de equipamentos, podendo causar danos e paradas não programadas nas empresas, e consequentemente gerando prejuízo. Por este motivo uma proteção eficiente contra a corrosão do metal é interessante. Uma forma usual para proteção é através da aplicação de um revestimento protetor sobre o aço. A utilização do zinco como meio protetivo para o aço carbono é um dos métodos mais empregado no mundo (1).

No aço galvanizado existe uma camada de zinco que tem atuação de proteção através do mecanismo conhecido como proteção catódica. Ainda assim, é usual que aço galvanizado passe por um tratamento de cromatização ou pintura para que haja melhores propriedades anticorrosivas (2). A cromatização do aço galvanizado utilizado sem pintura é realizada para permitir que se forme naturalmente sobre a camada de revestimento de zinco uma camada passivante de carbonato de zinco e carbonato básico de zinco (3). O cromo hexavalente é ainda bastante usado na indústria, por causa de suas excelentes propriedades, como por exemplo, o efeito self-healing, que é a presença de íons de Cr^{+6} que são capazes de reparar os defeitos formados na própria camada de passivação após a sua formação (1). Porém é conhecido que o íon de Cr^{+6} apresenta toxicidade, é cancerígeno, sendo o seu resíduo difícil de ser tratado. Por essas razões, cada vez mais as leis são rigorosas sobre o seu uso, e conseguir encontrar substitutos para esse tratamento é de alto interesse (4).

O tanino é um composto natural de origem vegetal formado de polifenóis, ambientalmente aceitável. Além disso, estudos como de Matamala, Smeltzer e Droguett já mostraram que os taninos têm propriedades antioxidantes no aço comum, sendo possível utilizá-lo como primer anticorrosivo ou inibidor de corrosão (5) (6). Acrescenta-se que, ao se comparar com novos tratamentos superficiais como a silanização ou o nanocerâmico, o custo do tanino é inferior (7).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade da utilização de taninos como uma alternativa à cromatização no aço galvanizado, utilizando dois diferentes taninos comerciais, também foi avaliada a proteção oferecida ao aço galvanizado em diferentes condições de concentração, pH e tempo de tratamento e avaliar o envelhecimento do aço galvanizado tratado por taninos.

2. OBJETIVO

- Avaliar o desempenho dos taninos na proteção do aço galvanizado e seu emprego como possível substituto da cromatização;

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter revestimento de taninos na chapa de aço galvanizado;
- Avaliar a atuação dos taninos em diferentes concentrações, pH e tempo de tratamento;
- Comparar o tratamento com taninos com o tratamento por cromatização e com o aço galvanizado sem tratamento (branco), utilizando técnicas eletroquímicas e ensaios acelerados de corrosão;
- Verificar o comportamento do aço galvanizado durante envelhecimento natural do metal e da formação da camada natural de passivação com a utilização da melhor condição de aplicação de tanino.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corrosão dos metais

A corrosão é um dos principais problemas encontrado ao se trabalhar com metais, ela é um processo espontâneo e natural, ao qual o metal processado que se encontra num estado de energia instável tende a voltar para sua forma mais estável de óxido, hidróxido ou sal (8). Isto ocorre através da interação química ou eletroquímica do metal com o meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos, e em consequência acaba atacando de forma direta e visível a superfície do metal de maneira não controlada, afetando as suas propriedades e desempenho, causando perdas econômicas por troca ou manutenção de equipamentos, além de gastos indiretos com paralizações não previstas.

O meio corrosivo é um fator importante no estudo de problemas de corrosão. Cada material possui suas propriedades específicas para cada meio, podendo ser, por exemplo, resistente em ambiente severo, mas susceptíveis à corrosão em ambientes naturais (1).

Processos de corrosão em temperaturas ordinárias quase sempre são reações eletroquímicas, onde se tem a transferências de elétrons. O mecanismo de corrosão acontece através de reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução) ocorrendo simultaneamente, como mostrado, por exemplo, no ferro em presença do cloro:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ (anódica)

$Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$ (catódica)

Na reação chamada de anódica, o elemento cede um ou mais elétrons para o meio, enquanto na reação catódica, o elemento recebe estes elétrons que foram cedidos.

O controle da corrosão é um assunto de extrema importância, pois os gastos com a prevenção da corrosão chegam a alcançar 4% do Produto Interno Bruto de alguns países (9). O método mais comum de proteção à corrosão é através da aplicação de uma camada protetora no metal, que evita o contato do metal com o meio corrosivo, podendo ser uma proteção através de barreira, proteção anódica ou catódica. No caso do aço carbono é muito empregado o uso de revestimento de zinco, para proteção catódica deste aço, transformando-o no nomeado aço galvanizado.

3.1.1. Proteção por barreira

A utilização de revestimentos de barreira metálicos ou orgânicos em ambiente agressivo é um método amplamente utilizado de proteção de materiais. São três classes gerais de revestimentos: cerâmicos, orgânicos, e metálicos. No entanto, os revestimentos de proteção, muitas vezes podem combinar mais do que um tipo de revestimento.

Revestimentos orgânicos, como as tintas, resinas e vernizes, por exemplo, além de fornecer proteção com a criação de uma barreira física entre o metal e o ambiente, podem também conter inibidores de corrosão ou outros aditivos para dificultar processos de corrosão (10).

Revestimentos cerâmicos são aqueles constituídos de compostos inorgânicos não metálicos depositados na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Entre os mais usados podemos citar: esmaltes vítreos, porcelanas, óxidos, anodização, fosfatização e cromatização (1).

Os revestimentos metálicos proporcionam uma proteção por barreira entre o substrato metálico e o ambiente. Além disso, é comum alguns revestimentos metálicos (por exemplo o zinco) proporcionarem proteção catódica, quando ocorre alguma falha no revestimento. Os revestimentos metálicos são produzidos usando uma variedade de técnicas, incluindo a imersão a quente, eletrodeposição, aspersão térmica, deposição de vapor, entre outros. O método mais utilizado para a proteção contra a corrosão é a galvanização, que envolve a imersão do aço carbono em zinco fundido (10).

3.1.2. Proteção anódica

A proteção anódica se baseia na formação de uma película protetora obtida naturalmente ou por aplicação de corrente anódica externa.

A aplicação da proteção anódica faz com que a dissolução do filme seja difícil e, quando ocorre qualquer falha no filme, esse é automaticamente reparado pela formação de um novo filme ou película protetora (1). No processo de anodização os metais são levados à condição de passividade. A figura 1 mostra um substrato metálico protegido anodicamente, decorrente da realização do tratamento de fosfatização e cromatização respectivamente, este último é um processo que tem como finalidade a selagem e passivação da camada de fosfato. A cromatização atua como um complemento e ao mesmo tempo um nivelamento

dos cristais da camada de fosfato, além disso, protegerá o substrato por causa do seu efeito self-healing (4).

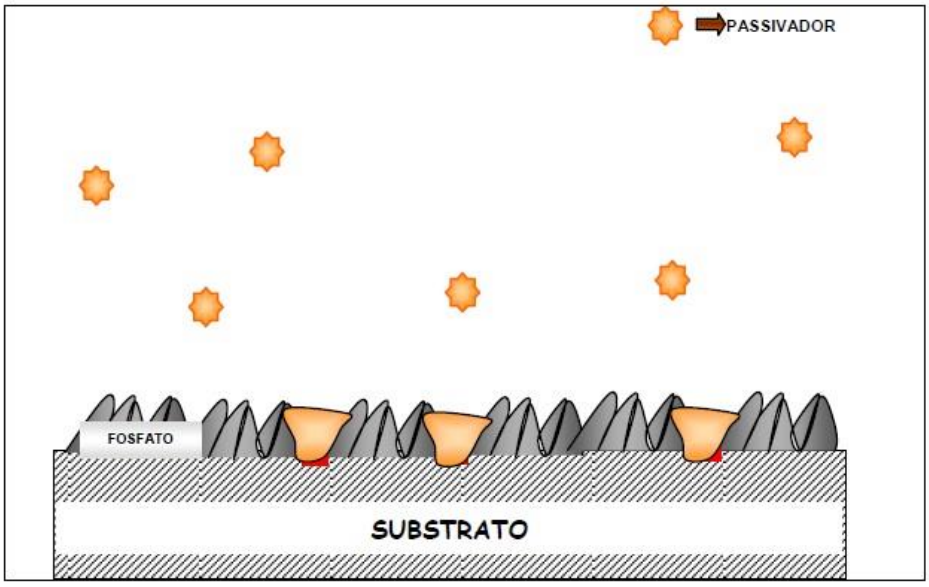

Figura 1. Substrato metálico depois de realizados tratamentos de fosfatização e cromatização.

3.1.3. Proteção catódica

A proteção catódica é usada em diversas áreas industriais como, por exemplo, para combater a corrosão de instalações metálicas enterradas, submersas e em embarcações. Existem dois métodos de aplicação em um sistema de proteção catódica, o método de corrente impressa e o método galvânico também conhecido como ânodos de sacrifício.

Com a utilização da proteção catódica, consegue-se manter as superfícies metálicas protegidas da corrosão por tempo indeterminado, pois isto dependerá da quantidade de ânodo de sacrifício e metal base a ser protegido, em comparação com a atmosfera corrosiva.

No caso de revestimentos, a proteção catódica ocorre quando um metal mais ativo é usado como revestimento de um metal mais nobre. A figura 2 mostra o sistema do aço galvanizado. Caso ocorra uma falha neste material, um par galvânico fica exposto e, como o zinco oxida preferencialmente ao ferro, ele funcionará como ânodo e o ferro como cátodo (11).

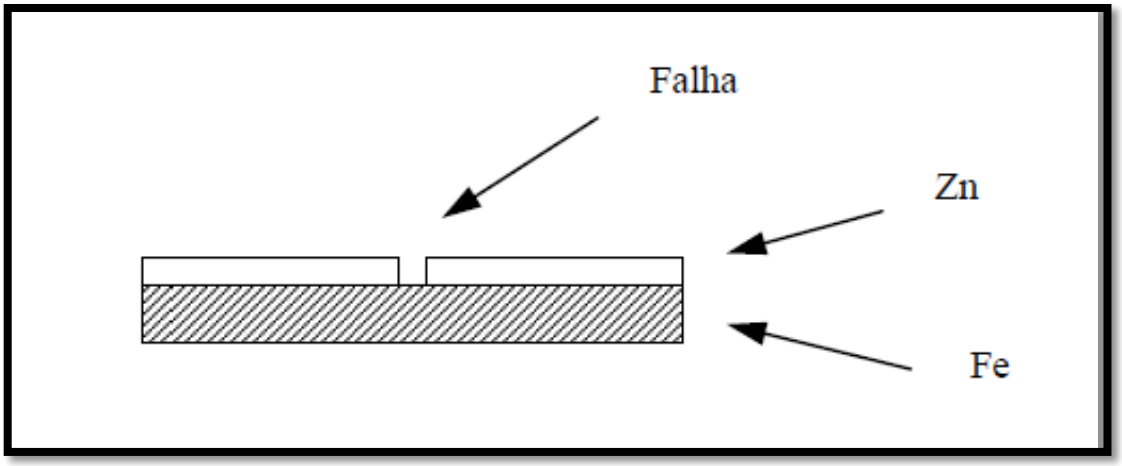

Figura 2. Proteção catódica no aço galvanizado. (11)

3.2. Aço galvanizado

O processo da galvanização surgiu em 1741, e é o método mais utilizado em escala industrial para se obter aço com propriedades de resistência à corrosão (12). O processo é baseado na obtenção de um revestimento de zinco para proteção de materiais ferrosos. Este é um dos métodos mais utilizados para a prevenção da corrosão. Além de proporcionar pouca geração de resíduos e um consumo energético baixo, sendo, portanto ecologicamente favorável ao meio ambiente, a galvanização por imersão a quente resulta em um produto que pode ser facilmente reciclado com outras sucatas de aço (13).

No processo de galvanização a quente, a placa de aço previamente preparada é mergulhada em um banho de zinco fundido com temperatura de aproximadamente 450ºC, e ao entrar em contato o aço com o zinco fundido, ocorre a interação entre eles, causando a formação de camadas intermetálicas (14).

O diagrama de fases de equilíbrio ferro-zinco mais aceito é o de Kubaschewski, figura 3. A porção rica em zinco se encontra aumentada.

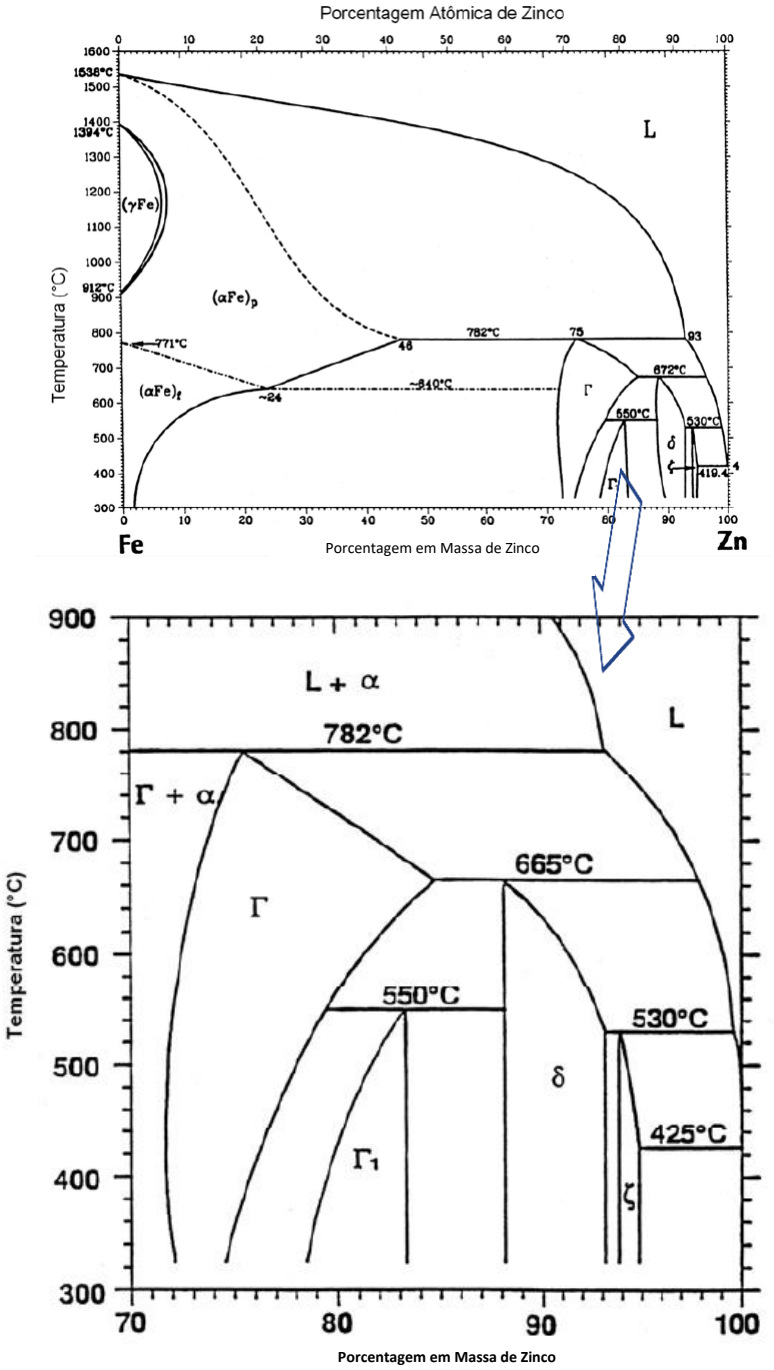

Figura 3. Diagrama de equilíbrio ferro-zinco. (14)

As primeiras fases formadas durante o tempo de imersão são: Zeta, Delta e Gama 1 e Gama. A fase Eta mesmo sem estar representada no diagrama de equilíbrio, é uma solução sólida de ferro no zinco com solubilidade de 0,03% de ferro.

A fase Zeta, $FeZn_{13,}$ possui aproximadamente 94% de zinco, é uma fase isomórfica com uma célula unitária e estrutura atômica contendo um átomo de ferro e um de zinco cercado por 12 átomos de zinco nos vértices de um octaedro levemente distorcido (15).

A fase Delta, $FeZn_{10,}$ possui uma concentração de ferro de 10% aproximadamente, e uma única célula hexagonal, na solidificação é formada através de uma reação peritética entre Gama e a fase Líquida a 665ºC (15).

A fase Gama 1, tem uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), $Fe_5Zn_{21,}$ a composição de ferro de aproximadamente 18% a 450ºC, no resfriamento após a solidificação se forma a 550ºC como resultado de uma reação peritetóide entre a fase Gama e a Delta, surgindo como uma camada ininterrupta entre estas fases (15).

A fase Gama, $Fe_3Zn_{10,}$ possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), com a composição de ferro de aproximadamente 26% a 450ºC. Na solidificação forma-se como resultado de uma reação peritética entre o ferro alfa e o zinco líquido a 782ºC, e exibe uma máxima solubilidade do ferro em zinco na temperatura peritética de 665ºC na fase delta (15). Esta fase é muito fina e geralmente não é visível em revestimentos.

Na figura 4 é mostrada uma micrografia da seção transversal de um revestimento obtido por galvanização a quente, mostrando as diferentes fases geradas na imersão (13).

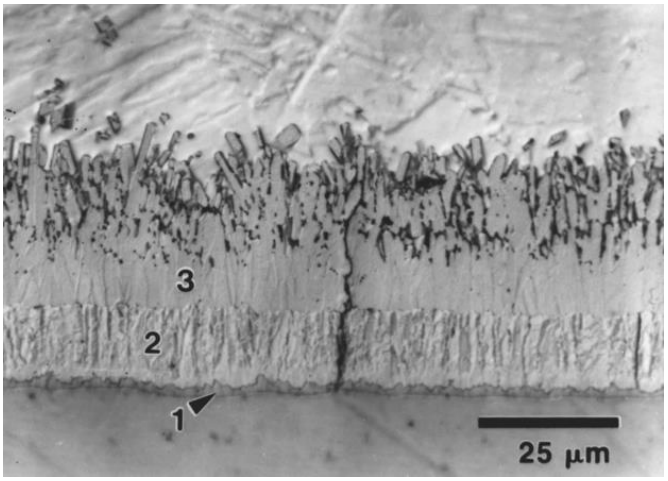

Figura 4. Micrografia da camada de zinco formada após 5 minutos de imersão em um banho a 450° C sobre aço. 1 - fase gama, 2 - fase delta, 3 - fase zeta. (13)

Como esta taxa de formação é mais rápida no inicio, e depois é lenta, para aumentar a formação da camada, não é necessário que a peça fique muito tempo em imersão, podendo ser retirada após cinco minutos de banho, ou seja, o processo é rápido. Na retirada da peça ocorre a formação de uma ultima camada de zinco puro na superfície da peça, isto

acontece por arraste do banho (13). A tabela 1 indica as camadas intermetálicas que são formadas no processo de galvanização e suas respectivas fórmulas estequiométricas, estruturas cristalinas e durezas.

Tabela 1. Fases intermetálicas obtidas no processo de galvanização a quente.

Fase	Fórmula	Estrutura cristalina	Dureza (DPN)
Eta	Zn(Fe)	Hexagonal Compacta	70
Zeta	$FeZn_{13}$	Monoclínica	179
Delta	$FeZn_{10}$	Hexagonal	244
Gama1	Fe_5Zn_{21}	CFC	-
Gama	Fe_3Zn_{10}	CCC	250

A vida útil da camada de zinco depende da espessura da camada de revestimento na peça. Porém, como já citado, após cinco minutos este crescimento é relativamente pequeno e demora a acontecer, portanto não é rentável. A figura 5 mostra a vida útil média de um revestimento de acordo com a sua espessura e o local exposto.

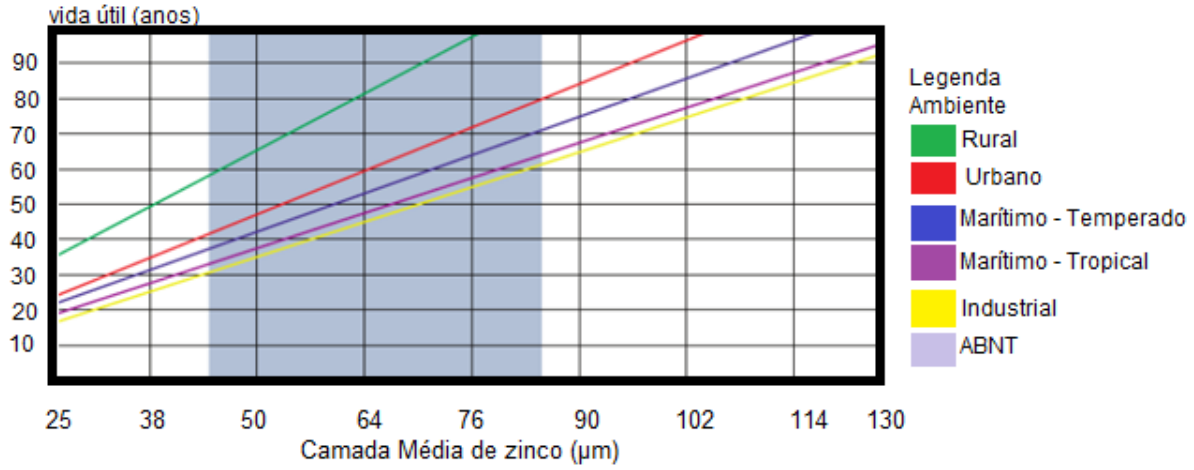

Figura 5. Vida útil do aço galvanizado em função da camada de zinco para diferentes ambientes. (13)

Além disso, outro fator que influência diretamente a formação de corrosão é o ambiente ao qual o aço galvanizado ficará exposto. Um ambiente mais severo, como o industrial, aumentará de maneira significativa a taxa de corrosão no metal, porém um ambiente mais brando, como o rural não provocará tanto desgaste na peça (8).

A camada de zinco formada cria uma barreira que isola a superfície do aço do meio ambiente (eletrólito), com isto surge a proteção contra a corrosão pela ação da barreira de zinco, além da proteção catódica exercida pelo zinco sobre o aço agindo como ânodo de sacrifício (8).

Ademais, o aço galvanizado, quando exposto a atmosferas não muito agressivas, forma um produto com características protetoras ao entrar em contato com o CO_2, deixando o zinco passivado e fazendo com que perca o seu brilho, deixando-o com aparência opaca. Porém, até acontecer este processo, é preciso que o aço galvanizado esteja protegido para que não acelere a formação de produtos de corrosão não passivantes sobre ele. Para isto, é adotada frequentemente a proteção por cromatização, através do cromo hexavalente, durante o seu transporte, armazenamento e utilizações (16).

3.2.1. Passivação no aço galvanizado

Quando o zinco do aço galvanizado corrói na presença de um eletrólito, ocorrem diversas reações químicas mudando o zinco da superfície para outros compostos químicos. Inicialmente com a presença do ar, este zinco forma com o oxigênio uma camada fina de óxido. Com o tempo este óxido em contato com a umidade do ar resulta na formação de uma camada de hidróxido de zinco e este hidróxido, ao entrar em contato com o dióxido de carbono do ar, forma o produto final de corrosão do zinco, o carbonato de zinco, sendo um filme estável, fino, compacto, aderente e insolúvel. Este carbonato de zinco formado é o principal responsável pela propriedade protetiva oferecida pelo galvanizado (17). Este filme protege o zinco do meio ambiente agressor, causando uma barreira entre eles e esta camada é chamada de passivação, que reduz drasticamente o nível de corrosão no aço galvanizado. As reações citadas acima seriam as seguintes:

$$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$$

$$ZnO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$$

$$Zn(OH)_2 + CO_2 \rightarrow ZnCO_3 + H_2O$$

Esta proteção, mesmo não impedindo totalmente a corrosão do aço galvanizado, consegue reduzir até 10 vezes a taxa de corrosão (17). Porém enquanto estas peças estão

em estoque, armazenagem ou transporte, caso forme produto de corrosão através do oxido e hidróxido de zinco, ele provavelmente não conseguirá passivar, pois o filme protetor de carbonato de zinco não irá se formar, porque não há livre circulação de dióxido de carbono entre as peças ou devido e estarem armazenadas em embalagens. Porém, como o produto de corrosão do hidróxido de zinco é altamente reativo, e não necessita de dióxido de carbono ou circulação de ar para perpetuar, causará corrosão rapidamente (17).

Ademais, o pior contaminante para a corrosão atmosférica do zinco é o dióxido de enxofre, composto comum em atmosfera industrial, que resulta na formação do sulfato de zinco como produto de corrosão, altamente nocivo ao material. Por esta razão é comum o uso de soluções cromatizantes, a base de ácido crômico ou bicromato de sódio para passivação do aço.

3.3. Cromatização

Cromatização é a denominação referente ao processo de revestimento de superfície metálicas na presença de soluções a base de acido crômico, cromato de sódio, cromato de potássio e bicromato de sódio. Este tratamento produz na superfície do aço galvanizado a estabilização da camada de zinco em poucos segundos, através de reações químicas que causam a passivação da superfície metálica formando uma camada protetora insolúvel de cromato de zinco (18).

A camada com solução cromatizante tem uma boa duração, durante alguns meses até que toda ela se consuma. Além disso, a passivação através do banho de cromo tem como outra vantagem conferir ao aço galvanizado um aspecto alaranjado, dependendo da concentração da solução e do tempo de imersão (18).

A formação da camada ocorre primeiramente pelo ataque do banho no zinco através do cátion de hidrogênio, de acordo com as reações:

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e$$

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$$

Após, o gás hidrogênio reduz o cromo hexavalente em trivalente, de acordo com as seguintes reações:

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$

$Cr^{+6} + 3e \rightarrow Cr^{+3}$

Com isso, na interface zinco com a solução irá ocorrer um aumento de pH devido ao ataque do zinco, a precipitação de hidróxido de cromo trivalente de maneira gelatinosa devido ao aumento de pH, e consequentemente os sais de cromo hexavalente irão se incorporar nos compostos gelatinosos de cromo trivalente precipitados (19).

Estudos indicam que o Cr^{+6} presente no filme possibilita a reparação de defeitos e trincas das camadas do revestimento através de passivação da superfície exposta, processo conhecido como self-healing (4). Por estes motivos a cromatização é ainda muito usada nas industrias devido à sua alta eficiência.

Entretanto, o cromo hexavalente é reconhecido como um composto altamente cancerígeno, nocivo ao meio ambiente e tóxico (1), muitas vezes os trabalhadores de fabricas acabam expostos a este mal. Já ocorreram diversos casos envolvendo o cromo hexavalente e o mal que ele pode fazer ao ser humano, como ocorreu na cidade de Hinkley, EUA, onde o cromo hexavalente foi encontrado em aguas subterrâneas, sendo o causador de diversos casos de câncer pela cidade.

Sabendo dos perigos gerados pelo cromo hexavalente, e pensando em reduzir os resíduos industriais gerados, novos processos de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos com o objetivo de substituir a cromatização.

Atualmente, diversos processos tecnológicos estão sendo estudados com o objetivo de substituição da cromatização. Exemplo disto, a nanotecnologia empregada com nanocerâmicos com composição à base de zircônia e/ou titânio (20) (21) e a silanização utilizando metais de terras raras (Cério e Lantânio) (22). Os revestimentos nanocerâmicos e de silanização também são estudados atuando em conjunto a materiais não metálicos que apresentem propriedades anticorrosivas, como exemplo os taninos (21). O uso de revestimentos a base de taninos é uma alternativa ainda pouco estudada (7).

3.4. Taninos

Tanino é o termo utilizado para se referir às moléculas de polifenóis naturais de origem vegetal, o uso conhecido mais antigo é referente à capacidade de curtir a pele de animais transformando em couro, utilizado na fabricação de sapatos, cinto e bolsas (23) (24).

Eles são encontrados especialmente em casca, madeira, raízes e sementes de plantas como o pinheiro e acácia, sendo conhecidos por fazerem partes dos mecanismos de defesa das plantas e possuírem características de alto poder oxidante (24) (25). Os taninos extraídos das cascas de Acácia Negra são baseados no processo de extração através da água e vapor de água. A figura 6 mostra os aspectos granulado de taninos de Acácia Negra comercial.

Figura 6. Fotografia dos taninos em pó utilizados na pesquisa. (Foto do autor).

Os taninos são compostos que formam sólidos amorfos, possuem atividade antioxidante, pois são sequestradores de radicais livres, são solúveis em água e substâncias polares, e insolúveis em solventes apolares. Os taninos reagem com metais como cobre, chumbo, estanho, ferro e zinco e formam complexos, pois são agentes quelantes.

Os taninos se dividem em duas subclasses de compostos polifenólicos; taninos hidrolisáveis e taninos condensados.

3.4.1. Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis, também denominados gálicos ou elágicos, são constituídos em sua maioria por acido gálico e seus derivados. Formados por misturas de fenóis com ésteres de glicose, são facilmente hidrolisados por enzimas ou ácidos, liberando ácido carboxílico e açúcar. Este tipo de tanino, ao sofrer tratamento com ácido através da

hidrolise, forma pequenas moléculas. Por este motivo a denominação taninos hidrolisáveis. A figura 7 mostra a estrutura típica de um tanino hidrolisável (7).

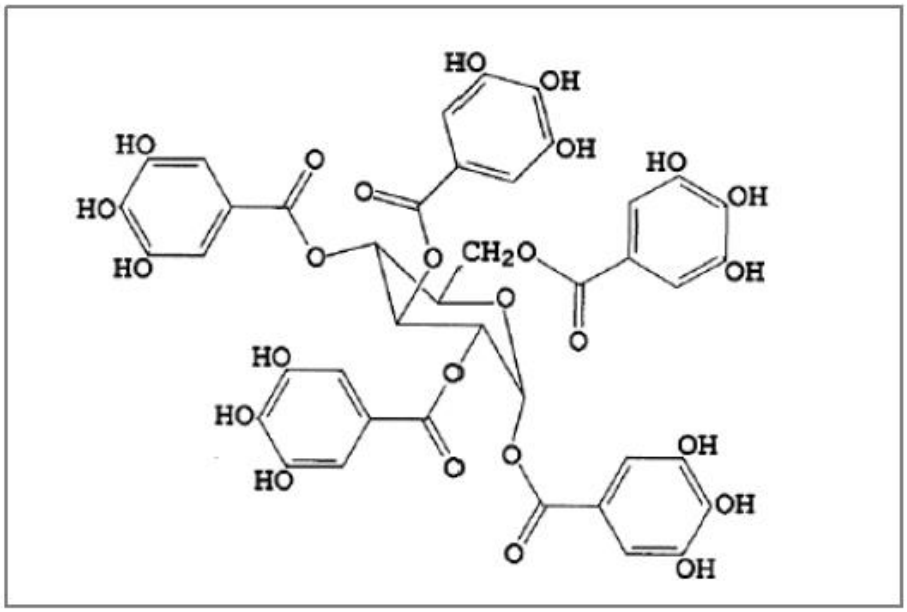

Figura 7. Molécula de um tanino hidrolisável. (7)

No centro da molécula do tanino hidrolisável existe um carboidrato poliol, que costuma ser o D-glicose, enquanto os grupos hidroxila dos carboidratos estão parcialmente ou totalmente esterificados com grupos fenólicos como o ácido elágico ou ácido gálico. Este tipo de tanino é encontrado em cascas, folhas de espécies vegetais como o *Pinus radiata* e *Bixa orellana L* (7).

3.4.2. Taninos condensados

Taninos condensados também conhecidos por protoantocianidinas são encontrados na madeira e casca de diversas arvores, como por exemplo, na *Acacia mearnsii* (acácia negra), são constituídos por unidades flavonoides que nada mais são do que moléculas tricíclicas e hidroxiladas de 15 carbonos. A estrutura básica de um flavonoide é apresentada na figura 8 (26).

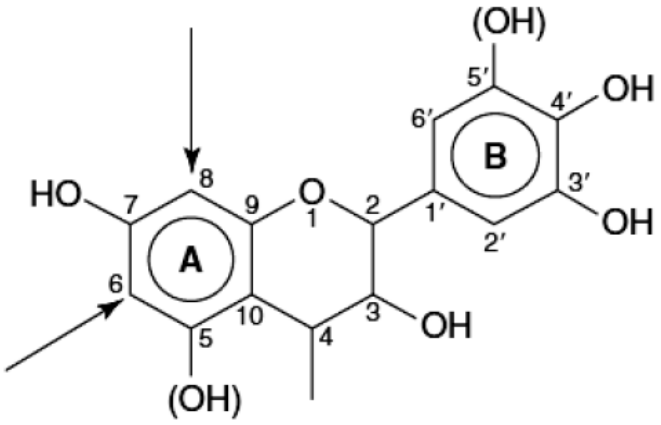

Figura 8. Estrutura básica das unidades flavonoides. (26)

Por causa da simplicidade da unidade conhecida como monoflavonoide, esta estrutura é a mais estudada. Estas unidades têm a capacidade de sofrerem reações de polimerização que são possíveis somente porque não existe uma carbonila na posição 4, que iria eliminar a capacidade de autocondensação dos flavonoides, pois iriam reduzir nos anéis A o caráter nucleofílico, além de ocupar uma posição na qual ocorreria a condensação de modo natural. A ligação de condensação entre os flavonoides ocorre nos carbonos C6 e C8 do anel A, pois são os centros nucleofílicos mais fortes, ocorrendo através das ligações C4-C6 e C4-C8. Os taninos condensados são quimicamente mais estáveis que os hidrolisáveis (21) (27).

3.4.3. Taninos para proteção contra corrosão

Os taninos como possibilidade para inibidores de corrosão é um campo inovador e promissor da pesquisa, pois além de apresentar um custo baixo é ecologicamente aceitável (28).

Os taninos já são utilizados há décadas na formulação de águas para caldeiras de baixa pressão, com o objetivo de prevenir a corrosão interna (29), sendo responsável pela redução de concentração de oxigênio em meios aquosos aerados, formando um filme protetor (7).

Estudos mostraram também o uso de taninos com a adição de ácido fosfórico, em pH 5,5 e o resultado foi eficiente, porém ainda inferior ao uso de apenas o ácido fosfórico nesse

pH. Isso possivelmente se deve às reações de competições entre o tanino e o ácido fosfórico (27). Porém taninos já são usados como inibidores de corrosão no processo de fosfatização, conseguindo resultados satisfatórios (31), de forma a já existirem patentes do uso de taninos na fosfatização (32).

O tanino de mimosa, extraído da Acácia Negra, é um tanino condensado que desempenha um papel importante na indústria de couros, porém é considerado uma possibilidade promissora de inibidor de corrosão. A figura 9 mostra a estrutura do tanino condensando de mimosa que tem quatro unidades flavonoides.

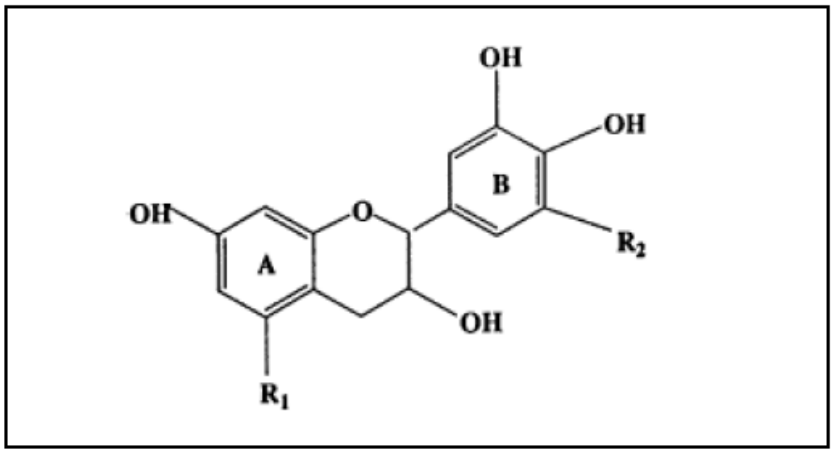

Figura 9. Molécula de um tanino extraído da Acácia Negra. (33)

O tanino atua transformando o produto de corrosão do ferro em produto inerte, estável e aderente à superfície (34). Quando íons de Fe^{3+} reagem com a cadeia de polifenóis presentes no tanino, forma-se um complexo que é chamado de ferro-tanato (35). Este complexo que é formado tanto em tanino hidrolisáveis como condensados, age como uma barreira contra o eletrólito (7).

O extrato da mimosa é um inibidor anódico, e o aumento da concentração tende a aumentar a eficiência da proteção anticorrosiva (36).

O objetivo deste estudo foi verificar a possibilidade da utilização no tanino como substituto da cromatização no aço galvanizado, analisando se é possível que o seu uso retarde a ocorrência de corrosão até que o aço galvanizado seja passivado pela atmosfera, além de estudar a eficiência do revestimento após o envelhecimento.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados nas amostras foram os seguintes:

- Chapas de aço galvanizado de tamanho de 100x40x1 mm e de 50x40x1 mm para o ensaio de intemperismo, fornecido pela CSN;
- Tanino de Acácia, Macrospec, fornecido pela Tanac S.A.;
- Tanino de Acácia, Weibull, fornecido pela Tanac S.A.;
- Cromatizante hexavalente, fornecido pela Surtec;
- Cromatizante trivalente 680, fornecido pela Surtec;
- Água Deionizada;
- Desengraxante Saloclean 667N, fornecido pela Klintex;

4.2. Preparação das soluções de taninos

Foram utilizadas para teste duas marcas diferentes de taninos, ambos oriundos da Acácia Negra e do tipo condensado, Weibull e Macrospec. O Weibull tem sua principal finalidade comercial nas etapas de produção de couros (pré-curtimento, curtimento e recurtimento). O Macrospec é destinado principalmente para aplicação na indústria química, como por exemplo: condicionadores de lama para perfuração de poços de petróleo, defloculantes para concreto, e agentes de suspensão em formulação de agroquímicos. Inicialmente foi tomada a massa estipulada de tanino e dissolvida em água deionizada. No trabalho foram utilizadas duas concentrações, 2g/L ou 10g/L (37). Foram medidos e acertados o pH das soluções para dois valores distintos de 2,5 ou 4,5, tendo como base trabalhos anteriores (7) e (37). Para o acerto de pH foi utilizado acido nítrico (HNO_3), diluído com concentração 5%. A solução de tanino foi usada após 24 horas do preparo, para permitir a precipitação de partículas que continuaram suspensas. Foi observado que a solução de 10g/L apresentou acúmulo de precipitados no fundo, indicando que o limite de solubilidade foi ultrapassado.

4.3. Limpeza das amostras

As chapas de aço galvanizado foram limpas inicialmente com acetona, lavadas com detergente e água corrente, e em seguida imersas na solução de desengraxante de concentração 70g/L a uma temperatura de 70ºC por 10 minutos, sendo lavadas após com água deionizada. Foi realizado o teste de quebra d'água para verificar se as peças estavam bem desengraxadas e após elas foram secas com jato de ar quente antes de serem imersas na solução de tanino.

4.4. Métodos de preparo das amostras

O revestimento foi aplicado às chapas de aço galvanizados por imersão. Para o processo de imersão utilizou-se um elevador de discos MA 765 Marconi. Os tempos de imersão foram de 8 e 15 minutos (37). A velocidade de retirada das amostras foi de 42 cm/minutos, sendo a velocidade máxima do equipamento, para evitar o efeito de arraste na retirada. Após o processo de imersão, o revestimento foi mantido em temperatura ambiente até secagem natural e em seguida as amostras foram armazenadas em um dessecador a vácuo. A figura 10 mostra as chapas sendo imersas na solução de tanino Weibull e Macrospec respectivamente.

Figura 10. Aplicação do revestimento de tanino nas chapas a) tanino Weibull b) tanino Macrospec.

4.5. Cromatização

O revestimento cromatizado hexavalente (Cr^{+6}) foi obtido por imersão das chapas em solução cromatizante hexavalente amarelo para zinco por 30s à temperatura ambiente. A solução cromatizante aquosa utilizada foi fornecida pela Surtec.

Para obtenção do revestimento de cromo trivalente (Cr^{+3}) as chapas foram imersas por 60s na solução de cromatizante trivalente 680, a uma temperatura de 60ºC.

4.6. Nomenclatura das amostras

A tabela 2 apresenta as diferentes amostras confeccionadas no trabalho e os códigos que foram utilizados para cada amostra.

Tabela 2. Nomenclatura das amostras

Código	Descrição	Concentração [G/L]	pH	Tempo de imersão [min]
BRA	Sem revestimento	-	-	-
CRVI	Cromo hexavalente	-	-	-
CR3	Cromo trivalente	-	-	-
W-2-2,5-8	Tanino Weibull	2	2,5	8
W-2-2,5-15	Tanino Weibull	2	2,5	15
W-2-4,5-8	Tanino Weibull	2	4,5	8
W-2-4,5-15	Tanino Weibull	2	4,5	15
W-10-2,5-8	Tanino Weibull	10	2,5	8
W-10-2,5-15	Tanino Weibull	10	2,5	15
W-10-4,5-8	Tanino Weibull	10	4,5	8
W-10-4,5-15	Tanino Weibull	10	4,5	15
M-2-2,5-8	Tanino Macrospec	2	2,5	8
M-2-2,5-15	Tanino Macrospec	2	2,5	15
M-2-4,5-8	Tanino Macrospec	2	4,5	8
M-2-4,5-15	Tanino Macrospec	2	4,5	15
M-10-2,5-8	Tanino Macrospec	10	2,5	8
M-10-2,5-15	Tanino Macrospec	10	2,5	15
M-10-4,5-8	Tanino Macrospec	10	4,5	8
M-10-4,5-15	Tanino Macrospec	10	4,5	15

4.7. Verificação da presença do cromo

A presença de cromo na superfície do aço galvanizado é um indicador de que o material sofreu tratamento de cromatização. É comum que o aço, após sofrer o revestimento de galvanização seja passivado. Essa passivação ocorre através de um banho de cromato.

A detecção do cromo na superfície do aço galvanizado é realizada através do ataque da peça, em meio a ácido sulfúrico (H_2SO_4). Após a peça ter sido atacada pelo ácido, se adiciona ao meio difenilcarbazida (indicador). Caso haja alteração da coloração da solução para um tom rosado, existe a presença do cromo, que reage com a difenilcarbazida.

4.8. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho visa a identificação dos grupos funcionais presente na amostra, através das vibrações que as moléculas irão emitir quando uma fonte de energia eletromagnética no infravermelho incide sobre elas.

As amostras dos taninos comerciais foram preparadas através da formação de uma pastilha de 13 mm de diâmetro de brometo de potássio (suporte da amostra) com amostra em quantidade suficiente para obter espectros numa faixa de transmitância de aproximadamente 10 a 90%. O equipamento foi um FITR da Perkin Elmer modelo Spectrum 1000. As amostras foram preparadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.9. Exposição natural

Visando ter um objetivo mais prático sobre o possível uso do tanino no aço galvanizado foi realizado um ensaio de intemperismo por exposição ao ambiente natural. O meio escolhido foi o urbano, local onde é mais empregado o aço galvanizado.

As chapas metálicas foram fixadas num suporte de madeira, de acordo com a norma ASTM G50-10 (38), referente aos ensaios de corrosão atmosférica em metais. Todas as chapas ficaram posicionadas com ângulo de 30º apontadas para a direção norte. Foram

colhidos dados mensais para as amostras, o período de avaliação foi de seis meses e o resultado foi obtido através de analise visual. Foi preferido este método de análise e não diferença de massa, pois de acordo com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas, seis meses não são suficientes para se obter perda significativa em valores de massa (39).

Foram tiradas fotos mensalmente das amostras para verificação dos resultados, e havia acompanhamento das condições das amostras a cada três dias durante o período exposto, para verificação de possíveis avarias nas amostras. O local escolhido foi o campus da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, num local exposto, sem abrigo de vento, chuva ou luz.

4.10. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo a platina o contra eletrodo e o eletrodo de referência de Ag/AgCl. As medidas foram realizadas em NaCl 0,1 M e a área exposta do eletrodo de trabalho foi de 0,63cm².

4.11. Polarização

A polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração ou variação de resistência ôhmica. Se não houvesse o efeito do fenômeno da polarização, a corrente entre ânodos e catodos seria muito mais elevada. Por causa deste fenômeno as taxas de corrosão observadas na prática são inferiores às que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos. O ensaio de polarização foi realizado após a verificação de estabilidade do potencial e esse tempo foi de 1 hora, sendo o intervalo de varredura de -1,2 V até -0,8 V em relação à referência, com velocidade de varredura de 1 mV/s.

4.12. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

No EIE, em vez de aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, como acontece na polarização, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Neste método, a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida. O sistema eletroquímico é modelado como se fosse um conjunto capacitor/indutor/resistor e há variação de comportamento em função da frequência (40).

A relação entre potencial e a corrente corresponde a impedância (Z) do sistema, que pode ser definida pela relação entre potencial (E) e corrente (i).

$E(t) = Z.i(t)$

A impedância é a medida de capacidade de um circuito de resistir à passagem de corrente elétrica. Em comparação com a resistência, a impedância é dependente da frequência e não possui sinais de potencial e corrente em fase um com o outro.

Caso a resposta da corrente não estiver em fase com relação ao potencial, o sistema terá característica capacitiva, e a impedância possuirá componente imaginário. Caso não haja esta diferença de fase entre o potencial e a corrente, o sistema terá característica resistiva, e a impedância possuirá componente real (40).

Os resultados são apresentados através do gráfico de Nyquist. Este gráfico relaciona os valores experimentais da impedância real Z’ com a impedância imaginária Z’’. O gráfico mostrado na figura 11, consiste em um semicírculo de raio 0,5Rp e centro em Re + 0,5Rp. Onde Rp é a resistência de polarização e Re é a resistência do eletrólito. Os pontos que correspondem a baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z’ e é igual à Re + Rp. Com o aumento do valor de ω, os pontos se deslocam para a esquerda, passando por ωmáx e indo para valores tendendo a ∞, voltam a se aproximar do eixo Z’ no ponto indicado por resistência do eletrodo (40).

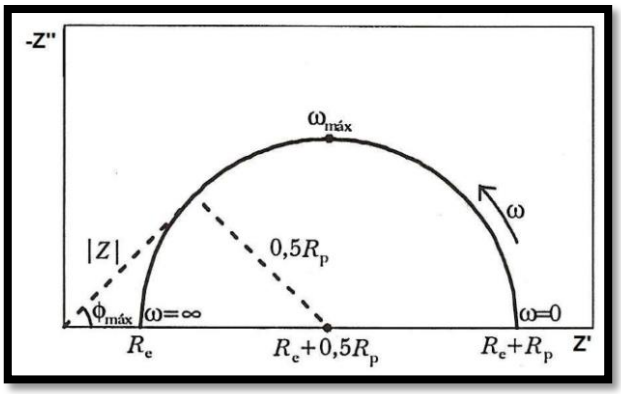

Figura 11. Diagrama de Nyquist. (40)

Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, o sinal senoidal aplicado foi de 10mV, sendo as amostras avaliadas durante 72 horas.

4.13. Câmara úmida

A câmara úmida é um ensaio de corrosão acelerada. Dentro da câmara é simulada uma atmosfera artificial que acelera o processo de corrosão da peça e esta atmosfera se propõe a simular de forma acelerada um ambiente urbano ou rural, onde as peças ficariam expostas em um longo período. O resultado do ensaio é comparativo entre as amostras ensaiadas, não podendo determinar ao certo o quanto determinado período dentro na câmara úmida equivale para a amostra em ambiente não controlado.

Os ensaios foram realizados no LACOR - UFRGS, segundo norma ASTM D 2247. As amostras da câmara úmida foram tratadas com um isolamento de parafina nas laterais, para que não houvesse interferência nos resultados. O acompanhamento foi realizado durante 18 dias (432 horas). Os critérios do LACOR para avaliação da corrosão são os seguintes: B0 - perfeito; B1 - pontos em áreas localizadas; B2 - pontos em geral; B3 - áreas localizadas; B4 - parcial: pontos e áreas; B5 - total.

4.14. Névoa Salina

O ensaio de névoa salina é utilizado para simular um ambiente corrosivo severo e controlado nas amostras de acordo com a norma ASTM B 117, com o objetivo de obter informações sobre a resistência à corrosão em atmosferas marítimas. As amostras dentro da câmara fechada são pulverizadas com uma névoa de solução salina de NaCl 5%, com a temperatura controlado em 35ºC e pH 7. As amostras são suspensas entre 15 a 30º em relação à vertical e paralelas à direção principal do fluxo da nevoa. Todas as amostras da névoa salina foram tratadas com um isolamento de parafina nas laterais, para que não houvesse interferência nos resultados. Os ensaios foram realizados no LACOR - UFRGS. As amostras foram acompanhadas durante dois dias (48 horas).

4.15. Envelhecimento natural das amostras

Foi realizado um teste de envelhecimento natural das amostras, com o objetivo de avaliar o poder de permitir a formação da camada de passivação no galvanizado. Para isto foi selecionado o tanino e composição que obtiveram os melhores resultados anteriormente. As chapas de aço galvanizado revestidas foram testadas em ensaio eletroquímico de espectroscopia de impedância eletroquímica para verificar o comportamento do revestimento após determinado tempo de uma semana, um mês e três meses.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Verificação da presença do cromo no aço galvanizado

Como o objetivo deste trabalho é a utilização de tanino para substituição da cromatização, não é conveniente que o galvanizado tenha sofrido cromatização, pois irá mascarar o resultado.

Por isso, fez-se a verificação da presença de cromo na superfície, uma vez que a cromatização é um tratamento largamente utilizado na fabricação do aço galvanizado, para melhorar as propriedades anticorrosivas.

A figura 12 mostra o resultado do teste realizado, onde a ausência da coloração rosada indica que as peças estão livres de cromo. Para a verificação da funcionalidade da difenilcarbazida (indicador), o teste foi realizado em um aço cromatizado, comprovando que o indicador estava funcionando.

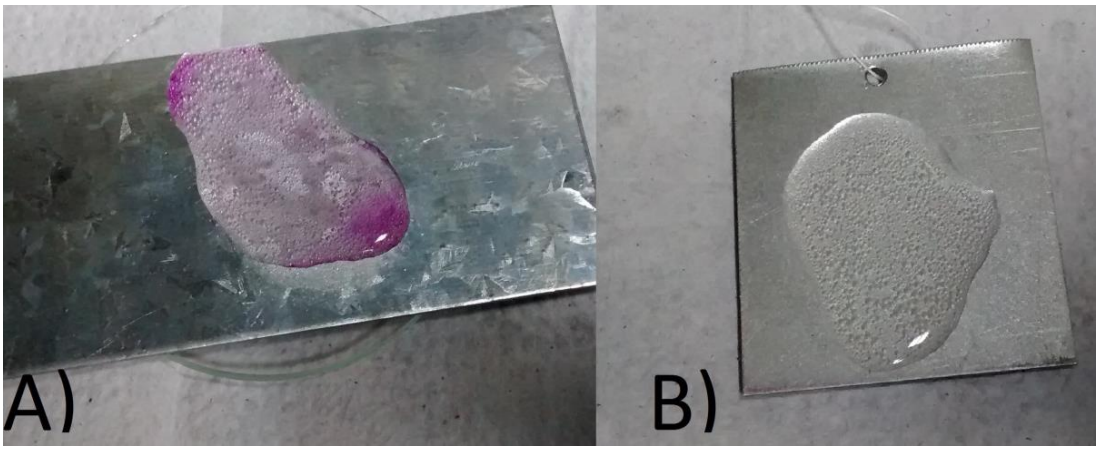

Figura 12. Verificação da presença de cromo na superfície dos aços galvanizados a) aço galvanizado cromatizado b) aço galvanizado utilizado no trabalho (não cromatizado).

5.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Foi realizado o ensaio de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier, se obtendo o espectro infravermelho dos taninos Weibull e Macrospec a fim de determinar diferenças entre eles e possíveis implicações desta característica no resultado da pesquisa.

A figura 13 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras de taninos comercial Macrospec e Weibull.

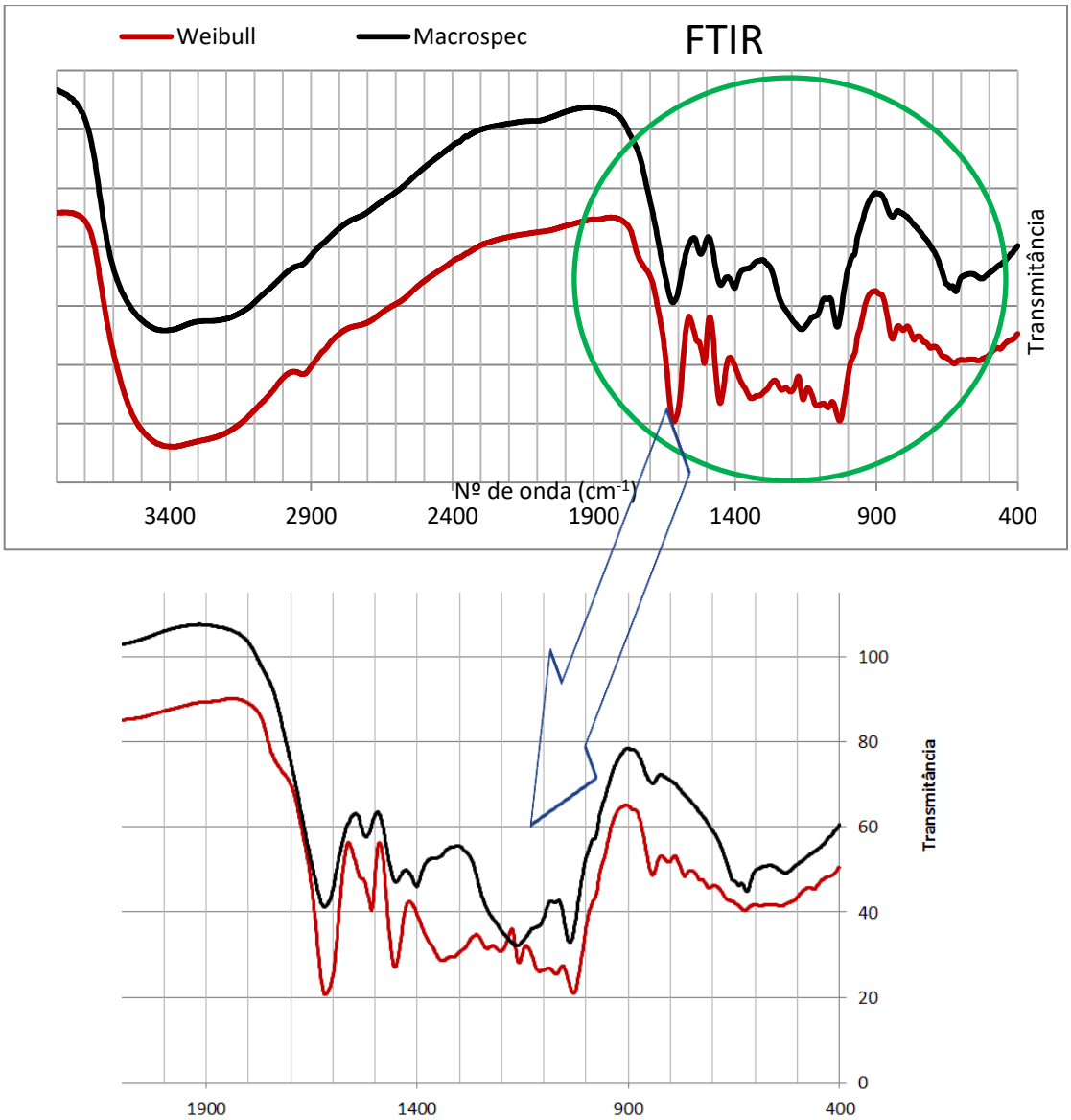

Figura 13. Espectros de infravermelho para os taninos: Macrospec e Weibull.

Podemos perceber que os grupos funcionais e ligações presentes em ambos os espectros apresentam diferenças significativas. A banda larga na região entre 3700 a 3000 cm^{-1} é referente ao grupo hidroxila que é bastante presente na estrutura dos taninos, além disto, a estrutura dos aromáticos apresenta uma banda referente a ligações C-H na região de 3000 cm^{-1}. A banda na região de 2900 cm^{-1} é referente às vibrações do estiramento O-H do COOH, sendo mais intensa no tanino Weibull.

Na amostra Weibull existe o aparecimento de pico próximo a 1600 cm^{-1} e este pico também é visto na amostra Macrospec, com menor intensidade. Essa região é característica do grupo aromático que o tanino apresenta, mostrando possivelmente a maior presença do grupo benzeno na amostra Weibull. O pico 1454 cm^{-1} aparece na amostra de Weibull com uma intensidade maior que no tanino Macrospec, e este valor é correspondente às vibrações do estiramento C=C do anel aromático, reforçando a hipótese apresentada anteriormente.

Existe uma banda significativa na amostra Macrospec em 1415 cm^{-1} que aparece com intensidade menor na amostra Weibull, podendo ser atribuída às deformações angulares C-O-H dos fenóis.

Na região entre 1045 e 1087 cm^{-1} se nota uma diferença entre os dois taninos. Na de Macrospec temos uma banda larga, enquanto na de Weibull diversos picos. Esta região é atribuída às deformações C-H no anel aromático.

A amostra Macrospec apresenta seus estiramentos mais alargados, apresentando ser uma amostra mais amorfa em relação ao Weibull que possui estiramentos com menor grau de alargamento.

5.3. Quantificação de Ácido Gálico

Foi utilizado um espectrofotômetro T80+ UV-Vis (PG Instruments) para determinar os teores de polifenóis, através do método colorimétrico, de ambos os taninos (Macrospec e Weibull), medindo a absorbância a 280 nm, com uma cubeta de quartzo de um centímetro de caminho óptico. O resultado foi expresso em valores equivalentes a ácido gálico em $mg.L^{-1}$, preparadas a partir de diluições de uma solução mãe de 100 $mg.L^{-1}$. As amostras de Macrospec e Weibull foram diluídas para estarem dentro da faixa de absorbância de 0,1 a 1,0. A curva de calibração foi feita de acordo com a tabela 3 e são apresentados os valores de concentração utilizados da solução padrão de ácido gálico e da absorbância analisadas.

Tabela 3. Valores de concentração e absorbância encontrados para plotar a curva de calibração padrão dos polifenóis.

Concentração	Absorbância [1]	Absorbância [2]	Absorbância [3]
5 $mg.L^{-1}$	0,152	0,154	0,153
10 $mg.L^{-1}$	0,335	0,338	0,337
15 $mg.L^{-1}$	0,517	0,518	0,517
20 $mg.L^{-1}$	0,701	0,7	0,7
25 $mg.L^{-1}$	0,896	0,898	0,896
30 $mg.L^{-1}$	1,079	1,077	1,078

A figura 14 mostra a curva de calibração padrão dos polifenóis utilizando os valores de concentração de ácido gálico e de absorbância encontrados.

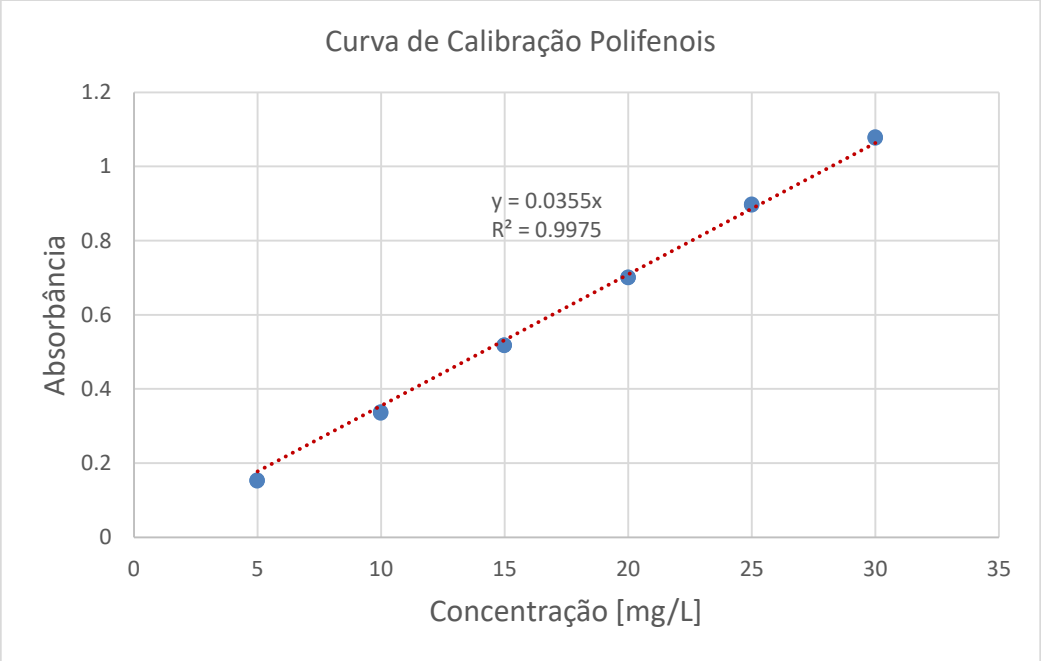

Figura 14. Curva de calibração de calibração obtida em 280 nm, através do método colorimétrico para determinação de polifenóis, a partir da solução padrão de ácido gálico.

Os valores encontrados para absorbância média dos taninos foram os seguintes:

Macrospec: 0,858

Weibull: 0,715

Através da equação y = 0,0355.x, substituindo os valores de absorbância encontrado no y, se encontra os seguintes valores de Polifenóis.

- ➔ Macrospec: 24,169 x 20 = 483,380 $mg.L^{-1}$.
- ➔ Weibull: 20,140 x 20 = 402,817 $mg.L^{-1}$.

Com isto, foi verificado que o tanino comercial Weibull possui uma quantidade de ácido gálico aproximadamente 20% menor do que o tanino Macrospec, indicando que apresentam estruturas diferentes.

5.4. Impedância

Os ensaios de EIE foram realizados em NaCl 0,1M para todas as amostras, de acordo com a nomenclatura apresentada na tabela 2. Foram utilizados dois tipos comerciais de taninos (Weibull e Macrospec), as variações para as amostras foram em função da concentração e pH da solução e tempo de imersão na confecção do revestimento, além disso, foram utilizadas amostras tratadas com cromatizante hexavalente e trivalente e amostras sem tratamentos, para fins de comparação. Os tempos em que foram analisadas as impedâncias são os seguintes: 3 horas, 24 horas, 48 horas e 72 horas. Todos os diagramas mostrados são de Nyquist.

O Diagrama de Nyquist em 3 horas de imersão em NaCl 0,1M foi dividido em duas figuras, a primeira referente as amostras de tanino Macrospec em comparação aos revestimentos cromatizados e a amostra sem tratamento, a segunda figura é referente as amostras de tanino Weibull em comparação aos revestimentos cromatizados e a amostra sem tratamento

A figura 15 mostra o diagrama de Nyquist para o tempo de 3 horas de imersão.

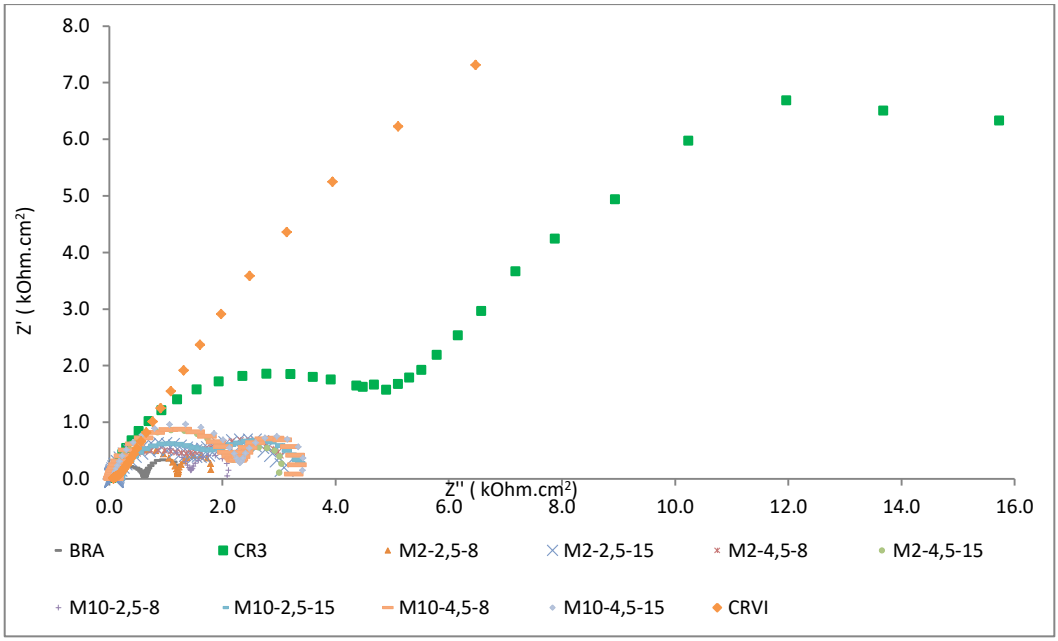

Figura 15. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Macrospec após 3h imersão em NaCl 0,1M.

Através da figura 16, vemos as amostras com as impedâncias até 4kOhm, apresentando uma ampliação do gráfico da figura 15.

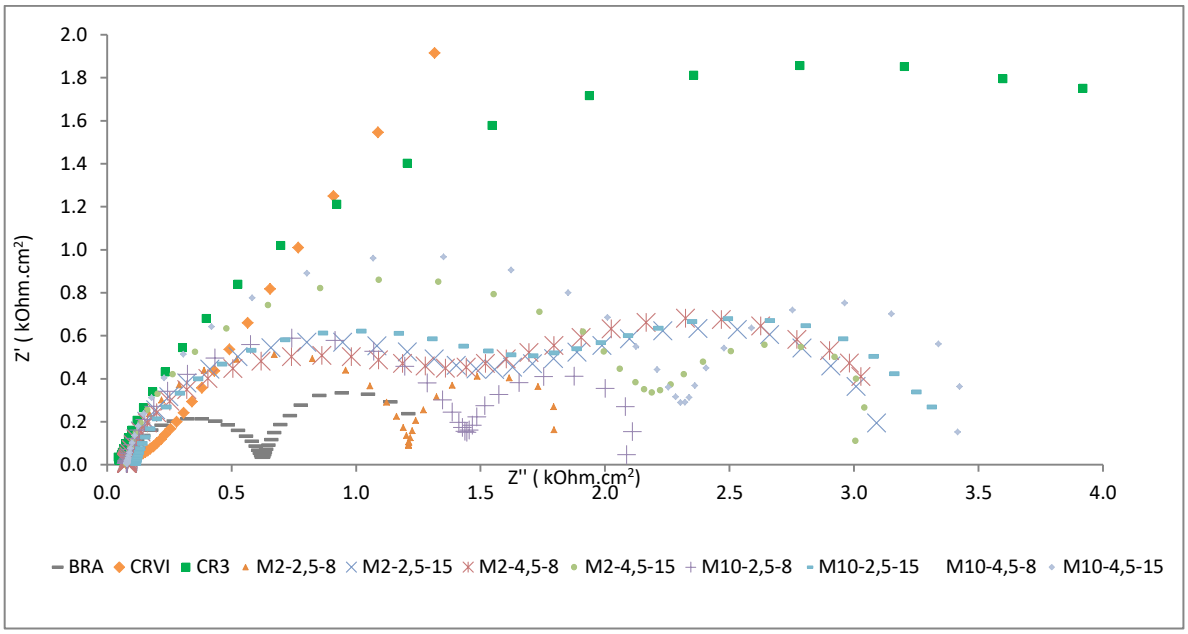

Figura 16. Ampliação da Figura 15 - Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Macrospec após 3h imersão em NaCl 0,1M.

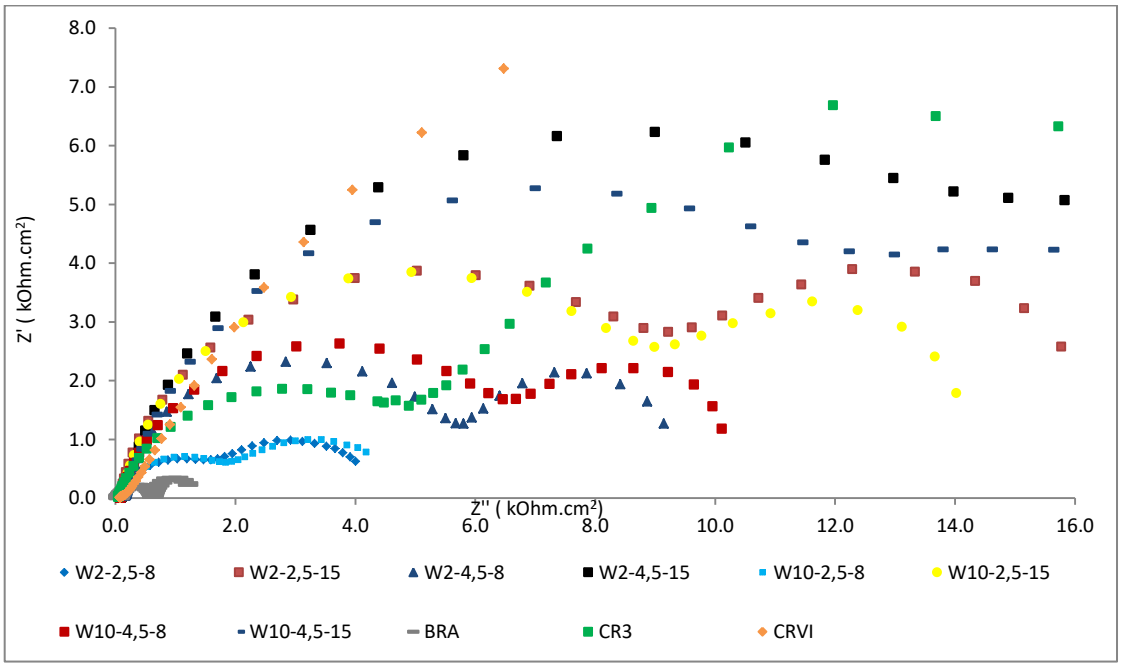

Figura 17. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 105 até 10-2 Hz, para as amostras revestidas com tanino Weibull após 3h imersão em NaCl 0,1M.

A figura 17 representa as amostras de tanino Weibull, realizando uma sobreposição dos gráficos referente as amostras de tanino Macrospec em comparação as amostras de tanino Weibull, se consegue notar que para todos os revestimentos de tanino Weibull as impedâncias reais são de valores superiores às de Macrospec, e todos fecham o primeiro arco em valor de impedância real maior que a amostra de cromo 3 nesse mesmo tempo de imersão.

As composições com melhores resultados para o tanino foram a W2-4,5-15 e a W10-4,5-15, mostrando que o fator maior tempo e pH, formam uma camada mais protetora. Já o arco de impedância do CRVI, como esperado, tende a aumentar seus valores e para os parâmetros analisados o arco não fecha. A amostra referente ao branco apresentou uma proteção bastante semelhante ao do Macrospec e baixo valor protetivo. Todos desta categoria obtiveram resultados semelhantes. Todas as amostras de Weibull tem seu arco capacitivo com valores maiores do que as amostras Macrospec, todas as amostras tratadas com tanino apresentaram dois arcos formados, capacitivo em altas e baixas frequências.

A tabela 4 apresenta os valores de impedância real e imaginária na frequência de 1Hz para as amostras revestidas que foram apresentadas nas figuras 15 e 17. Os valores apresentados na tabela mostram que as impedâncias reais e imaginárias dos sistemas com tanino Weibull são superiores ao do Macrospec, como já havia sido verificado antes pelo gráfico.

Tabela 4. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas após 3h imersão em NaCl 0,1M.

	F (Hz)	Z'/ kOhm.cm^2	Z''/ kOhm.cm^2
M-2-2,5-8	1	1,21E+00	9,19E-02
M-2-2,5-15	1	1,56E+00	4,43E-01
M-2-4,5-8	1	1,44E+00	4,53E-01
M-2-4,5-15	1	2,12E+00	3,84E-01
M-10-2,5-8	1	1,43E+00	1,72E-01
M-10-2,5-15	1	1,78E+00	5,19E-01
M-10-4,5-8	1	2,21E+00	3,67E-01
M-10-4,5-15	1	2,25E+00	3,61E-01
W-2-2,5-8	1	1,71E+00	6,67E-01
W-2-2,5-15	1	6,01E+00	3,79E+00
W-2-4,5-8	1	4,61E+00	1,96E+00
W-2-4,5-15	1	7,36E+00	6,16E+00
W-10-2,5-8	1	1,84E-01	6,06E-01
W-10-2,5-15	1	5,94E+00	3,74E+00
W-10-4,5-8	1	5,03E+00	2,36E+00
W-10-4,5-15	1	6,92E+00	5,27E+00
BRA	1	6,28E-01	3,78E-02
CRVI	1	5,65E-01	6,59E-01
CR3	1	5,10E+00	1,67E+00

A figura 18 mostra o diagrama de Nyquist para o tempo de 24 horas de imersão. Podemos ver que os valores de resistência para todas as amostras caem bastante, tanto em impedância imaginária como em impedância real, porém a ordem de desempenho é a mesma, deixando evidente o melhor desempenho para o tanino W2-4,5-15 e W10-4,5-15. Essa ordem fica igual até o final de 72 horas de ensaio. Já as amostras de CR3 e CRVI mantém seu efeito de proteção.

Em função da grande quantidade de amostras e após verificado que o tanino Macrospec apresentava sempre resultados bem abaixo do Weibull, todas as amostras de Macrospec foram descartadas nas apresentações dos gráficos seguintes.

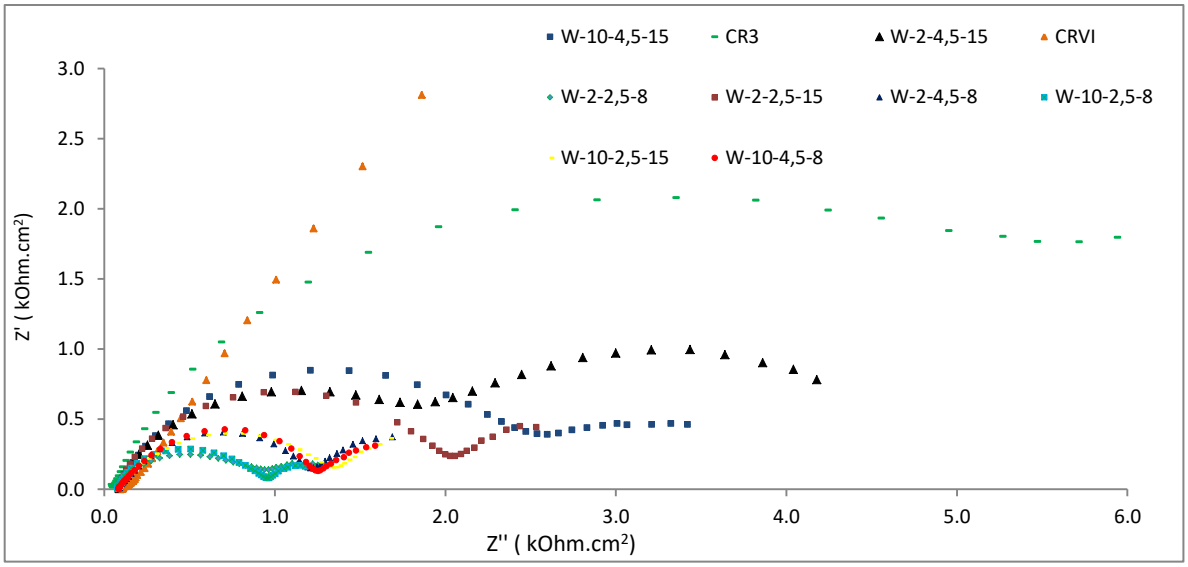

Figura 18. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Weibull e amostras cromatizadas, após 24h imersão em NaCl 0,1M.

A tabela 5 abaixo é referente aos valores de impedância determinadas na frequência de 1Hz para as amostras referentes a figura 18.

Tabela 5. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas após 24h imersão em NaCl 0,1M.

	F (Hz)	Z'/ kOhm.cm^2	Z''/ kOhm.cm^2
W-2-2,5-8	1	8,64E-01	1,61E-01
W-2-2,5-15	1	1,80E+00	3,61E-01
W-2-4,5-8	1	1,15E+00	2,04E-01
W-2-4,5-15	1	1,84E+00	6,06E-01
W-10-2,5-8	1	9,06E-01	1,15E-01
W-10-2,5-15	1	1,19E+00	2,49E-01
W-10-4,5-8	1	1,18E+00	1,97E-01
W-10-4,5-15	1	2,25E+00	5,34E-01
CRVI	1	5,15E-01	6,25E-01
CR3	1	5,27E+00	1,80E+00

As figuras 19 e 20 mostram os diagramas de Nyquist para o tempo de 48 e 72 horas de imersão respectivamente. Fazendo um comparativo somente entre as amostras Weibull de revestimento de pH 4,5 e tempo de imersão 15 minutos com a amostra sem revestimento, nota-se que mesmo com um tempo elevado de exposição ao ambiente corrosivo, esses revestimentos continuam ainda tendo uma proteção superior, em especial o W2-4,5-15.

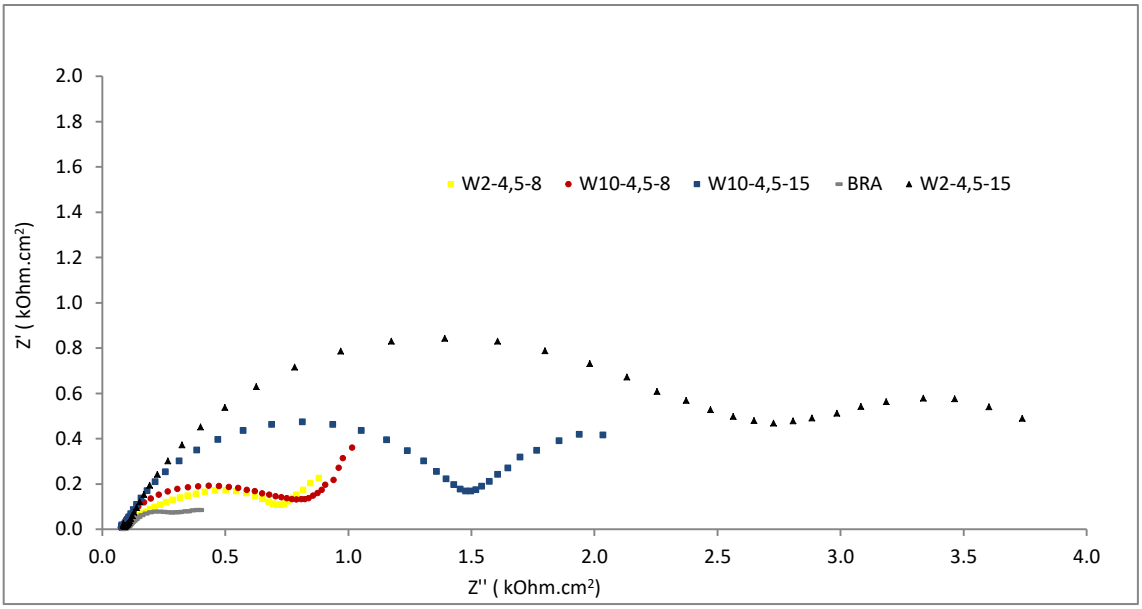

Figura 19. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Weibull pH 4,5 e amostra sem tratamento, após 48h imersão em NaCl 0,1M.

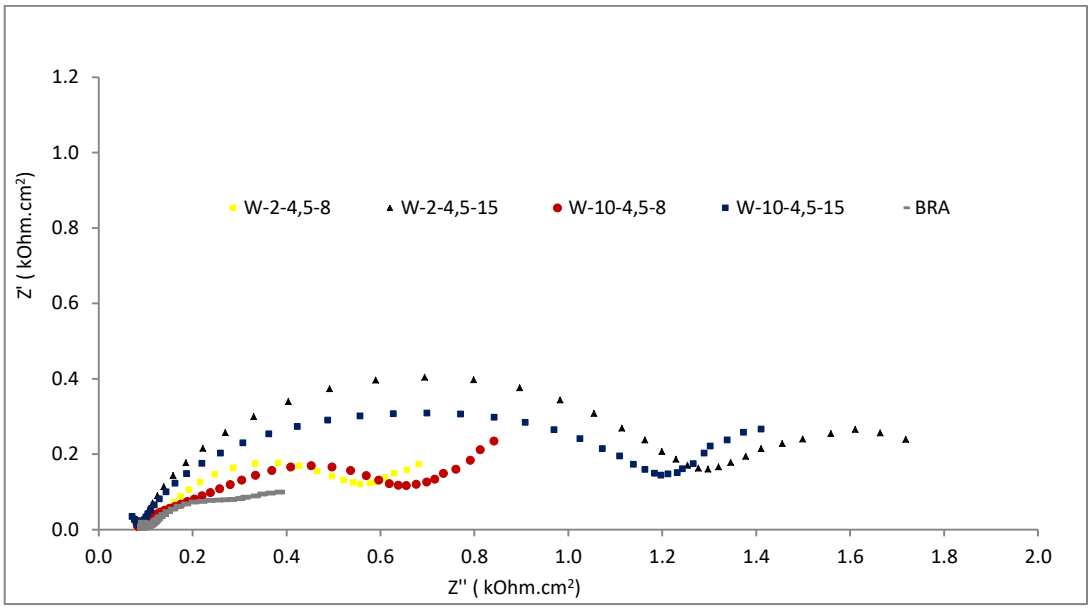

Figura 20. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas com tanino Weibull pH 4,5 e amostra sem tratamento, após 72h imersão em NaCl 0,1M.

As tabelas 6 e 7 mostram os valores de impedância determinadas na frequência de 1Hz para as amostras para o tempo de 48 e 72 horas de imersão respectivamente. Os valores das impedâncias do Weibull são superiores ao da amostra sem revestimento.

Tabela 6. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas após 48h imersão em NaCl 0,1M.

	F (Hz)	Z'/ kOhm.cm^2	Z''/ kOhm.cm^2
W-2-4,5-8	1	5,45E-01	1,69E-01
W-2-4,5-15	1	2,26E+00	6,09E-01
W-10-4,5-8	1	7,28E-01	1,42E-01
W-10-4,5-15	1	1,40E+00	2,23E-01
BRA	1	1,68E-01	6,99E-02

Tabela 7. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas após 72h imersão em NaCl 0,1M.

	F (Hz)	Z'/ kOhm.cm^2	Z''/ kOhm.cm^2
W-2-4,5-8	1	2,87E-01	1,64E-01
W-2-4,5-15	1	1,20E+00	2,07E-01
W-10-4,5-8	1	4,97E-01	1,65E-01
W-10-4,5-15	1	1,07E+00	2,15E-01
BRA	1	1,48E-01	5,41E-02

5.5. Polarização

A figura 21 mostra a comparação, em solução de NaCl 0,1M, entre as amostras M2-4,5-15, M10-4,5-15, W2-4,5-15, W10-4,5-15. O tanino Weibull apresenta menor densidade de corrente de corrosão em comparação com o Macrospec, mostrando que a presença deste tanino é mais efetiva para amenizar o processo corrosivo no aço galvanizado. Sobre a concentração dos taninos, podemos verificar que amostra W2-4,5-15 apresenta valores de densidade de corrente inferiores aos das amostras de tanino Macrospec e a W10-4,5-15. Estes resultados vêm ao encontro ao descrito anteriormente nos ensaios de impedância.

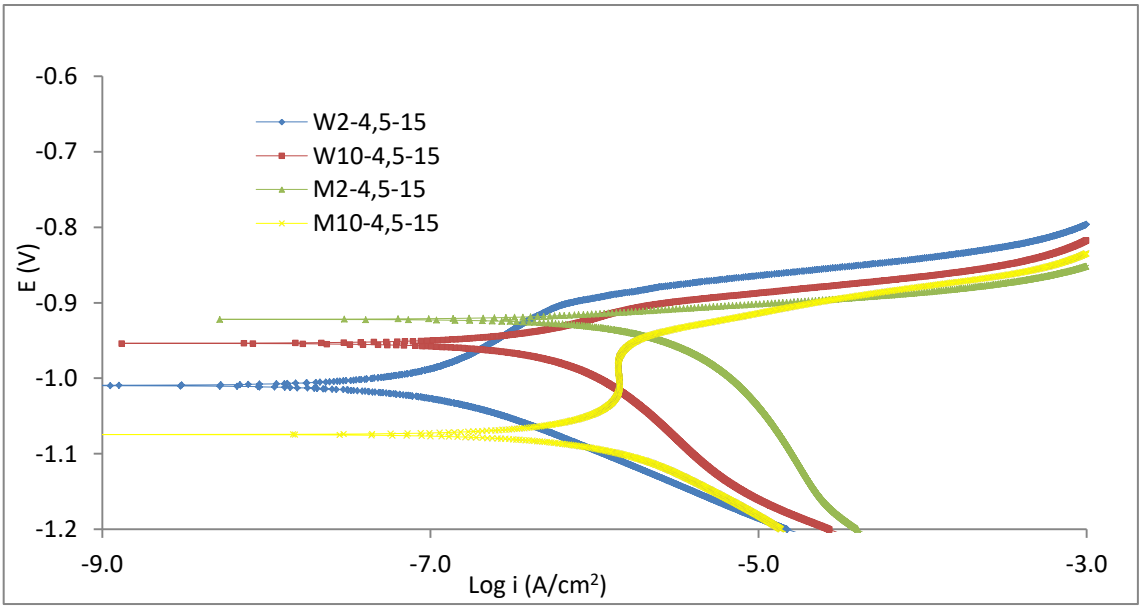

Figura 21. Curvas de polarização potenciostática para as amostras M2-4,5-15, M10-4,5-15, W2-4,5-15 e W10-4,5-15. Utilizando o eletrodo de referência de Ag/AgCl com intervalo de varredura partindo de -1,2V até -0,8V, com velocidade de varredura de 1 mV/s, obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.

A tabela 8 mostra os valores de corrente e potencial no ponto referente às retas de Tafel do sistema para as amostras da figura 21. Podemos observar que as amostras de tanino Weibull possuem menor corrente em comparação as amostras de tanino Macrospec, demostrando que está havendo menor troca de elétrons nas amostras Weibull.

Tabela 8. Valores de Potencial (V) e Log Corrente (A/cm²) no ponto referente às retas de Tafel, para as amostras W-2-4,5-15, W-10-4,5-15, M-2-4,5-15 e M-10-4,5-15.

	E (V)	Log i (A/cm²)
W-2-4,5-15	-1,01	-7,84
W-10-4,5-15	-0,95	-7,41
M-2-4,5-15	-0,92	-7,26
M-10-4,5-15	-1,07	-6,79

A figura 22 mostra a comparação entre as amostras de revestimento Weibull, com a amostra cromatizada e o branco. A presença do tratamento com taninos weibull diminui a corrente de modo significante, de quase duas ordens de grandeza, mostrando que há um forte efeito do revestimento de tanino formado em relação à amostra sem revestimento. Além disso, em comparação ao cromatizado, a densidade de corrente das amostras Weibull é relativamente menor, podendo ser comprovado através das retas de Tafel.

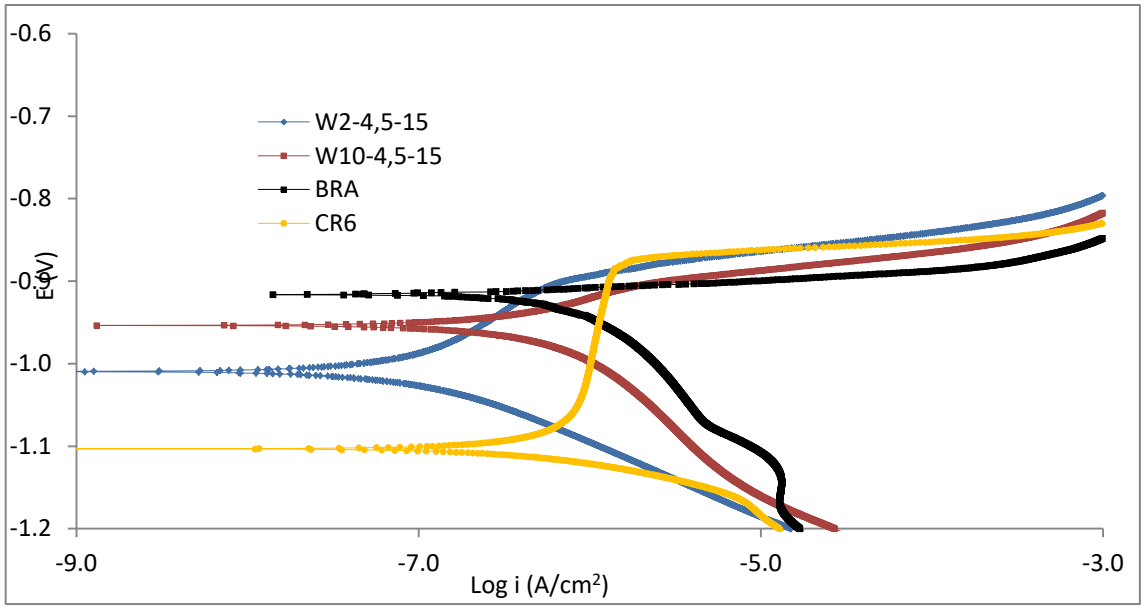

Figura 22. Curvas de polarização potenciostática para as amostras W2-4,5-15, W10-4,5-15, BRA e CR6. Utilizando o eletrodo de referência de Ag/AgCl com intervalo de varredura partindo de -1,2V até -0,8V, com velocidade de varredura de 1 mV/s, obtidas após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.

A tabela 9 mostra os valores de corrente e potencial no ponto referente às retas de Tafel do sistema para as amostras da figura 22. As amostras de tanino Weibull possuem menor corrente em comparação a amostra cromatizada hexavalente e ao branco.

Tabela 9. Valores de Potencial (V) e Log Corrente (A/cm²) no ponto referente às retas de Tafel, para as amostras W-2-4,5-15, W-10-4,5-15, CR6 e BRA.

	E (V)	Log i (A/cm²)
W-2-4,5-15	-1,01	-7,84
W-10-4,5-15	-0,95	-7,41
CR6	-1,10	-7,03
BRA	-0,91	-6,72

5.6. Câmara úmida

O ensaio acelerado em câmara úmida foi realizado em um tempo de 432 horas, durante o qual foi avaliado o grau de corrosão das amostras pela norma ASTM D 2247. A tabela 10 mostra a avaliação de todas as amostras.

Tabela 10. Resultados das amostras expostas em câmara úmida segunda a norma ASTM D 2247.

	48 horas (2 dias)	192 horas (8 dias)	336 horas (14 dias)	384 horas (16 dias)	432 horas (18 dias)
BRA	V0, B3	V0, B4	V0, B5	V0, B5	V0, B5
CR3	V0, B0	V0, B0	V0, B0	V0, B0	V0, B0
CRVI	V0, B0	V0, B0	V0, B0	V0, B0	V0, B0
W 2-2,5-8	V0, B0	V0, B1	V0, B1	V0, B1	V0, B1
W 2-2,5-15	V0, B0	V0, B0	V0, B0	V0, B1	V0, B2
W 2-4,5-8	V0, B0	V0, B1	V0, B1	V0, B1	V0, B1
W 2-4,5-15	V0, B0	V0, B1	V0, B1	V0, B1	V0, B1
W 10-2,5-8	V0, B0	V0, B1	V0, B1	V0, B1	V0, B1
W 10-2,5-15	V0, B0	V0, B0	V0, B0	V0, B0	V0, B1
W 10-4,5-8	V0, B0	V0, B1	V0, B1	V0, B0	V0, B2
W 10-4,5-15	V0, B0	V0, B1	V0, B0	V0, B0	V0, B1

Aspecto ou acabamento (V-vermelho, B-branco); Graus de corrosão (0-perfeito, 1-pontos em áreas localizadas, 2-pontos em geral, 3-áreas localizadas, 4-parcial, 5-total).

O tratamento com revestimento de tanino deve ter como objetivo durar tempo suficiente para que o zinco da camada de galvanizado consiga se passivar, retardando ainda mais o inicio da corrosão branca do zinco.

As peças galvanizadas sem nenhum tratamento, já com 48 horas, apresentaram áreas localizadas de corrosão e corrosão total em 240 horas. Já todas as peças com tratamento (tanino Weibull ou cromatização) apresentaram resultados superiores em comparação as amostras sem tratamento. As peças com revestimento de tanino apresentaram corrosão em pontos de áreas localizadas a partir de 192 horas (8 dias) de exposição, ao final do ensaio o grau 2 foi o máximo de corrosão apresentado nas peças revestidas com tanino.

Os resultados das amostras com as diferentes concentrações, pH e tempo de imersão não tiveram grande diferenças de resultados entre elas. Mesmo as amostras de pH 2,5 e com tempo maior de imersão demorando mais para aparecer corrosão, os resultados são em geral bastante semelhante, pois todos os revestimentos demostraram efeito protetivo ao aço galvanizado . Os primeiros pontos de corrosão em área localizada apareceram em 192 horas de ensaio, e ao termino das 432 horas, todas as amostras de tanino apresentavam

em geral grau de corrosão B1. Foi notado que nas amostras das peças W10-4,5-8 e W10-4,5-15 ocorreu um regresso no grau de corrosão, de B1 para B0, possivelmente os produtos de corrosão formados nessas peças foram lixiviados pelo próprio ambiente da câmara úmida.

As amostras cromatizadas com cromo trivalente e hexavalente não apresentaram nenhuma corrosão até o tempo total de 18 dias em exposição na câmara úmida.

As figuras 23 a 28 mostram os resultados das peças após 432 horas de ensaio na câmara úmida. Pode-se notar o aparecimento de pontos de corrosão branca em todas as amostras de tanino, e corrosão total nas peças das amostras sem revestimento.

Figura 23. Amostras sem tratamento, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247.

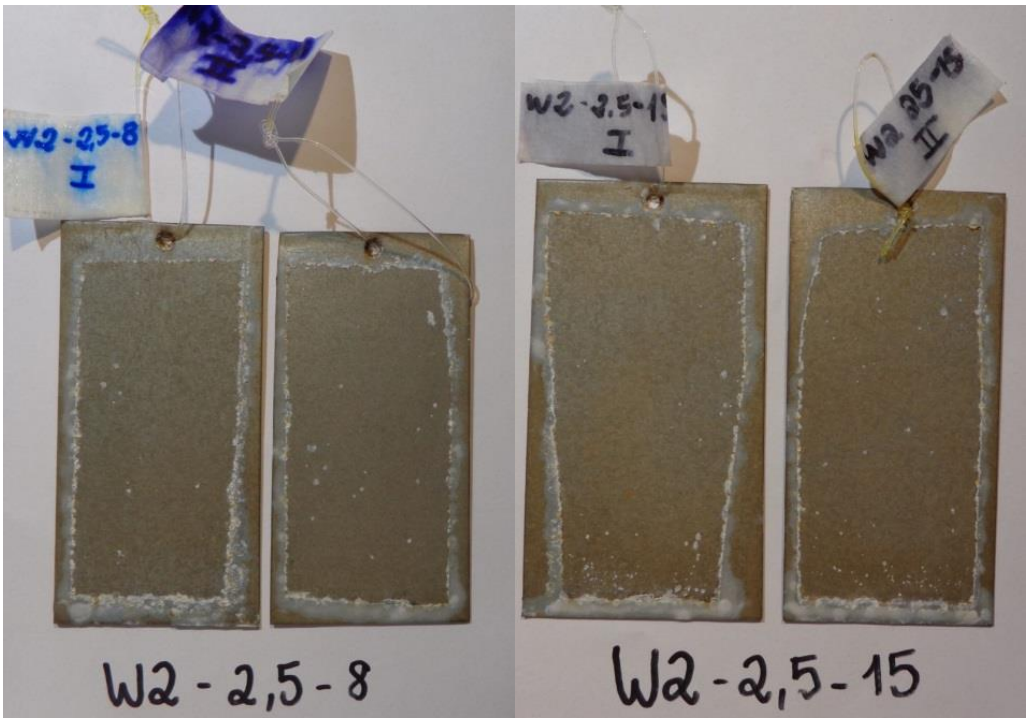

Figura 24. Amostras W2-2,5-8 e W2-2,5-15, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247.

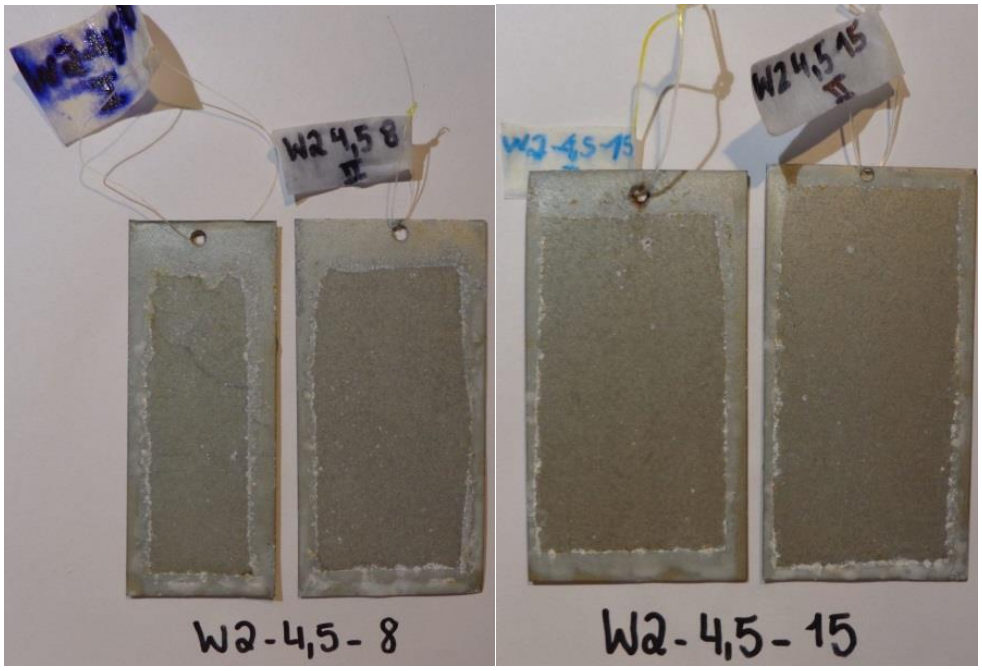

Figura 25. Amostras W2-4,5-8 e W2-4,5-15, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247.

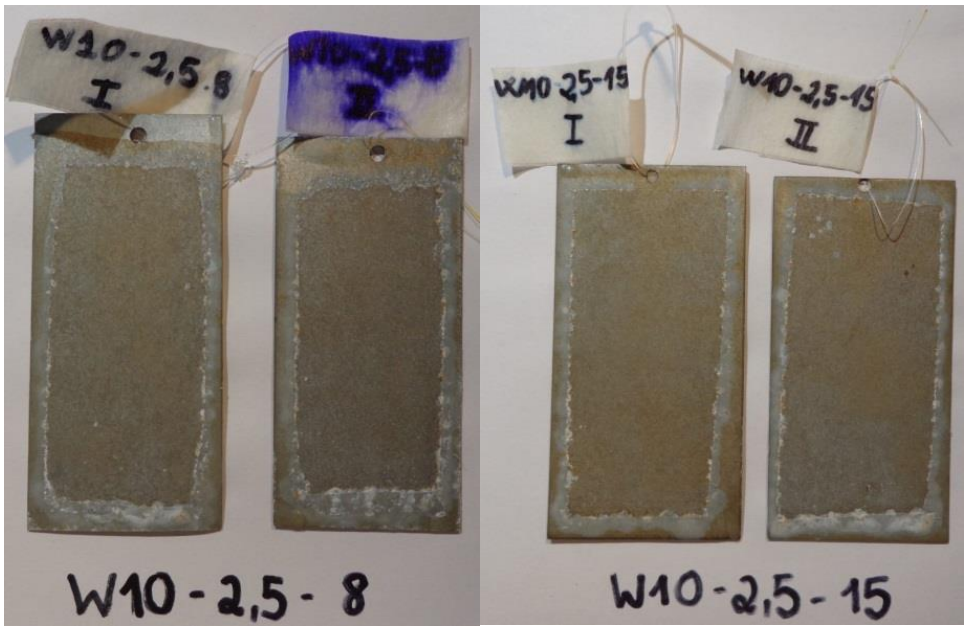

Figura 26. Amostras W10-2,5-8 e W10-2,5-15, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247.

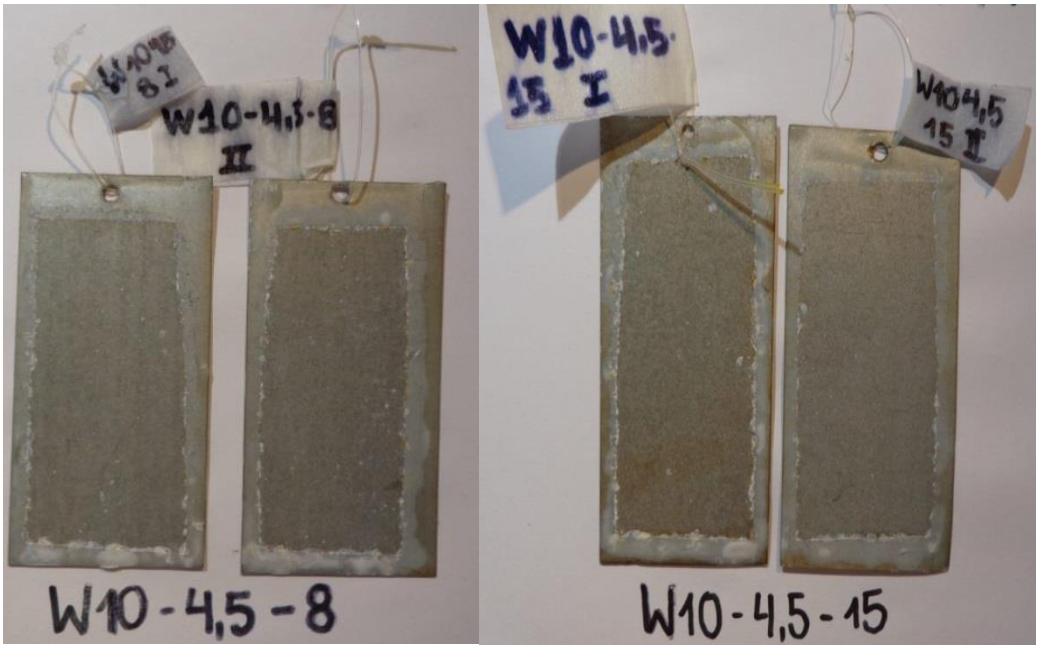

Figura 27. Amostras W10-4,5-8 e W10-4,5-15, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247.

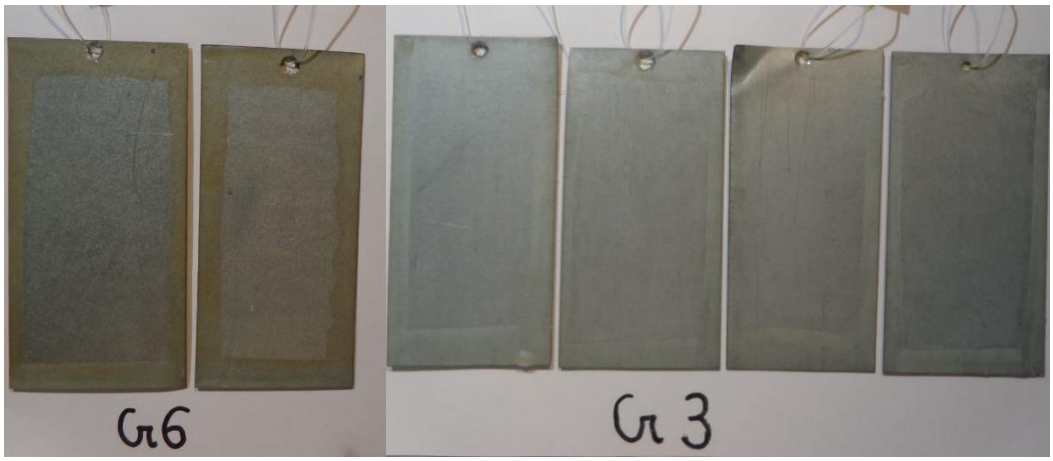

Figura 28. Amostras CR6 e CR3, expostas a câmara úmida, após 432 horas, segundo a norma ASTM D 2247.

Todas as peças tiveram os cantos revestidos com parafina antes do ensaio, para não haver pontos de corrosão preferencial nos cantos. Pode-se notar que nas amostras tratadas com tanino ocorreu corrosão branca entre a amostra e a parafina, possivelmente devido a frestas na proteção de parafina utilizada.

Por ser uma corrosão preferencial causada por um fator externo, ela foi desconsiderada na avaliação, como prevê a norma. Nos anexos (a) a (h) se encontram as planilhas de acompanhamento dos ensaios.

5.7. Névoa salina

O ensaio acelerado em névoa salina foi realizado num tempo de 48 horas, de acordo com a norma ASTM B 117, durante o qual foi avaliado o grau de corrosão das amostras. A tabela 11 mostra a avaliação de todas as amostras. Para este ensaio foram utilizadas apenas 2 amostras com variações de concentração para serem analisadas nas condições de pH 4,5 e tempo de imersão 15 minutos, em comparação com o branco e o cromatizado, já que estes foram os melhores resultados nos ensaios anteriores com a utilização dos taninos.

Tabela 11. Resultados das amostras expostas em névoa salina.

	24 horas	48 horas
BRA	V0, B5	V0, B5
CR6	V0, B0	V0, B0
W2-4,5-15	V0, B3	V0, B3
W10-4,5-15	V0, B3	V0, B3

Aspecto ou acabamento (V-vermelho, B-branco); Graus de corrosão (0-perfeito, 1-pontos em áreas localizadas, 2-pontos em geral, 3-áreas localizadas, 4-parcial, 5-total).

Os ensaios com as peças sem tratamento apresentaram já em 24 horas a corrosão total das peças, devido a atmosfera corrosiva severa do ensaio de nevoa salina.

Em comparação os ensaios envolvendo os revestimentos de tanino tiveram resultados um pouco superiores ao das amostras brancas, sendo que as peças tiveram corrosão em áreas localizadas desde 24 horas de ensaio. Entre si as amostras Weibull de concentração 2 g/L e 10 g/L apresentaram o mesmo grau de corrosão.

As peças revestidas com cromo hexavalente, não apresentaram nenhum grau de corrosão em até 48 horas de ensaio na névoa salina, demostrando a eficiência do cromo em um ambiente severo. Nos anexos (i) e (j) se encontram as tabelas referentes aos resultados das análises.

5.8. Intemperismo natural

Foram analisadas as seguintes amostras através deste ensaio: BRA; M10-4,5-15; M2-4,5-15; W10-4,5-15; W2-4,5-15; CR3; CRVI. As amostras foram expostas como mostrado na figura 29. Todas as amostras foram expostas ao lado de suas respectivas duplicatas.

O período em que ficaram em exposição foi de outubro de 2014 até março de 2015 e foi escolhido este período em especial devido às menores taxas de chuvas médias no estado do RS, que poderiam lixiviar os produtos de corrosão e também devido à menor circulação de pessoas na área do ensaio para reduzir o risco de dano por vandalismo, comprometendo assim o ensaio.

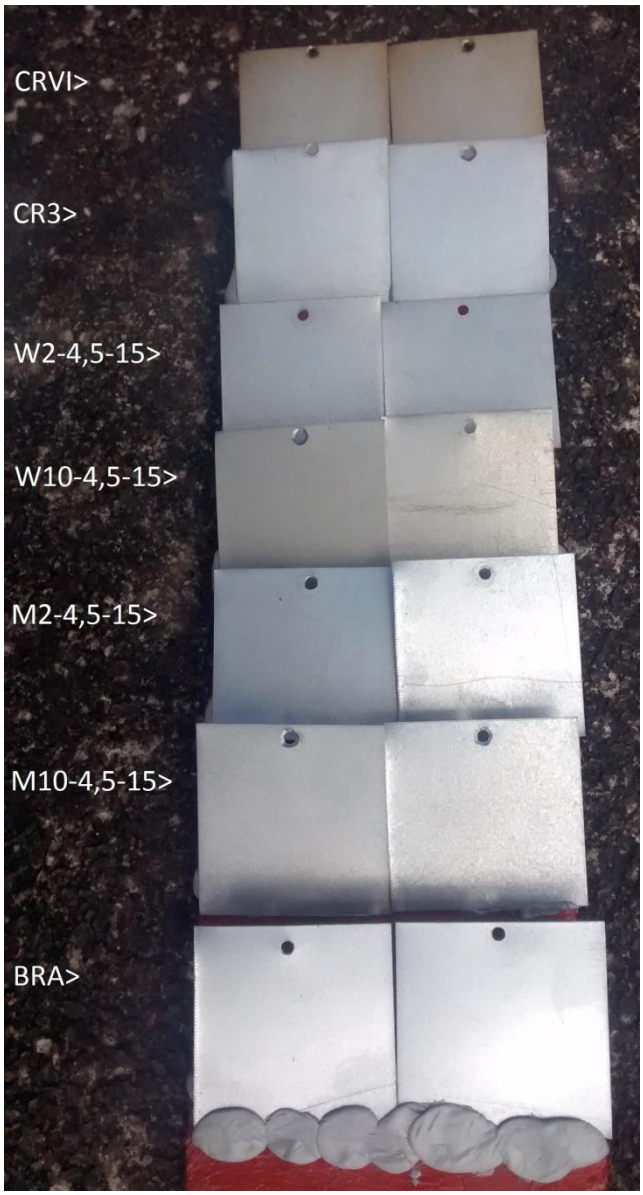

Figura 29. Foto das amostras expostas no ensaio de intemperismo no tempo zero, em ordem, de baixo para cima: BRA; M10-4,5-15; M2-4,5-15; W10-4,5-15; W2-4,5-15; CR3 e CRVI.

No início do segundo mês de ensaio, em novembro, foi observado que as amostras BRA, M10-4,5-15 e M2-4,5-15 já apresentavam leves sinais de corrosão e todas as demais amostras estavam na mesma condição do início do ensaio. Nas figuras 30 e 31 respectivamente são mostradas as amostras BRA e M10-4,5-15 com os pontos de corrosão sinalizados.

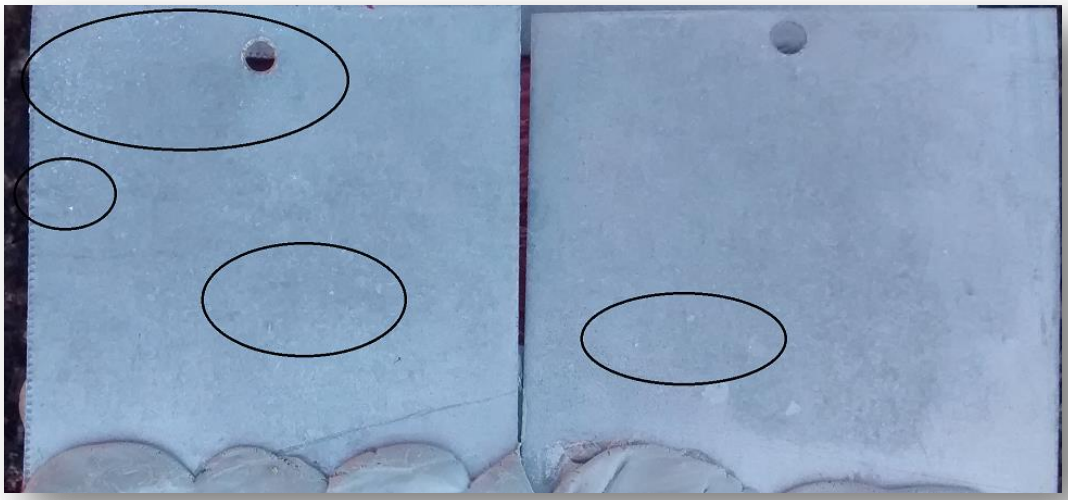

Figura 30. Foto das amostras BRA expostas após um mês do ensaio de intemperismo.

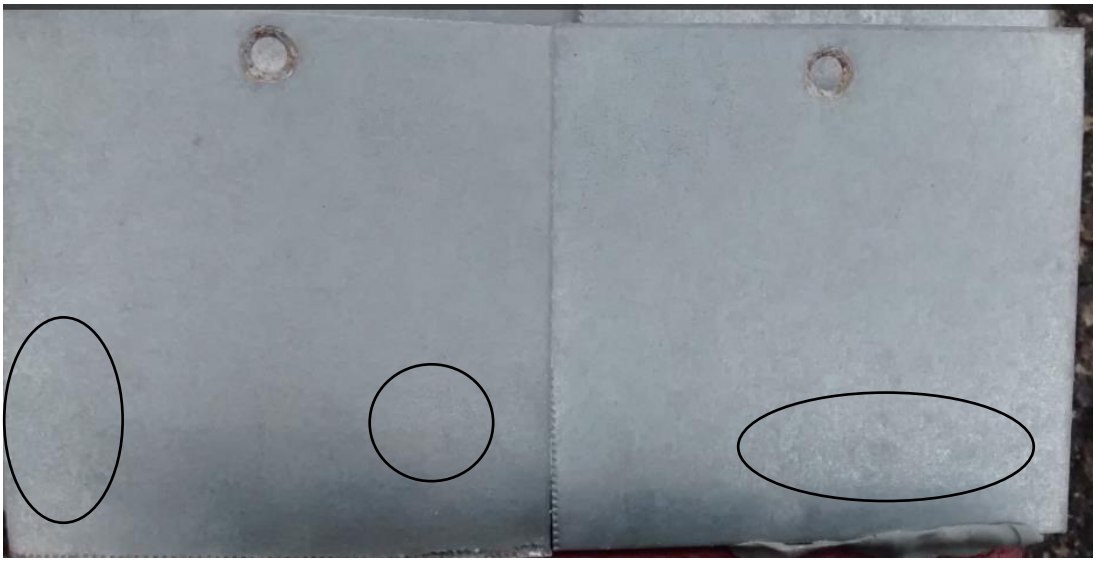

Figura 31. Foto das amostras M10-4,5-15 expostas após um mês do ensaio de intemperismo.

Após dois meses de ensaio, os pontos de corrosão tiveram um pequeno aumento nas amostras que já haviam iniciado a corrosão. Além disso, se notou em todas as amostras uma diminuição do brilho aparente.

As taxas da corrosão nas amostras sem revestimento e Macrospec tiveram uma significativa redução do terceiro mês em diante, possivelmente pela conversão do produto de corrosão hidróxido de zinco em carbonato de zinco. Após cinco meses, a amostra W10-4,5-15 apresentou pequenos pontos de corrosão localizados no canto inferior direito e as restantes amostras permaneceram iguais, até a sua retirada, após o sexto mês.

Na análise visual das amostras em laboratório, foi possível perceber as diferenças entre as amostras em um ambiente sem a luz solar. As figuras 32 a 38 mostram as amostras após os seis meses de ensaio.

As amostras sem revestimento e a referente ao tanino Macrospec apresentaram diversos pontos de corrosão, a W10-4,5-15 e a CR3 apresentaram corrosão em áreas localizadas, sendo que a da CR3 era apenas localizada na parte inferior, podendo ser um tipo de corrosão favorecido de algum modo durante o ensaio. Já as amostras W2-4,5-15 e CRVI se mostraram com o mesmo aspecto do início do ensaio, excluindo o brilho.

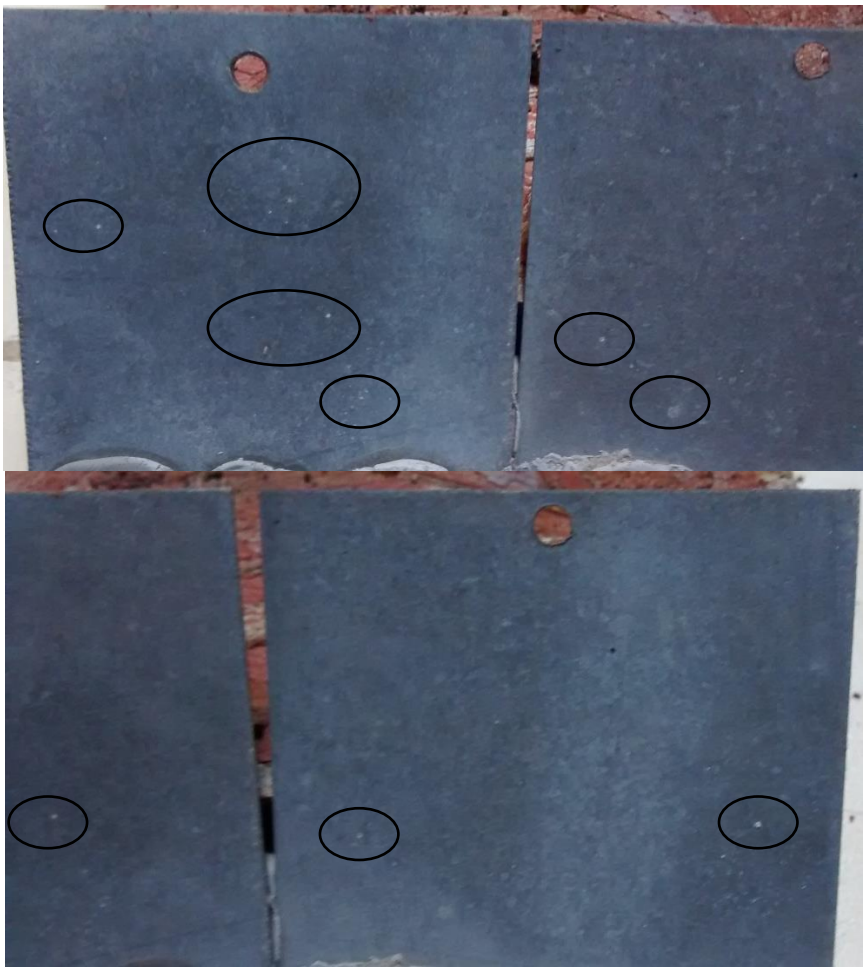

Figura 32. Foto da amostra BRA exposta após seis meses do ensaio de intemperismo.

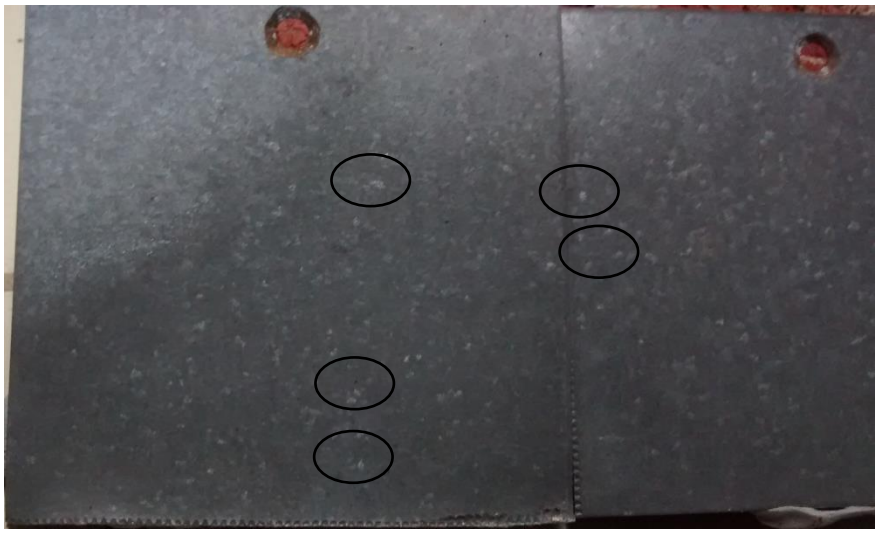

Figura 33. Foto da amostra M10-4,5-15 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo.

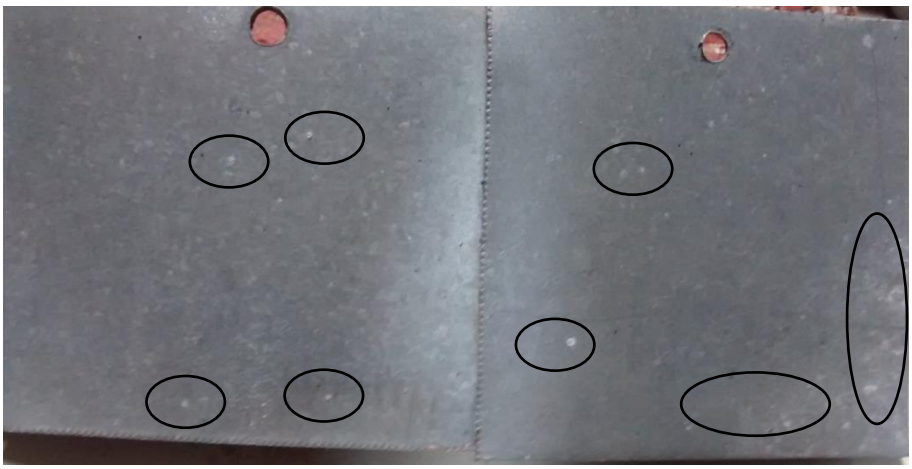

Figura 34. Foto da amostra M2-4,5-15 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo.

Figura 35. Foto da amostra W10-4,5-15 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo.

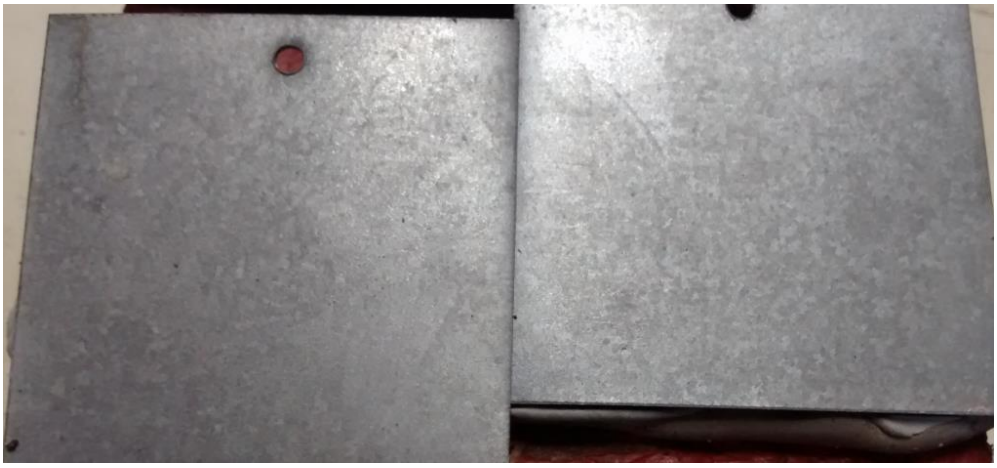

Figura 36. Foto da amostra W2-4,5-15 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo.

Figura 37. Foto da amostra CR3 exposta após seis meses do ensaio de intemperismo.

Figura 38. Foto da amostra CRVI exposta após seis meses do ensaio de intemperismo.

Ao final do ensaio de intemperismo foi observada uma correlação entre os ensaios realizados convergindo para um mesmo resultado. No estudo foram utilizadas diferentes técnicas de análises de ensaios acelerados eletroquímicos (polarização e impedância) e em atmosferas controladas (câmara úmida e névoa salina), os quais tendem a simular o processo de corrosão. Além disso, foi realizado o ensaio de intemperismo nas amostras, que representa uma condição de tempo e ambiente em condições reais.

Podemos então definir em três grupos os ensaios: eletroquímicos, atmosfera controladas e exposição natural, e em todos eles os resultados apontando um melhor desempenho nas amostras de tanino Weibull em comparação as amostras de tanino Macrospec, as amostras que tiveram os melhores resultados foram ao de pH mais próximo ao neutro (menor acidez) e com maior tempo de imersão.

Os resultados de taninos foram inferiores ao do revestimento cromatizado de um modo geral, isto se deve as excelentes propriedades do cromatizado, como o efeito self-healing e a passivação realizada pelos íons de cromato no aço galvanizado, selando o zinco presente. Ainda assim, os resultados de taninos, em especial do Weibull, foram superiores a uma amostra sem revestimento, e sendo um composto natural e ambientalmente aceitável, ao contrário do cromo trivalente e hexavalente.

5.9. Impedância envelhecimento do revestimento

Foi realizada análise de espectroscopia de impedância eletroquímica em amostras envelhecidas após tratamento, para verificar o comportamento dos tratamentos após certo período. Foram analisadas as amostras de aço galvanizado cromatizado e amostras tratadas com a solução de tanino 2 e 10 g/L (ambas as concentrações utilizaram o pH 4,5 por 15 minutos de imersão em solução). As peças tratadas foram analisadas após decorrer o tempo de uma semana, um mês e três meses de tratamento e todas foram confeccionadas no mesmo dia para manter o padrão da solução. Durante o tempo de espera dos ensaios (envelhecimento), elas foram expostas ao ar livre.

A figura 39 mostra o resultado de EIE para as amostras após 3 horas de imersão na solução de NaCl 0,1M. Pode-se notar que com o envelhecimento da camada, há uma tendência a perderem suas propriedades resistivas para todos os revestimentos.

Os resultados das amostras de tanino apresentaram valores de impedância considerados bons, em especial o tanino de concentração 2g/L, em que para o tempo de 1 semana de envelhecimento o primeiro arco fecha em aproximadamente 10 kOhm.cm^{-2}. Porém a amostra de aço cromatizado envelhecida por 3 meses apresenta resultados ainda superiores aos do revestimento de tanino W2_1S (envelhecido uma semana), mostrando a eficiência do revestimento cromatizado com o passar do tempo.

Os valores do revestimento de tanino apresentam um decaimento esperado com o passar do tempo, porém nota-se que há uma aproximação entre os valores de EIE das amostras de 1 semana e 1 mês de envelhecimento. Isto é visto na amostra de tratamento de concentração de 10 g/L (W10_1S) após 1 semana de envelhecimento, em relação às amostras W2_1M e W10_1M. Este fato mostra que o revestimento de tanino possui propriedades de resistir ao ataque do eletrólito por um certo período de tempo.

A tabela 12 apresenta os valores de impedância real e imaginária na frequência de 1Hz para as amostras revestidas que foram apresentadas da figura 39.

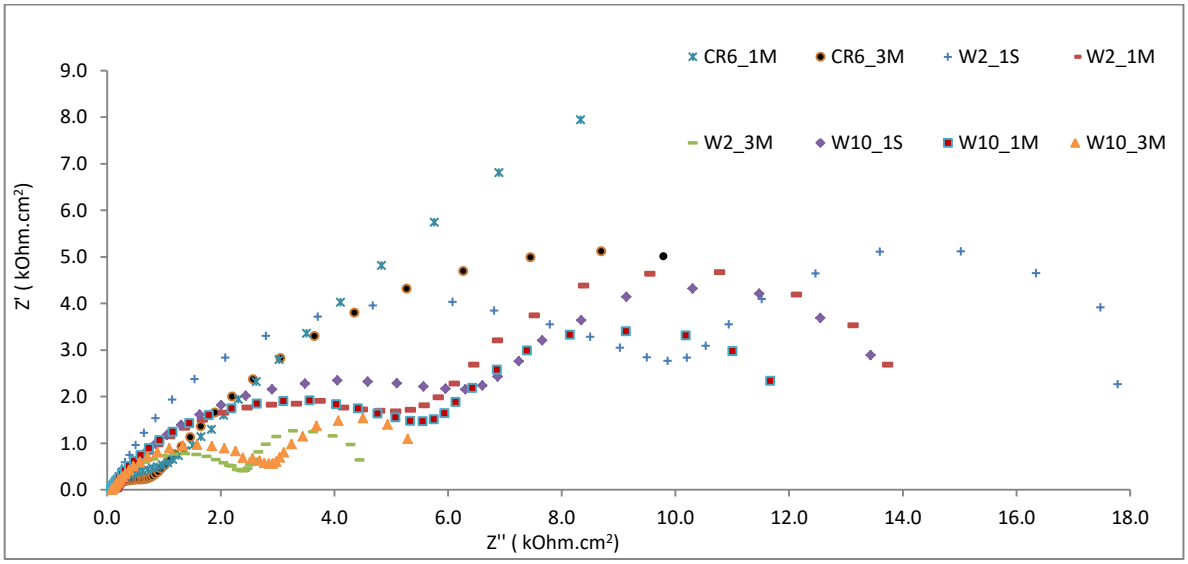

Figura 39. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas e envelhecidas (1 semana, 1 mês e 3 meses) com tanino Weibull com concentração 2 e 10 g/L e amostras cromatizadas, após 3h imersão em NaCl 0,1M.

Tabela 12. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas e envelhecidas (1 semana, 1 mês e 3 meses) e amostras cromatizadas, após 3h imersão em NaCl 0,1M.

	F (Hz)	Z'/ kOhm.cm^2	Z''/ kOhm.cm^2
W2_1S	1	8,50E+00	3,28E+00
W2_1M	1	4,72E+00	1,69E+00
W2_3M	1	2,29E+00	4,31E-01
W10_1S	1	4,59E+00	2,32E+00
W10_1M	1	4,76E+00	1,63E+00
W10_3M	1	2,56E+00	6,70E-01
CR6_1M	1	2,05E+00	1,60E+00
CR6_3M	1	1,20E+00	7,62E-01

A figura 40 é referente ao resultado de EIE para as amostras com 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,1M. Todas as amostras tratadas com tanino tiveram um decaimento em comparação à análise de 3 horas de imersão. As amostras cromatizadas apresentaram valores semelhantes para os dois tempos.

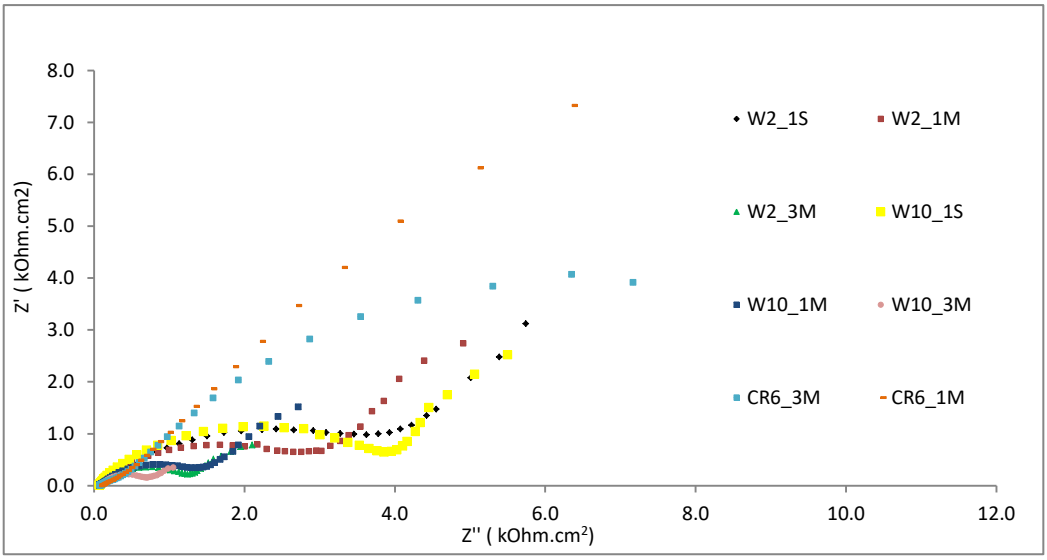

Figura 40. Diagramas da impedância das curvas de Nyquist, na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para as amostras revestidas e envelhecidas (1 semana, 1 mês e 3 meses) com tanino Weibull com concentração 2 e 10 g/L e amostras cromatizadas, após 24h imersão em NaCl 0,1M.

A tabela 13 apresenta os valores de impedância real e imaginária na frequência de 1Hz para as amostras revestidas que foram apresentadas da figura 40.

Tabela 13. Valores de impedâncias na faixa de frequência de 1 Hz, para as amostras revestidas e envelhecidas (1 semana, 1 mês e 3 meses) e amostras cromatizadas, após 24h imersão em NaCl 0,1M.

	F (Hz)	Z'/ kOhm.cm^2	Z''/ kOhm.cm^2
W2_1S	1	2,92E+00	1,06E+00
W2_1M	1	2,54E+00	6,68E-01
W2_3M	1	1,17E+00	2,45E-01
W10_1S	1	3,38E+00	8,32E-01
W10_1M	1	1,30E+00	3,47E-01
W10_3M	1	5,63E-01	2,00E-01
CR6_1M	1	7,60E-01	7,06E-01
CR6_3M	1	6,72E-01	5,34E-01

Do mesmo modo que ocorreu com as amostras de tempo de 3 horas, houve a tendência de perder a propriedade protetiva com o passar do tempo de envelhecimento do revestimento. Comparando este gráfico com o anterior, nota-se que a amostra de tanino com maior impedância em 24 horas de imersão é a W2_1S, porém se comparado as amostras W2-1M e W10-1M em 3 horas em imersão, o resultado da W2_1S é inferior ao das amostras com o revestimento envelhecido 1 mês, podendo se observar novamente que o tanino não é uma alternativa para um meio muito agressivo, como visto no ensaio de névoa salina.

6. CONCLUSÕES

- Foi possível a obtenção do revestimento de tanino na chapa de aço galvanizado, mostrando que existe uma atuação protetiva na chapa de aço galvanizado, e fica claro que esta proteção é relacionada diretamente com o tipo de tanino utilizado.

- As amostras referentes ao tanino Weibull obtiveram desempenhos melhores que as do tanino Macrospec.

- Ambos os taninos são condensados, porém apresentam diferentes espectros no FT-IR e quantidade diferente de polifenóis, após ensaios realizados, foi verificado que o tanino Weibull possui melhores propriedades anticorrosivas.

- Os resultados de câmara úmida mostraram um efeito protetivo nos revestimentos de tanino Weibull, onde com até 8 dias de exposição não apresentaram qualquer sinal de corrosão. Após este período a maioria das amostras mostraram pequenos sinais de corrosão, todas as amostras de tanino não mostraram significativas evolução nos pontos de corrosão até o final dos 18 dias.

- Através dos resultados de EIE, observa-se que a atuação dos revestimentos Weibull em maiores tempos de imersão e pH apresentam maiores valores de resistência. A diferentes concentrações de tanino na solução obteve-se resultados semelhantes, tanto para a de 2 g/L quanto a de 10 g/L. A amostra W2-4,5-15 foi a que apresentou os melhores resultados.

- Através do ensaio de polarização, foi verificado a diminuição da corrente nas amostras revestidas. A amostra W-2-4,5-15 teve a sua corrente diminuída em duas ordens de grandeza em comparação ao cromatizado.

- O ensaio de intemperismo mostrou que o tanino Weibull tem capacidade protetora para o aço galvanizado em um ambiente urbano, conseguindo, no caso do W2-4,5-15, em seis meses de exposição natural, não apresentar sinais de corrosão, e pequenos pontos de corrosão para o W10-4,5-15, de acordo com os resultados de impedância e polarização.

- O tanino não é indicado para atmosfera severa, como é o caso da atmosfera marítima, que apresenta grande quantidade de cloretos. Através dos ensaios de névoa salina se pode constatar isto.

- Comparando os revestimentos de tanino envelhecidos por uma semana (W2-4,5-15 e W10-4,5-15), estes apresentaram resultados inferiores do que o aço galvanizado cromatizado envelhecido por três meses. Mostrando a eficiência do revestimento cromatizado.

- Comparando apenas os revestimentos envelhecidos de tanino, foi notado o decaimento do valor de impedância, como esperado, porém de modo pouco significativo, mostrando que a camada, mesmo envelhecida, tem características protetoras.

- Os resultados do tanino Weibull são promissores, especialmente por ser uma composto natural, ambientalmente aceitável e sem contraindicações de uso, porém em comparação a um revestimento cromatizado, em especial com cromo hexavalente, os resultados ainda são inferiores, entretanto se comparado a um aço galvanizado sem tratamento o tanino emprega um efeito protetor que retarda o inicio da corrosão no aço.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, abaixo estão algumas possibilidades para futuros trabalhos sobre o assunto.

- Estudar o desempenho de outros taninos comerciais.
- Verificar a formação da camada de tanino no aço galvanizado através de analises de microscopia eletrônica de varredura.
- Testar a aplicação do revestimento de tanino a quente.
- Estudar a possibilidade e diferenças na formação da camada através de outro método de aplicação.
- Estudar o uso do tanino Weibull em uma solução com pH mais próximo ao neutro.
- Estudar a influência do substrato, podendo ser testado em aço carbono ou aço galvanizado eletrodepositado.
- Aumentar o tempo de tratamento das amostras, 30 e 60 minutos.
- Verificar a possibilidade da aplicação do tanino em escala industrial.

8. ANEXOS

(A)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº.: 02.02.03.06/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA DE REVESTIMENTOS

SOLICITAÇÃO Nº: 59114	Nº Cadastro Cliente: 4874030	Data/hora de início ensaio: 29/09/14 11h
AMOSTRAS	Identificação interna: 510 a 515 Descrição:	
NORMA	ASTM D2247	Total de horas solicitadas: 432h
AVALIAÇÃO	x Corrosão	☐ Espessura ☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento		Metal Base							Revestimento						
		Material	Esp (µm)	DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)													
				30/09 24h	02/10 48h	04/10 72h	06/10 96h	08/10 168h	09/10 192h	10/10 216h	30/09 24h	02/10 48h	04/10 72h	06/10 96h	08/10 168h	09/10 192h	10/10 216h
BRA I	AÇO CARBONO	—	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B3	B3	B4	B4	B4	B4
BRA II	AÇO CARBONO	—	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B3	B3	B4	B4	B4	B4
Gr3 I	AÇO CARBONO	CRMO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
Gr3 II	AÇO CARBONO	CRMO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
Gr3 III	AÇO CARBONO	CRMO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
Gr3 IV	AÇO CARBONO	CRMO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
Rubrica do Laboratorista				[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto ou Acabamento				Grau de Corrosão		
B – Branco	V – Vermelho	Vd - Verde	CR – Cromatizado	0 – Perfeito 1 – Pontos em áreas localizadas	2 – Pontos em geral 3 – Áreas localizadas	4 – Parcial : pontos e áreas 5 - Total
Norma: NBR 10443			Parâmetro: Espessura		Grau: µm	

OBSERVAÇÕES: –

Laboratorista: [illegible]

Data: 08/10/2014

Página 1 de 8

(B)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº.: 02.02.03.06/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA DE REVESTIMENTOS

SOLICITAÇÃO Nº: 59144	Nº Cadastro Cliente: Lenhão	Data/hora de início ensaio: 29/09/14 11h
AMOSTRAS	Identificação interna: 516 a 521 Descrição:	
NORMA	ASTM D2247	Total de horas solicitadas: 432h
AVALIAÇÃO	X Corrosão	☐ Espessura ☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento		Metal Base							Revestimento						
		Material	Esp (µm)	DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)													
				30/09 24h	01/10 48h	02/10 72h	03/10 96h	04/10 168h	07/10 192h	08/10 216h	30/09 24h	01/10 48h	02/10 72h	03/10 96h	04/10 168h	07/10 192h	08/10 216h
016I	AÇO GALVANIZADO	CRIMO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
016II	AÇO GALVANIZADO	CRIMO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
W2 2,5 B I	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
W2 2,5 B II	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1
W2 2,5 15 I	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
W2 2,5 15 II	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
Rubrica do Laboratorista				B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto ou Acabamento				Grau de Corrosão		
B – Branco	V – Vermelho	Vd – Verde	CR – Cromatizado	0 – Perfeito 1 – Pontos em áreas localizadas	2 – Pontos em geral 3 – Áreas localizadas	4 – Parcial : pontos e áreas 5 – Total
Norma: NBR 10443			Parâmetro: Espessura		Grau: µm	

OBSERVAÇÕES: –

Laboratorista: B

Data: 08/10/2014

Página 2 de 3

(C)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº.: 02.02.03.06/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA DE REVESTIMENTOS

SOLICITAÇÃO Nº: 59114	Nº Cadastro Cliente: LOCUMBO		Data/hora de início ensaio: 29/09/14 11h
AMOSTRAS	Identificação interna: 522 a 523 Descrição:		
NORMA	ASTM D2247		Total de horas solicitadas: 432h
AVALIAÇÃO	x Corrosão	☐ Espessura	☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento		Metal Base							Revestimento						
		Material	Esp (µm)	DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)													
				30/09 24h	01/10 48h	02/10 72h	03/10 96h	04/10 168h	07/10 192h	08/10 216h	30/09 24h	01/10 48h	02/10 72h	03/10 96h	04/10 168h	07/10 192h	08/10 216h
W2 4,5 B I	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1
W2 4,5 B II	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1
W2 4,5 15 I	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1
W2 4,5 15 II	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1
W10 2,5 B I	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1
W10 2,5 B II	AÇO GALVANIZADO	TANINO	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
Rubrica do Laboratorista				[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto ou Acabamento				Graus de Corrosão		
B – Branco	V – Vermelho	Vd - Verde	CR – Cromatizado	0 – Perfeito 1 – Pontos em áreas localizadas	2 – Pontos em geral 3 – Áreas localizadas	4 – Parcial : pontos e áreas 5 - Total
Norma NBR 10443				Parâmetro: Espessura		Grau µm

OBSERVAÇÕES: –

Laboratorista: [illegible]

Data: 08/10/14

Página 3 de 3

(D)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº.: 02.02.03.06/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA DE REVESTIMENTOS

SOLICITAÇÃO Nº: 59/14	Nº Cadastro Cliente: LAMAR30		Data/hora de início ensaio: 29/09/14 11h
AMOSTRAS	Identificação interna: 5.18 a 5.33 Descrição:		
NORMA	ASTM D2247		Total de horas solicitadas: 432h
AVALIAÇÃO	☒ Corrosão	☐ Espessura	☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento: Material	Revestimento: Esp (µm)	Metal Base: 29/09 24h	01/10 48h	02/10 72h	03/10 96h	06/10 168h	09/10 192h	08/10 216h	Revestimento: 29/09 24h	01/10 48h	02/10 72h	03/10 96h	06/10 168h	09/10 192h	08/10 216h
W0225 15 I	AÇO GALVANIZADO	TINTA	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
W0225 15 II	AÇO GALVANIZADO	TINTA	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
W0445 15 I	AÇO GALVANIZADO	TINTA	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
W0445 15 II	AÇO GALVANIZADO	TINTA	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1
W0445 15 I	AÇO GALVANIZADO	TINTA	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
W0445 15 II	AÇO GALVANIZADO	TINTA	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1
Rubrica do Laboratorista				[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto ou Acabamento				Graus de Corrosão		
B - Branco	V - Vermelho	VE - Verde	CR - Cromatizado	0 - Perfeito 1 - Pontos em áreas localizadas	2 - Pontos em geral 3 - Áreas localizadas	4 - Parcial: pontos e áreas 5 - Total

Norma NBR 10443	Parâmetro Espessura	Grau: µm

OBSERVAÇÕES: –

Laboratorista: [illegible] Data: 08/10/2014 Página 4 de 5

(E)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº.: 02.02.03.06/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA DE REVESTIMENTOS

SOLICITAÇÃO Nº: 59/14	Nº Cadastro Cliente: [illegible]		Data/hora de início ensaio: 29/09/14 11h
AMOSTRAS	Identificação interna: 540 a 515 Descrição:		
NORMA	ASTM D3243		Total de horas solicitadas: 432h
AVALIAÇÃO	X Corrosão	☐ Espessura	☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento		Metal Base							Revestimento						
		Material	Esp (µm)	DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)													
				09/10 240h	10/10 264h	13/10 336h	14/10 360h	15/10 384h	16/10 408h	17/10 432h	09/10 240h	10/10 264h	13/10 336h	14/10 360h	15/10 384h	16/10 408h	17/10 432h
BRAI	AÇO GALVANIZADO	—	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B5	B5	B5	B5	B5	B5	B5
BRAII	AÇO GALVANIZADO	—	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B5	B5	B5	B5	B5	B5	B5
G31	AÇO GALVANIZADO	G2040	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
G3II	AÇO GALVANIZADO	G2040	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
G3III	AÇO GALVANIZADO	G2040	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
G3IV	AÇO GALVANIZADO	G2040	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
Rubrica do Laboratorista				[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto do Acabamento				Grau de Corrosão		
B – Branco	V – Vermelho	Vd - Verde	CR – Cromatizado	0 – Perfeito 1 – Pontos em áreas localizadas	2 – Pontos em geral 3 – Áreas localizadas	4 – Parcial: pontos e áreas 5 - Total
Norma: NBR 10443			Parâmetro: Espessura		Grau: µm	

OBSERVAÇÕES: —

Laboratorista: [illegible]

Data: 17/10/2014

Página 5 de 8

(F)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº : 02.02.03.06/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA DE REVESTIMENTOS

SOLICITAÇÃO Nº: 59/14	Nº Cadastro Cliente: Lotaniao		Data/hora de início ensaio: 29/09/14 11h
AMOSTRAS	Identificação interna: 516 a 521 Descrição:		
NORMA	ASTM D2247		Total de horas solicitadas: 432h
AVALIAÇÃO	x Corrosão	☐ Espessura	☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento		Metal Base							Revestimento						
		Material	Esp (µm)	DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)													
				09/10 24h	10/10 36h	13/10 96h	14/10 360h	15/10 384h	16/10 408h	17/10 432h	09/10 24h	10/10 36h	13/10 96h	14/10 360h	15/10 384h	16/10 408h	17/10 432h
516 I	Aço galvanizado	cinzento	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
516 II	Aço galvanizado	cinzento	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
522 2,5 B I	Aço galvanizado	marrom	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B1	B1	B1	B1	B1
522 2,5 B II	Aço galvanizado	marrom	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B1	B1	B1	B1	B1
522 2,5 15 I	Aço galvanizado	marrom	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0*	B0*	B0*	B1	B1	B1
522 2,5 15 II	Aço galvanizado	marrom	-	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0*	B0*	B0*	B1	B1	B1	B2
Rubrica do Laboratorista				[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto ou Acabamento				Graus de Corrosão		
B – Branco	V – Vermelho	Vd - Verde	CR – Cromatizado	0 – Perfeito 1 – Pontos em áreas localizadas	2 – Pontos em geral 3 – Áreas localizadas	4 – Parcial : pontos e áreas 5 - Total

Norma: NBR 10443 | Parâmetro: Espessura | Grau: µm

OBSERVAÇÕES: * SOMENTE 1 PONTO

Laboratorista: [illegible] Data: 17/10/2014 Página 6 de 8

(G)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº.: 02.02.03.06/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA DE REVESTIMENTOS

SOLICITAÇÃO Nº: 59744	Nº Cadastro Cliente: 1096420		Data/hora de início ensaio: 29/05/14 11h
AMOSTRAS	Identificação interna: 522 A 527 Descrição:		
NORMA	ASTM B2247		Total de horas solicitadas: 432h
AVALIAÇÃO	☐ Corrosão	☐ Espessura	☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento		Metal Base							Revestimento						
		Material	Esp (µm)	DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)													
				09/10 240h	10/10 264h	13/10 336h	14/10 360h	15/10 384h	16/10 408h	17/10 432h	09/10 240h	10/10 264h	13/10 336h	14/10 360h	15/10 384h	16/10 408h	17/10 432h
522 A I	AÇO GALVANIZADO	DACRO	–	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
523 A II	AÇO GALVANIZADO	DACRO	–	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
524 A III	AÇO GALVANIZADO	DACRO	–	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
525 A IV	AÇO GALVANIZADO	DACRO	–	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
526 A V	AÇO GALVANIZADO	DACRO	–	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
527 A VI	AÇO GALVANIZADO	DACRO	–	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
Rubrica do Laboratorista				[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto do Acabamento				Graus de Corrosão		
B – Branco	V – Vermelho	Vd – Verde	CR – Cromatizado	0 – Perfeito 1 – Pontos em áreas localizadas	2 – Pontos em geral 3 – Áreas localizadas	4 – Parcial : pontos e áreas 5 – Total
Norma: NBR 10443				Parâmetro: Espessura		Grau: µm

OBSERVAÇÕES: _

Laboratorista: [illegible]

Data:

Página 7 de 9

(H)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº.: 02.02.03.06/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA DE REVESTIMENTOS

SOLICITAÇÃO Nº: 30134	Nº Cadastro Cliente: LORENZO		Data/hora de início ensaio: 23/09/14 11h
AMOSTRAS	Identificação interna: 528 a 533 Descrição:		
NORMA	ASTM D 2247		Total de horas solicitadas: 430h
AVALIAÇÃO	☒ Corrosão	☐ Espessura	☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento: Material	Revestimento: Esp (µm)	Metal Base							Revestimento						
				DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)													
				09/10 240h	10/10 264h	13/10 336h	14/10 360h	15/10 384h	16/10 408h	17/10 432h	09/10 240h	10/10 264h	13/10 336h	14/10 360h	15/10 384h	16/10 408h	17/10 432h
W1025 15 I	Aço Galvanizado	Tinta		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
W1025 15 II	Aço Galvanizado	Tinta		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1
W1045 S I	Aço Galvanizado	Tinta		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1
W1045 S II	Aço Galvanizado	Tinta		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
W1045 15 I	Aço Galvanizado	Tinta		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1
W1045 15 II	Aço Galvanizado	Tinta		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1
Rubrica do Laboratorista				[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto ou Acabamento				Graus de Corrosão		
B – Branco	V – Vermelho	Vd - Verde	CR – Cromatizado	0 – Perfeito 1 – Pontos em áreas localizadas	2 – Pontos em geral 3 – Áreas localizadas	4 – Parcial : pontos e áreas 5 - Total
Norma: NBR 10443				Parâmetro: Espessura		Grau: um

OBSERVAÇÕES: –

Laboratorista: [illegible]

Data: 17/10/14

Página 6 de 8

(I)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº : 02.02.03.03/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE NÉVOA SALINA DE REVESTIMENTOS - NBR, ASTM e ISO

SOLICITAÇÃO Nº :	Nº Cadastro Cliente:	Data/ hora de início ensaio: 01/12/14 11h
AMOSTRAS	Identificação interna: Descrição:	
ENSAIO / NORMA	Névoa Salina / NBR 8094, ASTM B 117 e ISO 9227 Teste NSS	Total de horas solicitadas:
AVALIAÇÃO	☐ Corrosão ☐ Espessura	☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento: Material	Revestimento: Esp (µm)	Metal Base							Revestimento						
				DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)													
				02/12 24h	03/12 48h	–	–	–	–	–	04/12 24h	05/12 48h	–	–	–	–	–
III BRAN	AÇO (SUPERFÍCIE)	SEM REVESTIMENTO	–	V0	V0	–	–	–	–	–	B5	B5	–	–	–	–	–
IV BRAN	AÇO (SUPERFÍCIE)	SEM RACHAMENTO	–	V0	V0	–	–	–	–	–	B5	B5	–	–	–	–	–
II W30.45	AÇO (SUPERFÍCIE)	TAMPÃO	–	V0	V0	–	–	–	–	–	B3	B4	–	–	–	–	–
IV W30.45	AÇO (SUPERFÍCIE)	TAMPÃO	–	V0	V0	–	–	–	–	–	B3	B3	–	–	–	–	–
III W2.45	AÇO (SUPERFÍCIE)	TAMPÃO	–	V0	V0	–	–	–	–	–	B3	B5	–	–	–	–	–
IV W2.45	AÇO (SUPERFÍCIE)	TAMPÃO	–	V0	V0	–	–	–	–	–	B3	B3	–	–	–	–	–
Rubrica do Laboratorista				[illegible]	[illegible]	–	–	–	–	–	[illegible]	[illegible]	–	–	–	–	–

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto ou Acabamento				Grau de Corrosão		
B – Branco	V – Vermelho	Vd - Verde	CR – Cromatizado	0 – Perfeito 1 – Pontos em áreas localizadas	2 – Pontos em geral 3 – Áreas localizadas	4 – Parcial : pontos e áreas 5 - Total
Norma : NBR 10443			Parâmetro : Espessura		Grau : µm	

OBSERVAÇÕES: _

Laboratorista: [illegible] _____ Data: Página ___ de ___

(J)

UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO,
PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

LACOR

Documento nº.: 02.02.03.03/05

ACOMPANHAMENTO DE ENSAIO DE NÉVOA SALINA DE REVESTIMENTOS - NBR, ASTM e ISO

SOLICITAÇÃO Nº :	Nº Cadastro Cliente:		Data/ hora de início ensaio:
AMOSTRAS	Identificação interna: Descrição:		
ENSAIO / NORMA	Névoa Salina / NBR 8094, ASTM B 117 e ISO 9227 Teste NSS		Total de horas solicitadas:
AVALIAÇÃO	☐ Corrosão	☐ Espessura	☐ Outra:

RESULTADOS

Amostras	Material Metálico Base	Revestimento		Metal Base							Revestimento						
		Material	Esp (µm)	DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)													
				02/12 24h	03/12 48h	–	–	–	–	–	02/12 24h	03/12 48h	–	–	–	–	–
III CRS	Aço galvanizado	Cromo	–	VO	VO	–	–	–	–	–	BO	BO	–	–	–	–	–
IV CRS	Aço galvanizado	Cromo	–	VO	VO	–	–	–	–	–	BO	BO	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Rubrica do Laboratorista				B	B	–	–	–	–	–	B	B	–	–	–	–	–

Critério LACOR para Avaliação de Corrosão

Aspecto ou Acabamento				Grau de Corrosão		
B – Branco	V – Vermelho	Vd - Verde	CR – Cromatizado	0 – Perfeito 1 – Pontos em áreas localizadas	2 – Pontos em geral 3 – Áreas localizadas	4 – Parcial : pontos e áreas 5 – Total
Norma : NBR 10443			Parâmetro: Espessura		Grau: µm	

OBSERVAÇÕES:

Laboratorista: B

Data:

Página ___ de ___

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Vicente Gentil.** *Corrosão*, 6ª edição. 2011.

2. **Koulombi N; Tsangaris G. M; Nitodas S; Kyvelidis S.** Evaluation of the anticorrosive behaviour of organic coatings applied on galvanised steel surfaces. *Surface Coatings International.* 1998.

3. **Mainier F. B; Lima G. B. A; Quelhas O. L. G.** *Aspectos da corrosão de tubos galvanizados utilizados na construção civil*. 2002.

4. **Van Ooij W. J; Zhu D; Stacy M; Seth A; Mugada T; Gandhi J; Puomi P.** Corrosion protection properties of organofunctional silanes - an overview. *Scienc and Technology.* 2005, pág. 639-664.

5. **Matamala G; Smeltzer W; Droguett G.** *Corrosion.* 1994.

6. **Rahim A. A; Rocca E; Steinmetz J; Kassim M. J; Adnan R; Ibrahim M. S.** *Corros. Sci.* 2007.

7. **Peres, Rafael Silveira.** Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. *Dissertação de Mestrado.* Porto Alegre: UFRGS, 2010.

8. **Alberto Paulo Ribbe**. *Corrosão e tratamentos superficiais dos metais*. São Paulo, Brasil, 1971.

9. *ICZ.* [Online] [Citado em 18 de agosto de 2016]. http://www.icz.org.br/galvabrasil/2011/noticias-03.php

10. **Pierre R. Roberge.** *Corrosion Engineering*, *Principles and Practice*. EUA: McGraw-Hill eBooks, 2008.

11. **Capiotto, Nelson.** Uso do Silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. *Dissertação de Mestrado***.** São Paulo**:** Escola Politécnica de São Paulo, 2006.

12. **Fábio Domingos Pannoni.** Princípios da galvanização a fogo - *Apostila técnica*.

13. **Instituto de metais - ICZ e ferrosos**. *Guia da galvanização.* São Paulo, 2012.

14. **ASM Metals HandBook** Vol. 3 - *Alloy Phase Diagrams*.

15. **Marder A. R.** *The metallurgy of zinc-coated steel*. Progress in Material Science, 2000.

16. **Asgari H; Toroghinejad M. R; Golozar M. A;** Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings*. Current Applied Physics*. 2009.

17. **GalvInfo Center, GalvIndoNote.** *Protegendo chapas de aço galvanizadas de manchas de estocagem.* Rev 1.2 Jan-2011.

18. **Zehbour Panossian.** Pós-tratamento do revestimento de zinco: parte I. *Revista tratamento de superfície* - nº 83, ano XVIII, ABTS - Associação brasileira de tratamentos de superfícies, São Paulo, 1997.

19. **Da Rosa, Rogério Laydner.** Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrencia prematura de oxidação branca. *Dissertação de Mestrado*, Porto Alegre: UFRGS, 2009.

20. **Marcelo A. Rodrigues.** Uma revisão técnica sobre os nanomateriais aplicados as ferramentas de corte para usinagem. Cuzco, Peru. 2007.

21. **Costa, Josiane Soares**. Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônia e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre: UFRGS, 2014.

22. **Gabbardo, Aline D'avila.** Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento apicado sobre aço galvanizado. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre: UFRGS, 2014.

23. **Rahim A. A; Kassim J.** *Recent patents on materials science*, 2008.

24. **Jorge F. C; Brito P; Pepino L; Portugal A; Gil H; Costa R. P.** *Silva lusitana,* 2001.

25. **Dos Santos, Adriana Souza.** Caracterização quimica e tecnológica de taninos da casca das leguminosas florestais Mora paraensis Ducke e Stryphnodendron guianense (Aubl.) Benth. *Dissertação de mestrado*, Manaus: UFAM - 2008.

26. **Belgacem M. N; Gandini A.** *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier, Amsterdam - 2008.

27. **Carneiro A. de C. O; Vital B. R; Frederico P. G. U; Carvalho A. M. M. L; Vidaurre G.B**. *Properties of particleboards glued with adhesives of "angico-vermelho" tannin (anadenanthera peregrina) and urea-formaldehyde*.

28. **Martinez S; Stern I.** Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbono steel / mimosa tannin / sulfuric acid system. *Applied surfasse science* – 2002.

29. **Brown A. G; Ko H. C.** Black wattle and its utilisation, *rural industries research and development corporation*: Bartion, 1997.

30. **Nasrazadani S.** *Corros. Sci.* 1997.

31. **Kuznetsov Y. I.** *Prot. Met.* 2001.

32. **Hsu S; Liu Y; Li F; Jin.** *U.S. Patent Aplication Nº US2009/0159158Al*. 2009**.**

33. **Martinez S.** Inhibitory mechaism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms. *Materials chemistry and physics*, 2002.

34. **Jaén J. A; Araúz E. Y; Iglesias J; Delgado Y.** *Hyperfine Interact*. 2003.

35. **Gust J; Suwalski J.** *Corros. Sci.* 1994.

36. **Gerengi H; Schaefer K; Ibrahim S. H.** Corrosion-inhibiting effect of Mimosaextract on brass-MM55 corrosion in 0.5 H_2SO_4 acidic media. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2002.

37. **Bastos, Lorenzo Liguori.** Revestimento de silano com inibidor a base de tanino para o aço galvanizado. *Trabalho de Conclusão de Curso*. Porto Alegre: UFRGS, 2013.

38. **Norma ASTM G50-10,** 2015, Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, DOI: 10.1520/G0050-10R15, www.astm.org.

39. **De Almeida N. L; Zehbour P.** *Corrosão atmosférica 17 anos.* São Paulo, 1999.

40. **Stephan Wolynec.** *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, São Paulo. EDUSP, 2003.