

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

Efeito inibidor do ácido húmico na corrosão de revestimentos de Zn puro e de  
 $ZnAl_{3.5}Mg_3$

VINICIUS CERVEIRA

PORTO ALEGRE, SETEMBRO DE 2020

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

Vinicius Cerveira

Efeito inibidor do ácido húmico na corrosão de revestimentos de Zn puro e de  
 $ZnAl_{3.5}Mg_3$

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre, setembro de 2020

### CIP - Catalogação na Publicação

CERVEIRA, VINICIUS  
Efeito inibidor do ácido húmico na corrosão de  
revestimentos de Zn puro e de ZnAl<sub>3.5</sub>Mg<sub>3</sub> / VINICIUS  
CERVEIRA. -- 2020.  
121 f.  
Orientador: Luís Frederico Pinheiro Dick.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Corrosão. 2. Zinco. 3. Ácido húmico. 4.  
Galvanizados. I. Dick, Luís Frederico Pinheiro,  
orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Vinicius Cerveira

Efeito inibidor do ácido húmico na corrosão de revestimentos de Zn puro e de  
 $ZnAl_{3.5}Mg_3$

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia dos materiais, e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Aprovado em: 15/09/2020

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Gerhard Hans Knörschild (DEMET/UFRGS)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Luciana Machado Rodrigues (UNIPAMPA)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Taíse Matte Manhobosco (UFOP)

Dedico este trabalho aos meus pais Cesar Renato e Eliane Joana, pois é graças aos seus esforços que pude chegar até aqui.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, fica aqui registrado meu eterno agradecimento.

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus familiares, em especial a meu pai Cesar Renato e, minha mãe Eliane Joana, pelo apoio em todas as minhas decisões e continuarem sempre ao meu lado. Agradeço também minha irmã Camila, pela parceria e inspiração para seguir nesta vida acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, por me dar essa oportunidade e transmitir um pouco do seu vasto conhecimento, amizade e orientação, sendo sempre acessível para elucidações e auxílios quando necessário.

A todos meus colegas do ELETROCORR, por tornar o ambiente de trabalho um lugar mais leve e melhor de se viver, além de todas sugestões e apoio ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Em especial aos meus colegas Janine, Lucas, Natália e Thiago.

Aos grandes amigos que adquiri ao longo da vida, alguns presentes desde minha infância no Colégio Japão, outros adquiridos ao longo da minha jornada acadêmica, que me serviam de válvula de escape e proporcionaram momentos de lazer e sempre compreendendo meus inúmeros momentos de ausência.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), por disponibilizar o seu espaço e equipamento.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM), por disponibilizar os microscópios eletrônicos de varredura.

Aos professores da banca examinadora por terem aceito o convite para discutir este trabalho.

A Capes pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	VII
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	XII
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	XIII
<b>RESUMO</b> .....	XV
<b>ABSTRACT</b> .....	XVI
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 Revestimentos de Zinco.....	3
2.2 Revestimentos obtidos por imersão a quente .....	6
2.2.1 Microestruturas dos revestimentos de zinco.....	7
2.2.2 Galvanized Iron (GI) .....	11
2.2.3 ZnAlMg (Magnelis®).....	13
2.3 Substâncias Húmicas e os ácidos húmicos .....	15
2.3.1 Ácido húmico em processos corrosivos .....	17
2.4 SVET .....	20
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	24
3.1 Objetivos Específicos .....	24
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	25
4.1 Amostras.....	25
4.1.1 Preparo das amostras .....	25
4.1.1.2 Preparo da amostra para análise de OCP .....	26
4.1.1.3 Preparo das amostras para ensaio de voltametria .....	27
4.1.1.4 Preparo de amostra para o ensaio de EIS .....	27
4.1.1.5 Preparo da amostra para o ensaio de perda de massa .....	28
4.1.1.6 Preparo das amostras para o ensaio de evolução de pH vs tempo.....	29
4.1.1.7 Amostras de seção transversal.....	30

4.1.1.8 Preparo das amostras para SVET .....	30
4.2 Soluções utilizadas .....	30
4.3 Eletrodos utilizados .....	31
4.4 Métodos de Análise .....	31
4.4.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	31
4.4.2 Voltametria Cíclica (CV) .....	32
4.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	32
4.4.4 Perda de massa .....	32
4.4.5 Evolução de pH ao longo do tempo .....	34
4.4.6 SVET .....	34
4.4.8 Microscopia .....	35
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
5.1 Revestimentos galvanizados e a influência do HA na corrosão .....	37
5.1.1 Análise dos revestimentos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
5.1.2 Análise do potencial de circuito aberto ( <i>open circuit potential</i> -OCP).....	41
5.1.3 Análise do pH .....	42
5.1.4 Perda de massa .....	43
5.1.5 Voltametria cíclica (CV) .....	47
5.1.6 Análise de EIS .....	54
5.1.7 SVET .....	79
5.2 Medidas anômalas de SVET na corrosão do zinco .....	84
5.2.1 Voltametria .....	84
5.2.2 SVET .....	87
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>99</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>101</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas básicas do processo de galvanização por imersão a quente. ....	6
Figura 2. Diagrama de fases do Fe-Zn. ....	8
Figura 3. Esquema da formação das fases Fe-Zn. ....	10
Figura 4. Microestrutura típica das camadas de Zn-Fe obtidas por imersão a quente: (1) fase $\Gamma$ , (2) fase $\delta$ , (3) fase $\zeta$ . ....	10
Figura 5. Simulação da distribuição obtida para as espécies de zinco em meio aquoso ou sólido em função do pH com o uso de solução de $\text{Cl}^-$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	12
Figura 6. Estrutura de um ácido húmico proposta por Stevenson. ....	16
Figura 7. Representação simplificada de uma célula para medida de SVET. ....	21
Figura 8. Representação das linhas equipotenciais de uma região anódica e de uma região catódica em um material exposto a uma solução condutora. ....	22
Figura 9. Amostras com preparo do tipo eletrodo. ....	26
Figura 10. Representação das amostras embutidas com contato elétrico. ....	27
Figura 11. Representação de uma amostra e célula para os ensaios de EIS. ....	28
Figura 12. Representação de uma célula craca projetada para impressão 3D. ....	29
Figura 13. Representação da amostra e célula utilizadas para análise do pH em relação ao tempo de exposição. ....	29
Figura 14. Fluxograma do processo de limpeza dos produtos de corrosão obtidos segundo a norma ASTM G1-03. ....	33
Figura 15. Representação do topo de uma amostra de SVET. ....	35
Figura 16. Microscopias do GI (MEV, elétrons secundários, 3 keV): a) Vista de topo; c) Secção transversal. ....	38
Figura 17. Microscopias do $\text{ZnAl}_{13.5}\text{Mg}_3$ : a, b) Vista de topo; c) Secção transversal (elétrons secundários, 3 keV) ....	38
Figura 18. Secção transversal (MEV) dos revestimentos com pontos de análise de EDS: a) GI, elétrons retroespalhados a 20 keV; b) $\text{ZnAl}_{13.5}\text{Mg}_3$ em elétrons secundários. ....	39
Figura 19. Secção transversal do GI, MEV, elétrons retroespalhados a 20 keV. ....	40
Figura 20. Transientes de OCP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, meio aeróbico, com e sem a adição de $2 \text{ g L}^{-1}$ HA dos revestimentos: a) Extragal <sup>®</sup> -GI e b) $\text{ZnAl}_{13.5}\text{Mg}_3$ . ....	41
Figura 21. Variação de pH em relação ao tempo, de soluções salinas com e sem a presença de HA em que os revestimentos (a) GI e (b) $\text{ZnAl}_{13.5}\text{Mg}_3$ foram expostos. ....	42

Figura 22. Ensaio de perda de massa com célula craca do: a) Extragal <sup>®</sup> -GI e do b) ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl com e sem 2 g L <sup>-1</sup> HA, meio aeróbico)...	44
Figura 23. Eficiência de inibição do ácido húmico (2g L <sup>-1</sup> ) em chapas galvanizadas com exposição de 2 a 14 dias. ....	45
Figura 24. Voltamograma do Extragal-GI em soluções 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl em temperaturas de 25 °C tendo velocidades de varredura de a) 20 mV s <sup>-1</sup> e b) 1 mV s <sup>-1</sup> .....	48
Figura 25. Voltamograma do Extragal-GI em soluções 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl + HA 2 gL <sup>-1</sup> em temperaturas de 25 °C tendo velocidades de varredura de a) 20 mV s <sup>-1</sup> e b) 1 mV s <sup>-1</sup> .....	49
Figura 26. Voltamograma do Extragal-GI em velocidade de varredura de 1 mV s <sup>-1</sup> em eletrólitos com e sem a presença do HA.....	50
Figura 27. Voltamograma do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> em soluções 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl em temperaturas de 25 °C tendo velocidades de varredura de a) 20 mV s <sup>-1</sup> e b) 1 mV s <sup>-1</sup> .....	52
Figura 28. Voltamograma do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> em soluções 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl +HA 2 gL <sup>-1</sup> em temperaturas de 25 °C tendo velocidades de varredura de a) 20 mV s <sup>-1</sup> e b) 1 mV s <sup>-1</sup> .....	53
Figura 29. Voltamograma do Magnelis em velocidade de varredura de 1 mV s <sup>-1</sup> em eletrólitos com e sem a presença do HA.....	54
Figura 30. Evolução dos espectros de EIS do GI em relação ao tempo em eletrólito de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode .	56
Figura 31. Proposta de circuito elétrico para as amostras de GI em curtos períodos de exposição a eletrólitos com Cl <sup>-</sup> puro.....	57
Figura 32. Espectros de EIS do GI em longo tempo de exposição em eletrólito de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode.....	59
Figura 33. Proposta de circuito elétrico para as amostras de GI em longo período de tempo de exposição a eletrólitos de cloreto puro.....	60
Figura 34. Evolução dos espectros de EIS do GI em relação ao tempo em eletrólito 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L <sup>-1</sup> HA. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode .....	61
Figura 35. Proposta de circuito elétrico para as amostras de GI em exposição a eletrólitos com a presença de HA. ....	62

Figura 36. Espectros de EIS do GI em longo tempo de exposição em eletrólito 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L <sup>-1</sup> HA. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode.....	63
Figura 37. Valores de resistência de polarização em relação ao tempo para amostras de GI expostas a eletrólitos com e sem a presença de HA. ....	65
Figura 38. Evolução dos espectros de EIS do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> nas primeiras horas de exposição em eletrólito de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode.....	67
Figura 39. Evolução dos espectros de EIS do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> com tempos de exposição entre 6 a 20 h em eletrólito de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode.....	68
Figura 40. Propostas de circuitos elétricos para as amostras de Magnélis <sup>®</sup> para tempos de exposição curtos em eletrólitos de cloreto puro. ....	69
Figura 41. Espectros de EIS do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> expostos a longos períodos de tempo em eletrólito de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode.....	71
Figura 42. Circuito equivalente proposto para as amostras de Extragal <sup>®</sup> -GI expostas a eletrólitos 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl.....	71
Figura 43. Espectros de EIS do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> nas primeiras horas de exposição em eletrólito 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L <sup>-1</sup> HA. Sendo a, b) diagrama de Nyquist e c) Diagrama de Bode.....	73
Figura 44. Evolução dos espectros de EIS do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> com tempos de exposição entre 6 a 20 h em eletrólito 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L <sup>-1</sup> HA. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode.....	74
Figura 45. Circuito equivalente proposto para as amostras de ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> expostas a eletrólitos 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L <sup>-1</sup> HA.....	74
Figura 46. Espectros de EIS do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> expostos a longos períodos de tempo em eletrólito 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L <sup>-1</sup> HA. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode.....	76
Figura 47. Circuito equivalente proposto para as amostras de ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> expostas por longos períodos de tempo em eletrólitos 0,1 mol L <sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L <sup>-1</sup> HA. ....	77
Figura 48. Valores de R <sub>p</sub> das amostras de ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> expostas a eletrólitos com e sem a presença de HA em relação ao tempo.....	78

Figura 49. Mapas de $i$ do Zn SHG exposto a soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl iniciados nos tempos: a) 0 min; b) 5 min; c) 10 min; d) 1 h; e) 24 h .....	80
Figura 50. Microscopias de amostras de Zn SHG expostas a soluções de cloreto puro por: a) 1 h e b) 60 h .....	81
Figura 51. Mapas de $i$ do Zn SHG exposto a soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl + $2 \text{ g L}^{-1}$ HA iniciados nos tempos: a) 0 min; b) 5 min; c) 12 h; d) 15 h; e) 24 h.....	82
Figura 52. Micrografias de Zn SHG expostas a soluções de cloreto com HA expostos a tempos iguais a (a) 1 h e (b, c) 60 h.....	83
Figura 53. Voltametrias do zinco em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaCl a $20 \text{ mV s}^{-1}$ (a, b) e $1 \text{ mV s}^{-1}$ (c, d). As curvas pontilhadas são referentes as voltametrias que tiveram o $E_{\text{pit}}$ ultrapassado. As linhas horizontais pontilhadas são referentes ao ponto de $i = 0$ e ao valor do pico $c_2$ da Figura 53a. ....	85
Figura 54. Voltametrias cíclicas do Zn exposto verticalmente e sem agitação em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaCl com taxas de varredura de a) $20 \text{ mV s}^{-1}$ e b) $1 \text{ mV s}^{-1}$ .....	86
Figura 55. Sequência de mapas de $i$ do Zn em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaCl com tempos de exposição de (a) 1 min, (b) 18 min e (c) 4 h.....	88
Figura 56. Microscopias da superfície do zinco referentes aos mapas da Figura 55. Retângulos vermelhos referentes a área de análise.....	88
Figura 57. Micrografias ópticas de diferentes amostras de zinco e suas superfícies corroídas com diferentes tempos de exposição. ....	89
Figura 58. Representação esquemática do princípio de medição do SVET: a) $i$ vs $E$ de um metal corroendo com regiões catódicas e anódicas distintas; b) Variação do potencial galvânico entre regiões catódicas e anódicas; c) $\text{OCP}_{\text{Pt}}$ em diferentes posições quando há um gradiente de pH em direção à superfície uniformemente corroída e nenhuma queda ôhmica.....	92
Figura 59. Mapa de $i$ obtido por SVET de Zn com tempo de exposição de 15 a 20 minutos em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl. ....	94
Figura 60. Potencial do microeletrodo de Pt versus a distância da superfície do metal: de 30 a 200, 150, 100, 50 e depois $30 \mu\text{m}$ novamente. A linha preta horizontal é referente ao valor médio de $\text{OCP}_{\mu\text{-Pt}}$ em cada altura; a linha preta pontilhada representa a dependência de $\text{OCP}_{\mu\text{-Pt}}$ na respectiva altura. ....	95
Figura 61. Evolução do pH em relação ao tempo de exposição do Zn em soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, sendo esta homogeneizada antes da medida. ....	96

Figura 62. Mapas de SVET de diferentes amostras de Zn depois de estabilizada a corrosão uniforme da superfície em soluções de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Tempos de exposição: a) 5 h b) 7 h..... 97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações das chapas utilizadas .....	25
Tabela 2. Espessuras das chapas galvanizadas e de seus revestimentos .....	39
Tabela 3. Análise de EDS das amostras da secção dos revestimentos .....	40
Tabela 4. Taxas de corrosão dos revestimentos em eletrólitos com e sem HA.....	46
Tabela 5. Parâmetros do circuito equivalente proposta para GI exposto a curtos períodos em Cl <sup>-</sup> puro.....	58
Tabela 6. Parâmetros do circuito equivalente proposta para GI exposto a longos períodos de tempo em cloreto puro .....	60
Tabela 7. Parâmetros do circuito equivalente proposta para GI exposto a curtos períodos na presença de HA (da Fig. 34).....	62
Tabela 8. Parâmetros do circuito equivalente proposta para GI exposto a longos períodos de tempo na presença de HA.....	64
Tabela 9. Potenciais de circuito aberto (OCP) medidos anterior a medidas de EIS das chapas de Extragal-GI.....	65
Tabela 10. Parâmetros do circuito equivalente do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> para espectros referentes a Figura 38 em cloreto puro. ....	69
Tabela 11. Parâmetros do circuito equivalente do ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> para os espectros referentes a Figura 39 em cloreto puro. ....	70
Tabela 12. Parâmetros dos circuitos equivalentes para ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> aplicados nos espectros da .....	72
Tabela 13. Parâmetros dos circuitos equivalentes para ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> exposto em eletrólito com HA aplicados para a simulação nos espectros da Figura 43. ....	75
Tabela 14. Parâmetros dos circuitos equivalentes para ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> exposto em eletrólito com HA aplicados para a simulação nos espectros da Figura 44. ....	75
Tabela 15. Parâmetros dos circuitos equivalentes para ZnAl <sub>3.5</sub> Mg <sub>3</sub> aplicados para a simulação dos espectros da Figura 46.....	77
Tabela 16. Correntes relacionadas aos mapas de SVET .....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\zeta$  – fase zeta

$\delta$  – fase delta (FeZn7)

$\Gamma$  – fase gama (Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>)

$\eta$  – fase eta (zinco puro)

**GA** – *galvannealed*

**GI** – *galvanized iron* ou aço galvanizado comum ou Zn-0,2%Al

**HD-Zn** – galvanização por imersão a quente (*hot-dip zinc coatings*)

**HS** – substâncias húmicas

**HA** – ácido húmico

**FA** – ácido fúlvico

**SHG** – padrão de alta pureza (*special high grade*)

**IF** – aço livre de elementos intersticiais (*interstitial free*)

**LDHs** – hidróxidos de dupla camada (*double layered hydroxides*)

**ABS** – copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno

**I** – corrente

**i** – densidade de corrente

**T** – temperatura

**t** – tempo

$\tau$  – constante de tempo

**A** – área

$\sigma$  – condutividade

**P<sub>O<sub>2</sub></sub>** – pressão parcial de oxigênio

**R** – resistência

**R<sub>p</sub>** – resistência a polarização

**E** – potencial

$\Delta E$  – queda ôhmica

**E<sub>pit</sub>** – potencial de pite

**E<sub>rep</sub>** – potencial de repassivação

**E<sub>vib</sub>** – potencial do microeletrodo vibratório

**SCE** – eletrodo saturado de calomelano (*saturated calomel electrode*)

**SHE** – eletrodo padrão de hidrogênio (*standard hydrogen electrode*)

**ORR** – reação de redução do oxigênio

**MO** – microscopia óptica

**MEV** – microscopia eletrônica de varredura

**EDS** – microanálise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia

**OCP** – potencial de circuito aberto

**CV** – voltametria cíclica

**EIS** – espectroscopia de impedância eletroquímica

**DRX** – difração de raio x

**SVET** – técnica de varredura por eletrodo vibratório (*scanning vibrating electrode technique*)

**SECM** – microscopia eletroquímica de varredura

**MEC** – microcélula capilar

**LEIS** – espectroscopia de impedância eletroquímica localizada

**SRET** – varredura eletroquímicas de eletrodo estático



## RESUMO

O zinco é um dos revestimentos mais utilizados na proteção de aços da corrosão, em função de suas excelentes propriedades como resistência à corrosão em diferentes meios, proteção galvânica além de seu preço baixo e facilidade para trabalhar. Apesar de grandes propriedades de um material, a indústria sempre visa em melhorar estas, assim aumentando a vida útil desse material. Com esta mentalidade uma grande opção é a utilização de inibidores de corrosão, surgindo assim o ácido húmico (HA). O HA é um composto orgânico natural de grande incidência no solo e em águas naturais. É visto como um promotor de corrosão para aços, entretanto devido suas propriedades e grupos funcionais é postulado como inibidor de corrosão para o zinco.

O principal objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência do HA na corrosão de revestimentos de zinco, postulando sua utilização como um inibidor de corrosão deste metal. A avaliação foi realizada com ensaios de OCP, CV, EIS, Perda de massa e SVET em amostras de Extragal<sup>®</sup>-GI (100% Zn) e Magnelis<sup>®</sup> (ZnAl<sub>3</sub>5Mg<sub>3</sub>) em soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl com e sem a adição de 2 g L<sup>-1</sup> HA. Em ambos os revestimentos os resultados obtidos foram promissores, sendo observados aumento dos valores de  $E_{pit}$  e  $E_{rep}$  na presença do HA. Na avaliação de EIS foi observado aumento da  $R_p$  com o aumento do tempo quando exposto a eletrólitos com HA, além de valores semelhantes ou mais altos se comparados com as amostras em soluções de Cl<sup>-</sup> puro. Nos ensaios de perda de massa foi verificado uma redução nos valores ao longo de 19 dias quando submetidos a soluções com o ácido, tendo sua eficiência de inibição ( $e_i$ ) calculada e atingindo valores de 76,9 e 69,2% para o *Extragal*-GI e *ZnAl<sub>3</sub>5Mg<sub>3</sub>*, respectivamente. Os ensaios de SVET possibilitaram a identificação do comportamento corrosivo do zinco quando exposto a Cl<sup>-</sup> puro e na presença de HA, sendo identificado que na primeira solução temos a corrosão uniforme do metal enquanto na segunda à corrosão localizada.

A partir dos ensaios de SVET em soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl observou-se correntes catódicas anômalas quando analisado o zinco uniformemente corroído, sendo estas referentes a uma alcalinização local próxima a superfície. Esta alcalinização é decorrente do enriquecimento do eletrólito de cátions metálicos com constante de hidrólise na faixa alcalina. O OCP<sub>Pt</sub> que deveria informar a queda ôhmica do fluxo de corrente acaba por tendo seus valores alterados em função do gradiente de pH.

**Palavras-chave: Corrosão, Zinco, Ácido Húmico, Aços galvanizados.**

## ABSTRACT

Zinc is one of the most used coatings for the protection of steel against corrosion due to its excellent properties, such as resistance to corrosion in different environments, galvanic protection effect. Moreover, this metal has a low price and ease of work. Despite the excellent properties of zinc, the industry always searches to improve and increase the life of zinc coatings. In this scenario, the use of corrosion inhibitors is an interesting option. Humic acid (HA) is a natural organic compound with a high incidence in soils and natural waters. HA is known as a corrosion promoter for steel. However, it was verified that HA acts as a corrosion inhibitor of the metallic zinc coating.

The main objective of the present work was to evaluate the influence of HA on the corrosion of zinc coatings, proposing its use as a corrosion inhibitor. The evaluation was carried out with open circuit potential (OCP), cyclic voltammetry (CV) electrochemical impedance, spectroscopy (EIS), mass loss, and current mapping measurements on the so-called extragal<sup>®</sup> galvanized steel (100% Zn) and the magnesium-containing coating *Magnelis*<sup>®</sup> (ZnAl3.5Mg3) on carbon steel. The aggressive medium was 0.1 M NaCl solution, with and without the addition of 2 g.L<sup>-1</sup> HA. HA showed promising results on both coatings regarding the corrosion inhibition: The increase of the pitting and repassivation potentials ( $E_{\text{pit}}$  and  $E_{\text{rep}}$ ) was observed in the presence of HA. Besides, the polarization resistance ( $R_p$ ) was increasingly shifted to higher values, and a reduced weight loss rate was observed over 19 days when the samples in the presence of HA. The inhibition calculated inhibitory efficiency ( $e_i$ ) was 76,9% for *Extragal*-GI and 69,2% for the *ZnAl3.5Mg3*. Current mapping using the vibrating electrode technique (SVET) showed that in pure Cl<sup>-</sup> solutions, the zinc corrosion initially localized and then uniform, while the addition of HA blocks the corrosion after the localized stage.

Anomalous cathodic measurements were also verified when analyzing zinc corroding uniformly, which refer to local alkalization close to the surface. This alkalization is due to the enrichment of metal cation electrolyte with hydrolysis constant in alkaline band. The OCP<sub>pt</sub>, which should inform the ohmic drop in the current flow, ends up having its values change as a function of the pH gradient.

**Key words: Corrosion, Zinc, Humic Acid, Galvanized steel.**

# 1. INTRODUÇÃO

A indústria e o mercado historicamente buscam produtos que possuam alta qualidade e durabilidade associados a preços baixos, seja de processos ou dos materiais. Dentro do cenário atual, segundo estudos, cerca de 4% do valor do produto interno bruto (PIB) de uma nação está relacionado com gastos com corrosão.<sup>1-6</sup> Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no ano de 2019, o Brasil teve um PIB de R\$ 7,3 trilhões, o que resultaria em aproximadamente R\$ 292 milhões gastos com corrosão.<sup>7</sup> Tendo estes valores em vista, é grande o impacto da corrosão na economia de um país e mostra a relevância de se manter estudos para a sua identificação, bem como seu controle. Além de ter impacto direto nas características dos materiais, os processos corrosivos, afetam principalmente a vida útil do material.<sup>8</sup>

A pesquisa e utilização de revestimentos com intuito de proteção contra a corrosão estão em constante evolução. Dentre esses revestimentos, destaca-se o emprego de um segundo metal como revestimento, aferindo propriedades ao material visando melhorar as propriedades eletroquímicas e conferir um efeito barreira que impeça a chegada de íons corrosivos ao seu metal de substrato.<sup>8</sup> Como uma alternativa amplamente empregada há muito tempo, o zinco confere ótimas propriedades de proteção de baixo custo, tanto quanto do processo de aplicação, quanto de material, além de ter aspecto de acabamento, que agrega valor estético ao produto.<sup>9-12</sup>

O zinco pode ser empregado como revestimento metálico de diferentes formas. Entretanto, cerca de 97% dos revestimentos galvanizados são feitos por imersão a quente, ou seja, imersão em metal líquido (ICZ, 2020).<sup>13</sup> A proteção desses revestimentos zincados contra a corrosão se baseia no efeito barreira do zinco e de seus produtos de corrosão, além de uma proteção galvânica.<sup>12,14</sup> Estes revestimentos normalmente são utilizados na proteção de aços com baixo teor de carbono, que mostram altas taxas de corrosão, mesmo em ambientes de baixa agressividade.<sup>9-11</sup> São comumente empregados nos setores agrícola, petrolífero, energia, construção civil e automobilístico, visando a proteção contra a corrosão atmosférica, em solos e em águas naturais.

As estruturas e tubulações enterradas revestidas são comumente encontradas em solos turfosos ou em contato com águas naturais contendo matéria orgânica. Nestes ambientes é comum a presença de ácido húmico (HA) o qual acelera a corrosão do aço carbono. Também, foi observado um comportamento semelhante de aceleração da

corrosão de materiais com inclusões de sulfeto de manganês (MnS).<sup>15,16</sup> Entretanto, outros trabalhos mostram que o HA pode ter comportamento distinto, inibindo a corrosão de metais quando submetidos a meios alcalinos, tornando relevante o desenvolvimento de estudos voltados para este comportamento.<sup>17</sup>

No contexto da utilização de revestimentos zincados em solos e águas naturais ricos em HA, cresce a demanda por uma melhor compreensão do comportamento do processo corrosivo do zinco na presença desses compostos. Assim, o principal objetivo do presente trabalho é a caracterização do comportamento corrosivo dos revestimentos a base de zinco em meios salinos, com e sem a presença de HA, investigando sua utilização como potencial inibidor de corrosão.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Revestimentos de Zinco

A corrosão é definida como um conjunto de reações eletroquímicas, na qual um material em um determinado meio sofre deterioração, seja ela superficial ou estrutural. Os impactos gerados pelos processos corrosivos possuem grande influência socioeconômica. Quando não controlados, eles podem provocar desgaste de equipamentos e instalações, como por exemplo tubulações, caldeiras e estruturas, causando prejuízos financeiros pela reposição das peças, manutenção operacional e perda na produção. Vale destacar, também, que a corrosão pode acarretar acidentes e danos ambientais.

Os processos corrosivos podem ser classificados de distintas maneiras, sendo uma delas pela morfologia que assume. A classificação por morfologia pode ser dividida em:<sup>8</sup>

- Uniforme: processo que ocorre quando o material exposto em um meio sofre deterioração de forma homogênea de toda a superfície do material;
- Localizada: processo no qual a corrosão ocorre em um determinado sítio da superfície ou da estrutura do material.

Tendo em vista a exigência pelo aumento da vida útil e qualidade do material, seja pela indústria ou sociedade, é de grande importância o controle e a prevenção dos processos corrosivos.

A prevenção da corrosão de materiais metálicos pode ser feita de diferentes formas, como pela utilização de revestimentos inorgânicos ou orgânicos e, também, a utilização de inibidores de corrosão. Entre estes destacam-se os revestimentos metálicos que consistem de um filme do metal ou liga sobre o substrato. Os revestimentos metálicos podem ser classificados pela forma que protegem o substrato <sup>8</sup>:

- Revestimento formador de camada passiva: Constituído por um ou mais metais que formam produtos de corrosão como óxidos e hidróxidos, que protegem o substrato a partir de efeito barreira ou pela modificação do potencial. O alumínio, cromo, níquel e mesmo o zinco são exemplos de formadores de camada passiva;
- Revestimento catódico: Constituído por um metal que possui maior resistência à corrosão que o substrato. Este tipo de revestimento deve possuir camadas sem

falhas para evitar a corrosão neste ponto. Exemplos desse tipo de metais são o estanho, cobre e níquel;

- Revestimentos anódicos: Constituído por metais que possuem maior tendência a corroer que o substrato, ou seja, com menor potencial de redução. Este tipo de revestimento pode possuir falhas, uma vez que o metal do revestimento irá preferencialmente reagir com o meio. Alguns exemplos destes metais são o zinco e o cádmio.

Dentre as opções de revestimentos metálicos destaca-se o zinco, o qual está entre os mais utilizados para revestir ou galvanizar produtos metálicos. Isto se deve ao baixo custo do processo de aplicação, as excelentes propriedades protetoras em diferentes meios, além do fato do zinco atuar como um protetor galvânico quando associado ao aço.  
9,18

O mecanismo de proteção do zinco sobre o substrato pode se apresentar de duas formas:<sup>19</sup>

- Efeito barreira: refere-se à camada do próprio zinco depositado sobre o substrato ou a formação de uma camada dos produtos de corrosão do zinco que geram um filme sobre o substrato.
- Proteção galvânica: quando associado a um aço, o zinco assume comportamento de anodo de sacrifício, protegendo o substrato;

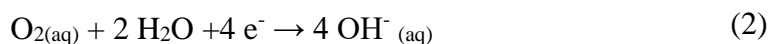
Alvarez e Galvele<sup>20</sup> realizaram um estudo para elucidar a corrosão do zinco submetido a soluções de diferentes eletrólitos em pH ácido, neutro e alcalino. Os autores observaram que o comportamento do zinco depende do meio no qual o metal é submetido. Quando o zinco é exposto a eletrólitos neutros, os autores observaram corrosão mista, podendo assumir um desenvolvimento uniforme ou localizado. Em meio alcalino com pH 9, o zinco sofreu corrosão localizada, sendo relatados pites cristalográficos. Por outro lado, quando os autores avaliaram a exposição do zinco a eletrólitos em meio ácido, pH 5, o metal apresentou um desenvolvimento de corrosão uniforme. Os autores ainda destacaram que o potencial de pite é próximo ao potencial de equilíbrio do eletrodo  $Zn^{2+}/Zn$ <sup>20</sup>.



Segundo os autores para que ocorram pites, é necessário que o potencial de pite, seja excedido, bem como a acidificação local da solução próxima a superfície metálica.<sup>20</sup>

Estudos apontam que a corrosão do zinco em soluções salinas de NaCl pode ocorrer em duas reações parciais:<sup>21,22</sup>

- Reação catódica da redução do oxigênio:



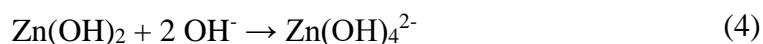
- Reação anódica da oxidação do zinco



Reação entre os cátions de  $\text{Zn}^{2+}$  com os ânions  $\text{OH}^-$  formando hidróxido de zinco:



Em regiões catódicas, ocorre a elevação de pH e conseqüentemente, a formação de zincatos, os quais são solúveis no meio aquoso.



Ainda, ocorre a migração dos íons cloreto para a região anódica, formando assim a simoncoleita.



Mouanga *et al.*<sup>21</sup> caracterizaram os produtos de corrosão do zinco exposto a soluções de NaOH e NaCl. Nas soluções de NaOH com pH 12, os autores observaram a formação de um filme passivo de precipitados, constituídos de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Já nos ensaios com soluções de NaCl, observaram um filme de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  na forma de um filme poroso.

Soluções com íon cloreto e presença de oxigênio dissolvido tornam a discussão de um mecanismo de corrosão mais difícil, devida a uma complexidade maior do filme que pode ser formado sobre o zinco. Qu *et al.*<sup>22</sup> relatam que o filme pode ser constituído por  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Os autores ainda relatam que a simoncoleita, além de insolúvel, é pouco permeável e bloqueia a permeação do oxigênio, dificultando assim o processo corrosivo.<sup>22</sup> Zhang<sup>14</sup> relata que o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  forma uma camada porosa em soluções de cloreto, sendo classificado como uma camada semi-passiva.<sup>14</sup>

Em estudo realizado por Boshkov *et al.*<sup>23</sup>, os autores demonstraram que com aumento do pH local, como por exemplo na região catódica, existe a ocorrência de

corrosão localizada na forma de pites. O produto de corrosão encontrado pelo autor na região interna dos pites foi a simoncoleita  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ .<sup>23</sup>

Tendo em vista que o presente trabalho é focado em aços revestidos com zinco, se torna relevante a compreensão dos processos corrosivos deste metal.

## 2.2 Revestimentos obtidos por imersão a quente

Para que haja uma proteção adequada do substrato contra a corrosão, faz-se necessárias o cumprimento de determinadas condições como, uma adequada aderência, distribuição regular e uniforme, além da impermeabilidade da película do revestimento. Entretanto para a obtenção de bons resultados é primordial a escolha do método da aplicação do revestimento, bem como a limpeza da superfície do substrato.<sup>8</sup>

Entre as técnicas geralmente aplicadas a revestimentos metálicos estão a *cladização* (laminação conjunta para a adesão de filme metálico), imersão a quente, metalização, eletrodeposição, cementação, deposição em fase gasosa e redução química (*electroless deposition*).<sup>8</sup> Para revestimentos de zinco, as técnicas comumente utilizadas são a imersão a quente, metalização e eletrodeposição. Uma vez que o presente estudo utiliza dois revestimentos a base de zinco, e pelo fato de ambos terem sido obtidos por imersão a quente, somente esta técnica de revestimento será abordada nesta introdução.

A galvanização por imersão a quente pode ser contínua ou por batelada, tendo uma grande variedade de aplicações na indústria. Usualmente, a galvanização por imersão a quente é aplicada a arames, chapas e tubos de diferentes dimensões. Este processo é dividido nas seguintes etapas (Figura 1):



Fonte: elaborada pelo autor.

**Figura 1.** Etapas básicas do processo de galvanização por imersão a quente.

A execução destas etapas permite a boa formação do revestimento sobre o substrato. A etapa da limpeza garante a eliminação de óxidos e outras sujeiras da superfície do metal. Primeiramente, as peças são imersas em soluções alcalinas visando



remover materiais orgânicos, tais como óleos e graxas (desengraxe).<sup>8</sup> Após, as peças são imersas em soluções ácidas, geralmente de ácido clorídrico, para a remoção dos óxidos presentes na superfície (decapagem).<sup>24</sup>

A segunda etapa (fluxagem) consiste na imersão das peças em soluções de cloreto de zinco e amônio fundidos (sais de fluxo). Esta etapa objetiva a formação de um fino revestimento que aumenta a molhabilidade do aço pelo Zn líquido (tenso ativo) e a remoção de óxidos de ferro da superfície do substrato.<sup>25</sup>

Na Galvanização as peças são imersas em zinco fundido. Nesta etapa o ferro do aço reage com o zinco formando o revestimento.<sup>25,26</sup> A espessura desses revestimentos galvanizados da aplicação desejada, variando entre 7 e 125  $\mu\text{m}$ .<sup>27-29</sup> Para a obtenção de modificações no revestimento (para alteração das propriedades do filme), podem ser adicionados elementos de liga ao Zn durante a etapa de galvanização. Os mais comuns são o alumínio, o silício e, mais recentemente, o magnésio.<sup>25,30</sup>

A última etapa, a Passivação, consiste na imersão do material em banho de eletrólitos oxidantes, geralmente a base de cromatos, formando uma fina camada gelatinosa que desidrata durante a secagem. Assim é obtida a camada de conversão sobre o material, sendo majoritariamente composta de zincita ( $\text{ZnO}$ ) e fino filme de cromato.<sup>31</sup> O procedimento é aplicado para reduzir a taxa de corrosão do Zn. A formação da camada de óxido de Zn aumenta a vida útil deste revestimento.<sup>14</sup>

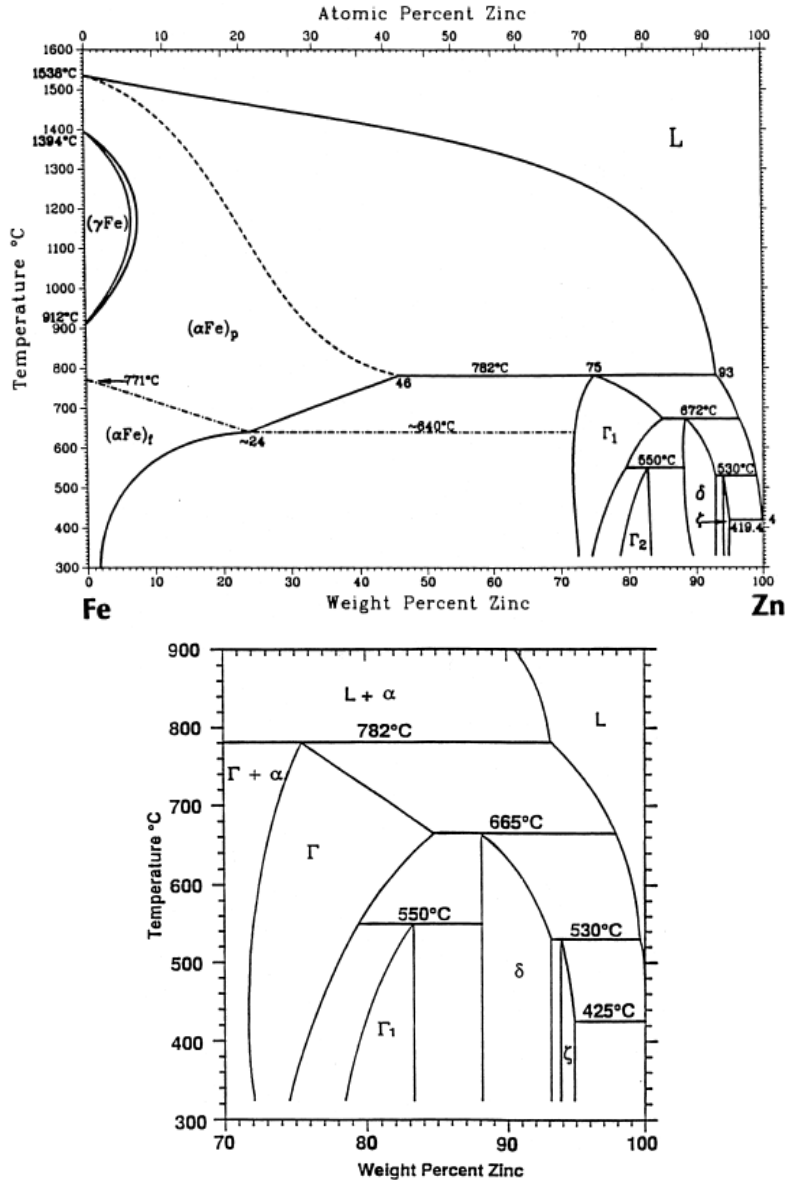
Os revestimentos diferem na etapa de Galvanização, seja pela adição de elementos de liga ao banho de metal líquido, seja pelo tempo de imersão ou a temperatura do banho. Essas diferenças podem garantir a modificação das propriedades além da interação do revestimento com o substrato formando assim diferentes microestruturas.

### 2.2.1 Microestruturas dos revestimentos de zinco

Os revestimentos de zinco obtidos por meio da técnica de imersão a quente (*hot-dip galvanizing HD-Zn*) possuem estrutura composta de camadas de compostos intermetálicos Fe-Zn e camada mais externa composta de zinco puro. Essas estruturas em camadas são típicas de processos controlados por difusão através da camada que está crescendo, neste caso, da interdifusão do ferro e do zinco através do intermetálico.<sup>26</sup>

Os banhos da etapa de galvanização costumam ter temperaturas entre 450 e 490 °C, levemente superiores à temperatura de fusão do zinco (419 °C). Quando o ferro é imerso no banho, existe a formação das seguintes camadas de intermetálicos: Gama ( $\Gamma$ ),

Gama<sup>1</sup> ( $\Gamma_1$ ), Delta ( $\delta$ ), Zeta ( $\zeta$ ) e Eta ( $\eta$ ).<sup>26</sup> Kubaschewski<sup>32</sup> apresentou o diagrama de fases entre Fe-Zn mais aceito e utilizado pela comunidade metalúrgica, como visto na Figura 2.



Fonte: Adaptado de Kubaschewski (1982)<sup>32</sup>

**Figura 2.** Diagrama de fases do Fe-Zn.

A fase Gama ( $\Gamma$ ),  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ , com estrutura CCC (cúbica de corpo centrado), é formada a partir da reação peritética entre Fe- $\alpha$  e Zn líquido a 782 °C.<sup>26,33</sup> Esta fase, em temperaturas de 450 °C possui percentuais de ferro entre 23 a 28% em peso.<sup>26</sup>

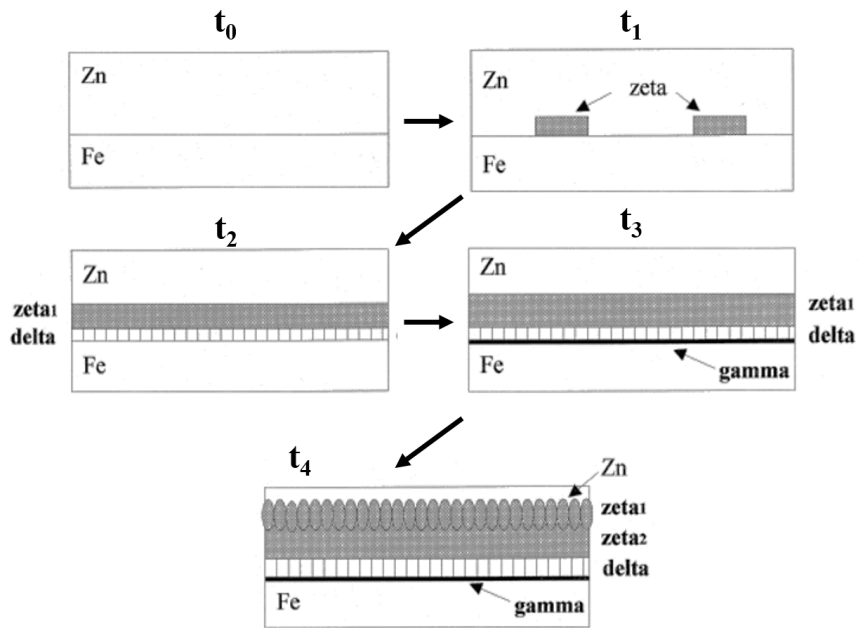
Para a formação da fase Gama<sub>1</sub> ( $\Gamma_1$ ),  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  com estrutura CFC (cúbica de face centrada), ocorre a reação peritética a 550 °C entre as fases  $\Gamma$  e  $\delta$ , esta última também

formada por reação peritética.<sup>26,33</sup> Na temperatura de 450 °C, a fase  $\Gamma_1$  possui entre 17 e 20% em peso de ferro, apresentando-se na forma de uma camada ininterrupta entre as camadas de  $\Gamma$  e  $\delta$ , obtida por longo tratamento térmico.<sup>26</sup>

A fase  $\delta$ ,  $\text{FeZn}_7$ , possui estrutura hexagonal, sendo formada pela reação peritética, como já dito, entre a fase  $\Gamma$  e o Zn líquido. A fase  $\delta$  possui percentuais de ferro entre 7 e 12%.<sup>26,33</sup> Tendo a fase  $\delta$  estrutural hexagonal, a morfologia tem crescimento perpendicular ao plano basal da estrutura, ocasionado pelo ataque peritético do Zn líquido à fase  $\Gamma$ . Segundo relatado por Porter<sup>34</sup>, com o decorrer de um certo tempo, há o surgimento de trincas ao longo deste plano basal da fase  $\delta$ , podendo estas trincas propagar até a fase Zeta.

A fase Zeta ( $\zeta$ ),  $\text{FeZn}_{13}$ , tem estrutura monoclinica formada pela reação peritética entre a fase  $\delta$  e o Zn líquido.<sup>26,33</sup> Esta fase possui percentuais de ferro entre 5 e 6% com comportamento isofórmico. A fase Eta ( $\eta$ ) possui uma estrutura hexagonal composta de zinco com um percentual máximo de 0,03% de ferro.<sup>26</sup>

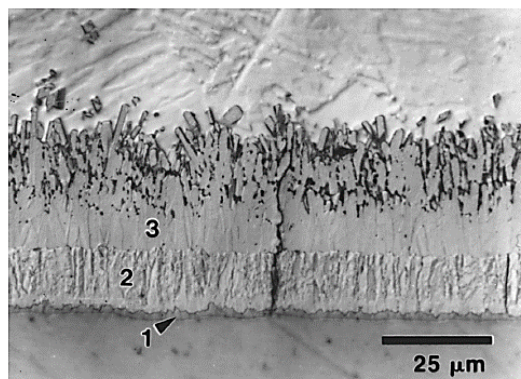
Na Figura 3 é esquematizada a formação dos filmes intermetálicos de Fe-Zn. A formação dessas fases acontece partindo-se da interface Fe-Zn, começando imediatamente após a imersão do aço no zinco fundido ( $t_0$ ). Primeiramente, ocorre a formação da fase zeta em  $t_1$ , seguida da formação da fase delta ( $t_2$ ). Com o decorrer do tempo tem-se o início da nucleação da fase gama ( $t_3$ ), seguida da formação de uma nova fase zeta. O Zn da superfície do revestimento pode ser considerado com a fase eta.



Fonte: Jordan (1995)<sup>35</sup>

**Figura 3.** Esquema da formação das fases Fe-Zn.

Na Figura 4 é apresentado um típico corte transversal de uma amostra onde é possível diferenciar as fases do revestimento.



Fonte: Marder (2000)<sup>26</sup>

**Figura 4.** Microestrutura típica das camadas de Zn-Fe obtidas por imersão a quente: (1) fase  $\Gamma$ , (2) fase  $\delta$ , (3) fase  $\zeta$ .

Existe um certo número de revestimentos a base de zinco obtidos por imersão a quente no mercado. Os mais conhecidos são:<sup>26</sup>

- *Galvanized Iron (GI)*: banhos em temperaturas próximas a 450 °C e compostos de zinco puro com ou sem adições de alumínio (com percentual máximo de 0,3% em massa).

- *Galvanneal* (GA): procedimento de obtenção similar ao GI, porém a peça também passa por um tratamento térmico de recozimento em temperaturas próximas a 500 °C.
- Zn-5Al (*Galfan*): banhos com temperatura a 425 °C. Possui uma mistura eutética com um percentual de Zn e Al de 95 e 5%, respectivamente. A estes revestimentos, ainda podem ser adicionados magnésio em um percentual de até 0,1% em massa.
- Zn-55Al (*Galvalume*): com banhos em temperaturas a 600 °C. Possuem uma composição, aproximada, de 55% alumínio, 43% zinco e 2% silício.
- ZnAlMg (*Magnelis*<sup>®</sup>): com banhos com temperatura de 450 °C, possui percentuais de alumínio e magnésio entre 1 e 4% em massa.

Dado que o presente estudo utilizou dois revestimentos de zinco, obtidos a partir dos processos de imersão a quente do tipo GI e *ZnAl3.5Mg3*, somente estes processos de revestimento serão abordados.

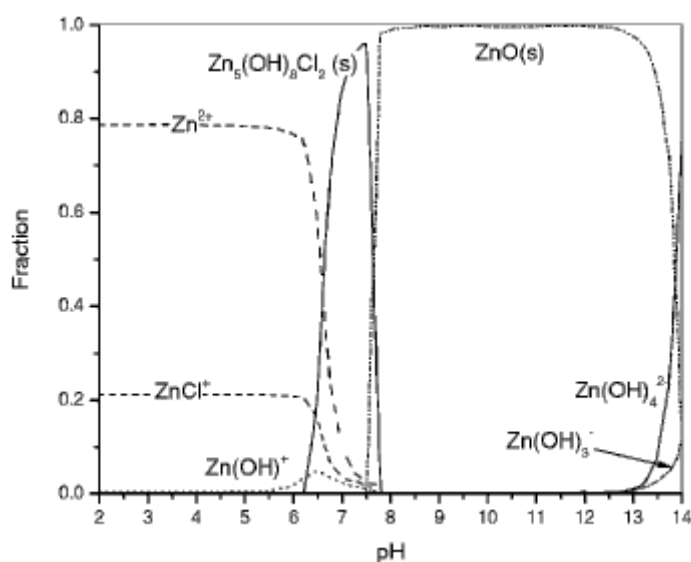
### 2.2.2 Galvanized Iron (GI)

O revestimento GI é um dos mais comuns tipos de galvanização. Este revestimento possui uma espessura variando entre 5 a 20 µm em chapas, podendo chegar a 200 µm em peças e estruturas montadas.<sup>36</sup>

Com a finalidade de modificar algumas propriedades do revestimento, comumente são adicionados pequenos percentuais de alumínio. O alumínio pode reduzir a oxidação do banho de zinco, além de inibir a formação de intermetálicos de Fe-Zn e aumentar o brilho do revestimento. Os percentuais de Al nesse tipo de revestimento podem variar de 0 a 0,3% em massa.<sup>26</sup>

Miao *et al.*<sup>37</sup> realizaram um estudo no qual investigaram a influência do pH (2 a 12) sobre o potencial de pite ( $E_{pit}$ ) em amostras de GI, Zn5Al e Zn55Al. Para isso os autores utilizaram soluções salinas 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. Os autores observaram que na faixa de pH de 4 a 10,  $E_{pit}$  manteve-se estável com valores próximos a -920 mV (SCE, *saturated calomel electrode*). Entretanto, quando avaliado em faixa mais ampla de pH de 2 e 12, foi observada uma variação de até +150 mV, fazendo com que o OCP chegasse a valores na casa de -770 mV (SCE). Isso resulta na redução da proteção

catódica devido a menor diferença com o  $E_{pit}$  do aço do substrato. Ainda, no mesmo estudo, os autores simularam e propuseram a distribuição dos produtos de corrosão do zinco em um solução contendo  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ , utilizando os dados de equilíbrio das espécies em diferentes pH, sendo a distribuição das espécies de zinco obtidas apresentadas na Figura 5.



Fonte: Miao (2007)<sup>37</sup>

**Figura 5.** Simulação da distribuição obtida para as espécies de zinco em meio aquoso ou sólido em função do pH com o uso de solução de  $\text{Cl}^- 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Chang *et al.*<sup>38</sup> estudaram os revestimentos de GI e GA com e sem a austenitização do aço (substrato). Ainda, os autores submetem essas quatro situações a banhos com 5% de Al, transformando-os em revestimentos do tipo Zn-5Al. Com isto os autores obtiveram 8 tipos de revestimento (GI, GA, GI<sub>austenitizado</sub>, GA<sub>austenitizado</sub>, GI Zn-5Al, GA Zn-5Al, GI<sub>austenitizado</sub> Zn-5Al, GA<sub>austenitizado</sub> Zn-5Al), os quais foram comparados quanto às propriedades eletroquímicas no processo corrosivo. Os autores observaram que os revestimentos com o acréscimo de Al obtiveram as melhores resistências quando submetido a soluções ácidas de 4% (v/v) HCl. Neste experimento, os revestimentos de GI apresentaram maiores resistências quando comparados aos revestimentos de GA, apresentando um maior tempo para se atingir o platô de potencial do ferro, o que significa o consumo total do revestimento. Ainda em soluções ácidas, os autores avaliaram a influência da austenitização do substrato, sendo observado que com a austenitização o platô de potencial do ferro era atingido mais rapidamente. O estudo ainda englobou as

análises dos potenciais de pite ( $E_{pit}$ ) das amostras a partir de voltametria em soluções de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Nas voltametrias antes da austenitização foi observado que o GI ( $E_{pit} = -1053$  mV<sub>SCE</sub>) possui  $E_{pit}$  mais negativo que o GA ( $E_{pit} = -880$  mV<sub>SCE</sub>) e, com a adição do Al para ambos, apresentaram potenciais de aproximadamente 100 mV mais negativos. Após a austenitização, assim como avaliado nos ensaios em meio ácido, houve a menor resistência dos filmes, baixando seus potenciais de pite para valores próximos do potencial do aço austenitizado ( $E_{pit} = -698$  mV<sub>SCE</sub>).

Pritzel dos Santos *et al.*<sup>39</sup> compararam a corrosão sobre diferentes revestimentos a base de Zn sobre aço IF (aço livre de elementos intersticiais - *intersticial free*) como substrato. Os revestimentos analisados foram: GI, GA e Zn55Al. Os autores observaram comportamentos similares dos três revestimentos e o Zn puro. Segundo os autores, o revestimento GI possui uma maior semelhança com o Zn puro devido à sua instabilidade, quando submetido a polarização, uma vez que a sua superfície apresenta uma corrosão uniforme. Essa semelhança se deve ao fato da fase  $\eta$  do GI ser 100% Zn (avaliada por EDS). Ainda quando avaliada a carga necessária para atingir o substrato, o revestimento GI se mostrou 30% mais resistente que o GA quando polarizado. Os autores apresentam o revestimento Zn55Al como sendo o mais resistente em condições de potencial de circuito aberto (OCP). Contudo enfatizam que em um revestimento danificado com grandes áreas do substrato expostas, o GI tende a promover uma melhor proteção.<sup>39</sup>

### 2.2.3 ZnAlMg (Magnelis®)

Os revestimentos protetores empregando Zn com a adição de magnésio são considerados inovadores e vem sendo atualmente alvo de pesquisas. Também, é observado o progresso gradativo de sua aplicação na indústria metalúrgica.

O ZnAl3.5Mg3 é um exemplo desse tipo de material, sendo produzido pela metalúrgica ArcelorMital em Bruxelas. O ZnAl3.5Mg3 é constituído de zinco (93,5%), alumínio (3,5%) e magnésio (3%), sendo obtido por imersão a quente. Estima-se que este procedimento possa aumentar em até 10 vezes a proteção do substrato. Essa proteção aumentada se deve à presença do magnésio, o qual propicia a formação de um filme fino e estável sobre a superfície, conferindo melhor resistência a corrosão em ambientes mais agressivos, como na presença de cloretos e amoníacos. Ainda apresenta a capacidade de *self-healing* nos pontos atacados, formando um filme de Zn-Mg.<sup>40</sup> Assim como outros

revestimentos galvanizados, o  $ZnAl3.5Mg3$  pode ser aplicado em diversas áreas da indústria, como estruturas na construção civil, vergalhões e no setor automobilístico.<sup>40</sup>

Volovitch *et al.*<sup>30</sup> avaliaram o mecanismo de proteção de aços revestidos com ZnAlMg. Os autores sugerem que a adição do magnésio juntamente com o alumínio promova um efeito sinérgico para a proteção contra a corrosão dos revestimentos de ZnAlMg sobre aço. Quando o processo corrosivo inicia, o hidroxiclreto de zinco é o responsável pela proteção até atingir um estágio de corrosão avançado. Nesse ponto, inicia-se a atuação de proteção dos hidróxidos de dupla camada (*double layered hydroxides-LDHs*).<sup>30</sup>

Salgueiro Azevedo *et al.*<sup>41</sup> também estudaram a influência da adição de magnésio e alumínio a esses revestimentos. Os autores indicam que na presença de íons  $Mg^{2+}$ , ocorre a prevenção ou o atraso na formação de sais de zinco. Em pH alcalino, ocorre a precipitação do  $Mg(OH)_2$ , que interfere num tamponamento do pH e assim, inibindo a formação dos sais básicos de zinco (BZS) sobre o ZnO ou  $Zn(OH)_2$ . Os autores enfatizam que isso contraria os cálculos de equilíbrio e, nessa faixa de pH, o ZnO é mais estável do que os BZS, fazendo com que esse processo se caracterize como de natureza cinética. O atraso na transformação dos BZS em ZnO e  $Zn(OH)_2$  é um fator determinante para a resistência contra a corrosão, uma vez que toda e qualquer transformação pode perturbar a estrutura e assim aumentar a porosidade, fazendo com que os óxidos de Zn apresentem maior porosidade que outros produtos de corrosão dele. Salgueiro Azevedo *et al.*<sup>41</sup> também relatam que a presença do  $Al^{3+}$  em solução possibilita a precipitação de compostos como LDH's. Os LDH's são considerados excelentes barreiras para a difusão do oxigênio, sendo observado que, quando em pH alcalino, estes compostos são mais estáveis.<sup>41</sup>

Para compreender a influência do magnésio no comportamento corrosivo de revestimentos a base de zinco, Li *et al.*<sup>42</sup> estudaram ligas de Zn-Mg com diferentes concentrações de magnésio: 0, 1, 2 e 3 % em massa. Os autores mantiveram um percentual em massa fixo de 0,2% de alumínio. Para o estudo, as amostras foram polarizadas e mantidas em solução salina de 5 % NaCl por 24 h, para então serem analisadas mediante espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), tanto na superfície quanto na seção transversal da amostra. Para compreenderem o comportamento eletroquímico foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Sendo obtida uma ordem dos revestimentos por resistência igual a: 2% Mg > 1% Mg > 3% Mg > GI (0% Mg). É apresentado que, com o aumento da concentração de Mg,



a corrosão que antes seria preferencialmente no Zn, muda-se para as regiões com maiores percentuais de Mg, em função do potencial menos nobre deste metal. Os autores ainda apresentaram uma análise de difratometria de raio x (DRX) para compreender os produtos de corrosão formados, sendo relatado que tanto em GI quanto nos revestimentos com adição de Mg, tiveram os mesmos produtos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ . Como conclusão os autores apontam que a adição do Mg pode efetivamente reduzir a corrosão no contorno de grãos do Zn, sendo este um grande problema nos revestimentos de GI.<sup>42</sup>

### 2.3 Substâncias Húmicas e os ácidos húmicos

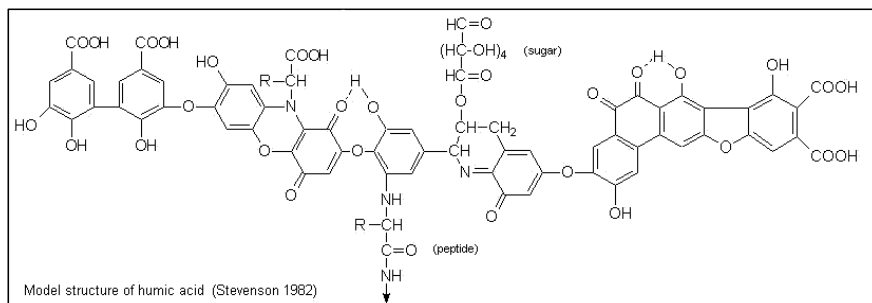
Os compostos orgânicos são comumente considerados como não promotores de corrosão. A interação entre uma substância orgânica e os materiais metálicos está relacionado a presença de grupos funcionais em sua molécula. Muitos grupos orgânicos não interagem com os metais como, por exemplo álcoois, cetonas, hidrocarbonetos e éteres. Em contrapartida, os compostos orgânicos com a capacidade de se ionizar formando ácidos e bases em soluções aquosas, podem assumir um comportamento oxidante e de eletrólito forte. Entre os compostos que podem assumir esse comportamento corrosivo estão os aldeídos, anidridos, ácidos orgânicos, compostos orgânicos halogenados e/ou com a presença do enxofre.<sup>43</sup>

Dentre os compostos orgânicos naturais, as substâncias húmicas se destacam pela sua abundância. Podem ser encontrados em solos, águas naturais, turfas, argilas, carvões, entre outros lugares. Possuem elevada massa molecular, podendo atingir valores próximos de  $10^5$  u (Da).<sup>44</sup> Em função de sua elevada massa molecular, são compostos não voláteis e especula-se que possuem uma composição de aproximadamente 50% carbono, 4 a 5% hidrogênio, 35 a 40% oxigênio, 1 a 2% de nitrogênio, e percentuais menores de 1% de fósforo. Entre seus possíveis grupos funcionais se encontram os ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas, carbonilas e hidroxilas.<sup>45</sup>

As substâncias húmicas podem ser classificadas a partir de sua solubilidade em relação ao pH. Uma fração dessas substâncias se mostra insolúvel em pH alcalino, as huminas (HU), outra insolúvel em pH ácido, os ácidos húmicos (HA) e, por último, outra fração que se mostra solúvel em qualquer faixa de pH, os ácidos fúlvicos (FA).

As estruturas destes compostos apresentam uma grande complexidade, gerando algumas propostas da forma de organização de suas moléculas.<sup>44,46,47</sup> Com este impasse,

algumas propostas foram feitas para a elucidação da estrutura dos ácidos húmicos, sendo a proposta de Stevenson<sup>44</sup> uma das mais utilizadas pela comunidade científica e apresentada na Figura 6.



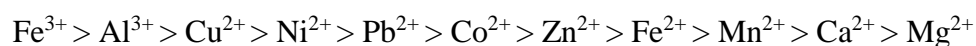
Fonte: Stevenson (1995)<sup>44</sup>

**Figura 6.** Estrutura de um ácido húmico proposta por Stevenson.

Uma outra forma de diferenciar os ácidos fúlvicos e húmicos se dá pela presença de grupos funcionais, sendo estes dependentes de sua origem. Os ácidos húmicos geralmente possuem maiores números de grupamentos aromáticos e álcoois fenólicos, além de uma menor quantidade de grupos carboxílicos se comparados aos ácidos fúlvicos.<sup>48</sup>

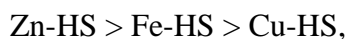
A capacidade de complexar os cátions metálicos faz com que as substâncias húmicas sejam relevantes para o estudo da corrosão. A complexação ocorre a partir da presença dos grupos funcionais como ácidos carboxílicos e hidroxilas.<sup>44,49</sup> A adsorção ou a atração eletrostática são também outras formas de estes compostos reterem os cátions metálicos. Isso se deve a sua estrutura macromolecular e seu estado coloidal.<sup>49</sup>

O grau de afinidade dos cátions metálicos para com os grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas depende de parâmetros como grau de polarização, número de coordenação e eletronegatividade, que devem ser levados em consideração. A ordem de afinidade dos cátions metálicos para que ocorra a complexação é:<sup>49</sup>



De forma a avaliar a estabilidade de complexos metálicos na presença de substâncias húmicas, Garcia-Mina<sup>50</sup> desenvolveu um estudo no qual utilizou complexos

metálicos de Fe, Cu e Zn com as substâncias húmicas. Para o estudo, foram avaliados diferentes faixas de pH, bem como diferentes razões metal:substância húmica. As substâncias húmicas avaliadas foram o ácido fúlvico e húmico. Garcia-Mina<sup>50</sup> relatou que solubilidade é inversamente proporcional a estabilidade dos complexos. Com o aumento do pH houve um aumento da solubilidade, sendo justificada pela conformação molecular das substâncias húmicas e pela ionização dos seus grupos funcionais ácidos. Com o aumento da razão metal:substância húmica houve uma redução na solubilidade, podendo ser justificando pelo aumento da complexação e, diretamente, a redução do número de grupos funcionais ionizados livres. O autor ainda organiza os complexos em ordem de solubilidade como:



sendo HS = substância húmica.

Apesar de as substâncias húmicas poderem ser inibidoras de corrosão, poucos trabalhos avaliam a sua influência na corrosão de metais.<sup>51</sup> Considerando a grande disponibilidade desses compostos em águas naturais e no solo, mostra-se necessário o desenvolvimento de estudos que visem a aplicação das substâncias húmicas em processos corrosivos.

### **2.3.1 Ácido húmico em processos corrosivos**

Os metais em suas aplicações finais estão sujeitos a diversas intempéries e situações que corroboram para os seus processos corrosivos. Os ácidos húmicos, apesar de serem vistos como promotores de corrosão podem também ser aplicados como um inibidor de corrosão, dependendo o sistema ao qual está interagindo. Em função dessas características e devido a sua alta disponibilidade no meio ambiente, mostra-se a grande importância do desenvolvimento de estudos dos ácidos húmicos em processos corrosivos de diferentes metais e meios de exposição.

Struyk e Sposito<sup>48</sup> estudaram com objetivo de compreender melhor a influência do HA nas reações redox. Para este estudo foram selecionadas três amostras de HA, sendo uma oriunda de um rio, uma de solo e outra de turfa. A partir da titulação redox com I<sub>2</sub>, os autores obtiveram um potencial médio de 780 mV<sub>SHE</sub> para pH igual a 5 e uma diferença

de -20 mV por unidade de pH. Os autores citam que a origem do HA altera a sua composição elementar e, seus grupos funcionais alteram de maneira substancial a capacidade oxidativa dos HAs. Além disso, Struyk e Sposito afirmam que os grupos funcionais do HA como a hidroxila fenólica e quinonas contribuem para as reações redox, ou seja, na capacidade oxidativa dessas substâncias.

Jiang *et al.*<sup>15</sup> estudaram o comportamento do HA na corrosão de aço carbono. Para o desenvolvimento deste estudo, os autores coletaram a água de um lago, a qual chamaram de solução A. A esta solução, os autores ainda a filtraram e adicionaram 71 mg L<sup>-1</sup> de HA, obtendo-se assim 15 mg L<sup>-1</sup> de HA solúvel e 56 mg L<sup>-1</sup> de HA em suspensão (solução B). Segundo os autores, esta solução B com uma maior concentração de HA solúvel e a presença de suspensão na mesma, simulam as condições de um lago poluído. Para a avaliação do comportamento corrosivo foram realizados ensaios de perda de massa, ensaios de voltametria e de EIS nos aços expostos a soluções A e B. Para a análise da perda de massa, avaliada em um período de 1 a 10 dias, foi constatado que a taxa de corrosão apresentava um decréscimo com o passar dos dias. Ainda, o aço exposto a solução B apresentou uma taxa de corrosão 17% maior, aproximadamente, que o aço exposto a solução A. Após 10 dias, foram observadas taxas de corrosão de 0,310 g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> na solução A e 0,364 g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> na solução B. Nos ensaios voltamétricos, não foram constatadas diferenças entre os aços expostos as duas soluções, entretanto com maior densidade de corrente na solução B. Esta diferença na densidade de corrente pode estar relacionado a uma aceleração na reação anódica com o aumento da concentração de HA.<sup>15</sup>



Os autores ainda realizaram ensaios de EIS, os quais apontaram um aumento da resistência ao longo do tempo relacionado ao depósito dos produtos de corrosão sobre a superfície do aço. Na solução A foi observado um loop capacitivo em frequências altas, oriundo dos produtos de corrosão do aço. Na Solução B foram observados dois loops capacitivos, os quais os autores relacionam este segundo loop a uma camada de HA depositado sobre o material.<sup>15</sup>

A influência das substâncias húmicas sobre a corrosão de tubulações subterrâneas foi estudada por Dick e Rodrigues<sup>16</sup>. Com a finalidade de simular a corrosão que ocorre

no solo, os autores empregaram soluções de sulfato de sódio com adição de HA ou FA. Como amostra utilizaram o aço API 5L X65, um aço comumente encontrado em tubulações subterrâneas. Foram realizados ensaios de voltametria cíclica, além do acompanhamento do OCP das amostras por 24 h. Os transientes de OCP mostraram uma queda, seguida de uma estabilização no potencial, sendo este o potencial de corrosão do material,  $E_{pit}$ , o qual indicou que a corrosão localizada foi estabelecida. Quando comparadas as amostras submetidas em solução de FA e HA, foi observado em FA levou mais tempo para o OCP atingir  $E_{pit}$ , além de valores mais positivos, indicando seu comportamento inibidor. A adição do HA promoveu a corrosão, se atingindo  $E_{pit}$  rapidamente e em potenciais mais baixos comparados aos do FA ou sem adição de HS. Com os ensaios de voltametria cíclica (CV) foi observado a adição de HA aumentar o pico de corrente ativa e deslocar o platô em +25 mV. Os autores atribuíram este aumento a uma possível formação de complexos de Fe(II). A adição do HA não apresentou alterações no potencial de passivação ( $E_{pas}$ ), mas elevou o  $E_{pit}$ . A adição de FA causou aumento do  $E_{pit}$  do Fe e a redução da declividade  $\delta i/\delta E$  em potenciais acima do  $E_{pit}$ . Sendo assim, a adição do FA inibiu a nucleação do pite, mas não a evitou. Os autores observaram por microscopia que os pites nucleavam nas inclusões de sulfeto, comuns neste tipo de aço.<sup>16</sup>

Umoren *et al.*<sup>17</sup> propuseram a utilização de HA como inibidor de corrosão para o alumínio exposto em meio alcalino. Para isso, foram feitos ensaios para a avaliação do OCP, voltametria e perda de massa em soluções de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Avaliando o transiente de OCP em tempos curtos (1 h) observaram que a adição do HA induziu o decréscimo do potencial para valores menos nobres, indicando uma possível inibição da reação catódica. Nos ensaios voltamétricos, com velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>, foi observada a presença de uma corrente limite, indicando que o sistema é controlado por difusão. Além disso, foi observada a redução, mesmo que pequena, do  $E_{corr}$  quando adicionado o HA, bem como quando este tem sua concentração aumentada. Esse comportamento observado na voltametria, assim como o visto nos transientes de OCP, corroboram estar o HA inibindo as reações catódicas.<sup>17</sup> Apesar dos valores de  $\Delta E$  serem considerados baixos, foi observada uma inibição da corrosão, indicando que essa inibição se dá por efeitos de bloqueios geométricos, ou seja, um efeito barreira dos produtos.<sup>52</sup> Ainda, para os ensaios voltamétricos, Umoren *et al.*<sup>17</sup> utilizaram os dados de densidade de corrente,  $i_{corr}$ , calculando a eficiência do HA como inibidor, obtendo-se resultados de 77,9% de inibição, quando em concentrações de HA de 0,1 g L<sup>-1</sup>. Nos ensaios de perda

de massa a 30 e 60 °C foi observado que em menores temperaturas e maiores concentrações de HA, menores foram as taxas de corrosão do material. A eficiência de inibição a 30 °C foi de aproximadamente 90%, enquanto que em 60 °C chegaram a aproximadamente 60%.<sup>17</sup>

Considerando os comportamentos distintos das substâncias húmicas em processos corrosivos, sendo ora promotor, ora inibidor, torna-se de grande importância uma melhor compreensão do comportamento destes em diferentes materiais.

## 2.4 SVET

Os processos corrosivos podem se manifestar com diferentes morfologias, de forma uniforme ou localizada. A corrosão localizada muitas vezes é de difícil identificação, sendo seu estudo motivo de grande importância.<sup>8</sup> As técnicas de identificação comumente demonstram a corrosão sob uma visão geral de toda a superfície do material. Tendo em vista esse cenário, métodos micro-eletróquímicos vem sendo desenvolvidos no sentido de melhor compreender e caracterizar os processos de corrosão localizada.<sup>53-56</sup>

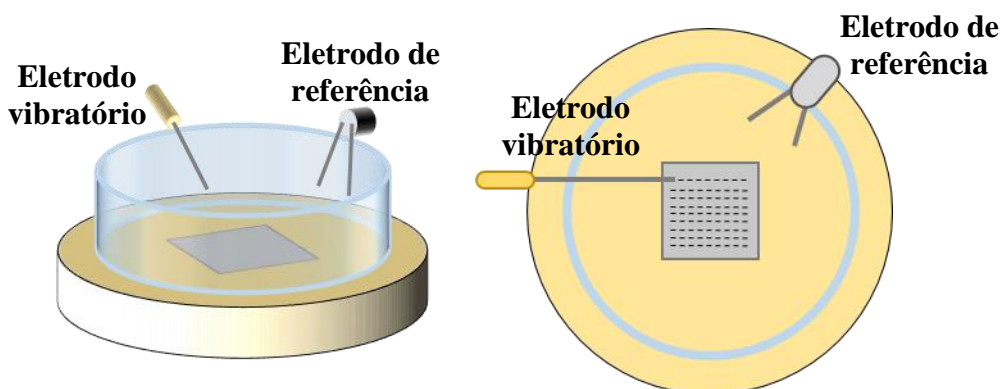
Dentre as técnicas micro-eletróquímicas destacam-se algumas como a microscopia eletróquímica de varredura (SECM), microcélula capilar (MEC), espectroscopia de impedância eletróquímica localizada (LEIS) e as técnicas de varredura eletróquímicas de eletrodo estático (SRET) ou vibratório (SVET).<sup>53-58</sup>

As técnicas SRET e SVET consistem no mapeamento de correntes ou potenciais da solução de eletrólito que uma superfície metálica se encontra exposta.<sup>53-56,58</sup> A diferença entre as técnicas está no comportamento do eletrodo.

Apesar de já existir a mais tempo, a técnica SVET começou a ser aplicada para estudos de corrosão localizada somente a partir da década de 1980 com Hugh Isaacs.<sup>59,60</sup> Antes disso, ela era conhecida como *Vibration Probe*, sendo utilizada na determinação das correntes iônicas relacionadas a processos celulares, eletrofisiologia e regeneração de tecidos.<sup>61-64</sup> Com o emprego do SVET no estudo de corrosão tornou-se possível a melhor compreensão da corrosão galvânica, por pites, intersticial e intergranular.<sup>58-60</sup>

O princípio da técnica SVET se baseia em um microeletrodo que, durante o tempo de medida, encontra-se em constante movimentação na solução de eletrólito sobre a

superfície metálica, obtendo-se assim um mapa de densidade de correntes. Na Figura 7 é representado de forma simplificada a célula para medida de SVET.



Fonte: elaborada pelo autor

**Figura 7.** Representação simplificada de uma célula para medida de SVET.

Os mapas de densidade de correntes são obtidos a partir da determinação da queda ôhmica ( $\Delta E$ ). Os valores de queda ôhmica podem assumir valores extremamente baixos e estão associadas ao fluxo iônico entre o cátodo e o ânodo da superfície metálica. Esses valores de queda ôhmica são obtidos a partir da diferença de potencial entre o eletrodo vibratório de platina, o qual se encontra em movimentação na área a ser analisada, com um segundo eletrodo de platina, este estacionário em um dos extremos da célula, como representado na Figura 7.<sup>65,66</sup>

Para a queda ôhmica ser mensurável é necessário que o meio possua uma baixa condutividade possibilitando a medida em pontos bastante próximos:

$$\Delta E = E_{vib} - E_{ref} \quad (\text{Eq.1})$$

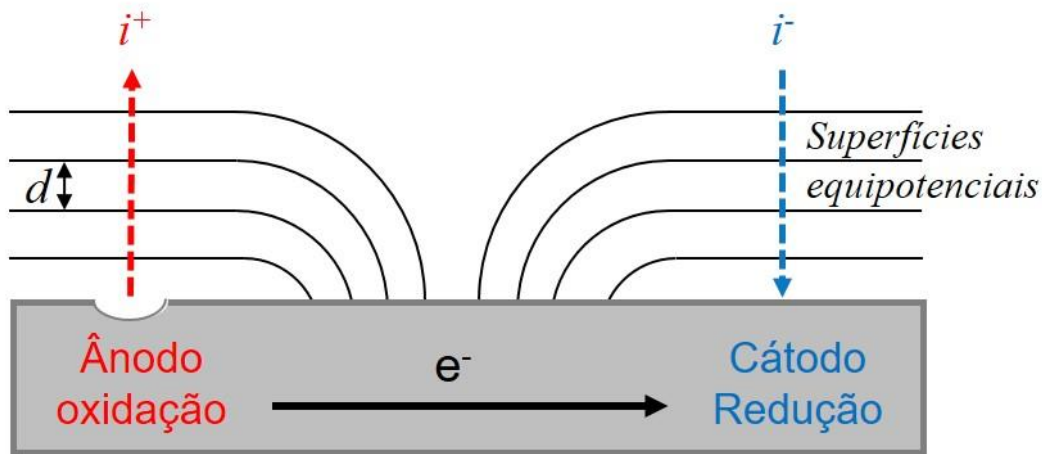
sendo  $\Delta E$  o valor de queda ôhmica,  $E_{vib}$  o potencial do eletrodo de platina vibratório e  $E_{ref}$  o potencial do eletrodo de referência.

O mapeamento é obtido a partir das medidas do potencial do eletrodo vibratório em diferentes posições da amostra (coordenadas x e y). A diferença de potencial ( $\Delta E$ )

entre duas superfícies equipotenciais da superfície é dada pela comparação dos potenciais do eletrodo vibratório da posição 1 e 2:

$$\Delta E_{vib} = E_{vib1} - E_{vib2} \quad (\text{Eq.2})$$

O processo corrosivo em OCP é composto de duas regiões, sendo elas a anódica, onde ocorre a oxidação ( $i > 0$ ), e a catódica, onde há o processo de redução ( $i < 0$ ). Essas regiões possuem superfícies equipotenciais, sendo seu esquema representado na Figura 8.



**Figura 8.** Representação das linhas equipotenciais de uma região anódica e de uma região catódica em um material exposto a uma solução condutora.

Considerando que a área de medida é um quadrado de  $1 \text{ cm}^2$  sobre a superfície equipotencial, é possível considerar que a corrente ( $I$ ) é igual a densidade de corrente ( $i$ ) e, aplicando a relação:

$$\Delta E = R \cdot I \quad (\text{Eq.3})$$

$$i = \Delta E / R \quad (\text{Eq.4})$$



Sabendo que a resistência é igual a:

$$R = d/A\sigma = d/\sigma \quad (\text{Eq.5})$$

$$i = \sigma(\Delta E/d) \quad (\text{Eq.6})$$

onde I é a corrente, i a densidade de corrente, d a amplitude de vibração do eletrodo,  $\Delta E$  a diferença de potencial medida entre os eletrodos, R a resistência e  $\sigma$  a condutividade local do eletrólito.

O Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR /UFRGS) possui uma vasta experiência com a técnica de SVET. Abaixo estão listados alguns exemplos de pesquisas executadas pelo Eletrocorr utilizando a técnica aplicada a revestimentos de zinco:

- Estudo do comportamento corrosivo de galvanizados por imersão a quente associando a medida de SVET com deformação mecânica. Observou-se uma deformação crítica em que as correntes catódicas e anódicas foram medidas, caracterizando a ocorrência de fraturas no revestimento e assim o início da proteção por ânodo de sacrifício, no caso o zinco do revestimento. O trabalho também englobou uma estimativa da corrente envolvida em função da deformação aplicada e do tipo de revestimento. Este procedimento mostrou-se crucial na verificação da influência da deformação em processos corrosivos de chapas galvanizadas e também na corrosão sob tensão do aço API 5L X56.<sup>67 68</sup>
- Estudo e comparação do comportamento corrosivo de revestimentos zincados por imersão a quente sobre aços IF. Observou-se que é possível determinar a distribuição de correntes anódicas e catódicas quando o substrato é exposto, assim como em uma corrosão por aresta. O revestimento Zn55Al demonstrou uma dissolução anódica menos localizada, se comparada aos outros revestimentos estudados.<sup>39</sup>

### **3. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento do ácido húmico (HA) nos processos corrosivos de diferentes tipos de chapas galvanizadas. A avaliação da capacidade de inibição do HA na corrosão do zinco.

#### **3.1 Objetivos Específicos**

- Avaliação do comportamento eletroquímico destas chapas com e sem a presença do HA no eletrólito, sendo esta avaliação realizada com ensaios de OCP, Voltametria, EIS e SVET;
- Avaliação da eficiência de inibição com ensaios de perda de massa;
- Avaliação da corrosão localizada do zinco por SVET, bem como compreender medidas consideradas anômalas neste sistema.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Amostras

Para o desenvolvimento do presente estudo, foram utilizados três tipos de amostras, sendo dois tipos de revestimentos a base de zinco, além de zinco puro:

- Chapas de aço com revestimento *Extragal*<sup>®</sup>-GI;
- Chapas de aço com revestimento *ZnAl3.5Mg3*;
- Barras de zinco com elevado grau de pureza.

As chapas de aço revestidas, *Extragal*<sup>®</sup>-GI e *ZnAl3.5Mg3*, foram gentilmente disponibilizadas pela empresa ArcelorMittal. As mesmas foram produzidas na indústria sediada na Bélgica. As espessuras das chapas foram mensuradas com o uso de um micrometro externo de 0-25mm (Mitutoyo), sendo estes valores medidos em 10 pontos de cada chapa e então calculado os valores médios. A composição dos revestimentos e a espessura média das amostras estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Especificações das chapas utilizadas

Amostra	Espessura média da amostra (mm)	Composição do revestimento (% mássico)		
		Zn	Al	Mg
<i>Extragal</i> <sup>®</sup> -GI	0,97	100	-	-
<i>ZnAl3.5Mg3</i>	0,44	93,5	3,5	3

O zinco metálico utilizado no estudo foi produzido em formato de barras e disponibilizado pela empresa Galvânica Beretta, de Nova Santa Rita, Rio Grande do Sul. Este zinco é classificado como zinco especial de elevado grau de pureza (SHG), possuindo uma composição de 99,99% Zn, 0,005% Pb, 0,003% Cd, 0,003% Fe, 0,002% Cu e 0,001% Sn, sendo estes percentuais mássicos.

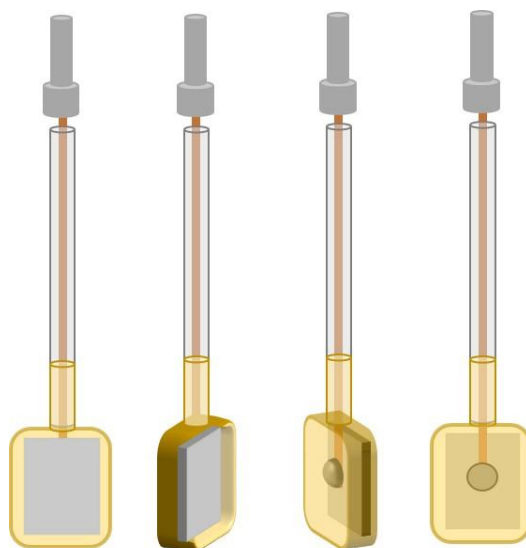
#### 4.1.1 Preparo das amostras

O corte das amostras foi realizado utilizando serra de ourives, que, devido seu tamanho e precisão de corte, possibilita uma redução de perda de material. Para o corte das chapas galvanizadas, as serras de ourives ainda reduzem os danos dos revestimentos.

Como o presente estudo engloba diferentes técnicas de análise, são necessários diferentes tipos de preparações das amostras. Para os contatos das amostras, foram utilizados fios de cobre soldados com chumbo/estanho, sendo devidamente isolados com resina epóxi de cura lenta (24 h). Esta resina também foi utilizada para isolar as laterais das chapas galvanizadas, para garantir que somente o revestimento tivesse contato com a solução de análise.

#### 4.1.1.2 Preparo da amostra para análise de OCP

Para a análise de OCP as amostras foram preparadas na forma de eletrodos, sendo cortadas em quadrados com área de 1 cm<sup>2</sup>. Uma das faces do revestimento foi lixada utilizando uma lixa de SiC de granulometria #1200, e sobre esta face, um fio de cobre foi soldado com chumbo/estanho. Após confirmado o contato elétrico, foi utilizada a resina epóxi de cura lenta no sentido de isolar esta face, bem como as laterais das chapas. Após o período de cura, os fios foram colocados em um tubo de vidro e fechados com epóxi, garantindo que o cobre de contato não entraria em contato com a solução. O preparo da amostra finalizado é representado na Figura 9.



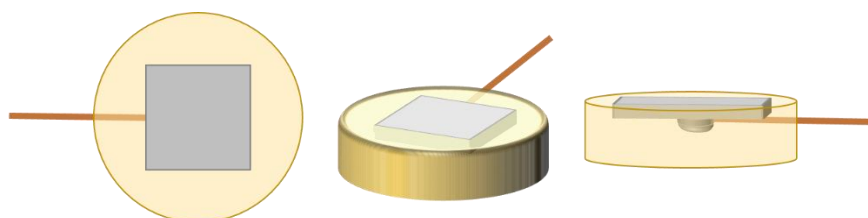
Fonte: elaborada pelo autor

**Figura 9.** Amostras com preparo do tipo eletrodo.

#### 4.1.1.3 Preparo das amostras para ensaio de voltametria

Assim como no preparo voltado para a análise de OCP, para o ensaio de voltametria as amostras foram preparadas na forma de eletrodos (Figura 9) com área de 1 cm<sup>2</sup>. Uma das faces do revestimento foi lixada utilizando lixa de SiC, de granulometria #1200, e sobre ela um fio de cobre foi soldado com chumbo/estanho, sendo utilizada a resina epóxi para isolar a face do contato e as laterais das chapas. Como este ensaio necessita de uma área precisa em seus parâmetros, foram tiradas fotos e com a ajuda do software *ImageJ* e com a escala obtida foram calculadas as áreas de cada amostra.

Para o preparo das amostras de zinco (SHG), estas foram cortadas em paralelepípedos de 1 x 1 x 0,5 cm, tendo sobre uma face um fio de cobre soldado para fins de contato elétrico. Estas amostras então foram embutidas em resina epóxi conforme representadas na Figura 10, tendo a face de contato com o fio de cobre totalmente recoberta de resina. As amostras, após o embutimento, foram lixadas com o uso de lixas de SiC, nas granulometrias, sucessivamente, de #800, #1200, #2400 e #4000, utilizando sabão neutro como lubrificante. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante de 1 micrometro. As bordas de contato entre resina e Zn foram isoladas novamente com resina epóxi para proteger o material de corrosão por frestas.

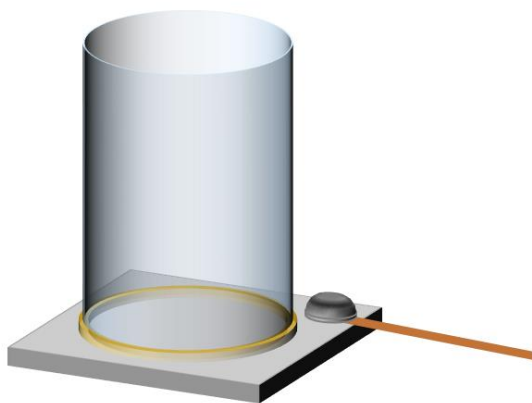


Fonte: elaborada pelo autor

**Figura 10.** Representação das amostras embutidas com contato elétrico

#### 4.1.1.4 Preparo de amostra para o ensaio de EIS

As amostras utilizadas para os ensaios de EIS foram cortadas em quadrados com lateral de 3 cm. Tubos de vidro com diâmetro interno de 2 cm foram utilizados como célula eletroquímica para o ensaio, sendo estes colados sobre a amostra com resina epóxi de cura lenta. O contato elétrico foi feito com um fio de cobre soldado em uma das extremidades da chapa. A amostra/célula é representada na Figura 11.



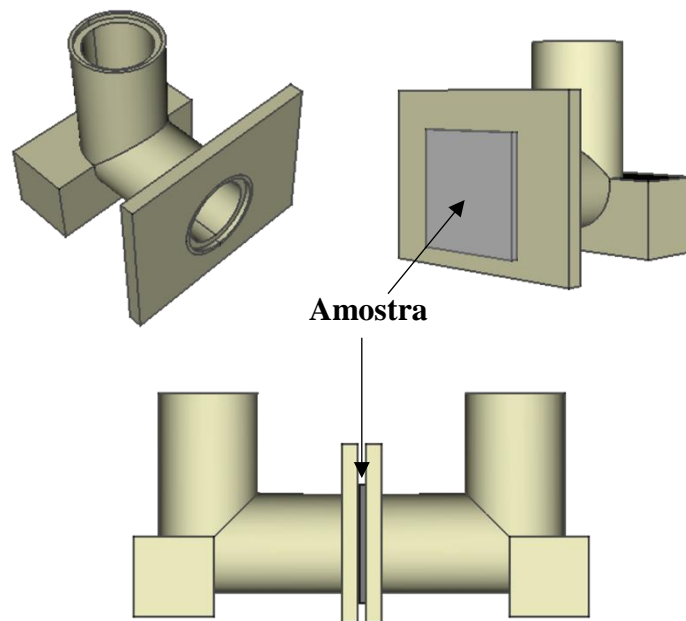
Fonte: elaborada pelo autor

**Figura 11.** Representação de uma amostra e célula para os ensaios de EIS

#### *4.1.1.5 Preparo da amostra para o ensaio de perda de massa*

Para os ensaios de perda de massa, as amostras foram cortadas em quadrados com lateral de 3 cm. A área real de análise para o ensaio é determinada pela célula craca (barnacle) e garantido a partir dos anéis de vedação (*o'rings*). Estes *o'rings* possuem um diâmetro de abertura de 2 cm, sendo assim cada face da amostra possui uma área de análise igual a 3,14 cm<sup>2</sup>.

Estas células foram projetadas e então impressas em impressora 3D, representadas na Figura 12. O polímero utilizado para impressão foi o Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Este polímero foi escolhido devido as suas ótimas propriedades mecânicas e por ser quimicamente inerte.<sup>69</sup>

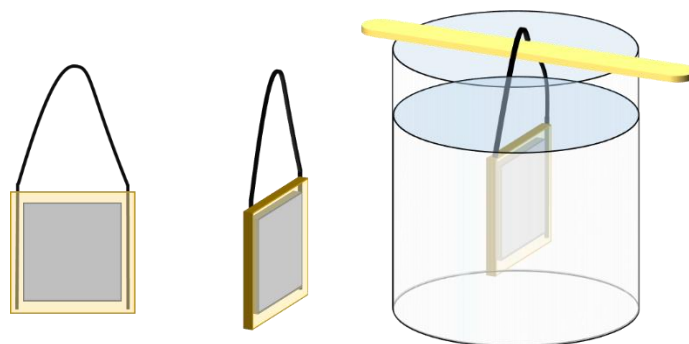


Fonte: elaborada pelo autor.

**Figura 12.** Representação de uma célula craca projetada para impressão 3D.

#### 4.1.1.6 Preparo das amostras para o ensaio de evolução de pH vs tempo

As amostras foram cortadas em quadrados com lateral de 2 cm e suas laterais isoladas com resina epóxi de cura lenta para o ensaio de evolução de pH vs tempo. Ainda, um fio de nylon foi fixado na lateral das amostras para que estas fossem colocadas de forma vertical na solução, com o auxílio de um palito de madeira. A forma como a amostra foi organizada para a análise é representada na Figura 13.



Fonte: elaborada pelo autor

**Figura 13.** Representação da amostra e célula utilizadas para análise do pH em relação ao tempo de exposição.

#### 4.1.1.7 Amostras de seção transversal

Para o preparo das amostras de seção transversal, estas foram inicialmente cortadas em retângulos de 1 x 0,5 cm. Então, estas foram novamente cortadas, a sua metade em 1 x 0,25 cm e estas coladas, formando um “sanduíche”, com uma resina epóxi. As suas arestas foram lixadas para garantir que não houvessem rebarbas. O “sanduíche” obtido foi então colado com termocola em um porta amostras de um *disc grinder* (Gatan) de forma a ficar na posição vertical. Com o auxílio do *disc grinder*, as amostras foram lixadas com lixa de SiC em granulometrias sucessivas de #800, #1200, #2400 e #4000, seguido de um polimento com pasta de diamante de 1 micrometro. É importante ressaltar que, tanto no lixamento, quanto no polimento, o sentido dos mesmos é definido em um ângulo de 45° a partir da região de fronteira entre as duas chapas, sendo movido 90° entre cada lixa.

#### 4.1.1.8 Preparo das amostras para SVET

As amostras de zinco (SHG) foram cortadas em paralelepípedos de 1 x 1 x 0,5 cm para a análise por SVET. Estas amostras então foram embutidas em resina epóxi e, após tempo de cura, foram lixadas com lixa de SiC sucessivamente nas granulometrias de #800, #1200, #2400 e #4000, utilizando sabão neutro como lubrificante. Posteriormente, estas ainda foram submetidas a um polimento com pasta de diamante de 1 micrometro.

Com o auxílio de lupa e microscópio, foram colocadas fitas adesivas Scotch da 3M com espessura de 66 µm, sobre a amostra para a demarcação da área a ser analisada. Estas fitas e o acabamento das bordas da janela de fita foram devidamente finalizadas com utilizando resina epóxi de cura lenta, garantindo que somente a janela de análise do procedimento teria contato com a solução. A célula de análise é do tipo craca (barnacle) com diâmetro de aproximadamente 18 mm fixada na superfície das amostras, com área já delimitada. A boa adesão da célula craca durante os testes foi adquirida usando uma célula flexível de polipropileno e uma cola epóxi de cura rápida. Esta célula já foi representada anteriormente no presente trabalho, na Figura 7.

## 4.2 Soluções utilizadas

As soluções de cloreto de sódio foram preparadas através da dissolução do sal NaCl PA (Sigma Aldrich) em água deionizada, para a obtenção de concentrações de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



O HA utilizado no presente trabalho foi adquirido junto a Sigma Aldrich, na forma de um sal de sódio de ácido húmico. Este HA possui massas moleculares no intervalo de 2.000 a 500.000 g mol<sup>-1</sup>. Para o preparo da solução de HA, o sal foi macerado com auxílio de um almofariz e então, foi dissolvido na solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> até a obtenção de uma concentração de HA de 2,0 g L<sup>-1</sup>. Esta solução de HA teve seu pH ajustado próximo a 7 com NaOH para a total solubilização do ácido húmico.

No processo de limpeza das chapas galvanizadas no ensaio de perda de massa é utilizada uma solução de trióxido de cromo (CrO<sub>3</sub>). Esta solução foi preparada com CrO<sub>3</sub> PA obtido junto a Sigma Aldrich. A concentração dessa solução foi de 200 g L<sup>-1</sup> sendo preparada com água deionizada.

### **4.3 Eletrodos utilizados**

O eletrodo de referência utilizado no presente trabalho foi preparado em laboratório. Para isso, foi utilizado um fio de prata com diâmetro de 1,0 mm e grau de pureza de 99,99% em peso. Esta prata inicialmente foi limpa eletroquimicamente com o auxílio de voltametria cíclica, contando com 3 ciclos sendo o potencial de partida igual a -744 mV (SCE) e o potencial máximo de +550 mV (SCE). Após a limpeza a prata foi clorada por polarização, partindo de um potencial de -744 mV (SCE) encerrando novamente em um potencial de +550 mV (SCE), sendo este o último potencial aplicado a esta prata. Após o procedimento, o eletrodo teve o seu potencial comparado a um eletrodo comercial de calomelano, para a confirmação do potencial desejado. Obtendo assim um eletrodo de segunda classe de Ag/AgCl, tendo potencial de +282 mV em relação ao SHE em uma solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, solução a qual este é armazenado. Entretanto para maior compreensão, os potenciais utilizados no presente trabalho serão expressos em referência ao eletrodo de hidrogênio padrão (SHE).

O contra eletrodo também foi preparado em laboratório, sendo feito de um fio de platina com diâmetro de 1,0 mm soldado com solda ponto a um outro fio de platina com um diâmetro menor, formando uma grade.

### **4.4 Métodos de Análise**

#### **4.4.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)**

Os ensaios de OCP foram realizados em um potenciostato modelo *AUTOLAB PGSTAT-30* da empresa *Metrohm*. Para isso foi utilizada uma célula convencional de dois

eletrodos, sendo um o eletrodo de referência de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ag/AgCl}$  e outro o eletrodo de trabalho (as amostras de aço revestido *Extragal*<sup>®</sup>-GI e *Magnelis*<sup>®</sup>). Os ensaios foram realizados a temperatura de  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  e em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaCl com e sem a adição do HA  $2 \text{ g L}^{-1}$ .

#### 4.4.2 Voltametria Cíclica (CV)

Os ensaios de CV foram realizados com um potenciostato modelo *AUTOLAB PGSTAT-100* da empresa *Metrohm*. Foi empregada uma célula de três eletrodos, sendo um o eletrodo de referência de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ag/AgCl}$ , um contra eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho (amostras de *Extragal*<sup>®</sup>-GI e *ZnAl3.5Mg3*). Os ensaios foram conduzidos a temperatura de  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo submetidos a soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaCl com e sem a adição de HA  $2 \text{ g L}^{-1}$ . Os ensaios foram efetuados com velocidade de varredura de 20 e  $1 \text{ mV s}^{-1}$  com range de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  determinando o *cutoff* pela sua área.

As amostras de zinco (SHG) foram submetidas somente a soluções de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , entretanto foram analisadas com posicionamento horizontal, sendo este com e sem agitação e vertical, sem agitação. Assim como nos ensaios realizados nas chapas galvanizadas, a velocidade de varredura utilizada foi de 20 e  $1 \text{ mV s}^{-1}$  com range de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  determinando o *cutoff* pela sua área.

#### 4.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os ensaios de EIS foram realizados em um potenciostato modelo *AUTOLAB PGSTAT-302N* com módulo *FRA2* da empresa *Metrohm*. A amplitude de frequência de  $5 \times 10^{-3}$  a  $10^5 \text{ Hz}$  foi utilizada, com 9 pontos de frequência por década, utilizando o valor do potencial de circuito aberto (OCP). Para a realização dos ensaios de EIS, foi utilizado um sistema de 3 eletrodos onde o eletrodo de trabalho utilizado compreendeu nas amostras de *Extragal*<sup>®</sup>-GI e *ZnAl3.5Mg3*, o eletrodo de referência de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ag/AgCl}$  e o contra eletrodo de platina. Os ensaios foram conduzidos a temperatura de  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  e realizados em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaCl com e sem a adição do HA  $2 \text{ g L}^{-1}$ .

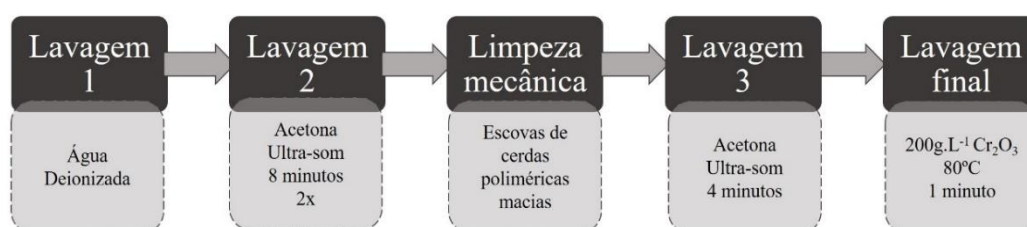
Para as simulações e os circuitos elétricos propostos foi utilizado o software *Nova2.1.4* da *Metrohm*.

#### 4.4.4 Perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados em células do tipo craca. A área de exposição foi obtida pelo diâmetro dos tubos da célula, sendo a área total de exposição

duas vezes maior, pelo fato de ser realizado nas duas faces da amostra. A área total de exposição possui um valor igual a 6,28 cm<sup>2</sup>, sendo este assegurado pela presença dos anéis de vedação nos bocais da célula.

As amostras foram submetidas a soluções salinas 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl com e sem a adição do HA 2 g L<sup>-1</sup>. O tempo de análise compreendeu entre 48 e 340 h e o volume da solução foi igual a 25 mL. Os produtos de corrosão gerados durante o ensaio foram removidos da superfície das amostras seguindo a norma ASTM G1-03, cujo passo a passo é representado na Figura 14.<sup>70</sup>



**Figura 14.** Fluxograma do processo de limpeza dos produtos de corrosão obtidos segundo a norma ASTM G1-03.

Para o cálculo de perda de massa por área foi utilizada a seguinte equação:

$$Pm = \frac{(m_i - m_f)}{A} \quad (\text{Eq.7})$$

sendo Pm a perda de massa (mg cm<sup>-2</sup>), m<sub>i</sub> a massa inicial (mg), m<sub>f</sub> a massa final (mg) e A a área superficial total exposta (cm<sup>2</sup>).

Visando uma melhor compreensão da velocidade de corrosão dos revestimentos, a perda de massa pode ser convertida em perda de espessura em um ano, ou seja, a taxa de corrosão do revestimento seguindo a norma ASTM-G1-03 e ASTM-G31-12<sup>a</sup>, podendo ser expressa seguindo a equação<sup>70,71</sup>

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(Pm \cdot K)}{\rho \cdot A \cdot t} \quad (\text{Eq.8})$$

sendo a taxa de corrosão expressa em  $\text{mm y}^{-1}$  (mm por ano);  $P_m$  a perda de massa do metal expresso em grama (g);  $K$  uma constante dependente da unidade de interesse para expressar a taxa de corrosão (neste caso assumindo um valor de  $8,76 \cdot 10^4$ );  $\rho$  a densidade do material corroído expressa em  $\text{g cm}^{-3}$ ;  $A$  área total exposta em  $\text{cm}^2$  e  $t$  o tempo de exposição em h.

Outra informação possível de se obter com os ensaios de perda de massa é a eficiência de inibição na presença do ácido húmico, seguindo a equação:

$$e_i = \frac{(Pm_{NaCl} - Pm_{HA})}{Pm_{NaCl}} \cdot 100 \quad (\text{Eq.9})$$

sendo  $e_i$  a eficiência de inibição em função do tempo, expresso em percentuais (%),  $Pm_{NaCl}$  a perda de massa em solução de cloreto puro ( $\text{mg cm}^{-2}$ ) e  $Pm_{HA}$  a perda de massa em solução de cloreto com HA ( $\text{mg cm}^{-2}$ ).

#### 4.4.5 Evolução de pH ao longo do tempo

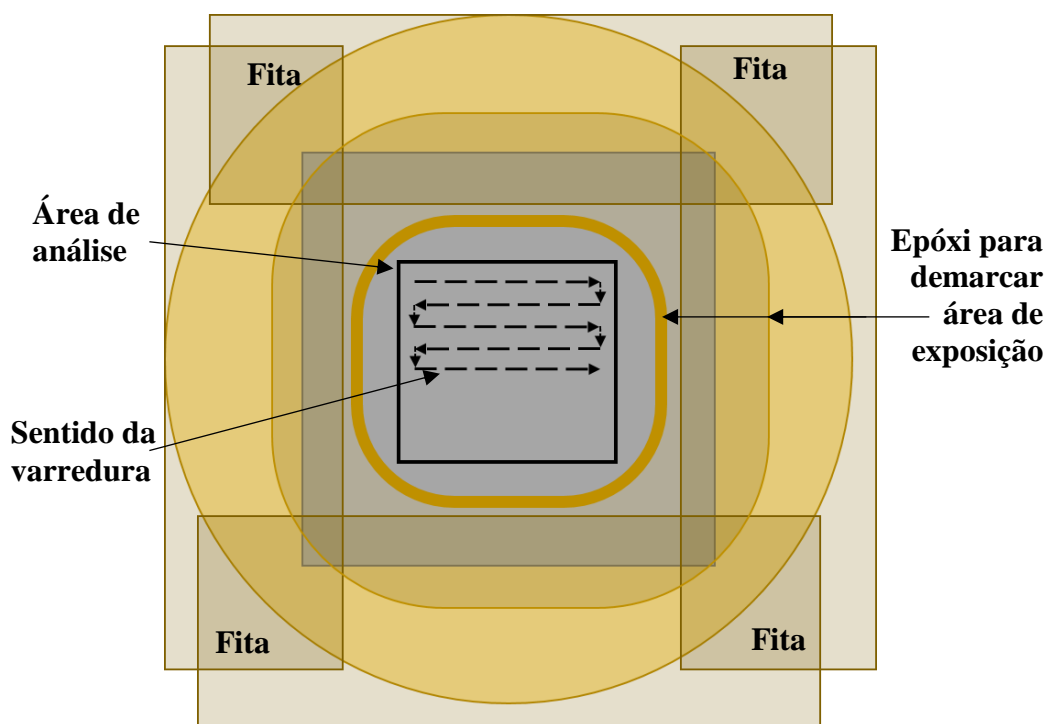
A mudança de pH ao longo do tempo nas soluções contendo ou não o ácido húmico com as chapas de *Extragal*<sup>®</sup>-GI e *ZnAl3.5Mg3*, foi acompanhada utilizando um medidor de pH digital de bancada modelo *W3B* da empresa *Bel Enginerering*. Os ensaios foram realizados mantendo um padrão de uma razão entre área exposta e volume da solução de aproximadamente  $4 \text{ mL cm}^{-2}$ . As amostras tiveram um padrão de exposição na vertical, assim não tendo acúmulo de produtos de corrosão sobre o material.

#### 4.4.6 SVET

Para o desenvolvimento deste estudo foi utilizado um SVET da *Applicable Electronics (USA)* controlado por um software *ASET (Science Wares)*. Para as varreduras foram utilizados microeletrodos de Pt/Ir da *Micro Probes Inc* com uma ponta esférica de  $10\mu\text{m}$  de diâmetro. Para aumentar a sensibilidade, novos  $\mu$ -eletrodos de Pt/Ir foram platinizados em solução  $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Pb} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O processo de platinização do eletrodo consiste na aplicação de 20 pulsos intermitentes em cada corrente seguindo a ordem de  $-0,20$ ;  $-0,60$  e  $-1,2 \mu\text{A}$ .

Os ensaios foram realizados em diferentes alturas do eletrodo vibratório, tendo sido elas, 30, 50, 100, 150 e 200  $\mu\text{m}$ . As soluções utilizadas foram 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  em NaCl com e sem a adição de 2 g  $\text{L}^{-1}$  de HA. Os ensaios foram realizados em amostras de zinco (SHG) para compreender o desenvolvimento da corrosão localizada até uniforme deste material, bem como quando exposto a HA.

Os mapas de densidade de corrente do SVET foram obtidos em condições de OCP em grids de 20 x 20 pontos de medidas. As janelas de medida possuíam na média 500 x 300  $\mu\text{m}$ . As medidas foram realizadas ao longo de 24 h. A Figura 15 é uma representação de uma amostra, indicando as fitas adesivas, as regiões protegidas com epóxi de cura lenta, as áreas de exposição e de análise bem como o sentido de movimentação do eletrodo vibratório.



Fonte: elaborada pelo autor.

**Figura 15.** Representação do topo de uma amostra de SVET.

#### 4.4.8 Microscopia

Para a realização de análises superficiais durante e depois do preparo das amostras através de microscopia óptica (MO) foi utilizado um microscópio óptico *Olympus BX51/DP20* do ELETROCORR.

Foram utilizados dois diferentes microscópios eletrônicos de varredura (MEV EDS) do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS no presente trabalho.

Para a obtenção de fotos diversas como análise de topo foi utilizado o microscópio eletrônico *JEOL JSM 6060*. Para a análise de secção transversal, o microscópio utilizado foi o *MEV Zeiss EVO MA10*, equipado com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), que permitiu confirmar a composição dos revestimentos, utilizando uma tensão de trabalho de 20 keV.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

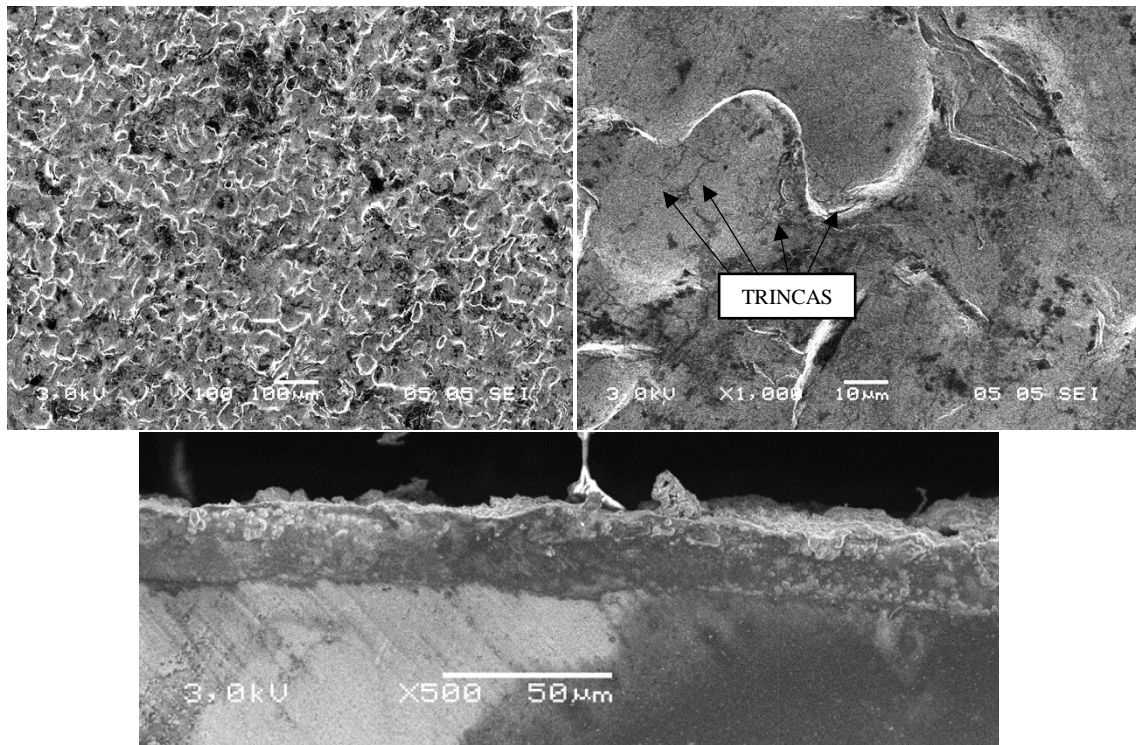
### 5.1 Revestimentos galvanizados e a influência do HA na corrosão

Neste capítulo será abordado o comportamento corrosivo dos revestimentos galvanizados *Extragal*<sup>®</sup>-GI e *ZnAl3.5Mg3* em soluções salinas, com e sem a presença do HA.

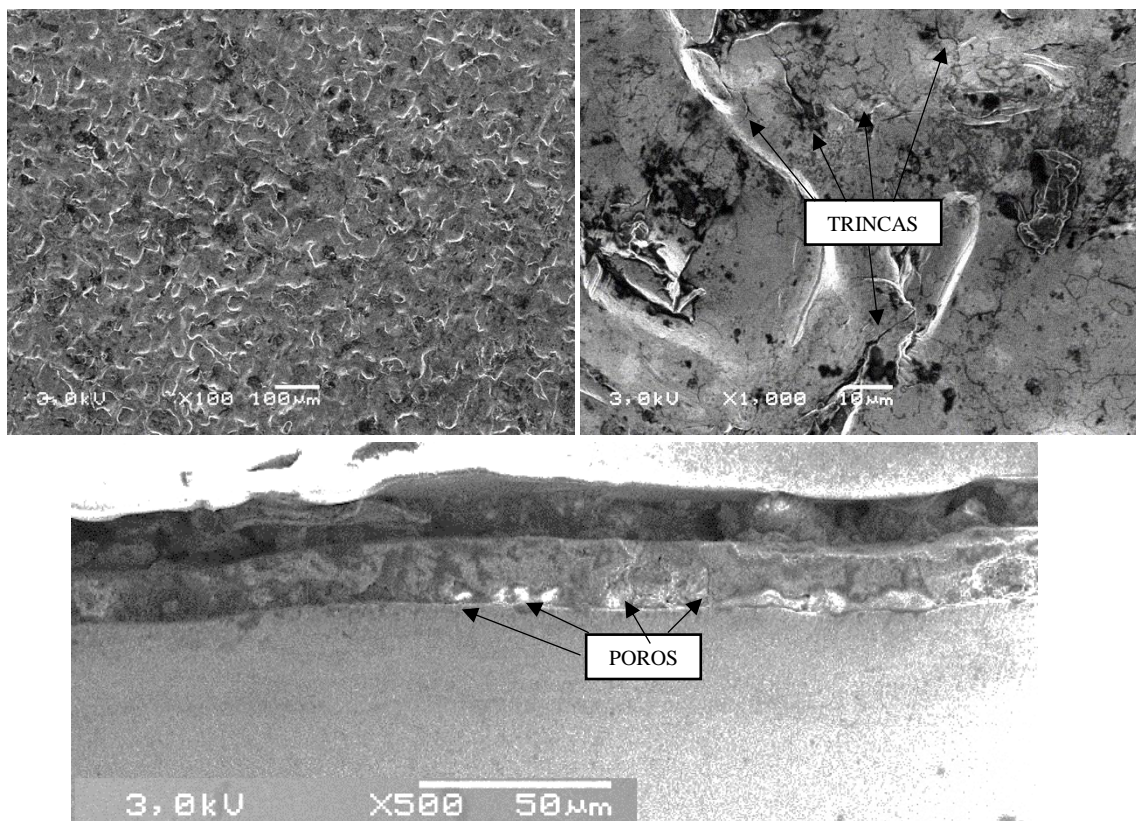
#### 5.1.1 Análise dos revestimentos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os revestimentos estudados tiveram suas superfícies (vista de topo) e secções transversais analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figura 16a-c são referentes ao revestimento *Extragal*<sup>®</sup>-GI. Na sequência de microscopias, nas Figura 16a e b é possível observar uma certa irregularidade no revestimento, provavelmente ocasionada pelo escorrimento do metal fundido. Ainda, observando a superfície deste revestimento, na Figura 16b é possível observar a presença de possíveis trincas no revestimento. Entretanto, a presença destas não foram observadas na secção do revestimento, Figura 16c. Na Figura 17 são vistas microscopias de topo (a e b) e da secção, (c) referentes ao *ZnAl3.5Mg3*. Como visto nas microscopias do GI, é possível observar irregularidades no revestimento e a presença de trincas, mas em maior quantidade. São visíveis poros, tanto na vista de topo quanto nas imagens da secção do revestimento.





**Figura 16.** Microscopias do GI (MEV, elétrons secundários, 3 keV): a) Vista de topo; c) Secção transversal.



**Figura 17.** Microscopias do  $ZnAl_{3.5}Mg_3$ : a, b) Vista de topo; c) Secção transversal (elétrons secundários, 3 keV)

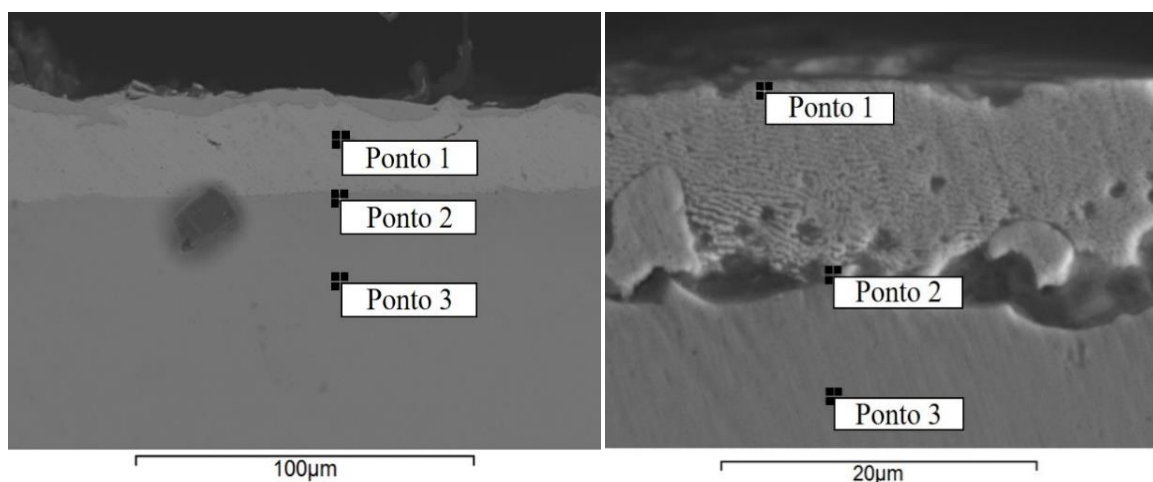


Com as imagens da secção foi possível determinar a espessura destes revestimentos, utilizando o software ImageJ®. Os valores obtidos de espessuras dos revestimentos estão apresentados na Tabela 2 e as espessuras das amostras.

**Tabela 2.** Espessuras das chapas galvanizadas e de seus revestimentos

<b>Amostra</b>	<b>Espessura média da chapa (mm)</b>	<b>Espessura média do revestimento (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<i>Extragal</i> ®-GI	0,97	31
<i>ZnAl3.5Mg3</i>	0,44	15

As amostras da secção também foram submetidas a uma análise da composição química destes revestimentos por MEV-EDS. A Figura 18 apresenta a secção dos revestimentos e os pontos, nos quais foram realizadas as microanálises por EDS. As composições respectivas em cada ponto estão apresentadas na Tabela 3.

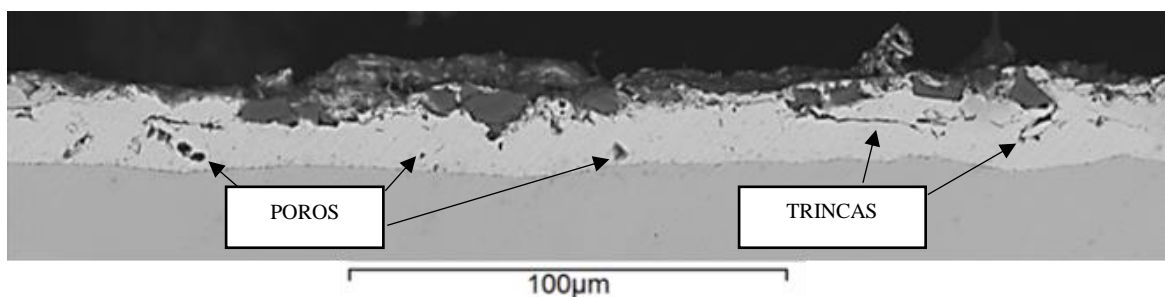


**Figura 18.** Secção transversal (MEV) dos revestimentos com pontos de análise de EDS: a) GI, elétrons retroespalhados a 20 keV; b) *ZnAl3.5Mg3* em elétrons secundários.

**Tabela 3.** Análise de EDS das amostras da secção dos revestimentos

Amostra	Ponto de análise	Composição (% mássica)			
		Zn	Fe	Al	Mg
<i>Extragal</i> <sup>®</sup> -GI	1	98,4	1,6	-	-
	2	96,8	3,2	-	-
	3	0	100	-	-
<i>ZnAl3.5Mg3</i>	1	87,3	1,4	6,7	4,6
	2	84,9	2,8	10,0	2,3
	3	2,3	97,7	0	0

No *Extragal*<sup>®</sup>-GI são observadas próximo ao topo do revestimento maiores concentrações de zinco e, na direção do substrato, um aumento das concentrações de ferro. Isto está de acordo com o esperado do processo de difusão que ocorre na imersão do aço no zinco fundido. Nas imagens é possível observar pequenos poros ao longo do revestimento, que em energias menores do feixe de elétrons, não haviam sido observadas, estando elas destacadas na Figura 19.

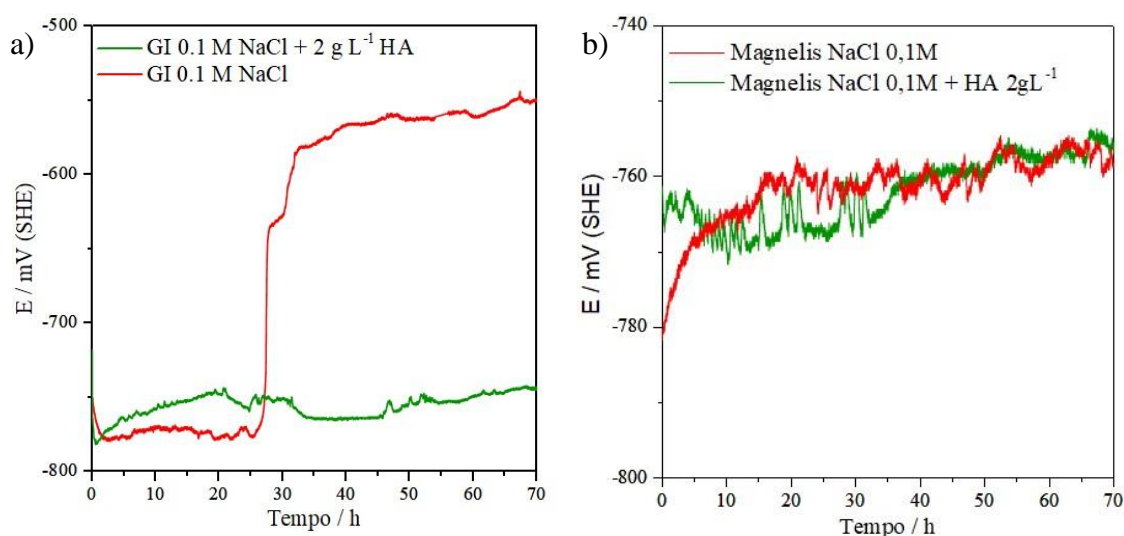


**Figura 19.** Secção transversal do GI, MEV, elétrons retroespalhados a 20 keV.

O *ZnAl3.5Mg3* apresenta o mesmo comportamento que o observado no GI, quando avaliado somente os percentuais de zinco e ferro, entretanto neste revestimento temos a presença de percentuais de alumínio e de magnésio. Quanto mais próximo do topo maiores são os percentuais de magnésio, decrescendo quando próximos ao substrato. Em ambos os revestimentos são observadas a presença de trincas e poros sendo elas ocasionadas de forma aleatória e sem motivos específicos.

### 5.1.2 Análise do potencial de circuito aberto (*open circuit potential*-OCP)

Para observar a corrosão das chapas galvanizadas em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  foram medidos transientes de OCP nas mesmas. Este OCP foi comparado com o medido no mesmo meio com a adição do  $2 \text{ g L}^{-1} \text{ HA}$ . A Figura 20 mostra os transientes de OCP para o *Extragal*<sup>®</sup>-GI e o *ZnAl3.5Mg3*, respectivamente.



**Figura 20.** Transientes de OCP em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ , meio aeróbico, com e sem a adição de  $2 \text{ g L}^{-1} \text{ HA}$  dos revestimentos: a) *Extragal*<sup>®</sup>-GI e b) *ZnAl3.5Mg3*

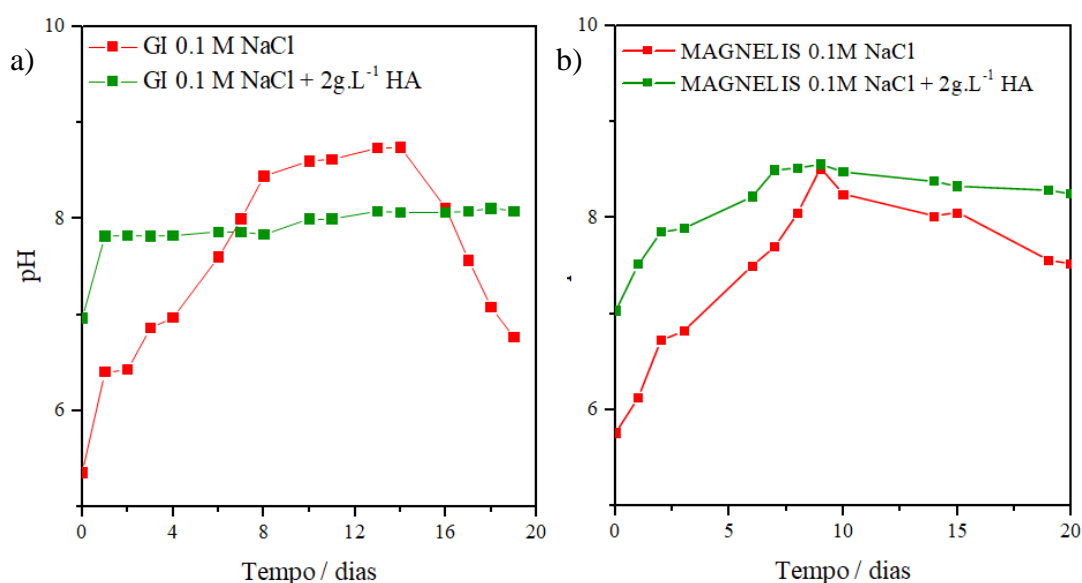
Materiais galvanizados com zinco puro comumente assumem valores de potencial próximos a  $-760 \text{ mV (SHE)}$ . Este valor é próximo ao do equilíbrio  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , o que é esperado pelo fato de majoritariamente a camada mais externa deste tipo de revestimento ser composta de zinco QUASE puro ( $\text{Zn-}\eta$ ). Outro fator que corrobora para assumirem este potencial é o fato do Zn ser menos nobre que o Fe para o GI, assim como os três metais (Zn, Al e Mg) presentes no segundo revestimento serem menos nobres que o Fe. Logo, atua como metal de sacrifício, impedindo que o Fe seja consumido. Este comportamento é observado nos dois revestimentos nas primeiras h, com ou sem a presença do HA. Entretanto, após aproximadamente 25 h (Figura 20a) de exposição do revestimento na solução salina, o potencial se eleva. Após 40 horas, o OCP do GI chega a  $-550 \text{ mV}$ , próximo ao potencial de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ . Possivelmente o OCP, neste caso ainda assume um valor intermediário, mas próximo ao  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} / \text{mV} = 440 + 29,5 \log([\text{Fe}^{2+}])$ .

Este comportamento não foi observado nas amostras de GI expostas na presença de HA, nem nas amostras de  $ZnAl3.5Mg3$ , com e sem a presença de HA. Portanto, nestes casos não houve a perfuração do substrato.

### 5.1.3 Análise do pH

Para determinar o tipo de corrosão das chapas galvanizadas é importante saber a variação do pH do eletrólito com o decorrer do tempo: Sabe-se que em pH ácido o Zn possui corrosão uniforme, em básico uma corrosão localizada e em neutro, uma corrosão mista, inicialmente localizada, assumindo depois um caráter uniforme.

As amostras foram expostas a soluções salinas de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl com e sem a presença de  $2 \text{ g L}^{-1}$  HA, sendo o pH medido ao longo de 20 dias. Como normalmente a modificação do pH é mais localizada (próxima à superfície), as soluções eram agitadas anteriormente a medida para fim de homogeneizar o pH das mesmas. As curvas deste desenvolvimento estão apresentadas na Figura 21, sendo a primeira referente ao *Extragal*<sup>®</sup>-GI e a segunda ao  $ZnAl3.5Mg3$ .



**Figura 21.** Variação de pH em relação ao tempo, de soluções salinas com e sem a presença de HA em que os revestimentos (a) *GI* e (b)  $ZnAl3.5Mg3$  foram expostos.

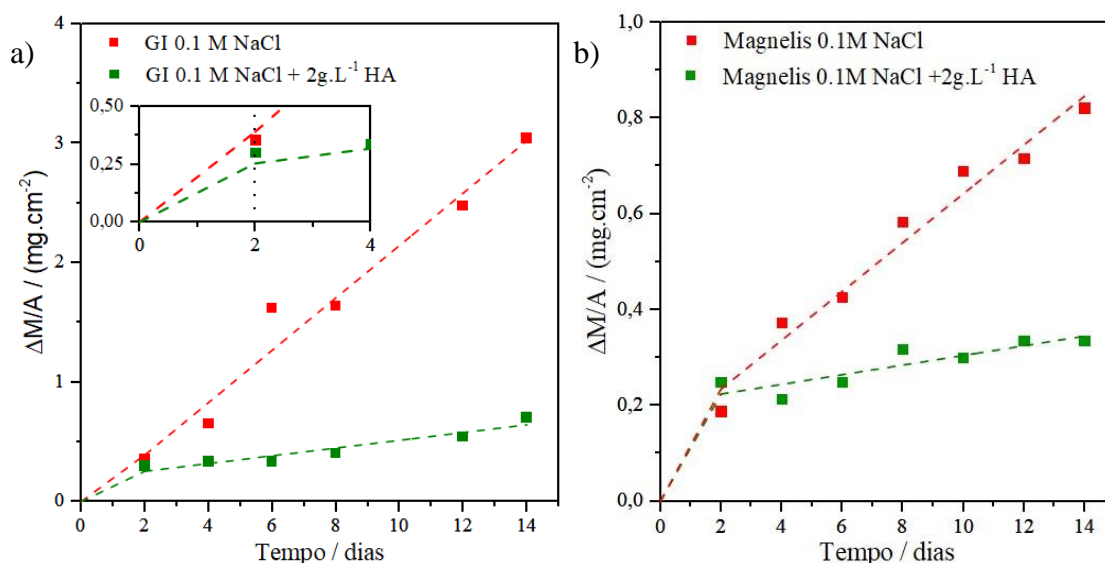
Na curva vermelha da Figura 21a, é referente ao *GI* sem a presença de HA, observa-se o eletrólito levemente ácido nos primeiros dias. Entretanto já apresentando uma tendência de alcalinização do primeiro para o segundo dia onde chegamos a ver uma alteração dos valores de pH de aproximadamente 5,5 para 6,5 e, atingindo a valores acima de 8 após o oitavo dia. Após 14 dias foi observada uma nova tendência a acidificação do eletrólito chegando novamente a valores próximos a neutralidade (6,7) depois de transcorridos os 20 dias. Esse tipo de comportamento faz com que consideramos que a tendência morfológica da corrosão do *GI* sem o HA é inicialmente uniforme, tendo migrado para uma possível morfologia localizada seguida de mista. A queda do pH a partir do 14º dia pode ser atribuída à perfuração da camada de revestimento expondo o substrato de Fe, está confirmada a por meio de microscopia óptica. Na presença de HA, curva verde, o comportamento observado foi distinto, pois atingiu já no segundo dia um pH levemente alcalino (8). O pH se manteve estável ao longo de todos os 19 dias posteriores. Conseqüentemente a corrosão possui uma tendência a ter uma morfologia entre mista e localizada ao longo de toda a análise.

Na Figura 21b são apresentados os eletrólitos ao qual o *ZnAl3.5Mg3* foi exposto ao longo dos 20 dias. Observa-se que a curva vermelha, a que não possui HA, teve um comportamento semelhante a amostra de *GI* quando submetida as mesmas condições. As diferenças entre as duas mostraram-se no tempo em que o pH se manteve acima de 8, sendo menor na solução do *ZnAl3.5Mg3*, entretanto esta apresentou uma queda menor deste valor nos últimos dias de análise. A partir deste comportamento a tendência foi de uma corrosão uniforme nos primeiros instantes e após alguns dias o desencadeamento de pontos de corrosão localizada, em função da alcalinização do eletrólito. Quando o *ZnAl3.5Mg3* exposto em eletrólito com a presença de HA ele apresentou uma alcalinização que atingiu valores de pH próximos a 8, seguido de um novo acréscimo após o sétimo dia para 8,5 sendo estes valores mantidos até o fim do ensaio. Com este comportamento a tendência da corrosão do revestimento foi de morfologia localizada.

#### **5.1.4 Perda de massa**

Para determinar a velocidade de corrosão e determinar a influência do HA na corrosão do Zn, foram realizados ensaios de perda de massa. Na Figura 22 são apresentadas as curvas com os valores médios de perda de massa específica ao longo do

tempo de exposição de até 14 dias em mg por cm<sup>2</sup> referentes às chapas revestidas com Extragal-GI e ZnAl3.5Mg3.

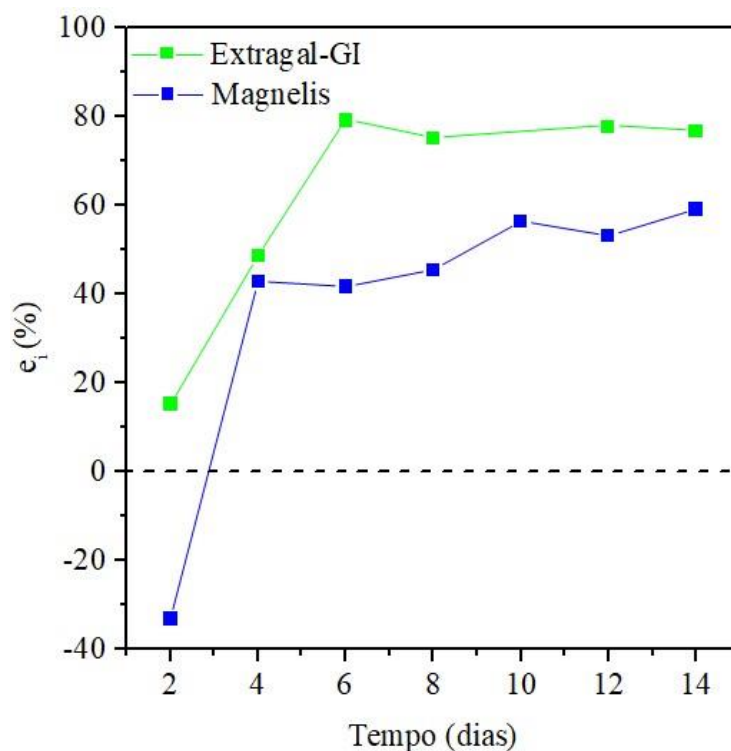


**Figura 22.** Ensaio de perda de massa com célula *craca* do: a) Extragal<sup>®</sup>-GI e do b) ZnAl3.5Mg3 (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl com e sem 2 g L<sup>-1</sup> HA, meio aeróbico).

Na Figura 22a temos a perda de massa específica das chapas de *Extragal*-GI expostas a soluções de 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl, com e sem a adição de 2 g L<sup>-1</sup> HA, sendo elas apresentadas como a curva verde e vermelha respectivamente. É facilmente observável que na presença do HA há uma redução considerável se comparado a sua ausência. Para melhor compreensão das velocidades foram traçadas duas linhas tendência, uma representando a velocidade inicial de corrosão, entre 0 e 2 dias, e uma segunda englobando valores de perda de massa entre 2 e 14 dias. Estas linhas tendências estão representadas com uma linha pontilhada. Quando analisada as curvas em Cl<sup>-</sup> puro observa-se uma taxa de perda de massa de 0,19 mg cm<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> para o intervalo entre 0 e 2 dias e 0,22 mg cm<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> para o intervalo de 2 a 14 dias. Com a adição de HA as velocidades observadas possuem valor de 0,13 e 0,03 mg cm<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, para os intervalos de 0 a 2 dias e 2 a 14 dias respectivamente. A sensibilidade para as amostras de GI foram avaliadas realizando o procedimento de limpeza de 4 chapas sem exposição aos eletrólitos de cloreto e HA, sendo observados valores de perda de massa média de 0,11 mg cm<sup>-2</sup>. Essa sensibilidade está relacionada tanto a imprecisão da balança quanto a remoção dos óxidos, do processo de fabricação, durante o procedimento de limpeza.

As curvas apresentadas na Figura 22b se referem à perda de massa do  $ZnAl3.5Mg3$ . É perceptível que os valores são mais baixos se comparados ao GI, e assim como visto anteriormente, observa-se uma velocidade inicial semelhante com e sem a presença do HA, com valores de 0,11e 0,12  $mg\ cm^{-2}\ dia^{-1}$ , respectivamente. Entretanto, num segundo intervalo de tempo, de 2 a 14 dias, observam-se menores valores de perda de massa na presença do HA, assim como valores estáveis da taxa de perda de massa de 0,01  $mg\ cm^{-2}\ dia^{-1}$ . Este fenômeno pode ser explicado por uma corrosão inicial a qual foi passivada, mantendo baixa a perda de massa. Quando avaliado em meio salino puro, é observado uma taxa de 0,05  $mg\ cm^{-2}\ dia^{-1}$  para o intervalo de 2 a 14 dias. A sensibilidade para as amostras de  $ZnAl3.5Mg3$  foi de perda de massa média igual a 0,02  $mg\ cm^{-2}$ .

Tendo em vista o comportamento inibidor do HA, é possível calcular a eficiência de inibição ( $e_i$ ) em relação ao tempo, com os dados obtidos no ensaio de perda de massa. Esses valores de  $e_i$  estão apresentados na Figura 23, sendo a curva verde representando a chapa de *Extragal-GI* e a azul a de  $ZnAl3.5Mg3$ .



**Figura 23.** Eficiência de inibição do ácido húmico ( $2\ g\ L^{-1}$ ) em chapas galvanizadas com exposição de 2 a 14 dias.

Observa-se que no GI o HA chegou a atingir valores próximos a 80% no sexto dia, mantendo valores semelhantes em tempos maiores. Enquanto isso no  $ZnAl3.5Mg3$

observa-se um início contrário, onde o HA tem um comportamento de promotor de corrosão, tendo valores de aproximadamente 40% maiores de perda de massa na análise do segundo dia. Entretanto a partir do quarto dia já apresenta comportamento levemente inibidor, seguindo este comportamento ao longo dos dias de análise. Na análise de catorze dias o HA já apresentava uma  $e_i$  de aproximadamente 60%. Possivelmente isto se deve à complexação inicial do Mg, acelerando sua dissolução ou ao leve aumento da corrosão por pites pelo HA, como verificado com o Zn puro por EIS.<sup>72</sup>

Com os valores de perda de massa obtidos, também é possível expressar a taxa de corrosão dos revestimentos em cada meio, sendo estes valores expressos na Tabela 4, logo abaixo.

**Tabela 4.** Taxas de corrosão dos revestimentos em eletrólitos com e sem HA

Revestimento	[NaCl] (mol L <sup>-1</sup> )	[HA] (g L <sup>-1</sup> )	Taxa de corrosão (mm y <sup>-1</sup> )
<i>Extragal</i> <sup>®</sup> -GI	0.1	0	0,1114
	0.1	2	0,0257
<i>ZnAl3.5Mg3</i>	0.1	0	0,0299
	0.1	2	0,0122

Observando os valores obtidos para a taxa de corrosão temos comprovada a eficiência do uso do HA como inibidor de corrosão dos revestimentos a base de Zn. Foram observadas reduções de 4,3 vezes na taxa de corrosão do GI e, uma redução de aproximadamente 2,4 vezes para o *ZnAl3.5Mg3* quando expostos em eletrólitos com HA. Analisando a eficiência de inibição dada pela Equação (Eq.18), podemos calcular tanto a eficiência de inibição da presença do HA, quanto da adição do Mg e Al no revestimento:

$$e_i = \frac{(v_0 - v_i)}{v_0} \times 100 \quad (\text{Eq.10})$$

onde  $e_i$  é eficiência de inibição,  $v_0$  é a velocidade de corrosão sem o inibidor e  $v_i$  a velocidade de corrosão com inibidor.

Com os valores da Tabela 4 e utilizando a Equação 10, podemos então determinar a eficiência de inibição do HA tanto para o *Extragal*<sup>®</sup>-GI quanto para o *ZnAl3.5Mg3*, sendo obtidos valores iguais a 76,9% e 69,2% respectivamente. Outra avaliação que pode



ser feita é quanto a adição de Mg e Al nos revestimentos de Zn, comparando o *Extragal*<sup>®</sup>-GI com o  $ZnAl3.5Mg3$ , e assim obtendo um valor de eficiência de inibição de 73,2%.

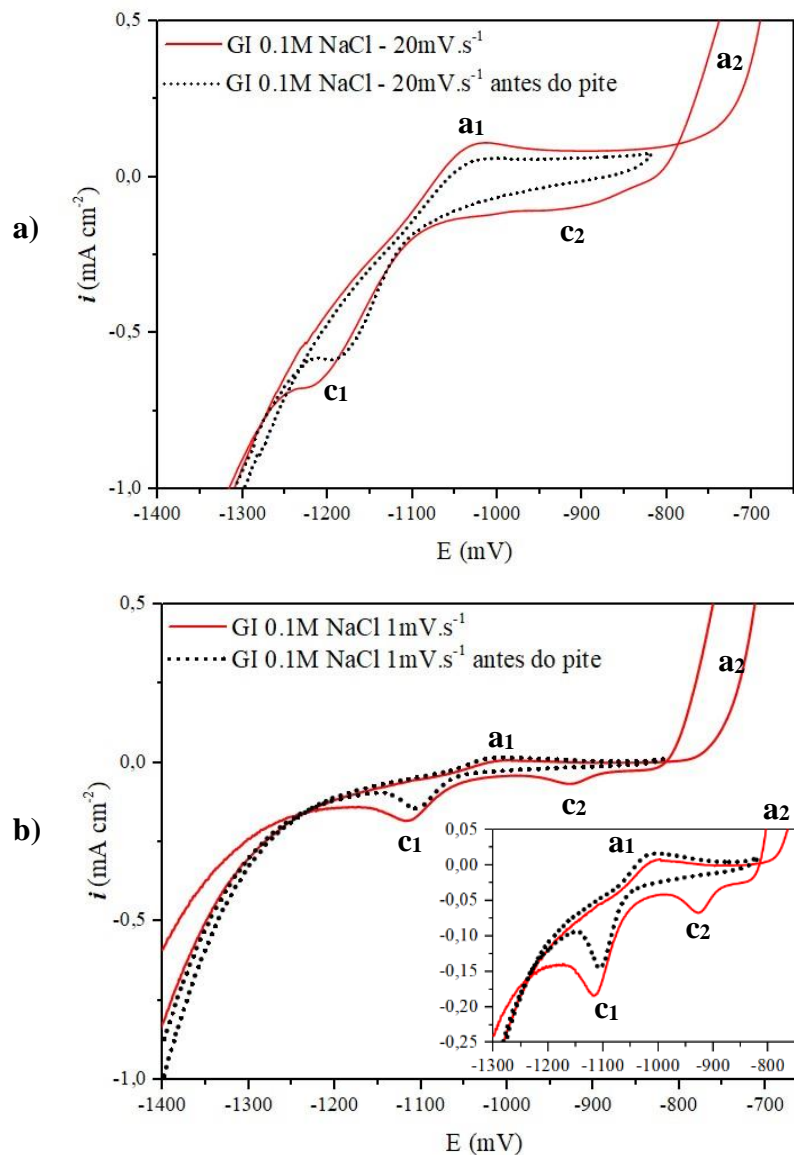
### 5.1.5 Voltametria cíclica (CV)

A finalidade do desenvolvimento de ensaios de voltametria é a elucidação do comportamento eletroquímico do Zn em eletrólito de NaCl. A partir destes ensaios é possível determinar os potenciais de pite ( $E_{pit}$ ), de passivação, bem como de picos referentes a outras reações do eletrodo. As curvas em vermelho são referentes a ensaios em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl e, as verdes, no mesmo com a adição de  $2 \text{ g L}^{-1}$  de HA. As voltametrias foram realizadas em duas velocidades,  $20$  e  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , pois se sabe que determinadas reações são extremamente rápidas, podendo somente ser observadas em velocidades maiores. Também foram realizadas varreduras, sem atingir o potencial de pite representadas pelas curvas pontilhadas, para diferenciar fenômenos que ocorrem em decorrência do pite.

#### *Extragal-GI*

A Figura 24 mostra os voltamogramas referentes ao *Extragal-GI* em eletrólitos de cloreto puro. Em varreduras com maior velocidade, Figura 24a, é possível observar um pico anódico  $a_1$  antes do início da passividade e seu respectivo pico catódico  $c_1$ . Quando ultrapassado o potencial de  $-750 \text{ mV}$ , a curva demonstra o comportamento típico de corrosão por pites: O aumento da corrente seguido de uma histerese no sentido contrário, sendo ele indicado como o pico  $a_2$ . Sendo a velocidade de varredura suficientemente alta, os picos  $c_1$  e  $c_2$  estarão presentes. Esses dois picos catódicos foram relatados anteriormente para revestimentos puros de Zn e Zn-0,2% Al a uma taxa de varredura de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .<sup>37,73</sup>

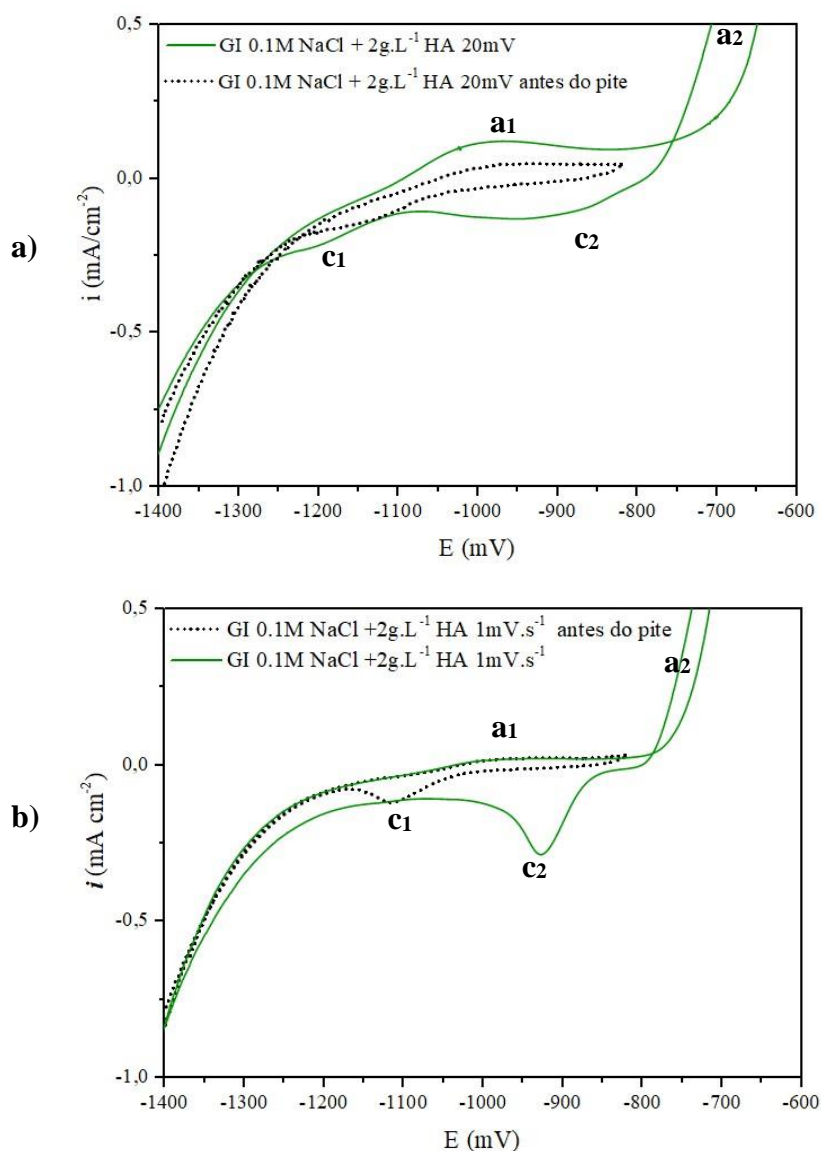
Em varreduras com menor velocidade, Figura 24b o primeiro pico anódico é menos proeminente, sendo quase imperceptível sem a aproximação do gráfico, entretanto seu pico catódico segue presente como observada na curva pontilhada. Os potenciais de pite e repassivação,  $E_{pit}$  e  $E_{rep}$  assumem valores de  $-780$  e  $-820 \text{ mV}$ , respectivamente quando avaliados em varreduras de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 24.** Voltamograma do *Extragal*-GI em soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl em temperaturas de 25 °C tendo velocidades de varredura de a) 20 mV s<sup>-1</sup> e b) 1 mV s<sup>-1</sup>

A Figura 25 apresenta as curvas de voltametria referentes ao *Extragal*-GI expostos em eletrólitos com a presença do HA. O comportamento observado é muito semelhante ao do revestimento em eletrólito sem a presença de HA. Uma diferença visível entre os dois é o fato do pico catódico  $c_1$  ficar como um ombro de  $c_2$ , sendo possível concluir isso pela presença dele quando feita a varredura até potenciais anteriores ao do pite do material.

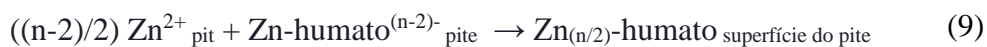
Os potenciais de pite e repassivação,  $E_{pit}$  e  $E_{rep}$  assumem valores de -770 e -790 mV, respectivamente, em varreduras de 1mV s<sup>-1</sup>.



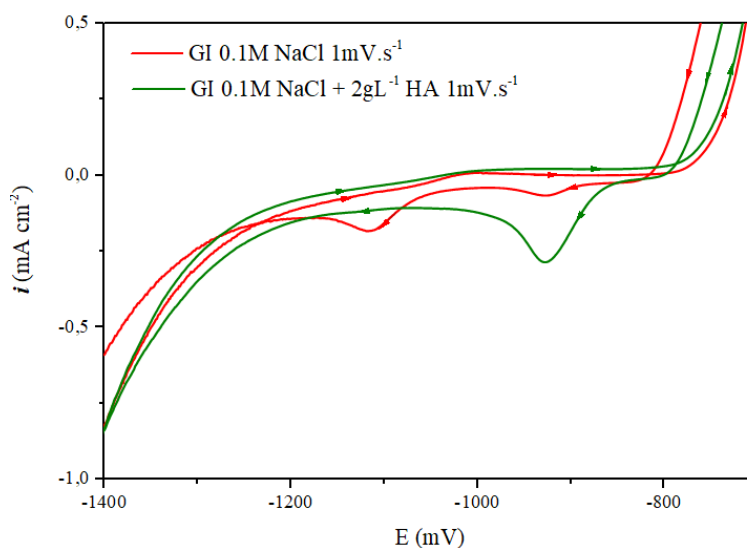
**Figura 25.** Voltamograma do *Extragal*-GI em soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl + HA 2 gL<sup>-1</sup> em temperaturas de 25 °C tendo velocidades de varredura de a) 20 mV s<sup>-1</sup> e b) 1 mV s<sup>-1</sup>

Ao comparar diretamente o comportamento do GI com e sem a presença do HA, apresentada na Figura 26, observa-se um aumento dos valores de  $E_{pit}$  e  $E_{rep}$  além de um aumento considerável da carga do pico  $c_2$  quando na presença do ácido. Esse grande aumento na carga deste pico provavelmente está vinculado a redução de um filme de humato de Zn, formado lentamente sobre a superfície, seguindo as reações:



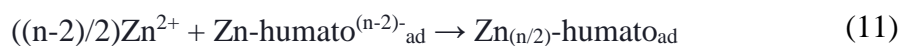


onde  $\text{HA}^{n-}_{\text{aq}}$  é o HA dissolvido com  $n$  grupos carboxílicos dissociados,  $\text{Zn-humato}^{(n-2)-}_{\text{pite}}$  o intermediário do humato de zinco formado dentro dos pites e  $\text{Zn}_{(n/2)\text{-humato}}_{\text{superfície do pite}}$  o complexo de humato de zinco formado o qual precipita sobre o pite impedindo o crescimento do mesmo.



**Figura 26.** Voltamograma do Extragal-GI em velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em eletrólitos com e sem a presença do HA.

Entretanto isto apenas tange a superfície interna no pite, se considerarmos a superfície total do Zn exposto fora o pite poderíamos dividir o processo de passivação em duas etapas sendo elas:

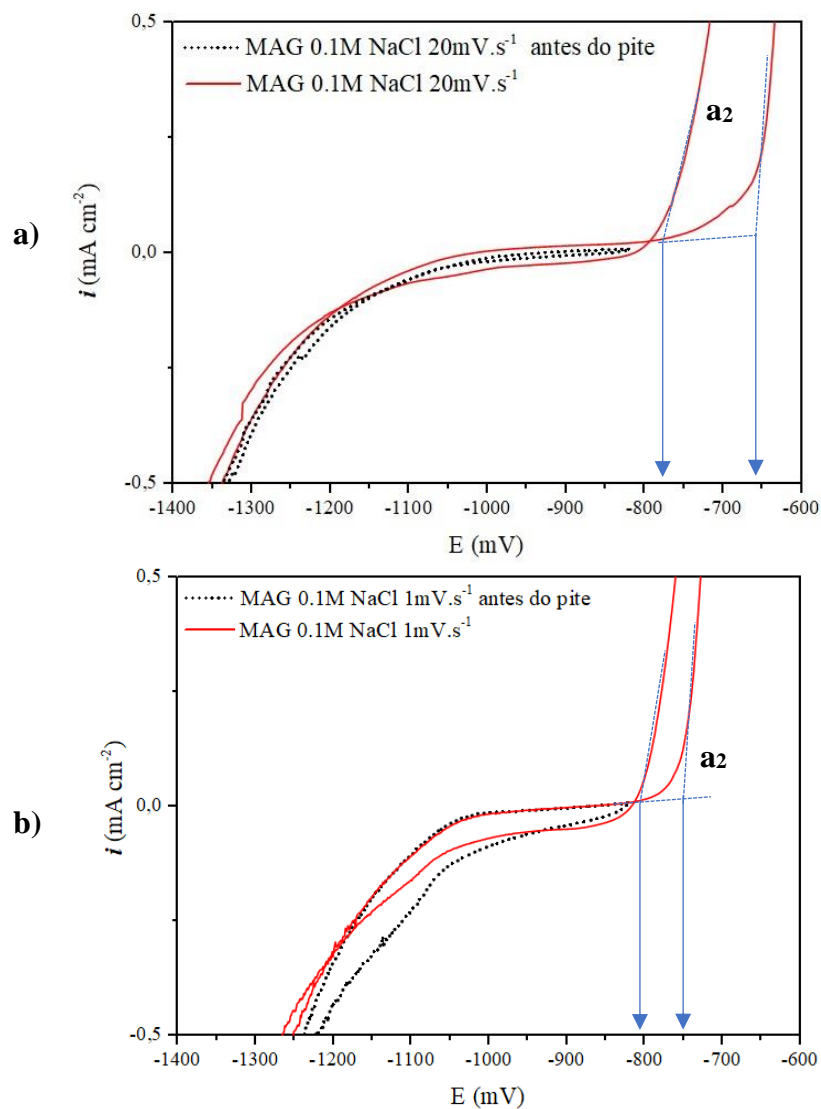


o qual a reação 10 seria referente a adsorção do HA no Zn metálico presente na superfície seguido da 11 referente a incorporação de íons de  $Zn^{2+}$  a este humato formado na etapa anterior. Estas reações 10 e 11 devem possuir uma cinética bastante lenta, por isso a demora de mais de 4 horas para a inibição do pite e o crescimento lateral da corrosão. A possibilidade da velocidade lenta da adsorção e formação dos filmes de humato de zinco podem estar relacionadas a conformação do HA na superfície para atingir a complexação com os cátions  $Zn^{2+}$ .<sup>72</sup>

Trabalhos anteriores observaram que em meio alcalino, ou na alcalinização local catódica, há a presença de picos de adsorção e oxidação do HA sobre um eletrodo de Pt. Quando novamente avaliado em pH neutro ou ácido não foi observado o efeito, assim como quando avaliado com células de eletrodo rotatório, mesmo quando em baixíssimas velocidades de rotação, não houve presença de tais picos. Sendo assim eles dependem enormemente do pH na região para que ocorra sua adsorção sobre a superfície.<sup>74</sup>

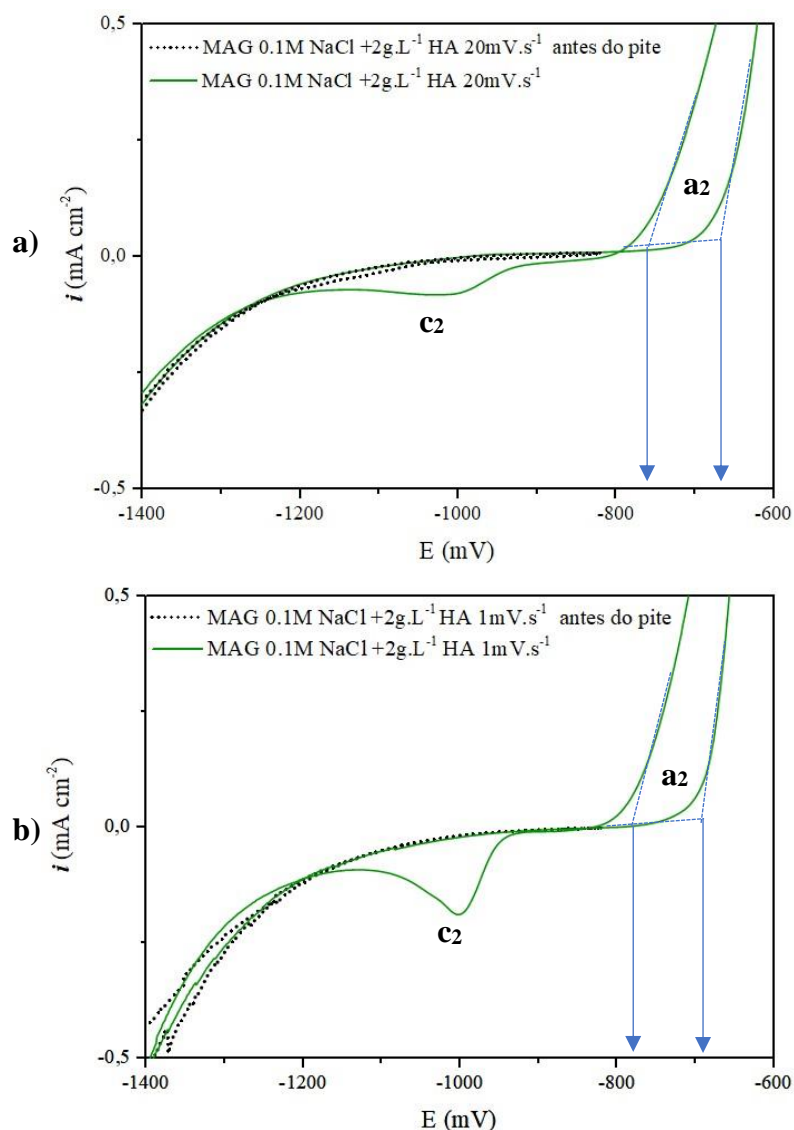
### *ZnAl3.5Mg3*

A Figura 27 apresenta os voltamogramas referentes às amostras de *ZnAl3.5Mg3* expostas em cloreto puro. Diferentemente dos voltamogramas do Extragal-GI, não há picos bem definidos, tanto em velocidades altas, quanto baixas. Uma informação de fácil visualização é o alargamento do pico anódico  $a_2$  em velocidades de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 27a) que está relacionado à nucleação de pite, com comportamento padrão seguido de uma histerese. Os potenciais de pite,  $E_{pit}$ , assumem valores de -650 e -750 mV, a 20 e a 1  $\text{mV s}^{-1}$ , respectivamente. O aumento de histerese a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  se deve muito mais ao maior tempo necessário à nucleação do pite (-750 para -650 mV) do que para sua repassivação, ocorrendo em potenciais muito próximos (-800 e -780 mV).



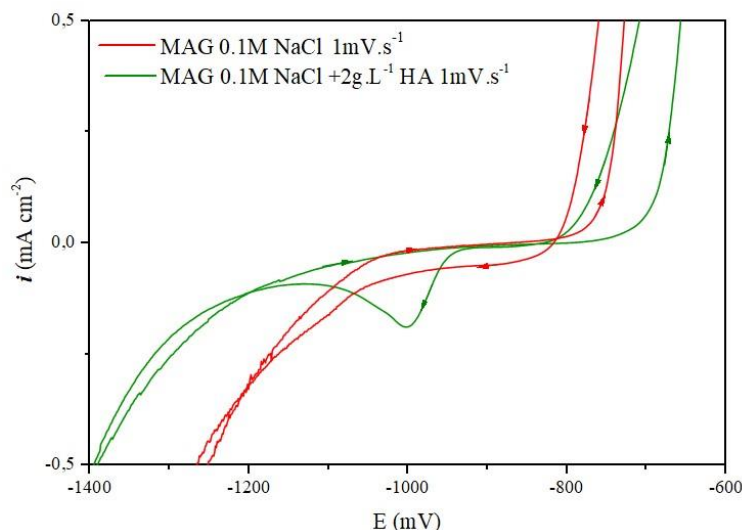
**Figura 27.** Voltamograma do  $ZnAl_{3.5}Mg_3$  em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaCl em temperaturas de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  tendo velocidades de varredura de a)  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e b)  $1 \text{ mV s}^{-1}$

A Figura 28 apresenta as curvas de voltametria referentes ao  $ZnAl_{3.5}Mg_3$  expostos em eletrólitos com a presença do HA. O comportamento observado é muito semelhante ao do revestimento em eletrólito sem a presença de HA. Uma diferença visível entre as varreduras com e sem a presença do HA é a presença do pico catódico  $c_2$ , além disto é visível um grande aumento na corrente deste pico em varreduras mais lentas. A histerese apresentou um pequeno aumento em varreduras com maior velocidade,  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , com uma maior influência no tempo de nucleação do pite. O  $E_{\text{pit}}$  assume valores de  $-660$  e  $-690 \text{ mV}$ , a  $20$  e a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  respectivamente, enquanto sua repassivação,  $E_{\text{rep}}$  ocorreu em potenciais bastante próximos ( $-770$  e  $-780 \text{ mV}$ ).



**Figura 28.** Voltamograma do  $ZnAl_{3.5}Mg_3$  em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaCl} + \text{HA } 2 \text{ gL}^{-1}$  em temperaturas de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  tendo velocidades de varredura de a)  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e b)  $1 \text{ mV s}^{-1}$

A Figura 29 apresenta a comparação das varreduras a uma velocidade de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  quando o  $ZnAl_{3.5}Mg_3$  é exposto a eletrólitos, com e sem a presença do HA. É perceptível o aumento dos potenciais de pite e de repassivação na presença do ácido húmico. Outro fato que chama a atenção, é a presença do pico catódico,  $c_2$ , na presença do HA na região em torno de  $-1000 \text{ mV}$  assim como foi observado no *Extragal*<sup>®</sup>-GI e atribuímos este a uma redução de um filme de humato de zinco.



**Figura 29.** Voltamograma do *Magnelis* em velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em eletrólitos com e sem a presença do HA.

### 5.1.6 Análise de EIS

A avaliação da influência do HA na corrosão dos revestimentos a base de zinco também foi avaliada por EIS. Com esta análise pode ser acompanhado o comportamento eletroquímico dos revestimentos ao longo do tempo, sendo avaliada a resistência de polarização, assim como o circuito equivalente. Os diagramas de Nyquist fornecem a resistência de polarização e até informações do comportamento do material com a quantidade de semicírculos presentes. Já os diagramas de Bode correlacionam a frequência com os valores de impedância e os de ângulo de fase ( $\theta$ ) e dão uma visão imediata sobre capacitâncias.

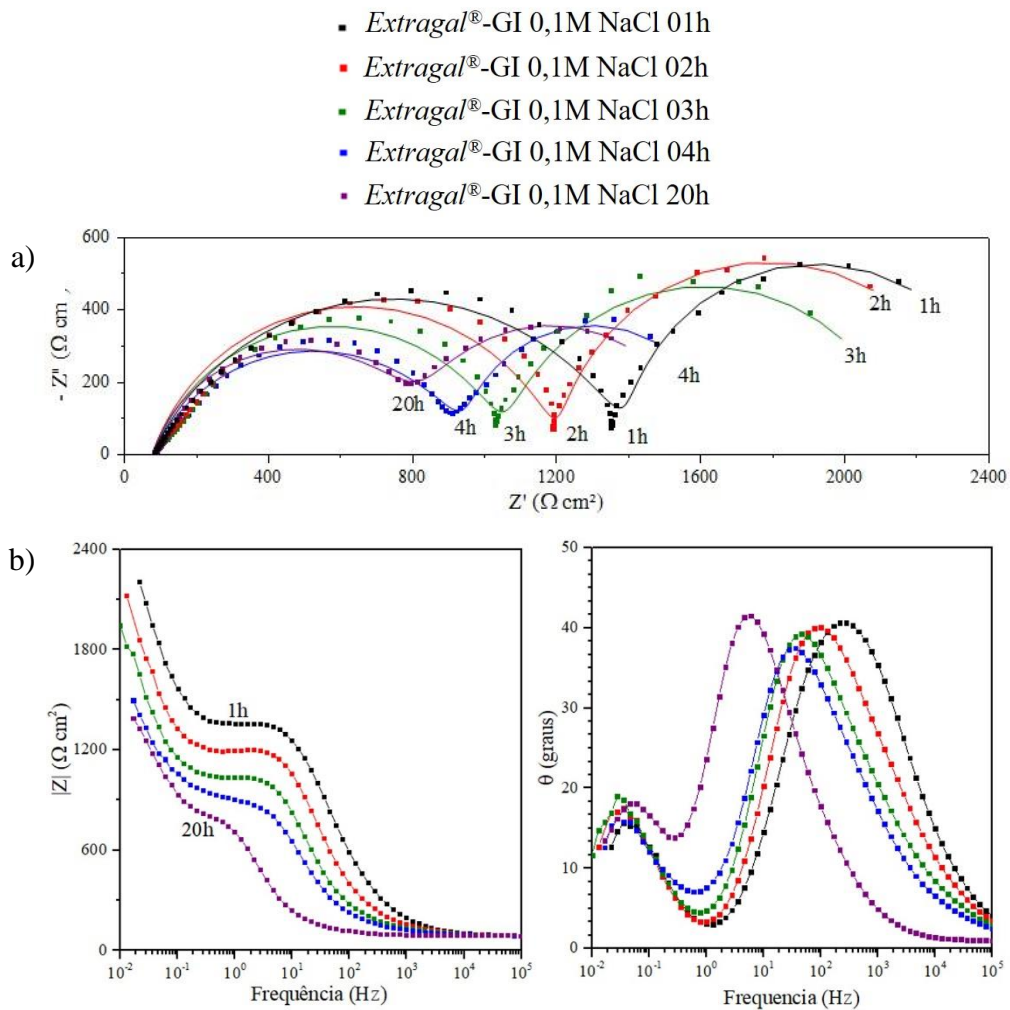
Para a comparação destes comportamentos foram realizados ensaios de EIS em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaCl, com e sem a presença de  $2 \text{ g L}^{-1}$  HA. As análises foram divididas em tempos de exposição menores que 24 h e de 24 a 456 h (19 dias) de exposição.



### *Extragal<sup>®</sup>-GI*

Na Figura 30 são apresentados os espectros de impedância para o revestimento *Extragal<sup>®</sup>-GI* exposto em eletrólitos de cloreto puro em tempos de exposição mais curtos. No diagrama de Nyquist da Figura 30a, as linhas contínuas representam a simulação (*fitting*) obtido com o circuito equivalente proposto dos postos experimentais do gráfico. É perceptível que, com o aumento do tempo de exposição, a resistência de polarização da amostra, representada pela extrapolação da curva ao eixo  $x$  do diagrama de Nyquist reduz com o tempo. Outro fato observado é o da presença de dois semicírculos capacitivos. Portanto, existem duas constantes de tempo relativas a duas camadas de filme passivo sobre o eletrodo ou a um filme passivo e uma transferência de carga perceptível. Possivelmente, um filme referente de óxido térmico da fabricação do Zn e outro a algum produto de corrosão formado na exposição. Pelo diagrama de Bode (Figura 30b) temos a confirmação destas duas constantes de tempo ao observar a presença de dois picos de ângulo de fase. Também, se observa a presença de duas inclinações divididas por um platô, confirmando a existência de duas constantes de tempo.

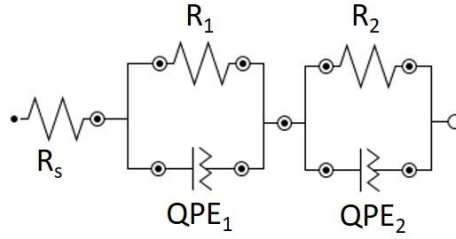
Em GI de Zn 0,2%Al de outra procedência (*Arcelor*, São Francisco do Sul) e mais intemperizado não se observou a existência de duas constantes de tempo, mas também foi verificada a diminuição das resistências com o tempo.<sup>72</sup>



**Figura 30.** Evolução dos espectros de EIS do GI em relação ao tempo em eletrólito de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode

Na Figura 31 está representada a proposta de circuito equivalente utilizada para realizar a simulação destes espectros. Nos quais:

- $R_s$  é a resistência da solução eletrolítica somada a resistência dos contatos ôhmicos;
- $R_1$  e  $QPE_1$  são referentes ao primeiro semicírculo, em maiores frequências, possivelmente referentes ao revestimento;
- $R_2$  e  $QPE_2$  são referentes ao segundo semicírculo, em menores frequências possivelmente referentes a interface revestimento/substrato;



**Figura 31.** Proposta de circuito elétrico para as amostras de GI em curtos períodos de exposição a eletrólitos com Cl<sup>-</sup> puro.

QPE é a sigla dada para um elemento de fase constante, que representa um capacitor não ideal, representando melhor a capacitância da dupla camada. Este elemento é expresso por softwares de simulação de circuitos, como o *NOVA 2.1*, em dois valores,  $Y_0$  e um expoente  $n$ . O elemento de fase constante é expresso pela equação abaixo:

$$Z_{QPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (\text{Eq.11})$$

e quando associado em paralelo com uma resistência origina em:

$$Z = \frac{R}{1 + R \cdot Y_0(j\omega)^n} \quad (\text{Eq.12})$$

O termo  $Y_0$  assume o valor da admitância quando  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ . O expoente  $n$  descreve a característica do elemento, assumindo valores de 0 a 1, sendo 0 comportamento de um resistor puro, e 1 de um capacitor ideal. Sabendo que a capacitância é obtida com a equação:

$$C = \frac{(Y_0 R)^{1/n}}{R} \quad (\text{Eq.13})$$

e a constante de tempo ( $\tau$ ) com a equação:

$$\tau = R C \quad (\text{Eq.14})$$

obtemos:

$$\tau = (Y_0 R)^{1/n} \quad (\text{Eq.15})$$

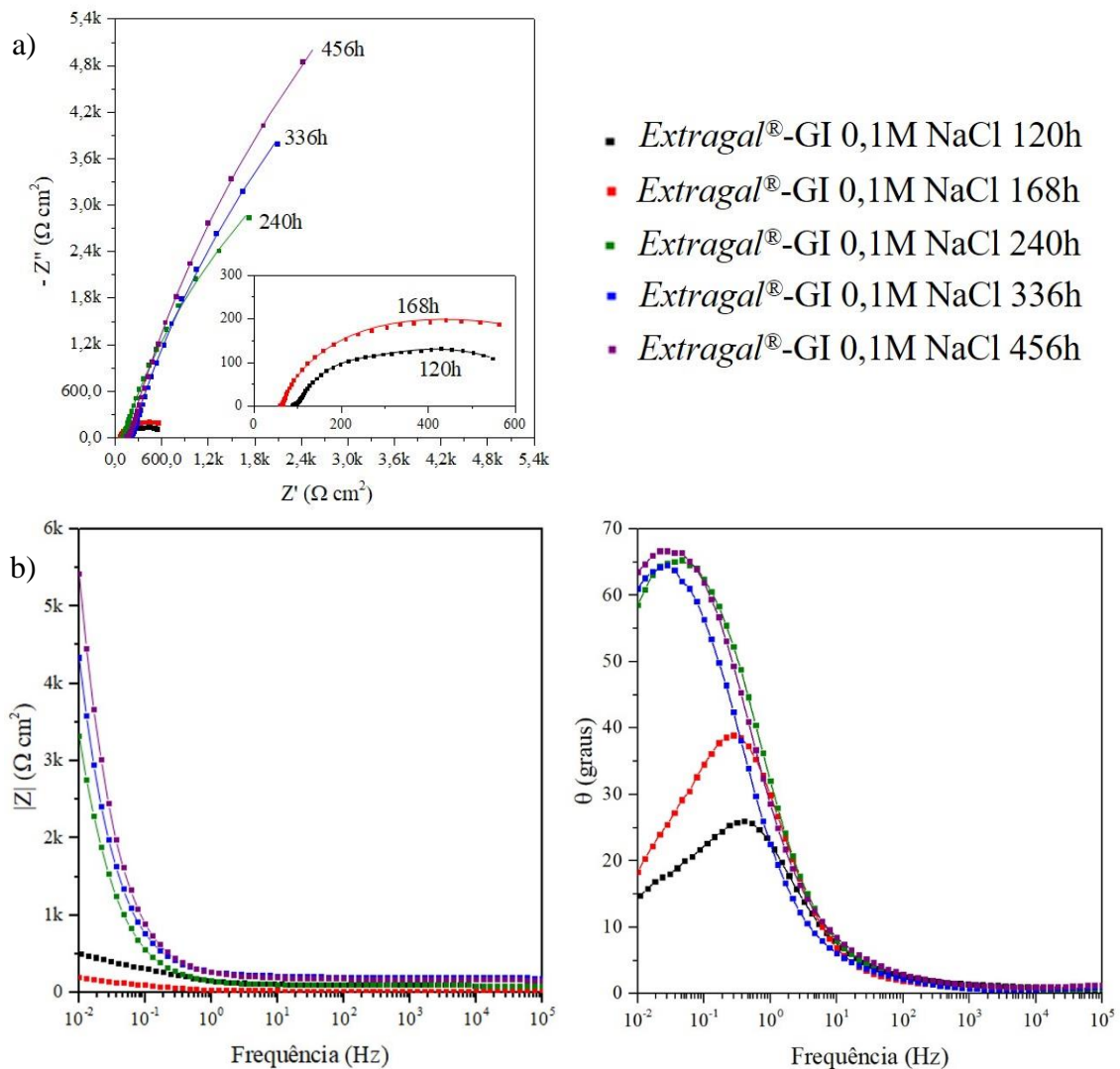
Sendo assim com estes dois parâmetros ( $Y_0$  e  $n$ ) juntos aos valores de resistência é possível determinar as constantes de tempo ( $\tau$ ) de cada semicírculo.

Os valores atribuídos para cada um dos elementos simulados no circuito estão representados na Tabela 5. Com estes valores é possível confirmar a variação da  $R_p$  com o tempo de exposição: após 1 h,  $R_p = 2374 \text{ ohm cm}^2$  e, com 20 h, reduziu a  $1511 \text{ ohm cm}^2$ .

**Tabela 5.** Parâmetros do circuito equivalente proposta para GI exposto a curtos períodos em Cl<sup>-</sup> puro

		1h	2h	3h	4h	20h
	$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	76,9	76,9	76,9	76,9	76,9
	$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	1338	1133	983	889	760
<b>QPE<sub>1</sub></b>	$Y_0 (\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2})$	16,6	16,9	18,7	82,2	213
	$n_1$	0,727	0,795	0,792	0,725	0,806
	$\tau_1 (\text{ms})$	5,3	6,9	6,4	27,0	100
	$R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$	1036	1162	1112	691	751
<b>QPE<sub>2</sub></b>	$Y_0 (\text{mS s}^n \text{ cm}^{-2})$	4,14	6,37	3,85	13,7	9,65
	$n_2$	1	0,94	0,881	1	0,93
	$\tau_2 (\text{s})$	4,3	8,4	5,2	9,5	8,4
	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	2374	2295	2095	1580	1511

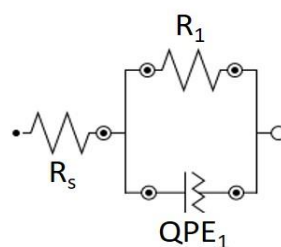
Com o decorrer do tempo, vemos a redução desta  $R_p$  e um aumento da capacitância do elemento com menor constante de tempo,  $\tau_1$  do sistema, sendo isso observado na Figura 32. Observa-se no diagrama de Nyquist que a partir do décimo dia (240 h) possuímos apenas um grande semicírculo com altos valores de resistência em baixas frequências.



**Figura 32.** Espectros de EIS do GI em longo tempo de exposição em eletrólito de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode

Os espectros de 120 e 168 h foram simulados com o circuito equivalente proposto na Figura 31, assim como os em menores tempos. Os espectros obtidos a partir de 240 h, possuem um comportamento diferente e foram simulados com o circuito equivalente proposto na Figura 33. Onde:

- $R_s$  é a resistência da solução eletrolítica;
- $R_1$ ,  $QPE_1$  referentes ao grande semicírculo, possivelmente referente a interface dos produtos de corrosão/substrato.



**Figura 33.** Proposta de circuito elétrico para as amostras de GI em longos períodos de tempo de exposição a eletrólitos de cloreto puro.

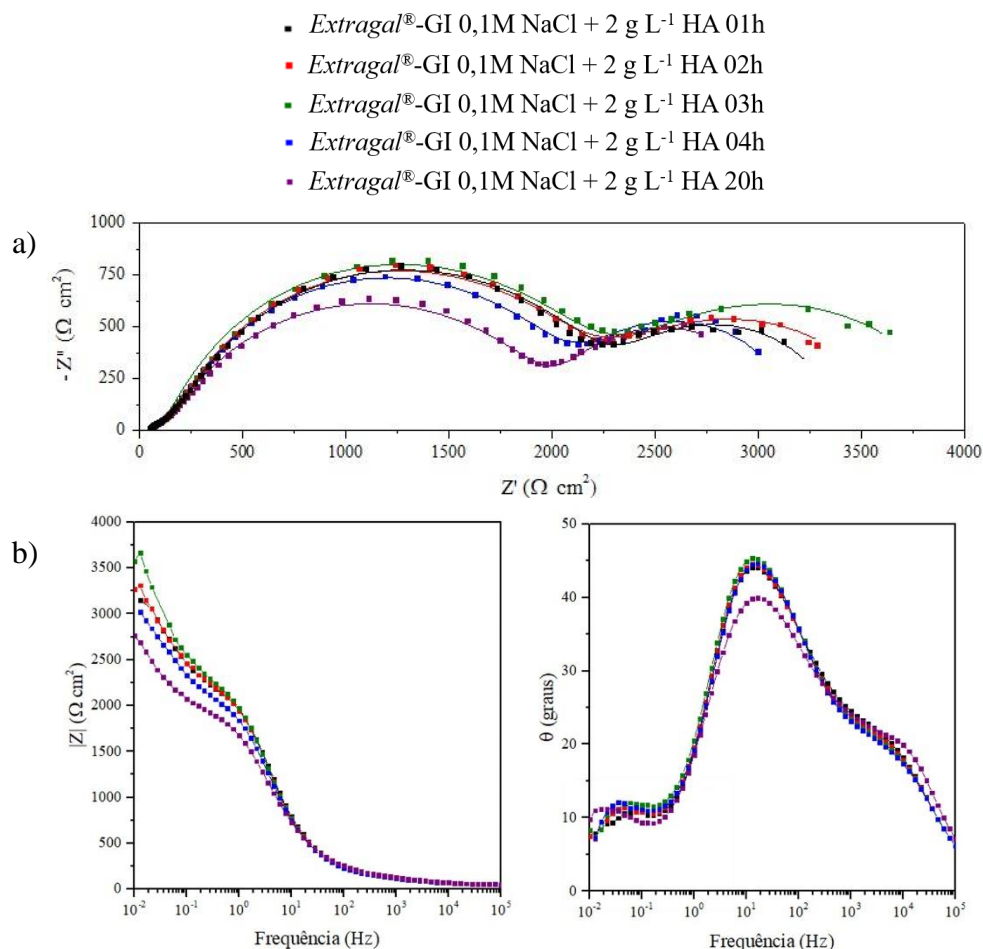
Os valores atribuídos para cada um dos elementos propostos, tanto para o circuito da Figura 31, para os tempos de 120 e 168 h de exposição, quanto o da Figura 33, para tempos de exposição maiores que 240 h, são apresentados na Tabela 6. Com estes valores é possível observar um novo aumento da  $R_p$  com o tempo, possivelmente associada a presença dos produtos de corrosão que se apresentavam na forma de um precipitado branco próximo a superfície metálica.

**Tabela 6.** Parâmetros do circuito equivalente proposta para GI exposto a longos períodos de tempo em cloreto puro

		120h	168h	240h	336h	456h
	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	91	56	92	196	164
	$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	565	565	15,1 k	25,1 k	30,2 k
$QPE_1$	$Y_0$ ( $\text{mS s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	5,9	10,5	2,6	2,1	1,7
	$n_1$	0,538	0,628	0,805	0,813	0,831
	$\tau_1$ (s)	9,4	17,0	95,5	131,2	114,3
	$R_2$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	60	255	-	-	-
$QPE_2$	$Y_0$ ( $\text{mS s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	9,0	6,2	-	-	-
	$n_2$	1	0,794	-	-	-
	$\tau_2$ (s)	0,54	1,8	-	-	-
	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	199,5	261,1	15,1 k	25,1 k	30,2 k

Na Figura 34 estão apresentados os espectros de amostras de GI expostos na presença do HA. Algumas mudanças são facilmente observadas comparando-se com os ensaios sem o HA (Figura 30): A aparição de uma terceira constante de tempo e um

aumento da  $R_p$ . Quando observado o comportamento em relação ao tempo, temos como diferença a branda redução da  $R_p$ , facilmente observada no diagrama de Nyquist (Figura 34a) tendo essa iniciado no intervalo entre 3 e 4 h de exposição, e mais facilmente observada no segundo e mais alto semicirculo.

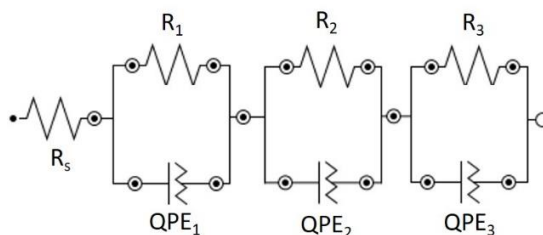


**Figura 34.** Evolução dos espectros de EIS do GI em relação ao tempo em eletrólito 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L<sup>-1</sup> HA. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode

A Figura 35 apresenta a proposta de circuito equivalente utilizado para simular os espectros da Fig. 34. Onde:

- $R_s$  é referente ao valor de resistência da solução eletrolítica;
- $R_1$  e  $QPE_1$  são referentes ao primeiro semicirculo, presente em altas frequências, possivelmente relacionados a presença filmes de humato;
- $R_2$  e  $QPE_2$  referentes ao segundo semicirculo, possivelmente relacionados à interface humato/revestimento;

- $R_3$  e  $QPE_3$  referentes ao terceiro e último semicírculo, presente em baixas frequências, possivelmente relacionados à interface revestimento/substrato.



**Figura 35.** Proposta de circuito elétrico para as amostras de GI em exposição a eletrólitos com a presença de HA.

Os valores atribuídos para cada um dos elementos propostos no circuito estão representados na Tabela 7. E nela fica bastante perceptível de como num curto espaço de tempo o HA auxiliou na manutenção dos valores de  $R_p$  do material.

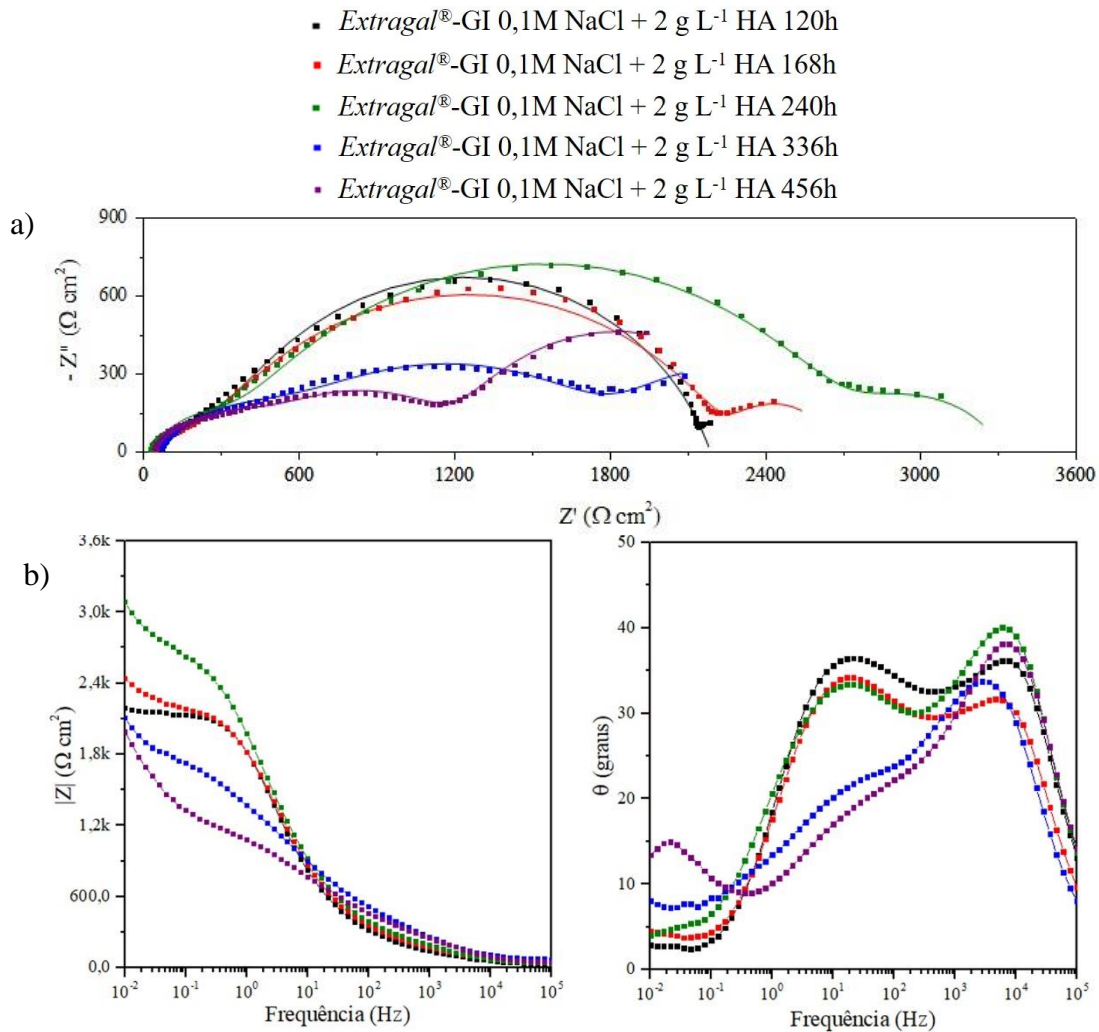
**Tabela 7.** Parâmetros do circuito equivalente proposta para GI exposto a curtos períodos na presença de HA (da Fig. 34)

		1h	2h	3h	4h	20h
	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	47	47	47	48	47
	$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	141	141	93	110	90
$QPE_1$	$Y_0$ ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	66,9	56,4	39,2	84,7	22,1
	$n$	0,571	0,585	0,636	0,559	0,662
	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	284	258	147	233	83,1
	$R_2$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	1925	2044	2107	1988	1934
$QPE_2$	$Y_0$ ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	161	155	97	234	210
	$n$	0,779	0,790	0,996	0,793	0,71
	$\tau_2$ (ms)	220	230	200	380	280
	$R_3$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	1083	1482	1840	1036	1052
$QPE_3$	$Y_0$ ( $\text{mS s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	4,1	2,7	1,8	5,2	8,2
	$n$	0,884	0,745	0,728	0,924	0,906
	$\tau_3$ (s)	5,4	6,4	5,2	6,2	10,8
	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	3149	3367	4040	3134	3076

Ao contrário do observado nas amostras em eletrólitos sem a presença do HA, não se observou um aumento da capacitância e da resistência. Na Figura 36 estão



representados os espectros referentes ao GI na presença de HA em longos tempos de exposição. Percebe-se principalmente pelos diagramas de Bode (Figura 36b) que o pico presente nas frequências intermediárias, acaba tendo sua intensidade diminuída entre o período de 240 a 336 h. Inclusive este comportamento continua com a progressão do tempo. Outro fator observável é o ressurgimento dos picos em baixas frequências com aumento do decorrer do tempo.



**Figura 36.** Espectros de EIS do GI em longos tempo de exposição em eletrólito 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L<sup>-1</sup> HA. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode

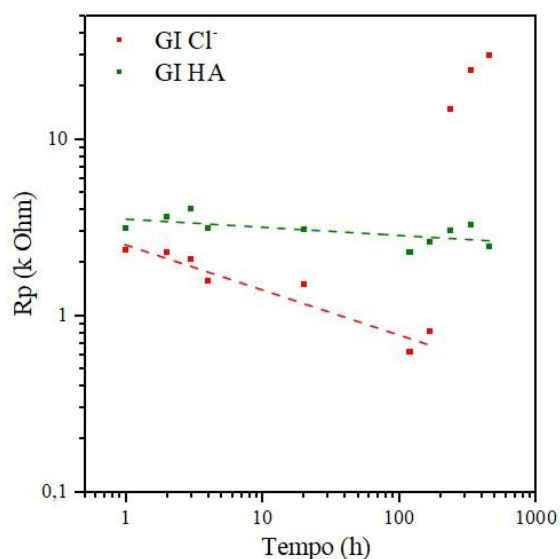
Para realizar a simulação destes espectros foi utilizado o mesmo circuito proposto para os espectros de baixo tempo de exposição, estando eles representados na Figura 35, e seus valores discriminados na Tabela 8. Com estes valores comprova-se ao

aumento da  $R_3$ , sendo ela referente ao semicírculo de baixas frequências, assim como uma redução dos valores de  $R_2$ , estes referentes ao semicírculo de frequências intermediárias.

**Tabela 8.** Parâmetros do circuito equivalente proposta para GI exposto a longos períodos de tempo na presença de HA

		<b>120h</b>	<b>168h</b>	<b>240h</b>	<b>336h</b>	<b>456h</b>
	<b><math>R_s</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	38	38	28	47	36
	<b><math>R_1</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	264	201	320	496	482
<b>QPE<sub>1</sub></b>	<b>Y0 (<math>\mu\text{S s}^n</math>)</b>	11,6	6,85	16,6	23,0	20,1
	<b>n</b>	0,748	0,703	0,656	0,608	0,613
	<b><math>\tau_1</math> (<math>\mu\text{s}</math>)</b>	436	85,1	341	638	519
	<b><math>R_2</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	1887	2050	2393	1303	732
<b>QPE<sub>2</sub></b>	<b>Y0 (<math>\mu\text{S s}^n</math>)</b>	53,5	30,5	75,2	182	167
	<b>n</b>	0,799	0,679	0,698	0,568	0,642
	<b><math>\tau_2</math> (ms)</b>	56,7	16,9	85,7	79,4	37,9
	<b><math>R_3</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	157	380	641	989	1466
<b>QPE<sub>3</sub></b>	<b>Y0 (mS s<sup>n</sup>)</b>	195	19,1	15,7	14,5	5,67
	<b>n</b>	1	0,902	0,759	0,706	0,789
	<b><math>\tau_3</math> (s)</b>	30,6	9,00	20,9	43,5	14,6
	<b><math>R_p</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	2308	2631	3354	2788	2680

Com a finalidade de facilitar a visualização da influência do HA na corrosão do Extragal-GI, foi elaborado um gráfico com os valores de  $R_p$  das amostras com e sem a presença do HA, apresentado na Figura 37.



**Figura 37.** Valores de resistência de polarização em relação ao tempo para amostras de GI expostas a eletrólitos com e sem a presença de HA.

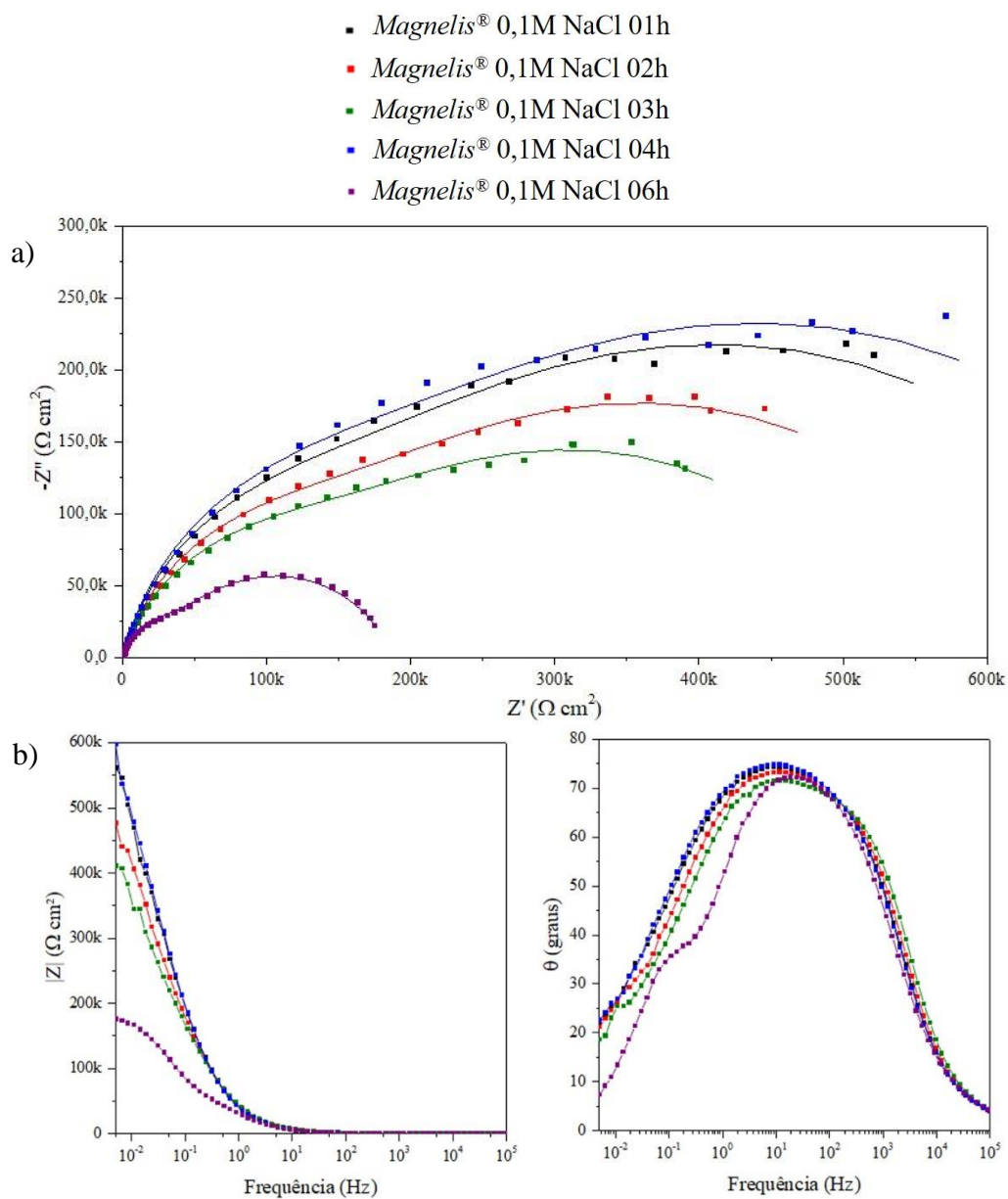
Observa-se que com a presença do HA temos um aumento da  $R_p$  do sistema quando comparada à das chapas na ausência deste. Ambas amostras possuem o mesmo comportamento de redução da resistência com o tempo. Entretanto, após longos períodos de exposição em eletrólitos puros de  $Cl^-$ , vemos um grande aumento dos valores de  $R_p$ . Este aumento está diretamente relacionado ao surgimento e deposição de precipitados sobre a amostra, que é ensaiada na posição horizontal. Os valores de  $E_{OCP}$  (Tabela 9) destas amostras mostram um comportamento que corrobora com esta informação, pois em maiores tempos já vemos uma grande influência do  $Fe/Fe^{2+}$  do aço no potencial.

**Tabela 9.** Potenciais de circuito aberto (OCP) medidos anterior a medidas de EIS das chapas de Extragal-GI

	1h	2h	3h	4h	20h	120h	168h	240h	336h	456h
<b>Cl⁻</b>										
<b>E (mV)</b>	-785	-788	-790	-795	-792	-750	-680	-558	-559	-553
<b>HA</b>										
<b>E (mV)</b>	-772	-778	-783	-779	-758	-756	-760	-753	-755	-748

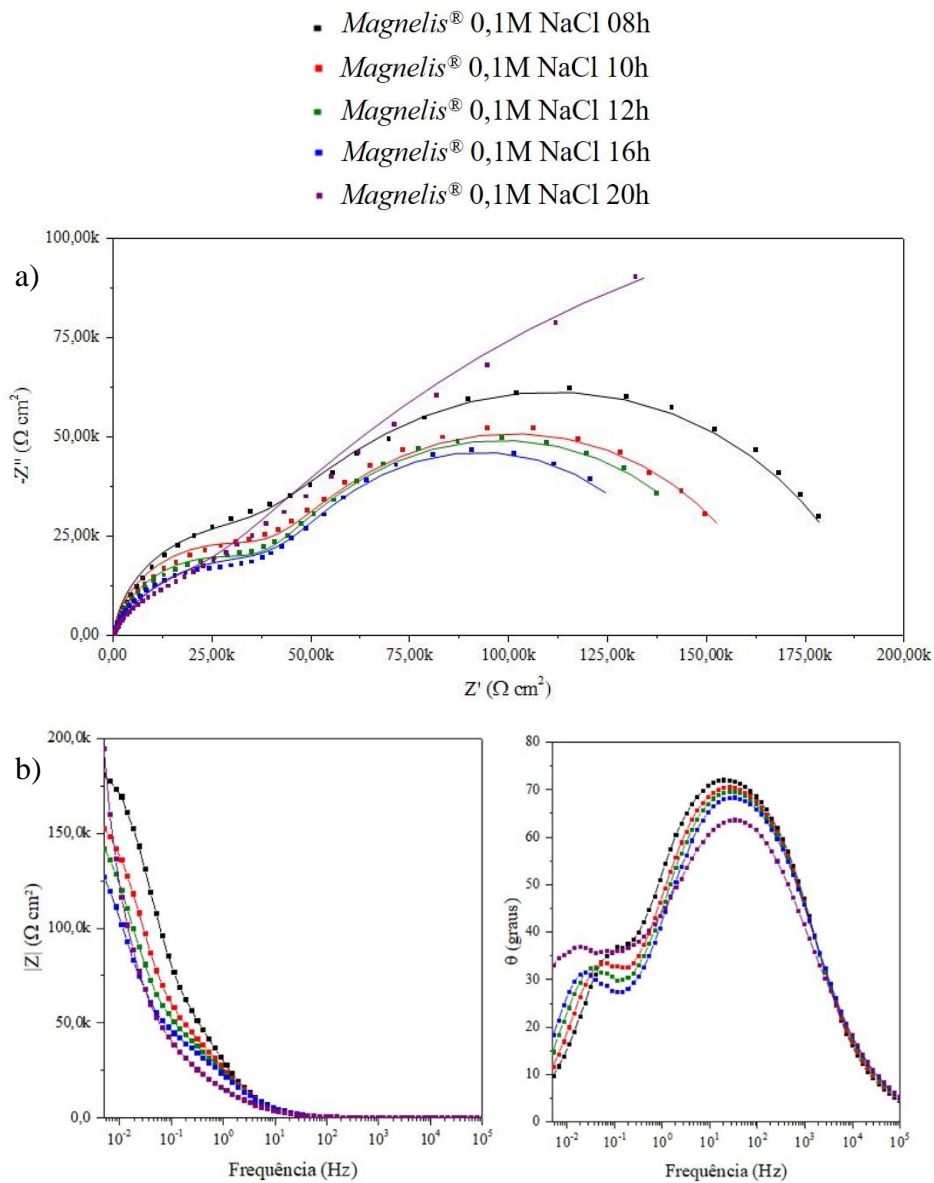
### *ZnAl3.5Mg3*

Para analisar o comportamento das amostras de *ZnAl3.5Mg3* foi necessário acompanhar de forma mais minuciosa nas primeiras horas. Na Figura 38 estão representados os espectros de impedância eletroquímica das primeiras 6 h para a amostra de *ZnAl3.5Mg3* a qual foi exposta em eletrólitos de cloreto puro. No diagrama de Nyquist (Figura 38a) as curvas pontilhadas representam as medidas enquanto as linhas contínuas representam a simulação obtido com o circuito equivalente proposto. Nas primeiras horas temos uma certa instabilidade na medida, possivelmente associada a presença do magnésio que possui potenciais de redução ainda menores que o zinco, acabando por se oxidar rapidamente e gerar uma instabilidade no sistema. A partir de 6 h curva em roxo, é possível observar a presença de dois semicírculos, sendo o primeiro em altas frequências com menor capacitância e acoplado como um ombro no segundo. É possível observar que ao longo destas 6 h foram reduzidos drasticamente os valores de  $R_p$ , entretanto possuem valores mesmo após essa redução bastante elevados.



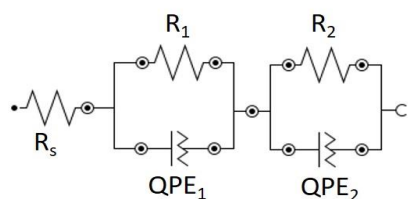
**Figura 38.** Evolução dos espectros de EIS do *ZnAl<sub>3.5</sub>Mg<sub>3</sub>* nas primeiras horas de exposição em eletrólito de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode

Na Figura 39 estão representados os espectros seguintes até atingir 20 h de exposição. Tendo um comportamento muito parecido até chegar próximo das 20 h onde remete um comportamento que pode estar sendo influenciado por difusão.



**Figura 39.** Evolução dos espectros de EIS do *ZnAl<sub>3.5</sub>Mg<sub>3</sub>* com tempos de exposição entre 6 a 20 h em eletrólito de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode

As propostas de circuitos equivalentes utilizadas para realizar a simulação desses espectros da Figura 39 estão apresentadas na Figura 40 sendo compostos de duas constantes de tempo.



**Figura 40.** Propostas de circuitos elétricos para as amostras de *Magnélis*<sup>®</sup> para tempos de exposição curtos em eletrólitos de cloreto puro.

Os valores referentes aos elementos do circuito equivalente proposto para os espectros da Figura 38 estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Parâmetros do circuito equivalente do *ZnAl3.5Mg3* para espectros referentes a Figura 38 em cloreto puro.

	1h	2h	3h	4h	6h	
$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	69	69	69	70	69	
$R_1$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	137	137	142	154	32	
$QPE_1$	$Y_0$ ( $\mu S \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	25,0	22,0	19,9	25,4	15,4
	$n$	0,901	0,871	0,834	0,905	0,939
	$\tau_1$ (s)	3,92	3,55	3,47	4,51	0,47
$R_2$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	600	490	389	631	155	
$QPE_2$	$Y_0$ ( $\mu S \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	42,6	52,8	62,3	42,6	48,6
	$n$	0,763	0,753	0,756	0,765	0,781
	$\tau_2$ (s)	69,9	75,2	67,8E	73,9	13,3
$R_p$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	737	627	531	785	187	

Os valores referentes aos elementos do circuito equivalente proposto para os espectros da Figura 39 estão apresentados na Tabela 11.

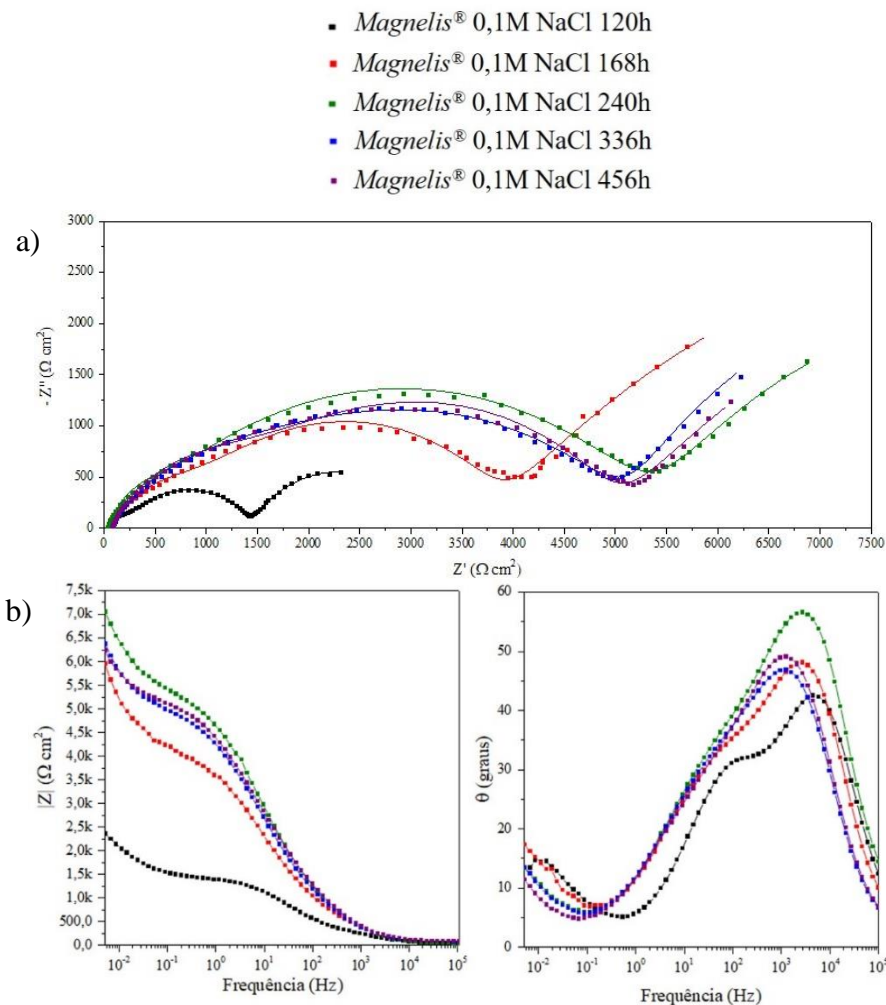
**Tabela 11.** Parâmetros do circuito equivalente do  $ZnAl3.5Mg3$  para os espectros referentes a Figura 39 em cloreto puro.

		<b>8h</b>	<b>10h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>
	<b>R<sub>s</sub></b> ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	69	69	69	69	69
	<b>R<sub>1</sub></b> ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	34	38	38	48	16
<b>QPE<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>0</sub></b> ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	5,64	4,71	6,15	9,62	14,9
	<b>n</b>	0,945	0,901	0,851	0,711	0,818
	<b><math>\tau_1</math></b> (s)	0,17	0,15	0,18	0,34	0,17
	<b>R<sub>2</sub></b> ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	159	130	124	99	370
<b>QPE<sub>2</sub></b>	<b>Y<sub>0</sub></b> ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	23,3	36,6	58,9	113	44,9
	<b>n</b>	0,822	0,828	0,839	0,915	0,635
	<b><math>\tau_2</math></b> (s)	4,92	6,58	10,7	14,0	83,6
	<b>R<sub>p</sub></b> ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	193	168	162	147	386

Na

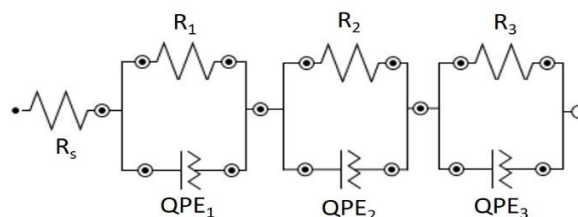
**Figura 41** os espectros do  $ZnAl3.5Mg3$  expostos a longos períodos de tempo estão representados. É possível observar que após 120h de exposição houve um retorno no comportamento visto com 16h, a aparição de 3 semicírculos no diagrama de Nyquist, sendo dois quase sobrepostos em frequências maiores.





**Figura 41.** Espectros de EIS do ZnAl<sub>13.5</sub>Mg<sub>3</sub> expostos a longos períodos de tempo em eletrólito de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode

Para a realização da simulação dos espectros da Figura 41, foram utilizados os mesmo circuitos equivalentes propostos na Figura 42. Os valores atribuídos a esses elementos estão discriminados na Tabela 12.



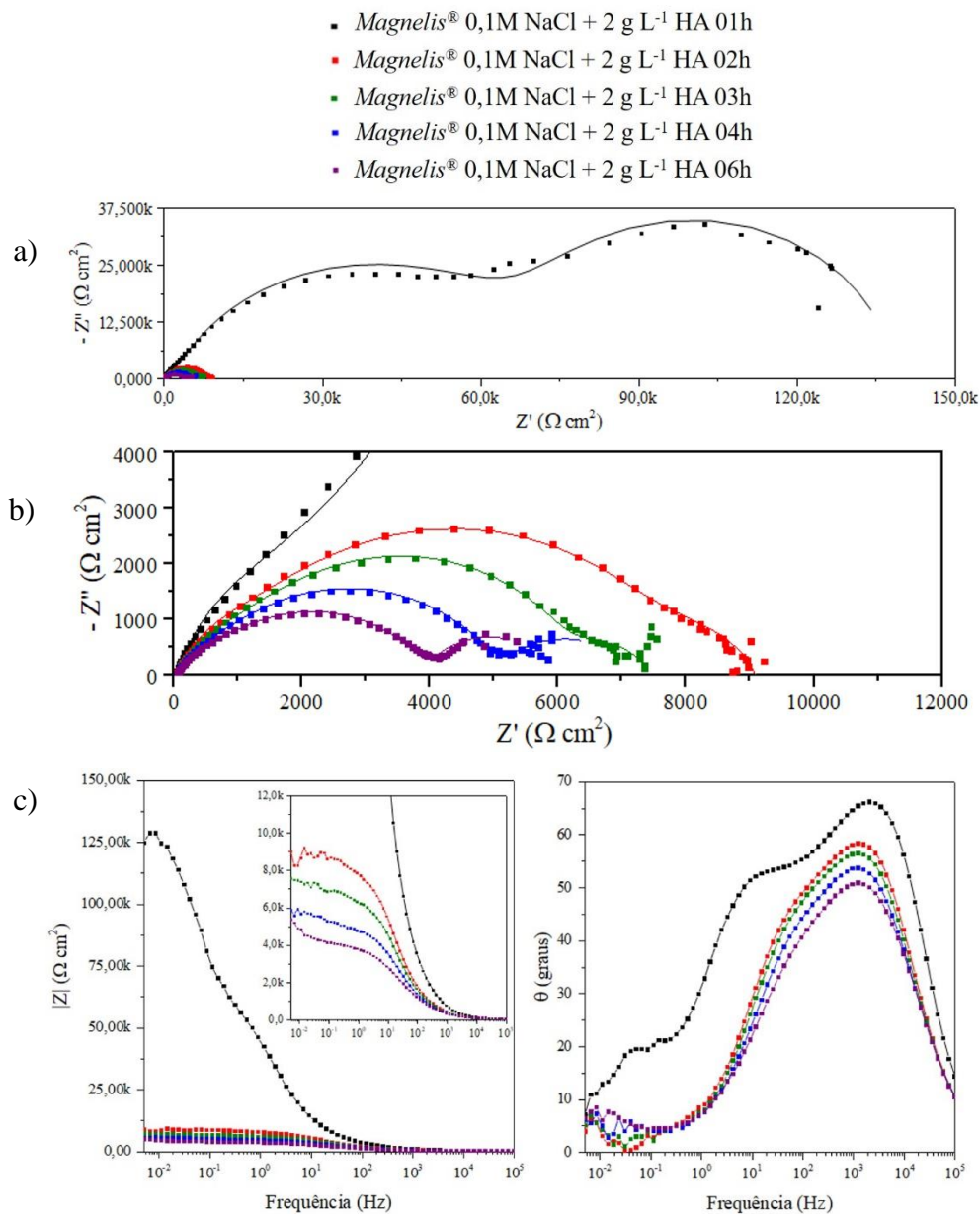
**Figura 42.** Circuito equivalente proposto para as amostras de *Extragal*<sup>®</sup>-GI expostas a eletrólitos 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl

**Tabela 12.** Parâmetros dos circuitos equivalentes para  $ZnAl3.5Mg3$  aplicados nos espectros da

Figura 41.

	120h	168h	240h	336h	456h	
$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	35	48	23	62	71	
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	181	954	345	1152	1388	
$QPE_1$	$Y_0$ ( $\mu S$ s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	8,15	18,1	1,24	10,7	4,71
	$n$	0,834	0,725	0,994	0,669	0,755
$\tau_1$ (ms)	0,40	3,70	0,41	1,40	1,28	
$R_2$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	1,2	2,8	5,0	3,2	3,5	
$QPE_2$	$Y_0$ ( $\mu S$ s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	78,7	68,5	18,1	35,4	26,6
	$n$	0,688	0,755	0,624	0,612	0,712
$\tau_2$ (ms)	33,4	114	214	288	363	
$R_3$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	0,5	9,1	11,2	10,7	10,9	
$QPE_3$	$Y_0$ (mS s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	20,9	2,72	3,69	6,30	4,43
	$n$	0,716	0,634	0,642	0,725	0,593
$\tau_3$ (s)	30,7	158	329	333	691	
$R_p$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	1,00	12,8	16,3	15,0	15,8	

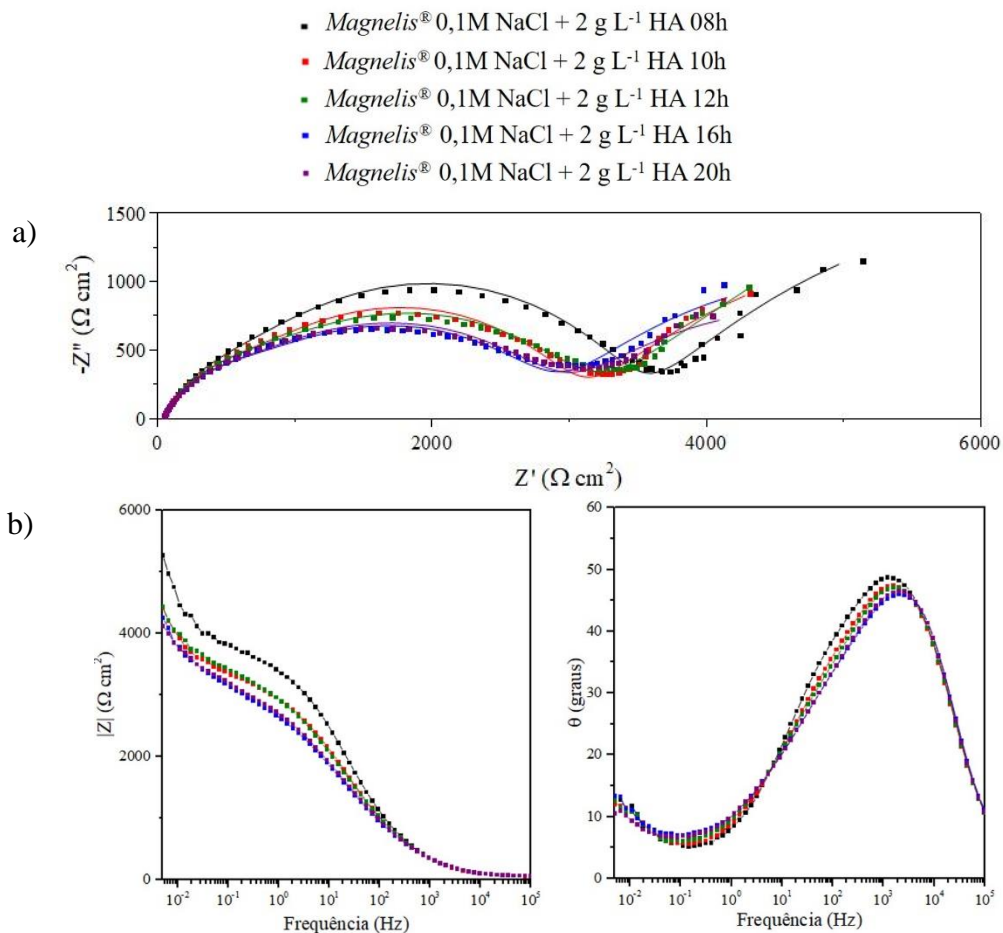
Na Figura 43 estão representados os espectros referentes as primeiras 6 h de exposição do  $ZnAl3.5Mg3$  com a presença de HA no eletrólito. A primeira diferença que chama a atenção ao observar tais espectros é a diferença em valores de resistencia entre 1 e 2 h, fazendo necessário a apresentação de um segundo diagrama de Nyquist, Figura 43b focado na região a qual os espectros de 2 a 6h estão presentes. Observa-se uma grande redução nos valores de resistência se o comparado as amostras expostas a  $Cl^-$  puro.



**Figura 43.** Espectros de EIS do  $\text{ZnAl}_{3.5}\text{Mg}_3$  nas primeiras horas de exposição em eletrólito  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaCl +  $2 \text{ g L}^{-1}$  HA. Sendo a, b) diagrama de Nyquist e c) Diagrama de Bode

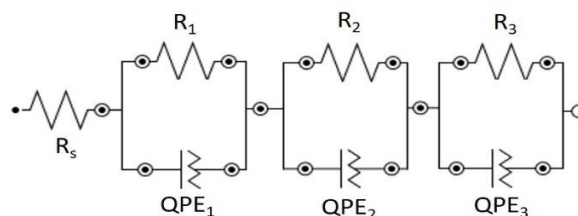
Uma característica que chama atenção nos espectros é uma grande instabilidade em baixíssimas frequências, entretanto no espectro de 6 h esse comportamento já não se faz tão presente, sendo bastante fácil identificar a presença de um semicírculo no diagrama de Nyquist e a presença de um pico no diagrama de Bode.

Na Figura 44 estão apresentados os espectros seguintes das primeiras 20 h, tendo eles um comportamento bastante regular onde observa-se a redução das resistências com o passar do tempo, de forma bastante branda.



**Figura 44.** Evolução dos espectros de EIS do *ZnAl<sub>3.5</sub>Mg<sub>3</sub>* com tempos de exposição entre 6 a 20 h em eletrólito 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L<sup>-1</sup> HA. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode

As simulações desses espectros de baixo tempo de exposição foram realizados utilizando um circuito equivalente do tipo  $R_s(RQ)(RQ)(RQ)$  sendo ele apresentado na Figura 45. Os valores dos elementos do circuito para a Figura 43 estão apresentados na Tabela 13, enquanto os para a Figura 44 na Tabela 14.



**Figura 45.** Circuito equivalente proposto para as amostras de *ZnAl<sub>3.5</sub>Mg<sub>3</sub>* expostas a eletrólitos 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L<sup>-1</sup> HA

**Tabela 13.** Parâmetros dos circuitos equivalentes para  $ZnAl3.5Mg3$  exposto em eletrólito com HA aplicados para a simulação nos espectros da Figura 43.

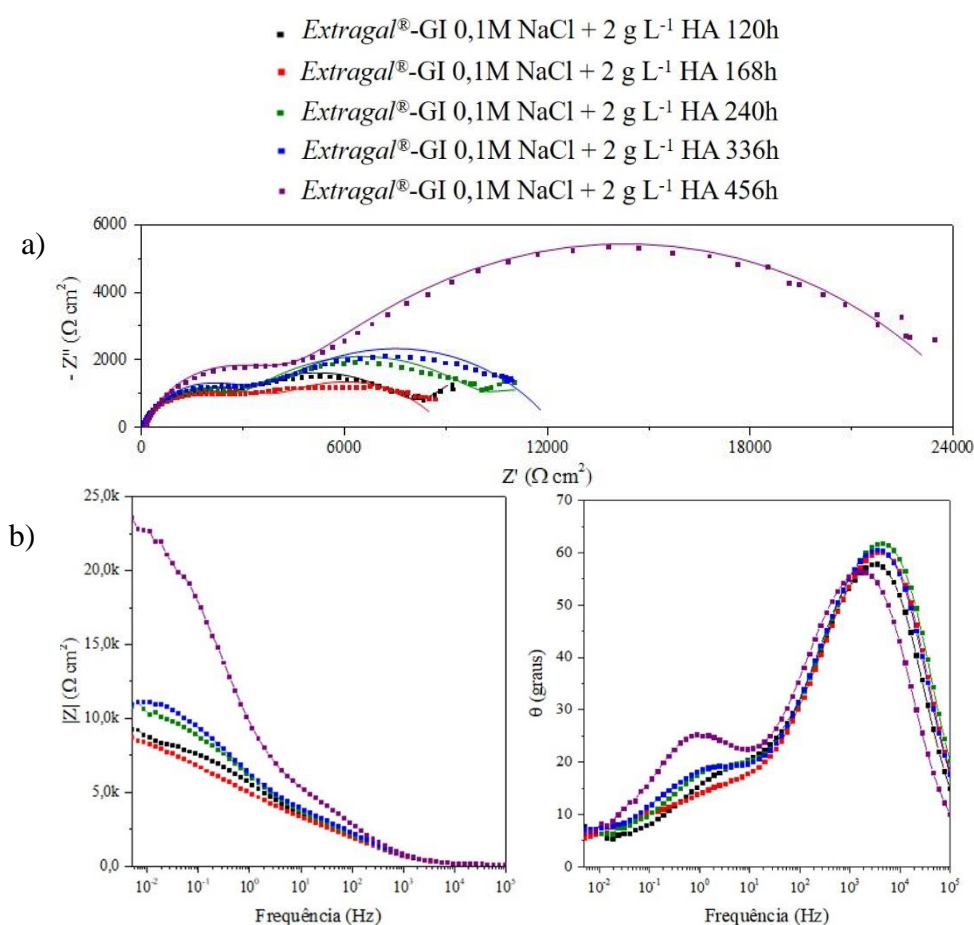
		<b>1h</b>	<b>2h</b>	<b>3h</b>	<b>4h</b>	<b>6h</b>
	<b>R<sub>s</sub></b> ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	44	44	43	51	51
	<b>R<sub>1</sub></b> ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	1545	1228	1228	458	483
<b>QPE<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>0</sub></b> ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	0,99	0,45	4,23	4,68	5,51
	<b>n</b>	0,929	0,837	0,772	0,819	0,793
	<b><math>\tau_1</math></b> (ms)	0,93	0,13	1,10	0,55	0,57
	<b>R<sub>2</sub></b> ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	69	6,3	4,9	4,6	3,4
<b>QPE<sub>2</sub></b>	<b>Y<sub>0</sub></b> ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	3,28	0,79	4,78	7,32	10,6
	<b>n</b>	0,756	0,831	0,855	0,745	0,722
	<b><math>\tau_2</math></b> (ms)	140	1,69	12,4	10,5	10,0
	<b>R<sub>3</sub></b> ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	68	1,5	1,2	2,1	2,0
<b>QPE<sub>3</sub></b>	<b>Y<sub>0</sub></b> ( $\text{mS s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	89,2	54,5	0,66	3,53	4,58
	<b>n</b>	0,949	0,780	0,680	0,680	0,756
	<b><math>\tau_3</math></b> (s)	9686	283	0,72	19,0	18,7
	<b>R<sub>p</sub></b> ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	139	9,1	7,4	7,2	5,9

**Tabela 14.** Parâmetros dos circuitos equivalentes para  $ZnAl3.5Mg3$  exposto em eletrólito com HA aplicados para a simulação nos espectros da Figura 44.

		<b>8h</b>	<b>10h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>
	<b>R<sub>s</sub></b> ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	51	51	46	43	43
	<b>R<sub>1</sub></b> ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	499	549	593	615	440
<b>QPE<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>0</sub></b> ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	5,19	4,87	6,21	6,24	4,84
	<b>n</b>	0,785	0,782	0,760	0,756	0,803
	<b><math>\tau_1</math></b> (ms)	0,51	0,51	0,63	0,64	0,47
	<b>R<sub>2</sub></b> ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	2,9	2,4	2,4	2,3	2,4
<b>QPE<sub>2</sub></b>	<b>Y<sub>0</sub></b> ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	13,2	18,6	26,08	32,1	28,9
	<b>n</b>	0,712	0,697	0,650	0,629	0,617
	<b><math>\tau_2</math></b> (ms)	10,5	11,9	99,6	15,7	13,7
	<b>R<sub>3</sub></b> ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	6,4	5,7	6,4	4,3	3,6
<b>QPE<sub>3</sub></b>	<b>Y<sub>0</sub></b> ( $\text{mS s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	2,93	3,15	3,01	3,25	3,17
	<b>n</b>	0,556	0,521	0,509	0,556	0,526
	<b><math>\tau_3</math></b> (s)	193	254	332	115	100
	<b>R<sub>p</sub></b> ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	9,8	8,7	9,4	7,2	6,4

Os valores apresentados de  $R_p$  corroboram com a estabilidade que o sistema se encontra, tendo pequenas variações no intervalo entre 8 e 20 h de exposição. As fases se mantiveram estáveis durante este intervalo sendo facilmente visto pelo diagrama de Bode da Figura 44b e pelos valores de QPE dos 3 semicírculos.

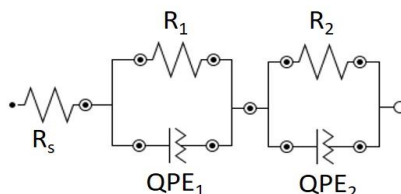
Na Figura 46 estão apresentados os espectros do  $ZnAl_3.5Mg_3$  com maior tempo de exposição no eletrólito com HA. Observa-se que com a progressão do tempo surgem pequenas alterações, onde o terceiro semicírculo começa a ter sua resistência reduzida e posteriormente sumindo. Associado a isso há um grande aumento do segundo semicírculo, e conseqüentemente temos um aumento da  $R_p$  total do sistema.



**Figura 46.** Espectros de EIS do  $ZnAl_3.5Mg_3$  expostos a longos períodos de tempo em eletrólito 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl + 2 g L<sup>-1</sup> HA. Sendo a) diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode

As simulações dos espectros da Figura 46 foram realizados utilizando dois tipos de circuitos. Nas 3 primeiras curvas, 120h, 168h e 240h utilizou-se o mesmo circuito utilizado nas curvas de baixos tempos de exposição que está representado na Figura 42.

Para as duas últimas curvas, foi utilizado um circuito mais simples, Figura 47, com duas constantes de tempo, ou seja, dois semicírculos. Os valores para os elementos destes circuitos estão apresentados na Tabela 15.

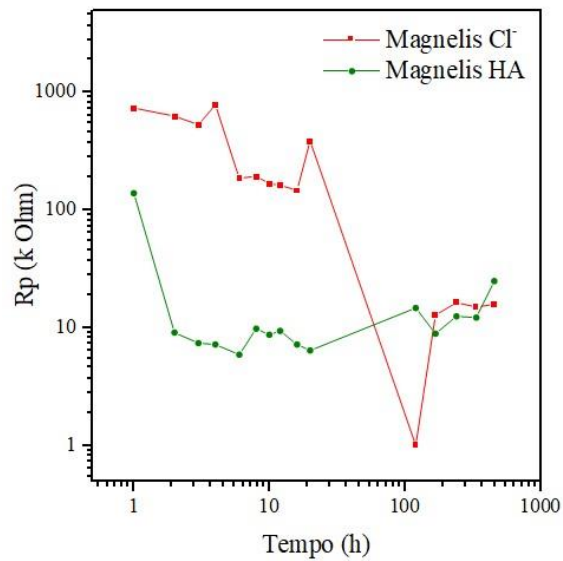


**Figura 47.** Circuito equivalente proposto para as amostras de  $ZnAl_3.5Mg_3$  expostas por longos períodos de tempo em eletrólitos  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaCl} + 2 \text{ g L}^{-1}$  HA.

**Tabela 15.** Parâmetros dos circuitos equivalentes para  $ZnAl_3.5Mg_3$  aplicados para a simulação dos espectros da Figura 46.

		120h	168h	240h	336h	456h
	$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	42	36	29	36	85
	$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	2,1	1,4	2,3	3	3,6
QPE <sub>1</sub>	$Y_0 (\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2})$	1,56	0,99	1,22	15,57	2,57
	<b>n</b>	0,821	0,858	0,828	0,770	0,811
	$\tau_1 (\text{ms})$	0,92	0,45	0,84	18,6	3,13
	$R_2 (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	6,2	5,5	8,3	9,2	21,3
QPE <sub>2</sub>	$Y_0 (\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2})$	45,2	167	54,1	239	55,4
	<b>n</b>	0,591	0,566	0,588	0,589	0,598
	$\tau_2 (\text{s})$	0,12	0,86	0,26	3,83	1,32
	$R_3 (\Omega \text{ cm}^2)$	6,4	2,0	1,8	-	-
QPE <sub>3</sub>	$Y_0 (\text{mS s}^n \text{ cm}^{-2})$	7,36	10,2	17,2	-	-
	<b>n</b>	0,703	0,768	0,9	-	-
	$\tau_2 (\text{s})$	240	50,7	45,3		
	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	14,7	8,9	12,5	12,2	24,9

Com o intuito de facilitar a visualização da influência do HA na corrosão das amostras de  $ZnAl_3.5Mg_3$ , foi elaborado um gráfico com os valores de  $R_p$  das amostras com e sem a presença do HA, sendo este apresentado na Figura 48.



**Figura 48.** Valores de  $R_p$  das amostras de  $ZnAl3.5Mg3$  expostas a eletrólitos com e sem a presença de HA em relação ao tempo.

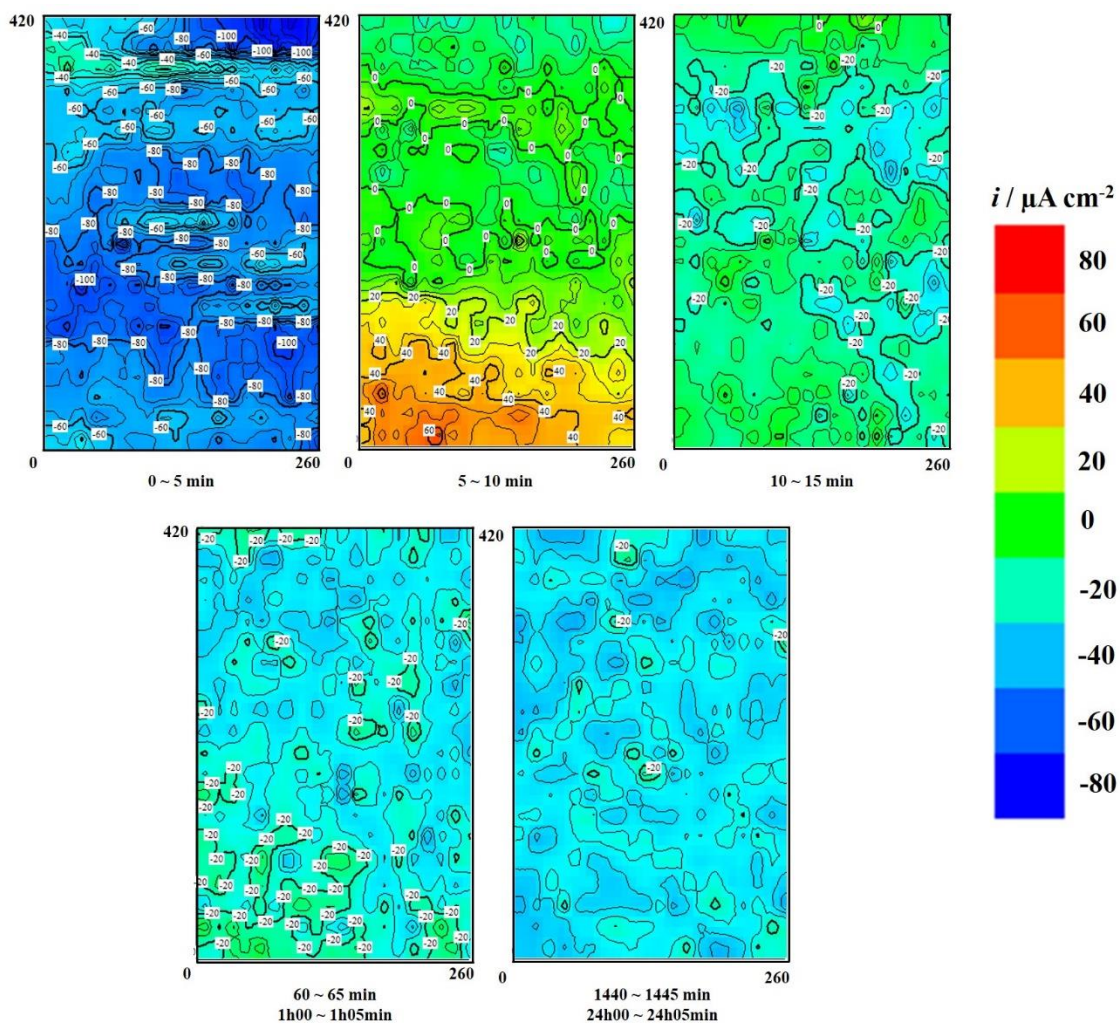
Assim como foi visto nos ensaios de perda de massa, o HA não possui um comportamento inicialmente benéfico ao *Magnelis*<sup>®</sup>, apresentando uma grande redução nos valores de  $R_p$ . Entretanto as chapas expostas a  $Cl^-$  puro apresentam uma queda ainda maior após longos períodos de exposição seguido de um aumento para valores próximos aos observados na presença do HA.



### 5.1.7 SVET

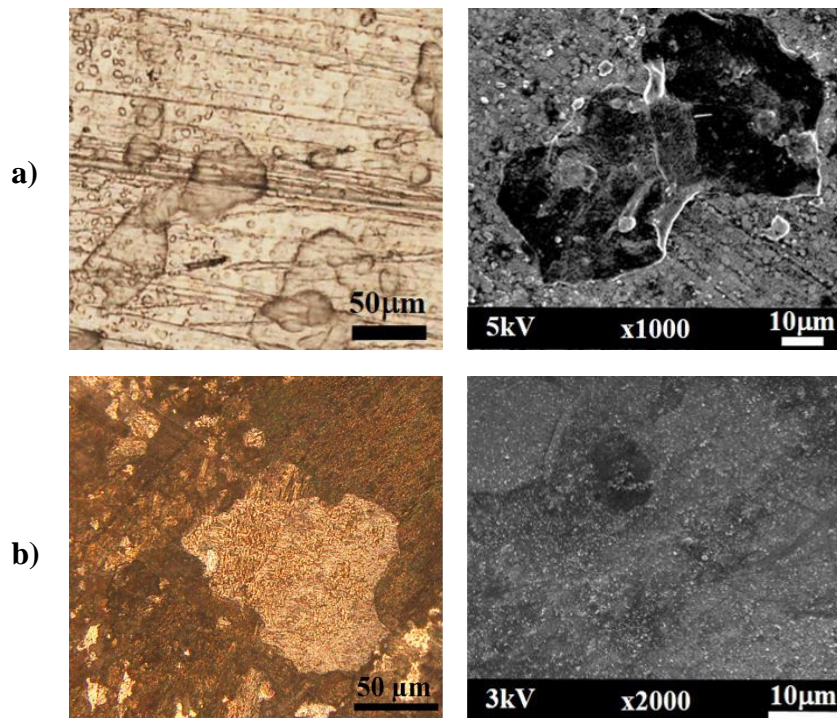
Com a finalidade de compreender como se desenvolve a corrosão das chapas galvanizadas foi utilizado ensaios de SVET. Entretanto como não há na bibliografia disponível a análise do zinco puro com SVET observando seu comportamento junto a presença de HA, os ensaios presentes neste trabalho o fizeram. Assim se faz possível compreender este comportamento, inclusive prever o mesmo em chapas galvanizadas que possuem seu revestimento majoritariamente composto por zinco. Os ensaios foram realizados em condições de OCP, com o eletrodo vibratório a uma altura de 50  $\mu\text{m}$ .

O desenvolvimento do comportamento corrosivo do Zn quando exposto em soluções de 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl está representado nos mapas de  $i$  apresentados na Figura 49. O tempo de medida de cada mapa é de aproximadamente 5 minutos. O primeiro mapa apresentado na Figura 49a mostra correntes unicamente catódicas, algo que é melhor discutido no Capítulo 5.2 deste trabalho. O segundo mapa, medido entre 5 e 10 minutos apresenta correntes levemente catódicas em seu topo e correntes anódicas com valores de  $i$  maiores em sua metade inferior. Este comportamento mostra que está ocorrendo a corrosão no material de forma localizada. No mapa seguinte, Figura 49c, obtido na varredura entre 10 e 15 minutos os valores de densidade de corrente apresentados são menores e aparecem majoritariamente catódicas. Este comportamento segue este padrão até o término da primeira hora de exposição, sendo este representado na Figura 49d. A partir deste ponto, novamente as varreduras apresentam correntes unicamente catódicas, que podem indicar que o Zn está se corroendo de forma uniforme ao longo da superfície.



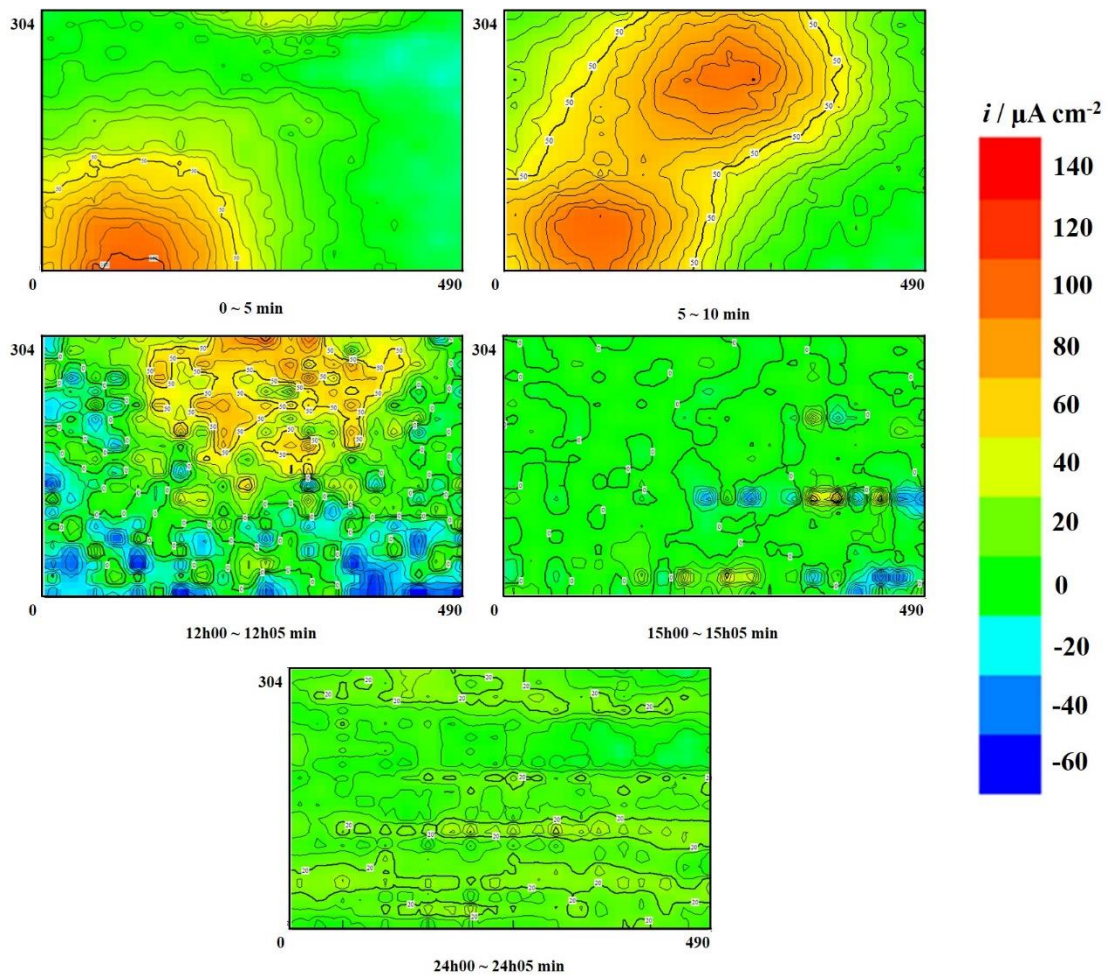
**Figura 49.** Mapas de  $i$  do Zn SHG exposto a soluções de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  iniciados nos tempos: a) 0 min; b) 5 min; c) 10 min; d) 1 h; e) 24 h

Se feita a inspeção visual, durante a realização das varreduras, observa-se a formação de pites rasos que se propagam rapidamente de forma lateral até atingir a corrosão uniforme de todo o material. Este comportamento é mostrado na Figura 50.



**Figura 50.** Microscopias de amostras de Zn SHG expostas a soluções de cloreto puro por: a) 1 h e b) 60 h

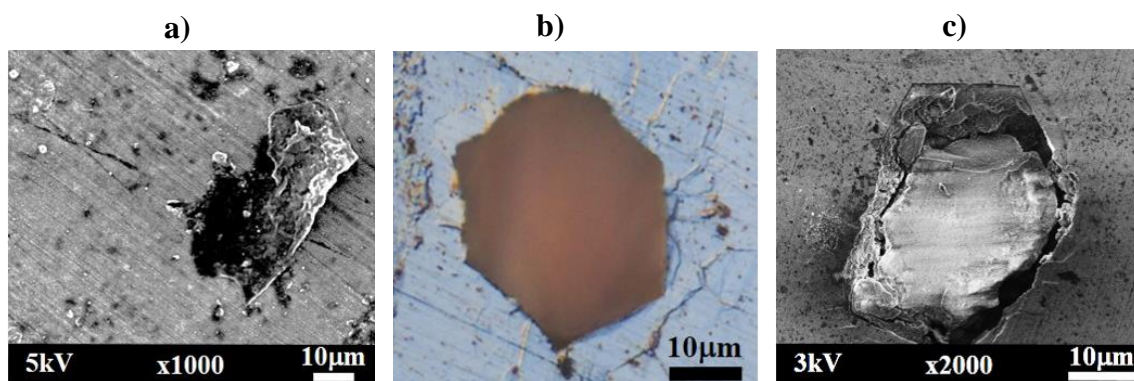
As varreduras do Zn na presença do HA, estão representadas na Figura 51. Nos primeiros instantes, diferentemente das amostras de Zn em cloreto puro, observamos diferentes valores de  $i$  ao longo do primeiro mapa. Isto indica uma corrosão localizada na superfície do material. O segundo mapa, Figura 51b, indica a formação de um segundo ponto de corrosão, enquanto a Figura 51c apresenta o primeiro pite já neutralizado e com este segundo com valores de  $i$  mais brandos. Após 15 horas a superfície apresentou-se majoritariamente com correntes nulas a não ser por pequenos pontos que indicariam novas nucleações de pites, os quais não se propagaram. No término deste ensaio as correntes apresentadas são nulas ao longo de toda a superfície do Zn indicando que o HA junto aos produtos de corrosão do Zn recobriu de maneira uniforme a amostra.



**Figura 51.** Mapas de  $i$  do Zn SHG exposto a soluções de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl} + 2 \text{ g L}^{-1} \text{ HA}$  iniciados nos tempos: a) 0 min; b) 5 min; c) 12 h; d) 15 h; e) 24 h

Se realizada a inspeção visual da superfície dessas amostras de Zn expostas a soluções de cloreto com HA, superfícies apresentadas na Figura 52, é observado a formação dos pites assim como nas amostras em cloreto puro. Entretanto, na presença de HA, estes pites não desenvolvem uma propagação lateral. Sem este crescimento lateral os pites mantiveram ao longo dos ensaios sua morfologia cristalográfica preferencialmente hexagonal, que é característica do Zn.





**Figura 52.** Micrografias de Zn SHG expostas a soluções de cloreto com HA expostos a tempos iguais a (a) 1 h e (b, c) 60 h.

Os mapas *i* característicos da Figura 49 são reprodutíveis, referentes à mudança da corrosão localizada para a uniforme em NaCl puro em momentos que variam entre 1 e 4 h, enquanto quando adicionado o HA, representados nos mapas da Figura 51 o bloqueio completo dos pites ocorre em períodos entre 4 e 20 h. Outra diferença facilmente observável entre as medidas com e sem HA, são as correntes detectadas após longos períodos de exposição, onde uma assume valores catódicos (cloreto puro) e outra valores praticamente nulos. A ocorrência destas correntes negativas uniformes é provavelmente uma anomalia das medidas de SVET, a qual deve ser estudada mais a fundo.

## 5.2 Medidas anômalas de SVET na corrosão do zinco

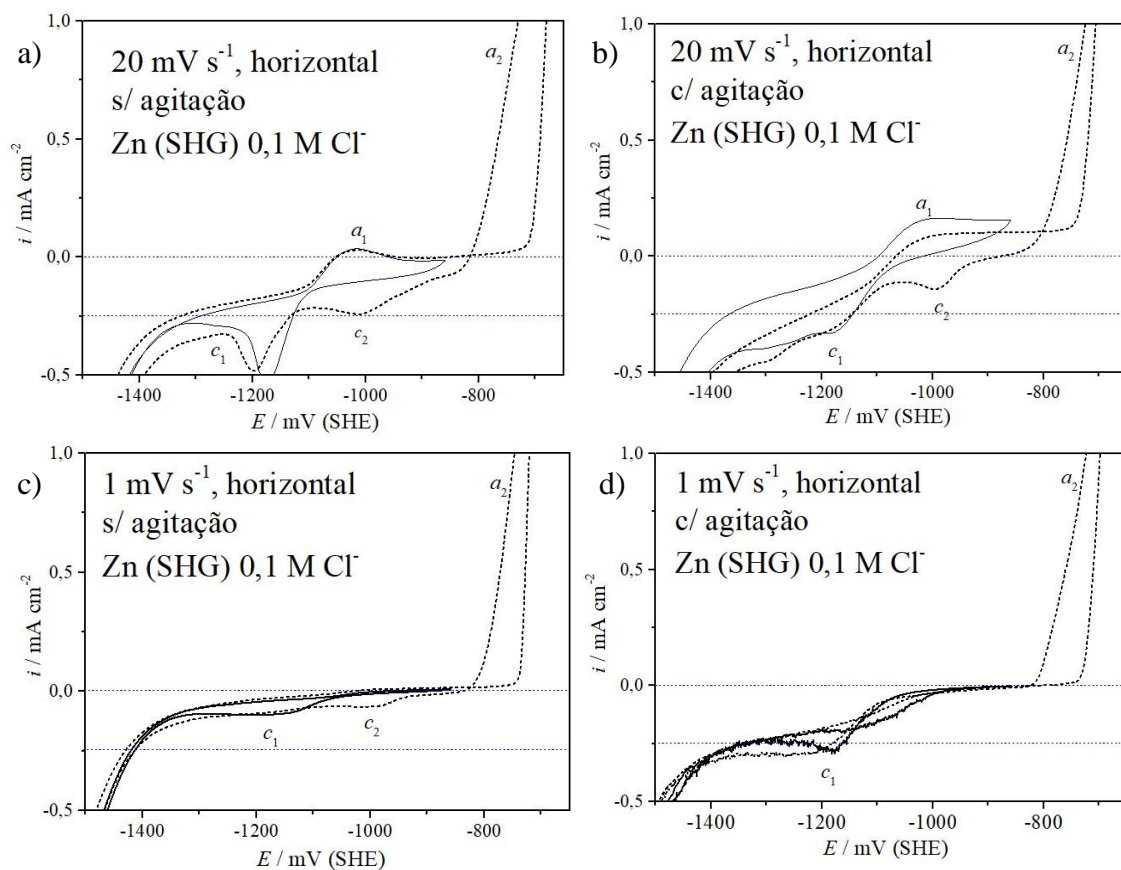
Este capítulo aborda sobre o comportamento corrosivo do zinco avaliando por voltametria para compreender os processos que englobam tal processo. Junto a isso por meio de SVET é compreendido o desenvolvimento de tal corrosão, a partir de seus mapeamentos de correntes.

### 5.2.1 Voltametria

Os ensaios voltamétricos neste estudo foram avaliados com diferentes condições de exposição do zinco. A única solução à qual o zinco foi exposto neste estudo foi de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl. Entretanto foram adicionadas as seguintes variáveis:

- Superfície do zinco exposta de forma horizontal;
- Superfície do zinco exposta de forma vertical;
- Solução com e sem agitação.

Os resultados das amostras submetidas aos ensaios com a superfície exposta de forma horizontal estão representados na Figura 53. Sendo as amostras das Figura 53a e 52c, as sem agitação e com a face exposta para cima, garantindo assim o máximo acúmulo de eletrólito rico em  $\text{Zn}^{2+}$  próximo a superfície do metal. Em contrapartida as amostras das Figura 53b e 52d foram expostas com a face voltada para baixo e adicionada agitação a solução, assim favorecendo a remoção de  $\text{Zn}^{2+}$  dissolvido da superfície metálica.



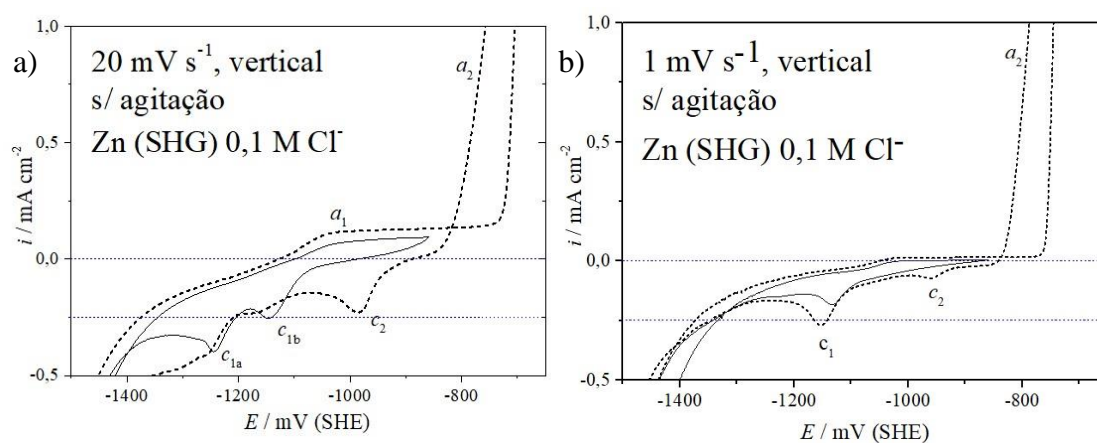
**Figura 53.** Voltametrias do zinco em soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaCl a 20 mV s<sup>-1</sup> (a, b) e 1 mV s<sup>-1</sup> (c, d). As curvas pontilhadas são referentes as voltametrias que tiveram o E<sub>pit</sub> ultrapassado. As linhas horizontais pontilhadas são referentes ao ponto de  $i = 0$  e ao valor do pico  $c_2$  da Figura 53a.

Quando submetido a uma taxa de varredura mais alta, 20 mV s<sup>-1</sup> (Figura 53a) é observada a presença de um pico anódico  $a_1$ , em potenciais inferiores ao de passividade sendo seguidos pela nucleação dos pites ( $a_2$ ). Esse segundo pico  $a_2$  possui uma histerese típica de varreduras com cutoff determinado, ou seja, após atingir uma determinada densidade de corrente pré-determinada em função da área de análise. A presença dos picos catódicos está diretamente relacionada aos processos ocorridos na subida de potencial, bem como a velocidade a qual foi submetido o ensaio. Um único pico catódico  $c_1$  é detectado se o E<sub>pit</sub> não for ultrapassado. Os picos  $a_1$  e  $c_1$  foram geralmente atribuídos à formação e redução de um filme de ZnO ou Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> na superfície metálica. O pico catódico  $c_2$  está relacionado à redução dos produtos de corrosão formados no interior dos pites.<sup>37,73</sup> Quando o sistema está sob agitação (Figura 53b), as correntes do pico anódico  $a_1$  e do platô passivo apresentam um aumento. Este aumento está relacionado a constante renovação do eletrólito próximo a superfície metálica, removendo assim o Zn<sup>2+</sup> e

aumentando a dissolução do Zn. A fim de comparação o valor de densidade do  $c_2$  na Figura 53a foi destacado, com uma linha pontilhada, nas seguintes voltametrias. A redução das correntes catódicas de  $c_1$  e  $c_2$  é observada quando o sistema se encontra sob agitação, apesar de que se espere uma sobreposição das reações de redução do oxigênio (ORR), o que contribuiria para uma maior corrente negativa.

Quando submetidas a taxas de varreduras mais lentas,  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , e com o sistema sem agitação (Figura 53c) o pico anódico  $a_1$  não é observado. Juntos a esse fenômeno é observado a redução dos picos catódicos ( $c_1$  e  $c_2$ ) quando comparados aos observados em taxas de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Quando submetida a agitação (Figura 53d) vemos o desaparecimento do pico catódico  $c_2$ , não sendo observado inclusive mesmo quando o  $E_{\text{pit}}$  é ultrapassado (curva pontilhada).

As amostras submetidas a ensaios voltamétricos com a superfície do zinco em posição vertical estão representadas na Figura 54, sendo elas, assim como as de posicionamento horizontal, analisadas a taxas de  $20$  e  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Com as amostras expostas de tal forma, possuímos um comportamento intermediário entre a situação de máximo acúmulo de cátions sobre a superfície, essa vista nas CVs da Figura 53a e Figura 53, e a de maximização da renovação do eletrólito próximo a superfície, Figura 53b e Figura 53d. Este comportamento intermediário se deve a convecção natural do sistema, já que não estão em um sistema com agitação.



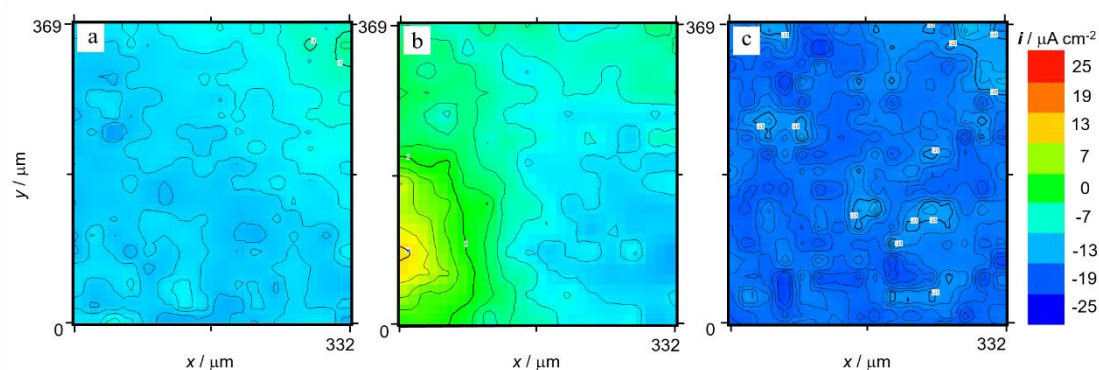
**Figura 54.** Voltametrias cíclicas do Zn exposto verticalmente e sem agitação em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaCl com taxas de varredura de a)  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e b)  $1 \text{ mV s}^{-1}$



Para manter a coerência da discussão, a Figura 54a deve ser comparada as CVs da Figura 53a e 52b, assim como a Figura 54b deve ser comparada as CVs da Figura 53c e 52d. Novamente as linhas pontilhadas estão destacando as correntes onde  $i$  é igual a 0 e com os valores do pico catódico  $c_2$  observados na Figura 53a. Nas CVs com taxa de 20  $\text{mV s}^{-1}$ , Figura 54a, os valores de  $i$  do platô de passividade e do pico catódico  $c_2$  são intermediários aos valores observados nas curvas da Figura 53a e Figura 53b. Esse comportamento contribui para a confirmação de que o pico  $c_2$  represente a redução dos produtos de corrosão do zinco, provavelmente  $\text{ZnOH}$  ou  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ . Um fato interessante nessas CVs de 20  $\text{mV s}^{-1}$  com o zinco em posição vertical é o comportamento do pico catódico  $c_1$  que se divide em dois, apresentados como  $c_{1a}$  e  $c_{1b}$ . Esta divisão de  $c_1$  independe da renovação dos eletrólitos próximos a superfície do zinco, o que significa que estes picos são referentes a redução de dois diferentes produtos de corrosão formados diretamente na superfície do metal. Provavelmente estes produtos são o  $\text{ZnO}$  e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ .

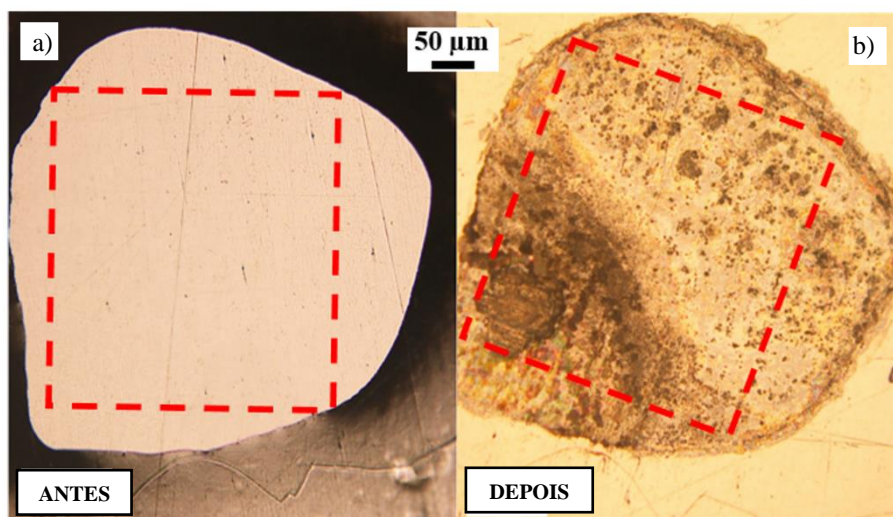
### 5.2.2 SVET

Os ensaios de SVET sempre são realizados com a superfície de análise disposta de forma horizontal, sendo assim favorecido o acúmulo dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Zn}(\text{OH})^+$  parcialmente hidrolisados no eletrólito próximos da superfície metálica. Esta situação é idêntica a condição das CVs representadas na Figura 53a e Figura 53c. A sequência dos mapas de densidade de corrente esta apresentada na Figura 55, este SVET foi conduzido em OCP em soluções de  $\text{NaCl}$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$ . Sendo o primeiro mapa sendo mensurado a partir de 1 minuto de exposição, a aquisição durou aproximadamente 5 minutos. Nesta primeira varredura (Figura 55a) são observadas correntes levemente catódicas, ou seja, valores de  $i$  negativos, variando de -7 a -13  $\mu\text{A cm}^{-2}$  por toda a área de análise. O segundo mapa desta sequência, Figura 55b, foi adquirido entre 18 e 23 minutos de exposição. Nele é possível observar o surgimento de correntes levemente anódicas no canto inferior à esquerda, com valores de +13  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Com o decorrer de 4h, no terceiro mapa (Figura 55c), observamos uma distribuição uniforme de densidade de corrente catódica ao longo de toda área de análise, atingido valores de até -25  $\mu\text{A cm}^{-2}$ .



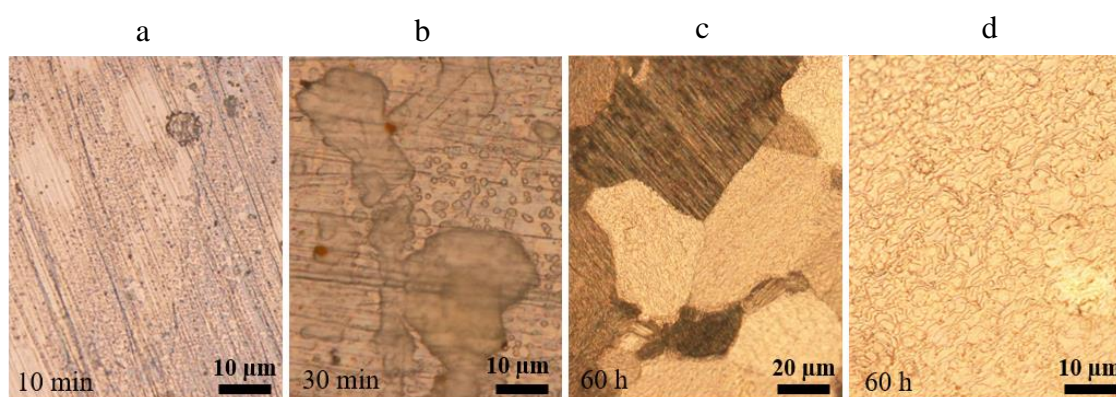
**Figura 55.** Sequência de mapas de  $i$  do Zn em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaCl com tempos de exposição de (a) 1 min, (b) 18 min e (c) 4 h

O SVET apresenta a possibilidade de acompanhar visualmente o desenvolvimento dos processos corrosivos a partir de uma câmera voltada para a superfície do metal. Com este acompanhamento foi identificado que a partir de aproximadamente 15 minutos já havia processos corrosivos acontecendo de forma localizada, sendo isto provado pelo mapa da Figura 55b. Com o decorrer houve um desenvolvimento para uma corrosão uniforme da superfície, sendo isto comprovado na Figura 56. Esta figura apresenta a superfície exposta bem como a superfície de análise demarcada com um retângulo vermelho. A Figura 56a é referente a amostra anterior aos ensaios de SVET enquanto a Figura 56b da mesma amostra após o decorrer das 4 h de exposição.



**Figura 56.** Microscopias da superfície do zinco referentes aos mapas da Figura 55. Retângulos vermelhos referentes a área de análise.

Com esta microscopia é possível observar como a corrosão localizada do quadrante esquerdo inferior do mapa de i da Figura 55b se desenvolveu ao ponto de tornar-se uma corrosão uniforme. Este ponto de onde partiu a corrosão possui uma profundidade maior se comparado ao restante, entretanto segue sendo um pite raso. Este desenvolvimento da corrosão localizada para uniforme pode ser melhor vista nas micrografias apresentadas na Figura 57. Estas micrografias são de diferentes amostras de zinco expostas em soluções de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> por diferentes tempos. A primeira micrografia (a) representa uma amostra exposta por somente 10 minutos, sendo possível observar um pequeno pite com área aproximada de 23 μm<sup>2</sup>. Nesta primeira micrografia ainda é possível observar de forma nítida os riscos de polimento da amostra. Na segunda micrografia (b), com meia hora de exposição, os riscos de polimento se tornam menos nítidos e, é observado que houve um crescimento lateral dos pites. Este crescimento possui um comportamento cristalográfico em alguns lados, sendo de acordo com os planos prismáticos do hábito hexagonal compacto [1 0 0]. Este crescimento lateral contínuo acaba por depois de um determinado tempo cobrindo toda a superfície do zinco, caracterizando assim uma corrosão uniforme. A terceira e quarta micrografias (c, d) são referentes a mesma amostra em diferentes ampliações, tendo tempo de exposição de 60 horas. Com este tempo torna-se possível observar os grãos de zinco e, que se apresentam com microestrutura dendrítica, isto bem visível na terceira micrografia (c).



**Figura 57.** Micrografias ópticas de diferentes amostras de zinco e suas superfícies corroídas com diferentes tempos de exposição.

A transição da corrosão localizada para uniforme pode ser explicada em função da instabilidade da camada passiva formada associada a uma boa estabilidade dos pites rasos. Em pH alcalino há um aumento termodinâmico na estabilidade dos produtos

passivantes ZnO e Zn(OH)<sub>2</sub>.<sup>37,75</sup> Portanto, não basta uma célula oclusa profunda com eletrólito local fortemente ácido para manter a superfície livre da camada protetora. Nesta circunstância, pites rasos apresentam maior estabilidade e se propagam de forma lateral, com menores distâncias e quedas ôhmicas entre as regiões anódicas e catódicas da superfície metálica.

Como visto nos mapas de SVET da Figura 55, as correntes catódicas apresentam-se de forma homogênea por toda a superfície do zinco, medido em condições de OCP. Este comportamento é proeminentemente visto com maiores tempos de exposição, onde a corrosão uniforme já é dominante (Figura 55c). É bastante complexo de se explicar tal comportamento dessas correntes apresentadas. Em varreduras com corrosão uniforme, espera-se valores semelhantes em módulo para correntes catódicas e anódicas ou até com correntes iguais a zero. Outra forma de explicar isto é que a integral da superfície de densidades de corrente (*i*) deve ser igual a 0 quando em condições de OCP. Essa integral basicamente é a soma de todos os valores de *i*<sub>xy</sub> vezes a área *A*<sub>o</sub> de cada quadrado do grid do mapa de corrente, sendo este composto de 20 x 20 quadrados.

$$I = \int_0^x \int_0^y i_{Z=30 \mu\text{m}, xy} dx dy = \sum i_{xy} \cdot A_o \approx 0 \quad (\text{Eq.16})$$

Na Equação 16 *i*<sub>Z=30 μm, xy</sub> é a densidade de corrente medida no SVET em cada ponto do gride *A*<sub>o</sub>, com valor de 3,075 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>, a uma altura de 30 μm da superfície de Zn. A partir de tal integral é possível calcular a corrente global líquida de cada mapa de SVET apresentado na Figura 55, sendo elas expressas na Tabela 16. Vale ressaltar que tanto o primeiro mapa quanto o terceiro (Figura 55a e c) possuem unicamente correntes catódicas, sendo elas indicadas pela coloração azul dos mapas, portanto as correntes globais líquidas deles possuem os mesmos valores do que as respectivas correntes catódicas integradas.

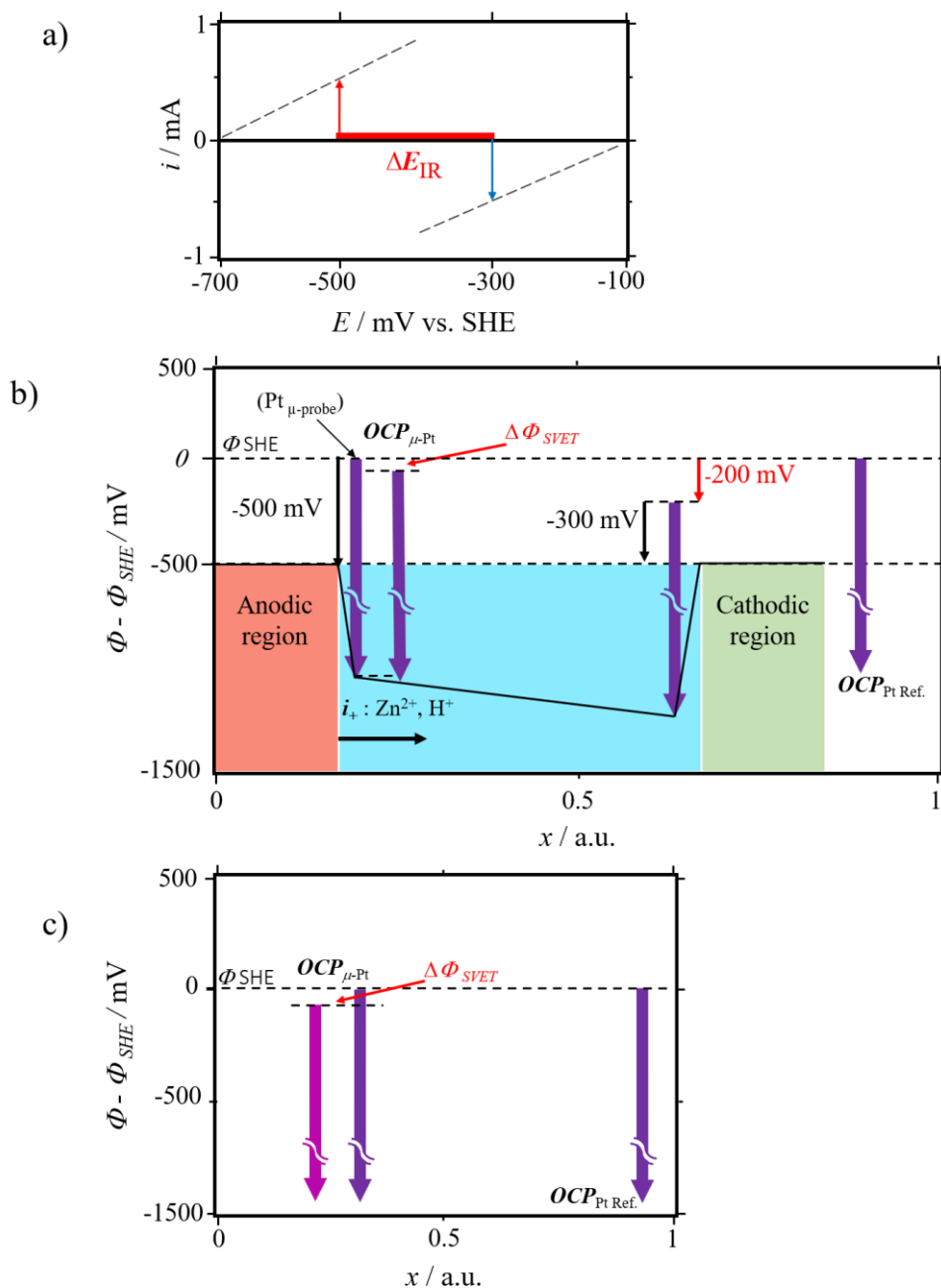
**Tabela 16.** Correntes relacionadas aos mapas de SVET

Mapa	Tempo de exposição (min)	Corrente anódica ( $\mu\text{A}$ )	Corrente catódica ( $\mu\text{A}$ )	Corrente global líquida ( $\mu\text{A}$ )
Figura 55a	1	0	$-7,37 \times 10^{-3}$	$-7,37 \times 10^{-3}$
Figura 55b	18	$2,07 \times 10^{-4}$	$-2,51 \times 10^{-3}$	$-2,30 \times 10^{-3}$
Figura 55c	240	0	$-1,52 \times 10^{-2}$	$-1,52 \times 10^{-2}$

Como a área de análise dessa amostra possui um valor de  $1,23 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ , temos um valor médio de corrente igual a  $-18,71 \mu\text{A cm}^2$ . Este valor médio é consideravelmente mais alto do que o erro experimental do SVET, que possui um valor de  $\pm 2 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Este erro experimental é determinado pela varredura de um bloco de epóxi nas mesmas condições do experimento.

Como dito anteriormente na revisão bibliográfica, a obtenção dos mapas de  $i$  são feitas de forma indireta. Elas se baseiam na comparação entre o OCP do microeletrodo de Pt vibrando de forma vertical próximo da superfície em relação a um segundo eletrodo de Pt, este estático. De uma forma mais curta podemos dizer que ele se baseia na avaliação da queda ôhmica do eletrólito entre os eletrodos de platina. A  $i$  é calculada dividindo esta queda ôhmica pela amplitude total de vibração, que possuem valor de  $\pm 5 \mu\text{m}$  ( $d = 10 \mu\text{m}$ ), obtendo assim o gradiente de potencial que é então multiplicado pela condutividade do eletrólito ( $\sim 12 \text{ mS cm}^{-1}$ ) como expressado pela Equação 6.

Uma representação esquemática de um metal corroído em condições de OCP, com regiões catódicas e anódicas distintas está representada na Figura 58. Um gráfico que representa a relação de  $i$  vs.  $E$  é apresentado na Figura 58a. Nela é representado que o potencial do eletrodo na região anódica assume um valor de  $-500 \text{ mV(SHE)}$ , enquanto na região catódica ele assume um valor maior de  $-300 \text{ mV(SHE)}$ . A queda ôhmica do fluxo da corrente iônica,  $\Delta E_{\text{IR}}$  está representada pela linha horizontal vermelha.



Fonte: elaborada pelo autor e orientador

**Figura 58.** Representação esquemática do princípio de medição do SVET: **a)**  $i$  vs  $E$  de um metal corroendo com regiões catódicas e anódicas distintas; **b)** Variação do potencial galvânico entre regiões catódicas e anódicas; **c)**  $OCP_{Pt}$  em diferentes posições quando há um gradiente de pH em direção à superfície uniformemente corroída e nenhuma queda ôhmica.

O segundo esquema, Figura 58b, apresenta um gráfico de potencial Galvani  $\Phi$  ao longo da distância  $\chi$  do fluxo de corrente da região anódica à catódica. Ambas as regiões estão em curto circuito com o metal corroído e, conseqüentemente, ficam com um

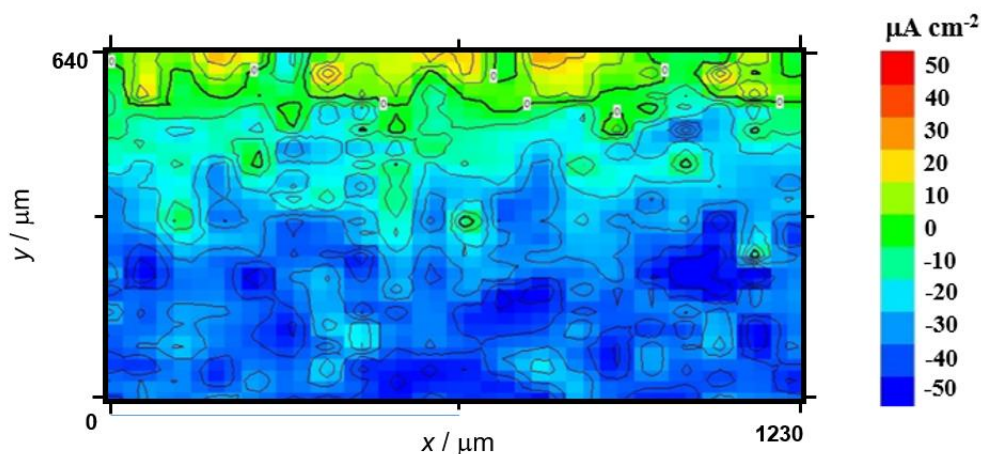
potencial de Galvani muito próximo. As setas finas e verticais em preto representam os potenciais dos eletrodos anódicos e catódicos de -500 e -300 mV (SHE) respectivamente. A seta vertical vermelha é referente a queda ôhmica total do eletrólito, com valor de -200 mV, assim como havia sido representada na Figura 58a. As diferenças de potencial,  $\Delta\phi$ , entre os microeletrodos de platina ( $OCP_{\mu-Pt}$ ) que estão em posições distantes, são representadas com linhas verticais grossas roxas, sendo referenciadas ao valor de SHE.

A diferença de potencial  $\Delta\phi$  relativa do microeletrodo vibratório é medida em duas posições contra o  $\Delta\phi$  de um eletrodo de referência de Pt  $OCP_{Pt-Ref}$ , não influenciado pela queda ôhmica. Se os valores de  $\Delta\phi$  relativos a  $OCP_{\mu-Pt}$  forem constantes nas duas posições, uma mais próxima e outra mais distante da superfície, a diferença entre seus valores fornecerá a queda ôhmica entre as duas posições  $\Delta\phi_{SVET} = \Delta E_{IR}$ .

Para metais com corrosão uniforme, não haverá queda ôhmica na solução a uma certa distância da superfície,  $i$  e  $\Delta E_{IR}$  deve assumir um valor nulo (zero). Se a composição e o potencial redox da solução detectada microeletrodo de Pt ( $OCP_{\mu-Pt}$ ) mudar quando se aproximando da superfície, os valores de  $\Delta\phi_{SVET}$  medidos não são causados pela queda ôhmica, mas sim pela alteração do valor do  $OCP_{\mu-Pt}$ . O  $\Delta\phi_{SVET}$  medido nestas circunstâncias será erroneamente interpretado como uma corrente iônica anômala, como representado esquematicamente na Figura 58c. Este  $OCP_{\mu-Pt}$  modificado quimicamente foi representado com uma seta vertical rosa.

Com a finalidade de comprovar e entender melhor esse comportamento o  $OCP_{\mu-Pt}$  foi medido contra um eletrodo de Ag/AgCl (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl). A intenção de tal medida é para verificar como o seu valor varia com a distância da superfície do Zn após o início da corrosão uniforme. A Figura 59 mostra o mapa de  $i$  medido em uma amostra de Zn com tempo de exposição de 15 a 20 min em 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl medindo no ponto ao qual temos a mudança de corrosão localizada para uniforme. O eixo y de um mapa, além de posição representa o tempo decorrido durante uma varredura, pois o mesmo sempre se inicia no topo a esquerda se encerrando na parte inferior a direita.



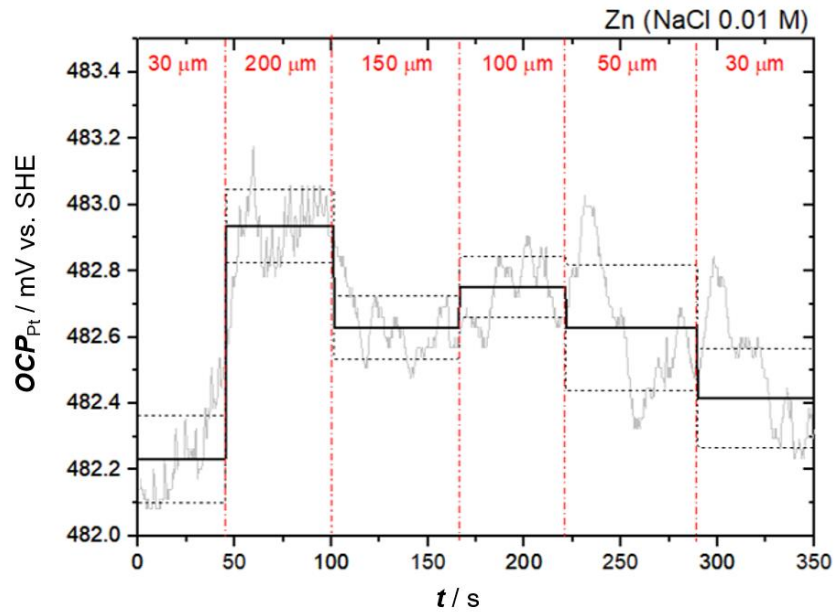


**Figura 59.** Mapa de  $i$  obtido por SVET de Zn com tempo de exposição de 15 a 20 minutos em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

Observando o mapa, na segunda metade da medida, portanto a metade inferior, as correntes catódicas anômalas dominam a superfície. Após o término da aquisição deste mapa, a vibração do eletrodo de platina foi interrompida e, o potencial entre este ( $\text{OCP}_{\mu\text{-Pt}}$ ) em relação a um eletrodo de referência  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). O transiente dessa medida está apresentado na Figura 60. A distância, ou melhor dizendo a altura, do microeletrodo parte de  $30 \text{ }\mu\text{m}$ , tendo seu potencial medido por  $50 \text{ s}$ , então é realizada uma subida abrupta para  $200 \text{ }\mu\text{m}$  com finalidade de evitar alterações na composição do eletrólito durante as medidas subsequentes. Na sequência, esta altura vai sendo reduzida após intervalos próximos de  $50 \text{ segundos}$  em que o potencial foi avaliado, passando pelas alturas  $150, 100, 50$  e novamente  $30 \text{ }\mu\text{m}$ .

O valor médio de  $\text{OCP}_{\mu\text{-Pt}}$  é indicado para cada altura pela linha preta com maior espessura. O transiente apresentado na Figura 60 confirma que os valores de  $\text{OCP}_{\mu\text{-Pt}}$  mudam com a altura do eletrodo de platina em relação a superfície de Zn, mesmo em uma situação de corrosão uniforme, sem apresentar queda ôhmica no eletrólito. O valor de potencial do microeletrodo de Pt é de aproximadamente  $482 \text{ mV (SHE)}$ .



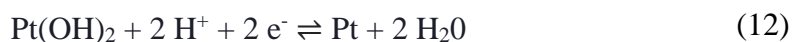


**Figura 60.** Potencial do microeletrodo de Pt versus a distância da superfície do metal: de 30 a 200, 150, 100, 50 e depois 30  $\mu\text{m}$  novamente. A linha preta horizontal é referente ao valor médio de  $\text{OCP}_{\mu\text{-Pt}}$  em cada altura; a linha preta pontilhada representa a dependência de  $\text{OCP}_{\mu\text{-Pt}}$  na respectiva altura.

A equação de Nernst abaixo, expressa a dependência do eletrodo reversível de oxigênio da alcalinização local e da pressão parcial de oxigênio ( $P_{\text{O}_2}$ ) para o caso do eletrodo reversível de oxigênio que define o  $\text{OCP}_{\text{Pt}}$ :

$$E_{(\text{O}_2/\text{OH}^-)} = 400 - 59,1 \log(\text{OH}^-) + 14,8 \log(P_{\text{O}_2}) \quad (\text{Eq.17})$$

Trabalhos anteriores observaram que o OCP de um eletrodo de Pt é geralmente inferior do que o previsto pela Equação 17.<sup>76-79</sup> Este potencial ainda é muito dependente da pureza e o tempo de imersão no eletrólito, além da presença de óxidos de superfície gerados com uma corrente de troca extremamente baixa da reação redox do oxigênio.<sup>76</sup> Supõe-se que o  $\text{OCP}_{\text{Pt}}$  seja determinado pelo eletrodo de PtO/Pt com um potencial padrão estimado de 0,980 mV (SHE), ou em eletrólitos menos puros pelo potencial de equilíbrio do sistema PtO- $\text{H}_2\text{O}_2$  com valor de 840 mV (SHE).<sup>76,78</sup> Sendo assim o potencial desse eletrodo possui uma dependência em relação ao pH, assim como na Equação 17:

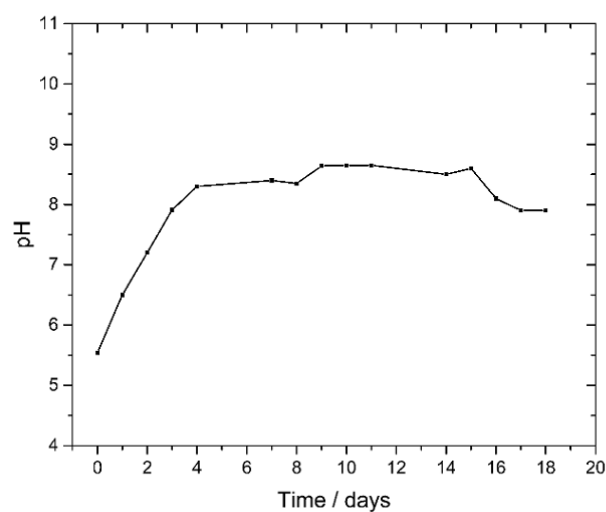


$$E_{(Pt(OH)_2/Pt)} = 980 - 29,6 pH \quad (\text{Eq.18})$$



$$E_{(PtOH/Pt)} = 840 - 59,1 pH \quad (\text{Eq.19})$$

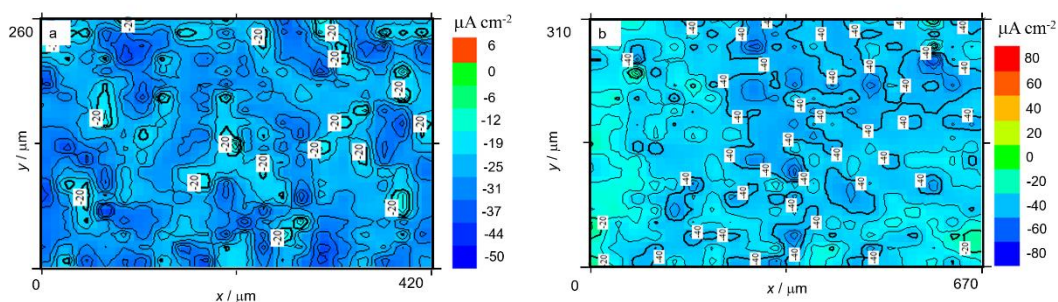
Assume-se que  $OCP_{Pt}$  é determinado pela oxidação simultânea de Pt a PtO ou  $Pt(OH)_2$  e ORR em um processo de corrosão lenta, portanto com potenciais próximos aos previstos pelas Equações 18 e 19.<sup>77,79</sup> A partir destas equações é possível explicar os potenciais baixos quanto 480 mV (SHE), ocasionados com a alcalinização superficial. A combinação da dissolução de Zn, ORR e a hidrólise do  $Zn^{2+}$  pelas Reações 1 a 4 estabiliza após o decorrer de um tempo em pH alcalino, próximo as constantes de hidrólise do  $Zn^{2+}$ ,  $pK_\alpha$  de valor 8,3 e  $pK_\beta$  de valor 9,0.<sup>80</sup> A alcalinização do eletrólito é possível ser observada em escalas maiores, quando avaliada por maiores tempos. Este comportamento é observado na Figura 61, onde vemos o desenvolvimento do pH da solução de 0,1 mol  $L^{-1}$  ao longo dos dias em que o Zn é exposto. Para tais medidas, a solução de eletrólito era homogeneizada, garantindo que o pH fosse constante independentemente de onde fosse medido.



**Figura 61.** Evolução do pH em relação ao tempo de exposição do Zn em soluções de 0,1 mol  $L^{-1}$  NaCl, sendo esta homogeneizada antes da medida.

As Equações 17, 18 e 19 determinam que o  $OCP_{Pt}$  é menor em um eletrólito alcalino, com o aumento do consumo de  $O_2$  na superfície metálica. Sendo assim o microeletrodo vibratório de Pt, nos ensaios de SVET detectara um gradiente de potencial negativo em direção a superfície do Zn corroído. Portanto, o gradiente de potencial medido é similar ao de uma corrente catódica de íons  $H^+$  migrando em direção a superfície ou íons de  $OH^-$  movendo-se na direção oposta. Em resumo, as cargas iônicas positivas fluem de um maior potencial de Galvani  $\phi$  para um menor, resultando num gradiente de potencial que foi medido pelo  $OCP_{\mu-Pt}$  visto como uma corrente catódica anômala.

A partir da Equação 6 são facilmente calculadas as variações de potenciais para suas determinadas densidade de correntes detectadas pelo microeletrodo de Pt. Como visto nas Figura 55c e Figura 62, foram determinadas densidades de corrente homogeneamente negativas entre  $-20$  e  $-100 \mu A cm^{-2}$  quando a corrosão do Zn tornasse predominantemente uniforme. Considerando que a altura total de vibração ( $d$ ) é de  $20 \mu m$  e a condutividade ( $\sigma$ ) inicial da solução igual a  $12 mS cm^{-1}$ , durante as varreduras dos valores de  $i$ , o SVET mede valores de  $\Delta E$  entre  $3,3$  e  $16,5 \mu V$ .



**Figura 62.** Mapas de SVET de diferentes amostras de Zn depois de estabilizada a corrosão uniforme da superfície em soluções de  $NaCl 0,1 mol L^{-1}$ . Tempos de exposição: a) 5 h b) 7 h

A variação dos valores de  $\Delta OCP_{\mu-Pt}$  entre  $-8,4$  e  $-41,3 \mu V$  são esperados para alturas ( $d$ ) iguais a  $170 \mu m$ , como os da Figura 59. Entretanto, valores em torno de  $-600 \pm 100 \mu V$  foram medidos experimentalmente quando aguardado um tempo suficiente para a estabilização do  $\Delta OCP_{\mu-Pt}$ . A conclusão é que a sonda detecta apenas uma pequena fração do  $\Delta OCP_{\mu-Pt}$  modificado quimicamente. O  $\Delta E$  detectado durante o mapeamento de corrente SVET provavelmente depende da frequência de vibração.

O valor de OCP para o microeletrodo de Pt usado no SVET ( $OCP_{\mu-Pt}$ ) em metais corroídos é, sem sombra de dúvidas, mais complexo do que o assumido acima. Outros íons influenciam as reações que definem o OCP desta Pt. Os cloretos, por exemplo, são íons que são fortemente adsorvidos na superfície da Pt, bloqueando a adsorção de OH e afetando a determinação do OCP.<sup>79</sup> A presença de inibidores também pode ser determinante neste quesito, pois os mesmos podem ser adsorvidos pelo eletrodo gerando uma diminuição do sinal geral do SVET e conseqüentemente afetar na relação sinal / ruído.<sup>81</sup> No entanto se o potencial de Galvani  $\emptyset$  relacionado ao  $OCP_{\mu-Pt}$  não for afetado pela química local e atingir um valor estável com o decorrer do tempo, uma queda ôhmica correta deve ser detectada pela sonda ao comparar seus valores em duas posições distintas. Na situação do presente trabalho, de um metal com corrosão uniforme sem presença de inibidores, a melhor explicação para as falsas correntes é atribuída a dependência do  $OCP_{\mu-Pt}$  na química local próxima ao metal corroído.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos das análises eletroquímicas realizadas neste presente trabalho corroboram com a hipótese de o HA possuir um grande potencial como inibidor de corrosão de materiais a base de zinco.

Os transientes de OCP para o revestimento *Extragal*-GI indicaram um aumento do tempo o qual o potencial se manteve próximo aos valores do zinco quando na presença do HA, enquanto na sua ausência após 24 h já se observava um aumento deste potencial até atingir valores próximos aos de redução do  $Fe^{2+}$  para Fe. Nos transientes para o revestimento *ZnAl3.5Mg3* não foram observadas grandes variações em seus comportamentos na presença ou não do HA.

As voltametrias realizadas nos dois revestimentos indicaram aumentos nos potenciais de pite e de repassivação, além da presença de um pico catódico quando na presença do HA, que pode estar relacionada a formação de humatos de zinco.

A avaliação nos ensaios de EIS é de que a presença do HA com o passar do tempo aumenta a  $R_p$ . No revestimento *Extragal*<sup>®</sup>-GI observou-se um aumento da resistência por todo o período de testes, além de que quando em  $Cl^-$  puro foi observada a formação de precipitados brancos e laranjas enquanto as análises indicavam um grande aumento da resistência, enquanto na presença do HA manteve-se com um comportamento estável durante os períodos de análise. No revestimento *ZnAl3.5Mg3* foi observada uma grande redução da  $R_p$  nos instantes iniciais na presença do HA, mas com uma tendência de aumento destes valores em longos períodos de exposição. As chapas expostas a  $Cl^-$  puro observa-se uma redução muito violenta nos valores de  $R_p$  no intervalo entre 20 e 120 h, atingindo valores próximos aos observados nas amostras expostas ao HA.

Os ensaios de perda de massa indicaram que o HA é sim um promissor inibidor de corrosão para zinco, tendo se observado excelentes valores de eficiência de inibição para ambos os revestimentos. Quando avaliada a  $e_i$  do HA relacionada as taxas de corrosão destes materiais obtemos os valores de 76,9 e 69,2% para o *Extragal*-GI e *ZnAl3.5Mg3*, respectivamente. Ao comparar os dois revestimentos entre si, observa-se que a adição do Al e Mg corroborou com uma redução na taxa de corrosão do revestimento com uma  $e_i$  de 73,2%.

Os ensaios de SVET auxiliaram na compreensão de como se desenvolve a corrosão do zinco com e sem a presença do HA. Sendo observada que em  $Cl^-$  puro a

corrosão rapidamente se desenvolve para uma morfologia uniforme enquanto na presença do HA se mantém como corrosão localizada até sua passivação.

A avaliação das medidas catódicas anômalas de SVET no zinco em soluções de  $\text{Cl}^-$  puro, indicaram que existe uma alcalinização local próxima a superfície do metal corroído uniformemente. Esta alcalinização é decorrente do enriquecimento do eletrólito de cátions metálicos com constante de hidrólise na faixa alcalina. O  $\text{OCP}_{\text{Pt}}$  que deveria informar a queda ôhmica do fluxo de corrente acaba por tendo seus valores alterados em função do gradiente de pH.

## REFERÊNCIAS

- (1) NACE <https://www.nace.org/resources/general-resources/cost-of-corrosion-study>. Acesso em: 01/06/2020
- (2) International Zinc Association. <https://www.zinc.org/>. Acesso em: 01/06/2020
- (3) Instituto de Metais não ferrosos.. <http://www.icz.org.br/>. Acesso em: 01/06/2020
- (4) Revista **Fator** **Brasil**. [https://www.revistafatorbrasil.com.br/ver\\_noticia.php?not=334281](https://www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=334281), 2016. Acesso em: 01/06/2020
- (5) **Sobratema**; **Grandes** **Construções**: <http://www.grandesconstrucoes.com.br/Materias/Exibir/brasil-perde-4-do-pib-com-corrosao>. Acesso em: 01/06/2020
- (6) **Corrosion Control**.. <http://www.corrosioncost.com/>. Acesso em: 01/06/2020
- (7) **IBGE** <https://www.ibge.gov.br/explica/pib.php>, 2019. Acesso em: 01/06/2020
- (8) Gentil, V. *Corrosão*; 3 ed., 1996.
- (9) de la Fuente, D.; Castaño, J. G.; Morcillo, M. *Corrosion Science* 2007, 49, 1420.
- (10) Queiroz, F. M.; Costa, I. *Surface and Coatings Technology* 2007, 201, 7024.
- (11) Chakraborty, A.; Ray, R. K. *Surface and Coatings Technology* 2009, 203, 1756.
- (12) Wilcox, G. D.; Gabe, D. R. *Corrosion Science* 1993, 35, 1251.
- (13) Suplicy Goes, R. I. I. d. m. n. f. In *Brasil Solar Power* Rio de Janeiro, 2018.
- (14) Zhang, X. G. *Corrosion and electrochemistry of zinc*, 1996.
- (15) Jiang, L.; Mao, X.; Yu, J.; Gan, F. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 2008, 55, 204.
- (16) Dick, L. F. P.; Rodrigues, L. M. *CORROSION* 2006, 62, 35.
- (17) Umoren, S. A.; Inam, E. I.; Udoidiong, A. A.; Obot, I. B.; Eduok, U. M.; Kim, K. W. *Chem. Eng. Commun.* 2015, 202, 206.
- (18) Veleza, L.; Acosta, M.; Meraz, E. *Corrosion Science* 2009, 51, 2055.
- (19) Nevison, C. H. *Corrosion of Zinc*, 1987; Vol. 13.
- (20) ALVAREZ, M. G.; GALVELE, J. R. *CORROSION* 1976, 32, 285.
- (21) Mouanga, M.; Berçot, P.; Rauch, J. Y. *Corrosion Science* 2010, 52, 3984.
- (22) Qu, Q.; Li, L.; Bai, W.; Yan, C.; Cao, C.-n. *Corrosion Science* 2005, 47, 2832.
- (23) Boshkov, N.; Petrov, K.; Vitkova, S.; Nemska, S.; Raichevsky, G. *Surface and Coatings Technology* 2002, 157, 171.
- (24) Kerney, U. *Resources, Conservation and Recycling* 1994, 10, 145.
- (25) De Lima, G.; Guesser, W. L.; Masiero, I. *Matéria (Rio de Janeiro)* 2007, 12, 549.
- (26) Marder, A. R. *Progress in Materials Science* 2000, 45, 191.
- (27) PANOSSIAN, Z. *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*; 1 ed., 1993; Vol. 2.
- (28) Ha, H.-Y.; Park, S.-J.; Kang, J.-Y.; Kim, H.-D.; Moon, M.-B. *Corrosion Science* 2011, 53, 2430.
- (29) Zhang, X.; Vu, T.-N.; Volovitch, P.; Leygraf, C.; Ogle, K.; Wallinder, I. O. *Applied Surface Science* 2012, 258, 4351.
- (30) Volovitch, P.; Vu, T. N.; Allély, C.; Abdel Aal, A.; Ogle, K. *Corrosion Science* 2011, 53, 2437.
- (31) Zhang, X. Cr(VI) and Cr(III)-Based Conversion Coatings on Zinc. **Dissertação** 2005.
- (32) Kubaschewski, O. *Iron Bynary Phase Diagrams*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg and Verlag Stahleisen: Dusseldorf, 1982.

- (33) Guttmann, M. *Materials Science Forum* 1994, 155-156, 527.
- (34) Porter, F. C. *Corrosion resistance of zinc and zinc alloys* Marcel Dekker: New York, 1994.
- (35) Jordan, C. E. *Journal of materials science* 1997, v. 32, pp. 5593.
- (36) Ogle, K.; Baudu, V.; Garrigues, L.; Philippe, X. *Journal of The Electrochemical Society* 2000, 147, 3654.
- (37) Miao, W.; Cole, I. S.; Neufeld, A. K.; Furman, S. *Journal of The Electrochemical Society* 2007, 154, C7.
- (38) Chang, J.-K.; Lin, C.-S.; Wang, W.-R.; Cheng, W.-J. *Metallurgical & Materials Transactions. Part A* 2018, 49, 3715.
- (39) Pritzel dos Santos, A.; Manhobosco, S. M.; Rodrigues, J. S.; Dick, L. F. P. *Surface and Coatings Technology* 2015, 279, 150.
- (40) ArcelorMittal <https://industry.arcelormittal.com/magnelis> .e  
<https://automotive.arcelormittal.com/products/flat/coatings/extragal>. Acesso em:01/06/2020
- (41) Salgueiro Azevedo, M.; Allély, C.; Ogle, K.; Volovitch, P. *Corrosion Science* 2015, 90, 482.
- (42) Li, B.; Dong, A.; Zhu, G.; Chu, S.; Qian, H.; Hu, C.; Sun, B.; Wang, J. *Surface and Coatings Technology* 2012, 206, 3989.
- (43) SWANDBY, R. K. *Corrosives in Corrosion Resistance of Metals and Alloys*; 2 ed.; Laque F. L.; Copson, H. R: New York, 1965.
- (44) Stevenson, F. J. *Journal of Chemical Education* 1995, 72, A93.
- (45) Thurman, E. M. *Organic geochemistry of natural waters*; Springer Netherlands, 1985.
- (46) Schulten, H. R. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1995, 351, 62.
- (47) Mirza, M. A.; Agarwal, S. P.; Rahman, M. A.; Rauf, A.; Ahmad, N.; Alam, A.; Iqbal, Z. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 2011, 37, 310.
- (48) Struyk, Z.; Sposito, G. *Geoderma* 2001, 102, 329.
- (49) CANELLAS, L. P. S., G. A.; SOBRINHO, N. M In *Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo – Ecossistemas Tropicais e Subtropicais* 1ed.; G. A. Santos & F. A. O. Camargo: Porto Alegre - RS, 1999.
- (50) Garcia-Mina, J. M. *Organic Geochemistry* 2006, 37, 1960.
- (51) Korshin, G. V.; Benjamin, M. M.; Sletten, R. S. *Water Research* 1997, 31, 1643.
- (52) Cao, C. *Corrosion Science* 1996, 38, 2073.
- (53) Vignal, V.; Krawiec, H.; Heintz, O.; Oltra, R. *Electrochimica Acta* 2007, 52, 4994.
- (54) Bastos, A. C.; Ferreira, M. G.; Simões, A. M. *Corrosion Science* 2006, 48, 1500.
- (55) Lamaka, S. V.; Zheludkevich, M. L.; Yasakau, K. A.; Serra, R.; Poznyak, S. K.; Ferreira, M. G. S. *Progress in Organic Coatings* 2007, 58, 127.
- (56) Simões, A. M.; Battocchi, D.; Tallman, D. E.; Bierwagen, G. P. *Corrosion Science* 2007, 49, 3838.
- (57) Thébault, F.; Vuillemin, B.; Oltra, R.; Allely, C.; Ogle, K. *Electrochimica Acta* 2011, 56, 8347.
- (58) Bastos, A. C.; Simões, A. M.; Ferreira, M. G. *Portugaliae Electrochimica Acta* 2003, 21, 371.
- (59) Isaacs, H. S., Ishikawa, Y. *Applications of the vibrating probe to localized current measurements; Proceedings of NACE Corrosion*, Boston, Massachusetts, USA, 1985.
- (60) Isaacs, H. S. *Applications of current measurement over corroding metallic surfaces; Ionic Currents in Development*: New York, 1986.
- (61) Blüh, O.; Scott, B. I. H. *Review of Scientific Instruments* 1950, 21, 867.



- (62) Freeman, J. A.; Nicholson, C. *Journal of Neurophysiology* 1975, 38, 369.
- (63) Iwabuchi, A.; Yano, M.; Shimizu, H. *Protoplasma* 1989, 148, 94.
- (64) Scheffey, C. *Review of Scientific Instruments* 1988, 59, 787.
- (65) Manual, S.; **Applicable Electronics**: New Haven, EUA.
- (66) Rossi, S.; Fedel, M.; Deflorian, F.; del Carmen Vadillo, M. *Comptes Rendus Chimie* 2008, 11, 984.
- (67) Manhobosco, S. M.; Batista, R. J. C.; da Silva, S. N.; Dick, L. F. P. *Electrochimica Acta* 2015, 168, 89.
- (68) NEVES DA SILVA, S. D., L.F.P. In *XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XIX SIBEE; Anais do XIX SIBEE*: Campos do Jordão/SP, 2013.
- (69) CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos polímeros*; ARTLIBER, 2006.
- (70) **ASTM International** In *ASTM G1 – 03* West Conshohocken, PA, 2003.
- (71) **ASTM International**, N. In *ASTM NACE/ASTMG31 - 12a* West Conshohocken, PA, 2012.
- (72) Matos, J. L. C., V.; Manhobosco, S. M.; Guerrero, S. P.; Dick, D. P.; Dick, L.F.P. (*Submetido a Electrochimica Acta*) 2020.
- (73) Assaf, F. H.; Abd El-Rehiem, S. S.; Zaky, A. M. *Materials Chemistry and Physics* 1999, 58, 58.
- (74) Rodrigues, L. M., Estudo do Comportamento Eletroquímico de Substâncias Húmicas sobre a Platina. **Tese de doutorado** UFRGS, 2000.
- (75) Wint, N.; Khan, K.; Sullivan, J. H.; McMurray, H. N. *Journal of The Electrochemical Society* 2019, 166, C3028.
- (76) Watanabe, N.; Devanathan, M. A. V. *Journal of The Electrochemical Society* 1964, 111, 615.
- (77) Hoare, J. P. *Nature* 1966, 211, 703.
- (78) Burke, L. D.; Buckley, D. T. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1994, 366, 239.
- (79) Lopes, P. P.; Strmcnik, D.; Tripkovic, D.; Connell, J. G.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M. *ACS Catalysis* 2016, 6, 2536.
- (80) Brown, P. L. E., C. *Hydrolysis of Metal Ions*; Handbook/Reference Book ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2016; Vol. XXXII.
- (81) Snihirova, D.; Lamaka, S. V.; Gonzalez-Garcia, Y.; Yilmaz, A.; Scharnagl, N.; Montemor, M. F.; Zheludkevich, M. L. *Electrochimica Acta* 2019, 322, 134761.