UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Efeito do desprendimento anômalo de H_2 sobre o Zinco e suas ligas

VINICIUS CERVEIRA

Tese de Doutorado
Porto Alegre, dezembro de 2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Efeito do desprendimento anômalo de H_2 sobre o Zinco e suas ligas

Vinicius Cerveira

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em preenchimento parcial dos requisitos parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro de 2025

Aos meus pais, Cesar e Eliane, que com seu trabalho, renúncia e amor me deram as condições para sonhar e alcançar tudo o que hoje construo. Dedico este trabalho a vocês

AGRADECIMENTOS

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, registro aqui meu sincero agradecimento.

Agradeço, primeiramente, à minha família. Aos meus pais, Cesar e Eliane, pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas, por acreditarem no meu potencial e por permanecerem sempre ao meu lado. Agradeço também minha irmã Camila, pela parceria e inspiração para ingressar e seguir nesta vida acadêmica. E em especial, à minha noiva Juliana, por compartilhar comigo cada dia desta jornada, oferecendo apoio, compreensão e incentivo constantes.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, pela oportunidade de integrar seu grupo de pesquisa, pela orientação dedicada, pelo compartilhamento do seu vasto conhecimento e pela disponibilidade constante para esclarecimentos, discussões, apoio e amizade ao longo desta jornada.

Agradeço ao Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR) pela ótima estrutura disponibilizada e pelo ambiente propício ao desenvolvimento deste trabalho. Agradeço, ainda, aos colegas Antônio, Lucas e Thiago, cuja parceria, apoio e convivência tornaram a rotina de pesquisa mais leve, produtiva e motivadora.

Aos amigos que a vida me proporcionou, da infância à pós-graduação, agradeço pela companhia, pelos momentos de descontração e pela compreensão nos períodos de ausência.

Ao Laboratório de Fundição (LAFUN) da UFRGS, pela colaboração na fundição e análise das amostras, em especial ao Prof. Karlinski e ao técnico Régis pelo suporte e assistência.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM), pela disponibilização dos equipamentos de microscopia eletrônica e, em especial, ao Francis pelo suporte técnico e atenção durante as análises.

A Capes pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Figuras V

Lista de Tabelas X

Lista de Tabelas do apêndice: XI

RESUMO XII

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1 Efeito da Diferença Negativa (*NDE*) 3

2.1 Revestimentos de Zinco 9

2.2 Revestimentos obtidos por imersão a quente 13

2.2.1 Microestruturas dos revestimentos de zinco 15

2.2.2 Galvanized Iron (GI) 21

2.2.3 AlZnSi (Galvalume®) 23

2.2.4 ZnAlMg (Magnélis®) 24

2.3 Banhos de Passivação 26

2.4 Inibidores orgânicos naturais: 34

3. OBJETIVOS 40

3.1 Objetivos Específicos 40

4. MATERIAIS E MÉTODOS 41

4.1 Amostras 41

4.1.1 Preparo das amostras 41

4.1.1.1 Preparo da amostra para análise de OCP e Voltametrias 41

4.1.1.2 Preparo das amostras para ensaio de Volumetria 42

4.2 Soluções: 43

4.3 Eletrodos 44

4.4 Métodos de Análise 45

4.4.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP) 45

4.4.2 Voltametria Cíclica (CV) e Voltametria Linear (LSV) 45
4.4.3 Volumetria de desprendimento de gás 46
4.4.3.1 Cálculos de desprendimento de hidrogênio: 49
4.4.4 Transientes de pH 51
4.4.8 Microscopias 52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
5.1 Caracterização das ligas 52
5.2 Ensaios Eletroquímicos 59
5.3 Volumetria 71
5.3.1 Zn: 71
5.3.2 Al43.51.5Si: 78
5.3.3 Zn3.5Al3Mg: 83
5.3.4 Zn – Cr(VI): 87
5.3.5 Zn – Ácido Húmico: 92
5.3.6 Comparação entre as Ligas: 97
5.3.7 Influência da conversão e inibidores no NDE: 99
5.4 Considerações finais: 102
6. Conclusões: 105
Referências: 106
Apêndice: 114

Lista de Figuras

FIGURA 1. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO COMPORTAMENTO DAS CORRENTES ANÓDICA E CATÓDICA EM RELAÇÃO AO POTENCIAL DO SISTEMA. FONTE: ADAPTADO DE BENDER ET AL. 2012. [18] 5

FIGURA 2. DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE ZINCO EM FUNÇÃO DO PH, INDICANDO A FORMAÇÃO PROGRESSIVA DE COMPLEXOS HIDROXILADOS A PARTIR DO ÍON ZN^{2+}. (FONTE: POWELL ET AL., 2013)[38] 13

FIGURA 3. ETAPAS BÁSICAS PARA O PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE. FONTE: ELABORADA POR AUTOR 14

FIGURA 4. FRAÇÃO COM MAIORES PERCENTUAIS DE ZN DO DIAGRAMA DE FASES DO FE-ZN. FONTE: KUBASCHEWSKI GOLDBECK (1982) [46] 16

FIGURA 5. A) ESQUEMA DA FORMAÇÃO DAS FASES FE-ZN. FONTE: JORDAN (1997) [49]; B) MICROESTRUTURA TÍPICA DAS CAMADAS DE ZN-FE OBTIDAS POR IMERSÃO A QUENTE: (1) FASE Γ, (2) FASE Δ, (3) FASE Z. FONTE: MARDER (2000)[41] 17

FIGURA 6. ADAPTAÇÃO DE DIAGRAMA DE FASES AL-ZN. FONTE: ASM HANDBOOK [50] 19

FIGURA 7. DIAGRAMAS DE FASES: A) MG-ZN; B) AL-MG; C) ZN-AL-MG FONTE: VANDERBOORN (2023) [53] 20

FIGURA 8. MICROESTRUTURA DE REVESTIMENTO ZNALMG. FONTE: AHMADI (2020) [52] 21

FIGURA 9. DISTRIBUIÇÃO SIMULADA DAS ESPÉCIES DE ZINCO EM MEIO AQUOSO OU SÓLIDO EM RELAÇÃO AO PH, UTILIZANDO SOLUÇÃO DE 0,1 MOL L^{-1} DE CLORETO (CL^-).[58] 23

FIGURA 10 ESTRUTURA DE UM ÁCIDO HÚMICO PROPOSTA POR STEVENSON. FONTE: STEVENSON (1995)[87] 35

FIGURA 11. AMOSTRAS COM PREPARO DO TIPO ELETRODO. FONTE: ELABORADA PELO AUTOR 42

FIGURA 12. AMOSTRAS PARA ENSAIOS DE VOLUMETRIA. FONTE: ELABORADA PELO AUTOR. 43

FIGURA 13. ELETRODOS: A,B) REFERÊNCIA AG/AGCL PARA ENSAIOS DE VOLUMETRIA (A) E OCP E VOLTAMETRIAS (B); C) CONTRA ELETRODO DE PLATINA. FONTE: ELABORADA PELO AUTOR 45

FIGURA 14. REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA DE VOLUMETRIA PARA AVALIAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE GÁS. FONTE: ELABORADA PELO AUTOR 47

FIGURA 15. VISÃO DETALHADA DO SISTEMA VOLUMÉTRICO. FONTE: ELABORADA PELO AUTOR 49

FIGURA 16 MICROGRAFIAS ÓPTICAS DO ZN (SHG): (A,B) SUPERFÍCIES POLIDAS E (C,D) APÓS ATAQUE QUÍMICO COM SOLUÇÃO NITAL 0,1% POR 30 S. 56

FIGURA 17 MICROGRAFIAS ÓPTICAS DAS AMOSTRAS DE AL43.5ZN1.5SI: (A,B) POLIDAS E (C,D,E) APÓS ATAQUE QUÍMICO (30S) COM SOLUÇÃO NITAL 0,1%, E (E)

AMPLIAÇÃO DESTACANDO REGIÕES REPRESENTATIVAS DA MICROESTRUTURA. 57
FIGURA 18 MICROGRAFIAS ÓPTICAS DA LIGA ZN3.5AL3MG: (A,B) SUPERFÍCIES POLIDAS, (C,D) APÓS ATAQUE QUÍMICO COM SOLUÇÃO NITAL 0,1% POR 30 S E (E) AMPLIAÇÃO DESTACANDO REGIÕES REPRESENTATIVAS DA MICROESTRUTURA. 58
FIGURA 19 MICROGRAFIAS ÓPTICAS QUE APRESENTAM A EVOLUÇÃO DA FORMA DA CORROSÃO DA SUPERFÍCIE DO ZINCO METÁLICO EXPOSTO POR DIFERENTES TEMPOS A SOLUÇÕES DE NACL 0.1 MOL.L^{-1}.[95] 59
FIGURA 20. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE AMOSTRAS DE ZN (SHG) EXPOSTAS EM SOLUÇÕES DE NACL 0.1M EM PH 7 (CURVA VERMELHA) E PH 9 (CURVA PRETA) E VELOCIDADE DE VARREDURA DE 1MVS^{-1}: A) VOLTAMOGRAMA COMPLETO, B) AMPLIAÇÃO PARCIAL DO VOLTAMOGRAMA PARA DESTAQUE DAS RETAS TANGENTES (LINHAS PONTILHADAS) TRAÇADAS PARA DETERMINAÇÃO DOS E_{PIT} E E_{REP}. 60
FIGURA 21. VOLTAMOGRAMAS DE ZN DE VARREDURAS LINEARES EM NACL 0,1 MOL.L^{-1} COM PH 7 (CURVA VERMELHA) E PH 9 (CURVA PRETA), 0,2 MV·S^{-1} EM EIXOS SEMILOGARITMOS DE *I* PELO (A) POTENCIAL (*E*) E (B) POLARIZAÇÃO (□□. 62
FIGURA 22. VOLTAMOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ZN (SHG) EM SOLUÇÃO DE NACL 0.1M PH 9 COM VELOCIDADES DE VARREDURA DE 1MVS^{-1} (CURVAS PRETAS) E 0,2MVS^{-1} (CURVA AZUL) 63
FIGURA 23. TRANSIENTE DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) EM NACL 0.1 MOL.L^{-1} PH 9 DAS LIGAS ESTUDADAS. 64
FIGURA 24 MICROGRAFIAS OBTIDAS APÓS ENSAIOS DE OCP EM NACL 0,1 MOL.L^{-}1 APÓS 70 HORAS NAS AMOSTRAS: A) ZN (SHG), B)ZN3.5AL3MG, C) AL43.5ZN1.5SI. 65
FIGURA 25. VOLTAMOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE AL43.5ZN1.5SI EM SOLUÇÃO DE NACL 0,1M PH 9 COM VELOCIDADES DE VARREDURA DE 1 MV.S^{-1}. 66
FIGURA 26 VOLTAMOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ZN3.5AL3MG EM SOLUÇÃO DE NACL 0.1M PH 9 COM VELOCIDADES DE VARREDURA DE 1MVS^{-1}. 67
FIGURA 27 VOLTAMOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ZN(SHG) EM SOLUÇÃO DE NACL 0,1 MOLL^{-1} PH 9 COM VELOCIDADES DE VARREDURA DE 1 MV.S^{-1} E 0,2 MV.S^{-1} SENDO A) TRATADAS COM BANHO DE CR(VI) 6GL^{-1}, B) COM ADIÇÃO DE 0,5GL^{-1} DE HA E C) CURVAS DE PSEUDO-TAFEL (0,2 MV.S^{-1}) COMPARATIVAS ENTRE O ZN SEM TRATAMENTO E AS CONDIÇÕES CONTENDO OS DOIS INIBIDORES ESTUDADOS. 69
FIGURA 28 TRANSIENTES DE OCP EM NACL 0,1 MOL.L^{-1} E PH 9 DO ZN SEM (CURVAS PRETA E TONS CINZAS) E COM TRATAMENTO DE CR(VI) (CURVAS VERMELHAS) E COM A ADIÇÃO DE 0.5G.L^{-1} DE HA (CURVAS VERDES). 71
FIGURA 29. CURVAS DE VOLUMETRIA DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO ($VH2$) DURANTE POLARIZAÇÃO GALVANOSTÁTICA DAS AMOSTRAS DE ZN (SHG) EM 0.1

MOL.L^{-1} NACL PH 9 PARA DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE APLICADAS (I_{APP} EM MACM^{-2}). A) CURVAS COMPLETAS DE $VH2$; B) AMPLIAÇÃO PARA DESTAQUE DAS CURVAS COM MAIOR I_{APP}. 72
FIGURA 30 REAPRESENTAÇÃO DAS CURVAS DE VOLUMETRIA DE HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE POLARIZAÇÃO GALVANOSTÁTICA DO ZN EM NACL 0,1 MOL.L^{-1} A PH, PARA DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE APLICADAS (I_{APP}), COM EIXO DO VOLUME APRESENTADO EM ESCALA LOGARÍTMICA. 73
FIGURA 31 EXEMPLO DA DETERMINAÇÃO DAS VELOCIDADES DE DESPRENDIMENTO DE H_2. 74
FIGURA 32 CORRENTE EQUIVALENTES DO DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO ($i\mathrm{H2}$) OBTIDAS NO INÍCIO (T_0, PONTOS PRETOS) E NO FINAL (T_F, PONTOS VERMELHOS) DOS ENSAIOS DE VOLUMETRIA DAS AMOSTRAS DE ZN(SHG) EM NACL 0.1 MOLL^{-1} PH 9, EM FUNÇÃO DA CORRENTE APLICA (I_{APP}). 75
FIGURA 33 CORRELAÇÃO ENTRE I_{APP}, $i\mathrm{H2}$E I_{ZN} COM O POTENCIAL (E) DO SISTEMA. PONTOS VAZADOS REFERENTES AO INÍCIO (T_0) E PREENCHIDOS O FINAL (T_F) DO PROCESSO DE POLARIZAÇÃO. 76
FIGURA 34 COMPORTAMENTO DA RAZÃO K ($i\mathrm{H2}i\mathrm{ZN}$) PELA CORRENTE APLICADA PARA O ZN(SHG) EM NACL 0.1 MOLL^{-1} 78
FIGURA 35 VOLUMETRIA DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO DURANTE POLARIZAÇÃO GALVANOSTÁTICA DAS AMOSTRAS DE AL43.5ZN1.5SI EM 0.1 MOL.L^{-1} NACL PH 9. A) CURVAS COMPLETAS DE $VH2$; B) AMPLIAÇÃO PARA DESTAQUE DAS CURVAS COM MAIOR I_{APP}. 79
FIGURA 36 CORRENTE EQUIVALENTES DO DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO ($i\mathrm{H2}$) OBTIDAS NO INÍCIO (T_0, PONTOS PRETOS) E NO FINAL (T_F, PONTOS VERMELHOS) DOS ENSAIOS DE VOLUMETRIA DAS AMOSTRAS DA LIGA AL43.5ZN1.5SI EM NACL 0.1 MOLL^{-1} PH 9, EM FUNÇÃO DA CORRENTE APLICA (I_{APP}). 80
FIGURA 37 CORRELAÇÃO ENTRE I_{APP}, $i\mathrm{H2}$E $I_{AL43.5ZN1.5SI}$ COM POTENCIAL OBSERVADOS NOS ENSAIOS DE VOLUMETRIA DA LIGA AL43.5ZN1.5SI. PONTOS VAZADOS REFERENTES AO INÍCIO (T_0) E PREENCHIDOS O FINAL (T_F) DO PROCESSO DE POLARIZAÇÃO. 81
FIGURA 38 COMPORTAMENTO DA RAZÃO K ($i\mathrm{H2}i\mathrm{AL43.5ZN1.5SI}$) PELA CORRENTE APLICADA PARA O AL43.5ZN1.5SI EM NACL 0.1 MOLL^{-1} 82
FIGURA 39 VOLUMETRIA DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO DURANTE POLARIZAÇÃO GALVANOSTÁTICA DAS AMOSTRAS DE ZN3.5AL3MG EM 0.1 MOL.L^{-1} NACL PH 9. 83
FIGURA 40 CORRENTE EQUIVALENTES DO DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO ($i\mathrm{H2}$) OBTIDAS NO INÍCIO (T_0, PONTOS PRETOS) E NO FINAL (T_F, PONTOS VERMELHOS) DOS ENSAIOS DE VOLUMETRIA DAS AMOSTRAS DA LIGA ZN3.5AL3MG EM NACL 0.1 MOLL^{-1} PH 9, EM FUNÇÃO DA CORRENTE APLICA (I_{APP}). 84

FIGURA 41 CORRELAÇÃO ENTRE I_{APP}, $i\mathrm{H2}$ E $I_{ZN3.5AL3MG}$ COM POTENCIAL OBSERVADOS NOS ENSAIOS DE VOLUMETRIA DA LIGA ZN3.5AL3MG. PONTOS VAZADOS REFERENTES AO INÍCIO (T_0) E PREENCHIDOS O FINAL (T_F) DO PROCESSO DE POLARIZAÇÃO. 85

FIGURA 42 COMPORTAMENTO DA RAZÃO K ($i\mathrm{H2}i\mathrm{ZN3.5AL3MG}$) PELA CORRENTE APLICADA PARA O ZN3.5AL3MG EM NACL 0.1 MOLL^{-1} 87

FIGURA 43 VOLUMETRIA DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO DURANTE POLARIZAÇÃO GALVANOSTÁTICA DAS AMOSTRAS DE ZN (SHG) PRÉ TRATADAS COM CR(VI) EM 0.1 MOL.L^{-1} NACL PH 9. 88

FIGURA 44 CORRENTE EQUIVALENTES DO DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO ($i\mathrm{H2}$) OBTIDAS NO INÍCIO (T_0, PONTOS PRETOS) E NO FINAL (T_F, PONTOS VERMELHOS) DOS ENSAIOS DE VOLUMETRIA DAS AMOSTRAS DE ZN PRÉ TRATADO COM CR(VI) EM NACL 0.1 MOLL^{-1} PH 9, EM FUNÇÃO DA CORRENTE APLICA (I_{APP}). 89

FIGURA 45 CORRELAÇÃO ENTRE I_{APP}, $i\mathrm{H2}$E I_{ZN} COM POTENCIAL PARA AMOSTRAS PRÉ TRATADAS COM CR(VI). PONTOS VAZADOS REFERENTES AO INÍCIO (T_0) E PREENCHIDOS O FINAL (T_F) DO PROCESSO DE POLARIZAÇÃO. 90

FIGURA 46 COMPORTAMENTO DA RAZÃO K ($i\mathrm{H2}i\mathrm{ZN}$) PELA CORRENTE APLICADA PARA O ZN(SHG) PRÉ TRATADO COM CR(VI). 92

FIGURA 47 VOLUMETRIA DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO DURANTE POLARIZAÇÃO GALVANOSTÁTICA DAS AMOSTRAS DE ZN (SHG) EM 0.1 MOL.L-1 NACL PH 9 COM ADIÇÃO DE 0,5GL^{-1} HA. 93

FIGURA 48 CORRENTE EQUIVALENTES DO DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO ($i\mathrm{H2}$) OBTIDAS NO INÍCIO (T_0, PONTOS PRETOS) E NO FINAL (T_F, PONTOS VERMELHOS) DOS ENSAIOS DE VOLUMETRIA DAS AMOSTRAS DE ZN EM NACL 0.1 MOLL^{-1} PH 9 + HA 0,5GL^{-1}, EM FUNÇÃO DA CORRENTE APLICA (I_{APP}). 94

FIGURA 49 CORRELAÇÃO ENTRE I_{APP}, $i\mathrm{H2}$E I_{ZN+HA} COM POTENCIAL EM NACL 0,1 MOLL^{-1} PH 9 COM ADIÇÃO DE HA 0,5GL^{-1}. PONTOS VAZADOS REFERENTES AO INÍCIO (T_0) E PREENCHIDOS O FINAL (T_F) DO PROCESSO DE POLARIZAÇÃO. 95

FIGURA 50 COMPORTAMENTO DA RAZÃO K ($i\mathrm{H2}i\mathrm{ZN}$) PELA CORRENTE APLICADA PARA O ZN(SHG) EM NACL 0.1 MOLL^{-1} PH 9 COM ADIÇÃO DE HA 0,5GL^{-1}. 96

FIGURA 51 COMPARAÇÃO DAS CORRENTES DE DESPRENDIMENTO DE H_2 ($i\mathrm{H2}$) E DAS CORRENTES DE DISSOLUÇÃO METÁLICA PARA O ZN(SHG), AL43.5ZN1.5SI E ZN3.5AL3MG EM FUNÇÃO DA CORRENTE APLICADA (I_{APP}) EM NACL 0,1 MOLL^{-1} A PH 9. 97

FIGURA 52 RELAÇÃO ENTRE AS CORRENTES DE DESPRENDIMENTO DE H_2 ($i\mathrm{H2}$) E AS CORRENTES DE DISSOLUÇÃO METÁLICA PARA O ZN(SHG), AL43.5ZN1.5SI E ZN3.5AL3MG EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DURANTE AS POLARIZAÇÕES GALVANOSTÁTICAS EM NACL 0,1 MOLL^{-1} A PH 9. 98

FIGURA 53 COMPARAÇÃO DAS CORRENTES DE DESPRENDIMENTO DE H_2 ($i\mathrm{H2}$) E DAS CORRENTES DE DISSOLUÇÃO METÁLICA PARA O ZN PURO, COM TRATAMENTO DE

CR(VI) E NA PRESENÇA DE HA 0,5GL^{-1} EM FUNÇÃO DA CORRENTE APLICADA (I_{APP}) EM NACL 0,1 MOLL^{-1} A PH 9. 100
FIGURA 54 RELAÇÃO ENTRE AS CORRENTES DE DESPRENDIMENTO DE H_2 ($i\mathrm{H2}$) E AS CORRENTES DE DISSOLUÇÃO METÁLICA PARA O ZN PURO, COM TRATAMENTO DE CR(VI) E NA PRESENÇA DE HA 0,5GL^{-1} EM FUNÇÃO DO POTENCIAL MEDIDO EM NACL 0,1 MOLL^{-1} A PH 9. 101
FIGURA 55 ESQUEMA REPRESENTATIVO DA RELAÇÃO DO E_{HER} COM O PH. 103

Lista de Tabelas

TABELA 1 TEMPO PARA NUCLEAR E DESENVOLVER PRODUTOS DE CORROSÃO SOBRE CHAPAS GALVANIZADAS EM RELAÇÃO A EXPOSIÇÃO A ESPÉCIES OXIDANTES, TABELA ADAPTADA DE ALMEIDA ET AL.[11,80] 32
TABELA 2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA (OES) DAS LIGAS AL43.5ZN1.5SI E ZN3.5AL3MG, OBTIDOS COM DIFERENTES MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO *BRUKER* (AL100, ZN110 E ZN130), VALORES EXPRESSOS EM % M/M 53
TABELA 3. POTENCIAIS REFERENTES AS CURVAS DE VOLTAMETRIA DO ZN (SHG) EM 0.1 MOL.L^{-1} NACL PH 9 63
TABELA 4. VALORES DE POTENCIAIS REFERENTES A ANÁLISE DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DAS AMOSTRAS DE AL43.5AL1.5SI. 67
TABELA 5 VALORES DE POTENCIAIS REFERENTES À VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ZN3.5AL3MG. 68
TABELA 6 VALORES DE POTENCIAIS REFERENTES À ANÁLISE DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ZN COM INIBIDORES DE CORROSÃO 70
TABELA 7. RAZÕES DE *K* INICIAIS E FINAIS OBTIDAS PARA O ZN(SHG) EM NACL 0,1 MOLL^{-1} PH9, CALCULADAS A PARTIR DAS CORRENTES DE H_2 ($i\mathrm{H2}$) E APLICADA (I_{APP}). .. 77
TABELA 8**.** RAZÕES DE *K* INICIAIS E FINAIS OBTIDAS PARA A LIGA AL43.5ZN1.5SI EM NACL 0,1 MOLL^{-1} PH9, CALCULADAS A PARTIR DAS CORRENTES DE H_2 ($i\mathrm{H2}$) E APLICADA (I_{APP}). 82
TABELA 9. RAZÕES DE *K* INICIAIS E FINAIS OBTIDAS PARA A LIGA ZN3.5AL3MG EM NACL 0,1 MOLL^{-1} PH9, CALCULADAS A PARTIR DAS CORRENTES DE H_2 ($i\mathrm{H2}$) E APLICADA (I_{APP}). 86
TABELA 10. VALORES DAS RAZÕES DE *K* INICIAIS E FINAIS, OBTIDAS PARA O ZN PRÉ TRATADO COM CR(VI), CALCULADAS A PARTIR DAS CORRENTES DE H_2 ($i\mathrm{H2}$) E APLICADA (I_{APP}). 91
TABELA 11. VALORES DAS RAZÕES DE *K* INICIAIS E FINAIS, OBTIDAS PARA O ZN EM NACL 0,1 MOLL^{-1} PH 9 COM ADIÇÃO DE HA 0,5GL^{-1}, CALCULADAS A PARTIR DAS CORRENTES DE H_2 ($i\mathrm{H2}$) E APLICADA (I_{APP}). 96

Lista de Tabelas do apêndice:

TABELA A 1 VELOCIDADES DE DESPRENDIMENTO DE H_2 (V_i E V_F) OBTIDAS POR REGRESSÃO LINEAR PARA CADA I_{APP}, COM RESPECTIVOS VALORES DE R, ERRO PADRÃO (SE) E RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (REQM). 114

TABELA A 2 DADOS MEDIDOS E CALCULADOS NOS ENSAIOS VOLUMÉTRICOS DO ZN(SHG) EM SOLUÇÃO DE NACL 0,1 MOL.L^{-1} COM PH 9. 115

TABELA A 3 VELOCIDADES DE DESPRENDIMENTO DE H_2 (V_i E V_F) OBTIDAS POR REGRESSÃO LINEAR PARA CADA I_{APP}, COM RESPECTIVOS VALORES DE R, ERRO PADRÃO (SE) E RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (REQM) DAS AMOSTRAS DA LIGA AL43.5ZN1.5SI. 116

TABELA A 4 DADOS MEDIDOS E CALCULADOS NOS ENSAIOS VOLUMÉTRICOS DA LIGA AL43.5ZN1.5SI EM SOLUÇÃO DE NACL 0,1 MOL.L^{-1} COM PH 9. 117

TABELA A 5 VELOCIDADES DE DESPRENDIMENTO DE H_2 (V_i E VF) OBTIDAS POR REGRESSÃO LINEAR PARA CADA IAPP, COM RESPECTIVOS VALORES DE R, ERRO PADRÃO (SE) E RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (REQM) DAS AMOSTRAS DA LIGA ZN3.5AL3MG..... 118

TABELA A 6 DADOS MEDIDOS E CALCULADOS NOS ENSAIOS VOLUMÉTRICOS DA LIGA ZN3.5AL3MG EM SOLUÇÃO DE NACL 0,1 MOL.L^{-1} COM PH 9..... 119

TABELA A 7 VELOCIDADES DE DESPRENDIMENTO DE H_2 (V_i E *VF*) OBTIDAS POR REGRESSÃO LINEAR PARA CADA IAPP, COM RESPECTIVOS VALORES DE R, ERRO PADRÃO (SE) E RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (REQM) DAS AMOSTRAS DE ZN PRÉ TRATADO COM CR(VI). 120

TABELA A 8 DADOS MEDIDOS E CALCULADOS NOS ENSAIOS VOLUMÉTRICOS DO ZN(SHG) TRATADO COM BANHO DE CR(VI) EM SOLUÇÃO DE NACL 0,1 MOL.L^{-1} COM PH 9. 121

TABELA A 9 VELOCIDADES DE DESPRENDIMENTO DE H_2 (V_i E *VF*) OBTIDAS POR REGRESSÃO LINEAR PARA CADA I_{APP}, COM RESPECTIVOS VALORES DE COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R), ERRO PADRÃO (SE) E RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (REQM) DAS AMOSTRAS DE ZN AVALIADAS EM 0,1 MOLL^{-1} NACL PH 9 COM ADIÇÃO DE 0,5GL^{-1} HA. 122

TABELA A 10 DADOS MEDIDOS E CALCULADOS NOS ENSAIOS VOLUMÉTRICOS DO ZN(SHG) EM SOLUÇÃO DE NACL 0,1 MOL.L^{-1} PH 9 COM ADIÇÃO DE 0,5GL^{-1} HA... 123

RESUMO

O Efeito da Diferença Negativa (Negative Difference Effect - NDE) é caracterizado pelo aumento anômalo do desprendimento de hidrogênio (HER) durante polarização anódica. Embora amplamente descrito para magnésio e alumínio, sua ocorrência no zinco ainda não havia sido comprovada experimentalmente. Neste trabalho, apresenta-se a primeira demonstração sistemática do NDE no Zn, obtida a partir de ensaios realizados em amostras bulk, empregadas como modelos representativos de revestimentos a base de zinco, utilizando uma metodologia de volumetria gasosa de alta precisão, combinada a ensaios eletroquímicos em NaCl 0,1 $molL^{-1}$ a pH 9.

Os resultados revelam que o Zn polarizado galvanostaticamente apresenta aumento significativo da corrente de H_2 mesmo em regime anódico, podendo representar até 20% da corrente total, confirmando o NDE. As ligas Al43.5Zn1.5Si e Zn3.5Al3Mg também exibiram o fenômeno, com intensificação da i_{H_2} em relação ao Zn puro, demonstrando que a presença de Al e Mg favorece a manifestação do efeito. A atuação de inibidores no Zn foi avaliada, mostrando que tanto o ácido húmico (HA) quanto o tratamento com Cr(VI) reduzem a HER em correntes baixas.

A identificação do NDE no zinco e em suas ligas amplia o entendimento dos mecanismos de corrosão, com implicações diretas na previsão de vida útil e no desenvolvimento de revestimentos e inibidores mais eficientes. Além da utilização de elementos de liga para redução do NDE para galvanizados ou na utilização dessas ligas em implantes temporários.

Palavras-chave:

Zinco; NDE; Al43.5Zn1.5Si; Zn3.5Al3Mg; Corrosão; Eletroquímica

ABSTRACT

The Negative Difference Effect (NDE) is characterized by the anomalous increase in the hydrogen evolution reaction (HER) when the potential increases. Although widely reported for magnesium and less frequently for aluminum, its occurrence on zinc had not yet been experimentally demonstrated. In this work, the systematic evaluation of the NDE on Zn was performed using bulk samples employed as model system representative of zinc-based coatings, combining a high-precision gas volumetry methodology with electrochemical tests in 0.1 mol.L^{-1} NaCl at pH 9.

The results show that galvanostatically polarized Zn exhibits a significant increase in H_2 current when the potential is increased, reaching the calculated HER current density up to 20% of the i_{Zn}, confirming the NDE. The Al43.5Zn1.5Si and Zn3.5Al3Mg alloys also exhibited the NDE phenomenon, with intensified i_{H_2} compared to pure Zn, demonstrating that the presence of Al and Mg enhances the NDE effect. The action of inhibitors on Zn was also evaluated, showing that both humic acid (HA) and Cr(VI) treatments reduce the HER intensity at lower applied currents.

The identification of the NDE phenomenon on zinc and its alloys improves the understanding of corrosion processes and directly impacts the prediction of service life and suggest the design of more efficient protective coatings with the possible addition of alloying elements with HER inhibition.

Keywords:

Zinc; NDE; Al43.5Zn1.5Si; Zn3.5Al3Mg; Corrosion; Electrochemistry

1. INTRODUÇÃO

O comportamento eletroquímico dos metais durante processos de corrosão envolve diferentes reações que, em alguns casos, se desviam das previsões clássicas da eletroquímica. Um desses desvios é conhecido como Efeito da Diferença Negativa (NDE, *Negative Difference Effect*), caracterizado pelo aumento anômalo da taxa de produção de hidrogênio (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*) quando a polarizaçao anódica do metal é aumentada. Esse fenômeno, observado inicialmente em magnésio e alumínio, contraria a expectativa convencional de que a HER diminua com o aumento do potencial anódico aplicado.[1–3] A compreensão dos mecanismos associados ao NDE é essencial, pois sugere a participação de reações intermediárias ou acopladas que afetam tanto a dissolução metálica quanto a geração de hidrogênio, diminuindo diretamente a durabilidade dos materiais revestimento de Zn para compensar a redução de H.

O zinco ocupa posição de grande relevância tecnológica por ser amplamente utilizado como revestimento protetor em aços de baixo carbono na corrosão atmosférica e no solo, oferecendo simultaneamente proteção galvânica e efeito barreira. Adicionalmente, a deposição de $Zn(OH)_2$ em locais expostos do aço onde ocorre a redução do O_2 e alcalinização local leva à oclusão de sítios catódicos sobre o aço. Em atmosferas usuais contendo cerca de 400 ppm de CO_2, ocorre sua adicional absorção e formação de carbonatos com deposição de $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (hidrozincita) nestes sítios catódicos alcalinizados.[4]

Além de seu baixo custo e facilidade de aplicação, apresenta desempenho consolidado em diferentes setores industriais, o que reforça sua importância como material de estudo.[5–9] Apesar disso, o comportamento eletroquímico do zinco ainda possui lacunas, especialmente no que diz respeito a uma possível manifestação de NDE. A investigação desse fenômeno em revestimentos à base de zinco torna-se particularmente interessante não apenas pelo caráter inédito, mas também pelo potencial de revelar mecanismos adicionais envolvidos na corrosão, capazes de impactar diretamente a avaliação de durabilidade e a otimização de estratégias de proteção.

A relevância prática desse tema se intensifica quando considerados os mecanismos de proteção adicionais aplicados ao zinco. Tradicionalmente, filmes passivadores da conversão à base de cromato hexavalente (Cr(VI)) foram e seguem amplamente empregados devido à sua elevada eficiência na atenuação de processos corrosivos. Esses tratamentos conferem proteção pela formação de camadas passivas estáveis, que podem influenciar a cinética de desprendimento de hidrogênio e, consequentemente, a manifestação do NDE.[10,11] Entretanto, os riscos ambientais e à saúde associados ao Cr(VI) motivaram o desenvolvimento de alternativas, ao mesmo tempo em que abriram espaço para a exploração de inibidores de origem natural.

Nesse cenário, destaca-se o ácido húmico (HA), macromolécula orgânica presente em solos agrícolas contendo adubo orgânico ou meios naturalmente turfosos, capaz de interagir com superfícies de zinco puro ou liga e formar camadas protetoras.[12] Estudos recentes apontam que estas interações podem reduzir a taxa de dissolução metálica e o desprendimento de hidrogênio, indicando potencial efeito modulador sobre o NDE. Assim, enquanto o Cr(VI) representa a referência clássica de proteção superficial em revestimentos de zinco, o Ácido Húmico surge como alternativa inovadora e ambientalmente favorável, ambas pouco explorada em relação ao fenômeno do NDE.

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar o comportamento corrosivo de revestimentos à base de zinco e investigar a ocorrência do Efeito da Diferença Negativa (NDE) nesses materiais. Além disso, busca-se avaliar o impacto de inibidores, sobre a corrosão e o NDE, contribuindo para o desenvolvimento de soluções mais seguras e eficazes de proteção anticorrosiva.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Efeito da Diferença Negativa (*NDE*)

O Efeito de Diferença Negativa (*Negative Diference Effect* - NDE), também apresentado como Desprendimento Anômalo de Hidrogênio, é um efeito que ocorre em metais com baixos valores de potencial de redução, sendo estes muito próximos aos da reação de redução de hidrogênio (HER). Está relacionada a taxa de liberação de hidrogênio ser excepcionalmente alta em relação ao esperado pelas condições experimentais. Normalmente, quando um metal é polarizado anodicamente, ou seja, o deslocamento para potenciais mais positivos, espera-se que a reação principal seja a dissolução metálica ($M_{(s)} \rightarrow M^{n+}_{(aq)} + ne^-$). Nesse cenário, a reação catódica de redução de hidrogênio ($2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2\ 9g)}$) deveria ser inibida com o deslocamento majoritário da corrente aplicada para o aumento da dissolução anódica. No entanto, no caso do NDE, ocorre justamente o contrário: à medida que a dissolução anódica aumenta, também se observa um crescimento da corrente catódica associada ao desprendimento de hidrogênio. Esse comportamento inesperado caracteriza o NDE e tem sido relatado em estudos sobre magnésio, alumínio e suas ligas. [1,2,13–16]

O NDE é menos complexo para metais como o alumínio e ligas ferrosas, onde a redução do hidrogênio ocorre apenas em potenciais elevados. Nestes metais no momento que há a acidificação local, dentro dos pites, gerando um aumento na concentração de H^+ e por consequência a redução e desprendimento do hidrogênio. No entanto, no caso do magnésio, o desprendimento do hidrogênio ocorre em toda a superfície, devido à eletrólise da água, e dentro das cavidades, está associada à dissolução do magnésio. [2]

A eletrólise da água pode ser realizada de diferentes formas em meio ácido e básico, sendo eles:

Meio ácido

Cátodo	$2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)}$	(1)
Ânodo	$H_2O_{(l)} \rightarrow ½\ O_{2\ (g)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^-$	(2)

Meio básico

Cátodo $2\ H_2O_{(l)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\ OH^-_{(aq)}$ (3)

Ânodo $2\ OH^-_{(aq)} \rightarrow {}^1/_2\ O_{2\ (g)} + H_2O_{(l)} + 2\ e^-$ (4)

Logo a reação geral em ambos os casos é:

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + ½\ O_{2\ (g)} \quad (5)$$

Em condições de Potencial de Circuito Aberto (*Open Circuit Potential*, OCP) as densidades de corrente anódica (i_a), corresponde à dissolução metálica, e catódica (i_c), da redução do hidrogênio da água ou do oxigênio, se mantém equilibradas, ou seja, assumem valores de igualdade ($i_a = i_c$). Quando o sistema é submetido a uma polarização, fornecida por uma fonte externa, temos uma corrente aplicada (i_{app}) que não mais assume o valor de igualdade entre i_a e i_c, mas sim, a diferença entre as duas correntes ($I_{app} = i_a - i_c$). Assim, em uma situação de polarização anódica, onde o potencial é elevado, espera-se um aumento na dissolução metálica e uma diminuição na taxa de redução do hidrogênio, assim como está representada na Figura 1 como as linhas contínuas. Entretanto, o que é observado para o Mg e Al é, que com a polarização anódica, há o aumento da dissolução metálica acima dos valores esperados, por conta do aumento da taxa de desprendimento de H_2, como representado na Figura 1 com as linhas pontilhadas. Este fenômeno é conhecido como o Efeito da Diferença Negativa *(Negative Difference Effect – NDE)*. [15–17]

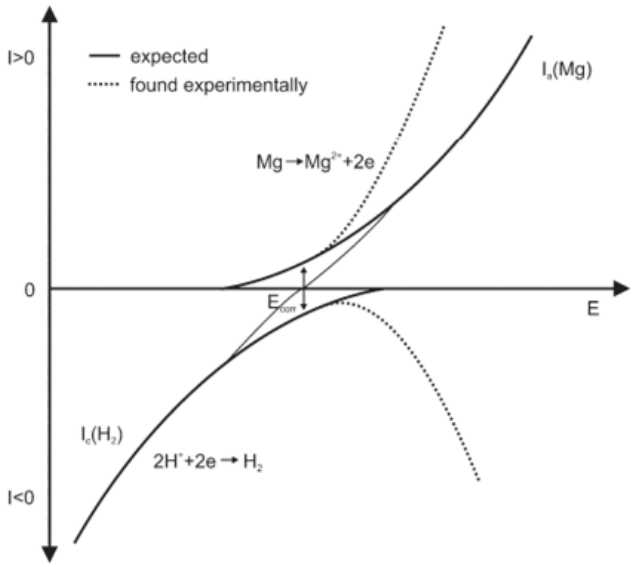


Figura 1. Ilustração esquemática do comportamento das correntes anódica e catódica em relação ao potencial do sistema. Fonte: Adaptado de Bender et al. 2012. [18]

Uma das linhas de explicações do NDE está diretamente relacionada à morfologia da corrosão: nos casos de corrosão localizada cria-se um ambiente propício para que o fenômeno ocorra. Quando há a nucleação de pites, há a formação de uma célula oclusa, com enriquecimento de cátions dissolvidos, acidificação local, favorecendo a reação de redução de hidrogênio, e por consequência o desprendimento do mesmo.[14,19] A hidrólise de íons de alumínio é um bom exemplo:

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + 3\ H^+_{(aq)} \qquad (6)$$

A acidificação local interna ao pite, garante que mesmo com a polarização anódica do material, o ambiente seja favorável para que ocorra a redução do hidrogênio:

$$2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad (1))$$

Desta forma, com a manutenção dessas células oclusas, por conta da polarização anódica, observa-se indiretamente a intensificação do desprendimento de hidrogênio.[19]

Song *et al*. [15] estudaram o NDE do Mg puro em soluções de 1 mol.L^{-1} NaCl. Observaram a formação de um filme superficial parcialmente protetor, que afetava o comportamento eletroquímico do material. Indicam que com a aplicação de uma corrente externa de até -0,5 mA.cm^{-2}, as taxas de dissolução do Mg e de desprendimento de H_2 são muito baixas, indicando que uma proteção catódica pode minimizar a corrosão do magnésio. [20] Ainda afirmam que as definições anteriores para o NDE não consideravam o comportamento na faixa catódica, onde a taxa de desprendimento de hidrogênio (HER) aumenta com o aumento do potencial do eletrodo, o que é considerado um comportamento eletroquímico anômalo. Assim, então propuseram uma nova definição para incluir tanto as regiões anódica quanto catódica:[15]

$$\Delta = (I_{HER} - I_{ap}) / I_{HER}$$

A partir desta definição, mostraram que o magnésio começa a exibir a NDE a partir de uma densidade de corrente externa catódica ou em um potencial negativo ao seu potencial passivo, quando o filme superficial se torna apenas parcialmente protetor.[15] Em outro trabalho de Song et al. foi investigado o comportamento de ligas a base de Mg, contendo Al e Zn, sendo estas ligas a AZ10, AZ490 e AZ80. Neste estudo novamente foi evidenciado a presença do NDE o aumento das taxas de desprendimento de hidrogênio com o aumento da densidade de corrente aplicada, indicando a deterioração da película protetora (camadas de óxidos) e a ampliação das áreas corroídas.[16]

Weber et. al[2] realizaram um estudo onde avaliaram a corrente de redução de hidrogênio dentro dos pites, mostrando diferenças entre o magnésio puro e a liga AZ91HP (89.4~91.6% Mg, 8~9.5% Al, 0.3~1% Zn) . Os valores de corrente de hidrogênio foram obtidos por meio de volumetria com bureta invertida, tendo como eletrólito utilizado o NaCl em concentrações de 1, 0,1 e 0,01 mol.L^{-1}. Observaram que a corrente de redução de hidrogênio dentro dos pites em magnésio puro foi muito mais alta do que nos pites sobre a liga AZ91HP. Também apresentaram que o fator *k*, razão entre a taxa de redução de hidrogênio e a taxa de dissolução do magnésio, foi aproximadamente 0,5 para o magnésio puro e aproximadamente 0,3 para a liga AZ91HP.[2] Thomaz et al. realizaram a continuação desta investigação do efeito do NDE do Mg puro e da

liga AZ91 em soluções de cloreto, adicionando como variável a presença de Na_2SnO_3 nas soluções, sendo este conhecido como um inibidor das reações de redução de hidrogênio. Neste trabalho as densidades de corrente de desprendimento do hidrogênio foram calculadas com base em testes volumétricos em NaCl 1M. O efeito inibidor do Na_2SnO_3 no desprendimento do hidrogênio fora dos pites sugere uma natureza localizada da dissolução anódica, impactando o comportamento da corrosão de forma diferente dentro e fora dos pites. A melhor resistência à corrosão da liga AZ91 é atribuída a menores taxas de redução de hidrogênio e a uma constante "*k*" mais baixa em comparação com o Mg puro.[1]

Frankel et al.[17] foi mais um grupo que investigou a HER no Mg puro, tendo estudado em soluções de 0.1M NaCl aplicando correntes anódicas e catódicas, além de condições de OCP. Observaram que a taxa de desprendimento de hidrogênio era mínima em OCP e aumentava com o aumento da corrente anódica ou catódica aplicada. Observaram que o volume de hidrogênio ($V_{(H2)}$) coletado em relação a corrente fixa aplicada não era o mesmo com o aumento da corrente. Propuseram um mecanismo que explica o aumento da HER com o aumento do potencial anódico, que assume que a corrente de HER aumenta com o aumento da taxa de dissolução do Mg. Indicam que este valor pode aumentar em várias magnitudes com o aumento da densidade de corrente anódica aplicada. Ainda reportam que este aumento na natureza catalítica da superfície do metal durante a dissolução, também pode explicar a alta taxa de HER em pites de Al que estão se dissolvendo ativamente.[17]

Curioni desenvolveu um método para coletar em tempo real o hidrogênio desprendido, medindo a força hidrostática causada pelo acúmulo de hidrogênio em um recipiente submerso emborcado. O gás H_2 produzido na superfície do eletrodo acumula-se dentro do recipiente, diminuindo seu peso aparente devido à força de empuxo.[21]

Fajardo *et al*. [13] realizaram o estudo do desprendimento de H_2 em Mg puro, avaliando tanto pelo método volumétrico quanto gravimétrico, baseado naquele desenvolvido por Curioni. O método permitiu a coleta em tempo real do volume de H_2 durante medidas de polarização potenciodinâmica, exibindo alta resolução na detecção do desprendimento de hidrogênio. As correntes de HER em tempo real durante a polarização dinâmica foram comparáveis às

determinadas por experimentos galvanostáticos. O método gravimétrico detectou aproximadamente 10% a mais de $V_{(H2)}$ em comparação com o método volumétrico tradicional. No entanto, indicaram os autores que para uma avaliação mais precisa, seria importante comparar as diferenças entre os valores individuais de i_{HER} obtidos por ambos os métodos em uma densidade de corrente anódica específica.[13] Em um estudo seguinte, Fajardo *et al.* [22] analisaram a corrosão do Mg puro sob polarização com acompanhamento por SVET (*scanning vibrating electrode technique*), na tentativa de elucidar melhor os mecanismos deste processo e da HER. Os valores obtidos a partir da integração das densidades de corrente catódicas oriundas dos mapas de corrente de SVET, durante a polarização anódica, mostraram ser proporcionais às i_{HER} determinadas por volumetria em medidas galvanostáticas. É afirmado pelos autores que o desprendimento de hidrogênio sobre o Mg polarizado anodicamente está principalmente associado às regiões com dissolução anódica localizada. Dentro destas regiões, os locais de dissolução de Mg associados ao desprendimento catódico de hidrogênio não são fisicamente separáveis e, portanto, as *i* anódicas ($Mg_{(s)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^-$) e catódicas (HER) não podem ser detectadas pelo SVET.[22]

Além destes existem outros trabalhos avaliando a dissolução de Mg e outros menos frequentes em Al e suas respectivas ligas que podem ser associados ao estudo do desprendimento de hidrogênio. [3,23–29]

Um estudo mais recente, de Ikeuba e Zhang[30], avaliou o NDE em três compostos intermetálicos comuns de ligas de alumínio e magnésio, $MgZn_2$, Mg_2Si e $Al_4Cu_2Mg_8Si_7$. O objetivo do trabalho foi entender como essas fases influenciam o desprendimento anódico de hidrogênio (AHE) durante a polarização. Por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica e galvanostática, os autores observaram que o NDE é mais intenso sobre o $MgZn_2$ e menos pronunciado sobre o Mg_2Si, creditando esta menor intensidade à menor reatividade do silício. Os resultados mostraram que a formação de espécies transitórias de magnésio monovalente (Mg^+) e de filmes de corrosão cataliticamente ativos contribuem para o aumento do desprendimento anômalo de hidrogênio sob polarização anódica. Concluíram que o NDE está fortemente ligado à composição química e estabilidade dos filmes superficiais, sendo mais evidente em intermetálicos ricos em magnésio e zinco.[30]

Recentemente, foi publicado o primeiro trabalho relacionando diretamente a HER com a corrosão do Zn, sendo este trabalho realizado pelo grupo de Kevin Ogle.[31] O trabalho avalia a dissolução ácida de Zn, na forma de chapas de aço galvanizadas, em diferentes concentrações de ácido clorídrico. Os autores apresentam um sistema que monitora a taxa de dissolução dos elementos (ICP-AES), a formação de gás (balança de empuxo) e a corrente elétrica simultaneamente. Eles conseguiram propor os diferentes estágios da dissolução do aço galvanizado e verificaram que a razão Zn/H_2 é igual ao esperado, 1:1.

Entretanto, é relevante exaltar as diferenças do trabalho de Ogle com o trabalho aqui relatado: [31] Trata-se da corrosão uniforme do Zn em meio muito ácido com possível redução do H^+.

As condições de análise realizadas em HCl fazem com que a corrosão do Zn seja totalmente uniforme (em função do pH muito ácido), o que faz com que o desprendimento de H_2 sobre o Zn (HER) necessite de pouquíssimo enriquecimento superficial de H^+, parcialmente oriundo da dissolução superficial de Zn e hidrólise do Zn^{2+}. Portanto, necessitando de baixa sobretensão da reação HER. A presença de impurezas de Fe e Al e intermetálicos no revestimento de Zn estudado por Ogle torna difícil identificar a atuação real do Zn no NDE.

No presente trabalho, será avaliado o desprendimento de hidrogênio em pH alcalino, para que o Zn esteja passivo e tenha preferencialmente corrosão localizada, com cálculo da i_{HER} por via volumetria. Outro ponto inédito do presente trabalho é a avaliação de três formulações industriais de ligas para o revestimento do aço, além da influência de tratamentos de conversão do Zn no desprendimento de H_2.

A quantidade de publicações recentes sobre o assunto demonstra a relevância, contemporaneidade e inovação deste estudo, conferindo-lhe alta publicabilidade.

2.1 Revestimentos de Zinco

A proteção contra a corrosão é um requisito fundamental para garantir a durabilidade e o desempenho de componentes metálicos expostos a ambientes

agressivos. Entre as diversas abordagens de proteção contra corrosão, os revestimentos metálicos destacam-se por promoverem uma interface protetora que limita o acesso de espécies agressivas ao substrato (efeito barreira). Além disso estes revestimentos podem participar ativamente das reações eletroquímicas para a proteção do substrato. Esses revestimentos podem atuar de três maneiras, por formação de camadas passivas, proteção catódica ou proteção anódica, dependendo do potencial relativo entre o metal de revestimento e o metal do substrato. [6,32]

Dentre as opções disponíveis, o zinco é amplamente empregado para a proteção de aços. Isso se deve ao fato dele possuir um baixo custo e facilidade de aplicação. Seu efeito protetor se dá pela combinação do efeito barreira e pela proteção galvânica. O efeito barreira é conferido tanto pela camada do revestimento de zinco quanto pela formação de seus produtos de corrosão sobre o material. Já a proteção galvânica é habilitada pela diferença de potencial de corrosão entre o zinco e o ferro, com o zinco atuando como ânodo de sacrifício, se corroendo preferencialmente e protegendo o aço.[5,33]

O comportamento eletroquímico do zinco é fortemente dependente do meio e das condições de exposição, particularmente do pH, da presença de íons agressivos e da disponibilidade de oxigênio dissolvido. Em geral, o zinco apresenta diferentes formas de corrosão uniforme, localizada ou mista, conforme a estabilidade dos produtos formados e o equilíbrio entre as reações anódicas e catódicas.[34]

Em um estudo clássico, Alvarez e Galvele demonstraram que a morfologia da corrosão do zinco varia conforme o pH do eletrólito. Sendo observado que em meios neutros apresenta-se uma corrosão mista, podendo evoluir de forma uniforme ou apresentar ataques localizados associados à nucleação de pites. Em soluções alcalinas (pH ≈ 9), o processo torna-se majoritariamente localizado, com o desenvolvimento de pites cristalográficos, enquanto em eletrólitos ácidos (pH ≈ 5) a corrosão tende a ser uniforme, devido à dissolução generalizada da camada superficial do zinco.[34]

De acordo com os autores, o potencial de pite do zinco situa-se muito próximo ao potencial de equilíbrio do par Zn^{2+}/Zn, o que torna o metal suscetível a transições rápidas entre o regime passivo e o ativo. A formação de pites exige que o potencial aplicado ultrapasse esse limiar, ao mesmo tempo em que ocorre

uma acidificação local, resultante da hidrólise dos íons Zn^{2+} gerados durante a dissolução anódica.[34]

Em soluções neutras contendo cloretos, como o NaCl, o processo corrosivo do zinco pode ser descrito pelas seguintes reações parciais: [35,36]

- Reação anódica (oxidação do zinco):

$$Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \quad (7)$$

- Reação catódica (redução do oxigênio (RRO ou ORR)):

$$O_{2(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-_{(aq)} \quad (8)$$

Estes cátions de Zn^{2+} reagem com os aníons OH^- formando o hidróxido de zinco.

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} \quad (9)$$

Nas regiões catódicas onde temos pH local alcalino, poderia ocorrer a formação de zincatos. Porém ao precipitar o $Zn(OH)_2$, estando as constantes de hridólise de sua formação, $Pk\alpha$ e $Pk\beta$ em torno de 9 e 9,5, a precipitação do hidróxido leva ao bloqueio de reações catódicas e impedimento da redissolução do hidróxido pela formação de zincato:

$$Zn(OH)_{2\ (s)} + 2\ OH^-_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}{}_{(aq)} \quad (10)$$

Na presença de íons cloreto, há a migração desses ânions para as regiões anódicas para manter a eletroneutralidade, favorecendo a formação de simonkolleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$), um produto de corrosão relativamente insolúvel e de natureza protetora:

$$5\ Zn(OH)_{2(s)} + 2\ Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(s)} \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O_{(s)} + 2\ OH^-_{(s)} \quad (11)$$

Mouanga *et al.*[35] caracterizaram os produtos de corrosão do zinco exposto em soluções de NaOH e NaCl. Em soluções de NaOH com pH 12, relatam a formação de um filme passivo com precipitados, constituídos por $Zn(OH)_2$, ZnO e $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2.H_2O$. Por outro lado, nos ensaios com soluções de NaCl, houve a formação de filme poroso de $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ e $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$. [35]

Soluções contendo cloreto e presença de oxigênio dissolvido aumentam a complexidade na discussão dos mecanismos de corrosão devido à formação de filmes mais complexo sobre o zinco. Qu *et al.*[36] relatam que esse filme pode ser constituído por ZnO, $Zn(OH)_2$ e $Zn_5(OH)_8Cl_2.2H_2O$. Além disso, os autores mencionam que a simonkolleite, por ser insolúvel e pouco permeável, bloqueia a penetração deste oxigênio dissolvido, dificultando o processo corrosivo.[36] Por outro lado, Zhang [9] relata que o $Zn(OH)_2$ forma uma camada porosa em soluções contendo cloreto, sendo classificado como uma camada semi-passiva. [9]

Em um estudo conduzido por Boshkov *et al*.[37], os autores demonstraram que o aumento do pH local na região catódica, pode resultar na ocorrência de corrosão localizada na forma de pites. O produto de corrosão identificado pelos autores na região interna dos pites foi a simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.2H_2O$. O que corrobora com os estudos anteriores de Alvarez e Galvele.[34]

Como dito anteriormente, o comportamento das espécies químicas do zinco em solução aquosa varia significativamente em função do pH, sendo este fator determinante para compreender tanto sua solubilidade quanto sua reatividade em processos de corrosão e passivação. A Figura 2 apresenta o diagrama de distribuição das espécies de Zn^{2+} em equilíbrio com íons hidroxila (OH^-), obtido a partir de dados termodinâmicos padronizados pela IUPAC. [38]Observa-se que, em meio ácido (pH < 6), o zinco permanece predominantemente como íon Zn^{2+} livre, indicando alta solubilidade. À medida que o pH aumenta, ocorre a formação sequencial das espécies $ZnOH^+$ e $Zn(OH)_{2(aq)}$, sendo esta última predominando em condições neutras a levemente alcalinas (pH 8 - 9), onde tende a precipitar como hidróxido de zinco, originando as primeiras camadas protetoras sobre o metal. Em valores de pH mais elevados, surgem as espécies $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$, que promovem o aumento da solubilidade por complexação aniônica. Esse comportamento evidencia o

caráter anfótero do zinco, que passa de uma forma catiônica solúvel para espécies hidroxiladas e, finalmente, complexos aniônicos estáveis em meio fortemente alcalino.[38]

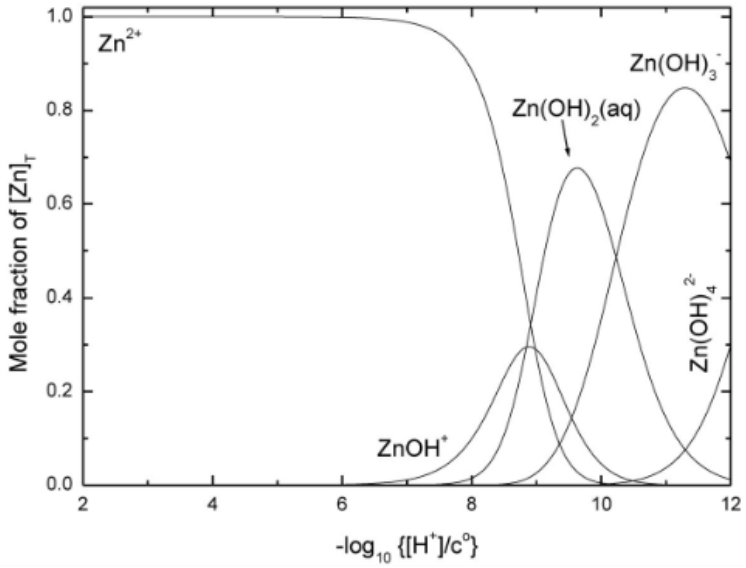


Figura 2. Distribuição das espécies químicas de zinco em função do pH, indicando a formação progressiva de complexos hidroxilados a partir do íon Zn^{2+}. (Fonte: Powell et al., 2013)[38]

2.2 Revestimentos obtidos por imersão a quente

Para garantir uma proteção eficaz do substrato contra a corrosão, é fundamental atender a certas condições, como aderência adequada, distribuição uniforme e regular, bem como impermeabilidade da película do revestimento. Contudo, para alcançar resultados satisfatórios, é crucial escolher o método de aplicação do revestimento e garantir a limpeza adequada da superfície do substrato.[6]

Diversas técnicas são empregadas para aplicação de revestimentos metálicos, tais como a cladização (laminação conjunta para adesão de filme metálico), imersão a quente, metalização, eletrodeposição, cementação, deposição em fase gasosa e redução química (deposição eletrolítica sem corrente).[6] Para revestimentos de zinco, as técnicas comuns são imersão a quente, metalização e eletrodeposição. Este estudo utiliza três composições de revestimentos à base de zinco, normalmente obtidos por imersão a quente,

portanto somente essa técnica de galvanização será discutida nesta revisão bibliográfica.

A galvanização por imersão a quente pode ser realizada de forma contínua ou em batelada e tem ampla aplicação industrial, principalmente em arames, chapas e tubos de diferentes dimensões. O processo é dividido nas seguintes etapas (Figura 3):

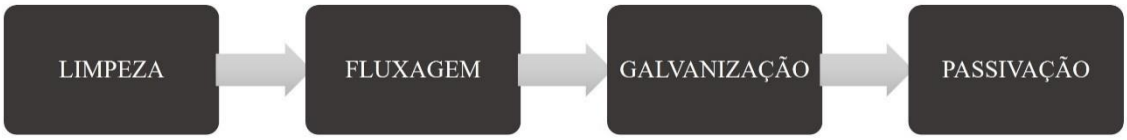


Figura 3. Etapas básicas para o processo de galvanização por imersão a quente.
Fonte: elaborada por autor

Essas etapas são cruciais para garantir a formação adequada do revestimento sobre o substrato e promover sua proteção contra a corrosão ao longo do tempo. A etapa de limpeza é fundamental para remover óxidos e outras impurezas da superfície do metal, sendo iniciada com a imersão das peças em soluções alcalinas para eliminar materiais orgânicos, como óleos e graxas (desengraxe)[6], seguida pela imersão em soluções ácidas, geralmente ácido clorídrico, para remover os óxidos presentes na superfície (decapagem). [39] A segunda etapa, chamada de fluxagem, consiste na imersão das peças em soluções de cloreto de zinco e amônio fundidos (sais de fluxo). Essa etapa tem como objetivo formar um revestimento fino que melhora a molhabilidade do aço pelo zinco líquido (ação tensoativa) e remove os óxidos de ferro da superfície do substrato. Essas etapas são executadas sequencialmente para garantir a adesão adequada do revestimento metálico ao substrato. [40]

Durante o processo de galvanização, as peças são submersas em zinco fundido, onde ocorre a reação entre o ferro do aço e o zinco, formando o revestimento. [40,41] A espessura desses revestimentos galvanizados varia de acordo com a aplicação desejada, podendo variar entre 5 e 125 µm.[42–44] Para realizar modificações no revestimento e alterar as propriedades do filme, podem ser adicionados elementos de liga ao zinco durante a etapa de galvanização. Os elementos mais comuns utilizados para esse fim são o alumínio, o silício e, mais

recentemente, o magnésio, proporcionando melhorias específicas às propriedades do revestimento, tornando-o adequado às necessidades e exigências do material ou aplicação de interesse. Variações de tempo e de temperatura do banho de galvanização, também resultam em modificações nas propriedades do revestimento, influenciando na interação entre o revestimento e o substrato, e consequentemente, resultando em diferentes microestruturas e desempenho final do mesmo. [40,45]

A última etapa do processo, chamada de Passivação, envolve a imersão do material em um banho de eletrólitos oxidantes, geralmente à base de cromo hexavalente (Cr(VI)), resultando na formação de uma fina camada gelatinosa que desidrata durante a secagem. Essa etapa é crucial para a obtenção da camada de conversão sobre o material, composta principalmente por zincita (ZnO) e um fino filme de cromato. [11] Este procedimento é essencial para reduzir a taxa de corrosão do zinco, uma vez que a formação da camada de óxido de zinco contribui para aumentar a vida útil do revestimento.[9] Nesta revisão bibliográfica terá uma abordagem mais aprofundada sobre estes banhos de passivação.

2.2.1 Microestruturas dos revestimentos de zinco

Os revestimentos de zinco obtidos por meio da técnica de imersão a quente apresentam uma estrutura composta por camadas de intermetálicos Fe-Zn e uma camada mais externa de zinco puro. Essa estrutura em camadas é característica de processos controlados por difusão, onde ocorre a interdifusão do ferro e do zinco através do composto intermetálico à medida que a camada cresce.[41]

Na etapa de galvanização, os banhos são mantidos a temperaturas que variam entre 450 e 490 ºC, ligeiramente acima do ponto de fusão do zinco, que é de 419 ºC. Ao imergir as peças de ferro nesse banho de zinco fundido, formam-se várias camadas de intermetálicos, incluindo Gama (Γ), Gama1 (Γ1), Delta (δ), Zeta (ζ) e Eta (η).[41] O diagrama de fases Fe-Zn, que é amplamente aceito e utilizado pela comunidade metalúrgica para entender essa interação, foi detalhado por Goldbeck, como ilustrado na Figura *4*. [46]

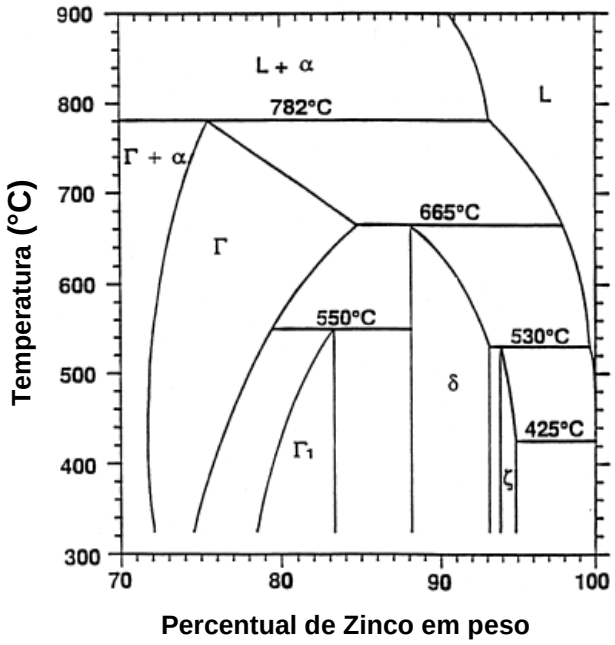


Figura 4. Fração com maiores percentuais de Zn *do diagrama de fases do Fe-Zn.* Fonte: Kubaschewski Goldbeck (1982) [46]

A fase Gama (Γ), Fe_3Zn_{10}, possui estrutura CCC (cúbica de corpo centrado), é formada a partir da reação peritética entre o ferro na fase alfa (Fe-α) e o zinco líquido a uma temperatura de 782 ºC.[41,47] A composição desta fase em temperaturas de 450 ºC variam entre 23 a 28% de ferro em peso.

Para a formação da fase Gama1 (Γ1), de composição Fe_5Zn_{21} e com estrutura CFC (cúbica de face centrada), ocorre a reação peritetóide a uma temperatura de 550 ºC entre as fases Gama (Γ) e Delta (δ), sendo esta última também formada por reação peritética.[41,47] Na temperatura de 450 ºC, a fase Gama1 (Γ1) possui entre 17 e 20% em peso de ferro, apresentando-se na forma de uma camada ininterrupta entre as camadas de Gama (Γ) e Delta (δ), obtida por meio de longo tratamento térmico.[41]

A fase Delta (δ), de composição $FeZn_7$, apresenta uma estrutura hexagonal e é formada por uma reação peritética entre a fase Gama (Γ) e o zinco líquido. Esta fase tem uma concentração de ferro que varia entre 7 e 12%. [41,47] Devido à sua estrutura hexagonal, a morfologia da fase δ cresce perpendicularmente ao plano basal da estrutura. Esse crescimento é

impulsionado pelo ataque peritético do zinco líquido à fase Γ. Segundo Porter[48], com o passar do tempo, podem surgir trincas ao longo deste plano basal da fase δ, e essas trincas têm o potencial de se propagar até a fase Zeta.

A fase Zeta (ζ), composta pelo composto $FeZn_{13}$, possui uma estrutura monoclínica formada pela reação peritética entre a fase δ e o zinco líquido. Esta fase apresenta uma concentração de ferro entre 5 e 6%, com comportamento isofórmico. Por outro lado, a fase Eta (η) possui uma estrutura hexagonal composta principalmente de zinco, com um teor máximo de ferro de 0,03%. [41,47]

A formação dessas fases inicia-se a partir da interface Fe-Zn, logo após a imersão do aço no zinco fundido (t_0). Primeiramente, ocorre a formação da fase Zeta em t_1, seguida pela formação da fase Delta em t_2. Com o passar do tempo, observa-se o início da nucleação da fase Gama em t_3, seguida pela formação de uma nova fase Zeta. A camada de Zinco na superfície do revestimento pode ser considerada como a fase Eta devido à sua composição, características e percentual de ferro. Jordan apresenta o desprendimento da formação das fases Fe-Zn estando esta representação na Figura 5a.[49] Já na Figura 5b, temos o exemplo de uma seção transversal onde é perceptível as distintas fases do revestimento.[41]

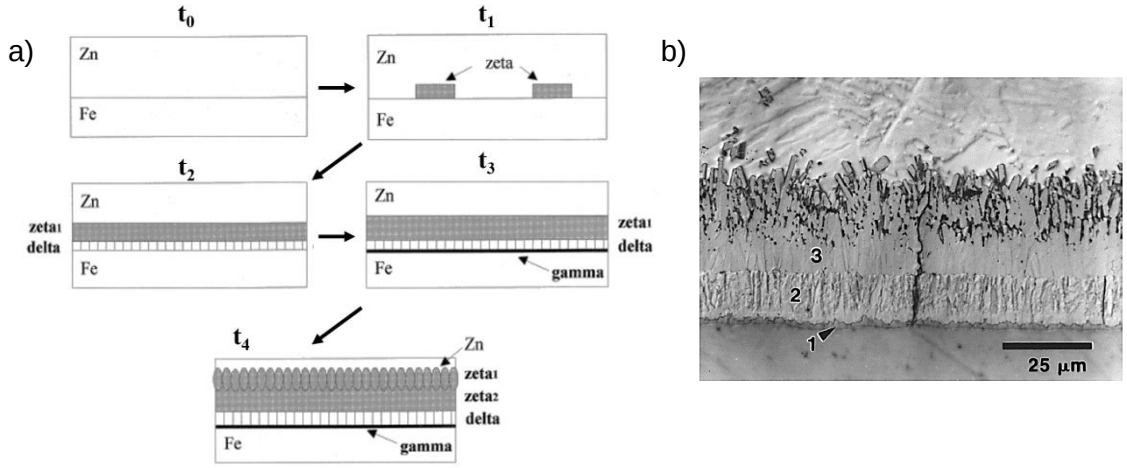


Figura 5. a) Esquema da formação das fases Fe-Zn. Fonte: Jordan (1997) [49]; b) Microestrutura típica das camadas de Zn-Fe obtidas por imersão a quente: (1) fase Γ, (2) fase δ, (3) fase ζ. Fonte: Marder (2000)[41]

Existem diversos revestimentos à base de zinco obtidos por imersão a quente disponíveis no mercado. Alguns dos mais conhecidos incluem:[41]

- Aço Galvanizado (Galvanized Iron - GI): Estes revestimentos são obtidos em banhos a temperaturas próximas a 450 ºC e consistem principalmente de zinco puro, podendo conter adições de alumínio em percentual máximo de 0,3% em massa.

- AlZnSi: Revestimentos produzidos em banhos a temperaturas em torno de 600 ºC. Possuem uma composição aproximada de 55% de alumínio, 43% de zinco e 2% de silício.

- ZnAlMg: Estes revestimentos são obtidos em banhos a 450 ºC e possuem percentuais de alumínio e magnésio entre 1 e 4% em massa.

O revestimento Galvalume® é produzido a partir de um banho de metais fundidos contendo 55% de alumínio, 43,5% de zinco e 1,5% de silício. A temperatura do banho é mantida em torno de 600 ºC, consideravelmente mais alta do que a temperatura do zinco fundido usada para produzir o revestimento GI.[48,50] O diagrama de fases de Al-Zn está representado na Figura 6.

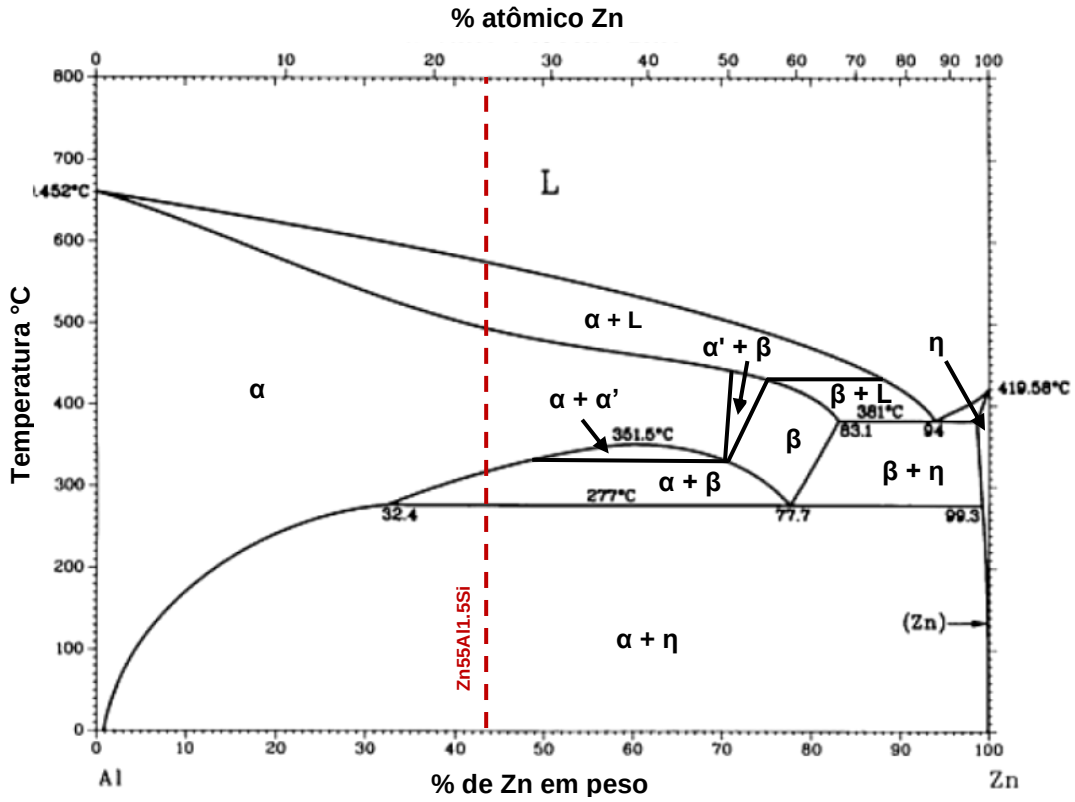


Figura 6. Adaptação de diagrama de fases Al-Zn. Fonte: ASM Handbook [50]

O revestimento Zn55Al1.5Si possui uma fase rica em alumínio (α), que é a primeira a solidificar e representa cerca de 80% do volume da camada. O restante da camada é composto por uma fase interdendrítica rica em zinco (β) e por precipitados de silício, com tamanho entre 5 a 20 μm. Na interface entre o substrato de aço e o revestimento, é observada uma camada intermetálica de Al-Zn-Fe-Si. [48,51] O rápido resfriamento após a imersão tem o potencial de refinamento da microestrutura do revestimento, resultando em um aumento na quantidade de partículas de silício e na redução do crescimento das dendritas de alumínio. O silício desempenha um papel crucial ao restringir o crescimento da camada de intermetálicos frágeis de Al-Fe. [51] O Galvalume foi desenvolvido para oferecer um melhor desempenho em resistência à corrosão quando comparado ao zinco eletrodepositado. Esse desempenho é possível devido à formação de uma camada passiva sobre o alumínio, proporcionando a proteção por "sacrifício" do zinco. [48]

Os banhos de ZnAlMg são produzidos a temperaturas de 450°C a 500°C, com composições de até 4% em peso de Mg e Al. Na Figura 7está representado

os diagramas de fases binários de Mg-Zn (Figura 7a) e Al-Mg (Figura 7b). Por se tratar de uma mistura de 3 elementos o mais correto seria interpretar pelo diagrama ternário, este representado na Figura 7c, entretanto não é um caso de simples interpretação, principalmente pelo fato de trabalhar com temperatura acima do ponto de fusão do Zn (420°C), mas abaixo das de Mg e Al (650 e 660 °C, respectivamente). [52,53] Tanto no diagrama binário quanto no ternário, observa-se que, nas condições normais de trabalho de revestimentos galvanizados com adição de Mg e Al, ocorre majoritariamente a formação da fase $MgZn_2$, além da presença de Zn e Al puros.

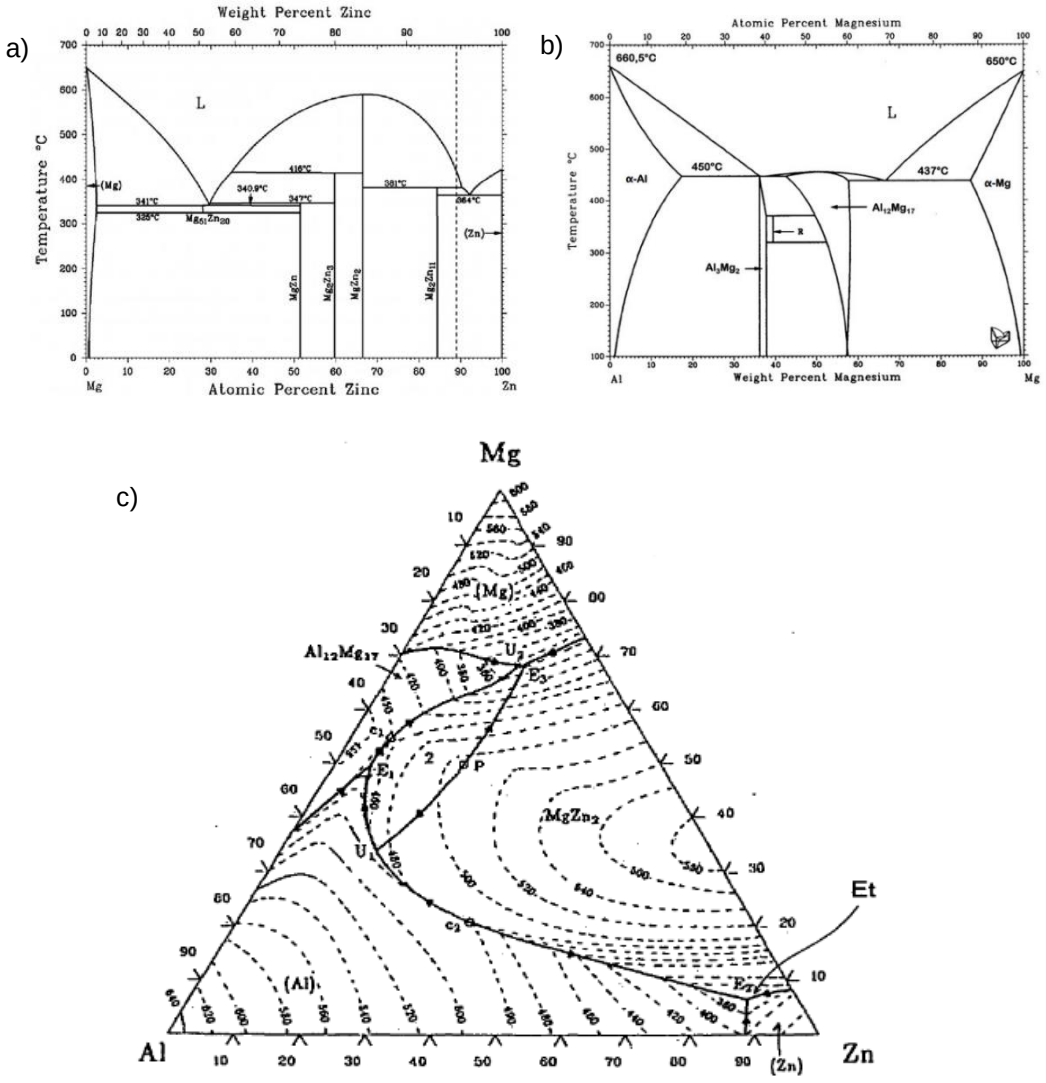


Figura 7. Diagramas de fases: a) Mg-Zn; b) Al-Mg; c) Zn-Al-Mg Fonte: Vanderboorn (2023) [53]

Park e colaboradores [54] realizaram um trabalho com ligas de Zn2.5Al3Mg onde observaram a formação de 3 fases bem características neste tipo de liga. Uma fase primária de Zn, a mistura binária pseudo-eutética $MgZn_2$, e uma mistura ternária pseudo-eutética composta de Zn, $MgZn_2$ e Al. Os autores relatam que o resfriamento rápido faz com que a fase binária seja composta de $MgZn_2$ e não Mg_2Z_{11} como esperado pelo diagrama binário de Mg-Zn, sendo este comportamento também relatado por Honda.[54,55]

Na Figura 8 está apresentada uma microscopia das regiões e composições das 3 fases formadas no processo de produção deste tipo de revestimento.

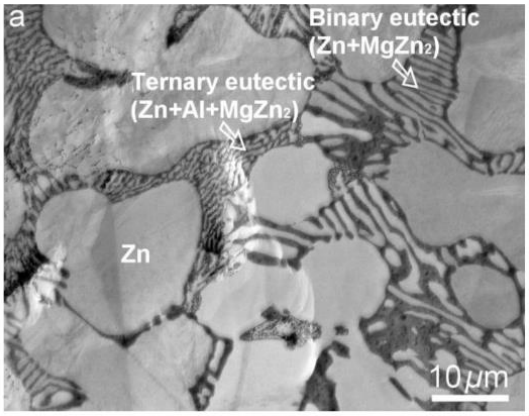


Figura 8. Microestrutura de revestimento ZnAlMg. Fonte: Ahmadi (2020) [52]

2.2.2 Galvanized Iron (GI)

O revestimento GI, amplamente utilizado na galvanização, apresenta uma espessura que varia de 5 a 20 µm em chapas, podendo atingir até 200 µm em peças e estruturas montadas.[56] Para modificar algumas propriedades do revestimento, é comum adicionar pequenas quantidades de alumínio. A presença de alumínio pode diminuir a oxidação do banho de zinco, inibir a formação de intermetálicos de Fe-Zn e aumentar o brilho do revestimento. Os teores de alumínio nesse tipo de revestimento geralmente variam de 0 a 0,3% em massa.[41]

Chang et al.[57] investigaram os revestimentos de GI e GA com e sem a austenitização do aço substrato, além de também submetê-los a banhos com adição de 5% de Al, transformando-os em revestimentos do tipo Zn-5Al. Quando

expostos a soluções de 4% (v/v) HCl os revestimentos com a adição de Al apresentaram maior resistência à corrosão. Quando realizada a comparação entre GI e GA, o primeiro revestimento demonstrou maior resistência, isso sendo confirmado com o maior tempo para atingir os valores de potencial referentes ao par Fe/Fe^{2+}, platô que indica o consumo total do revestimento. Além disso, a austenitização do substrato resultou em um rápido alcance do platô de potencial do ferro em soluções ácidas. O estudo também apresenta a avaliação de potenciais de pite (E_{pit}), sendo estas avaliadas em soluções de NaCl 0,1 mol L^{-1}. Antes da austenitização, observou-se que o GI apresentava E_{pit} menor do que o GA, e com a adição de Al, em ambos os casos resultou em potenciais mais negativos. Após a austenitização, houve uma redução na resistência dos filmes, refletida em potenciais de pite próximos ao potencial do aço austenitizado.[57]

Miao et al. [58] investigaram a variação do potencial de pite (E_{pit}) em amostras de GI, Zn5Al e Zn55Al em diferentes faixas de pH (2 a 12) utilizando soluções salinas de NaCl a 0,1 mol L^{-1}. Os resultados mostraram que, na faixa de pH entre 4 e 10, o E_{pit} permaneceu estável em torno -584mV (SHE). No entanto, ao ampliar a faixa de pH para 2 a 12, foi observada uma variação de até +150mV, resultando em valores de OCP próximos a -434mV (SHE). Essa variação pode comprometer a proteção catódica devido à redução da diferença com o E_{pit} do aço do substrato. O estudo também apresentou uma simulação e proposta da distribuição dos produtos de corrosão do zinco em solução contendo 0,1 mol.L^{-1} de Cl^-, com base nos dados de equilíbrio das espécies em diferentes pH, conforme apresentado na Figura 9.[58]

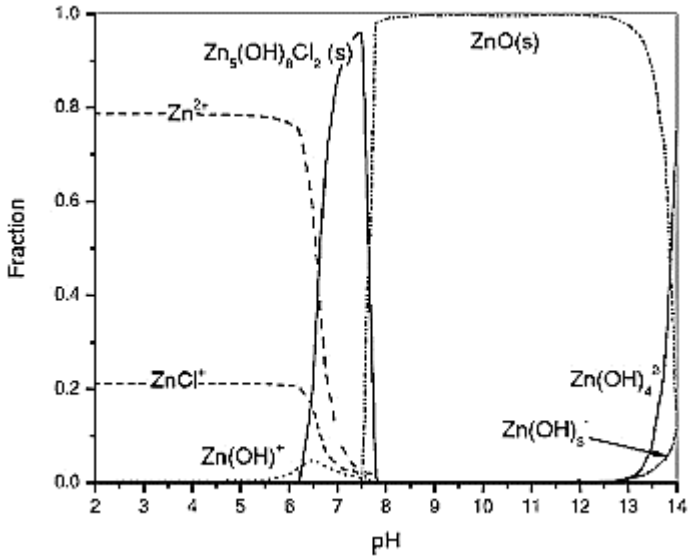


Figura 9. Distribuição simulada das espécies de zinco em meio aquoso ou sólido em relação ao pH, utilizando solução de 0,1 mol L^{-1} de cloreto (Cl^-).[58]

2.2.3 AlZnSi (Galvalume®)

O revestimento Zn-55Al, conhecido também por vários nomes comerciais (variando de acordo com o fabricante ou país) como *Galvalume*®, *Zincalume*®, *Aluzink*®, *Aluzinc*® e *Zalutite*®.[41,51] As ligas de zinco, tradicionalmente usadas para fundição sob pressão, tiveram sua eficácia aprimorada pela adição de alumínio, que melhora a fluidez das ligas. Apresentam uma resistência à corrosão superior em comparação aos revestimentos galvanizados comuns. A adição de silício tem como propósito de limitar o crescimento de camadas de intermetálicos frágeis.[48]

Pritzel dos Santos et al.[59] estudaram a corrosão em diferentes revestimentos de Zn sobre substratos de aço IF (aço livre de elementos intersticiais). Os revestimentos avaliados incluíram GI, GA e Al45Zn, além de avaliar o Zn puro. Os estudos revelaram um comportamento similar entre os três revestimentos e o zinco puro. Notavelmente, o revestimento GI exibiu uma maior afinidade com o zinco puro, especialmente devido à sua instabilidade quando submetido a polarização, o que levou a uma corrosão uniforme em sua superfície. Este comportamento do GI é atribuído à fase Eta (η), composta 100% de Zn, confirmada por análise de EDS. Além disso, o GI necessitou de 30% mais

carga para atingir o substrato comparado ao GA sob polarização. Os resultados também indicaram que o Al45Zn apresenta maior resistência em condições de potencial de circuito aberto (OCP). No entanto, os autores destacam que, em situações onde o revestimento está danificado e grandes áreas do substrato estão expostas, o GI oferece uma proteção mais eficaz.[59]

Zhang et al. [44] investigou o comportamento do revestimento Galvalume não tratado em condições marítimas, observando os produtos de corrosão formados em meios com a presença de cloreto. Anterior a exposição observou-se a presença majoritária de Al_2O_3 na superfície das amostras. Superficialmente não houve mudanças consideráveis na fração de Al/(Al+Zn), apresentando corrosão leve e localizada, tendo Al_2O_3, ZnO e $Zn(OH)_2$ como os produtos de corrosão. Foi observada uma taxa maior de Zn liberado por lixiviação. [44]

Um trabalho bastante interessante é o de Domínguez-Crespo e colaboradores [60] que realizaram a comparação entre o Galvalume e GI, além de avaliar estes revestimentos com os tratamentos à base de Cr em diferentes tempos de imersão. A solução de análise foi NaCl 3% em peso (≈ 0.51 $mol.L^{-1}$) enquanto os banhos de conversão eram compostos de 200gL^{-1} $K_2Cr_2O_7$ + 10gL^{-1} H_2SO_4, com tempos de exposição de 10,30 e 60s. O revestimento de Galvalume apresentou maiores taxas de corrosão, além de menor I_{corr} para amostras não tratadas em comparação ao GI. Com o aumento do tempo de imersão no tratamento, houve o aumento do $I_{corr,}$ entretanto estes valores estão até 5 vezes menores do que o observado na espécie não tratada. Em ambos revestimentos houve um aumento do E_{corr} com o tratamento e o tempo deste. Por EIS observaram que o Galvalume apresentou maiores valores de resistência de polarização (R_p) independentemente do tempo de imersão no banho de cromato, além de que o tempo de 30s apresentou maiores valores de R_p para ambos revestimentos. [60]

2.2.4 ZnAlMg (Magnélis®)

Os revestimentos protetores que utilizam zinco com a adição de magnésio estão sendo considerados inovadores e têm sido alvo de pesquisas recentes, demonstrando um progresso gradual em sua aplicação na indústria metalúrgica. Um exemplo desse tipo de material é o Zn3.5Al3Mg, produzido pela metalúrgica

ArcelorMittal em Bruxelas, e que gradativamente vem sendo aplicada sua produção aqui no Brasil. Com uma composição de zinco (93,5%), alumínio (3,5%) e magnésio (3%), esse revestimento é obtido por meio do processo de imersão a quente. Estudos estimam que esse procedimento pode aumentar em até 10 vezes a proteção do substrato. Esse aumento na proteção é atribuído à presença do magnésio, que favorece a formação de um filme fino e estável sobre a superfície, conferindo maior resistência à corrosão em ambientes mais agressivos, como na presença de cloretos e amoníacos. Além disso, ele apresenta capacidade de auto regeneração nos pontos atacados, formando um filme de Zn-Mg. Assim como outros revestimentos galvanizados, o Zn3.5Al3Mg3 pode ser aplicado em diversas áreas da indústria, incluindo estruturas na construção civil, vergalhões e no setor automobilístico. [61]

Li et al.[62] realizaram um estudo para investigar o efeito do magnésio no comportamento corrosivo de revestimentos à base de zinco, utilizando ligas de Zn-Mg com diferentes concentrações de magnésio: 0%, 1%, 2% e 3% em massa. Os autores mantiveram um teor fixo de alumínio de 0,2% em massa durante o estudo. Amostras foram polarizadas e imersas em solução salina de 5% de NaCl por 24 horas, sendo posteriormente analisadas por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) tanto na superfície quanto na seção transversal das amostras. Além disso, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para compreender o comportamento eletroquímico das amostras. A resistência à corrosão foi avaliada e obteve-se a seguinte ordem: 2% Mg > 1% Mg > 3% Mg > GI (0% Mg). Observou-se que, com o aumento da concentração de Mg, a corrosão, que inicialmente ocorreria preferencialmente no Zn, deslocou-se para regiões com maiores percentuais de Mg devido ao potencial menos nobre desse metal. Os autores também realizaram análises por difratometria de raios-X (DRX) para compreender os produtos de corrosão formados, sendo relatado que tanto nos revestimentos GI quanto nos revestimentos com adição de Mg foram observados os mesmos produtos $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ e $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$. Como conclusão, os autores destacam que a adição de Mg pode efetivamente reduzir a corrosão nos contornos de grãos do Zn, sendo este um problema significativo nos revestimentos de GI.[62]

Volovitch et al.[45] investigaram o mecanismo de proteção dos aços revestidos com ZnAlMg. Eles sugerem que a adição de magnésio juntamente com o alumínio promove um efeito sinérgico na proteção contra a corrosão dos revestimentos de ZnAlMg sobre o aço. De acordo com os autores, quando o processo corrosivo se inicia, o hidroxicloreto de zinco desempenha um papel crucial na proteção até que o estágio de corrosão avançado seja alcançado. Nesse ponto, os hidróxidos de dupla camada (*layered double hydroxides* - LDHs) entram em ação para fornecer proteção adicional.[45]

Salgueiro Azevedo et al.[63] também investigaram os efeitos da adição de magnésio e alumínio nos revestimentos em estudo. Os autores destacam que a presença de íons Mg^{2+} desempenha um papel crucial na prevenção ou retardamento da formação de sais de zinco. Em um ambiente com pH alcalino, ocorre a precipitação do $Mg(OH)_2$, resultando em um tamponamento do pH e inibindo assim a formação dos sais básicos de zinco (BZS) sobre o ZnO ou $Zn(OH)_2$. Esse fenômeno vai contra os cálculos de equilíbrio, uma vez que o ZnO é mais estável do que os BZS nessa faixa de pH, indicando que o processo é de natureza cinética. O atraso na transformação dos BZS em ZnO e $Zn(OH)_2$ desempenha um papel importante na resistência à corrosão, pois qualquer transformação pode perturbar a estrutura e aumentar a porosidade, levando os óxidos de Zn a apresentarem maior porosidade do que outros produtos de corrosão. Além disso, os autores também mencionam que a presença de Al^{3+} em solução favorece a precipitação de compostos como os LDHs (hidróxidos duplos lamelares). Esses compostos são considerados excelentes barreiras à difusão do oxigênio, sendo mais estáveis em ambientes com pH alcalino.[63]

2.3 Banhos de Passivação

Como dito anteriormente, na etapa de passivação do processo de imersão a quente, a peça revestida é submergida em banhos contendo eletrólitos oxidantes, geralmente à base de cromo hexavalente (Cr(VI)), formando uma camada fina gelatinosa composta por zincita (ZnO) e um fino filme de cromato. Essa camada é crucial para reduzir a corrosão do zinco e aumentar a durabilidade do revestimento. Os revestimentos de conversão podem ser utilizados para promover a aderência de revestimentos orgânicos, oferecer uma

superfície decorativa, proporcionar proteção contra a corrosão dependendo do tratamento escolhido. Os revestimentos de conversão comuns incluem cromatos, fosfatos, óxidos e combinações destes. [11]

A formação do revestimento de cromato envolve a oxidação da superfície do metal na solução de cromatização, com a transição simultânea dos íons metálicos para a solução e a redução do Cr(VI) para o Cr(III). A dissolução do substrato metálico produz elétrons que são consumidos por reações catódicas. Essas reações geram um aumento do pH na interface metal-solução até um valor no qual o Cr(III) precipita formando um hidróxido de cromo gelatinoso. Certas quantidades de Cr(VI) da solução e compostos formados, como por exemplo o cromato de zinco, são ocluídos dentro do gel.[11]

Roper relata que os filmes formados a partir da combinação de Dicromato de Sódio em Ácido Sulfúrico (Processo Cronak) consistem de cromato básico de cromo formado de acordo com as seguintes reações:[11,64]

$$Zn_{(s)} + 2HCr_2O_7^-{}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2HCr_2O_7^-{}_{(aq)} + H_{2(g)} \quad (12)$$

$$HCr_2O_7^-{}_{(aq)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2Cr(OH)_{3(s)} + OH^-_{(aq)} \quad (13)$$

$$HCr_2O_7^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2CrO_4^{2-}{}_{(l)} + 3H^+_{(aq)} \quad (14)$$

$$2Cr(OH)_{3(s)} + CrO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Cr(OH)_3{\cdot}Cr(OH)CrO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \quad (15)$$

Os sistemas de revestimento de conversão à base de Cr(VI) estão em uso há cerca de 80 anos devido à sua excelente aderência à tinta e características de resistência à corrosão quando aplicados em superfícies de zinco.[10] Entretanto desde 1982 devido ao potencial mutagênico e carcinogênico do Cr(VI), vários países vem proibindo legalmente seu uso em muitos setores industriais, com exceção da indústria aeronáutica. Isso levou a uma necessidade global de encontrar alternativas eficazes para substituir esses banhos, o que também deve ser considerado pela indústria brasileira para se adequar às regulamentações.[65,66]

Dentre os candidatos que vêm sendo investigados como inibidores ativos estão fosfatos, molibdatos, permanganatos e tungstatos. Tratamentos baseados

em compostos de cério, zircônio, tratamentos de Cr(III) também foram pesquisados. [11]

- Fosfatos:

Raramente são usados diretamente, servindo principalmente como base para revestimentos orgânicos para melhorar a proteção do metal substrato. São atóxicos, e além de aumentar a adesão e retenção de tintas, os revestimentos de fosfato também tendem a melhorar a resistência à corrosão sob os revestimentos com a formação de um filme fino de $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.[9,67,68]

Mecanismo de formação do filme em meio ácido:

$$3Zn^{2+}_{(aq)} + 2H_2PO_4^-{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \rightarrow Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O_{(l)} + 4H^+_{(aq)} \quad (16)$$

- Permanganato:

Conhecido como agentes oxidantes, possuem o potencial de produzir um revestimento contendo algum permanganato residual para atuar como um passivador. As soluções de permanganato são intrinsecamente instáveis, soluções ácidas se decompõem lentamente, formando um precipitado marrom de MnO_2. Se considerarmos um mecanismo de revestimento similar ao de cromato para o tratamento com permanganato, o desprendimento do hidrogênio durante a dissolução do zinco na interface metal-solução pode reduzir o permanganato a Mn(II).[69]

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \quad (17)$$

$$2MnO_4^-{}_{(aq)} + 3Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 5MnO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} \quad (18)$$

Observou-se que os revestimentos de permanganato se deterioraram rapidamente, formando volumosos produtos de corrosão brancos na superfície.[69]

- Molibdato:

O mecanismo de inibição dos filmes de molibdato preparados em banhos de ácido fosfórico é semelhante ao dos cromatos, porém os revestimentos de

molibdato não são tão eficazes quanto os revestimentos de cromato na resistência à corrosão.[70] O mecanismo proposto por Rout et al para a formação do filme é:[71]

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^{-}\ \text{(meio ácido)} \qquad (1')$$

$$Na_2MoO_{4(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightarrow H_2MoO_{4(s)} + 2Na^{+}_{(aq)} \qquad (19)$$

$$H_2MoO_4 + Zn^{2+} \rightarrow ZnMoO4 + 2H^{+} \qquad (20)$$

- Tungstato:

Proposto para utilização de formação de filme passivo em estanho (Sn), são banhos de Na_2WO_4. A análise dos filmes apresentaram a formação de sais básicos de $xSnO.ySnWO_4.zH_2O$. É relatado que o filme não apresentaram efeito passivante da superfície, entretanto apresenta inibição de corrosão por conta do efeito barreira.[72]

- Cério:

A resistência à corrosão dos revestimentos obtidos em soluções com íons de cério se deve à formação de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos do substrato metálico, o que reduz a taxa da reação catódica.[73,74] Em soluções ácidas, o zinco possui alta tendência a formar íons Zn^{2+}, tendo como a reação catódica associada, o desprendimento do hidrogênio ou a reação de redução do oxigênio em duas etapas. Com o aumento do pH local próximo à superfície ocorre a precipitação de hidróxido de cério na superfície do zinco. [74] Tal qual nas reações abaixo:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^{-}\ \text{(meio ácido)} \qquad (1')$$

$$2H^{+}_{(aq)} + 2\ e^{-} \rightarrow H_{2(g)} \qquad (21)$$

$$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow H_2O_{2(aq)} + 2OH^{-} \qquad (22)$$

$$H_2O_{2(aq)} + 2\ e^{-} \rightarrow 2OH^{-}_{(aq)} \qquad (23)$$

$$Ce^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Ce(OH)_{3(s)} \quad (24)$$

Motte et al. [74] ainda afirma que em situações com pH mais elevado, a reação de redução do oxigênio também pode ser uma possível reação catódica associada. O oxigênio reduz-se com a formação de um intermediário peróxido de hidrogênio, que pode oxidar os íons Ce(III) para íons Ce(IV). Um filme contendo compostos de Ce(III) e Ce(IV) seria então precipitado na superfície metálica.[74]

- Zircônio:

O mecanismo se dá pela combinação de dissolução anódica do zinco e desprendimento catódico de hidrogênio ou redução de oxigênio. Durante a etapa inicial da formação da camada de conversão, a camada primária de Zn é corroída e substituída por uma fina camada de óxido/hidróxido à base de Zr. Então, ocorre desprendimento de hidrogênio e assim formam-se óxidos hidratados de Zr e Zn, com liberação de HF e H_2. O HF pode dissolver o Zn e o ZnO para formar ZnF_2. O filme final é composto de ZnO, $Zn(OH)_2$, ZnF_2 e ZrO_2. [75] Também existem trabalhos indicam a formação de filmes de sol-gel com Zr, partindo por exemplo de $Zr(C_4H_9O)_4$ com Quitosana. O mecanismo de proteção dos revestimentos "sanduíche" de ZrO_2/Quitosana envolve a formação de camadas híbridas orgânicas-inorgânicas que proporcionam maior resistência e durabilidade. A camada de ZrO_2 atua como uma barreira contra processos de corrosão, enquanto a Quitosana altera as propriedades hidrofílicas da superfície.[76]

- Cromo (III):

Os tratamentos de conversão com cromo trivalente são considerados menos tóxicos que os cromatos. Barnes et al.[77] afirmam que para produzir um revestimento de conversão satisfatório, a solução de revestimento de conversão não deve ser muito ácida, caso contrário, ocorrerá corrosão rápida do zinco. No entanto, a solução deve ser suficientemente ácida para manter em solução o cátion metálico que irá precipitar como revestimento de conversão. Isso restringe a faixa de valores de pH adequados para soluções de revestimento de conversão

a valores de pH de aproximadamente 4,5. O oxidante escolhido foi o ácido nítrico (HNO_3) sendo a reação do sistema:

$$4Zn_{(s)} + HNO_{3(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow 4Zn^{2+}_{(aq)} + NH_{3(aq)} + 3H_2O_{(l)} \quad (25)$$

Ainda afirmam que o banho deve ter outras fontes de cátions metálicos para a precipitação sobre a superfície do Zn, aqui entrando sais de Cr(III). A adição de um complexante, que tem como função manter os cátions de Cr(III) em solução em uma faixa de pH mais ampla e também moderar a taxa de precipitação de $Cr(OH)_3$ na superfície do zinco, de modo que a taxa de deposição seja mais uniforme, resultando em um revestimento de conversão de melhor qualidade. O complexante escolhido foi o hipofosfito de sódio ($NaPO_2H_2$). Os autores ainda abordam sobre a possibilidade de adicionar outros aditivos como surfactantes para melhorar a molhabilidade da superfície de Zn, ou até a adição de ácido bórico que pode ajudar a formar filmes de conversão mais espessos. Os revestimentos foram testados em Névoa Salina e obtiveram resultados semelhantes aos obtidos com Cr(VI).[77]

Chang et al. [78] estudaram as influências do tempo de imersão em banhos a base de Cr(III) em aço eletrogalvanizado. O revestimento de cromo Cr(III) atuou como uma camada de barreira, inibindo o transporte de oxigênio para o substrato de zinco. A resistência à polarização aumentou com o tempo de imersão, atingindo um valor máximo em torno de 60 segundos. O tempo ideal de imersão para melhor desempenho anticorrosivo foi encontrado na faixa de 30-60 segundos. [78]

Rosalbino et al. realizaram um estudo comparando o comportamento dos revestimentos de conversão obtidos a partir de banhos de Cr(III) contra os obtidos de Cr(VI) por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) em soluções de 0.1M NaCl. O banho avaliado é composto de $10gL^{-1}$ Cr(III) + $5gL^{-1}$ Co(II) estando a temperaturas de 60°C, o tempo de imersão foi de 60s. Já o de Cr(VI) possui concentração de $2gL^{-1}$, temperatura de 25°C e tempo de imersão de 30s. Os filmes de Cr(III) mostraram maior eficiência na inibição da corrosão, este comportamento foi atribuído a maior concentração de hidróxido e óxido de cromo no revestimento, mesmo com ambos revestimentos tendo a mesma

espessura, sendo esta determinada a partir de análise de cross-section via MEV.[79]

Almeida et al.[80] realizaram um estudo onde compararam o comportamento corrosivo de vários tipos de filmes de conversão sobre aço galvanizado (4 µm). O estudo foi feito em Câmara de Névoa Salina com NaCl 5% e pH ajustado para 7. Na Tabela 1, estão representados os resultados obtidos neste estudo de Almeida et al., mostrando o tempo em horas para aparecer produto de corrosão branco (geralmente ZnO e $Zn(OH)_2$), para começar a corrosão vermelha e aproximadamente 10% da amostra tomada dessa corrosão vermelha. A corrosão vermelha está relacionada a corrosão do substrato, ou seja, a formação de óxido de ferro. Percebe-se que o banho de cromato (Cr(VI)) tem um desempenho muito superior se comparado aos outros banhos de conversão. Entretanto o trabalho também apresenta que as amostras galvanizadas que não passaram por nenhum banho de conversão apresentou os resultados de: corrosão branca em 1h; corrosão vermelha em 10% em 20h. Sendo assim, mesmo que pouco eficientes em comparação ao Cr(VI) os banhos testados ainda apresentam uma boa melhora a resistência de corrosão se comparado as amostras sem tratamento.[80]

Tabela 1 Tempo para nuclear e desenvolver produtos de corrosão sobre chapas galvanizadas em relação a exposição a espécies oxidantes, tabela adaptada de Almeida et al.[11,80]

Espécie Oxidante	**Tempo para iniciar a formação (h)**		
	Corrosão branca	Primeiro ponto corrosão vermelha	10% da superfície coberta com corrosão vermelha
Molibdato de sódio	7	75	85
Molibdato de amônio	3	49	58
Permanganato de sódio	2	27	30
Tungstato de sódio	2	24	26
Vanadato de sódio	2	27	30
Cromato (referencia)	-	340	350

A análise comparativa entre revestimentos de Cr(VI) outros banhos demonstra a necessidade de desenvolver soluções de banhos livres de Cr(VI), visando alternativas mais seguras e ambientalmente responsáveis. Tendo isso em vista, o Cr(III) é reconhecido como uma das alternativas mais viáveis, oferecendo uma solução industrial de baixo custo e eficaz para proteção contra corrosão em ligas de zinco.[11]

Em um trabalho recente, Buaczik Jr e colaboradores[81], investigaram um processo alternativo baseado na oxidação in situ do Cr(III), empregando oxidantes como H_2O_2 e $NaNO_3$, com o objetivo de reproduzir o efeito passivante do Cr(VI) sem o uso direto do composto hexavalente. Foram comparados tratamentos convencionais com Cr(VI) e trivalentes (sulfato e nitrato de Cr(III)), avaliando a influência de diferentes etapas de pós-oxidação, por imersão e aspersão, na resistência à corrosão do zinco metálico.[81]

Por meio de técnicas eletroquímicas (CV, EIS e Tafel) e análises de superfície (SEM, XPS, µ-Raman e DRX), demonstrou-se que o melhor desempenho anticorrosivo foi obtido no tratamento em Cr(III)-sulfato seguido de aspersão com H_2O_2, cuja performance se equiparou à dos filmes tradicionais de Cr(VI). Esse procedimento resultou em deslocamento positivo dos potenciais de pite (E_{pit}) e repassivação (E_{rep}), bem como em redução da corrente de corrosão (i_{corr}) para valores inferiores aos de revestimentos convencionais, atingindo resistências de polarização da ordem de 100 kΩ·cm² após 24 h de imersão em NaCl.[81]

A caracterização dos filmes demonstrou que a aspersão com H_2O_2 promove a oxidação parcial de Cr(III) para Cr(VI) durante a secagem, originando uma camada mista de Cr_2O_3/CrOOH contendo pequenas quantidades de Cr(VI), semelhante aos tratamentos tradicionais de Cr(VI). As análises de Raman e XPS confirmaram a presença superficial de Cr(VI) responsável pelas propriedades auto-reparadoras do filme. Do ponto de vista termodinâmico, o H_2O_2 por aspersão mostrou-se o oxidante mais eficaz para promover essa transformação, permitindo a formação controlada de espécies de Cr(VI) sem geração de resíduos tóxicos. Assim, o processo de oxidação in situ do Cr(III) se destaca como uma alternativa ambientalmente segura aos tratamentos com Cr(VI),

garantindo alta eficiência anticorrosiva e consolidando uma rota verde para proteção de superfícies de zinco.[81]

2.4 Inibidores orgânicos naturais:

Os compostos orgânicos, em geral, não são classificados como promotores de corrosão. A interação entre uma molécula orgânica e materiais metálicos depende, sobretudo, dos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Diversas classes de compostos, como álcoois, cetonas, hidrocarbonetos e éteres, apresentam baixa reatividade frente aos metais. Em contraste, substâncias orgânicas capazes de ionizar-se em meio aquoso, originando ácidos ou bases, podem exibir comportamento oxidante e atuar como eletrólitos fortes. Nesses casos, destacam-se como potenciais agentes corrosivos os aldeídos, anidridos, ácidos orgânicos, compostos halogenados e aqueles contendo enxofre.[82,83]

Entre os compostos orgânicos naturais, as substâncias húmicas (HS) destacam-se pela elevada abundância, ocorrendo em solos, águas naturais, turfas, argilas, carvões, entre outros ambientes. Essas macromoléculas podem apresentar massas moleculares que atingem valores próximos de 10^5 u (Da). Em virtude dessa alta massa molecular, são caracterizadas como compostos não voláteis, cuja composição elementar é geralmente estimada em cerca de 50% de carbono, 4–5% de hidrogênio, 35–40% de oxigênio, 1–2% de nitrogênio e menos de 1% de fósforo. Entre os grupos funcionais mais relevantes associados às substâncias húmicas encontram-se ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas, carbonilas e hidroxilas.[84]

A classificação dessas substâncias é tradicionalmente estabelecida com base em sua solubilidade em função do pH: a fração insolúvel em meio alcalino corresponde às huminas (HU); a fração insolúvel em meio ácido é designada como ácidos húmicos (HA); e a fração solúvel em toda a faixa de pH é conhecida como ácidos fúlvicos (FA). A estrutura dessas substâncias apresenta elevada complexidade, resultando em diferentes modelos propostos ao longo das últimas décadas.[85,86] Entre esses, destaca-se o modelo clássico de Stevenson, que as

descreve como macromoléculas poliméricas de alta massa molecular, constituídas por unidades aromáticas e alifáticas ligadas covalentemente (Figura 10).[87]

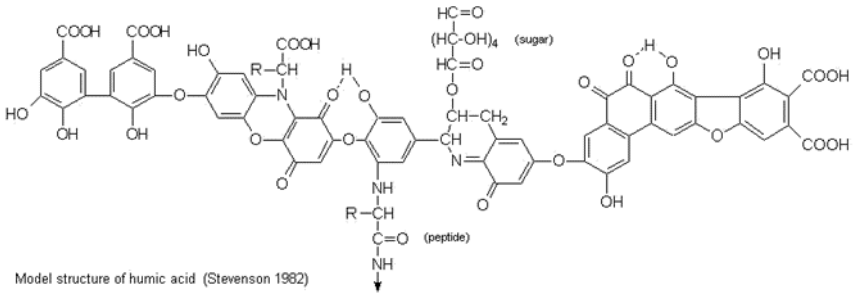


Figura 10 Estrutura de um ácido húmico proposta por Stevenson. Fonte: Stevenson (1995)[87]

Essa concepção polimérica tem sido revisada pela comunidade científica, especialmente a partir das contribuições de Piccolo[88], que propôs o modelo supramolecular. Segundo essa abordagem, atualmente também adotada pela International Humic Substances Society (IHSS), as substâncias húmicas não seriam polímeros com uma estrutura única, mas sim associações supramoleculares dinâmicas, formadas pela agregação de moléculas menores (500–1500 Da). Estes agregados estabilizam-se por interações não covalentes, como forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e empilhamento π–π entre anéis aromáticos. [88]

De maneira mais simplificado, pode-se dizer que o modelo polimérico enxerga os ácidos húmicos como uma “grande macromolécula única”, enquanto o modelo supramolecular os descreve como um “aglomerado flexível de moléculas menores”, e em ambos os casos a organização dependente das condições do meio (pH, força iônica, presença de metais, entre outros). Essa mudança de paradigma explica melhor a heterogeneidade, a variabilidade estrutural e o comportamento adaptativo dessas substâncias em diferentes ambientes, sendo hoje uma das interpretações mais aceitas pela comunidade científica. [88]

Os ácidos húmicos se diferenciam dos ácidos fúlvicos por apresentarem mais grupos aromáticos e fenólicos e menos grupos carboxílicos.[89] Esses grupos funcionais, como carboxilas e hidroxilas, permitem que as substâncias

húmicas interajam com cátions metálicos, o que é importante no estudo da corrosão. Essa interação pode ocorrer por complexação, adsorção ou atração eletrostática, devido à sua estrutura macromolecular e ao estado coloidal. A intensidade dessa afinidade depende de fatores como polarização, número de coordenação e eletronegatividade do cátion, o que define a ordem de complexação:

$$Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

Para avaliar a estabilidade de complexos metálicos na presença de substâncias húmicas, García-Mina[90] conduziu um estudo utilizando Fe, Cu e Zn complexados com ácidos húmicos e fúlvicos. O trabalho considerou diferentes faixas de pH e distintas razões metal:HS. Os resultados indicaram que a solubilidade dos complexos é inversamente proporcional à sua estabilidade. Com o aumento do pH, maior solubilização, explicada tanto pela mudança na conformação molecular das substâncias húmicas quanto pela maior ionização de seus grupos funcionais ácidos. Entretanto, com o aumento da razão metal:HS à uma redução da solubilidade, associada ao aumento da complexação e, consequentemente, à redução do número de grupos funcionais ionizados livres. A ordem de solubilidade dos complexos apresentada foi:

$$Zn\text{-}HS > Fe\text{-}HS > Cu\text{-}HS$$

Dick e Rodrigues [91] avaliaram a influência das substâncias húmicas na corrosão do aço API5LX65 em soluções de Na_2SO_4 contendo ácido húmico (HA) ou fúlvico (FA). O monitoramento do OCP e os ensaios de voltametria cíclica mostraram comportamentos distintos: o FA apresentou efeito inibidor, retardando o atingimento do Epit e deslocando-o para valores mais positivos, enquanto o HA acelerou a corrosão, favorecendo a formação de complexos de Fe(II) e aumentando a atividade anódica. Em ambos os casos, a nucleação de pites ocorreu preferencialmente em inclusões de sulfeto do aço.[91]

Jiang et al.[92] realizaram um estudo do efeito do ácido húmico (HA) na corrosão do aço carbono em águas de lago natural (solução A) e a mesma água com adição de HA (solução B, contendo 15 $mg.L^{-1}$ de HA solúvel e 56 $mg.L^{-1}$ em

suspensão) a fim de simular condições de águas poluídas. Os ensaios de perda de massa indicaram uma diminuição da taxa de corrosão com o tempo para ambos os casos, e após 10 dias assumindo valores de 0,310 $g.m^{-2}h^{-1}$ (A) e 0,364 $g.m^{-2}h^{-1}$ (B). Foi constatada uma maior corrente de corrosão na solução B, que foi atribuída a aceleração da reação anódica Fe/Fe^{2+}. Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), observaram um aumento da resistência ao longo do tempo devido ao acúmulo de produtos de corrosão; na solução A foi identificado um único loop capacitivo, enquanto na solução B surgiram dois, atribuídos à formação de um filme de HA sobre o aço.[92]

Umoren et al.[17] avaliaram o ácido húmico (HA) como inibidor de corrosão para alumínio em meio alcalino (NaOH 0,1 $mol.L^{-1}$), utilizando ensaios de OCP, voltametria e perda de massa. O monitoramento do OCP em curtos períodos (1 h) mostrou que a presença de HA deslocou o potencial para valores menos nobres, sugerindo a inibição parcial da reação catódica. Nas voltametrias (1 $mV.s^{-1}$) indicaram uma corrente limite, o que indica um sistema controlado por difusão, também relatam uma pequena redução no valor de potencial de corrosão (E_{corr}) com o aumento da concentração de HA, reforçando sua atuação sobre o processo catódico. Apesar da pequena variação de potencial, os autores atribuíram a proteção a um efeito barreira, relacionado a deposição de produtos de corrosão e adsorção do HA. A partir dos valores de i_{corr}, calcularam uma eficiência de inibição de até 77,9% para 0,1 $g.L^{-1}$ de HA. Nos ensaios de perda de massa com temperatura, observaram uma redução significativa das taxas de corrosão com o aumento da concentração de HA e diminuição da temperatura, a e_i atingiu valores próximos a 90% em temperaturas de 30 ºC, tendo uma queda para 60% a 60 ºC.

O comportamento do HA em ligas de alumínio fundido ADC12 (Al 85%, Si 10%, Cu 2%) foi investigado por Liu et al. (2024), sendo realizado em ácido oxálico. Os resultados mostraram que a adição de HA promoveu a formação de um filme protetor estável sobre o metal, resultando em uma maior resistência de polarização, obtida via EIS, onde foi observado a adição de arcos capacitivos quando na presença do HA. Nos ensaios de voltametria obtiveram que na presença do HÁ houve uma redução no valor do i_{corr}. Os autores atribuíram este efeito à interação dos grupos funcionais do HA, principalmente carboxilas e fenóis, com o Al^{3+} superficial, levando a processos de adsorção e complexação

que reforçam a barreira contra a dissolução do alumínio. Liu et al. concluem que o HA atua como um inibidor verde eficaz para esta liga de alumínio (ADC12) em meio ácido, prolongando o tempo de indução da corrosão localizada e estabilizando a superfície metálica por meio de sua adsorção.

O comportamento do Magnésio na presença de HA foi investigado por Doskocil et al. (2021) Doskocil et al. (2023). Em um primeiro trabalho foi investigado o efeito do HA como inibidor de corrosão para o magnésio puro em meio de NaCl 0,1 mol.L^{-1}. Os ensaios eletroquímicos de OCP, EIS, além de polarização mostraram que a adição de HA promoveu aumento da resistência de polarização e redução da densidade de corrente de corrosão, indicando uma ação protetora. As análises superficiais confirmaram a formação de um filme de Mg-humato, que dificultou a dissolução do magnésio e retardou a nucleação de pites. Os autores concluíram que o mecanismo de inibição está relacionado à adsorção de grupos funcionais do HA, especialmente carboxilas e fenóis, sobre a superfície ativa do metal, formando uma camada barreira com eficiência significativa mesmo em baixos teores de inibidor.

Em um segundo estudo Doskocil et al. (2023) avaliaram a ação do HA sobre ligas comerciais de magnésio expostas a eletrólitos contendo cloretos. As ligas avaliadas foram AZ31 (Mg–Al–Zn, 3% Al e 1% Zn), AZ91 (Mg–Al–Zn, 9% Al e 1% Zn) e WE43 (Mg–Y–Nd). Nesse trabalho, foi observado que a adição de HA contribuiu para o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres e aumento expressivo da impedância em baixas frequências, indicando maior resistência à transferência de carga. As imagens obtidas por SEM revelaram superfícies mais uniformes na presença do inibidor, confirmando a formação de uma camada orgânica adsorvida. Os autores destacaram que, apesar da boa eficiência inicial, a estabilidade do filme de HA sobre o Mg pode ser comprometida após longos tempos de imersão, devido à alta reatividade do substrato.

Em um trabalho recente Matos et al. (2021)[12] investigaram de forma sistemática o efeito do HA sobre a corrosão do zinco em 0,1 M NaCl, propondo um novo modelo de atuação desse composto como inibidor de corrosão. O estudo mostrou que o HA apresenta um comportamento eletroquímico dinâmico sobre o zinco: em um primeiro momento, promovendo uma ligeira intensificação da dissolução metálica, possivelmente pela complexação de íons Zn^{2+} recém-

liberados da superfície. E em um segundo momento, com o avanço do tempo de exposição, ocorre uma transição para um regime inibidor, no qual o HA favorece a formação de um filme de humato de zinco estável, capaz de reduzir a taxa de corrosão em até 90%.[12]

A partir de técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e voltametria cíclica, observaram o desenvolvimento gradual de uma camada protetora associada à formação de complexos humatos de zinco sobre a superfície metálica. Essa camada bloqueando os pites, que seriam os sítios ativos da dissolução e inibindo a penetração de íons cloreto, processo corroborado por observações de microscopia de varredura (SEM) e mapeamento de atividade local por técnica de eletrodo vibratório (SVET). Também foram realizados ensaios de FTIR-ATR e XPS, que confirmaram a presença de ligações coordenadas entre grupos carboxílicos e fenólicos do HA e íons Zn^{2+} superficiais, resultando em uma película híbrida composta de Zn-humato e ZnO, fortemente aderente e eletricamente isolante.[12]

O aspecto mais relevante identificado por Matos et al. (2021) é o fato de que o ácido húmico modifica o mecanismo natural de corrosão do zinco em meios cloretados: em solução de NaCl puro, o zinco tende a formar produtos cristalinos típicos, como $Zn(OH)_2$, ZnO e simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), que apresentam baixa estabilidade e estrutura porosa, permitindo a continuidade da corrosão. Na presença do HA, entretanto, a precipitação de tais fases é suprimida, sendo substituída pela formação de uma camada de humato de zinco. Essa modificação do produto de corrosão confere à superfície resistência prolongada à penetração de eletrólitos e oxigênio, estabilizando o potencial de circuito aberto e reduzindo significativamente a densidade de corrente corrosiva.[12]

Considerando que o HA está presente no solo em grandes concentrações, além de ser utilizado como fertilizante, se faz muito interessante entender o comportamento dele sobre o Zn e sobre o efeito de desprendimento anômalo de H_2. Tal compreensão é fundamental não apenas do ponto de vista mecanístico, mas também para aplicações práticas envolvendo estruturas galvanizadas em contato com solos agrícolas, contribuindo para o desenvolvimento de estratégias mais eficazes de proteção anticorrosiva e previsão de vida útil do material.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo central a investigação do Efeito da Diferença Negativa sobre o Zinco e suas ligas, além de avaliar a influência de inibidores de corrosão neste efeito.

3.1 Objetivos Específicos

- Desenvolver uma célula para volumetria de desprendimento de gases visando a ampliação da sensibilidade dos ensaios;

- Avaliar o desprendimento de Hidrogênio e NDE na corrosão do Zn, a partir de ensaios volumétricos;

- Avaliar o desprendimento de Hidrogênio e NDE nas ligas ZnAl55 (*Galvalume*®), Zn3.5Al3Mg (*Magnélis*®);

- Investigar o comportamento eletroquímico e da corrosão dos metais e ligas por Potencial de Circuito Aberto (OCP), Voltametria Cíclica (VC) e Linear (LSV);

- Avaliar a influência do banho de passivação no zinco puro nas propriedades eletroquímicas e de corrosão;

- Estudar a influência do ácido húmico como inibidor de corrosão no zinco;

- Investigar a influência no desprendimento de Hidrogênio e NDE das amostras de Zn tratadas nos banhos de passivação e na presença do inibidor de corrosão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As amostras empregadas nos ensaios de volumetria foram obtidas na condição bruta de fusão, de modo a simular os respectivos revestimentos, os quais, por questões experimentais, não poderam ser utilizados diretamente.

O zinco foi fornecido pela empresa *Galvânica Beretta* (Nova Santa Rita, RS, Brasil) de 99,99% Zn (*special high grade*, SHG), A composição química das impurezas, expressa em percentuais mássicos, é de, 0,003% Pb, 0,002% Cd, 0,002% Fe, 0,002% Cu e 0,001% Sn.

A liga Al43.5Zn1.5Si (*Galvalume*®) foi produzida no Laboratório de Fundição (LAFUN) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em forno poço. Para sua preparação, utilizou-se o mesmo zinco SHG descrito anteriormente, alumínio de alta pureza e silício metálico em pó de pureza analítica. A fusão foi conduzida a 590 °C por um período de 2 horas, em cadinho de grafite, assegurando homogeneidade química e estabilidade da liga. O metal líquido foi então vazado diretamente em lingoteiras de ferro fundido, obtendo-se lingotes homogêneos e livres de segregação visível.

De forma análoga, a liga Zn3.5Al3Mg (*Magnélis*®) foi preparada da mesma forma, mas, complementados com magnésio metálico em barras de alta pureza (*Sigma-Aldrich)*. A fusão foi realizada a 480 °C sob atmosferea de Ar, assegurando a formação completa e homogênea dos constituintes intermetálicos característicos dessa liga, amplamente utilizada em revestimentos metálicos com elevada resistência à corrosão atmosférica.

4.1.1 Preparo das amostras

4.1.1.1 Preparo da amostra para análise de OCP e Voltametrias

As amostras foram preparadas na forma de eletrodos, obtidas por corte em chapas com espessura de 3 mm e área de face de aproximadamente 1 cm². As amostras foram lixadas com o uso de lixas de carbeto de silício (SiC), nas

granulometrias #800, #1200, #2400 e #4000, utilizando sabão líquido neutro como lubrificante. Em seguida, esta face foi polida com pasta de diamante de 1 µm. A outra face da amostra foi lixada com lixa #800 e, com auxílio de cola condutora de prata, um fio de cobre foi conectado à amostra. Esta segunda face foi isolada com resina epóxi para evitar o contato com a solução. Os fios, após a cura da resina, foram colocados em um tubo de vidro e também foram vedados com epóxi com fim de garantir o isolamento do cobre do contato com a solução. Estas amostras estão representadas na Figura 11.

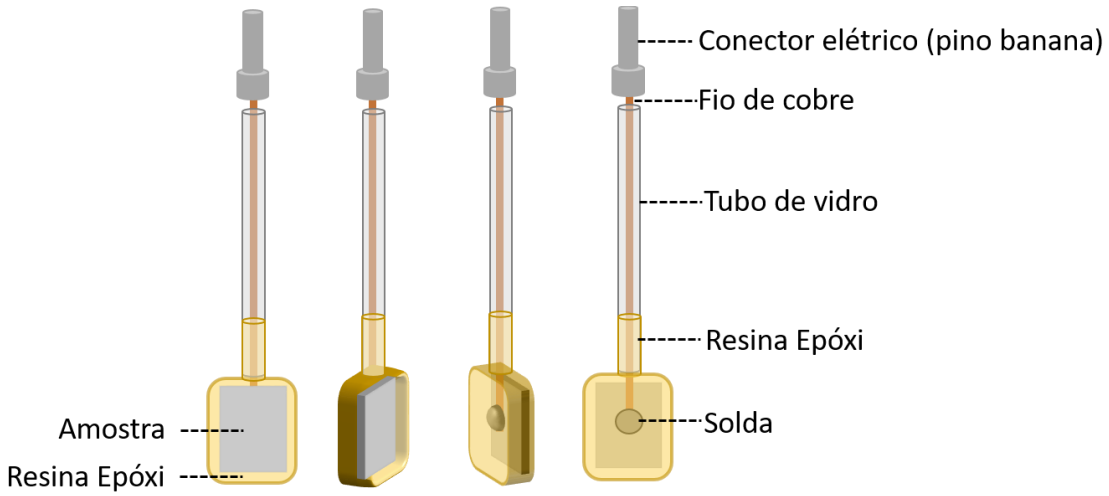


Figura 11. Amostras com preparo do tipo eletrodo. Fonte: elaborada pelo autor

Para os ensaios de Voltametria Cíclica e Voltametria Linear, um parâmetro importante é a área de exposição das amostras, e para isto foram feitas fotos das amostras com uma escala, e utilizando o software *ImageJ* foi possível determinar as mesmas.

4.1.1.2 Preparo das amostras para ensaio de Volumetria

As amostras foram obtidas diretamente do lingote de zinco (SHG) fornecido pela Galvânica Beretta e das peças fundidas em forno poço. Em seguida, todas as faces foram preparadas usando lixas de carbeto de silício (SiC) com granulometrias de #800, #1200, #2400 e #4000, utilizando sabão líquido neutro como lubrificante. A face inferior da amostra teve parte colada sobre a

base de um tubo de vidro modelado para o formato de “L”, utilizando cola a base etil-cianoacrilato (“*Super Bonder*”) e resina epóxi. A outra parte desta face, com auxílio de cola condutora de prata, um fio de cobre foi conectado à amostra. Assim como no preparo das amostras de tipo “eletrodo”, foi isolado o restante da face além do contato e cobre com resina epóxi. Para melhor compreensão destas amostras na Figura 12 se fazem representadas.

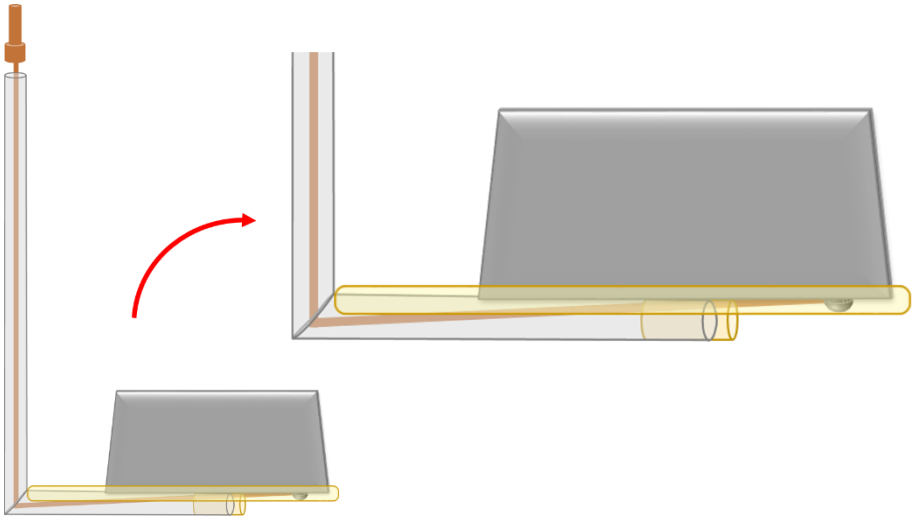


Figura 12. Amostras para ensaios de volumetria. Fonte: elaborada pelo autor.

Para os ensaios de Volumetria realiza-se polarização das amostras, então se fazem necessárias as áreas de exposição de cada amostra, e com o uso do software *ImageJ* foi possível determinar as mesmas.

4.2 Soluções:

O cloreto de sódio (NaCl p.a.) empregado foi obadquirido da *Sigma-Aldrich*. dissolvido em água deionizada a 0,1mol.L^{-1}. O pH da solução foi ajustado para 9,0 com a adição gradual de soluções NaOH 0,1 e 0,01 mol.L^{-1}. Após, o volume final da solução foi aferido em balão volumétrico.

Uma solução 0,6 p/.% de CrO_3 (p.a., *Synth)*, foi utilizada para o banho conversor de Cr(VI) em concentração semelhante à utilizada na indústria local.

O ácido húmico (HA) foi adquirido junto a *Sigma-Aldrich co*mo sal de sódio de ácido húmico. O material apresenta massas moleculares variando entre 2.000 e 500.000 g.mol^{-1}. Para o preparo das soluções de HA, inicialmente o sal é macerado em almofariz e dissolvido em água deionizada a 0,5g.L^{-1} e o pH

ajustado com NaOH 0,1 e 0,01 mol.L^{-1} para 9,0. Após o ajuste de pH, o volume final desta solução foi aferido.

A solução de Nital 0,1% (v/v) foi preparada pela adição controlada de ácido nítrico concentrado (HNO_3, 65%) a etanol anidro (C_2H_5OH, 99,5%), sendo ambos de grau analítico.

4.3 Eletrodos

Os eletrodos de referência utilizados foram preparados em laboratório, e estão apresentados na Figura 13. Um fio de prata com 1,0 mm de diâmetro e 99,99% de pureza foi inicialmente limpo eletroquimicamente por voltametria cíclica, realizando 3 ciclos com um potencial inicial de -744 mV (SCE) e um potencial máximo de +550 mV (SCE). Em seguida, a prata foi clorada por polarização, iniciando em -744 mV (SCE) e finalizando em +550 mV (SCE), marcando o último potencial aplicado. Posteriormente, o potencial do eletrodo foi verificado em comparação com um eletrodo comercial de calomelano para confirmar o potencial desejado. Isso resultou em um eletrodo de segunda classe Ag/AgCl, com potencial de +281,8 mV em relação ao SHE em uma solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1}, na qual é armazenado. Os potenciais usados neste trabalho serão expressos em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (SHE) para facilitar a compreensão. Assim como as amostras de volumetria, necessitou-se a produção de um eletrodo de referência que ficasse próximo da amostra abaixo da célula, assim reduzindo problemas com queda ôhmica, para isto então o tubo de vidro foi dobrado, assim representado na Figura 13a.

O contra eletrodo também foi preparado em laboratório (Figura 13c), 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.

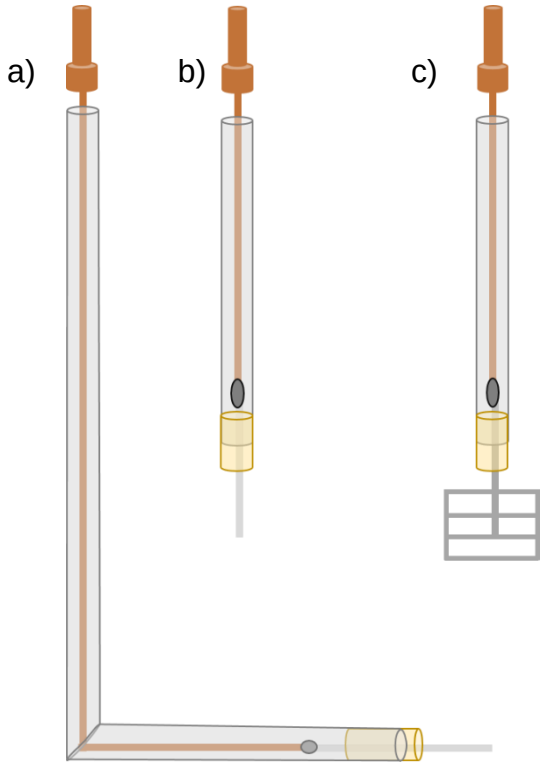


Figura 13. Eletrodos: a,b) Referência Ag/AgCl para ensaios de Volumetria (a) e OCP e voltametrias (b); c) Contra eletrodo de platina. Fonte: elaborada pelo autor

4.4 Métodos de Análise

4.4.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Os ensaios de OCP foram conduzidos utilizando um potenciostato modelo *AUTOLAB PGSTAT-100* da empresa *Metrohm*. Foi empregada uma célula convencional de dois eletrodos, composta por um eletrodo de referência de 0,1 mol.L^{-1} Ag/AgCl e um eletrodo de trabalho (amostras). As medições foram feitas a uma temperatura de 25 ± 1 ºC, utilizando soluções de NaCl 0,1 mol L^{-1} com pH 9.

4.4.2 Voltametria Cíclica (CV) e Voltametria Linear (LSV)

Os ensaios de voltametria foram realizados utilizando um potenciostato modelo *AUTOLAB PGSTAT-100* da empresa *Metrohm*. Foi utilizada uma célula

de três eletrodos composta por um eletrodo de referência de 0,1 mol.L^{-1} Ag/AgCl, um contraeletrodo de platina e um eletrodo de trabalho representado pelas amostras. Os experimentos foram conduzidos a uma temperatura de 25 ± 1 ºC, utilizando soluções de NaCl 0,1 mol.L^{-1} com pH 9. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV.s^{-1}. Nos ensaios de CV ainda foi programado um *cutoff*, corrente atingida que faz com que o sentido da varredura inverta, de 1 mA.cm^{-2}.

4.4.3 Volumetria de desprendimento de gás

Ensaio que consiste na exposição de amostras metálicas imersas em eletrólito, estando estas amostras posicionadas imediatamente abaixo de uma redoma (campânula) de vidro interligada a um tubo com diâmetro interno constante e demarcado com uma escala volumétrica. Ensaio comumente realizado com a utilização de uma bureta invertida sobre a amostra. Esta coluna de água, tem seu volume totalmente preenchido com a solução, a qual será empurrado para baixo com a subida dos gases desprendidos da amostra, e assim podendo determinar o volume de gás desprendido. Este ensaio permite uma análise quantitativa do processo de desprendimento de hidrogênio (HER), além de ajudar a elucidar sua cinética.

Como o objetivo aumentar a sensibilidade da volumetria para observar o possível desprendimento, foi maximizada a superfície da amostra em posição vertical (45 cm^2) e projetada célula com volume de 2L e funil coletor de 100mL (Ø=95 mm, altura 80 mm), soldado a um tubo de vidro com escala volumétrica. O eletrodo de referência era posicionado ao lado do eletrodo de trabalho, para redução de queda ôhmica, permitindo o monitoramento do potencial ao longo do tempo. O contra eletrodo era posiciona do acima do funil para que o gás, desprendido unicamente nele, não interferir na coleta de gás referente ao desprendimento sobre a amostra. A célula de volumetria está representada na Figura 14.

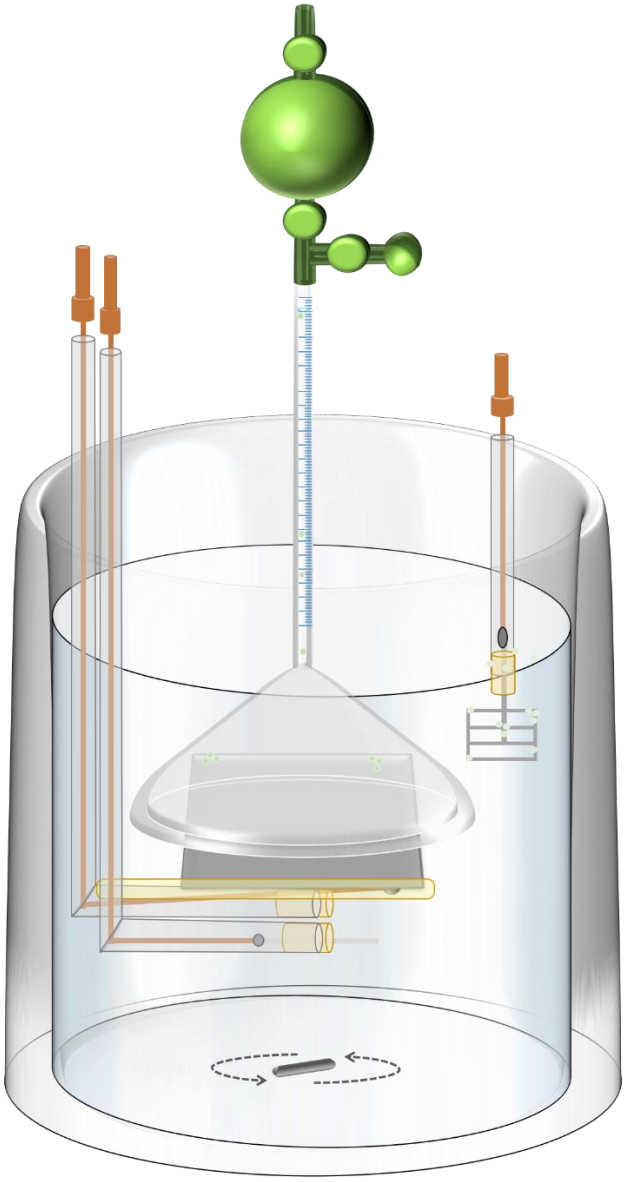


Figura 14. Representação da célula de volumetria para avaliação de desprendimento de gás. Fonte: elaborada pelo autor

O sistema volumétrico, que consiste no funil soldado ao tubo de vidro, está conectado a uma pera de sucção, que garante que o volume inicial seja ajustado e a pressão interna da coluna de ar não tenha contato direto com a atmosférica. Para garantir que não houvesse interferência com vazamentos de ar, foi realizado um teste no qual a coluna não teve variação ao longo de 72 h. Tendo em vista que os ensaios não possuírem intervalo maior que 8 h.

Para a garantia de que nenhuma bolha fique retida sob as paredes do sistema volumétrico o mesmo é guardado imerso em solução de *Extran*, garantindo que permaneça sempre desengraxado.

Após realização de diversos testes foi padronizada agitação magnética branda, para soltar bolhas presas a produtos de corrosão do Zn em suspensão, principal fator de imprecisão do ensaio.

Uma visão mais detalhada do sistema volumétrico é apresentada na Figura 15, onde é possível ver as medidas e escalas do mesmo. Com estas informações é possível ver a precisão relativa ao experimento. O diâmetro interno do tubo possui 3 mm, enquanto a diferença entre duas marcações possui 1,08 mm, resultando em um volume de 7,63 mm^3, ou seja 0,00763 mL. Considerando que a menor 1 unidade de medida (u.m.) da escala é 0,01 e o volume referente a esta é de 0,00763 mL, impõe um fator de correção ao valor lido de 0,763, como apresentado abaixo, este valor também é a resolução e a sensibilidade experimental da técnica.

$$V_c = V_m \times 0{,}763$$

sendo, V_c = Volume corrigido e V_m = Volume medido.

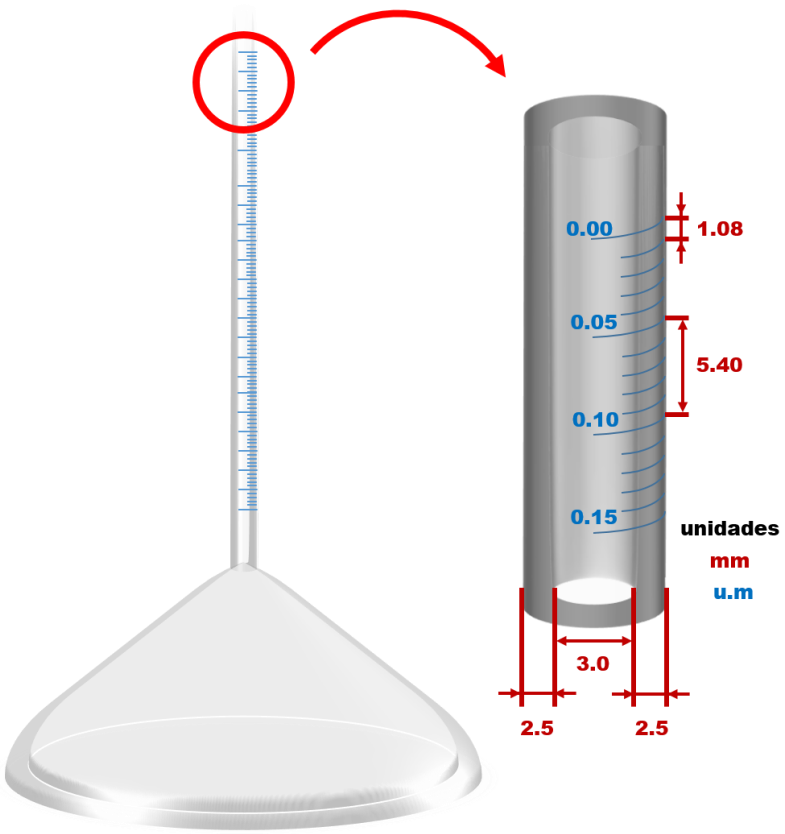


Figura 15. Visão detalhada do sistema volumétrico. Fonte: elaborada pelo autor

4.4.3.1 Cálculos de desprendimento de hidrogênio:

Ao final de cada ensaio os volumes obtidos são corrigidos e considerados como Volume de Hidrogênio (V_{H_2}), além dos dados de tempo de polarização e potencial. A partir do V_{H_2} e do tempo de polarização obtém-se a velocidade de desprendimento de H_2, determinada pela inclinação da curva obtida em cada densidade de corrente aplicada (i_{app}).

Para a conversão do volume experimental, calculasse o volume molar de H_2 nas condições experimentais, considerando a pressão parcial dos gases e a temperatura média na gaiola de Faraday. A pressão parcial do H_2 (P_{H_2}) é obtida pela diferença entre a pressão atmosférica e a pressão de vapor da água (P_{H_2O}), conforme:

$$P_{H_2} = P_{atm} - P_{H_2O}$$

A pressão de vapor da água é determinada a partir da equação de Antoine:

$$\log_{10} P_{H_2O(atm)} = 5{,}1905 - \left({}^{1730.63}/_{233.426 + T}\right)$$

onde T é a temperatura do sistema (ºC). Assim, o volume molar de H_2 é calculado pela expressão:

$$\tilde{V}_{H_2} = {}^{RT}/_{P_{H_2}}$$

sendo $\tilde{V}_{H_2}$- volume molar de H_2 ($L.mol^{-1}$), R - constante universal dos gases ($0{,}0082 atm L^{-1} K^{-1}$), T – temperatura do sistema e laboratório durante o ensaio (K) e P_{H_2} a pressão parcial corrigida do gás H_2 (atm).

Para o cálculo da corrente de H_2, parte-se da relação entre a carga e tempo

$$I_{H_2} = {}^{\Delta Q}/_{\Delta t}$$

Sabendo que:

$$I_{H_2} = i_{H_2} \times A \quad \text{e} \quad Q = n_{H_2} \times -z \times F$$

Obtém-se:

$$i_{H_2} \times A = \left(\Delta n_{H_2} \times -z \times F\right)\Big/_{\Delta t}$$

O número de mols de H_2 é a razão do seu volume pelo respectivo volume molar

$$n_{H_2} = {}^{V_{H_2}}\Big/_{\tilde{V}_{H_2}}$$

Obtendo então a equação:

$$i_{H_2} = \frac{-z \times F}{A \times \tilde{V}_{H_2}} \left(\frac{\partial V_{H_2}}{\partial t}\right)$$

A razão entre a corrente de hidrogênio e acorrente total aplicada é calculada conforme a equação:

$$k = \frac{|i_{H_2}|}{|i_{H_2}| + i_{app}}$$

Essa relação permite avaliar a fração de corrente associada ao desprendimento anômalo de hidrogênio em relação à dissolução metálica do zinco, conforme discutido em trabalhos anteriores.[1,2]

A resolução do sistema volumétrico, de 7,63 μL, define também a resolução mínima da corrente de H_2. Podemos calcular, considerando o gás na CNTP, a menor variação do ensaio, sendo dada por:

$$\Delta i_{H_2} = \frac{-z \times F}{A \times \tilde{V}_{H_2}} \left(\frac{\partial V_{H_2}}{\partial t}\right)$$

$$\Delta i_{H_2} = \frac{-2 \times 96485}{A \times 22{,}4} \left(\frac{7{,}63x10^{-6}}{\partial t}\right)$$

$$\Delta i_{H_2} = \frac{-2 \times 96485}{A \times 22{,}4} \left(\frac{7{,}63x10^{-6}}{\partial t}\right)$$

$$\Delta i_{H_2} = 6{,}57\ x\ 10^{-2} \quad {}^{A}/_{cm^2\ s}$$

considerando que a amostra tenha $1cm^{-2}$ e o ponto seja verificado em 1s. Como as menores amostras desse trabalho possuem 31 cm^2 vamos calcular a resolução e sensibilidade mínima para esta condição:

$$\Delta i_{H_2} = \frac{6{,}57\ x\ 10^{-2}}{31} {}^{A}/_{cm^2\ s}$$

$$\Delta i_{H_2} = 2{,}12\ x\ 10^{-3} \quad {}^{A}/_{cm^2\ s}$$

Ainda se faz importante destacar que o Δi_{H_2} é inversamente proporcional ao tempo, logo com o aumento do tempo entre os pontos menor vai ser este Δi_{H_2}, aumentando a sensibilidade do experimento.

4.4.4 Transientes de pH

As mudanças de pH ao longo dos ensaios de polarização e volumetria foram acompanhadas com medidor de pH digital *Simpla* modelo *PH140*. Os ensaios foram realizados no início da polarização e no final da mesma.

4.4.8 Microscopias

Para a avaliação superficial da amostra anteriores e após os ensaios foi realizada microscopia óptica (MO), utilizado um microscópio óptico *Olympus BX51/DP20* do ELETROCORR.

Foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dessas superfícies. Para esta análise foi utilizado o MEV *Zeiss EVO MA10*, no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das ligas

As amostras das ligas preparadas foram analisadas por Espectroscopia de Emissão Óptica (OES), utilizando um espectrômetro *Bruker* com diferentes métodos de calibração. A Tabela 2 apresenta os resultados da análise da composição química das ligas em percentuais massa/massa (% m/m).

Tabela 2 Resultados da caracterização química por espectroscopia de emissão óptica (OES) das ligas Al43.5Zn1.5Si e Zn3.5Al3Mg, obtidos com diferentes métodos de calibração do espectrômetro *Bruker* (Al100, Zn110 e Zn130), valores expressos em % m/m

Liga	Al43.5Zn1.5Si		Zn3.5Al3Mg	
Método	Al100	Zn110	Zn110	Zn130
Zn (%)	**>14,4**	**46,4**	**95,10**	**94,30**
Al (%)	**55,99**	**> 0,66**	**> 0,660**	**3,121**
Mg (%)	**< 0,002**	**0,0067**	**> 0,156**	**> 0,144**
Si (%)	**1,176**	**> 0,0084**	**0,0075**	**0,017**
Fe (%)	0,082	> 0,3	0,052	0,025
Pb (%)	< 0,005	0,089	< 0,005	< 0,0050
Cd (%)	< 0,005	0,0047	0,0009	< 0,0005
Sn (%)	< 0,005	> 0,12	< 0,010	< 0,0030
Cu (%)	0,027	0,014	0,0021	0,0015
Mn (%)	0,037	0,0024	> 0,0024	0,039
Ni (%)	< 0,005	0,031	< 0,0030	< 0,0020
Bi (%)	< 0,006	> 0,036	< 0,0070	< 0,010
Ce (%)	X	> 0,06	< 0,005	< 0,0060
Cr (%)	0,0029	0,018	0,0011	0,0036
La (%)	X	0	X	< 0,0070
Ti (%)	0,0027	0,011	0,0007	< 0,0005
In (%)	X	>0,03	< 0,010	X
Sb (%)	X	0,216	X	X
Ag (%)	0,015	0	X	X
Ca (%)	< 0,001	0	X	X
Li (%)	< 0,3	X	X	X
B (%)	< 0,006	X	X	X
V (%)	< 0,003	X	X	X
Co (%)	< 0,003	X	X	X
Sr (%)	< 0,002	X	X	X
Zr (%)	< 0,002	X	X	X

Os métodos empregados correspondem a calibrações específicas fornecidas pelo fabricante, cada uma desenvolvida para uma matriz metálica distinta:

- Al100: método calibrado para ligas de alumínio, adequado a matrizes ricas em Al e contendo elementos como Zn e Si em menores proporções;
- Zn110: método desenvolvido para zinco metálico de alta pureza e ligas galvanizadas, com faixa calibrada limitada em Al e Mg;
- Zn130: método destinado a ligas de zinco com alumínio (Zn-Al), comum em ligas fundidas e revestimentos galvanizados.

A escolha de aplicar dois métodos distintos para cada liga produzida teve como objetivo avaliar a influência da matriz de calibração sobre os resultados analíticos e verificar a compatibilidade entre os métodos disponíveis e as composições específicas das amostras. Essa estratégia permitiu identificar efeitos de matriz relevantes, sobretudo em revestimentos metálicos de natureza intermediária, como as ligas Al-Zn-Si e Zn-Al-Mg, que não se enquadram plenamente em uma única matriz padrão. Para uma caracterização mais precisa, seria necessário o desenvolvimento de uma nova matriz de calibração, específica para esse tipo de revestimento, possibilitando a elaboração de um método analítico dedicado.

Para a liga Al43.5Zn1.5Si o método Al100 apresentou melhor coerência com a composição nominal, indicando maior compatibilidade com matrizes ricas em alumínio, mas não conseguiu determinar os percentuais de Zn. Já o método Zn110 não conseguiu determinar os percentuais de Al. Entretanto percebe-se que com a combinação dos dois métodos tem-se valores próximos ao da liga analisada.

No caso das amostras de Zn3.5Al3Mg, os métodos Zn110 e Zn130 forneceram resultados próximos para o Zn, porém o Zn130 mostrou maior estabilidade e precisão, por incluir na calibração elementos de liga como Al. Pela combinação de duas e sabendo que o Mg superou os limites determinados, a liga apresenta valores próximos aos determinados.

De modo geral, constatou-se que a adequação entre o método de calibração e a matriz da amostra é determinante para a exatidão da análise.

Assim, o método Al100 é o mais indicado para ligas Al-Zn-Si, enquanto o Zn130 é mais apropriado para ligas Zn-Al-Mg.

Além da caracterização química, foram analisadas as micrografias ópticas das ligas produzidas, com o objetivo de observar suas microestruturas e a morfologia das fases formadas. Para realçar os contornos de grão e facilitar a distinção das fases constituintes, realizou-se um ataque químico utilizando solução Nital, composta por ácido nítrico (HNO_3) diluído em etanol.

Embora o Nital seja tradicionalmente empregado em aços, com concentrações variando entre 1% e 10% de HNO_3, neste estudo utilizou-se uma concentração reduzida de 0,1%, devido à elevada reatividade do zinco e de suas ligas, evitando assim o ataque excessivo da superfície.

As micrografias das amostras de Zinco (SHG), Al43.5Zn1.5Si e Zn3.5Al3Mg estão apresentadas nas Figura 16, Figura 17 e Figura 18, respectivamente, com ampliações de 10× e 100×. Em cada figura, as imagens (a,b) correspondem às amostras polidas, enquanto (c,d) representam as amostras submetidas ao ataque químico com solução Nital 0,1% por 30 s.

Nas micrografias do zinco (Figura 16), as amostras polidas (a,b) apresentam superfície homogênea e sem indícios de segregações visíveis, indicando boa uniformidade química e compatibilidade com o elevado grau de pureza do material. Após o ataque químico com solução Nital 0,1% (c,d), observam-se grãos equiaxiais bem definidos, característicos de uma microestrutura monofásica composta predominantemente por α-Zn, revelando a estrutura típica de solidificação do zinco de alta pureza. Outro ponto relevante a se observar é o grande tamanho destes grãos, que indicam que o material foi resfriado lentamente, colaborando para o crescimento destes.

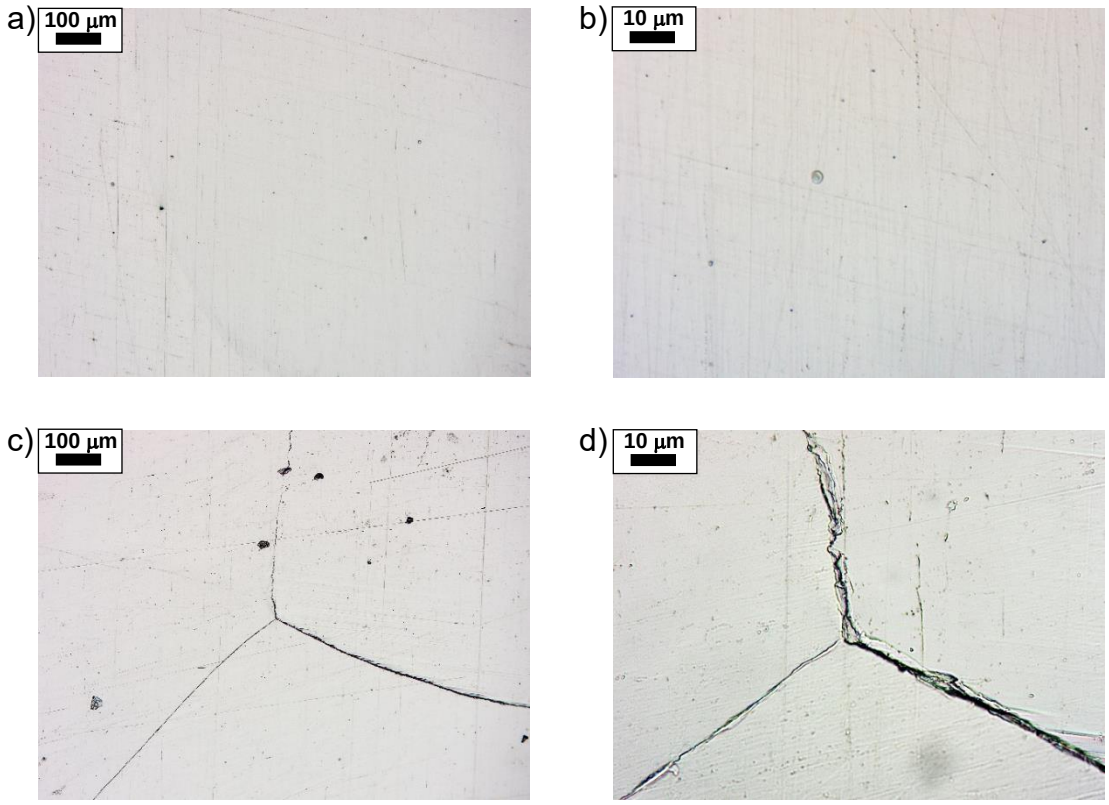


Figura 16 Micrografias ópticas do Zn (SHG): (a,b) superfícies polidas e (c,d) após ataque químico com solução Nital 0,1% por 30 s.

A liga Al43.5Zn1.5Si, apresentada na Figura 17 apresentou uma microestrutura heterogênea, evidenciando regiões ricas em alumínio e zonas, ricas em zinco além dos precipitados de silício. Na Figura 17e apresenta um aumento para melhor visualização das fases, além de indicação das mesmas com marcadores. O marcador 1 é referente a fase rica em Al, enquanto o 2 da fase rica em Zn. O marcador 3 é um buraco ocasionado ao desprendimento dos precipitados de Si, estes representados com o marcador 4. A matriz apresenta esses buracos quando o material é preparado pela diferença de dureza entre os materiais, e durante o preparo metalográfico esse Si pode ser arrancado da amostra.[93]

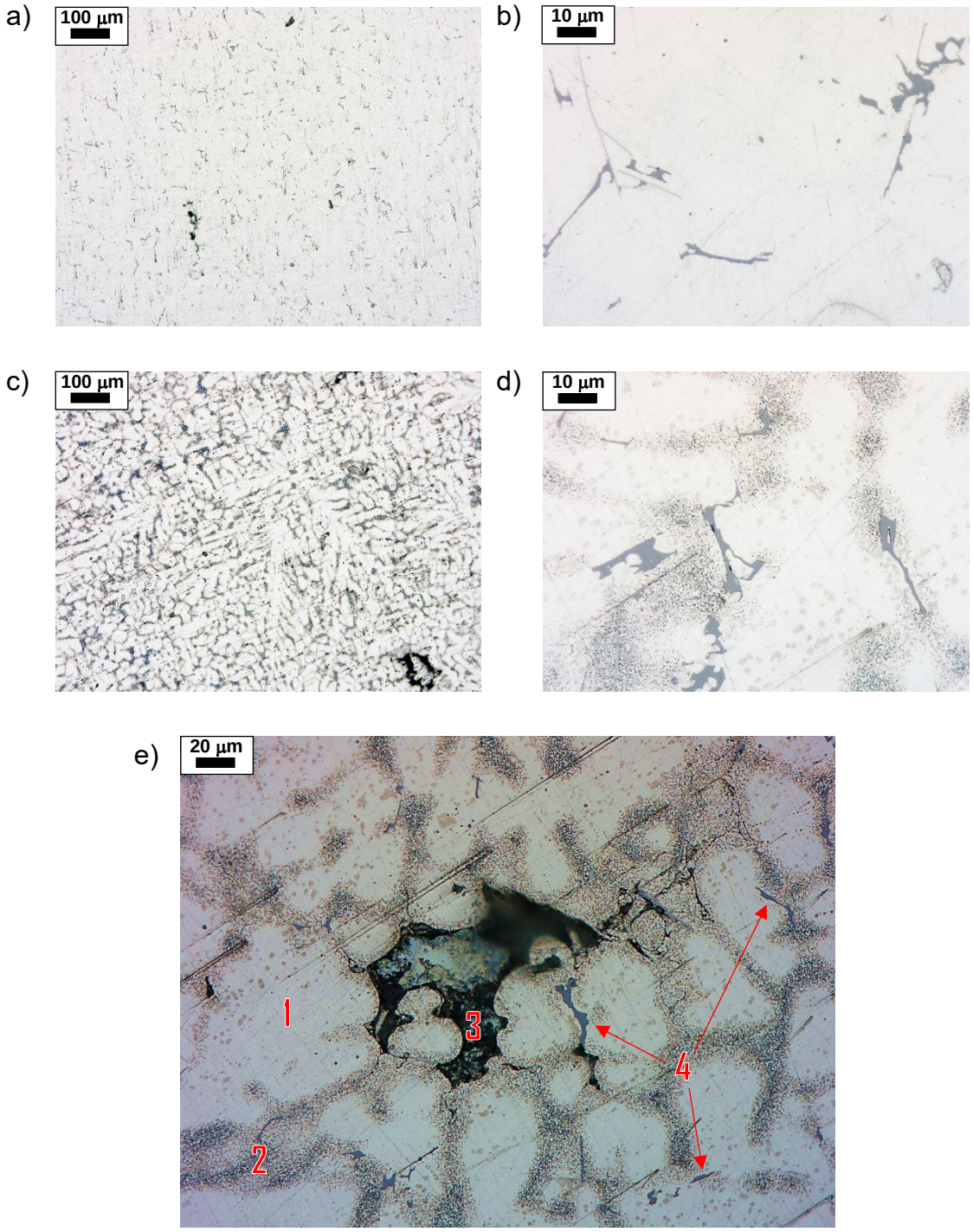


Figura 17 Micrografias ópticas das amostras de Al43.5Zn1.5Si: (a,b) polidas e (c,d,e) após ataque químico (30s) com solução Nital 0,1%, e (e) ampliação destacando regiões representativas da microestrutura.

Já a liga Zn3.5Al3Mg (Figura 18) apresentou uma microestrutura mais refinada e homogênea. O ataque com Nital destacou essas regiões, indicando boa miscibilidade entre os elementos e uma estrutura típica de ligas Zn-Al-Mg utilizadas em revestimentos anticorrosivos. Na Figura 18e a marcação 1 é

referente a fase rica em Zn, e se apresenta na forma de nódulos. A marcação 2 é referente a mistura eutética ternaria composta por lamelas de $MgZn_2$, e nódulos de Al e Zn. Já a marcação 3 referente a mistura eutética binária composta por lamelas de $MgZn_2$ e Zn. [52,94]

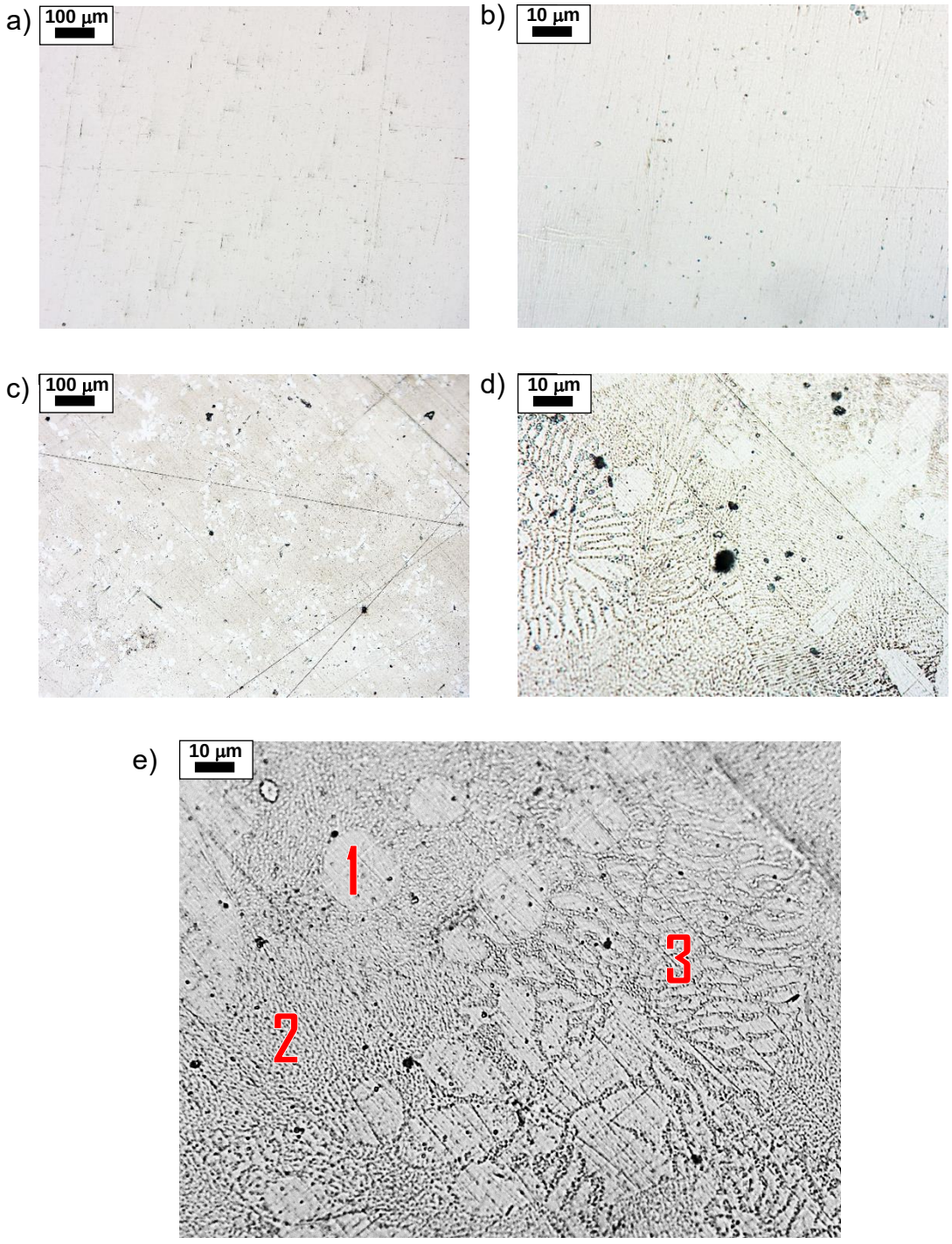


Figura 18 Micrografias ópticas da liga Zn3.5Al3Mg: (a,b) superfícies polidas, (c,d) após ataque químico com solução Nital 0,1% por 30 s e (e) ampliação destacando regiões representativas da microestrutura.

5.2 Ensaios Eletroquímicos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o desprendimento anômalo de hidrogênio (H_2) no zinco e suas ligas predominantemente sob corrosão localizada e, portanto passivos. Assim, torna-se essencial avaliar a influência do pH no potencial de corrosão (E_{corr}), no potencial de pite (E_{pit}) e no potencial de repassivação (E_{rep}),.

O zinco pode adotar 3 formas de corrosão em função do pH, sendo elas uniforme em pH ácido, mista em pH neutro e localizada em pH alcalino.[34] Para tanto, o comportamento eletroquímico foi avaliado em pH 7 e 9.[31] Em trabalho anterior foi observado que em pH 7 a corrosão do Zn começa localizada, com pites rasos que, com o tempo, crescem lateralmente até predominar a forma uniforme. As micrografias (Figura 19) [95] apresentam a evolução da corrosão em amostras de zinco em NaCl 0,1 mol.L^{-1} por diferentes tempos. Após 10 minutos (a), observa-se apenas um pequeno pite com área de 23 μm^2 e riscos de polimento bem definidos, indicando ataque inicial localizado. Com 30 minutos de exposição (b), há crescimento lateral dos pites com morfologia cristalográfica, alinhada aos planos cristalinos (1 0 0) do zinco, marcando o início da transição para corrosão mais generalizada. Após 60 horas (c, d), a superfície apresenta grãos bem definidos e ataque preferencial conforme a orientação cristalográfica, evidenciando a evolução da corrosão de localizada para uniforme ao longo do tempo.[95]

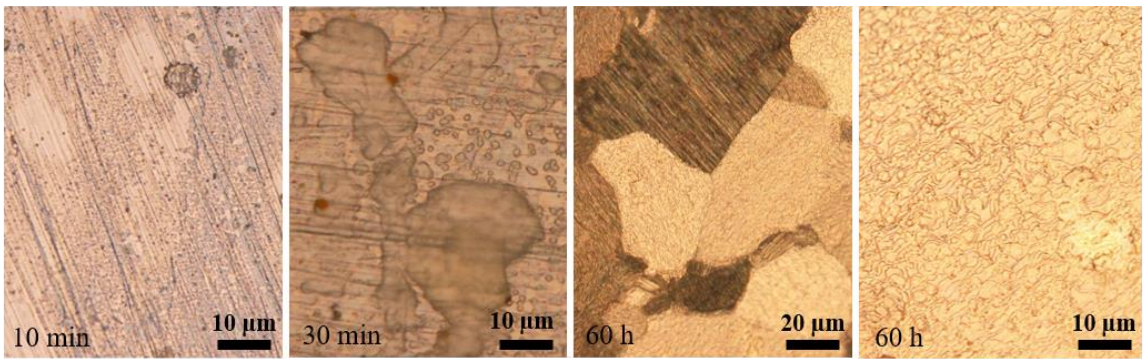


Figura 19 Micrografias ópticas que apresentam a evolução da forma da corrosão da superfície do zinco metálico exposto por diferentes tempos a soluções de NaCl 0.1 mol.L^{-1}.[95]

Os ensaios comparativos de Voltametria Cíclica (CV) realizados em soluções de NaCl 0,1 mol.L^{-1} com pH 7 e pH 9, apresentados na Figura 20, evidenciam as diferenças no comportamento eletroquímico do zinco, demonstrando a influência direta do pH na estabilidade passiva e na sua forma de corrosão. Observa-se uma redução do E_{pit} de -669 mV para -703 mV, indicando que, em meio alcalino, o zinco torna-se mais suscetível à iniciação de corrosão localizada. Já os E_{rep} mantêm-se praticamente inalterados (-782 mV e -785 mV), sugerindo que a cinética de repassivação não é fortemente influenciada pela variação de pH.

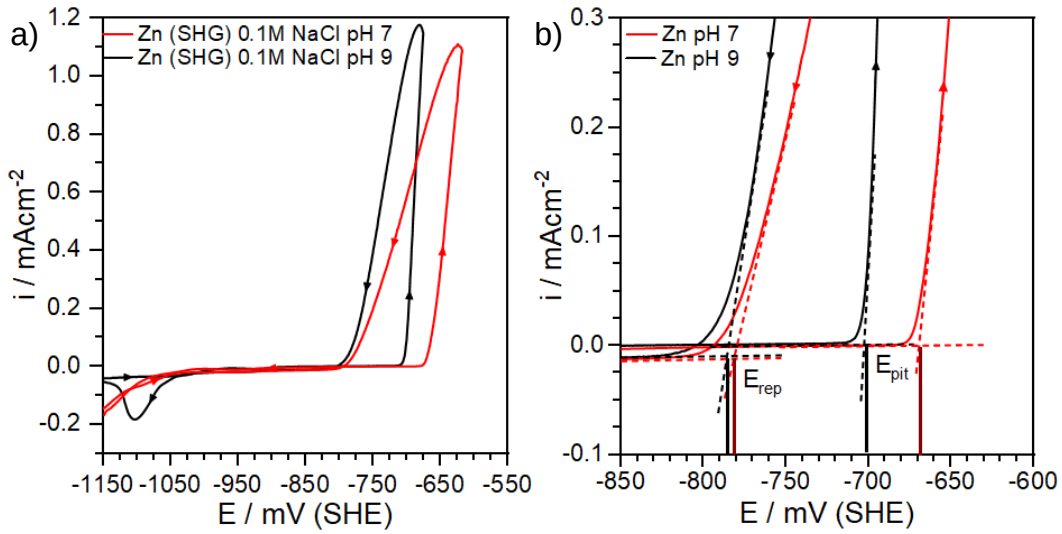


Figura 20. Voltamogramas cíclicos de amostras de Zn (SHG) expostas em soluções de NaCl 0.1M em pH 7 (curva vermelha) e pH 9 (curva preta) e velocidade de varredura de 1mVs^{-1}: a) voltamograma completo, b) ampliação parcial do voltamograma para destaque das retas tangentes (linhas pontilhadas) traçadas para determinação dos E_{pit} e E_{rep}.

Outro aspecto relevante é a presença do pico catódico em torno de - 1100 mV, observado na condição de pH 9, associado à formação e redução de óxido de zinco (ZnO), produto de corrosão típico de meios alcalinos.[58] Esse comportamento também está de acordo com o diagrama de especiação do Zn em diferentes pH (Figura 2 e Figura 9), apresentando majoritariamente a espécie Zn-OH^{+} nessa faixa de pH.[38] Em trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa, esse pico também fora reportado.[12] Sendo assim, observa-se que em pH alcalino, o zinco apresenta passividade parcial acompanhada por corrosão

localizada, enquanto em pH neutro temos uma passividade lábil podendo apresentar uma corrosão uniforme e ativa.

Afim de continuar a avaliação da influência do pH sobre o comportamento eletroquímico do Zn, foram realizadas voltametrias com velocidade reduzida de 0,2 $mV.s^{-1}$. A realização destes ensaios tem como intuito apresentar um comportamento mais próximo ao regime estacionário, permitindo assim avaliar melhor os valores de E_{corr} e reações paralelas. O regime estacionário corresponde à condição em que se estabelece uma equivalência entre as correntes anódicas e catódicas, fazendo com que os potenciais e as densidades de corrente se mantenham praticamente constantes ao longo do tempo. É relevante salientar que esta é uma aproximação, pois no caso de metais como o zinco, esse equilíbrio é dificilmente atingido por conta da constante dissolução do metal ($Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)}$), formação dos produtos de corrosão (ZnO, $Zn(OH)_2$) e da variação de pH localmente.

O zinco em cloreto apresenta uma passivação lábil durante a polarização anódica, o que compromete o uso do ramo anódico para extrapolação de Tafel clássica, uma vez que ocorre passivação seguida de nucleação de pites e retorno do potencial a valores próximos ao equilíbrio Zn/Zn^{2+}, caracterizando corrosão uniforme. Dessa forma, extrapola-se o ramo catódico das curvas de polarização até os valores de E_{corr} e/ou E_{OCP} para estimar a corrente de corrosão do zinco. Por outro lado, o processo catódico é influenciado parcialmente pela difusão e redução de oxigênio. Ressalta-se que essa abordagem não pressupõe controle exclusivo por transferência de carga. Sendo assim, o mais correto é denominá-las extrapolações pseudo-Tafel.

Varreduras lineares foram realizadas em triplicatas, com os valores de i_{corr} e E_{corr} referentes as médias destas, na Figura 21 estão representadas somente uma das curvas para cada condição. Na Figura 21a, os valores de E_{corr} obtidos foram de - 685 ± 31 e -732 ± 25 mV (SHE) para pH 7 e 9 respectivamente. Na Figura 21b estão apresentadas as curvas de “pseudo” Tafel, relacionando log *i* e a polarização π, sendo $\pi = E - E_{corr}$. A partir destas se faz possível avaliar as diferenças entre as regiões anódicas ($E > \pi$) e catódicas ($E < \pi$) em cada pH, bem como os respectivos valores de i_{corr}. Observa-se um pequeno aumento do i_{corr} com o aumento do pH, de $7{,}9 \times 10^{-3} \pm 1{,}1 \times 10^{-3}$ para $1 \times 10^{-2} \pm 0{,}8 \times 10^{-3}$ mA,

além de uma redução dos valores da região anódica junto de um aumento da região catódica.

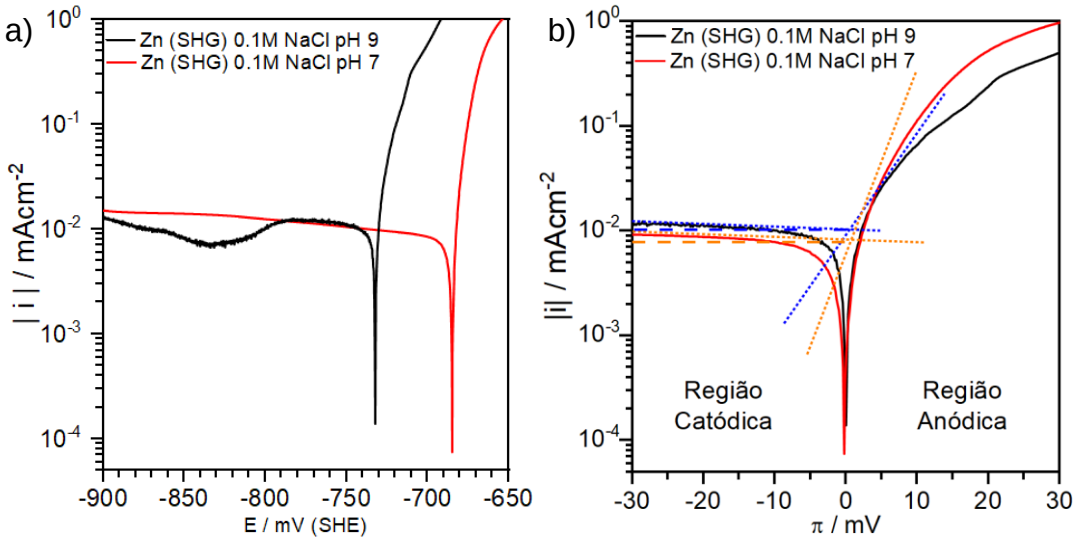


Figura 21. Voltamogramas de Zn de varreduras lineares em NaCl 0,1 mol.L^{-1} com pH 7 (curva vermelha) e pH 9 (curva preta), 0,2 mV·s^{-1} em eixos semilogaritmos de *i* pelo (a) potencial (*E*) e (b) polarização (π).

O aumento do pH exerce influência direta sobre o comportamento eletroquímico do zinco, promovendo maior atividade catódica e os processos de passivação e corrosão localizada. Mesmo que o meio alcalino favoreça a formação de produtos como $Zn(OH)_2$ e ZnO, estes não conferem passividade completa, resultando em um filme parcialmente protetor e eletricamente ativo.[9,96]

Na Figura 22 é apresentada a comparação entre voltametrias cíclicas de 1 mV.s^{-1} e 0,2 mV.s^{-1}, onde em uma velocidade de varredura menor (curvas azul e verde) apresentam a formação de vários pequenos picos catódicos. Estes picos catódicos como o c_2 em potenciais mais positivos que o c_1 costumam ser associados à redução de íons Zn^{2+} próximos à superfície metálica dentro dos pites.[12,58,97] Os valores de E_{pit} e E_{rep}, além dos valores de E_{corr} e i_{corr}, obtidos a partir das respectivas curvas de extrapolações de pseudo-Tafel, estão apresentados na Tabela 3, sendo ela referentes a duplicatas(A e B) desses ensaios.

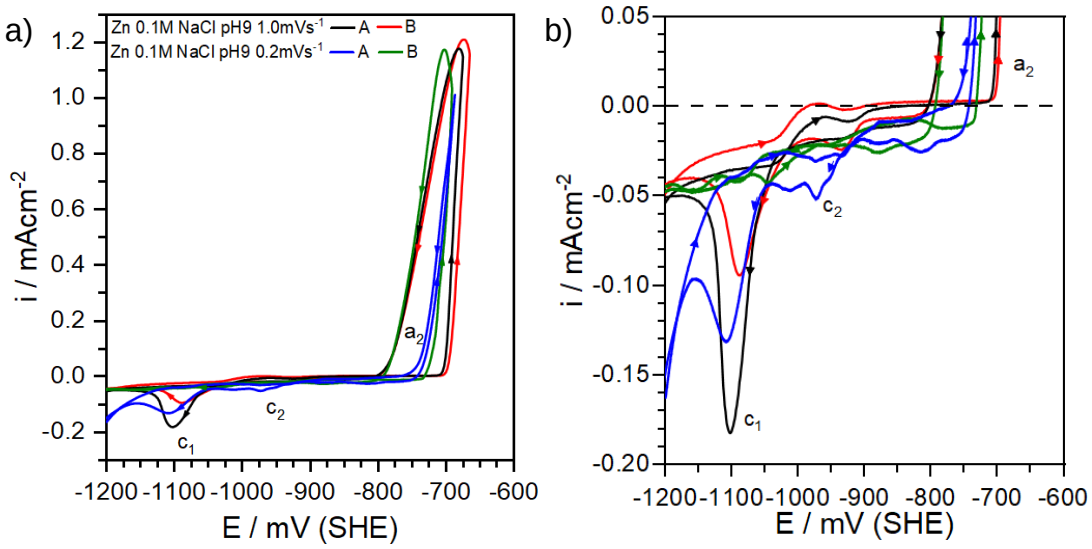


Figura 22. Voltamogramas das amostras de Zn (SHG) em solução de NaCl 0.1M pH 9 com velocidades de varredura de 1mVs^{-1} (curvas pretas) e 0,2mVs^{-1} (curva azul)

Tabela 3. Potenciais referentes as curvas de voltametria do Zn (SHG) em 0.1 mol.L^{-1} NaCl pH 9

Zn (SHG)	1.0 mV.s^{-1}		0.2 mV.s^{-1}	
	A	B	A	B
E_{pit} (mV SHE)	-702	-697	-738	-726
E_{rep} (mV SHE)	-790	-790	-742	-786
E_{corr} (mV SHE)	-840	-901	-684	-708
i_{corr} (mA.cm^{-2})	5x10^{-4}	1x10^{-3}	4x10^{-3}	4x10^{-3}

A Figura 23 apresenta os transientes do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para as triplicatas das amostras das ligas estudadas: Zn (SHG), representada pelas curvas preta e em tons de cinza, Zn3.5Al3Mg, em tons de verde, e Al43.5Zn1.5Si, em tons de azul. Todas as amostras foram expostas a soluções de NaCl 0,1 mol.L^{-1} e pH 9 por um período de 70 horas. Observa-se que, após um curto período inicial de ajuste, todas as ligas tendem a atingir uma condição de estabilidade relativa do potencial, indicando o estabelecimento de um equicalencia superficial entre os processos de oxidação e redução (i_a=i_c). Apesar dessa estabilização geral, nota-se que os valores

médios de potencial diferem entre as ligas, refletindo as diferenças de nobreza eletroquímica associadas às suas composições metálicas.

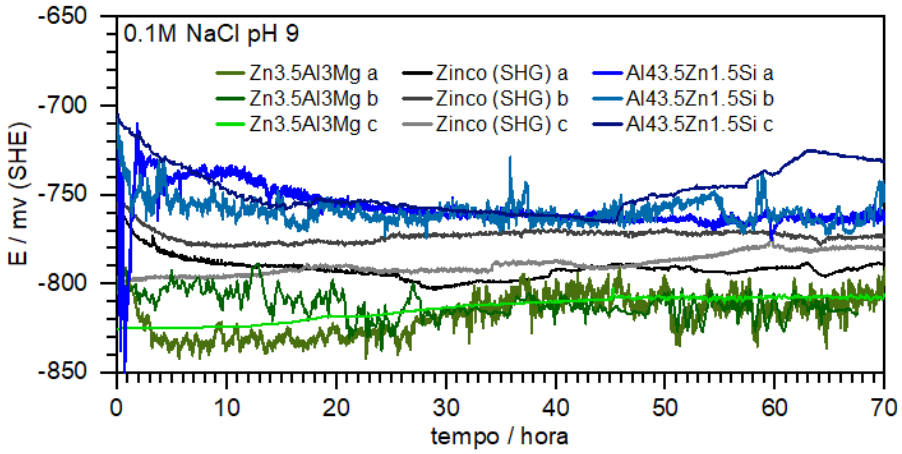


Figura 23. Transiente de Potencial de Circuito Aberto (OCP) em NaCl 0.1 mol.L^{-1} pH 9 das ligas estudadas.

A liga de Zn3.5Al3Mg apresenta os potenciais mais negativos, variando entre -810 e -840 mV (SHE), indicando maior atividade eletroquímica e tendência à oxidação mais acentuada. O zinco puro (SHG) mostra valores intermediários, na faixa de -760 a -800 mV, representando um comportamento de reatividade moderada. Já o Al43.5Zn1.5Si exibe os potenciais mais nobres, entre -700 e -760 mV.

A comparação dos potenciais entre as ligas revela uma hierarquia em relação as suas nobrezas eletroquímicas, apresentadas na ordem:

$$E_{OCP}\ \text{Zn3.5Al3Mg} < E_{OCP}\ \text{Zn(SHG)} < E_{OCP}\ \text{Al43.5Zn1.5Si}$$

Essa sequência é coerente, se considerarmos a atividade intrínseca dos metais constituintes das ligas, considerando seus potenciais padrão de redução em meio aquoso: Mg^{2+}/Mg= -2,37 V(SHE), Al^{3+}/Al= -1,66 V(SHE), e Zn^{2+}/Zn= -0,76 V(SHE).[98,99] A presença de magnésio, o metal mais ativo, explica os potenciais mais negativos observados na liga Zn3.5Al3Mg, enquanto o alumínio, mesmo tendo potencial menos nobre que o zinco, tende a apresentar potenciais de corrosão mais positivos devido à formação espontânea de filmes passivos estáveis, deslocando o OCP para valores menos negativos.[100–102]

Na Figura 24 estão apresentadas as micrografias referentes as amostras submetidas aos ensaios de OCP ao longo de 70h. Todas apresentaram um estado de corrosão avançado, ao mesmo tempo que apresenta diversos focos de pites, indicando que inicialmente esta corrosão começou de maneira localizada, entretanto com o avanço do tempo, possivelmente, acabou em algumas regiões avançaram para uma corrosão uniforme. Isto se observa principalmente pela amostra de zinco (Figura 24a), pois observa-se uma região que foi menos atacada.

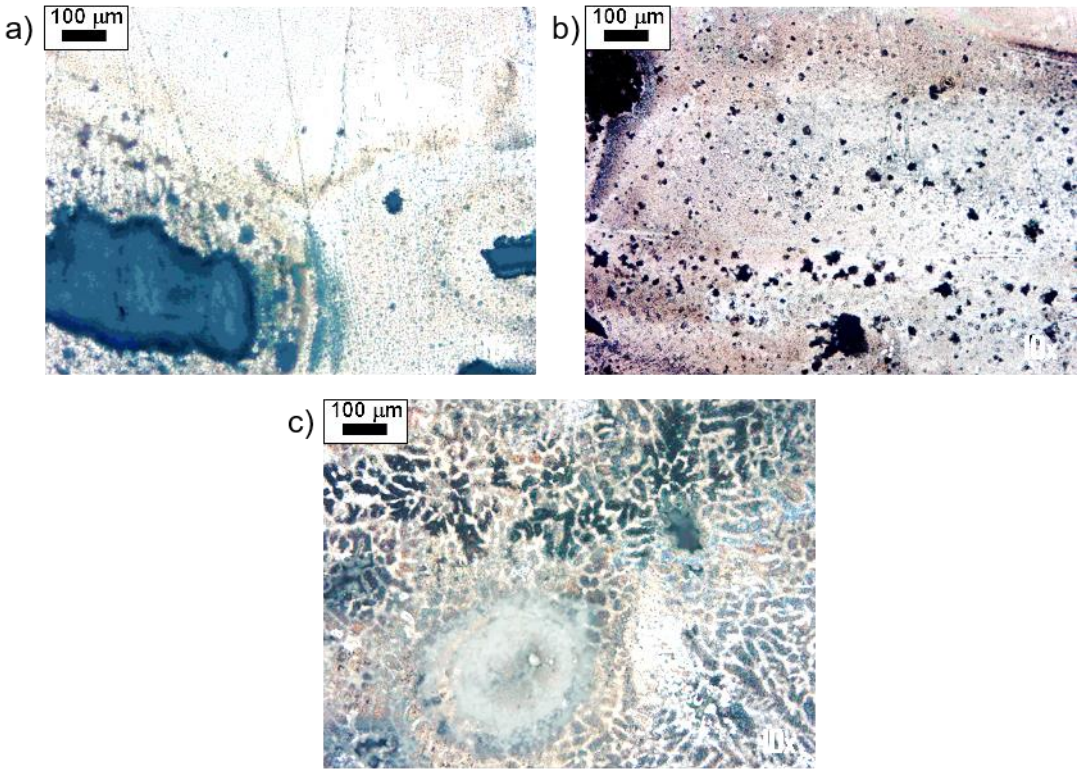


Figura 24 Micrografias obtidas após ensaios de OCP em NaCl 0,1 mol.L^{-}1 após 70 horas nas amostras: a) Zn (SHG), b)Zn3.5Al3Mg, c) Al43.5Zn1.5Si.

Continuando a avaliação do comportamento eletroquímico da ligas Al43.5Zn1.5Si e Zn3.5Al3Mg, as suas respectivas voltametrias estão apresentadas na Figura 25 e Figura 26.

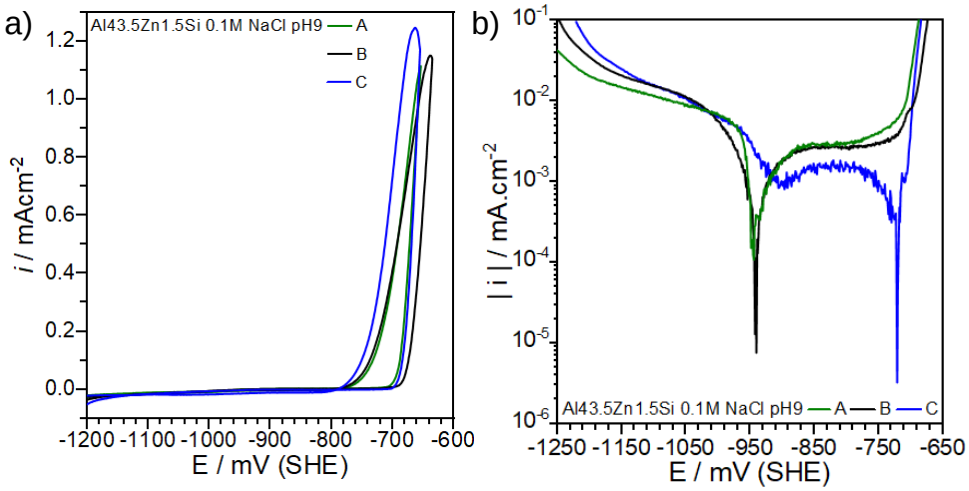


Figura 25. Voltamogramas das amostras de Al43.5Zn1.5Si em solução de NaCl 0,1M pH 9 com velocidades de varredura de 1 $mV.s^{-1}$.

A Figura 25a apresenta as curvas de voltametria cíclicas referentes à liga Al43.5Zn1.5Si em soluções de 0,1 $mol.L^{-1}$ NaCl com pH 9 e velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$. Os valores de E_{pit} e E_{rep}, obtidos a partir da CV, estão apresentados na Tabela 4, e apresentam boa reprodutividade entre as triplicatas. Entretanto quando avaliadas as curvas de pseudo-Tafel, Figura 25b, relacionando o $|i|$ com o potencial, observamos que a amostra C (curva azul) apresenta valor de "E_{corr}" mais positivo, além de correntes catódicas mais baixas. A presença destes valores de "E_{corr}", ou podemos dizer picos de reativação estarem relacionados a passividade lábil desse material. Este comportamento é típico de ligas Al-Zn-Si, onde pequenas variações na fração de fase rica em Zn ou no estado do filme de óxido superficial ($Al_2O_3.xH_2O$) resultam em deslocamentos significativos do potencial de equilíbrio.[103–105] Com isto em mente os valores desse potencial de corrosão não foram considerados, mas assim como para o Zn puro, extrapolou-se um pseudo-Tafel para estimar uma corrente de corrosão do processo.

Tabela 4. Valores de Potenciais referentes a análise de voltametria cíclica das amostras de Al43.5Al1.5Si.

Al43.5Zn1.5Si	A	B	C	Média
E_{pit} (mV SHE)	-699	-688	-698	-695 ± 6
E_{rep} (mV SHE)	-769	-773	-789	-777 ± 11
i_{corr} (mA.cm^{-2})	1x10^{-3}	8x10^{-4}	4x10^{-4}	(7 ± 3)x10^{-4}

Na Figura 26a estão apresentadas as curvas referentes as voltametrias da liga Zn3.5Al3Mg em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} com pH 9 e velocidade de varredura de 1mV.s^{-1}. Os valores de E_{pit} e E_{rep}, obtidos a partir da CV, estão apresentados na Tabela 5. Ao analisar as curvas de pseudo-Tafel Figura 26b, nota-se a presença de múltiplos picos em potenciais mais negativos (-1050 mV e -930 mV) na amostra B. Esses picos sugerem a ocorrência de reativações superficiais intermitentes ou transformações de filmes de produtos de corrosão que modificam temporariamente a cinética catódica. O "E_{corr}" mais correto seria próximo dos -790mV tal qual as curvas azul e preta atingem, que é um valor muito próximo do E_{OCP}. Em paralelo, a região anódica da curva mostra um aumento acentuado da densidade de corrente acima de cerca de -700 mV, indicando a ruptura da camada protetiva e a passagem para dissolução ativa.

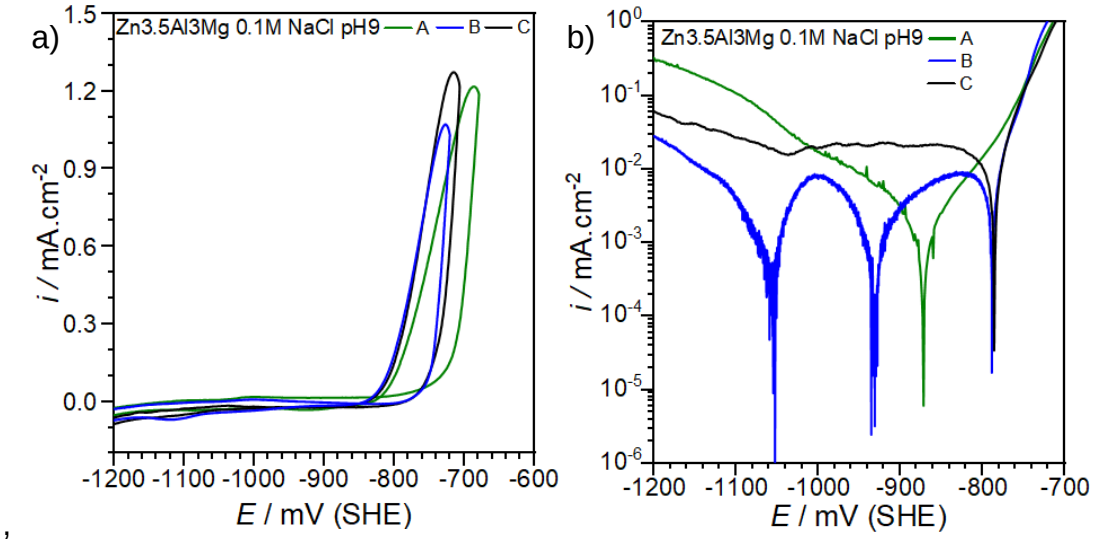


Figura 26 Voltamogramas das amostras de Zn3.5Al3Mg em solução de NaCl 0.1M pH 9 com velocidades de varredura de 1mVs^{-1}.

Tabela 5 Valores de potenciais referentes à voltametria cíclica do Zn3.5Al3Mg.

Zn3.5Al3Mg	A	B	C	Média
E_{pit} (mV SHE)	-713	-750	-740	-734 ± 19
E_{rep} (mV SHE)	-796	-807	-804	-802 ± 6
i_{corr} (mA.cm^{-2})	1x10^{-3}	4x10^{-3}	6x10^{-3}	(4 ± 2) x10^{-3}

Foram também investigados dois inibidores de corrosão do zinco: um banho de passivação a base de Cr(VI) e o ácido húmico (HA). O tratamento com Cr(VI) consistiu na imersão das amostras lixadas e desengraxadas de Zn(SHG) em solução de Anidrido Crômico (CrO_3), com concentração de 0,06 mol.L^{-1}, durante 2 minutos, seguida de secagem ao ar pelo mesmo período, enxague em água deionizada seguida de nova secagem. Esse procedimento reproduz condições industriais de passivação utilizados em empresa local (Galvânica Beretta) além de processo reportado em trabalho paralelo do grupo de pesquisa.[81]

No caso do HA, foram adicionados 0,5gL^{-1} diretamente no eletrólito de ensaio NaCl 0,1 molL^{-1} com pH 9. A concentração menor de HA em relação a trabalhos paralelos e anteriores (2gL^{-1}) foi adotada por razões experimentais, como menor turbidez e cor da solução, além da redução na formação de espuma e precipitados, que poderiam interferir na precisão dos ensaios de volumetria.

Os voltamogramas cíclicos de ambos casos estão apresentados na Figura 27, sendo realizados com velocidades de varredura de 1 mVs^{-1} e 0.2 mV.s^{-1}

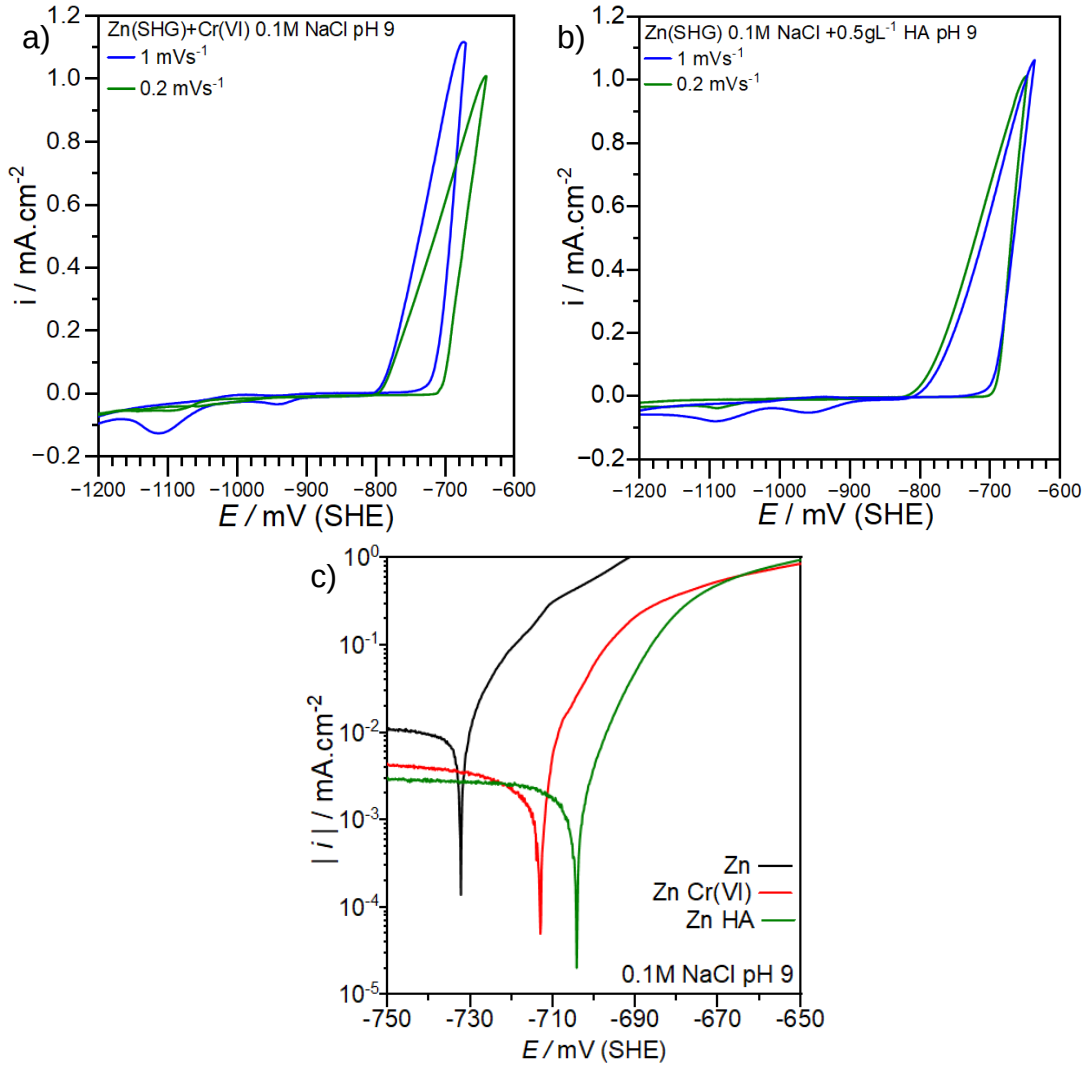


Figura 27 Voltamogramas das amostras de Zn(SHG) em solução de NaCl 0,1 molL^{-1} pH 9 com velocidades de varredura de 1 mV.s^{-1} e 0,2 mV.s^{-1} sendo a) tratadas com banho de Cr(VI) 6gL^{-1}, b) com adição de 0,5gL^{-1} de HA e c) curvas de pseudo-Tafel (0,2 mV.s^{-1}) comparativas entre o Zn sem tratamento e as condições contendo os dois inibidores estudados.

A Figura 27a apresenta as voltametrias cíclicas do Zn convertido com Cr(VI), enquanto a Figura 27b o Zn exposto ao eletrólito com a adição do HA. Na Figura 27c é apresentada a comparação direta entre as curvas de pseudo-Tafel, obtidas das varreduras com velocidade de 0,2 mV.s^{-1}, entre o Zn sem tratamento (curva preta), Zn+Cr(VI) (curva vermelha) e Zn+HA (curva verde). Nesta comparação fica evidente o aumento do E_{corr} e redução do i_{corr} quando utilizados os inibidores. Destaca-se o ótimo comportamento do HA nessas condições, superando inclusive o tradicional Cr(VI). Em ambos os inibidores

ocorre uma redução nas correntes catódicas, que indicam uma redução na cinética das reações de redução do oxigênio e/ou hidrogênio. As correntes catódicas apresentam menor intensidade em ambas as condições com inibidor, indicando uma redução na cinética das reações de redução de oxigênio ou de hidrogênio, o que sugere a formação de uma barreira superficial. Os valores médios das triplicatas, obtidos a partir das voltametrias, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Valores de potenciais referentes à análise de voltametria cíclica do Zn com inibidores de corrosão

Zn (SHG)	Cr (VI)		HA	
	1.0 $mV.s^{-1}$	0.2 $mV.s^{-1}$	1.0 $mV.s^{-1}$	0.2 $mV.s^{-1}$
E_{pit} (mV SHE)	-710 ± 16	-703 ± 4	-691 ± 12	-687 ± 2
E_{rep} (mV SHE)	-783 ± 6	-785 ± 3	-779 ± 7	-790 ± 3
i_{corr} ($mA.cm^{-2}$)	(6 ± 1) $x10^{-4}$	(2 ± 0,6) $x10^{-3}$	(2 ± 1) $x10^{-3}$	(1± 0.5) $x10^{-3}$

Na Figura 28 apresenta os transientes de OCP do zinco (SHG) em meio de NaCl 0,1 $mol.L^{-1}$ (pH 9), avaliando a influência dos inibidores Cr(VI) e ácido húmico (HA) ao longo de 70 h de imersão. Cada condição foi analisada em triplicata, sendo representada por curvas de mesma cor, com tons próximos entre si. Como visto anteriormente o zinco sem tratamento apresenta potenciais variando entre -800 e -770 mV (SHE), se comparado aos tratamentos esse valor é levemente mais negativo. Tanto para o tratamento com Cr(VI), curvas em tons vermelhos, quanto para a adição de HA, curvas em tons de verde, foram observados potenciais estáveis entre -780 e -760 mV (SHE).

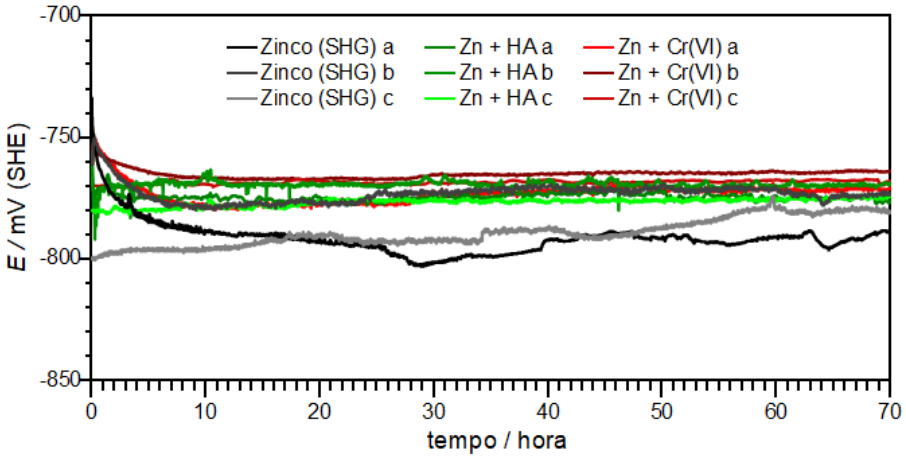


Figura 28 Transientes de OCP em NaCl 0,1 mol.L^{-1} e pH 9 do Zn sem (curvas preta e tons cinzas) e com tratamento de Cr(VI) (curvas vermelhas) e com a adição de 0.5g.L^{-1} de HA (curvas verdes).

5.3 Volumetria

A etapa de volumetria trata-se do cerne do presente trabalho, a partir da mesma é que será avaliado o desprendimento de hidrogênio dos materiais estudados.

5.3.1 Zn:

As amostras montadas na célula apresentada na Figura 14 foram polarizadas galvanostaticamente em diferentes densidades de corrente (i_{app}). Na Figura 29 estão representadas as curvas de desprendimento de H_2 ao longo do tempo para cada i_{app} para o Zn(SHG). Partindo do volume de gás acumulado na bureta (V_{H_2}) e do tempo do procedimento, foram calculadas as velocidades de desprendimento do gás. Estas velocidades foram obtidas a partir da inclinação de cada curva, sendo esses valores usados para o cálculo das correntes equivalentes de geração de hidrogênio para cada i_{app}.

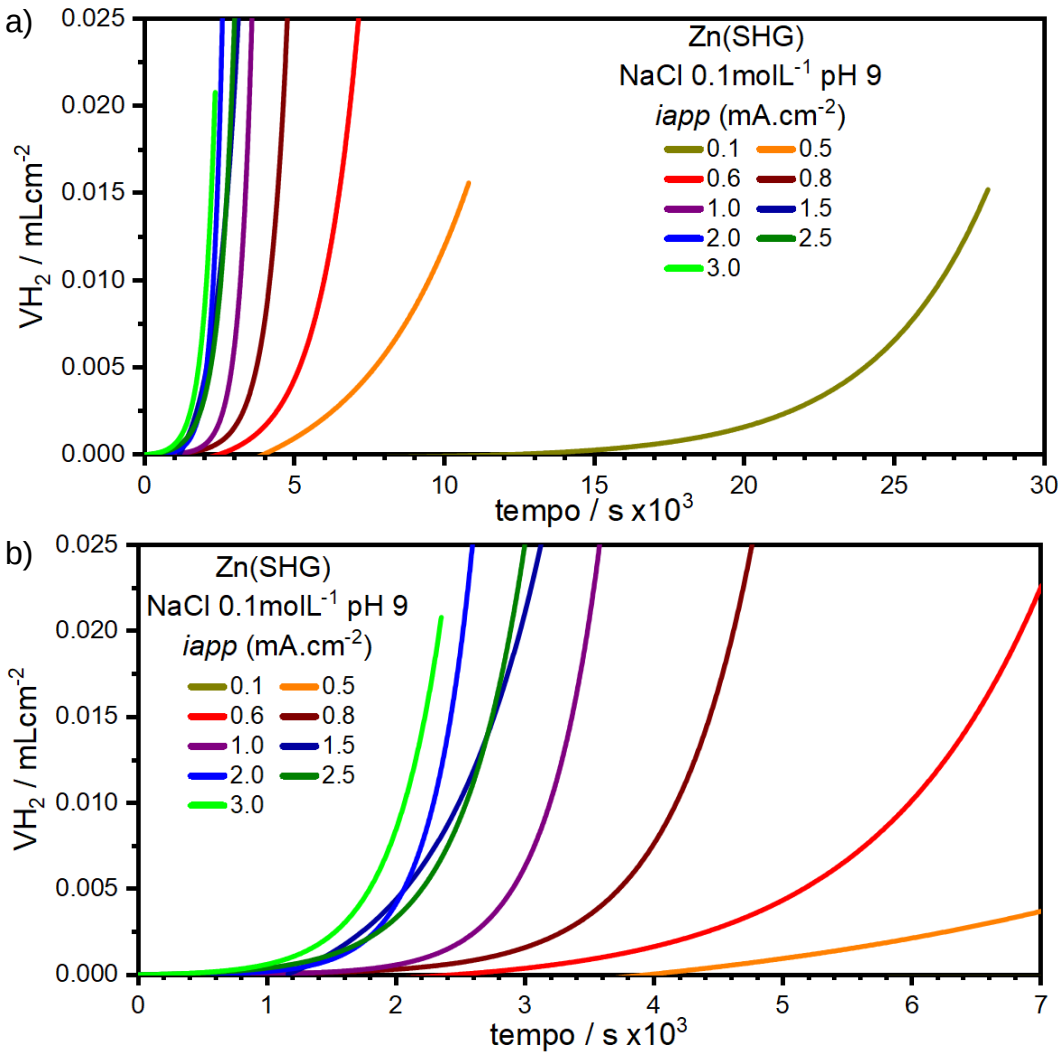


Figura 29. Curvas de volumetria de desprendimento de Hidrogênio (V_{H_2}) durante polarização galvanostática das amostras de Zn (SHG) em 0.1 mol.L^{-1} NaCl pH 9 para diferentes densidades de corrente aplicadas (i_{app} em mAcm^{-2}). a) curvas completas de V_{H_2}; b) ampliação para destaque das curvas com maior i_{app}.

Inicialmente, todas as curvas apresentam uma taxa de desprendimento de H_2 baixa, com uma posterior aceleração, podendo ser aproximadas por dependências lineares do tempo. Por conta deste comportamento, as velocidades foram divididas em duas regiões limites: uma inicial, de baixa velocidade, e uma final, correspondente a um regime tendendo a estacionário. Esta primeira velocidade de desprendimento de H_2 mais baixa pode estar relacionada com a saturação de H_2 na solução, ou com a mudança da morfologia superficial pela corrosão do zinco e aumento densidade de pites[1,2] Observa-se

que com o aumento da polarização anódica, há um aumento do desprendimento de H_2, comportamento este descrito como NDE.

Também é possível linearizar estas curvas de V_{H_2} versus o tempo aplicando o logaritmo neperiano ao volume medido. Este procedimento permite avaliar se o processo apresenta dependência exponencial do tempo: $V_{H_2} \propto \exp(t)$. Conforme observado na Figura 29, as curvas não exibem um único regime cinético exponencial ao longo do tempo de polarização. Nos instantes iniciais, os dados apresentam um trecho aproximadamente linear com o tempo no gráfico. Quando essas mesmas curvas são reapresentadas com eixo de volume em escala logarítmica neperiana (Figura 30), observa-se que os instantes iniciais não seguem uma relação linear, evidenciando que neste intervalo a taxa de desprendimento do gás não possui caráter exponencial (convexo no eixo logaritmado).

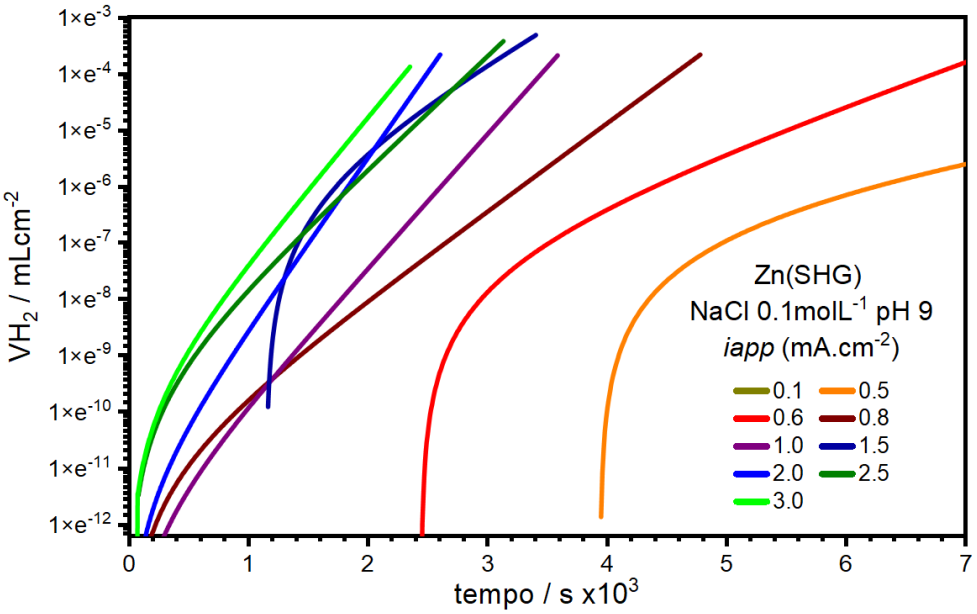


Figura 30 Reapresentação das curvas de volumetria de hidrogênio em função do tempo durante polarização galvanostática do Zn em NaCl 0,1 mol.L^{-1} a pH, para diferentes densidades de corrente aplicadas (i_{app}), com eixo do volume apresentado em escala logarítmica.

A partir de um tempo característico t_0, verifica-se uma mudança clara do regime de desprendimento de H_2, assumindo este uma dependência exponencial do tempo, caracterizando a transição para um segundo regime cinético distinto.

Na Figura 31 apresenta-se o procedimento utilizado na determinação das velocidades limites, mostrado a curva com os ajustes lineares do tempo para a amostra polarizada a 0,1mAcm^{-2}. Os dados de velocidades e seus respectivos erros estão apresentados na Tabela A 1.

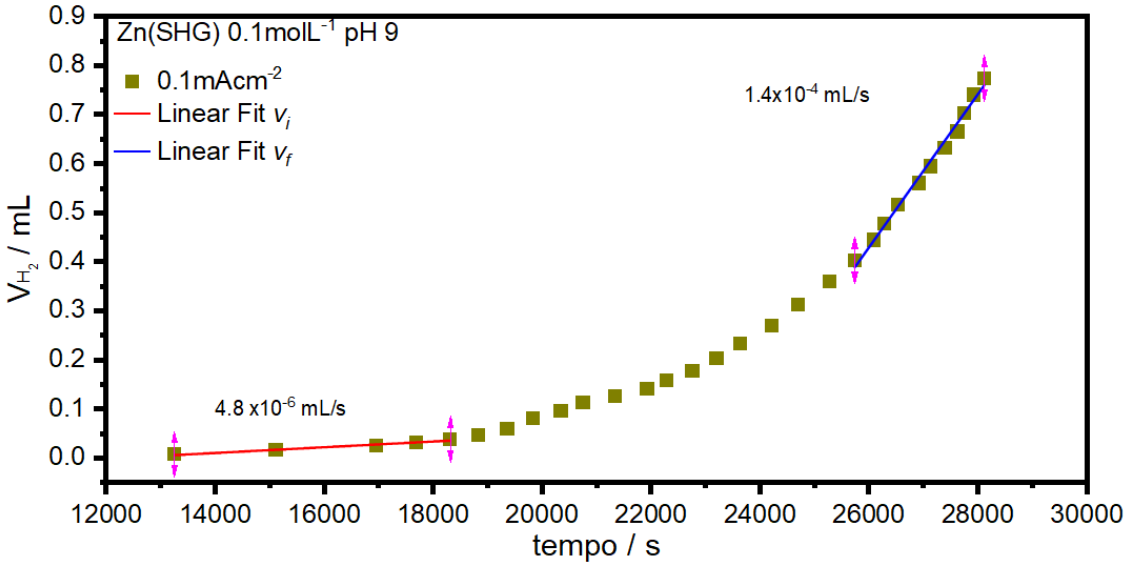


Figura 31 Exemplo da determinação das velocidades de desprendimento de H_2.

Os dados utilizados nas correções (pressão, temperatura e volume molar), bem como as velocidades obtidas e as correntes equivalentes calculadas, estão reunidos na Tabela A 2.

Na Figura 32 está representada a corrente de H_2 obtida tanto no início (pontos pretos) quanto no final (pontos vermelhos) do ensaio de volumetria em relação as correntes aplicadas. Observa-se que a corrente inicial possui um comportamento quase que linear, pouco variando se comparada aos valores de i_{app}. Por outro lado, a corrente final apresenta um aumento considerável com o aumento da corrente aplicada, evidenciando a intensificação do desprendimento de H_2 sob polarização anódica, sendo este comportamento característico do NDE.

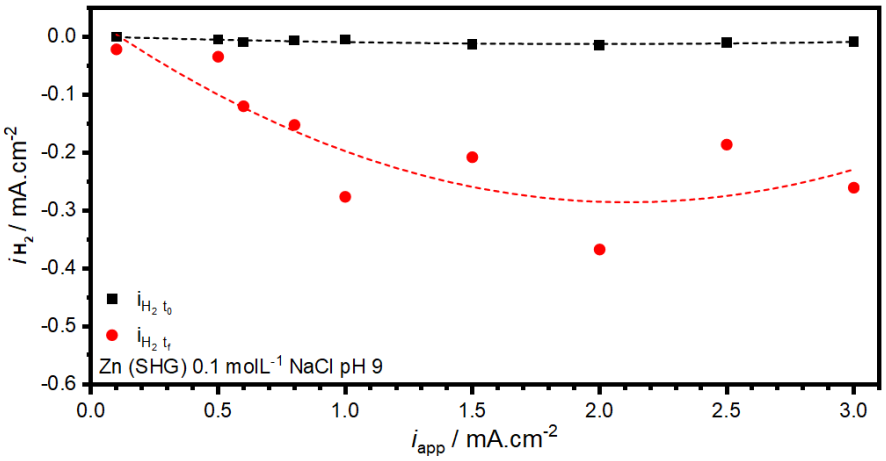


Figura 32 Corrente equivalentes do desprendimento de Hidrogênio (i_{H_2}) obtidas no início (t_0, pontos pretos) e no final (t_f, pontos vermelhos) dos ensaios de volumetria das amostras de Zn(SHG) em NaCl 0.1 molL^{-1} pH 9, em função da corrente aplica (i_{app}).

A partir dos valores de potencial medidos durante o experimento, juntamente com iapp e i_{H_2} , é possível relacionar o comportamento das i_{H_2} com o potencial, além de acompanhar o deslocamento da dissolução do Zn (i_{Zn}.). A Figura 33 apresenta esta relação de correntes e potenciais. Observa-se que, conforme i_{app} aumenta, os pontos associados ao final do ensaio se deslocam para potenciais mais negativos, refletindo mudanças na interface eletroquímica causadas pela dissolução do metal e pelo aumento progressivo do desprendimento de H_2. Nota-se também que, quanto maior o desprendimento de hidrogênio, maior se torna a corrente efetivamente relacionada à dissolução anódica, evidenciando que parte da corrente imposta é desviada para a reação de desprendimento de H_2. Como consequência, a dissolução do Zn é intensificada para compensar o consumo de carga associado ao H_2, resultando em um aumento global da taxa de corrosão.

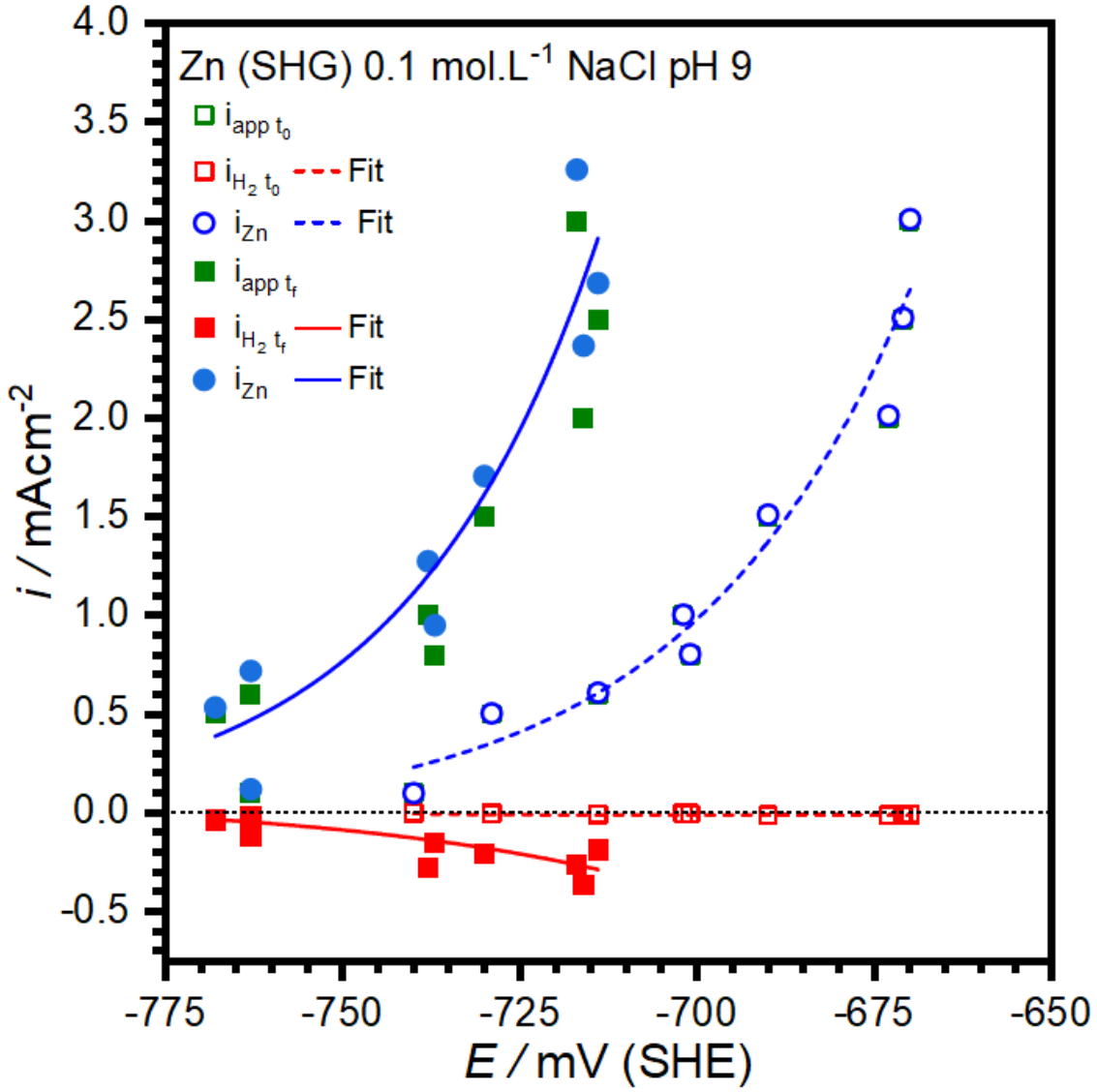


Figura 33 Correlação entre i_{app}, i_{H_2} e i_{Zn} com o potencial (E) do sistema. Pontos vazados referentes ao início (t_0) e preenchidos o final (t_f) do processo de polarização.

Dando sequência à análise das correntes medidas e do comportamento provocado pelo NDE, a razão k permite quantificar diretamente a parcela da corrente de dissolução do Zn que é intensificada pela redução de H2, a qual aumenta devido ao próprio NDE. Na Tabela 7 estão apresentados tanto os valores de corrente referentes a i_{H_2} e k obtidos, lembrando que iZn é obtido pela soma dos módulos de iapp e i_{H_2}. Esses mesmos dados estão representados na Figura 34 sendo representados pelo quadrado vazado para os valores de corrente no início da polarização, e nos quadrados cheios referente as correntes finais. Os valores referentes ao início do processo k_0, permanecem baixos

independentemente da corrente aplicada, variando entre 0,3 e 1,5%, o que reforça que esta etapa inicial não representa o regime real de desprendimento de H2.

Tabela 7. Razões de *k* iniciais e finais obtidas para o Zn(SHG) em NaCl 0,1 molL^{-1} pH9, calculadas a partir das correntes de H_2 (i_{H_2}) e aplicada (i_{app}).

i_{app} (mAcm^{-2})	0.1	0.5	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$-i_{H_2\,sat}$ (mAcm^{-2})	7,4 x10^{-4}	5,0 x10^{-3}	9,4 x10^{-3}	6,6 x10^{-3}	4,9 x10^{-3}	1,4 x10^{-2}	1.5 x10^{-2}	1,0 x10^{-2}	9,0 x10^{-3}
k_i	0,007	0,010	0,015	0,008	0,005	0,009	0,007	0,004	0,003
$-i_{H_2}$ (mAcm^{-2})	0,022	0,035	0,120	0,152	0,276	0,208	0,368	0,186	0,261
k_f	0,178	0,065	0,167	0,160	0,217	0,122	0,155	0,069	0,080

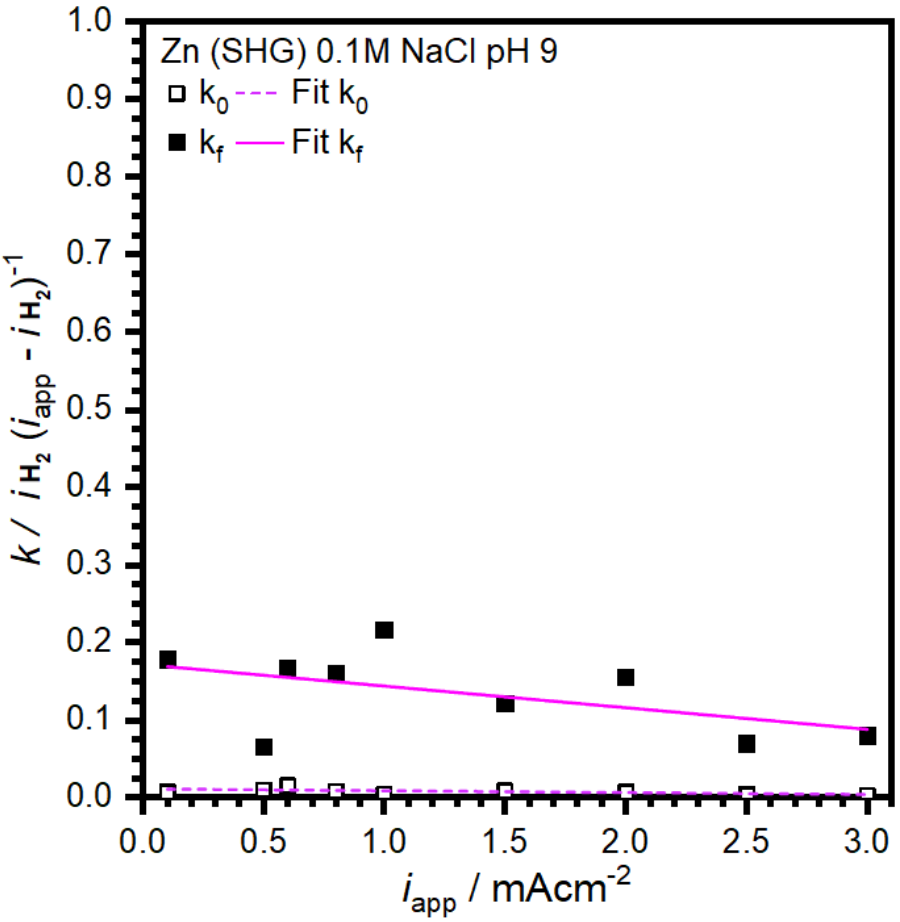


Figura 34 Comportamento da razão k (i_{H_2}/i_{Zn}) pela corrente aplicada para o Zn(SHG) em NaCl 0.1 molL^{-1}

Quando avaliados os valores finais k_f, observa-se um aumento considerável variando a proporções de 7 a 22%, o que indica uma fração relevante da i_{Zn} amplificada pela redução de H_2. Desconsiderando o ponto referente a i_{app} de 0,5 mAcm^{-2}, mesmo como o aumento da corrente de H_2 observa-se uma tendência a redução de k com o aumento da corrente e, portanto, do potencial. As inclinações da reta de k_0 e k_f são -2,4x10^{-3} e -2,8x10^{-2} respectivamente.

5.3.2 Al43.51.5Si:

As curvas referentes à volumetria de desprendimento de Hidrogênio durante polarização galvanostática das amostras da liga Al43.5Zn1.5Si em NaCl 0.1 mol.L^{-1} pH 9 estão representadas na Figura 35.Os dados referentes as velocidades iniciais e finais obtidas pela regressão linear das curvas de volumetrias e seus respectivos erros estão apresentados na Tabela A 3. Observa-se que, de maneira geral, o aumento da corrente aplicada resulta em um aumento da velocidade de desprendimento de H_2.

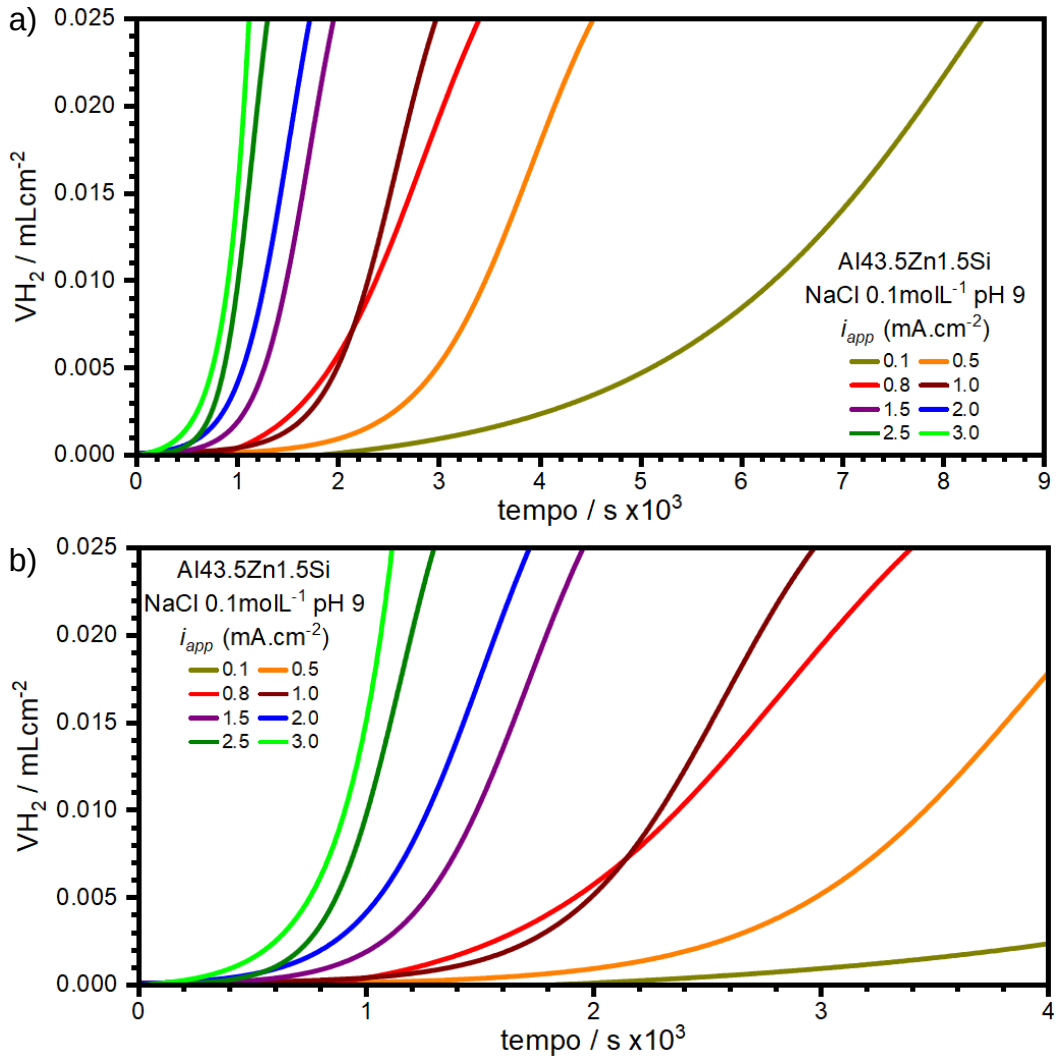


Figura 35 Volumetria de desprendimento de Hidrogênio durante polarização galvanostática das amostras de Al43.5Zn1.5Si em 0.1 mol.L^{-1} NaCl pH 9. a) curvas completas de V_{H_2}; b) ampliação para destaque das curvas com maior i_{app}.

Na Tabela A 4 são apresentados os dados experimentais das condições de ensaio (temperatura, pressão atmosférica e pH) e os valores de corrente de H_2 obtidos.

Na Figura 36 estão apresentadas as correntes equivalentes do desprendimento de H_2 da liga Al43.5Zn1.5Si em função da corrente aplicada. Assim como observado no zinco puro, a densidade de corrente referente aos instantes iniciais da polarização (t_0) apresenta valores relativamente baixos independente da i_{app}, com exceção de 1,5mAcm^{-2} onde observa-se um aumento mais pronunciado, e sendo refletido na corrente final de H_2 deste ponto.

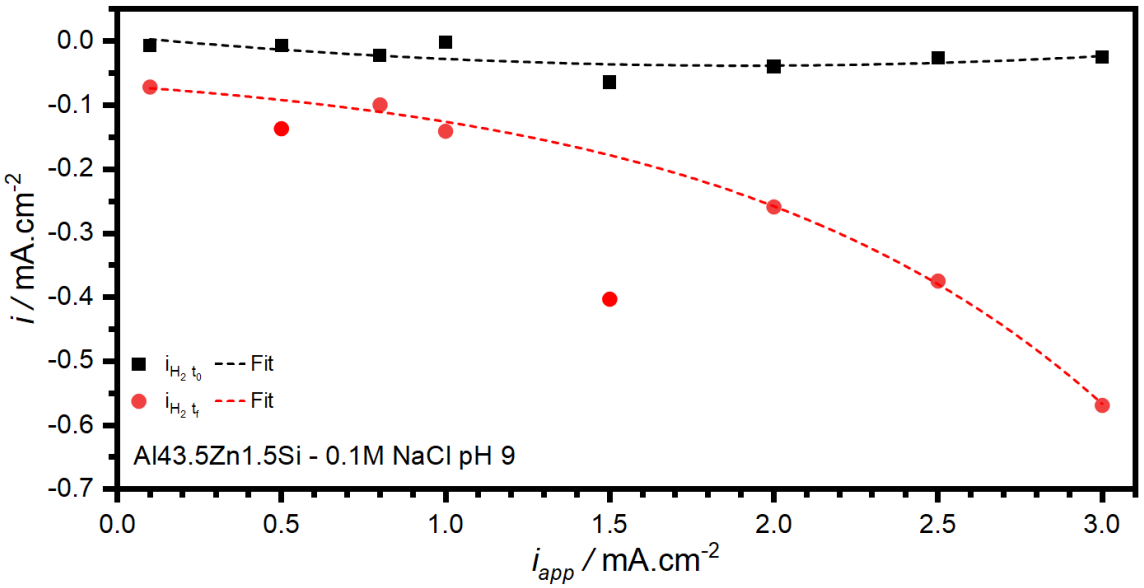


Figura 36 Corrente equivalentes do desprendimento de Hidrogênio (i_{H_2}) obtidas no início (t_0, pontos pretos) e no final (t_f, pontos vermelhos) dos ensaios de volumetria das amostras da liga Al43.5Zn1.5Si em NaCl 0.1 molL^{-1} pH 9, em função da corrente aplica (i_{app}).

Quando avaliadas as i_{H_2} no final da polarização observa-se, em média, um aumento exponencial destas com o aumento da i_{app}, evidenciando o comportamento padrão do NDE.

A Figura 37 apresenta a correlação entre as correntes aplicadas (pontos verdes), as correntes equivalentes de hidrogênio (pontos vermelhos) e a corrente atribuída à dissolução da liga (pontos azuis), todas em função do potencial medido. Em comparação com o Zn puro, observa-se que a liga Al43.5Zn1.5Si apresenta potenciais consideravelmente menos negativos para as mesmas densidades de corrente, refletindo um maior caráter protetor e a maior resistência à dissolução devido à presença de alumínio e a formação de seus óxidos.

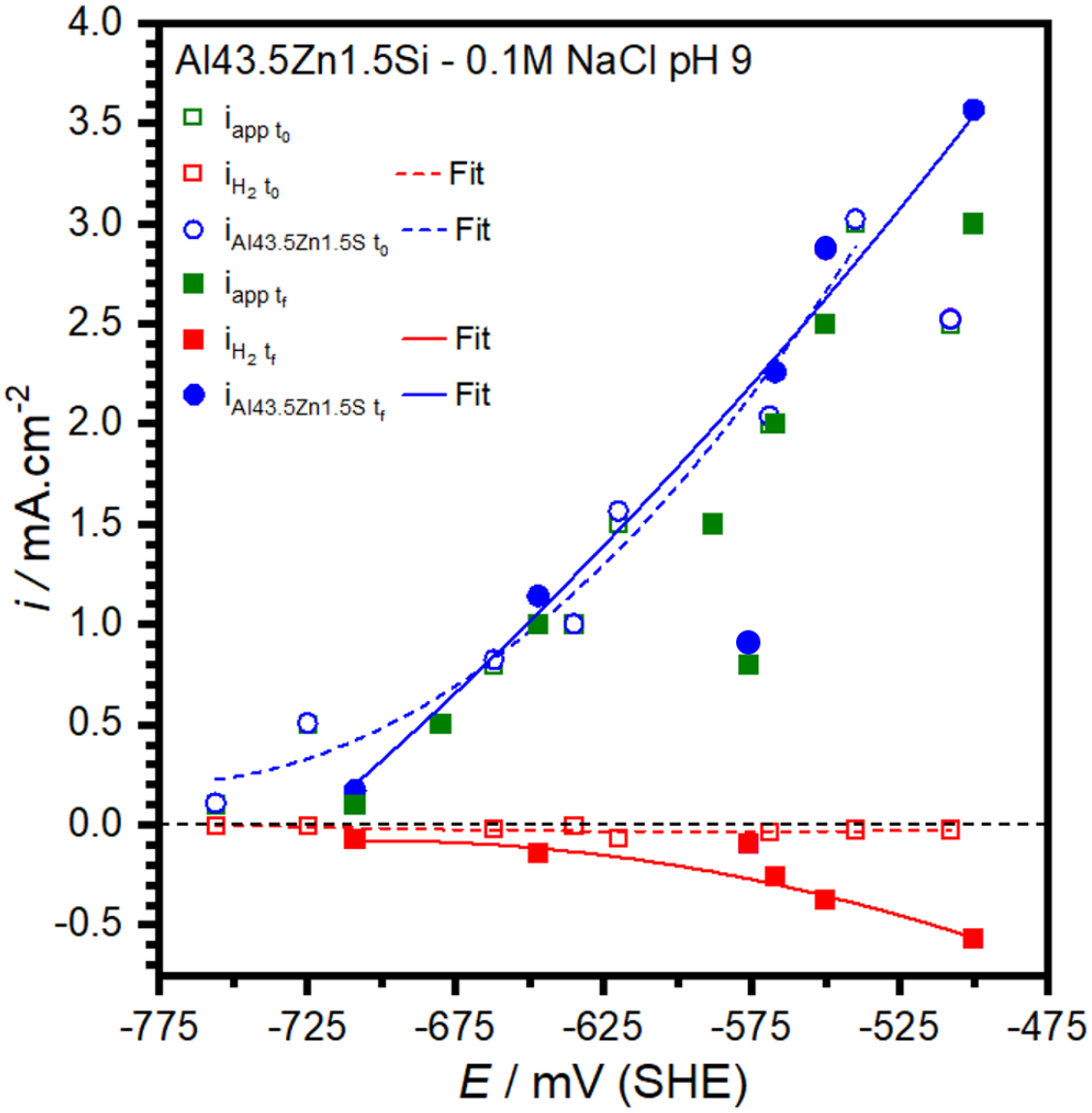


Figura 37 Correlação entre i_{app}, i_{H_2} e $i_{Al43.5Zn1.5Si}$ com potencial observados nos ensaios de volumetria da liga Al43.5Zn1.5Si. Pontos vazados referentes ao início (t_0) e preenchidos o final (t_f) do processo de polarização.

A Tabela 8 apresenta as razões k_0 e k_f da liga Al43.5Zn1.5Si, calculadas a partir das correntes de H_2 e para cada i_{app} (Figura 38). O valor de k_0 pode ser alto inicialmente, mas apresenta redução com o aumento da polarização, mesmo com o aumento da i_{H_2}, e seus valores não ultrapassam de 6% (0.1 $mAcm^{-2}$). Já para as correntes quando o regime de desprendimento está estável (k_f) observa-se uma redução seguida de um novo aumento de seus valores estando sempre superior a 10%.

Tabela 8**.** Razões de *k* iniciais e finais obtidas para a liga Al43.5Zn1.5Si em NaCl 0,1 molL^{-1} pH9, calculadas a partir das correntes de H_2 (i_{H_2}) e aplicada (i_{app}).

i_{app} (mAcm^{-2})	0.1	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$-i_{H_2\,sat}$ (mAcm^{-2})	6,5 x10^{-3}	6,8 x10^{-3}	2,3 x10^{-2}	2,3 x10^{-3}	6,4 x10^{-2}	4,0 x10^{-2}	2.6 x10^{-2}	2.4 x10^{-2}
k_i	0,061	0,013	0,028	0,002	0,041	0,020	0,010	0,008
$-i_{H_2\,final}$ (mAcm^{-2})	0,072	0,137	0,100	0,141	0,403	0,259	0,375	0,569
k_f	0,417	0,215	0,111	0,123	0,212	0,115	0,130	0,159

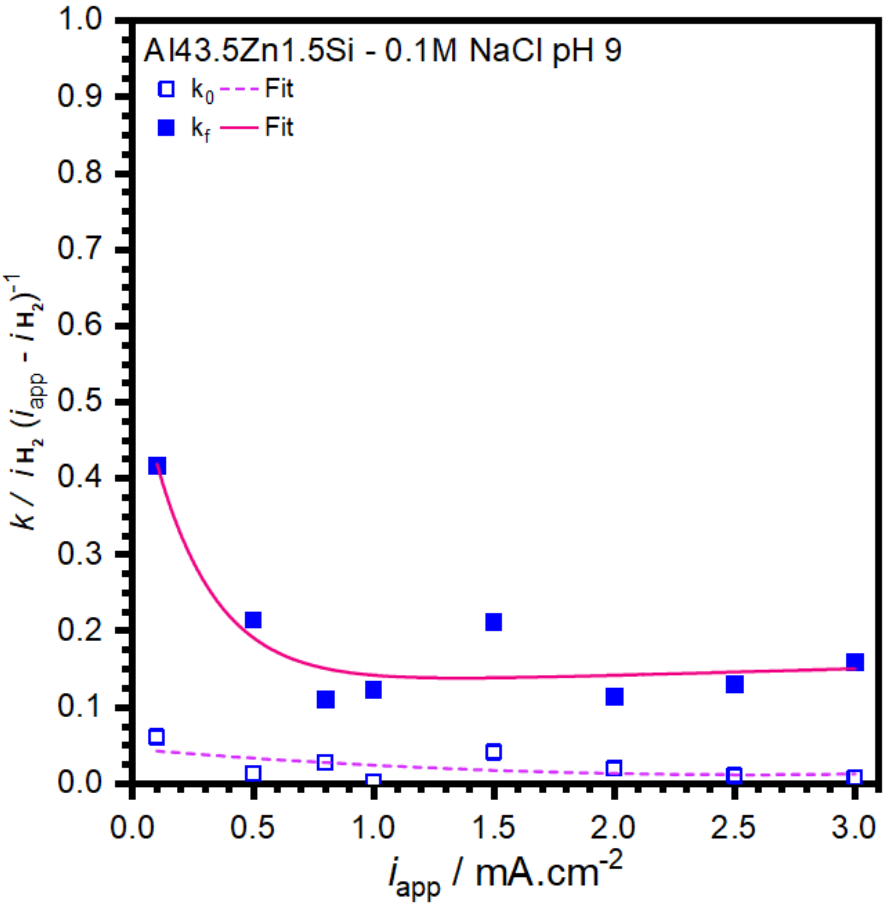


Figura 38 Comportamento da razão k ($i_{H_2}/i_{Al43.5Zn1.5Si}$) pela corrente aplicada para o Al43.5Zn1.5Si em NaCl 0.1 molL^{-1}

Estes valores de i_{H_2} e *k* superiores para a liga Al43.5Zn1.5Si podem estar relacionados a diferentes fenômenos associados a composição e microestrutura da liga. A formação dos óxidos de Al tende a gerar regiões superficialmente mais

estáveis e menos permeáveis, favorecendo a ocorrência de células oclusas. Nessas regiões, a redução do H_2 pode ser intensificada pela acidificação local da solução, além da limitação do transporte de espécies, favorecendo assim a corrente catódica observada nas volumetrias.

5.3.3 Zn3.5Al3Mg:

As curvas referentes à volumetria da liga Zn3.5Al3Mg em eletrólito de 0.1 mol.L^{-1} NaCl com pH 9 estão representadas na Figura 39. É nítido o aumento de velocidade de desprendimento de H_2 com o aumento da corrente aplicada até 2mAcm^{-2}, e em correntes maiores uma redução nesta velocidade. Sob polarização branda, 0,1mAcm^{-2}, representada como a curva amarelo ocre, foi observado valores muito baixos de desprendimento, com o experimento sendo mantido por um grande periodo de tempo (>24 horas), e por conta disso foi representada um *zoom out* da curva dentro do gráfico na Figura 39

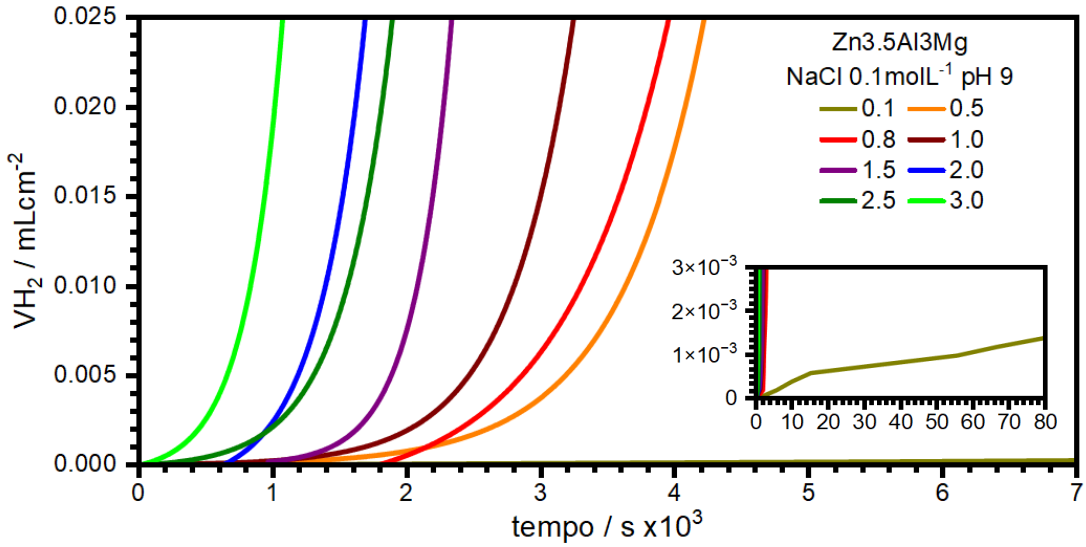


Figura 39 Volumetria de desprendimento de Hidrogênio durante polarização galvanostática das amostras de Zn3.5Al3Mg em 0.1 mol.L^{-1} NaCl pH 9.

As velocidades de desprendimento de hidrogênio obtidas a partir das curvas de volume de H_2 em função do tempo foram determinadas por regressão linear. A Tabela A 5 apresenta os valores de v_i e v_f para cada densidade de corrente aplicada (i_{app}), acompanhados do coeficiente de correlação (r), do erro padrão (SE) e da raiz do erro quadrático médio (REQM), que indicam a qualidade dos ajustes.

Na Tabela A 6 são reunidos os dados experimentais dos ensaios volumétricos da liga Zn3.5Al3Mg, contemplando as velocidades de desprendimento e correntes de H_2, bem como as variáveis operacionais (pressão, temperatura e área) que influenciam diretamente o comportamento eletroquímico do sistema. Assim como na liga anterior e no Zn puro observamos o aumento do pH em todas as correntes aplicadas, o que evidencia o consumo dos ions H^+.

Na Figura 40 estão apresentadas as correntes de H_2 obtidas a partir dos ensaios de volumetria, sendo os pontos pretos referentes ao início (t_0) do desprendimento e os vermelhos quando atinge o estado estacionário (t_f). Observa-se que as correntes de H_2, tanto em t_0 quanto t_f, aumentaram com o aumento da corrente aplicada, sendo este um comportamento que comprova a existência do NDE para esta liga.

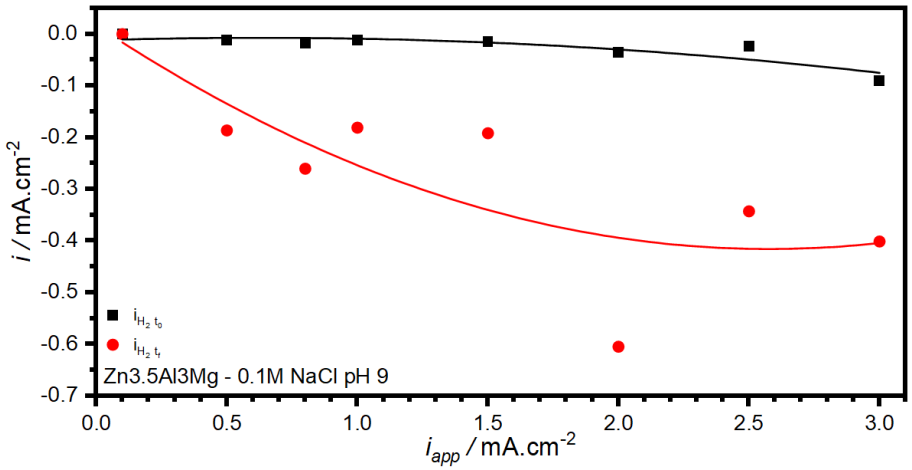


Figura 40 Corrente equivalentes do desprendimento de Hidrogênio (i_{H_2}) obtidas no início (t_0, pontos pretos) e no final (t_f, pontos vermelhos) dos ensaios de volumetria das amostras da liga Zn3.5Al3Mg em NaCl 0.1 $molL^{-1}$ pH 9, em função da corrente aplica (i_{app}).

Na Figura 41 está representada a relação entre o potencial medido e as correntes i_{app}, i_{H_2} e $i_{Zn3.5Al3Mg}$, tanto no início (t_0, pontos vazados) e no final (t_f, pontos preenchidos) das polarizações. Observa-se que com o aumento da corrente aplicada, que é a variável determinada experimentalmente, o potencial se desloca para valores menos negativos, e a $i_{Zn3.5Al3Mg}$ acompanha o comportamento de i_{app}. Além disso, observa-se que para correntes mais

elevadas, ocorre um deslocamento para valores de potencial mais negativos ao longo do tempo de polarização. Como observado e discutido anteriormente, com o aumento da corrente aplicada temos o aumento da i_{H_2}, e por consequência a dissolução da liga, sendo assim evidenciando o efeito da diferença negativa (NDE).

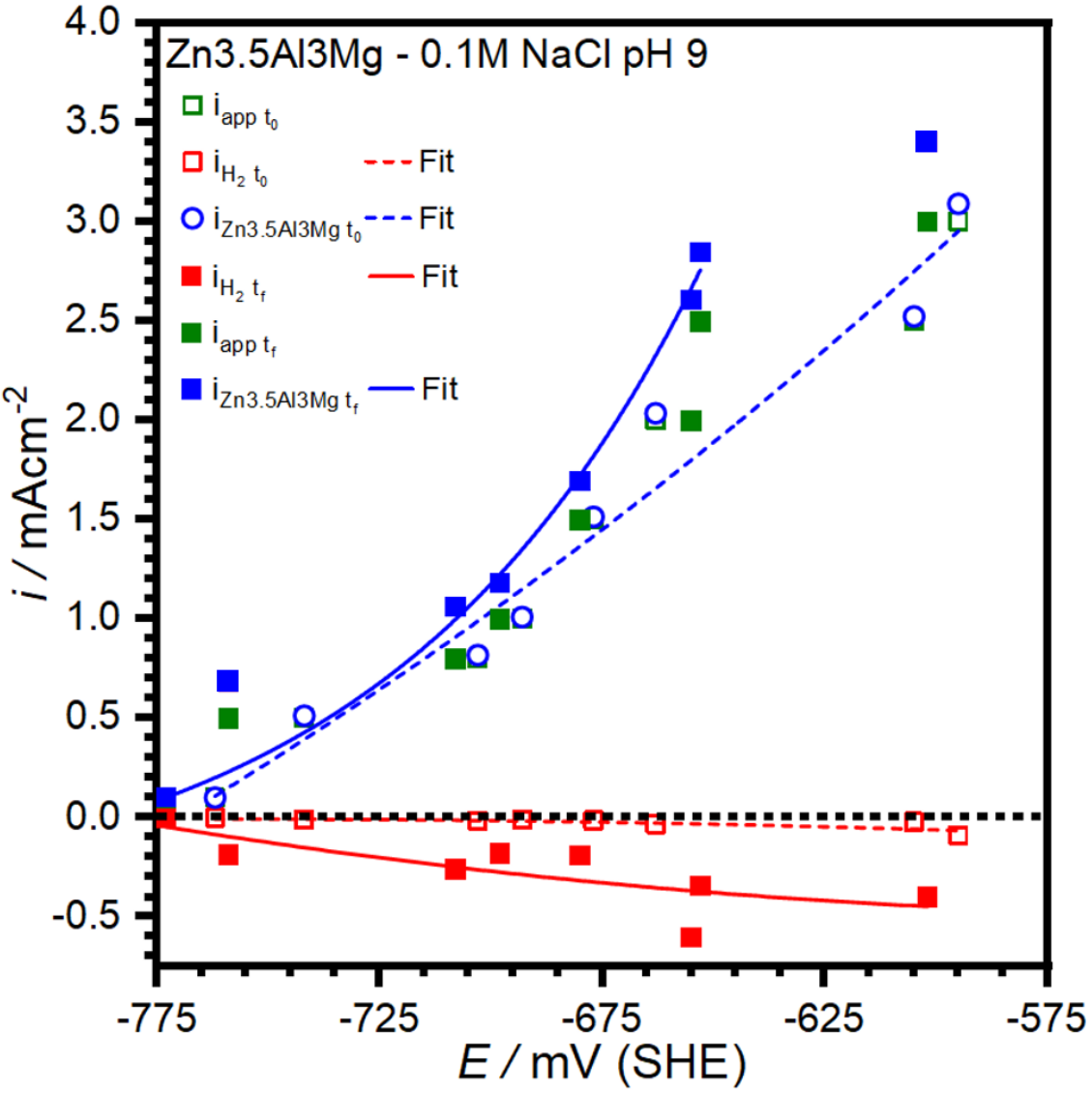


Figura 41 Correlação entre i_{app}, i_{H_2} e $i_{Zn3.5Al3Mg}$ com Potencial observados nos ensaios de volumetria da liga Zn3.5Al3Mg. Pontos vazados referentes ao início (t_0) e preenchidos o final (t_f) do processo de polarização.

Com os respectivos valores de i_{H_2} e $i_{Zn3.5Al3Mg}$ tem-se a possibilidade de calcular a razão entre estas correntes, indicando assim o quanto a dissolução da liga está sendo intensificada com o NDE. Na Tabela 9 estão apresentados os

dados referentes a essas corrente de H_2 e o valor obtido de *k*, tanto para o início quanto para o fim das polarizações.

Tabela 9. Razões de *k* iniciais e finais obtidas para a liga Zn3.5Al3Mg em NaCl 0,1 molL^{-1} pH9, calculadas a partir das correntes de H_2 (i_{H_2}) e aplicada (i_{app}).

i_{app} (mAcm^{-2})	0.1	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$-i_{H_2}$ inicio (mAcm^{-2})	3,2x10^{-4}	0,012	0,018	0,011	0,014	0,035	0,023	0,090
k_0	0,003	0,024	0,022	0,011	0,009	0,017	0,009	0,029
$-i_{H_2}$ final (mAcm^{-2})	2,6x10^{-4}	0,186	0,260	0,181	0,192	0,605	0,343	0,401
k_f	0,003	0,272	0,246	0,153	0,113	0,232	0,121	0,118

Na Figura 42 temos a representação destes valores de *k* em função da corrente aplicada. Assim como observado no Zn puro e na liga Al43.5Zn1.5Si, a liga Zn3.5Al3Mg apresenta valores de k_0 bastante baixos e tendo um grande aumento com o tempo de polarização. Embora os valores de k_f diminuam com o aumento da corrente aplicada a ocorrência do NDE permanece evidente, uma vez que o fenômeno está relacionado ao aumento da corrente de H_2, mas não necessariamente da manutenção da razão de *k* com o aumento da corrente aplicada.

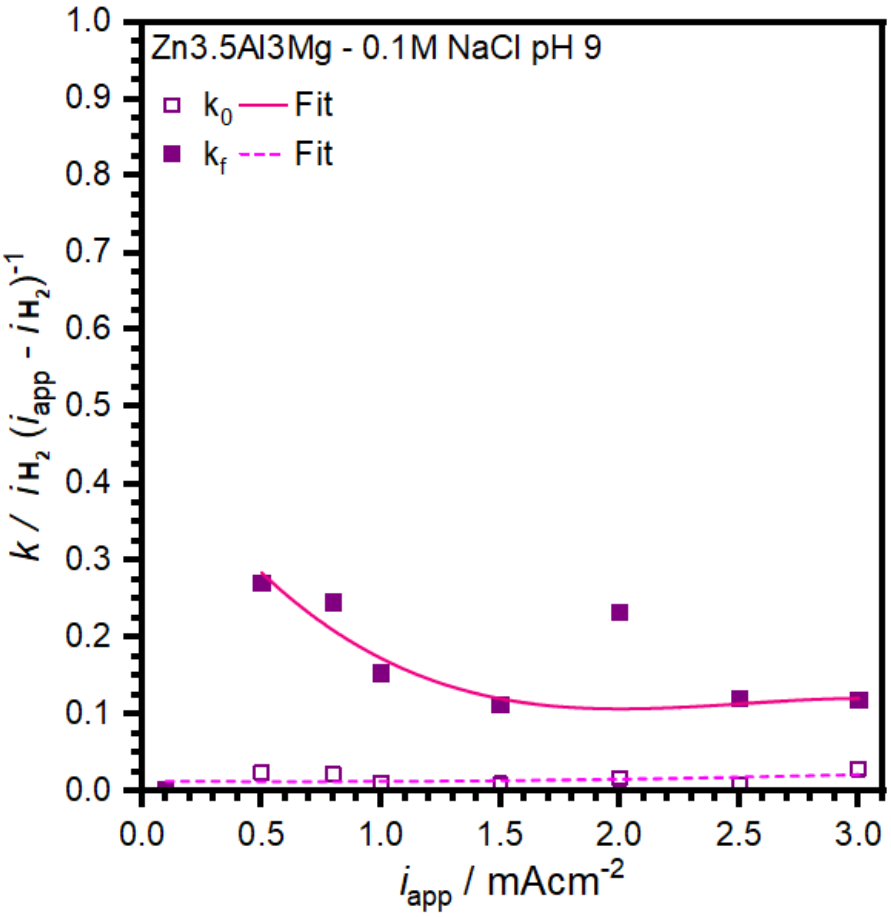


Figura 42 Comportamento da razão k ($i_{H_2}/i_{Zn3.5Al3Mg}$) pela corrente aplicada para o Zn3.5Al3Mg em NaCl 0.1 molL^{-1}

5.3.4 Zn – Cr(VI):

Na Figura 43 estão apresentadas as curvas de volumetria de desprendimento de H_2 das amostras de Zn pós conversão Cr(VI). Assim como no Zn sem tratamento, é perceptível a presença de duas inclinações com ambas aumentando com o aumento da corrente aplicada. Cada cor é referente a uma corrente aplicada no sistema, variando entre 0.1 a 3 mA.cm^{-2}.

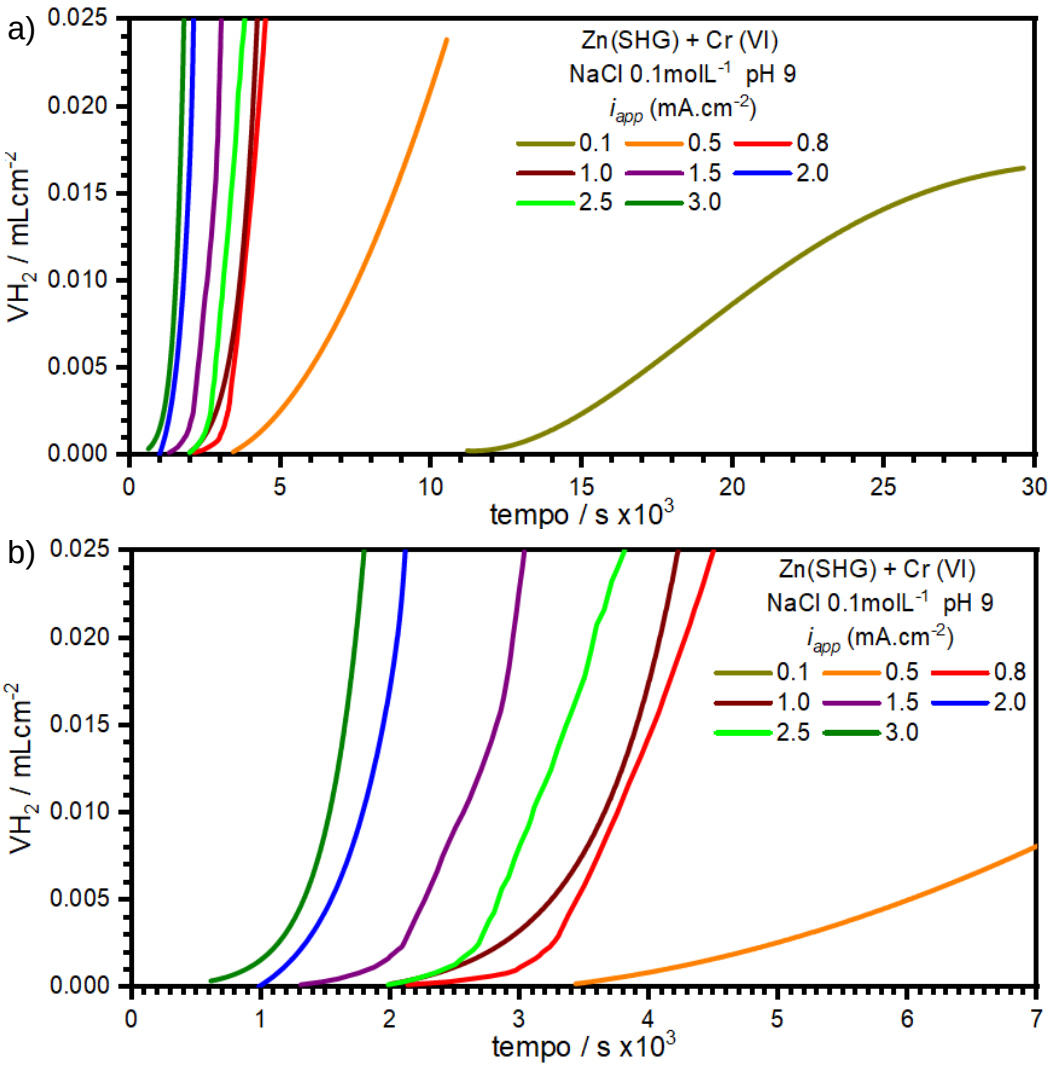


Figura 43 Volumetria de desprendimento de Hidrogênio durante polarização galvanostática das amostras de Zn (SHG) pré tratadas com Cr(VI) em 0.1 mol.L^{-1} NaCl pH 9.

As velocidades de desprendimento de hidrogênio, das amostras de Zn tratado com cromo hexavalente, obtidas a partir das curvas de volume de H_2 em função do tempo foram determinadas por regressão linear. Na Tabela A 7 estão apresentados os valores de v_i e v_f para cada densidade de corrente aplicada (i_{app}), acompanhados dos respectivos coeficientes de correlação (r), do erro padrão (SE) e da raiz do erro quadrático médio (REQM).

Os dados referentes as condições experimentais como pressão atmosférica, temperatura, pH e os dados medidos e calculados obtidos a partir dos ensaios de volumetria das amostras de Zn tratado com Cr(VI) estão apresentados na Tabela A 8.

Na Figura 44 estão representadas as correntes de H_2 obtida tanto no início (t_0, pontos pretos) quanto no final (t_f, pontos vermelhos) do ensaio de volumetria em relação as correntes aplicadas de forma galvanostática. Observa-se que a corrente inicial possui um comportamento quase que linear, pouco variando se comparada aos valores de i_{app}, bastante parecido com o comportamento observado para o Zn puro. Por outro lado, a corrente final apresenta um aumento considerável com o aumento da corrente aplicada até 2 $mAcm^{-2}$, ponto onde temos uma inversão e a corrente de H_2 passa a baixar com o aumento da corrente aplicada.

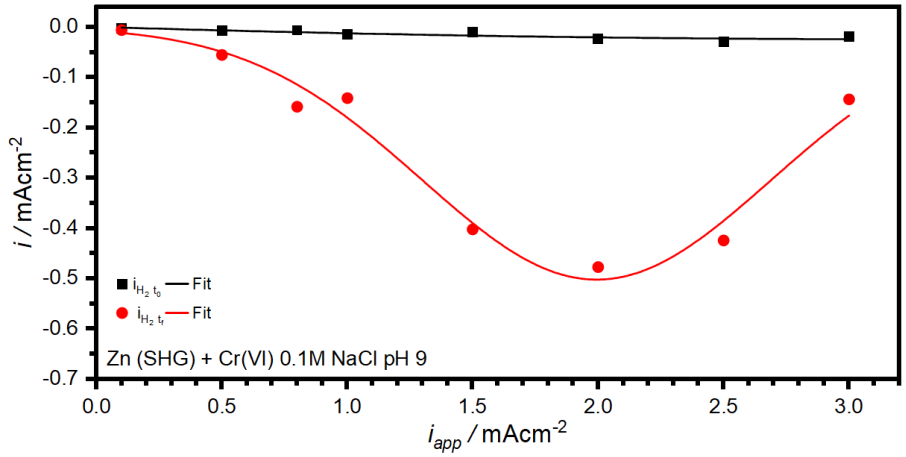


Figura 44 Corrente equivalentes do desprendimento de Hidrogênio (i_{H_2}) obtidas no início (t_0, pontos pretos) e no final (t_f, pontos vermelhos) dos ensaios de volumetria das amostras de Zn pré tratado com Cr(VI) em NaCl 0.1 $molL^{-1}$ pH 9, em função da corrente aplica (i_{app}).

A partir dos valores dos valores de potencial medidos durante o experimento, juntamente com i_{app} e i_{H_2} , é possível relacionar o comportamento das i_{H_2} com o potencial, além de acompanhar o deslocamento da dissolução do zinco (i_{Zn}.). A Figura 45 apresenta esta correlação entre as correntes e potenciais. Observa-se que, conforme i_{app} aumenta, os pontos associados ao final da polarização se deslocam para potenciais mais negativos, refletindo mudanças na interface eletroquímica causadas pela dissolução do metal e pelo aumento progressivo do desprendimento de H_2.

Além disso, é possivel observarque que quanto maior a i_{H_2}, maior se torna a corrente efetivamente relacionada à dissolução anódica (i_{Zn}). Quando atinge potenciais superiores (menos negativos) a -535mV (SHE) tem uma rapida redução na i_{H_2}, sugerindo que o sistema se aproxima da região de *potencial* onde o NDE deixa de se manifestar. Esse valor de potencial é muito próximo ao E_{HER} em pH 9, - 531mV SHE, indicando que, ao ultrapassar essa região, a reação de desprendimento de hidrogênio deixa de ser favorecida pela polarização anódica e retorna ao regime previsto pela eletroquímica clássica.

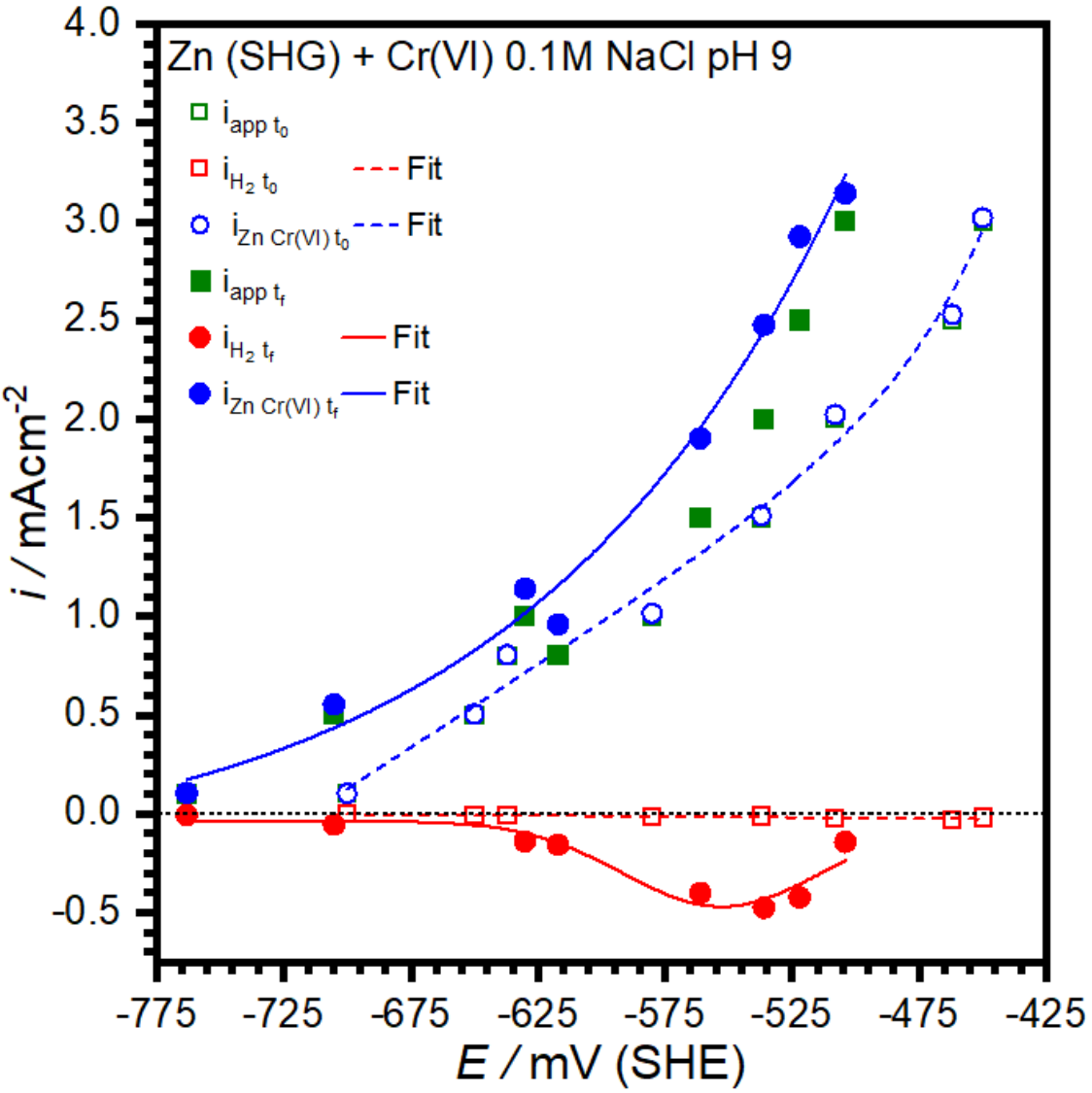


Figura 45 Correlação entre i_{app}, i_{H_2} e i_{Zn} com Potencial para amostras pré tratadas com Cr(VI). Pontos vazados referentes ao início (t_0) e preenchidos o final (t_f) do processo de polarização.

A Tabela 10 reúne os valores iniciais (k_0) e finais (k_f) determinados para o Zn pré tratado com cromo hexavalente, os quais indicam a proporção da corrente anódica que é amplificada pela corrente catódica de desprendimento de H_2 (i_{H_2}) durante as polarizações. Essas razões são calculadas a partir da relação $k = |i_{H_2}|/|i_{H_2}| + i_{app}$.

A Figura 46 apresenta o comportamento dos valores de k em função da corrente aplicada para o Zn pré tratado com Cr(VI), complementado a interpretação das correntes individuais mostradas anteriormente na Figura 45.

Tabela 10. Valores das razões de *k* iniciais e finais, obtidas para o Zn pré tratado com Cr(VI), calculadas a partir das correntes de H_2 (i_{H_2}) e aplicada (i_{app}).

i_{app} (mAcm^{-2})	0.1	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$i_{H_2\,sat}$ (mAcm^{-2})	2,4 x10^{-3}	6,7 x10^{-3}	6,3 x10^{-3}	1,5 x10^{-2}	1,0 x10^{-2}	2,3 x10^{-2}	3.0 x10^{-2}	1.9 x10^{-2}
k_i	0,023	0,013	0,008	0,015	0,007	0,011	0,012	0,006
i_{H_2} (mAcm^{-2})	5,4x10^{-2}	5,5x10^{-2}	0,158	0,141	0,402	0,477	0,424	0,143
k_f	0,051	0,100	0,165	0,123	0,211	0,193	0,145	0,046

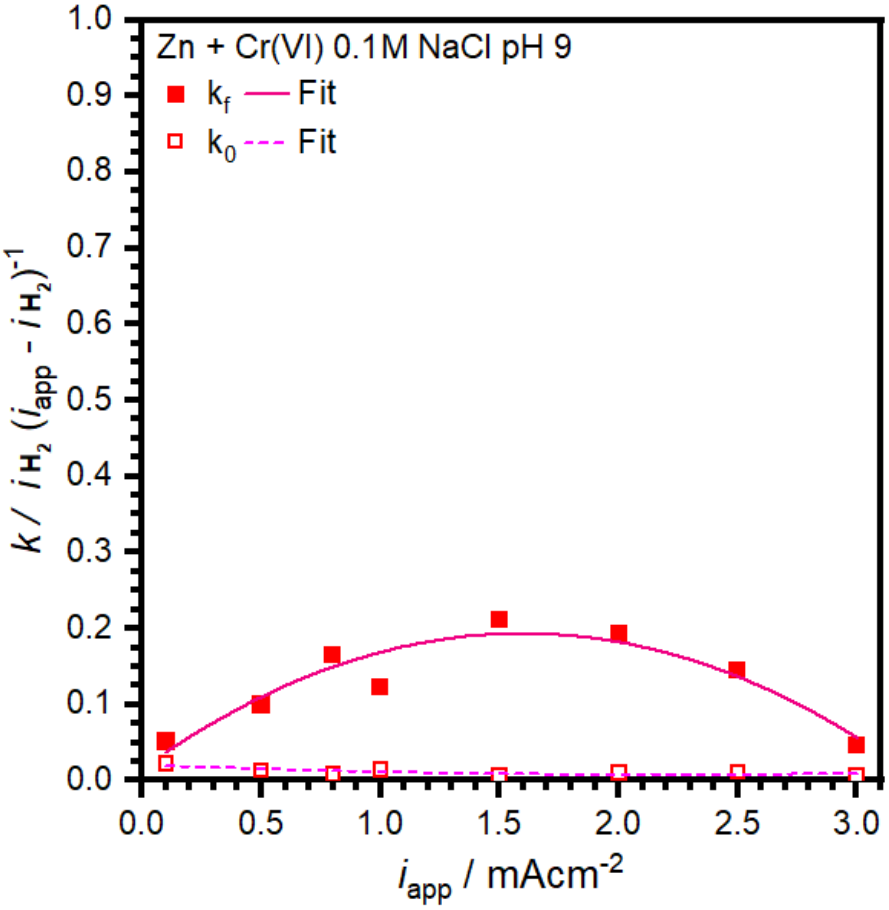


Figura 46 Comportamento da razão k (i_{H_2}/i_{Zn}) pela corrente aplicada para o Zn(SHG) pré tratado com Cr(VI).

Os valores de k_0 permanecem baixos para todas as correntes. Com o tempo de polarização a razão aumenta atingindo os valores de k_f, e este varia com o aumento da corrente aplicada, tendo atingido o máximo valor em i_{app} de 1,5 $mAcm^{-2}$ e posterior redução do seu valor.

5.3.5 Zn – Ácido Húmico:

A última variável de avaliação do desprendimento de H_2 é a presença do ácido húmico, que se trata de um inibidor de corrosão de ação lenta e ótimos resultados como para o Zn.[12] Na Figura 47 estão apresentadas as curvas de volumetria de desprendimento de H_2 das amostras de Zn em soluções de 0,1 $molL^{-1}$ NaCl 0,5gL^{-1} HA pH 9. As velocidades de desprendimento de hidrogênio destas amostras, obtidas a partir das curvas de volume de H_2 em função do tempo foram determinadas por regressão linear. Na estão apresentados as

velocidades (v_i e v_f) para cada densidade de corrente aplicada (i_{app}), acompanhados dos respectivos coeficientes de correlação (r), erro padrão (SE) e da raiz do erro quadrático médio (REQM).

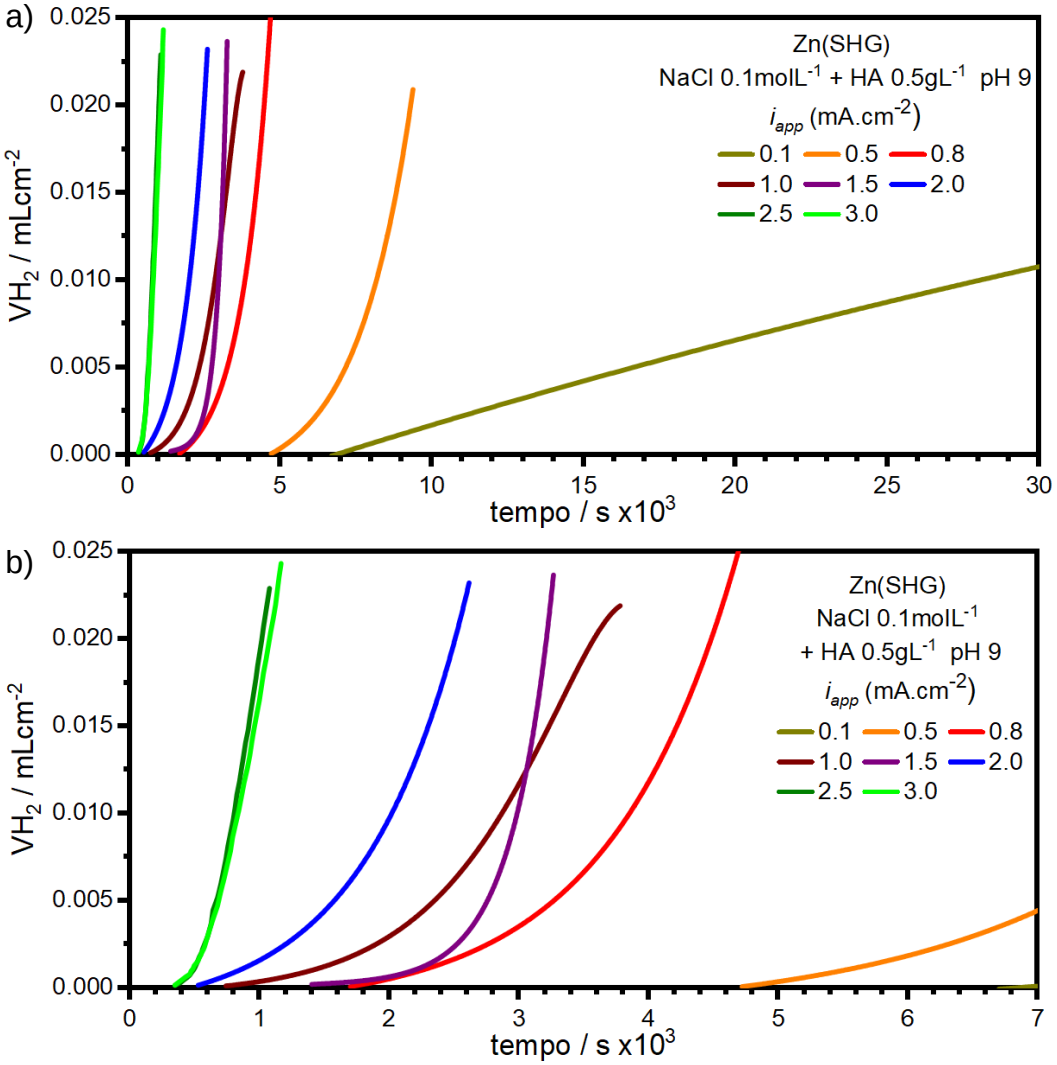


Figura 47 Volumetria de desprendimento de Hidrogênio durante polarização galvanostática das amostras de Zn (SHG) em 0.1 mol.L-1 NaCl pH 9 com adição de 0,5gL^{-1} HA.

As velocidades de desprendimento de hidrogênio, v_i e v_f, das amostras de Zn na presença de ácido húmico, foram obtidas a partir da regressão linear das curvas de volumetria. Na Tabela A 9 estão apresentados os valores velocidade para cada curva de i_{app}, acompanhados dos respectivos coeficientes de correlação (r), do erro padrão (SE) e da raiz do erro quadrático médio (REQM).

Na Tabela A 10 estão reunidos os dados referentes as condições experimentais, como pressão atmosférica, temperatura e pH, juntamente com os valores medidos e calculados a partir dos ensaios de volumetria.

Na Figura 48 está representado o comportamento das i_{H_2} em relação a i_{app}. Assim como nos ensaios anteriores, com outras amostras ou condições, as correntes de i_{H_2} no início da polarização (t_0, pontos pretos) estão baixas, e mediante a passagem de tempo assumem maiores valores quando atingem o estado estacionário (t_f) nessas condições. Se avaliado o comportamento das i_{H_2} com o aumento da i_{app} tempos um aumento com eventuais reduções consecutivas, indicando provavelmente uma maior dependência do potencial que a respectiva amostra atingiu do que necessariamente a corrente aplicada.

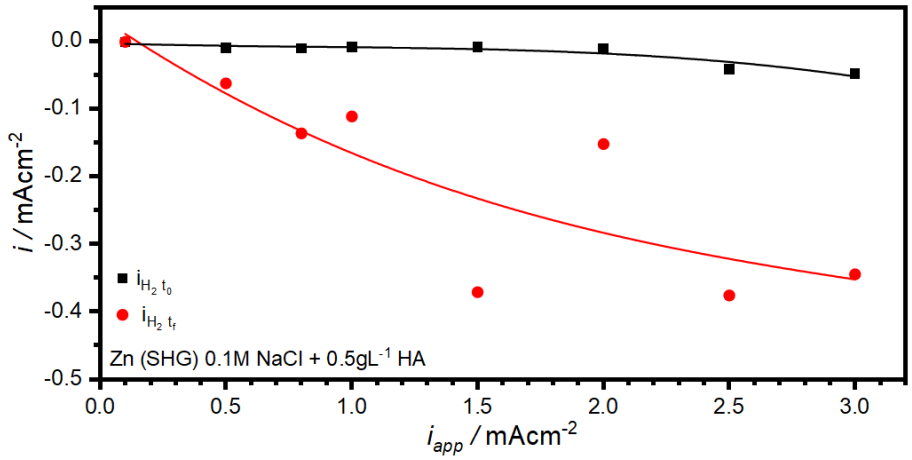


Figura 48 Corrente equivalentes do desprendimento de Hidrogênio (i_{H_2}) obtidas no início (t_0, pontos pretos) e no final (t_f, pontos vermelhos) dos ensaios de volumetria das amostras de Zn em NaCl 0.1 molL^{-1} pH 9 + HA 0,5gL^{-1}, em função da corrente aplica (i_{app}).

Para então avaliar essa relação das correntes i_{H_2}, i_{app}, e i_{Zn+HA} com o potencial na presença do HA, utilizamos a Figura 49.

Assim como quando avaliadas as amostras de Zn pré tratado com cromato, observamos que as amostras na presença de HA atingem potenciais menos negativos quando polarizadas se comparadas as mostras de Zn puiro. Quando avaliadas as i_{H_2} em t_f, pontos vermelhos preenchidos, observa-se um aumento destas correntes com o avanço do potencial, seguido por uma oscilação, ou indicio de uma redução a partir dos -600 mV (SHE). O sistema inteiro com o aumento do tempo de polarização reduz o potencial, assim como foi observado para a amostra de Zn puro. As correntes de i_{Zn+HA} aumentaram com o aumento do potencial.

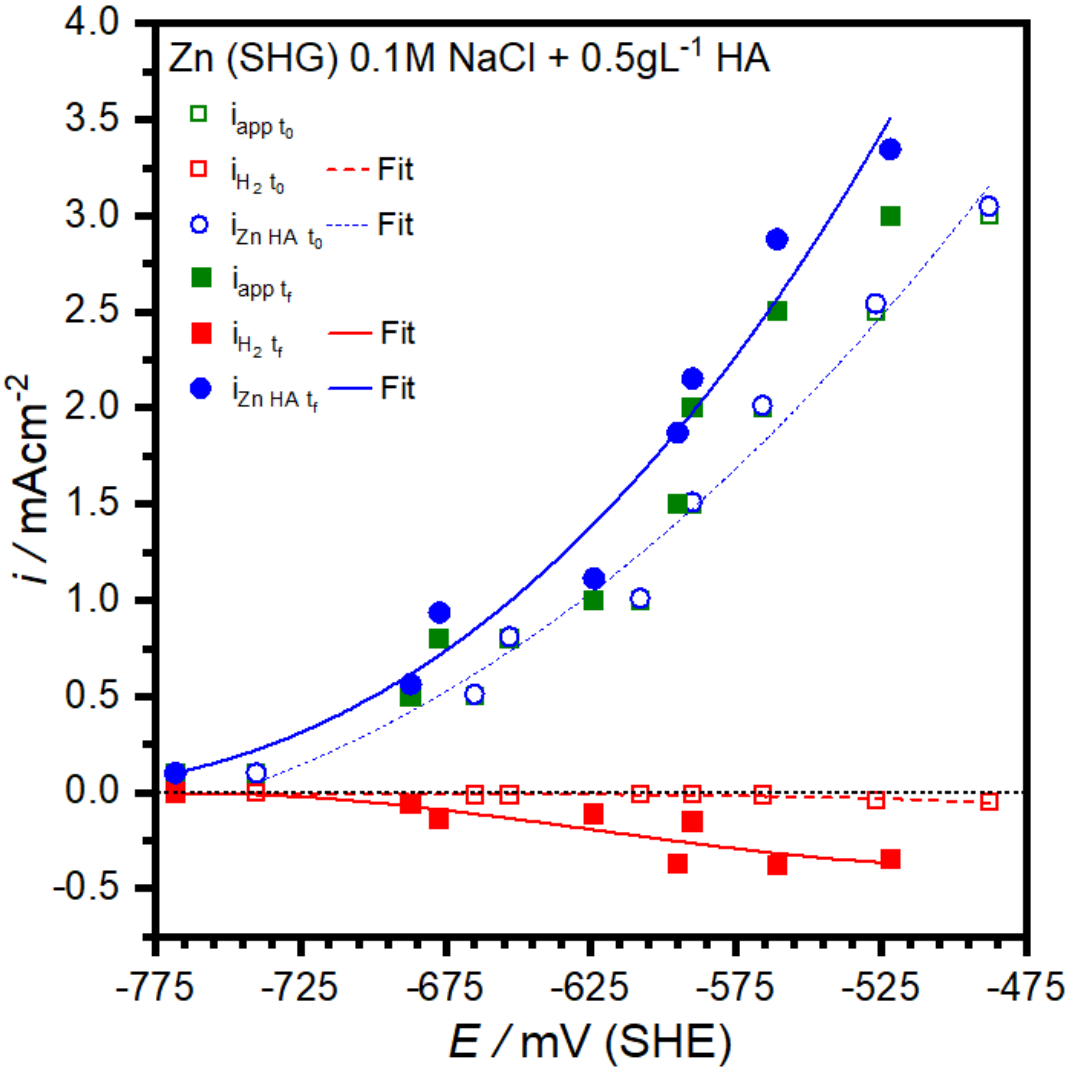


Figura 49 Correlação entre i_{app}, i_{H_2} e i_{Zn+HA} com potencial em NaCl 0,1 molL^{-1} pH 9 com adição de HA 0,5gL^{-1}. Pontos vazados referentes ao início (t_0) e preenchidos o final (t_f) do processo de polarização.

A razão k entre o módulo da i_{H_2} pela i_{Zn+HA} tanto no início quanto no final da polarização estão apresentados na Tabela 11 e representados graficamente na Figura 50.

Tabela 11. Valores das razões de *k* iniciais e finais, obtidas para o Zn em NaCl 0,1 molL^{-1} pH 9 com adição de HA 0,5gL^{-1}, calculadas a partir das correntes de H_2 (i_{H_2}) e aplicada (i_{app}).

i_{app} (mAcm^{-2})	0.1	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$-i_{H_2\,sat}$ (mAcm^{-2})	1,9 x10^{-3}	1,0 x10^{-2}	1,1 x10^{-2}	9,7 x10^{-3}	9,1 x10^{-3}	1,2 x10^{-2}	4,2 x10^{-2}	4,9 x10^{-2}
k_i	0,019	0,020	0,014	0,010	0,006	0,006	0,016	0,016
$-i_{H_2\,final}$ (mAcm^{-2})	0,001	0,063	0,137	0,112	0,372	0,153	0,376	0,345
k_f	0,013	0,112	0,146	0,100	0,199	0,071	0,131	0,103

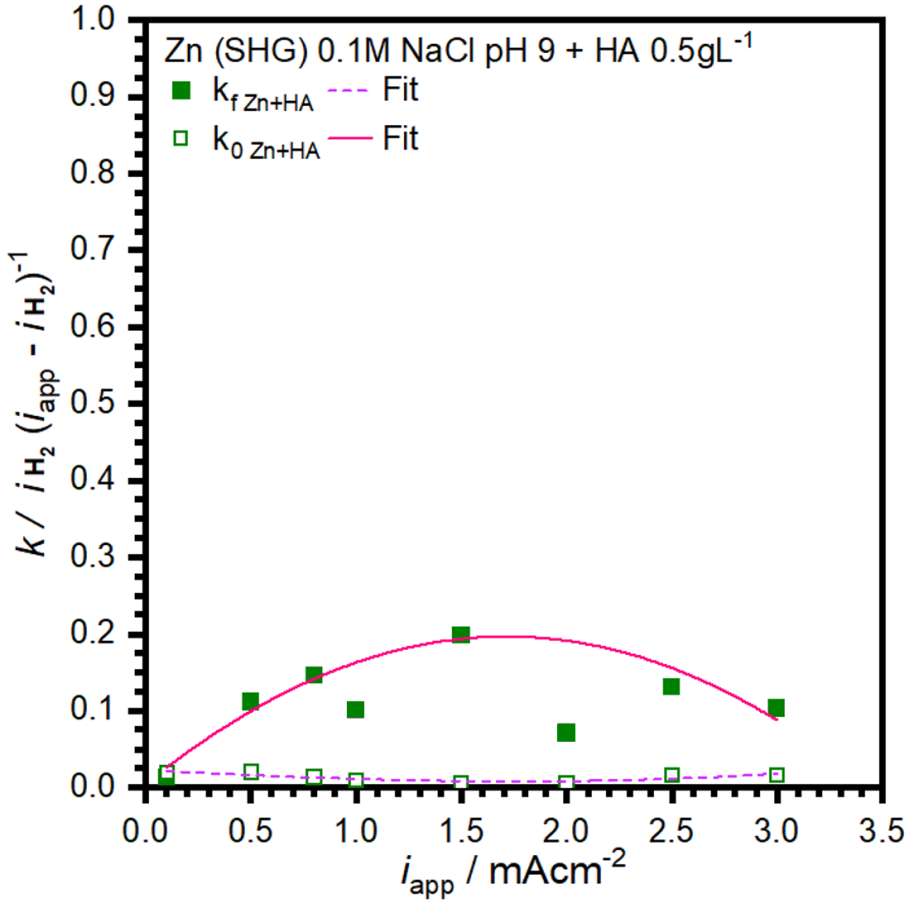


Figura 50 Comportamento da razão k (i_{H_2}/i_{Zn}) pela corrente aplicada para o Zn(SHG) em NaCl 0.1 molL^{-1} pH 9 com adição de HA 0,5gL^{-1}.

Observa-se que, assim como nos outros sistemas avaliados, os valores iniciais k_0 permanecem próximos de zero, refletindo o regime transitório em que o desprendimento de hidrogênio ainda não representa a resposta real do sistema. Já k_f possui um comportamento parecido com o Zn pré tratado com

Cr(VI), mas apresentando uma maior oscilação entre pontos. Na presença dos dois inibidores foi observada esse aumento do valor de k_f até uma dada corrente aplicada com uma posterior redução.

5.3.6 Comparação entre as Ligas:

Após a avaliação individual do Zn e cada liga estudada, se faz interessante a comparação do efeito do NDE nos materiais. A Figura 51

Figura 51possibilita essa avaliação com a apresentação das correntes de H_2 (pontos vazados) e da dissolução metálica (pontos preenchidos) em relação a corrente aplicada no final das polarizações. Em preto estão representados os pontos referentes ao Zn puro, em azul a liga Al43.5Zn1.5Si e em roxo a liga Zn3.5Al3Mg.

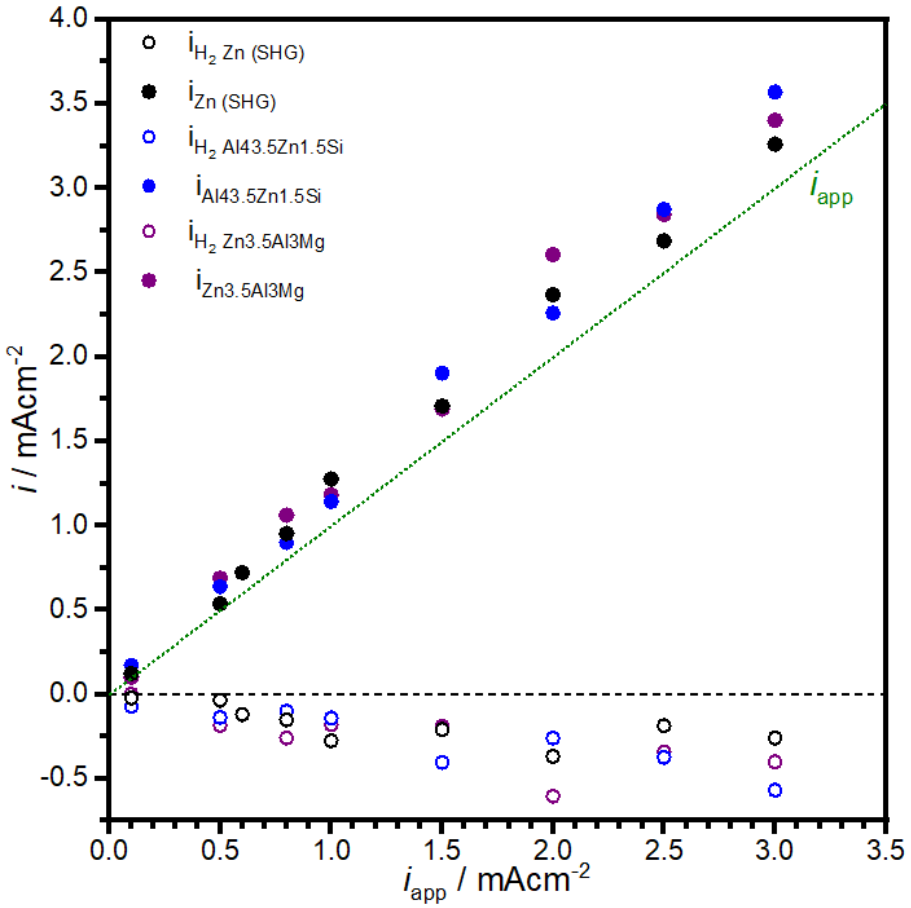


Figura 51 Comparação das correntes de desprendimento de H_2 (i_{H_2}) e das correntes de dissolução metálica para o Zn(SHG), Al43.5Zn1.5Si e Zn3.5Al3Mg em função da corrente aplicada (i_{app}) em NaCl 0,1 molL^{-1} a pH 9.

A liga Zn3.5Al3Mg foi quem apresentou maior i_{H_2} entre os 3 materiais, apresentando uma redução posterior. Entretanto a Al43.5Zn1.5Si é quem demonstra um crescimento continuo da i_{H_2} com o aumento da i_{app}. O zinco apresenta um comportamento moderado se comparado as duas ligas, aprensentando majoritariamente i_{H_2} menores do que as ligas. Observando esse comportamento fica evidente que tanto o zinco quanto as ligas apresentam o efeito do desprendimento anômalo de hidrogênio, ou efeito da diferença negativa.

Na Figura 52 é apresentada a comparação dessas mesmas correntes em relação ao potencial.

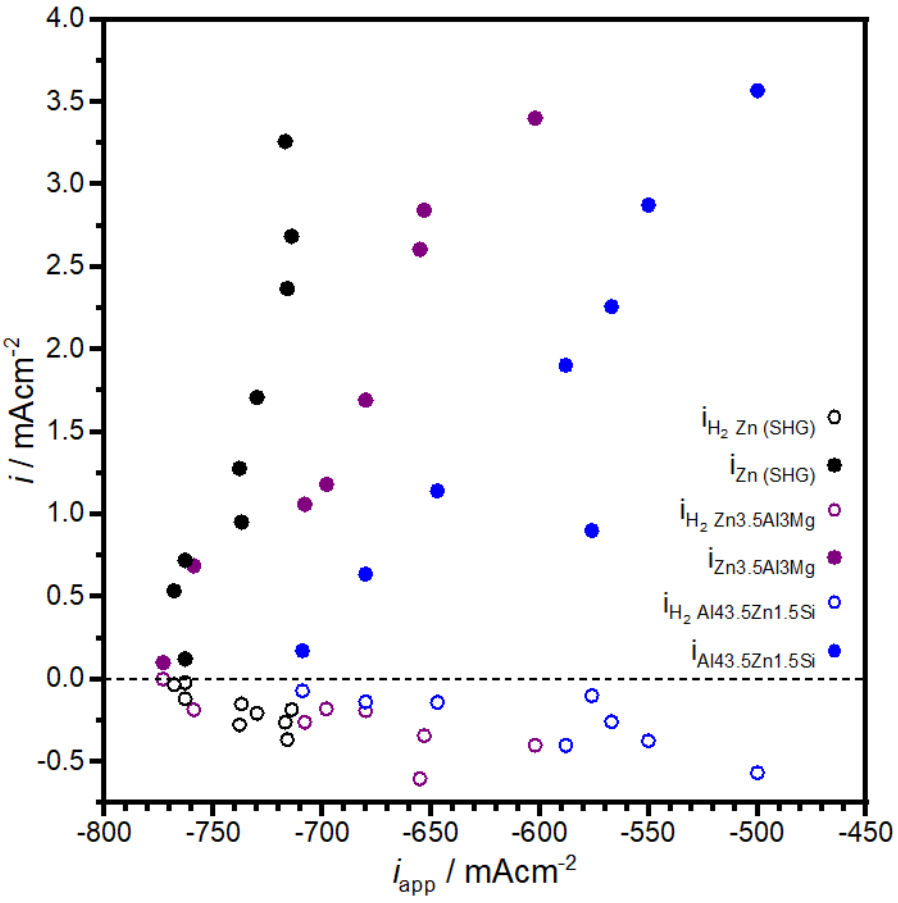


Figura 52 Relação entre as correntes de desprendimento de H_2 (i_{H_2}) e as correntes de dissolução metálica para o Zn(SHG), Al43.5Zn1.5Si e Zn3.5Al3Mg

em função do potencial durante as polarizações galvanostáticas em NaCl 0,1 $molL^{-1}$ a pH 9.

Quando avaliado a relação com o potencial, em parte fica explicada a menor i_{H_2} observada para o Zn puro, como este se mantem em potenciais mais negativos, o valor de corrente é comparável aos das ligas nesses mesmos potenciais. A liga Al43.5Zn1.5Si foi quem apresentou maior deslocamento de potencial com a polarização além de apresentar um crescimento desordenado da i_{H_2} com o aumento do *E.* Já a liga Zn3.5Al3Mg apresentou as maiores correntes i_{H_2}, como visto antes.

5.3.7 Influência da conversão e inibidores no NDE:

Como visto ao longo deste trabalho, além das ligas foram avaliados dois inibidores de corrosão, o Cr(VI) e o HA, este capítulo apresenta uma breve discussão da comparação do NDE no Zn puro e com e sem a presença destes inibidores.

Na Figura 53 está apresentada a relação entre a corrente aplicada e as correntes de H_2 (pontos vazados) e da dissolução metálica (pontos preenchidos) em relação a corrente aplicada no final das polarizações. Os pontos pretos são referentes ao zinco puro, enquanto em vermelho estão os com tratamento superficial de cromo hexavalente e em verde os com presença de HA.

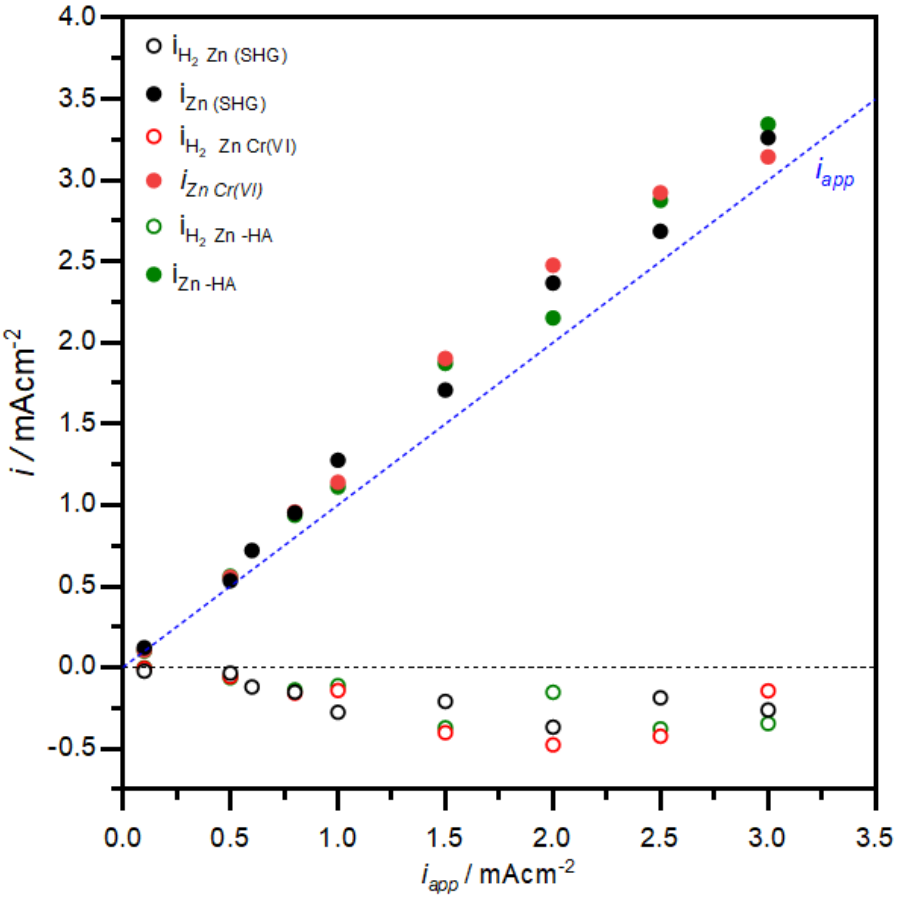


Figura 53 Comparação das correntes de desprendimento de H_2 (i_{H_2}) e das correntes de dissolução metálica para o Zn puro, com tratamento de Cr(VI) e na presença de HA 0,5gL^{-1} em função da corrente aplicada (i_{app}) em NaCl 0,1 molL^{-1} a pH 9.

Na Figura 53 fica evidente que a maior i_{H_2} ocorre no zinco tratado com Cr(VI), tratamento que apresenta uma redução dessa i_{H_2} em correntes menores, chegando em valores bastante baixos. No geral o comportamento do Zn puro e com ácido húmico são bastante parecidos oscilando bastante com o aumento da i_{app}. Na Figura 54 é apresentada a comparação dessas mesmas correntes em relação ao potencial.

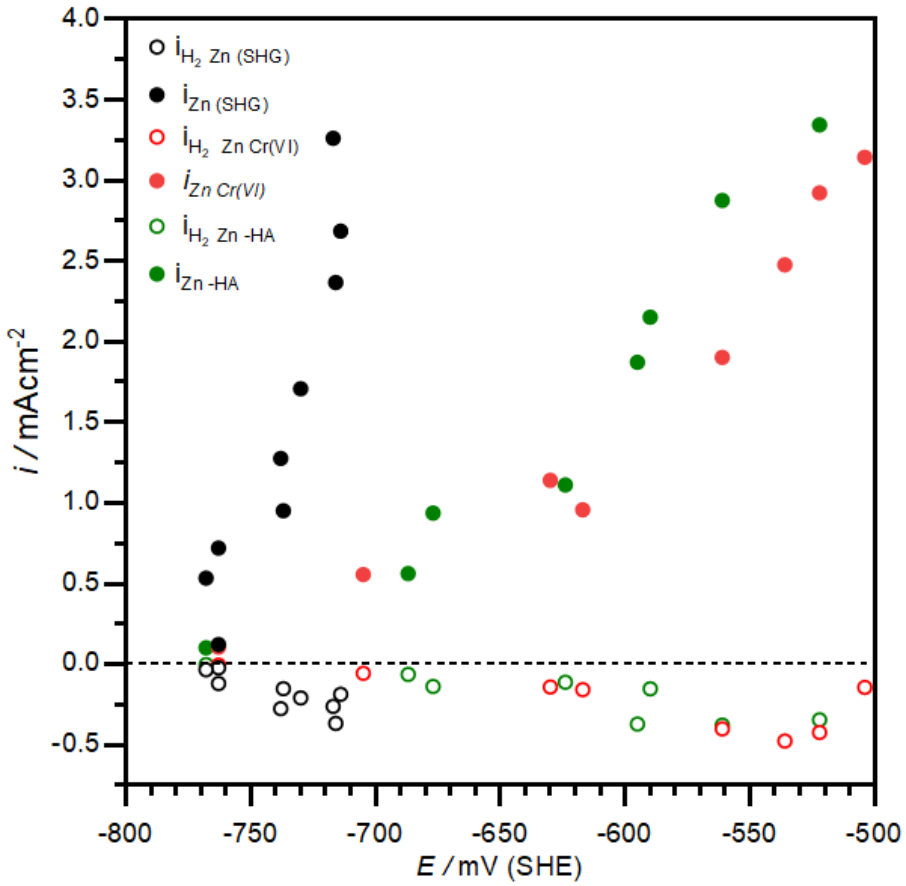


Figura 54 Relação entre as correntes de desprendimento de H_2 (i_{H_2}) e as correntes de dissolução metálica para o Zn puro, com tratamento de Cr(VI) e na presença de HA 0,5gL^{-1} em função do potencial medido em NaCl 0,1 molL^{-1} a pH 9.

A Figura 54 evidencia que o desprendimento de hidrogênio responde de maneira distinta ao potencial conforme o inibidor interage com o Zn. O Zn puro apresenta os menores valores de i_{H_2} ao longo de toda a faixa de potenciais, reforçando que, na ausência de modificadores, o comportamento catódico permanece mais moderado. A presença de Cr(VI) aumenta significativamente o desprendimento de H_2, especialmente em potenciais mais positivos, indicando que, após uma possível ruptura parcial da camada de cromato, ocorre forte intensificação da reação catódica. Já o ácido húmico reduz inicialmente o desprendimento de hidrogênio, mas acima de aproximadamente -600 mV (SHE) os valores de i_{H_2} tornam-se comparáveis aos do Zn puro, mostrando que o efeito inibidor é limitado a condições menos polarizadas. As correntes de dissolução metálica apresentam tendência similar: o Cr(VI) leva aos maiores valores, enquanto o Zn puro permanece intermediário e o HA tende a reduzir a dissolução nos potenciais mais negativos. No conjunto, os dados mostram que o Cr(VI)

acaba favorecendo o NDE em potenciais mais elevados, enquanto o HA atua como inibidor apenas nas condições iniciais, perdendo eficiência conforme o potencial se torna mais anódico. Importante destacar que o Cr(VI) após essa intensificação na i_{H_2} em potenciais de -540mV (SHE) apresenta uma redução nesse comportamento. Mas possivelmente este comportamento está diretamente relacionado a redução do NDE pela proximidade dos potenciais da HER (-531 mV SHE) nessas condições.

5.4 Considerações finais:

Os resultados obtidos demonstram de forma inequívoca a ocorrência do Efeito da Diferença Negativa (NDE) no Zn e nas duas ligas avaliadas, empregadas na galvanização por imersão Al43.5Zn1.5Si e Zn3.5Al3Mg.

A presença de Al e Mg exerce influência direta sobre a intensidade do NDE, uma vez que ambas as ligas apresentam valores iniciais de *k* superiores aos observados para o Zn puro. Apesar disso, durante a polarização, *k* diminui gradualmente e se estabiliza na faixa de 12 a 15%, comportamento semelhante para ambas as ligas, embora a composição Al43.5Zn1.5Si mantenha *k* consistentemente maior do que o da liga Zn3.5Al3Mg.

Os resultados de Ogle *et al.*[31] mostram que, em meio muito ácido, no qual a corrosão é uniforme, a corrente de dissolução do Zn ocorre na mesma intensidade que o desprendimento de H_2 de forma estequiométrica, resultando em uma razão i_{Zn}/i_{H_2} próxima de 1:1.[31] No presente trabalho, conduzido em 0.1 $molL^{-1}$ NaCl pH 9, essa relação é significativamente menor, com valores máximos de *k* próximos a 45% para as ligas, e 22% para o Zn puro. Isto se explica pelos menores valores de E_{HER} e, portanto, menores sobretensões da HER quando o meio é alcalino, estando mais ligada à acidificação na célula oclusa do pite. A Figura 55 ilustra a variação do E_{HER} com o pH, evidenciando como a condição extremamente ácida avaliada por Ogle *et al*.[31] favorece intensamente HER, enquanto o presente trabalho a alcalinidade restringe essa reação. Esta diferença explica a discrepância nos valores de H_2, observados entre os dois trabalhos e corrobora que, nas condições empregadas no presente

trabalho, o fenômeno avaliado corresponde estritamente o NDE. A curva azul é referente a corrente anódica de dissolução do Zn enquanto as verdes representam a i_{HER} em diferentes pH, sendo -59,2mV para pH 1 e -532mV para pH 9. A região rachurada representa a região que o NDE foi observado no presente trabalho, seja para o Zn ou as ligas.

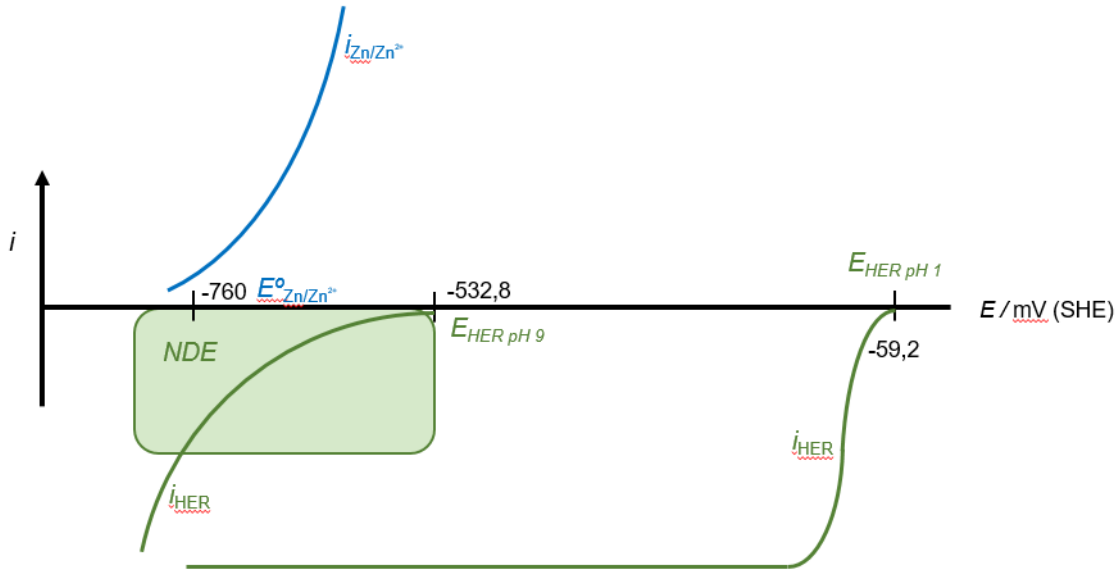


Figura 55 Esquema representativo da relação do E_{HER} com o pH.

Esses resultados possuem implicações importantes no desenvolvimento de materiais mais resistentes ao NDE. A identificação de que Al e Mg elevam *k* no Zn puro sugere que a engenharia de ligas pode ser utilizada para reduzir o NDE por meio da adição de elementos de liga que inibam o desprendimento de H_2, como o Sb e o Sn.

A diminuição do NDE é particularmente relevante para a mitigação da corrosão espontânea do Zn em revestimentos galvanizados, nos quais o desprendimento de H_2 pode ocorrer mesmo sem proteção efetiva do substrato.

Além disso, os resultados são relevantes para o potencial emprego de Zn e de ligas Zn-Al-Mg em aplicações biomédicas de implantes temporários, tendo em vista que o NDE das ligas de Mg já mostrou ser prejudicial ao desempenho destas ligas: Próteses temporárias de ligas de base Mg apresentam rejeição do implante pelo excessivo desprendimento de H_2.[107–109]

Verificou-se que o Zn apresenta duas velocidades distintas de desprendimento de H_2 durante a polarização anódica, com uma diferença considerável entre ambas. Este comportamento não foi reportado nos trabalhos que estudaram o NDE em Mg e Al, sugerindo este comportamento estar diretamente associado à morfologia da corrosão do Zn. Enquanto Mg e Al tendem a formar pites profundos que favorecem a formação de células oclusas e acidificação local, o Zn desenvolve pites rasos que preferencialmente crescem lateralmente.[95] Esta morfologia dificulta a manutenção do eletrólito da célula oclusa e, assim, podendo explicar a transição entre as duas taxas.

Considerando este cenário, avaliou-se a influência da inibição da corrosão do Zn por meio de tratamento de conversão com Cr(VI) e da adição de HA ao eletrólito, os quais se verificou no passado favorecerem a corrosão localizada. Em ambos os casos, observou-se uma redução nos valores de *k,* indicando uma redução do NDE por conta da passivação parcial da superfície. O HA apresentou um desempenho superior, resultando em *k* mais baixos que o Zn e Zn-Cr(VI). Este comportamento é coerente com o fato do HA inibir a corrosão uniforme do Zn, restringindo o crescimento lateral dos pites, mas com a deposição de humatos de Zn que bloqueiam a superficie, assim mitigando também a redução do H_2. [12] O tratamento com Cr(VI) manteve os valores de *k* baixos por uma faixa de potencial, inibindo parcialmente o NDE no Zn.

6. Conclusões:

Com o presente estudo foi possível confirmar, de maneira inédita na eletroquímica, a manifestação do efeito da diferença negativa (NDE) no Zn. Essa confirmação se deu pela observação do aumento da corrente de H_2 durante polarização galvanostaticamente no sentido anódico, comportamento que contraria as previsões da eletroquímica clássica, nas quais a HER deveria ser suprimida em regime anódico.

Os resultados obtidos também comprovam a sensibilidade adquirida com a redução do diâmetro interno do tubo da bureta invertida junto do aumento da amostra, garantindo uma boa quantificação do H_2 desprendido.

Além do zinco puro, as ligas Al43.5Zn1.5Si e Zn3.5Al3Mg também apresentaram NDE, tendo uma intensificação dessa i_{H_2} por conta da presença do Al e Mg, metais para os quais já existiam relatos consolidados na literatura acerca da ocorrência do NDE.

A atuação do ácido húmico (HA) e o tratamento superficial de Cr(VI) demonstrou efeito inibidor sobre o NDE em polarizações anódicas de menor intensidade. Entretanto em potenciais mais elevados, em ambos os casos houve perda de eficiência, e atingindo valores de i_{H_2} próximos aos observados para o Zn puro.

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho evidenciam que o desprendimento de hidrogênio durante a polarização anódica do zinco, seja puro ou na presença de inibidores, ocorre em dois estágios cineticamente distintos. Em um primeiro, observa-se um regime linear do tempo. Após um determinado tempo t_o, o regime assume um comportamento exponencial com a aceleração do processo, indicando uma ativação progressiva de novos pites, e por consequência maior número de sítios para redução do H_2, em concomitância com o crescimento lateral dos anteriores.

Em todas as amostras que a polarização atingiu potenciais próximos a E_{HER}, observou-se uma redução na intensidade do NDE.

Referências:

(1) Thomaz, T. R.; Weber, C. R.; Pelegrini, T.; Dick, L. F. P.; Knörnschild, G. The Negative Difference Effect of Magnesium and of the AZ91 Alloy in Chloride and Stannate-Containing Solutions. *Corrosion Science* **2010**, *52* (7), 2235–2243. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.010.

(2) Weber, C. R.; Knörnschild, G.; Dick, L. F. P. The Negative-Difference Effect during the Localized Corrosion of Magnesium and of the AZ91HP Alloy. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14* (4), 584–593. https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000400015.

(3) Zhang, W.; Liu, Q.; Chen, Y.; Wan, G. Anodic Dissolution Dictates the Negative Difference Effect (NDE) of Magnesium Corrosion More in Chemical Pathway. *Materials Letters* **2018**, *232*, 54–57. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.069.

(4) Manhabosco, S. M.; Manhabosco, Taise. M.; Geoffroy, N.; Vignal, V.; Dick, L. F. P. Corrosion Behaviour of Galvanized Steel Studied by Electrochemical Microprobes Applied on Low-Angle Cross Sections. *Corrosion Science* **2018**, *140*, 379–387. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.026.

(5) De La Fuente, D.; Castaño, J. G.; Morcillo, M. Long-Term Atmospheric Corrosion of Zinc. *Corrosion Science* **2007**, *49* (3), 1420–1436. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.003.

(6) Gentil, V. *Corrosão*; 6ª Edição; Ltc-Livros Tecnicos E Cientificos Editora Lda: Rio de Janeiro, 2010.

(7) Queiroz, F. M.; Costa, I. Electrochemical, Chemical and Morphological Characterization of Galvannealed Steel Coating. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201* (16–17), 7024–7035. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.005.

(8) Wilcox, G. D.; Gabe, D. R. Electrodeposited Zinc Alloy Coatings. *Corrosion Science* **1993**, *35* (5–8), 1251–1258. https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90345-H.

(9) Zhang, X. G. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*; Springer US: Boston, MA, 1996. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9877-7.

(10) Bibber, J. An Overview of Nonhexavalent Chromium Conversion Coatings—Part II: Zinc. *Metal Finishing* **2002**, *100* (2), 98–102. https://doi.org/10.1016/S0026-0576(02)80162-3.

(11) Zhang, X. *Cr(VI) and Cr(III)-Based Conversion Coatings on Zinc*; Pasmans: Den Haag, 2005.

(12) Matos, J. L.; Cerveira, V.; Manhabosco, S. M.; Valenzuela, S. P. G.; Dick, D. P.; Dick, L. F. P. Humic Acid: A New Corrosion Inhibitor of Zinc in Chlorides. *Electrochimica Acta* **2021**, *397*, 139225. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139225.

(13) Fajardo, S.; Frankel, G. S. Gravimetric Method for Hydrogen Evolution Measurements on Dissolving Magnesium. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), C693–C701. https://doi.org/10.1149/2.0241514jes.

(14) Laurent, C.; Scenini, F.; Monetta, T.; Bellucci, F.; Curioni, M. The Contribution of Hydrogen Evolution Processes during Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys Investigated by Potentiodynamic Polarisation Coupled with Real-Time Hydrogen Measurement. *npj Mater Degrad* **2017**, *1* (1), 6. https://doi.org/10.1038/s41529-017-0011-4.

(15) Song, G.; Atrens, A.; Stjohn, D.; Nairn, J.; Li, Y. The Electrochemical Corrosion of Pure Magnesium in 1 N NaCl. *Corrosion Science* **1997**, *39* (5), 855–875. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00172-2.
(16) Song, G.; Atrens, A.; Wu, X.; Zhang, B. Corrosion Behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in Sodium Chloride. *Corrosion Science* **1998**, *40* (10), 1769–1791. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00078-X.
(17) Frankel, G. S.; Samaniego, A.; Birbilis, N. Evolution of Hydrogen at Dissolving Magnesium Surfaces. *Corrosion Science* **2013**, *70*, 104–111. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.017.
(18) Bender, S.; Goellner, J.; Heyn, A.; Schmigalla, S. A New Theory for the Negative Difference Effect in Magnesium Corrosion. *Materials & Corrosion* **2012**, *63* (8), 707–712. https://doi.org/10.1002/maco.201106225.
(19) Yu, Y.; Li, Y. New Insight into the Negative Difference Effect in Aluminium Corrosion Using In-Situ Electrochemical ICP-OES. *Corrosion Science* **2020**, *168*, 108568. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108568.
(20) Tunold, R.; Holtan, H.; Berge, M.-B. H.; Lasson, A.; Steen-Hansen, R. The Corrosion of Magnesium in Aqueous Solution Containing Chloride Ions. *Corrosion Science* **1977**, *17* (4), 353–365. https://doi.org/10.1016/0010-938X(77)90059-2.
(21) Curioni, M. The Behaviour of Magnesium during Free Corrosion and Potentiodynamic Polarization Investigated by Real-Time Hydrogen Measurement and Optical Imaging. *Electrochimica Acta* **2014**, *120*, 284–292. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.109.
(22) Fajardo, S.; Glover, C. F.; Williams, G.; Frankel, G. S. The Source of Anodic Hydrogen Evolution on Ultra High Purity Magnesium. *Electrochimica Acta* **2016**, *212*, 510–521. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.018.
(23) Fajardo, S.; Gharbi, O.; Birbilis, N.; Frankel, G. S. Investigating the Effect of Ferrous Ions on the Anomalous Hydrogen Evolution on Magnesium in Acidic Ferrous Chloride Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (13), C916–C925. https://doi.org/10.1149/2.0951813jes.
(24) Gharbi, O.; Birbilis, N.; Ogle, K. In-Situ Monitoring of Alloy Dissolution and Residual Film Formation during the Pretreatment of Al-Alloy AA2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (5), C240–C251. https://doi.org/10.1149/2.1121605jes.
(25) Lebouil, S.; Duboin, A.; Monti, F.; Tabeling, P.; Volovitch, P.; Ogle, K. A Novel Approach to On-Line Measurement of Gas Evolution Kinetics: Application to the Negative Difference Effect of Mg in Chloride Solution. *Electrochimica Acta* **2014**, *124*, 176–182. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.131.
(26) Ogle, K.; Weber, S. Anodic Dissolution of 304 Stainless Steel Using Atomic Emission Spectroelectrochemistry. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (5), 1770. https://doi.org/10.1149/1.1393433.
(27) Samaniego, A.; Hurley, B. L.; Frankel, G. S. On the Evidence for Univalent Mg. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *737*, 123–128. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.04.013.
(28) Shi, Z.; Jia, J. X.; Atrens, A. Galvanostatic Anodic Polarisation Curves and Galvanic Corrosion of High Purity Mg in 3.5% NaCl Saturated with Mg(OH)2. *Corrosion Science* **2012**, *60*, 296–308. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.002.

(29) Williams, G.; Birbilis, N.; McMurray, H. N. The Source of Hydrogen Evolved from a Magnesium Anode. *Electrochemistry Communications* **2013**, *36*, 1–5. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.08.023.
(30) Ikeuba, A. I.; Zhang, B. Electrochemical Investigation of the Anodic Hydrogen Evolution on MgZn2, Mg2Si, and Al4Cu2Mg8Si7 Intermetallic Phases. *J Solid State Electrochem* **2023**, *27* (1), 111–123. https://doi.org/10.1007/s10008-022-05310-y.
(31) Dou, B.; Li, X.; Han, J.; Ogle, K. Operando Kinetics of Hydrogen Evolution and Elemental Dissolution I: The Dissolution of Galvanized Steel in Hydrochloric Acid. *Corrosion Science* **2023**, *214*, 111007. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111007.
(32) *Electrochemistry and Corrosion Science*; Perez, N., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, 2004. https://doi.org/10.1007/b118420.
(33) Dale Nevison, C. H. *Corrosion of Zinc*, 9ª Edição.; ASM international, 1987.
(34) Alvarez, M. G.; Galvele, J. R. Pitting of High Purity Zinc and Pitting Potential Significance. *Corrosion* **1976**, *32* (7), 285–294. https://doi.org/10.5006/0010-9312-32.7.285.
(35) Mouanga, M.; Berçot, P. Comparison of Corrosion Behaviour of Zinc in NaCl and in NaOH Solutions; Part II: Electrochemical Analyses. *Corrosion Science* **2010**, *52* (12), 3993–4000. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.018.
(36) Qu, Q.; Li, L.; Bai, W.; Yan, C.; Cao, C. Effects of NaCl and NH4Cl on the Initial Atmospheric Corrosion of Zinc. *Corrosion Science* **2005**, *47* (11), 2832–2840. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.010.
(37) Boshkov, N.; Petrov, K.; Vitkova, S.; Nemska, S.; Raichevsky, G. Composition of the Corrosion Products of Galvanic Alloys Zn–Co and Their Influence on the Protective Ability. *Surface and Coatings Technology* **2002**, *157* (2–3), 171–178. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00161-5.
(38) Powell, K. J.; Brown, P. L.; Byrne, R. H.; Gajda, T.; Hefter, G.; Leuz, A.-K.; Sjöberg, S.; Wanner, H. Chemical Speciation of Environmentally Significant Metals with Inorganic Ligands. Part 5: The Zn^{2+} + OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} Systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85* (12), 2249–2311. https://doi.org/10.1351/pac-rep-13-06-03.
(39) Kerney, U. Treatment of Spent Pickling Acids from Hot Dip Galvanizing. *Resources, Conservation and Recycling* **1994**, *10* (1–2), 145–151. https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90047-7.
(40) De Lima, G.; Guesser, W. L.; Masiero, I. Influência do bismuto, níquel, estanho e alumínio na espessura da camada dos revestimentos galvanizados. *Matéria (Rio J.)* **2007**, *12* (4), 549–567. https://doi.org/10.1590/S1517-70762007000400003.
(41) Marder, A. R. The Metallurgy of Zinc-Coated Steel. *Progress in Materials Science* **2000**, *45* (3), 191–271. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1.
(42) Ha, H.-Y.; Park, S.-J.; Kang, J.-Y.; Kim, H.-D.; Moon, M.-B. Interpretation of the Corrosion Process of a Galvannealed Coating Layer on Dual-Phase Steel. *Corrosion Science* **2011**, *53* (7), 2430–2436. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.001.
(43) Kajimoto, Z. P. (C.). *Corrosao E Protecao Contra Corrosao Em Equipamentos E Estruturas Metalicas*; Ipt, 1970.

(44) Zhang, X.; Vu, T.-N.; Volovitch, P.; Leygraf, C.; Ogle, K.; Wallinder, I. O. The Initial Release of Zinc and Aluminum from Non-Treated Galvalume and the Formation of Corrosion Products in Chloride Containing Media. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (10), 4351–4359. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.112.
(45) Volovitch, P.; Vu, T. N.; Allély, C.; Abdel Aal, A.; Ogle, K. Understanding Corrosion via Corrosion Product Characterization: II. Role of Alloying Elements in Improving the Corrosion Resistance of Zn–Al–Mg Coatings on Steel. *Corrosion Science* **2011**, *53* (8), 2437–2445. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.016.
(46) Von Goldbeck, O. K. *IRON—Binary Phase Diagrams*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1982. https://doi.org/10.1007/978-3-662-08024-5.
(47) Guttmann, M. Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing. *MSF* **1994**, *155–156*, 527–548. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.155-156.527.
(48) Porter, F. C. *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*, 0 ed.; CRC Press, 1994. https://doi.org/10.1201/9781482293524.
(49) Jordan, C. E.; Marder, A. R. Fe–Zn Phase Formation in Interstitial-Free Steels Hot-Dip Galvanized at 450 °C.
(50) *ASM Handbook*, 10th edition.; ASM International, Ed.; ASM International: Materials Park, Ohio, 1990.
(51) Moreira, A. R.; Panossian, Z.; Camargo, P. L.; Moreira, M. F.; Silva, I. C. D.; De Carvalho, J. E. R. Zn/55Al Coating Microstructure and Corrosion Mechanism. *Corrosion Science* **2006**, *48* (3), 564–576. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.02.012.
(52) Ahmadi, M.; Salgın, B.; Kooi, B. J.; Pei, Y. Genesis and Mechanism of Microstructural Scale Deformation and Cracking in ZnAlMg Coatings. *Materials & Design* **2020**, *186*, 108364. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108364.
(53) Vandenboorn, J. J. C. Eindhoven, February 1, 2023. *Mechanics of Materials*.
(54) Park, Y. B.; Kim, I. G.; Kim, S. G.; Kim, W. T.; Kim, T. C.; Oh, M. S.; Kim, J. S. Orientation Dependence of Cracking in Hot-Dip Zn-Al-Mg Alloy Coatings on a Sheet Steel. *Metall Mater Trans A* **2017**, *48* (3), 1013–1020. https://doi.org/10.1007/s11661-016-3947-z.
(55) Honda, K.; Yamada, W.; Ushioda, K. Solidification Structure of the Coating Layer on Hot-Dip Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si-Coated Steel Sheet. *Mater. Trans.* **2008**, *49* (6), 1395–1400. https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008009.
(56) Ogle, K.; Baudu, V.; Garrigues, L.; Philippe, X. Localized Electrochemical Methods Applied to Cut Edge Corrosion. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (10), 3654. https://doi.org/10.1149/1.1393954.
(57) Chang, J.-K.; Lin, C.-S.; Wang, W.-R.; Cheng, W.-J. Microstructural Evaluation and Property Change of 5 Wt Pct Al-Zn Coating on Press Hardening Steel During Austenitization. *Metall Mater Trans A* **2018**, *49* (8), 3715–3728. https://doi.org/10.1007/s11661-018-4694-0.
(58) Miao, W.; Cole, I. S.; Neufeld, A. K.; Furman, S. Pitting Corrosion of Zn and Zn-Al Coated Steels in pH 2 to 12 NaCl Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (1), C7. https://doi.org/10.1149/1.2372691.

(59) Pritzel Dos Santos, A.; Manhabosco, S. M.; Rodrigues, J. S.; Dick, L. F. P. Comparative Study of the Corrosion Behavior of Galvanized, Galvannealed and Zn55Al Coated Interstitial Free Steels. *Surface and Coatings Technology* **2015**, *279*, 150–160. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.046.
(60) Domínguez-Crespo, M. A.; Onofre-Bustamante, E.; Torres-Huerta, A. M.; Rodríguez-Gómez, F. J.; Rodil, S. E.; Flores-Vela, A. Synthesis and Characterization of Chromate Conversion Coatings on GALVALUME and Galvanized Steel Substrates. *Metall Mater Trans A* **2009**, *40* (7), 1631–1644. https://doi.org/10.1007/s11661-009-9856-7.
(61) Arcelor Mittal Europe Website. https://industry.arcelormittal.com/products-solutions/Products_in_the_spotlight/magnelis (accessed 2024-05-07).
(62) Li, B.; Dong, A.; Zhu, G.; Chu, S.; Qian, H.; Hu, C.; Sun, B.; Wang, J. Investigation of the Corrosion Behaviors of Continuously Hot-Dip Galvanizing Zn–Mg Coating. *Surface and Coatings Technology* **2012**, *206* (19–20), 3989–3999. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.079.
(63) Salgueiro Azevedo, M.; Allély, C.; Ogle, K.; Volovitch, P. Corrosion Mechanisms of Zn(Mg,Al) Coated Steel: 2. The Effect of Mg and Al Alloying on the Formation and Properties of Corrosion Products in Different Electrolytes. *Corrosion Science* **2015**, *90*, 482–490. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.042.
(64) Roper, M. E. Bright Zinc as a Decorative and Industrial Finish. *Metal Finishing Journal* **1968**.
(65) *ECHA - European Chemical Agency*. https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.132.559 (accessed 2024-05-16).
(66) *EPA - United States Environmental Protection Agency*. https://tinyurl.com/mym4kftw (accessed 202 AD-05-16).
(67) Amirudin, A.; Thierry, D. Corrosion Mechanisms of Phosphated Zinc Layers on Steel as Substrates for Automotive Coatings. *Progress in Organic Coatings* **1996**, *28* (1), 59–75. https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00554-4.
(68) Twite, R. L.; Bierwagen, G. P. Review of Alternatives to Chromate for Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys. *Progress in Organic Coatings* **1998**, *33* (2), 91–100. https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00015-0.
(69) Wharton, J. A.; Wilcox, G. D.; Baldwin, K. R. An Electrochemical Evaluation of Possible Non-Chromate Conversion Coating Treatments for Electrodeposited Zinc-Nickel Alloys. *Transactions of the IMF* **1999**, *77* (4), 152–158. https://doi.org/10.1080/00202967.1999.11871272.
(70) Walker, D. E.; Wilcox, G. D. Molybdate Based Conversion Coatings for Zinc and Zinc Alloy Surfaces: A Review. *Transactions of the IMF* **2008**, *86* (5), 251–259. https://doi.org/10.1179/174591908X345022.
(71) Rout, T. K.; Bandyopadhyay, N. Effect of Molybdate Coating for White Rusting Resistance on Galvanized Steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2007**, *54* (1), 16–20. https://doi.org/10.1108/00035590710717348.
(72) Van De Leest, R. E.; Krijl, G. A Tungstate Conversion Coating on Tin. *Thin Solid Films* **1980**, *72* (2), 237–246. https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90004-8.

(73) Ferreira, J. M.; Souza, K. P.; Rossi, J. L.; Costa, I.; Trindade, G. F.; Tomachuk, C. R. Corrosion Protection of Electrogalvanized Steel by Surface Treatments Containing Cerium and Niobium Compounds. *International Journal of Electrochemical Science* **2016**, *11* (8), 6655–6672. https://doi.org/10.20964/2016.08.19.
(74) Motte, C.; Maury, N.; Olivier, M.-G.; Petitjean, J.-P.; Willem, J.-F. Cerium Treatments for Temporary Protection of Electroplated Steel. *Surface and Coatings Technology* **2005**, *200* (7), 2366–2375. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.032.
(75) Milošev, I.; Frankel, G. S. Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (3), C127–C144. https://doi.org/10.1149/2.0371803jes.
(76) Stoyanova, D.; Stambolova, I.; Shipochka, M.; Boshkova, N.; Simeonova, S.; Grozev, N.; Avdeev, G.; Dimitrov, O.; Boshkov, N. Protective Efficiency of ZrO2/Chitosan “Sandwich” Coatings on Galvanized Low-Carbon Steel. *Coatings* **2021**, *11* (9), 1103. https://doi.org/10.3390/coatings11091103.
(77) Barnes, C.; Ward, J. J. B.; Sehmbhi, T. S.; Carter, V. E. Non-Chromate Passivation Treatments for Zinc. *Transactions of the IMF* **1982**, *60* (1), 45–48. https://doi.org/10.1080/00202967.1982.11870603.
(78) Chang, Y.-T.; Wen, N.-T.; Chen, W.-K.; Ger, M.-D.; Pan, G.-T.; C.-K. Yang, T. The Effects of Immersion Time on Morphology and Electrochemical Properties of the Cr(III)-Based Conversion Coatings on Zinc Coated Steel Surface. *Corrosion Science* **2008**, *50* (12), 3494–3499. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.051.
(79) Rosalbino, F.; Scavino, G.; Mortarino, G.; Angelini, E.; Lunazzi, G. EIS Study on the Corrosion Performance of a Cr(III)-Based Conversion Coating on Zinc Galvanized Steel for the Automotive Industry. *J Solid State Electrochem* **2011**, *15* (4), 703–709. https://doi.org/10.1007/s10008-010-1140-7.
(80) Almeida, E.; Diamantino, T. C.; Figueiredo, M. O.; Sá, C. Oxidising Alternative Species to Chromium VI in Zinc Galvanised Steel Surface Treatment. Part 1—A Morphological and Chemical Study. *Surface and Coatings Technology* **1998**, *106* (1), 8–17. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00464-2.
(81) Buaczik, A.; Viscardi, J. R.; Da Costa, M. A. S.; Cerveira, V.; Radtke, C.; De Andrade, A. M. H.; Catuogno, C. R. T. S.; Knörnschild, G. H.; Dick, L. F. P. In Situ Oxidation of Cr(III) for the Corrosion Protection of Zn: A Cr(VI)-Free Process to Substitute Chromate Conversion Coatings. *Applied Surface Science* **2026**, *717*, 164642. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164642.
(82) Abbas, A.; Adesina, A. Y.; Suleiman, R. K. Influence of Organic Acids and Related Organic Compounds on Corrosion Behavior of Stainless Steel—A Critical Review. *Metals* **2023**, *13* (8), 1479. https://doi.org/10.3390/met13081479.
(83) Puzikova, D.; Khussurova, G.; Leontyeva, X.; Kholkin, O.; Kenzin, N.; Zhurinov, M.; Peshaya, S. Review of Organic Corrosion Inhibitors: Application with Respect to the Main Functional Group. *J. Saudi Chem. Soc.* **2025**, *29* (4), 20. https://doi.org/10.1007/s44442-025-00021-1.
(84) Thurman, E. M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1985. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5095-5.

(85) Mirza, Mohd. A.; Agarwal, S. P.; Rahman, Md. A.; Rauf, A.; Ahmad, N.; Alam, A.; Iqbal, Z. Role of Humic Acid on Oral Drug Delivery of an Antiepileptic Drug. *Drug Development and Industrial Pharmacy* **2011**, *37* (3), 310–319. https://doi.org/10.3109/03639045.2010.512011.
(86) Schulten, H.-R. The Three-Dimensional Structure of Humic Substances and Soil Organic Matter Studied by Computational Analytical Chemistry. *Fresenius J Anal Chem* **1995**, *351* (1), 62–73. https://doi.org/10.1007/BF00324293.
(87) Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition (Stevenson, F. J.). *J. Chem. Educ.* **1995**, *72* (4), A93. https://doi.org/10.1021/ed072pA93.6.
(88) Piccolo, A. The Supramolecular Structure of Humic Substances: A Novel Understanding of Humus Chemistry and Implications in Soil Science. In *Advances in Agronomy*; Elsevier, 2002; Vol. 75, pp 57–134. https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)75003-7.
(89) Struyk, Z.; Sposito, G. Redox Properties of Standard Humic Acids. *Geoderma* **2001**, *102* (3–4), 329–346. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00040-4.
(90) Garcia-Mina, J. M. Stability, Solubility and Maximum Metal Binding Capacity in Metal–Humic Complexes Involving Humic Substances Extracted from Peat and Organic Compost. *Organic Geochemistry* **2006**, *37* (12), 1960–1972. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.07.027.
(91) Dick, L. F. P.; Rodrigues, L. M. Influence of Humic Substances on the Corrosion of the API 5LX65 Steel. **2006**, *62* (1).
(92) Jiang, L.; Mao, X.; Yu, J.; Gan, F. Effect of Humic Acid on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in Natural Freshwaters. *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2008**, *55* (4), 204–207. https://doi.org/10.1108/00035590810887709.
(93) Li, J.; Qiao, D.; Li, J.; Peng, P.; Hu, K.; Yan, X.; Cheng, S.; Xu, Y. Dependence of Microstructure and Mechanical Properties on Solidification Condition of Directionally Solidified Zn-55Al-1.6Si Alloys. *China Foundry* **2024**, *21* (6), 685–692. https://doi.org/10.1007/s41230-024-3151-5.
(94) Sullivan, J.; Mehraban, S.; Elvins, J. In Situ Monitoring of the Microstructural Corrosion Mechanisms of Zinc–Magnesium–Aluminium Alloys Using Time Lapse Microscopy. *Corrosion Science* **2011**, *53* (6), 2208–2215. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.043.
(95) Cerveira, V.; Lopes, N. F.; Dick, L. F. P. Anomalous Currents Determined by SVET Due to Composition Gradients on Corroding Zn Surfaces in 0.1 M NaCl. *J Solid State Electrochem* **2020**, *24* (8), 1889–1898. https://doi.org/10.1007/s10008-020-04646-7.
(96) Meng, Y.; Liu, L.; Zhang, D.; Dong, C.; Yan, Y.; Volinsky, A. A.; Wang, L.-N. Initial Formation of Corrosion Products on Pure Zinc in Saline Solution. *Bioactive Materials* **2019**, *4*, 87–96. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.08.003.
(97) Assaf, F. H.; Abd El-Rehiem, S. S.; Zaky, A. M. Pitting Corrosion of Zinc in Neutral Halide Solutions. *Materials Chemistry and Physics* **1999**, *58* (1), 58–63. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00253-3.
(98) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*, 2nd ed.; Wiley, 2012.
(99) Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; National Assoc. of Corrosion Engineers [u.a.]: Houston, Tex, 1974.

(100) Zhao, Y.; Lu, Q.; Wang, Q.; Li, D.; Li, F.; Luo, Y. Corrosion Behavior of Homogenized and Extruded 1100 Aluminum Alloy in Acidic Salt Spray. *Materials* **2024**, *17* (6), 1279. https://doi.org/10.3390/ma17061279.
(101) Son, I.; Nakano, H.; Oue, S.; Kobayashi, S.; Fukushima, H.; Horita, Z. Effect of Equal-Channel Angular Pressing on Pitting Corrosion of Pure Aluminum. *International Journal of Corrosion* **2012**, *2012*, 1–9. https://doi.org/10.1155/2012/450854.
(102) Kim, S.-J.; Ko, J.-Y. Electrochemical Properties of Al and Al Alloys Relevant to Corrosion Protection in Seawater Environments. *Korean J. Chem. Eng.* **2006**, *23* (5), 847–853. https://doi.org/10.1007/BF02705939.
(103) Wang, R.; Wang, D.; Nagaumi, H.; Wu, Z.; Li, X.; Zhang, H. Understanding the Corrosion Behavior by Passive Film Evolution in Zn-Containing Al-Si-Cu Cast Alloy. *Corrosion Science* **2022**, *205*, 110468. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110468.
(104) Ding, Y.; Zhang, F.; Zhou, H.; Cheng, S.; Xu, K.; Wang, Z.; Xie, S.; Tian, J. Effect of Al Content on the Long-Term Corrosion Behavior of Arc-Sprayed ZnAl Alloy Coatings. *Coatings* **2023**, *13* (10), 1720. https://doi.org/10.3390/coatings13101720.
(105) Xiao, L.; Liu, Q.; Wang, J.; Chen, N.; Chen, J.; Song, J.; Zhang, X.; Xiao, K. Study on Corrosion Mechanism of Al–Zn Coatings in the Simulated Polluted Marine Atmosphere. *Journal of Materials Research and Technology* **2023**, *25*, 6446–6458. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.07.091.
(106) *Tempo.com*. https://www.tempo.com/porto-alegre-sactual.htm.
(107) Kamrani, S.; Fleck, C. Biodegradable Magnesium Alloys as Temporary Orthopaedic Implants: A Review. *Biometals* **2019**, *32* (2), 185–193. https://doi.org/10.1007/s10534-019-00170-y.
(108) Seetharaman, S.; Sankaranarayanan, D.; Gupta, M. Magnesium-Based Temporary Implants: Potential, Current Status, Applications, and Challenges. *JFB* **2023**, *14* (6), 324. https://doi.org/10.3390/jfb14060324.
(109) Aikin, M.; Shalomeev, V.; Kukhar, V.; Kostryzhev, A.; Kuziev, I.; Kulynych, V.; Dykha, O.; Dytyniuk, V.; Shapoval, O.; Zagorskis, A.; Burko, V.; Khliestova, O.; Titov, V.; Hrushko, O. Recent Advances in Biodegradable Magnesium Alloys for Medical Implants: Evolution, Innovations, and Clinical Translation. *Crystals* **2025**, *15* (8), 671. https://doi.org/10.3390/cryst15080671.

Apêndice:

Tabela A 1 Velocidades de desprendimento de H_2 (v_i e v_f) obtidas por regressão linear para cada i_{app}, com respectivos valores de r, erro padrão (SE) e raiz do erro quadrático médio (REQM).

i_{app} (mAcm^{-2})	**0,1**	**0,5**	**0,6**	**0,8**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**
v_i (mLs^{-1})	4,8 x10^{-6}	2,9 x10^{-5}	5,5 x10^{-5}	3,9 x10^{-5}	2,8 x10^{-5}	8,0 x10^{-5}	8,6 x10^{-5}	6,1 x10^{-5}	6,5 x10^{-5}
r	0,99	0,99	0,99	0,99	1	0,99	1	0,99	0,98
Erro padrão	0,0003	0,0013	0,0014	0,0017	0,0015	0,0031	0,0034	0,0056	0,0026
REQM	0,0015	0,0023	0,003	0,0021	0,001	0,0024	0,0015	0,0023	0,0038
v_f (mLs^{-1})	1,4 x10^{-4}	2,0 x10^{-4}	7,0 x10^{-4}	9,0 x10^{-4}	1,6 x10^{-3}	1,2 x10^{-3}	2,2 x10^{-3}	1,1 x10^{-3}	1,9 x10^{-3}
r	1	0,98	1	1	1	1	1	1	1
Erro padrão	0,0004	0,0006	0,0019	0,0019	0,0045	0,0022	0,0053	0,0035	0,0027
REQM	0,013	0,017	0,0074	0,0088	0,012	0,0047	0,0095	0,0033	0,014

Tabela A 2 Dados medidos e calculados nos ensaios volumétricos do Zn(SHG) em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} com pH 9.

i_{app} (mAcm^{-2})	0,1	0,5	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Área (cm^2)	50,8	44,1	44,1	44,1	44,1	45,8	44,1	45,8	54,2
P (atm) [1]	1,003	1,002	1,001	0,998	0,997	1.018	0,993	1,013	0,994
P_{H_2O} (atm)	0,023	0,031	0,035	0,039	0,029	0,033	0,037	0,028	0,035
P_{H_2} (atm)	0,980	0,971	0,966	0,959	0,968	0,985	0,956	0,985	0,959
T (°C) [2]	20	25	27	29	24	26	28	23	27
v_i (mLs^{-1})	4,8 x10^{-6}	2,9 x10^{-5}	5,5 x10^{-5}	3,9 x10^{-5}	2,8 x10^{-5}	8,0 x10^{-5}	8,6 x10^{-5}	6,1 x10^{-5}	6,5 x10^{-5}
v_f (mLs^{-1})	1,4 x10^{-4}	2,0 x10^{-4}	7,0 x10^{-4}	9,0 x10^{-4}	1,6 x10^{-3}	1,2 x10^{-3}	2,2 x10^{-3}	1,1x10^{-3}	1,9 x10^{-3}
V_{H_2}	24529,6	25183,5	25481,1	25846,3	25180.0	24911,6	25833,8	24649,1	24758,9
$-i_{H_2 sat}$	7,4 x10^{-4}	5,0 x10^{-3}	9,4 x10^{-3}	6,6 x10^{-3}	4,9 x10^{-3}	1,4 x10^{-2}	1.5x10^{-2}	1,0 x10^{-2}	9,0 x10^{-3}
$-i_{H_2 final}$	0,022	0,035	0,120	0,152	0,276	0,208	0,368	0,186	0,261
pH_i	8,98	9,05	9,03	9,00	9,12	9,05	8,99	9,02	9,02
pH_f	9,23	9,2	9,09	9,12	9,25	9,25	9,12	9,19	9,13

1 – Pressão atmosférica do período de realização do ensaio obtida a partir do site tempo.com(tempo.com, [s. D.]); 2 – Temperatura média da gaiola de Faraday durante o ensaio.

Tabela A 3 Velocidades de desprendimento de H_2 (v_i e v_f) obtidas por regressão linear para cada i_{app}, com respectivos valores de r, erro padrão (SE) e raiz do erro quadrático médio (REQM) das amostras da liga Al43.5Zn1.5Si.

i_{app} (mAcm^{-2})	0,1	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
v_i (mLs^{-1})	2,7 x10^{-5}	2,9 x10^{-5}	9,7 x10^{-5}	1,0 x10^{-5}	2,7 x10^{-4}	1,7 x10^{-4}	1,1 x10^{-4}	1,2 x10^{-4}
r	1	1	0,99	0,95	0,99	0,99	0,99	0,99
Erro padrão	0,0004	0,002	0,0031	0,0008	0,0031	0,008	0,0067	0,0037
REQM	0,0019	0,076	0,0023	0,006	0,0024	0,0014	0,0023	0,0021
v_f (mLs^{-1})	2,9 x10^{-4}	5,8 x10^{-4}	4,2 x10^{-4}	6,0 x10^{-4}	1,7 x10^{-3}	1,1 x10^{-3}	1,6 x10^{-3}	2,8 x10^{-3}
r	1	0,96	1	0,99	1	1	1	1
Erro padrão	0,0008	0,0014	0,0015	0,0022	0,0022	0,0013	0,0019	0,0071
REQM	0,0098	0,0038	0,0007	0,015	0,0047	0,0081	0,0066	0,014

Tabela A 4 Dados medidos e calculados nos ensaios volumétricos da liga Al43.5Zn1.5Si em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} com pH 9.

i_{app} (mAcm^{-2})	**0,1**	**0,5**	**0,8**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**
Área (cm^2)	31,9	32,7	32,8	33,1	32,8	32,8	32,8	37,9
P (atm) [1]	1021	1026	1028	1029	1022	1021	1021	1020
P_{H_2O} **(atm)**	0,028	0,031	0,033	0,031	0,032	0,031	0,032	0,031
P_{H_2} **(atm)**	0,979	0,982	0,982	0,985	0,976	0,977	0,975	0,976
T (°C) [2]	24	25	26	25	26	25	26	25
v_i **(mLs^{-1})**	2,7x10^{-5}	2,9x10^{-5}	9,7x10^{-5}	1,0x10^{-5}	2,7x10^{-4}	1,7x10^{-4}	1,1x10^{-4}	1,2x10^{-4}
v_f **(mLs^{-1})**	2,9 x10^{-4}	5,8 x10^{-4}	4,2 x10^{-4}	6,0 x10^{-4}	1,7 x10^{-3}	1,1 x10^{-3}	1,6 x10^{-3}	2,8 x10^{-3}
V_{H_2}	24836,6	24904,9	24973,4	24830,0	25098,2	25030,7	25123,6	25069,3
$-i_{H_2}$ **inicio (mAcm^{-2})**	6,5x10^{-3}	6,8x10^{-3}	2,3x10^{-2}	2,3x10^{-3}	6,4x10^{-2}	4,0x10^{-2}	2.6x10^{-2}	2.4x10^{-2}
$-i_{H_2}$ **final (mAcm^{-2})**	0,072	0,137	0,100	0,141	0,403	0,259	0,375	0,569
pH$_i$	9,08	9,05	9,03	9,03	9,04	9,06	9,05	9,08
pH$_f$	9,57	9,35	9,72	9,50	9,45	9,29	9,30	9,29

1 – Pressão atmosférica do período de realização do ensaio obtida a partir do site tempo.com(tempo.com, [s. D.]); 2 – Temperatura média da gaiola de Faraday durante o ensaio.

Tabela A 5 Velocidades de desprendimento de H_2 (v_i e vf) obtidas por regressão linear para cada iapp, com respectivos valores de r, erro padrão (SE) e raiz do erro quadrático médio (REQM) das amostras da liga Zn3.5Al3Mg.

i_{app} (mAcm^{-2})	**0,1**	**0,5**	**0,8**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**
v_i (mLs^{-1})	1,6 x10^{-6}	5,3 x10^{-5}	9,0 x10^{-5}	5,0 x10^{-5}	6,1 x10^{-5}	1,7 x10^{-4}	1,0 x10^{-4}	4,5 x10^{-4}
r	1	0,99	1	0,98	0,99	0,99	1	1
Erro padrão	0,0001	0,00005	0,0028	0,0029	0,0031	0,008	0,0034	0,0066
REQM	0,0006	0,0025	0,0005	0,0021	0,0024	0,0014	0,0041	0,0015
v_f (mLs^{-1})	1,3 x10^{-6}	8,0 x10^{-4}	1,3 x10^{-3}	8,0 x10^{-4}	8,2 x10^{-4}	3,0 x10^{-3}	1,5 x10^{-3}	2,0 x10^{-3}
r	1	1	1	1	1	1	1	1
Erro padrão	0,00002	0,0009	0,0025	0,0015	0,0022	0,0013	0,0019	0,0025
REQM	0,0012	0,011	0,0016	0,0061	0,0047	0,0081	0,014	0,0078

Tabela A 6 Dados medidos e calculados nos ensaios volumétricos da liga Zn3.5Al3Mg em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} com pH 9

i_{app} (mAcm^{-2})	0,1	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Área (cm^2)	38,6	33,3	38,5	34,1	33,3	38,8	34,0	38,6
P (atm) [1]	1,008	1,010	1,004	1,001	1,014	1,015	1,004	1,011
P_{H_2O} (atm)	0,031	0,030	0,029	0,028	0, 030	0,028	0,027	0,030
P_{H_2} (atm)	0,977	0,980	0,975	0,973	0,984	0,986	0,977	0,981
T (°C) [2]	25	24	24	23	24	23	22	24
v_i (mLs^{-1})	1,6x10^{-6}	5,3x10^{-5}	9,0x10^{-5}	5,0x10^{-5}	6,1x10^{-5}	1,7x10^{-4}	1,0x10^{-4}	4,5x10^{-4}
v_f (mLs^{-1})	1,3x10^{-6}	8,0x10^{-4}	1,3x10^{-3}	8,0x10^{-4}	8,2x10^{-4}	3,0x10^{-3}	1,5x10^{-3}	2,0x10^{-3}
V_{H_2}	25030,7	24876,2	25001,5	25013,1	24763,6	24662,6	24797,9	24889,9
$-i_{H_2\,inicio}$	3,2x10^{-4}	0,012	0,018	0,011	0,014	0,035	0,023	0,090
$-i_{H_2\,final}$	2,6x10^{-4}	0,186	0,260	0,181	0,192	0,605	0,343	0,401
pH$_i$	9,45	9,08	8,95	9,29	9,35	9,25	9,18	9,42
pH$_f$	10,05	9,28	9,38	9,74	9,47	9,68	9,52	9,60

1 – Pressão atmosférica do período de realização do ensaio obtida a partir do site tempo.com(tempo.com, [s. D.]); 2 – Temperatura média da gaiola de Faraday durante o ensaio.

Tabela A 7 Velocidades de desprendimento de H_2 (v_i e *vf*) obtidas por regressão linear para cada iapp, com respectivos valores de r, erro padrão (SE) e raiz do erro quadrático médio (REQM) das amostras de Zn pré tratado com Cr(VI).

i_{app} (mAcm^{-2})	**0,1**	**0,5**	**0,8**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**
v_i (mLs^{-1})	1,4 x10^{-5}	4,0 x10^{-5}	4,0 x10^{-5}	9,0 x10^{-5}	6,3 x10^{-5}	1,5 x10^{-4}	1,9 x10^{-4}	1,1 x10^{-4}
r	0,99	0,98	0,97	1	0,99	0,99	0,99	0,99
Erro padrão	0,0006	0,0010	0,0014	0,0024	0,0029	0,004	0,0043	0,0025
REQM	0,0025	0,0074	0,0037	0,0008	0,0023	0,0025	0,002	0,0038
v_f (mLs^{-1})	3,2 x10^{-5}	3,3 x10^{-4}	1,0 x10^{-3}	8,5 x10^{-4}	2,5 x10^{-3}	3,0 x10^{-3}	2,7 x10^{-3}	8,5 x10^{-4}
r	1	1	1	1	1	0,98	1	1
Erro padrão	0,0002	0,0014	0,0013	0,0018	0,0072	0,0075	0,0037	0,0047
REQM	0,004	0,003	0,0067	0,0089	0,0036	0,034	0,0072	0,0075

Tabela A 8 Dados medidos e calculados nos ensaios volumétricos do Zn(SHG) tratado com banho de Cr(VI) em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} com pH 9.

i_{app} (mAcm^{-2})	0,1	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Área (cm^2)	45,8	45,9	49,2	45,8	48,8	49,0	49,5	45,9
P (atm) [1]	1,012	1,001	1,018	0,994	1,006	1,002	0,999	0,998
P_{H_2O} **(atm)**	0,031	0,030	0,031	0,032	0, 019	0,031	0,025	0,026
P_{H_2} **(atm)**	0,981	0,971	0,987	0,963	0,987	0,971	0,974	0,972
T (°C) [2]	25	24	25	25	17	25	22	22
v_i **(mLs^{-1})**	1,4 x10^{-5}	4,0 x10^{-5}	4,0 x10^{-5}	9,0 x10^{-5}	6,3 x10^{-5}	1,5 x10^{-4}	1,9 x10^{-4}	1,1 x10^{-4}
v_f **(mLs^{-1})**	3,2 x10^{-5}	3,3 x10^{-4}	1,0 x10^{-3}	8,5 x10^{-4}	2,5 x10^{-3}	3,0 x10^{-3}	2,7 x10^{-3}	8,5 x10^{-4}
V_{H_2}	24903,8	25090,7	24780,3	25416,9	24108,6	25170,2	24811,5	24911,4
$-i_{H_2\,sat}$	2,4 x10^{-3}	6,7 x10^{-3}	6,3 x10^{-3}	1,5 x10^{-2}	1,0 x10^{-2}	2,3 x10^{-2}	3.0 x10^{-2}	1.9 x10^{-2}
$-i_{H_2\,final}$	5,4 x10^{-2}	5,5 x10^{-2}	0,158	0,141	0,402	0,477	0,424	0,143
pH$_i$	9,02	9,0	9,02	9,01	9,01	9,02	9,08	9,00
pH$_f$	9,82	9,80	9,35	9,39	9,40	9,29	9,25	9,20

1 – Pressão atmosférica do período de realização do ensaio obtida a partir do site tempo.com(tempo.com, [s. D.]); 2 – Temperatura média da gaiola de Faraday durante o ensaio.

Tabela A 9 Velocidades de desprendimento de H_2 (v_i e vf) obtidas por regressão linear para cada i_{app}, com respectivos valores de coeficiente de correlação (r), erro padrão (SE) e raiz do erro quadrático médio (REQM) das amostras de Zn avaliadas em 0,1 molL^{-1} NaCl pH 9 com adição de 0,5gL^{-1} HA.

i_{app} (mAcm^{-2})	**0,1**	**0,5**	**0,8**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**
v_i (mLs^{-1})	1,2 x10^{-5}	6,1 x10^{-5}	6,9 x10^{-5}	6,4 x10^{-5}	6,1 x10^{-5}	7,5 x10^{-5}	2,8 x10^{-4}	3,0 x10^{-4}
r	0,97	0,97	0,99	1	0,97	0,98	0,99	0,99
Erro padrão	0,0007	0,0016	0,0023	0,0012	0,0015	0,0032	0,012	0,007
REQM	0,0034	0,0041	0,002	0,003	0,0057	0,0036	0,0018	0,0007-
v_f (mLs^{-1})	8,3 x10^{-6}	3,7 x10^{-4}	8,6 x10^{-4}	7,4 x10^{-4}	2,5 x10^{-3}	9,8 x10^{-4}	2,5 x10^{-3}	2,1 x10^{-3}
r	0,99	1	1	1	1	1	1	0,99
Erro padrão	0,0001	0,0011	0,016	0,0015	0,01	0,0014	0,0039	0,007
REQM	0,0028	1,1 x10-^{10}	0,0054	0,0045	0,0039	0,0065	0,0038	0,034

Tabela A 10 Dados medidos e calculados nos ensaios volumétricos do Zn(SHG) em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} pH 9 com adição de 0,5gL^{-1} HA.

i_{app} (mAcm^{-2})	0,1	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Área (cm^2)	48,6	45,9	49,2	52,2	51,7	51,0	51,6	48,6
P (atm) [1]	1,013	1,009	1,005	1,007	1,001	1,007	1,007	1,000
P_{H_2O} (atm)	0,027	0,028	0,025	0,024	0, 030	0,022	0,028	0,025
P_{H_2} (atm)	0,986	0,981	0,980	0,982	0,971	0,985	0,979	0,975
T (°C) [2]	22	23	22	21	24	19	23	21
v_i (mLs^{-1})	1,2 x10^{-5}	6,1 x10^{-5}	6,9 x10^{-5}	6,4 x10^{-5}	6,1 x10^{-5}	7,5 x10^{-5}	2,8 x10^{-4}	3,0 x10^{-4}
v_f (mLs^{-1})	8,3 x10^{-6}	3,7 x10^{-4}	8,6 x10^{-4}	7,4 x10^{-4}	2,5 x10^{-3}	9,8 x10^{-4}	2,5 x10^{-3}	2,1 x10^{-3}
V_{H_2}	24586,9	24748,3	24673,8	24551,1	25116,8	24313,5	24836,2	24737,2
$-i_{H_2 sat}$	1,9 x10^{-3}	1,0 x10^{-2}	1,1 x10^{-2}	9,7 x10^{-3}	9,1 x10^{-3}	1,2 x10^{-2}	4,2 x10^{-2}	4,9 x10^{-2}
$-i_{H_2 final}$	0,001	0,063	0,137	0,112	0,372	0,153	0,376	0,345
pH_i	9,15	9,1	9,16	9,09	9,16	8,97	9,32	9,37
pH_f	9,72	9,3	9,65	9,33	9,45	9,25	9,55	9,81