



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**EMPREGO DE TANINOS NA PASSIVAÇÃO DE AÇO GALVANIZADO
EM APLICAÇÕES SEM PINTURAS**

Vitor Silveira Maggi

00193739

Orientador: Prof.º Dr. Álvaro Meneguzzi

Co-orientador: Bruno Pienis Garcia

Porto Alegre, Novembro de 2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



EMPREGO DE TANINOS NA PASSIVAÇÃO DE AÇO GALVANIZADO EM APLICAÇÕES SEM PINTURAS

Vitor Silveira Maggi

00193739

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof.º Dr. Álvaro Meneguzzi

Co-orientador: Bruno Pienis Garcia

Porto Alegre, Novembro de 2016

"Não sou obrigado a vencer, mas tenho o dever de ser verdadeiro. Não sou obrigado a ter sucesso, mas tenho o dever de corresponder à luz que tenho."

Abraham Lincoln

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Doutor Álvaro Meneguzzi, por seu empenho e dedicação em instigar meu raciocínio e sanar minhas dúvidas, não só durante a realização deste trabalho e sim ao longo da graduação.

Ao pessoal do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), pelo acolhimento e auxílio nas barreiras encontradas durante esse trabalho. Aos colegas “lacorianos”, Bruno e Vitor, por seu tempo e por compartilhar seus conhecimentos. Também quero agradecer à Técnica Regina, pelo auxílio nos ensaios, e ao Engenheiro Martin, por ser o último a sair e assim me propiciar mais tempo para meus ensaios.

À UFRGS por permitir realizar esse sonho de me qualificar em um curso de ótima qualidade.

Aos meus amigos e amigas, pelo companheirismo e histórias, fundamentais em meu crescimento e amadurecimento.

Ao irmão Cássio, minha prima Joana e minha madrinha Silvia por estarem sempre ao meu lado, por me apoiarem e me escutarem nos momentos de angústia.

À minha namorada Thaís, por sua dedicação e amor, por seus concelhos e palavras de incentivo.

E Principalmente aos meus pais, Armando e Rosaura, por sua luta, dedicação e sacrifícios durante toda minha vida e caminhada acadêmica, sem deixar faltar amor, carinho e ternura.

À Engecampo, empresa que realizei o estágio, e aos amigos feitos lá, por acreditarem no meu potencial.

Enfim, quero agradecer a todos que de alguma forma colaboraram e torceram pelo sucesso do meu trabalho.

RESUMO

Com a importância do desenvolvimento sustentável e ecologicamente adequado, buscam-se novas tecnologias para substituir métodos prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente. O combate à corrosão é e sempre será essencial aos materiais metálicos. O aço galvanizado é amplamente utilizado por sua gama de propriedades associadas à característica de resistência à corrosão. Contudo, para o aço galvanizado que não recebe uma pintura como acabamento, é necessário um pós-tratamento para proteção. Esses tratamentos ainda são baseado em cromatos. Sabendo-se do caráter tóxico do cromo, buscam-se alternativas à sua utilização. Os taninos são compostos abundantes e ambientalmente aceitáveis, e por seu alto poder oxidante, vêm sendo objeto de estudo e emprego no combate à corrosão. Nesse estudo, dando continuidade a outros trabalhos conduzidos pelo LACOR, avaliou-se a eficiência da utilização desses compostos como revestimento do aço galvanizado, variando-se o tempo e a temperatura de tratamento. Observou-se também a evolução do revestimento em relação ao tempo (formação da pátina). Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização, câmara úmida e exposição natural. A fim de comparação, as amostras de aço galvanizado e as amostras tratadas com cromatos foram submetidas às mesmas condições e ensaios das amostras com tratamento de taninos. Foi possível concluir que o revestimento de tanino atua diminuindo o processo corrosivo e interage com o substrato galvanizado. As amostras que apresentaram melhores resultados foram aquelas com os menores tempos de imersão, de 15 e 30 minutos. As amostras mergulhadas em solução na temperatura ambiente apresentaram maior resistência à corrosão em análises imediatas, logo após o tratamento das peças. A amostra que apresentou melhores resultados para maiores tempos de envelhecimento foi a amostra de imersão à quente por 15 minutos. Mesmo apresentando bons resultados, os valores ainda foram inferiores aos das peças cromatizadas.

Palavras-chaves: Tanino, Pós-tratamento de tanino, Proteção para galvanização.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO.....	13
2.1 Objetivo Principal	13
2.2 Objetivo Secundário.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Corrosão	14
3.2 Métodos de Proteção contra a Corrosão	14
3.2.1 Proteção Anódica.....	15
3.2.2 Proteção Catódica	15
3.2.3 Proteção por Barreira.....	16
3.3 Galvanização	17
3.3.1 Processo de Galvanização	18
3.3.2 Aço Galvanizado.....	19
3.3.3 Passivação no Aço Galvanizado.....	21
3.3.4 Cromatização.....	23
3.4 Taninos	24
3.4.1 Taninos Hidrolisáveis.....	24
3.4.2 Taninos Condensados	25
3.4.3 Taninos para Proteção contra Corrosão	26
3.5 Ensaio Eletroquímico.....	27
3.5.1 Impedância Eletroquímica	28
3.5.2 Polarização Potenciodinâmica.....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 Preparação da Superfície Metálica	31
4.1.1 Substrato Metálico	31
4.1.2 Desengraxe e Preparação da Superfície do Aço Galvanizado	31
4.2 Preparação da Solução de Taninos.....	32
4.3 Aplicação do Revestimento.....	32
4.4 Padrões.....	32
4.4 Nomenclatura Adotada	33
4.5 Exposição Natural.....	33

4.6 Ensaio de Corrosão Acelerada	33
4.7 Ensaio Eletroquímico.....	34
4.7.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	34
4.7.2 Polarização Potenciodinâmica	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 Impedância Eletroquímica.....	36
5.2 Polarização Potenciodinâmica	39
5.3 Câmara Úmida	45
5.4 Exposição Natural	47
6 CONCLUSÕES	51
7 TRABALHOS FUTUROS	52
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio de funcionamento da proteção catódica por anodo de sacrifício (a) e por corrente impressa (b).....	16
Figura 2 – Esquema de proteção por efeito barreira.....	17
Figura 3 – Fluxograma do processo de Galvanização à Fogo [17].....	18
Figura 4 – Camadas formadas no processo de galvanização à quente [18].....	20
Figura 5 – escala de dureza por camada [18]......	20
Figura 6 – Esquema de cicatrização do zinco sobre o aço (ferro) [18].....	21
Figura 7 – Esquema de atuação da pátina protetora [19].....	22
Figura 8 - Molécula de um tanino hidrolisável [31]......	25
Figura 9 - Esquema de um flavonoide com as letras padrão para identificação dos anéis e o sistema de numeração [31].....	25
Figura 10 – Representação das unidades epicatequina (esquerda) e catequina (direita) [31]......	26
Figura 11- Molécula de um tanino extraído da Acácia Negra [29].....	27
Figura 13 - Diagrama de Nyquist.....	28
Figura 12 – Fluxograma de trabalho.	30
Figura 14 - Diagramas de Nyquist na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para todas as amostras com 7 dias de envelhecimento do revestimento e após 1h imersão em NaCl 0,1M.....	36
Figura 15 - Diagramas de Nyquist na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para todas as amostras com 15 dias de envelhecimento do revestimento e após 1h imersão em NaCl 0,1M.....	37
Figura 16 - Diagramas de Nyquist na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para todas as amostras com 60 dias de envelhecimento do revestimento e após 1h imersão em NaCl 0,1M.....	38
Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 7 dias de revestimento com intervalo de varredura de -1,4V até -0,4V após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.	39
Figura 18 – Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Potencial de Corrosão para 7 dias de revestimento.	40
Figura 19 – Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Densidade Corrente de Corrosão para 7 dias de revestimento.	40
Figura 20 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 15 dias de revestimento com intervalo de varredura de -1,4V até -0,4V após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.	41

Figura 21 - Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Potencial de Corrosão para 15 dias de revestimento.	41
Figura 22 - Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Densidade de Corrente de Corrosão para 15 dias de revestimento.	42
Figura 23 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 60 dias de revestimento com intervalo de varredura de -1,4V até -0,4V após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.	43
Figura 24 – Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Potencial de Corrosão para 60 dias de revestimento.	43
Figura 25 – Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Densidade de Corrente de Corrosão para 60 dias de revestimento.	44
Figura 26 – Peças revestidas antes da exposição ao ambiente.....	47
Figura 27 – Peça de aço galvanizado após exposição de 2 meses.	48
Figura 28 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (A_15) após exposição de 2 meses.....	48
Figura 29 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (A_30) após exposição de 2 meses.....	48
Figura 30 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (A_60) após exposição de 2 meses.....	49
Figura 31 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (C_15) após exposição de 2 meses.....	49
Figura 32 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (C_30) após exposição de 2 meses.....	49
Figura 33 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (C_60) após exposição de 2 meses.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura utilizada nos corpos de prova.....	33
Tabela 2 – Resultados do ensaio em câmara úmida para as amostras após envelhecimento por 7 dias.....	45
Tabela 3 – Resultados do ensaio em câmara úmida para as amostras após envelhecimento por 30 dias.....	46

1 INTRODUÇÃO

A velocidade em que novas tecnologias surgem têm impactado diretamente a forma de vida social. O aço, embora seja um componente utilizado há longa data, continua fortemente presente em nossa sociedade. Automóveis, aviões, navios, linhas de transmissão de energia elétrica, tubulações de água, redes integradas de telefonia, etc., são feitos desse material, isto sem citar os utensílios de uso diário e as ferramentas para os mais diversos usos [1].

Contudo, o ferro presente no aço, assim como a maioria dos metais, é encontrado na natureza na forma de compostos (óxidos, sulfetos, etc.), e por isso têm a tendência de voltar para esta forma [1]. Quando ocorre a oxidação do ferro, características do material são modificadas, como a redução de sua resistência mecânica e, conseqüentemente, a perda de material, impactando diretamente na redução do tempo de vida útil da peça [2]. Considerando o ponto de vista econômico, as despesas associadas a manutenção e a troca do material oxidado, devem ser somadas aos gastos de produção, que vão desde a extração e conversão do minério para o metal.

Felizmente, existem diversas formas de se proteger o aço, de tal modo que se possa controlar satisfatoriamente a corrosão. Na maioria dos casos, são usados revestimento do material metálico por outro material para aumentar a resistência contra a corrosão. Esse processo consiste no recobrimento do substrato metálico que se deseja preservar por uma camada protetora (uma película) a qual pode ser metálica, cerâmica ou polimérica. Como exemplo de revestimento metálico temos a galvanização, que consome mais da metade da produção mundial de zinco [1]. Esse processo se destaca pela boa resistência à corrosão, ainda assim, após a galvanização é usual o pós-tratamento das peças para aumentar sua resistência à corrosão, sendo o revestimento com cromo hexavalente muito utilizado. Entretanto, os íons de Cr^{+6} são altamente nocivos ao meio ambiente e ao ser humano, fator que vem limitando seu uso [3]. Por esta razão, estudam-se alternativas para substituição do cromo nesse processo.

Um possível e promissor substituto para atuar como inibidor de corrosão é o tanino, um composto de origem vegetal, abundante e ambientalmente aceitável [4]. Estudos indicam que os taninos possuem a capacidade de interagir com o metal devido ao seu alto poder oxidante [5].

Através da aplicação de tratamento com taninos, em que a novidade é a variação da temperatura e do tempo de imersão, a presente monografia pretende avaliar e caracterizar a eficiência dos taninos, bem como sua interação, na proteção do aço galvanizado destinado a não ser pintado.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Principal

Avaliar a possibilidade de substituição da cromatização do processo de galvanização, em aplicações sem pintura, pelo uso de taninos.

2.2 Objetivo Secundário

- I. Verificar se o tratamento com tanino atua promovendo uma ação sinérgica com o zinco na superfície do aço galvanizado.
- II. Avaliar e comparar o desempenho do tratamento com tanino, por suas derivações de tempos e de temperaturas de imersão, assim como com o zinco puro e com o zinco cromatizado.
- III. Avaliar o comportamento da capacidade anticorrosiva do tratamento com taninos através do envelhecimento natural e acelerado das amostras tratadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

De maneira geral a deterioração de materiais, devido à interação com o meio de forma espontânea, é conhecida por corrosão. Este fenômeno ocorre através de ações químicas ou eletroquímicas, associadas principalmente aos metais. Tal interação gera alterações nas características físicas e, conseqüentemente, nas propriedades dos materiais, diminuindo o desempenho e a durabilidade, impactando diretamente no âmbito econômico [1].

Os materiais metálicos, principalmente o aço, são nos tempos atuais a principal classe de material de construção industrial [1]. Porém, devido à corrosão, só foi possível o aumento no emprego de estruturas metálicas com o desenvolvimento e a aplicação de revestimentos eficazes, como a galvanização, que reduzem a taxa de corrosão.

Com relação à economia, as perdas por corrosão metálica são expressivas. Os gastos para manutenção, prevenção ou substituição dos metais atingem cerca de 5% do PIB nos países mais industrializados [2].

A corrosão ocorre quando existe a presença de 4 diferentes componentes sendo eles: eletrólito (meio), cátodo, ânodo e ligação entre os componentes (par galvânico) [6].

3.2 Métodos de Proteção contra a Corrosão

Cada vez mais estudam-se métodos para inibir ou desacelerar o processo corrosivo. Tais métodos baseiam-se na tentativa da eliminação de um dos componentes do sistema (eletrólito, cátodo, ânodo ou a ligação entre os componentes), e assim interromper a oxidação do metal. Contudo, tanto o meio quanto o metal já estão pré-definidos, logo, a alternativa comumente utilizada é a adição de uma camada protetiva, com adesão e resistência adequada conforme a exigência do ambiente em que o substrato será exposto, para isolá-lo do eletrólito ou para que este se corra no lugar do metal a proteger. Essa camada protetiva pode

ser de diferentes materiais, operando por diferentes mecanismos [7]. Estes podem atuar por proteção anódica, proteção catódica ou por efeito barreira.

3.2.1 Proteção Anódica

A proteção anódica consiste na formação de uma película protetora em metais através da aplicação de corrente externa. Os óxidos formados são constituídos do próprio metal a ser protegido, também chamado de passivação do metal [8].

Os óxidos produzidos atuarão como uma barreira no isolamento da superfície do metal em relação ao eletrólito, introduzindo um possível efeito de barreira, sendo esse um filme insolúvel. Outra característica da proteção anódica é que quando ocorre qualquer falha no filme, esse é automaticamente reparado com a formação de um novo filme, uma nova película. Porém, esse tipo de proteção pode ser utilizado apenas em um número limitado de metais, os que podem ser passivados, como o ferro, o níquel, o cromo, o titânio e suas respectivas ligas [9].

A proteção anódica é utilizada para proteção em meios extremamente corrosivos e também oferece formas de monitorar as taxas de corrosão desses sistemas em ambientes severos [10]. A corrente inicial aplicada é elevada para que ocorra a passivação do metal. A partir desse momento, é utilizada uma pequena corrente para manter o filme protetor.

3.2.2 Proteção Catódica

A aplicação de proteção catódica, além de constituir uma expressiva segurança operacional (pela redução da possibilidade de falha do equipamento por corrosão considerando que o sistema seja operado e mantido em condições adequadas), apresenta um custo relativamente baixo se comparado com as demais despesas relacionadas à corrosão.

Em termos de investimento, com relação ao preço total da obra, a participação da proteção catódica, quando devidamente projetada no sistema, pode variar entre 0,5% e 5% do investimento global, segundo os técnicos do setor [11].

Essa técnica consiste na elevação do potencial de corrosão do metal que se quer proteger para valores correspondentes à imunidade deste [12]. Pode-se atingir o patamar de imunidade através de dois métodos, proteção por ânodo de sacrifício e/ou proteção por corrente impressa.

Na proteção por ânodos de sacrifício, o potencial é atingido através do contato elétrico entre o metal a ser protegido e um outro metal com um potencial de corrosão menor em relação ao meio que o sistema estará exposto. Dessa forma, o metal de menor potencial se oxidará preferencialmente, doando elétrons ao metal a ser protegido [1].

Para proteção por corrente impressa, o material atinge seu potencial de imunidade através da aplicação de uma corrente catódica proveniente de uma fonte externa.

A figura 1 demonstra o funcionamento dos dois tipos de proteção catódica.

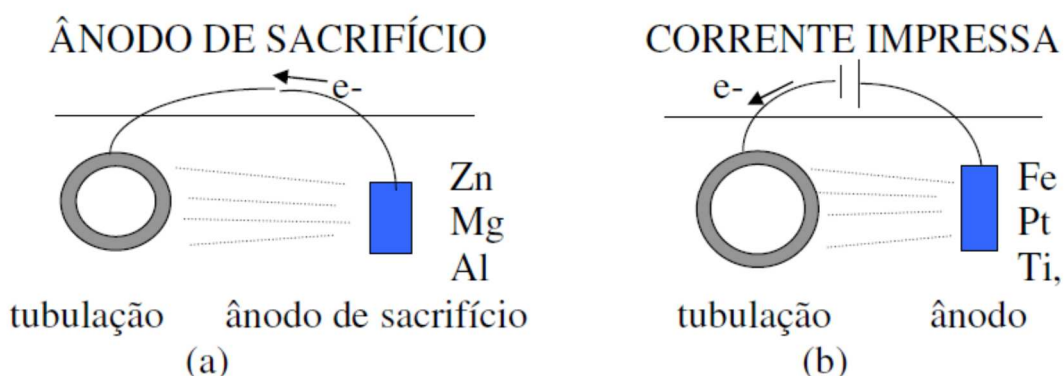


Figura 1 - Princípio de funcionamento da proteção catódica por anodo de sacrifício (a) e por corrente impressa (b).

3.2.3 Proteção por Barreira

A proteção por barreira consiste no isolamento do metal em relação ao eletrólito (meio) através de uma camada protetora. Para que esse método ocorra de forma eficaz, a barreira isolante não deve permitir a passagem e/ou contato com o meio, evitando assim formar o sistema eletrodo/eletrólito, ocasionando o processo corrosivo [13].

Uma das desvantagens desse tipo de proteção, é a susceptibilidade à corrosão por baixo da película. Quando o revestimento é poroso, há a possibilidade

de que o eletrólito, depois de algum tempo, alcance o metal. Além desse motivo, se o revestimento for danificado por ação mecânica ou se o mesmo for atacado pelo meio corrosivo, haverá falha no revestimento e conseqüente corrosão na superfície metálica [14].

Esse revestimento pode ocorrer pela formação de filmes orgânicos, inorgânicos, cerâmicos e até mesmo metálicos [9].

Conforme figura 2, verificamos um esquema típico do revestimento de proteção por barreira.

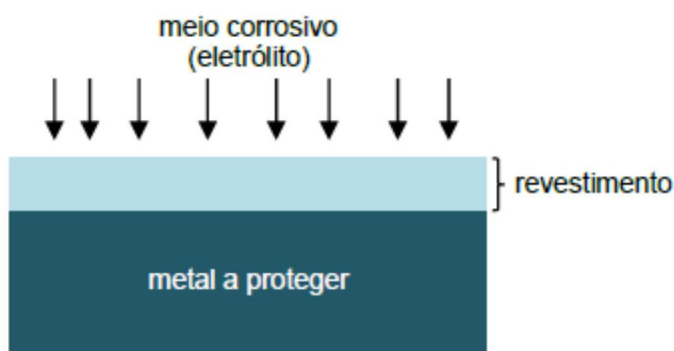


Figura 2 – Esquema de proteção por efeito barreira

3.3 Galvanização

Entre os diversos métodos desenvolvidos para se combater a oxidação do metal, destaca-se o método por revestimento com outro metal, isolando o substrato do meio. Para o caso do aço carbono, um dos métodos de proteção empregado é a galvanização, sendo esse um revestimento efetivo e menos oneroso quando comparado a outros métodos, pois é um processo de fabricação que pode ser altamente mecanizado e rigidamente controlado [15]. Essa técnica consiste no revestimento do aço por uma camada de zinco sobre sua superfície.

Entretanto, o zinco como revestimento protetor necessita de um período para formação de sua proteção, uma pátina. Para que isso ocorra é necessário uma proteção inicial de um pós-tratamento, como a cromatização. Essa última faz com que o processo de galvanização seja mais eficaz, porém, ao mesmo tempo em que aumenta a proteção, também oferece maiores risco ao meio ambiente. Em decorrência desse fato, novas soluções vêm sendo estudadas para tornar o

processo menos agressivo ao ambiente, sendo um exemplo a passivação do zinco com taninos [16].

3.3.1 Processo de Galvanização

Na figura 3 vemos o fluxograma para as etapas de um processo de galvanização à fogo [17].



Figura 3 – Fluxograma do processo de Galvanização à Fogo [17]

A primeira etapa do processo de galvanização à fogo ocorre com o desengraxe das peças. O desengraxe é realizado para remoção dos materiais orgânicos, óleos e graxas através do banho das peças em solução aquosa alcalina e quente, constituída à base de carbonatos, silicatos, hidróxidos, fosfatos, detergentes, entre outros.

Após o desengraxe, as peças são lavadas para a remoção dos resíduos para que estes não contaminem os processos subsequentes.

A terceira etapa é a remoção dos óxidos e carepas, os quais não são removidos durante o banho alcalino de desengraxe, realizadas em banho de soluções ácidas. Essa parte do processo é conhecida por decapagem. Sendo agitação e temperatura fatores que aumentam a velocidade de decapagem.

Realiza-se novamente o processo de lavagem das peças após o banho de decapagem com a finalidade de remover os resíduos produzidos nessa etapa e, assim, minimizar as contaminações dos banhos seguintes.

A etapa de fluxagem tem por finalidade a dissolução de qualquer impureza de sais, óxidos ou umidade remanescente dos processos anteriores. Constitui-se dos compostos $ZnCl_2$ e NH_4Cl , que envolvem a peça por uma fina película e, no momento da imersão no banho sublimam, levando consigo as impurezas que podem ter se formados após a decapagem ácida e enxague das peças a serem galvanizadas.

A última etapa de preparação das peças para o banho de zinco é a secagem. Realiza-se um pré-aquecimento para evitar choque térmico nas peças e eliminar a umidade restante, prevenindo respingo ao redor da cuba de galvanização.

A aplicação do zinco ocorre na etapa de imersão a quente, após o substrato de aço passar por todas as etapas anteriores e estar adequadamente preparado para receber o revestimento de zinco. Nessa etapa o zinco está líquido, a uma temperatura em torno de $450^{\circ}C$.

A última etapa consiste no resfriamento rápido em água para cessar o crescimento das camadas de ligas Fe/Zn, evitando-se uma cristalização grosseira e frágil [18].

3.3.2 Aço Galvanizado

Diferentemente de outros processos, cujo revestimento somente adere à superfície, o zinco, por estar líquido, irá formar uma liga Ferro-Zinco e assim conferir proteção superior quando comparado aos demais métodos de zincagem, pois contempla dois mecanismos de proteção (o mecanismo de proteção catódica e o de proteção por barreira).

Quanto a sua atuação por efeito barreira, ocorre com a penetração do zinco por difusão intermetálica atingindo a rede cristalina sendo que, através da difusão do zinco no substrato de aço, formam-se as ligas Fe-Zn (entre o aço e o zinco). Este processo torna o revestimento integrado desde o metal base até a superfície, onde a camada formada é de Zinco metálico, conforme detalhado abaixo na figura 4 [18].

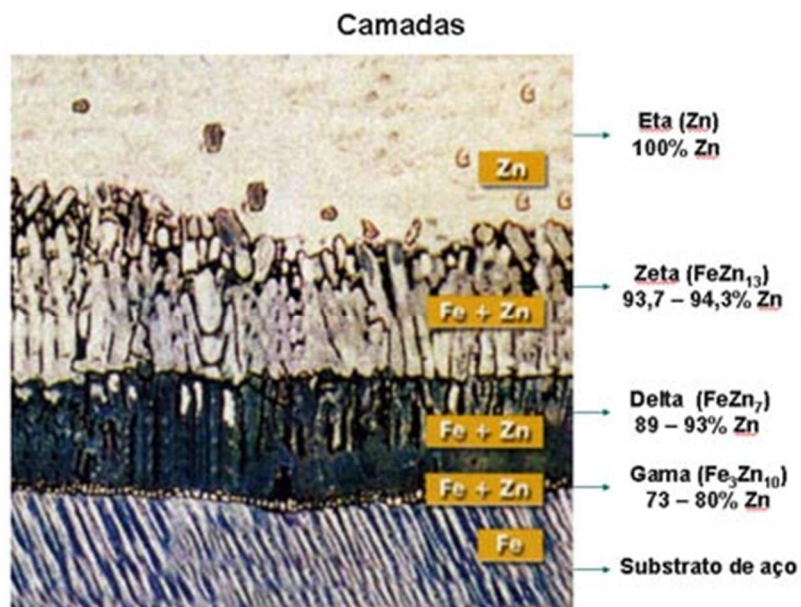


Figura 4 – Camadas formadas no processo de galvanização à quente [18].

Ao se formar a proteção por barreira, a galvanização também confere alta resistência à abrasão através das camadas compostas por ligas Fe-Zn. Desta forma, permite-se o manuseio para armazenagem, transporte e montagem mecânica, sem danos à superfície. Esse efeito pode ser visualizado na camada mais próxima da alma da peça (camada Gama), vide figura 5, a qual pode alcançar uma dureza superior à da própria peça, característica essa da liga formada [18].

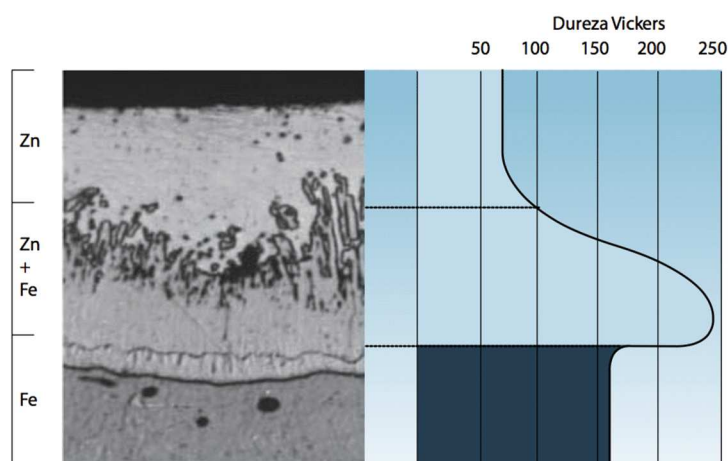


Figura 5 – escala de dureza por camada [18].

Conforme citado anteriormente, junto à proteção mecânica (barreira), percebe-se a atuação por proteção catódica sobre a peça, cuja efeito eleva ainda mais a qualidade do revestimento por galvanização. Como o zinco é mais

eletronegativo, ou seja, mais anódico que o ferro contido no aço, ele irá corroer preferencialmente em relação ao substrato. Esse efeito proporciona uma maior proteção para o caso de o revestimento vir a sofrer danos que possam atingir o metal base. Nessa situação, os sais de zinco formados a partir da corrosão deste, por serem aderentes e insolúveis, se depositam sobre a superfície exposta do zinco, isolando-o novamente do meio ambiente. Este processo assemelha-se a uma "cicatrização", popularmente mencionada pelos galvanizadores [18].

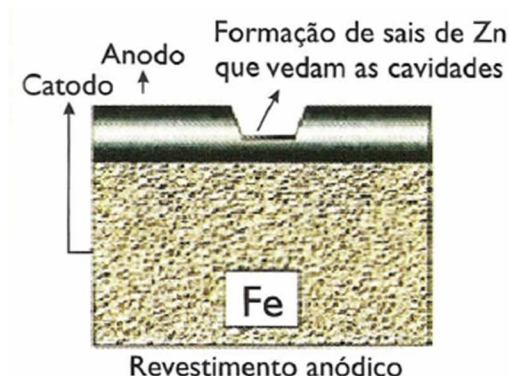


Figura 6 – Esquema de cicatrização do zinco sobre o aço (ferro) [18].

Após o processo de galvanização, o aço revestido pode ser utilizado de duas formas. Em uma das formas, realiza-se uma pintura sobre o aço galvanizado. Na outra, o aço galvanizado é exposto com o zinco sendo a última camada. No caso em que a camada que irá interagir com o meio é a de zinco, as peças galvanizadas ainda não estão prontas para uso e, se exposta neste estágio combinada com o meio, ficam suscetíveis à oxidação branca do zinco.

Para que o zinco desempenhe a sua característica protetora, é necessário um período de tempo maior para que se desenvolva uma pátina estabilizadora dos óxidos. Para tanto, após a galvanização, as peças são submetidas a um banho contendo substâncias cromatizantes, que fornecem essa proteção temporária à camada de zinco até a formação da pátina [17].

3.3.3 Passivação no Aço Galvanizado

O caráter protetivo do zinco se deve à formação de uma pátina que diminui a taxa de corrosão do zinco. No processo de formação dessa pátina, o zinco necessita

de tempo e interação com o ambiente para que possa completar todas as etapas de formação dessa película.

Inicialmente, o zinco reage com o oxigênio presente no ar e forma uma fina camada de óxido. Em um segundo momento, o filme de óxido reage com a umidade do ar resultando em uma camada de hidróxido de zinco. Por último, forma-se um filme fino, aderente, compacto e estável de carbonato de zinco a partir da reação entre o hidróxido, formado anteriormente, e o dióxido de carbono presente no ar [19]. Uma parte crucial desse processo é que a superfície precisa secar ao ar para desenvolver e manter a camada na superfície.

Segue abaixo as reações citadas de formação do carbonato de zinco (pátina protetora) e o esquema de proteção conforme figura 7.

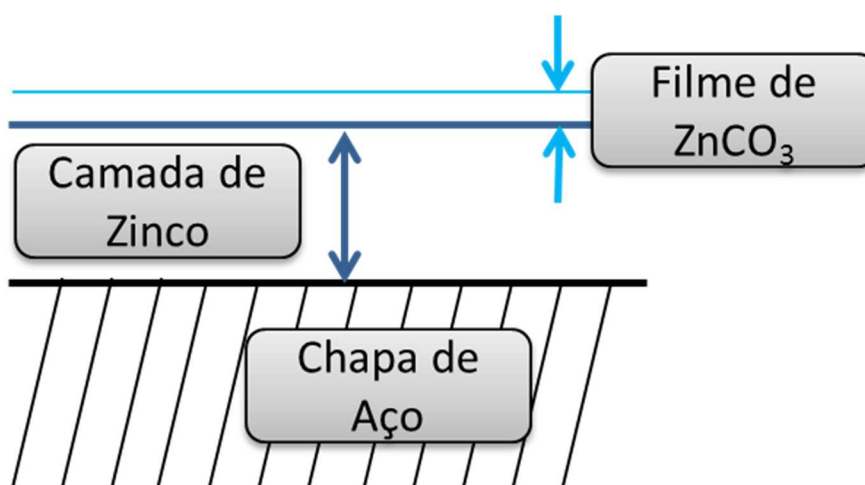
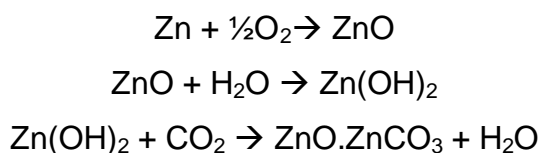


Figura 7 – Esquema de atuação da pátina protetora.

Mesmo não inibindo totalmente, o filme passivado de zinco diminui drasticamente a velocidade de corrosão, reduzindo cerca de 10 vezes essa taxa [19].

Devido a sua alta reatividade, peças galvanizadas, armazenadas ou em transporte, tendo contato com a umidade estarão susceptíveis à corrosão branca do zinco, resultado da reação química entre o zinco e a água, formando o hidróxido de zinco (ZnOH). Na ausência de dióxido de carbono, não ocorre a conversão do

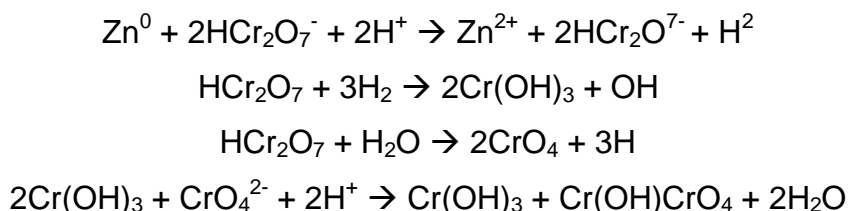
hidróxido em filme passivo de carbonato e a corrosão prossegue, danificando as peças [19].

3.3.4 Cromatização

A cromatização é um processo de conversão em que o revestimento é obtido utilizando-se soluções contendo sais de cromo VI ou ácido crômico. Este tratamento ocorre através da imersão da peça galvanizada em solução de cromato em meio ácido, ocorrendo a formação do hidróxido de Cr III e o produto com Cr VI adsorvidos, ocasionando a formação do filme [20].

Sendo o principal tratamento para a passivação do aço galvanizado, a cromatização produz na superfície a estabilização da camada de zinco em poucos segundos, através de reações químicas que causam a passivação da superfície metálica formando uma camada protetora insolúvel de cromato de zinco [21]. A adsorção é suficientemente intensa com o cromo hexavalente permanecendo na superfície mesmo após lavagem e secagem do produto.

As reações que resultam em formação do cromato são[20]:



Tendo uma boa duração, o revestimento utilizando basicamente íons de cromo VI atua durante um período, até que todo ele se consuma, tempo suficiente para que ocorra a formação da pátina protetora do zinco. Quanto maior a espessura da camada e a quantidade de cromo hexavalente, maior a resistência à corrosão e sua duração sob a superfície. Entretanto, o cromo hexavalente é reconhecido como um composto altamente cancerígeno, nocivo ao meio ambiente e tóxico [22]. Na tentativa de substituir a cromatização para proteção contra a corrosão, estuda-se a utilização de tratamentos alternativos de baixa relação custo/benefício e, principalmente, baixo impacto ambiental [22, 23]. O uso de revestimentos a base de taninos é uma alternativa ainda pouco estudada [24, 25].

3.4 Taninos

Os seres vivos são organismos complexos e um exemplo disto é o metabolismo fenólico das plantas, em que há uma grande variedade de compostos, desde as famílias dos pigmentos até compostos fenólicos de paredes celulares complexas conhecidos como taninos. A utilização mais conhecida para esses compostos é no processo de curtimento de peles, onde os taninos atuam na conversão de peles de animais transformando-as em couro através de sua capacidade de interagir e precipitar proteínas complexas.

Por serem de origem vegetal, os taninos são encontrados em casca, madeira, raízes e sementes de plantas como o pinheiro e a acácia negra. Estes, apresentam a característica de serem biodegradáveis, não tóxicos e possuem elevado poder oxidante. Ademais, em virtude da sua abundância na natureza, novos usos vêm sendo explorados para sua utilização como o emprego no combate ao processo corrosivo de materiais ferrosos em meio aquoso [26].

Alguns estudos comprovam que os taninos atuam como inibidores de corrosão, podendo ser utilizados em camadas de conversão de pré-tratamentos para aço carbono [5, 27], para resistência à corrosão do aço em presença de CO₂ [28] e também na proteção do aço galvanizado, tanto em conjunto com outros componentes, como o zircônio [24] e silano [25, 26], ou simplesmente a utilização do tanino [29]. Dessa forma, os trabalhos nos mostram que há comportamentos expressivos do tanino como inibidor de corrosão.

Os taninos são divididos em duas subclasses: hidrolisáveis e condensados.

3.4.1 Taninos Hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis levam esse nome devido à facilidade com que são hidrolisados por enzimas ou ácidos. Constituem-se de ésteres de ácidos gálicos e ácidos elágicos e, em geral, apresentam um carboidrato (poliol), normalmente a D-glicose, no centro de sua estrutura, enquanto os grupos hidroxila dos carboidratos estão parcialmente ou totalmente esterificados com grupos fenólicos como o ácido acima citados [30, 31].

Na figura 8 observamos uma estrutura típica de um tanino hidrolisável.

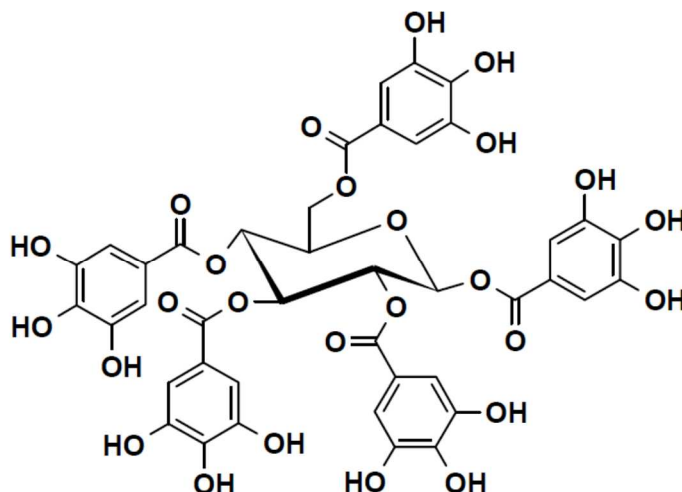


Figura 8 - Molécula de um tanino hidrolisável [31].

3.4.2 Taninos Condensados

Os taninos condensados são flavonóides poliméricos, uma classe de compostos naturais com base em um sistema de anel heterocíclico derivado de fenilalanina (B) e da biossíntese de policetídeo (A) [31]. Em geral, os taninos condensados possuem alto peso molecular variando entre valores de 500 até 2000 [5]. Possuem grande importância comercial, uma vez que constituem mais de 90% da produção total mundial de taninos comerciais [32], sendo o tanino mimosa um dos principais produtos comerciais e utilizado nesse trabalho.

A estrutura do flavonoide é o monômero que constitui os taninos condensados, representada abaixo conforme figura 9:

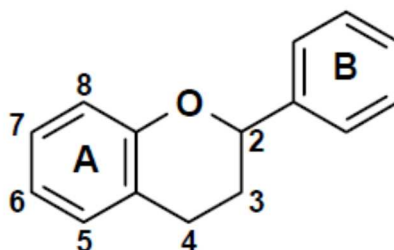


Figura 9 - Esquema de um flavonoide com as letras padrão para identificação dos anéis e o sistema de numeração [31].

Os taninos condensados mais amplamente estudados são baseados no flavan-3-óis (-) - epicatequina e (+) - catequina [31].

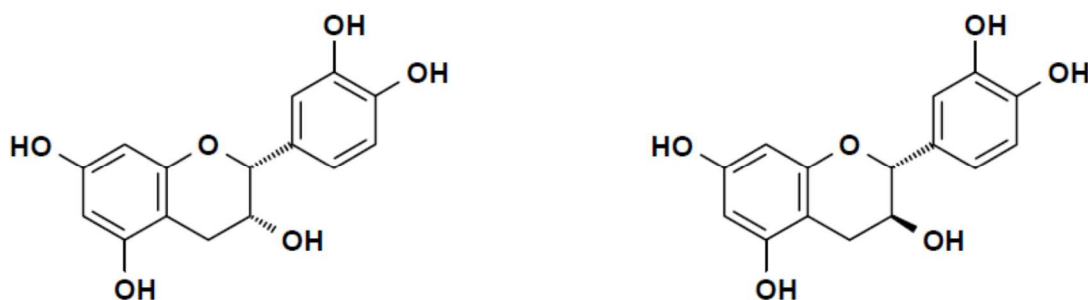


Figura 10 – Representação das unidades epicatequina (esquerda) e catequina (direita) [31].

Devido a essa estrutura, os monômeros têm a capacidade de sofrerem reações de polimerização. Através de uma ligação carbono-carbono entre C6 ou C8 da unidade terminal e C4 do extensor, ocorrendo a auto condensação e formando os poliflavonóides. Os taninos condensados são quimicamente mais estáveis que os hidrolisáveis [33].

Um dos taninos predominante na casca de acácia negra, e utilizado nesse trabalho, é o tanino mimosa [5]. Conforme informações do fabricante, fornecedor do tanino WEIBUL, a produção de taninos é direcionada à indústria coureira, ao tratamento de águas de abastecimento e de efluentes industriais, além de condicionadores de lama para perfuração de poços de petróleo, adesivos para madeira, entre outras aplicações [34].

3.4.3 Taninos para Proteção contra Corrosão

Uma alternativa que vem sendo estudada para passivação do aço galvanizado é a utilização de taninos. Um dos fatores da escolha desse composto é o fato de apresentarem baixo custo e serem ecologicamente aceitáveis [35].

Nesse campo de estudo, os taninos que apresentam melhores resultados são os condensados, graças à sua habilidade de se polimerizar. O tanino de mimosa, extraído da Acácia Negra, é um exemplo deste. A figura 11 mostra a estrutura do tanino condensando de mimosa que tem quatro unidades flavonoides.

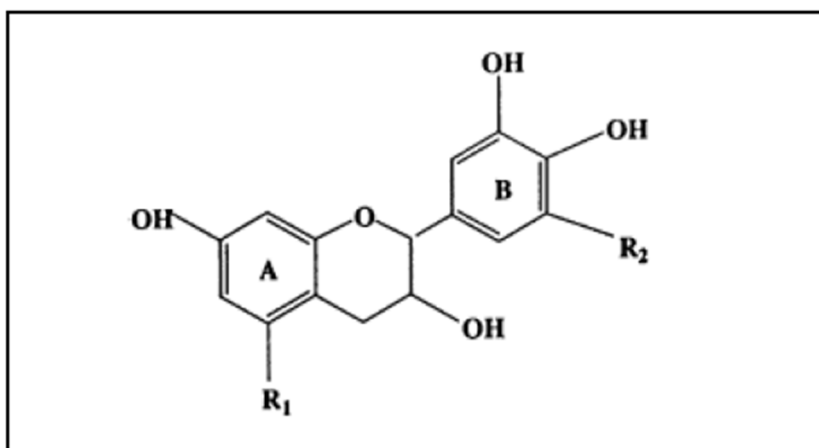


Figura 11- Molécula de um tanino extraído da Acácia Negra [29].

A eficiência destes tem uma grande relação com a acidez do eletrólito, uma vez que os taninos podem converter o produto de corrosão do ferro em produto inerte, estável e aderente à superfície, diminuindo a atividade eletroquímica do sistema [29].

O principal mecanismo de ação inibidora desempenhado pelos taninos está associado à reação entre a cadeia de polifenóis e os íons de Fe^{3+} , os quais formam um complexo, chamado de ferrico-tanato, que isola o substrato do eletrólito [5, 36].

Alguns autores defendem que os taninos somente são efetivos como inibidores de corrosão quando aplicados em conjunto com ácido fosfórico [36-37]. Como evidencia disso, os taninos já vem sendo utilizados há décadas na formulação de águas para caldeiras de baixa pressão, com o objetivo de prevenir a corrosão interna [29], sendo responsável pela redução na concentração de oxigênio em meios aquosos aerados e pela formação de um filme protetor [5].

3.5 Ensaio Eletroquímicos

A análise de OCP é uma técnica potenciométrica estacionária de ensaio eletroquímico, onde o potencial apresenta-se em função do tempo de exposição de um ET a um meio eletrolítico, sem a aplicação de potenciais externos. É medido o potencial do ET em relação ao ER em um sistema de dois eletrodos.

3.5.1 Impedância Eletroquímica

No ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIE, aplica-se um potencial de corrente alternada, percorrendo uma determinada faixa de frequência, que permite estudar os processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Nesse método, a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas na mesma medida. O sistema eletroquímico é modelado como se fosse um conjunto capacitor/indutor/resistor e há variação de comportamento em função da frequência.

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

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

Os resultados são obtidos em função de Z' , valor experimental da impedância real, e Z'' , como valor da impedância imaginária. Através da representação de Nyquist, é apresentada a relação dos valores medidos de forma direta em um gráfico de $-Z''$ versus Z' .

O gráfico conforme mostrado na figura 13, consiste em um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$. Onde R_p é a resistência de polarização e R_e é a resistência do eletrólito. Os pontos que correspondem a baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo. Com o aumento do valor de ω , os pontos se deslocam para a esquerda, passando por $\omega_{m\acute{a}x}$ e indo para valores tendendo ao ∞ .

Quanto maior o arco de impedância formado, maior a resistividade do sistema.

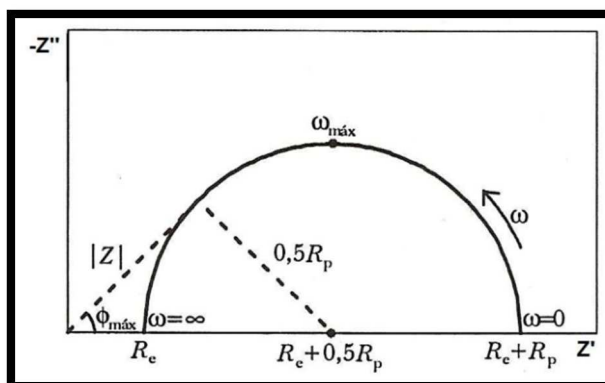


Figura 12 - Diagrama de Nyquist.

3.5.2 Polarização Potenciodinâmica

A polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração ou variação de resistência ôhmica. Se não houvesse o efeito do fenômeno da polarização, a corrente entre ânodos e catodos seria muito mais elevada. A polarização promove a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produz aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade da corrosão. Por causa destes fenômenos, as taxas de corrosão observadas na prática são inferiores às que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seqüência de procedimentos executadas nos experimentos ocorreram conforme fluxograma abaixo.

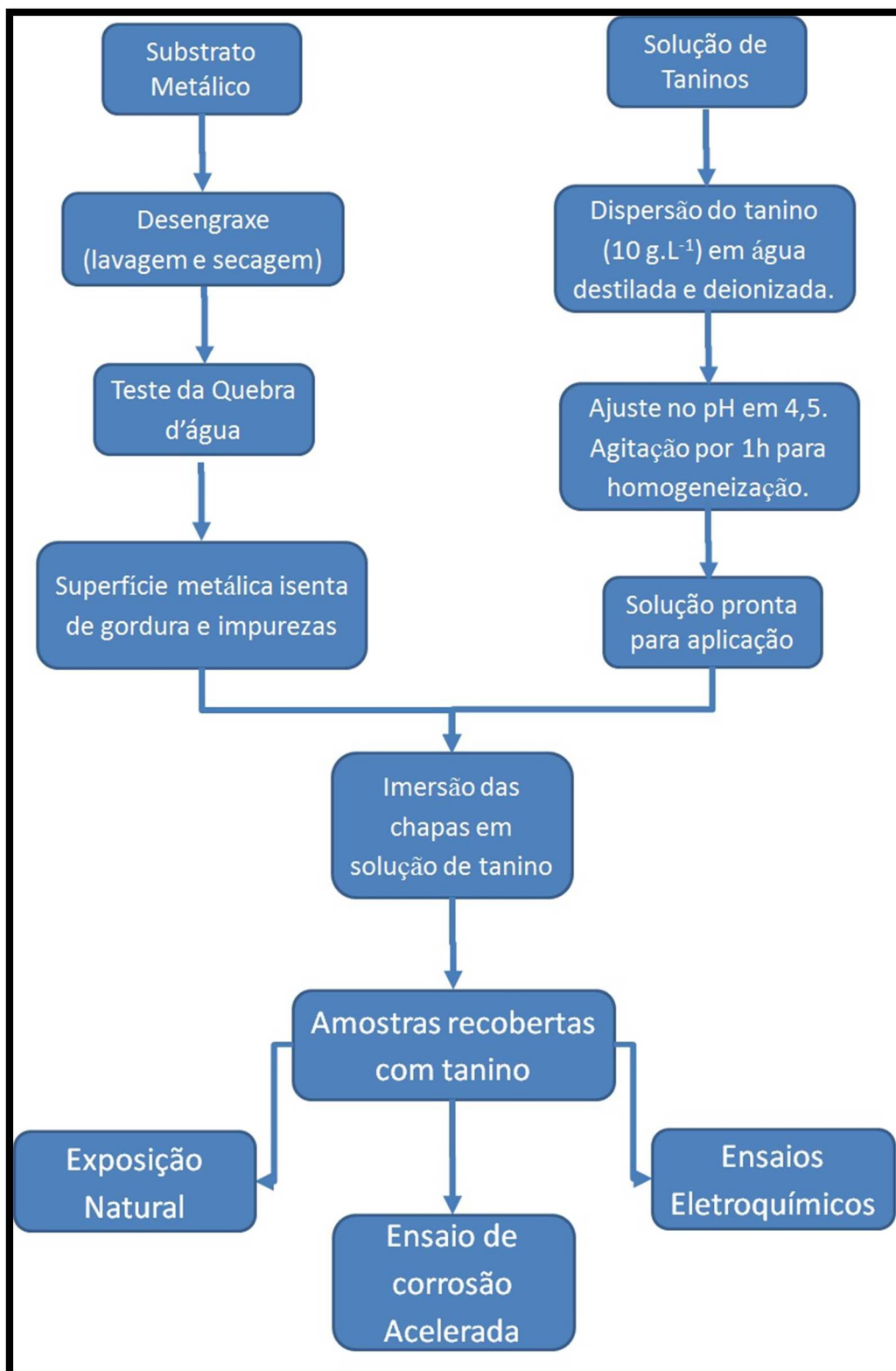


Figura 13 – Fluxograma de trabalho.

4.1 Preparação da Superfície Metálica

4.1.1 Substrato Metálico

Foram utilizados substratos metálicos de chapas de aço carbono galvanizado a fogo, fornecidas pela empresa CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), obtidas por imersão a quente com massa média de zinco nas duas faces analisadas em ensaio triplo de 275g/m², atendendo a NBR7008-1:2012. As dimensões dos corpos de prova empregados são em formato de placas/chapas apresentando as dimensões de 100x50x1mm.

Todas as peças utilizadas eram novas, não cromatizadas, não apresentando oxidações, e recobertas por um óleo protetor para inibir o processo de corrosão durante o período em que estiveram armazenadas. Para a utilização das chapas nesse estudo, foi necessária a realização da etapa de desengraxe, com o objetivo de retirar o óleo protetor. Somente após realizar a remoção da película de óleo, foi aplicado o revestimento de tanino.

4.1.2 Desengraxe e Preparação da Superfície do Aço Galvanizado

Para poder realizar o estudo e identificar a eficácia do revestimento, efetuou-se, primeiramente, a etapa de remoção da película protetora de óleo das chapas. Esse processo foi realizado por meio de desengraxe alcalino, utilizando o desengraxante comercial Saloclean 667N, na concentração de 70g/L fornecido pela Klintex® Insumos Industriais Ltda.

O processo de desengraxe iniciou-se pela lavagem das peças com detergente e esponja. Posteriormente realizou-se a imersão das amostras no banho de desengraxe, por 10 minutos à 50 °C. Após o banho, removeu-se o desengraxante das peças utilizando-se jatos de água deionizada. Finalizando o processo, as peças foram secas com jato de ar quente.

Para a avaliação do processo de desengraxe, utilizou-se o método de verificação de remoção da película de óleo através do teste de quebra d'água, anterior a etapa de secagem ao ar livre.

4.2 Preparação da Solução de Taninos

A solução de tanino foi preparada através da dispersão de 10g.L^{-1} de tanino Weibull em água destilada e deionizada, utilizando o agitador magnético (Fisaton Modelo 752A), por 15 minutos. Posteriormente o pH foi ajustado para 4,5 com HNO_3 5%. Como os taninos têm maior eficiência em valores de pH menor, a solução foi acidificada desta forma. Com a finalidade de homogeneização da solução, a mesma foi submetida a agitação por mais 1h.

Com o término do período de dispersão, a solução foi mantida em descanso para dissolução das partículas não diluídas.

4.3 Aplicação do Revestimento

Respeitado o período de 24h para precipitação e dissolução das partículas, foi realizado a aplicação do revestimento de tanino sobre as peças de aço galvanizada devidamente preparadas.

A aplicação do revestimento foi realizada pela imersão em solução, variando-se o tempo de imersão e a temperatura da solução.

As temperaturas de aplicação foram de 21°C (temperatura ambiente) e à 50°C , ambas acompanhadas com termômetro de mercúrio para sua manutenção. Os tempos de imersão em solução foram de 15, 30 e 60 minutos. Devido ao longo período de imersão, não se utilizou equipamentos para imersão e retirada das peças da solução, sendo esse processo realizado de forma manual.

4.4 Padrões

Aplicou-se o revestimento de cromatização hexavalente em algumas peças para servir de comparação, objetivando atingir valores próximos para interpretação dos resultados.

O processo de cromatização foi realizado por imersão das chapas em solução de cromo hexavalente (Cr^{+6}) por 30s à temperatura ambiente, secas posteriormente

por jato de ar quente. A solução cromatizante hexavalente Surtec 674B foi fornecida pela Surtec do Brasil.

4.4 Nomenclatura Adotada

Seguiu-se, conforme tabela abaixo, a seguinte numeração das amostras.

Tabela 1 - Nomenclatura utilizada nos corpos de prova.

Número	Descrição	Temperatura Solução	Tempo Imersão
Zn	Sem revestimento (branco)	-	-
Cr	Cromo Hexavalente	Ambiente	30s
A_15	Tanino Weibull	Ambiente	15 min
A_30	Tanino Weibull	Ambiente	30 min
A_60	Tanino Weibull	Ambiente	60 min
C_15	Tanino Weibull	50 °C	15 min
C_30	Tanino Weibull	50 °C	30 min
C_60	Tanino Weibull	50 °C	60 min

4.5 Exposição Natural

Com o objetivo de verificar qual o comportamento dos diferentes tratamentos empregados sobre substrato, foram expostas ao intemperismo do meio urbano amostras em duplicatas de todos os revestimentos citados, exceto com cromo. As chapas foram penduradas em um varal, exposta as variações climáticas da cidade de Porto Alegre, no bairro Jardim Botânico. As amostras foram avaliadas mensalmente para verificação de pontos de corrosão.

4.6 Ensaio de Corrosão Acelerada

Com a finalidade de avaliar o desempenho e comparar os resultados apresentados entre os diferentes tratamentos com taninos, foi realizado o ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida.

Essas peças, após imersão na solução descrita no tópico 4.2, foram expostas para que pudessem reagir com o meio ambiente e então formar a pátina do zinco, para que, dessa maneira, fosse possível estudar o “envelhecimento” do revestimento.

Para poder analisar a atuação e desenvolvimento do revestimento ao longo do tempo, foram ensaiadas as amostras após transcorridos 7, 30 e 60 dias do tratamento com tanino através do ensaio de câmara úmida. A exposição total para cada grupo de peça por período foi de 21 dias de ensaios acelerados.

O ensaio foi executando conforme norma ASTM D2247-15.

4.7 Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados para avaliação do revestimento de tanino sobre o aço galvanizado foram o ensaio de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e a Polarização Potenciodinâmica. Esses ensaios foram realizados no equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 Ecochemie, utilizando uma célula convencional de três eletrodos, sendo o aço galvanizado revestido com tanino o eletrodo de trabalho (ET), a platina o contra eletrodo (CE) e o eletrodo de referência de Ag/AgCl (ER). As medidas foram realizadas em solução de NaCl 0,1 M, em que a área exposta do eletrodo de trabalho foi de 0,6cm².

Neste trabalho o OCP foi medido durante uma hora de imersão com intervalo de medida de um segundo para avaliação do tempo de estabilização do sistema.

4.7.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas na temperatura ambiente, com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV, na faixa de frequência de 10⁵ a 10⁻² Hz com 6 pontos por década. Foi acompanhado o comportamento do revestimento ao longo de 2 meses, com ensaio no períodos de 7, 15 e 60 dias, sendo avaliados pontos diferentes.

4.7.2 Polarização Potenciodinâmica

O ensaio de polarização foi realizado após a verificação de estabilidade do potencial e esse tempo foi de 1 hora, sendo o intervalo de varredura de -1,4 V até -0,4 V em relação à referência, com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Impedância Eletroquímica

Os ensaios de EIE foram realizados para todas as amostras revestidas com tanino, conforme nomenclatura da tabela 1. Também foram analisadas as amostras do branco e do cromatizado, para avaliar de modo comparativo os resultados obtidos.

Para realização dos ensaios as peças foram submetidas à imersão no eletrólito de NaCl 0,1M, por um período de 1h para estabilização do sistema. Também observou-se a resposta do revestimento ao longo do tempo, submetendo as peças a ensaios após o envelhecimento do revestimento com tanino nos períodos de 7, 15 e 60. O método gráfico adotado para representação dos dados obtidos foi através de diagrama de Nyquist.

A figura 14 mostra os diagramas de Nyquist para os ensaios de 7 dias de envelhecimento, com tempo de 1 hora de imersão antes do ensaio.

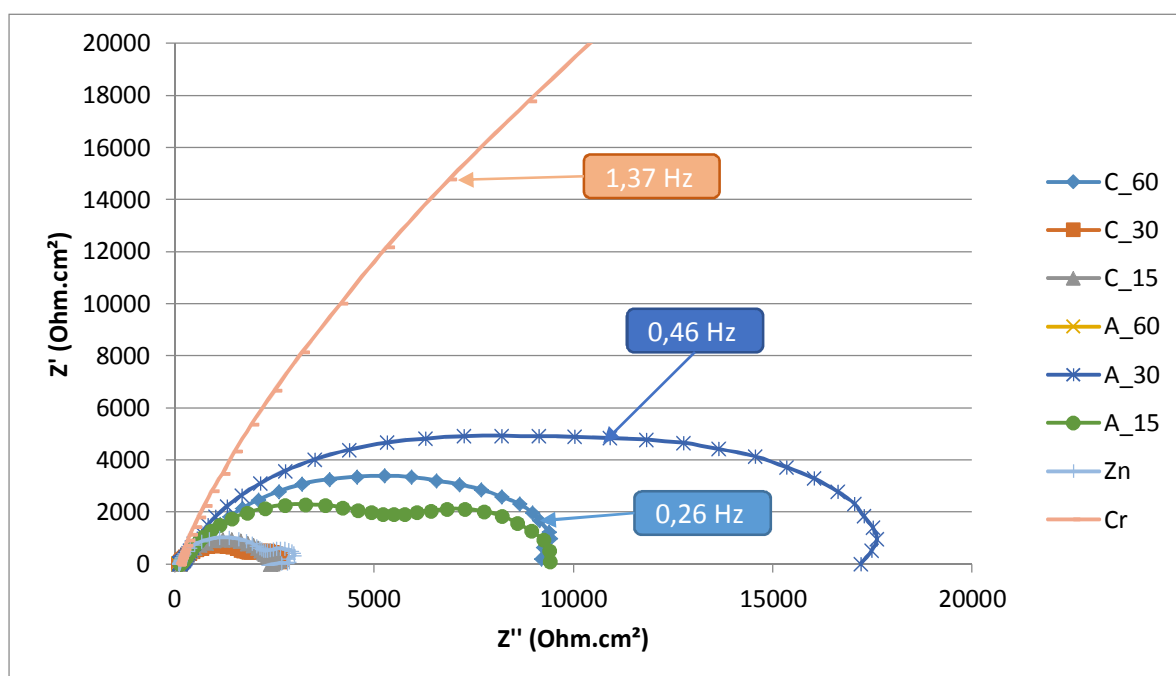


Figura 14 - Diagramas de Nyquist na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para todas as amostras com 7 dias de envelhecimento do revestimento e após 1h imersão em NaCl 0,1M.

Conforme figura 14, observa-se que as amostras A_15, A_30 e C_60 apresentam valores superiores às demais, exceto quando comparada com a

amostra cromatizada. Destacam-se a A_30 com um valor de impedância real maior quando comparadas até mesmo com as amostras A_15 e C_60.

A amostra cromatizada apresentou valores superiores e, na faixa analisada, não fecha seu arco.

Mesmo algumas amostras apresentando valores semelhantes ao branco, o que leva a supor que o revestimento não está atuando, continuou-se a análise das mesmas para avaliação da variação do revestimento com o tempo e análise de outros pontos da peça, pois como o revestimento é composto apenas de tanino, e este é um pó, o filme formado não é homogêneo podendo implicar em variações nas medidas pontuais.

Os dados obtidos no ensaio para as amostras envelhecidas por 15 dias estão representados na figura 15, exibidos através do diagrama de Nyquist. Manteve-se o tempo imersão de 1 hora.

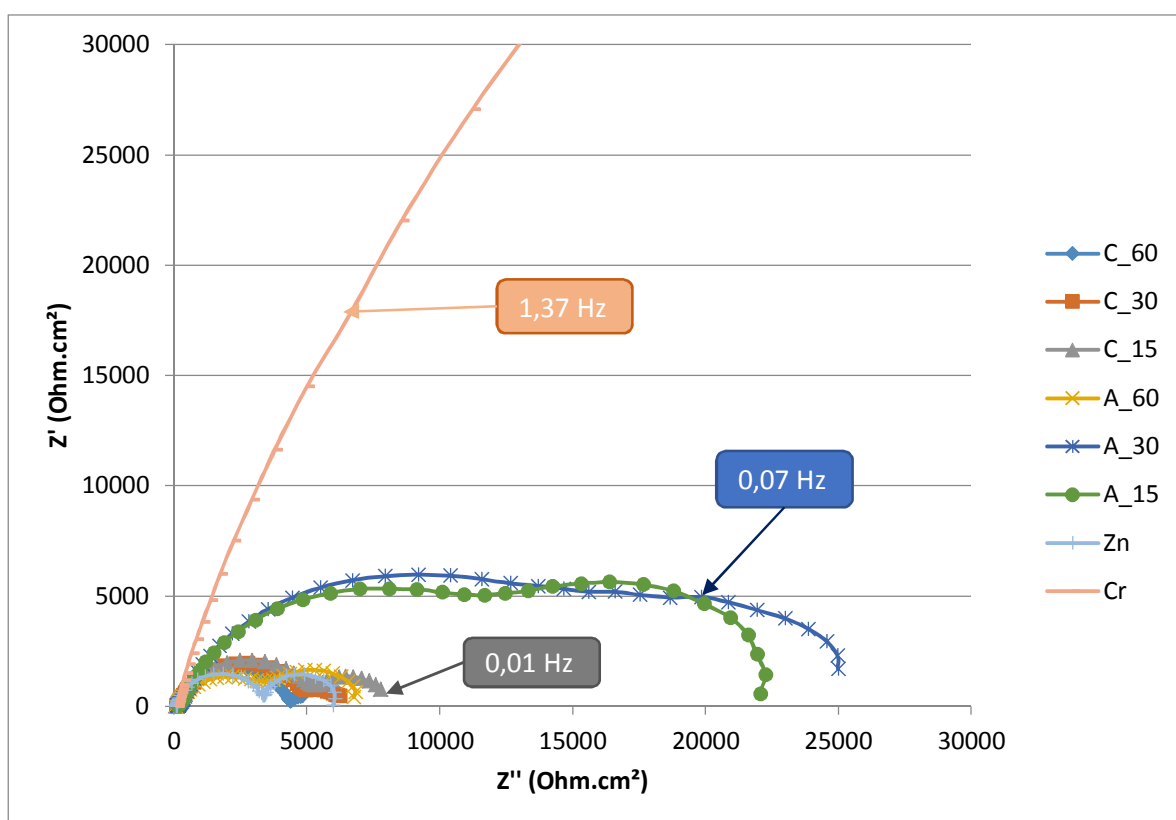


Figura 15 - Diagramas de Nyquist na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para todas as amostras com 15 dias de envelhecimento do revestimento e após 1h imersão em NaCl 0,1M.

Nesse ensaio, nota-se que os revestimentos de maior valor de impedância real, excluindo o Cr, continuam sendo o A_15 e o A_30. Nestas medidas, houve um

aumento nos valores de impedância para todas as amostras, exceto para a amostra C_60, a qual teve o valor de resistência semelhante ao branco.

A ausência desta curva (C_60) no ensaio de 15 dias é associado a não formação de uma camada de tanino, tendo em vista que o local ensaiado na peça foi diferente do anterior. Havendo assim um decréscimo do seu valor de impedância.

Por esta mesma razão, credita-se o aumento expressivo do valor obtido para a amostra A_15.

O ensaio com as amostras após 60 dias de tratamento (envelhecimento), representado abaixo na figura 16, seguiu o mesmo critério de exibição dos dados e o tempo de imersão para as amostras.

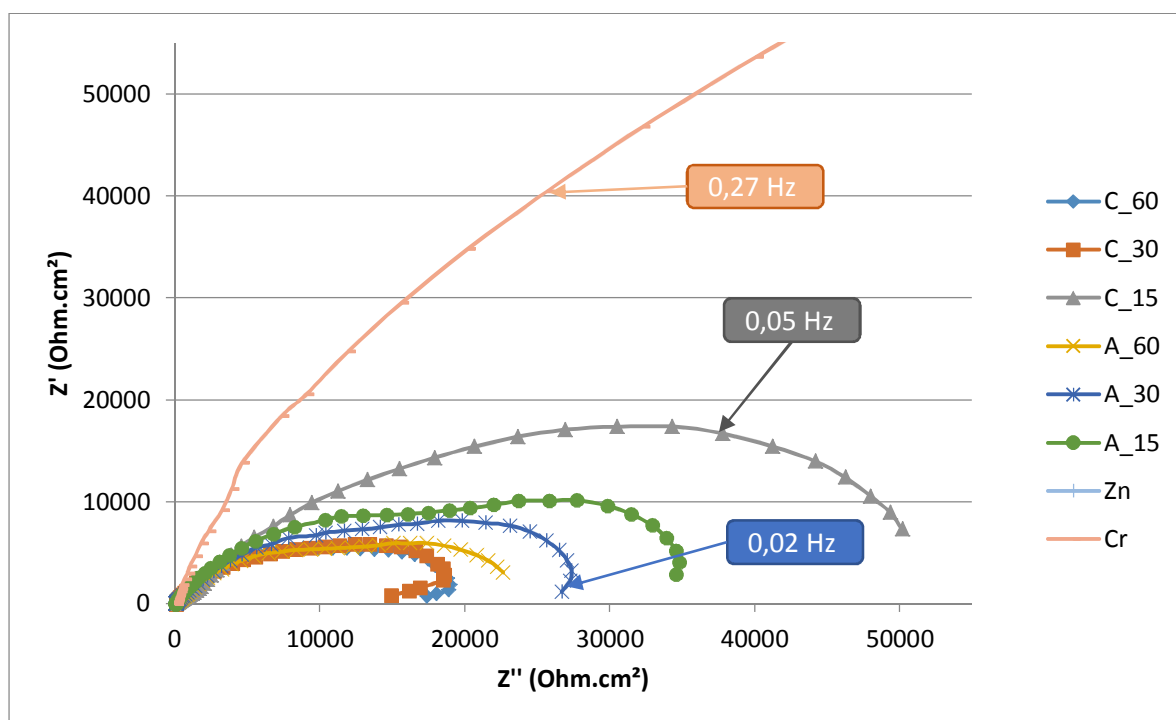


Figura 16 - Diagramas de Nyquist na faixa de frequência de 10^5 até 10^{-2} Hz, para todas as amostras com 60 dias de envelhecimento do revestimento e após 1h imersão em NaCl 0,1M.

Neste ensaio a amostra que destacou-se pelo maior valor obtido foi a amostra C_15. Contudo, houve novamente um aumento geral dos valores de impedância para todas as amostras. Enquanto a amostra de cromo permaneceu inalterada, a amostra do branco apresentou valores muito baixos, de forma que a escala de seus valores não é visualizada no gráfico.

Percebe-se com os dados apresentados que o revestimento de tanino atua de forma lenta, mas contínua, desenvolvendo uma proteção contra corrosão mais eficiente em um espaço de tempo maior.

5.2 Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização foram realizados após os ensaios de impedância, possuindo um tempo total de imersão em 0,1M NaCl de aproximadamente 1 hora e 30 minutos.

A partir dos gráficos de polarização, foi possível a obtenção dos valores do Potencial de Corrosão (E_{corr}) e da Densidade de Corrente de Corrosão (i_{corr}), calculadas através do método das retas de Tafel com o auxílio do software NOVA versão 1.11.

Na figura 17 visualizam-se as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras envelhecidas por 7 dias, para todas as amostras, conforme nomenclatura da tabela 1.

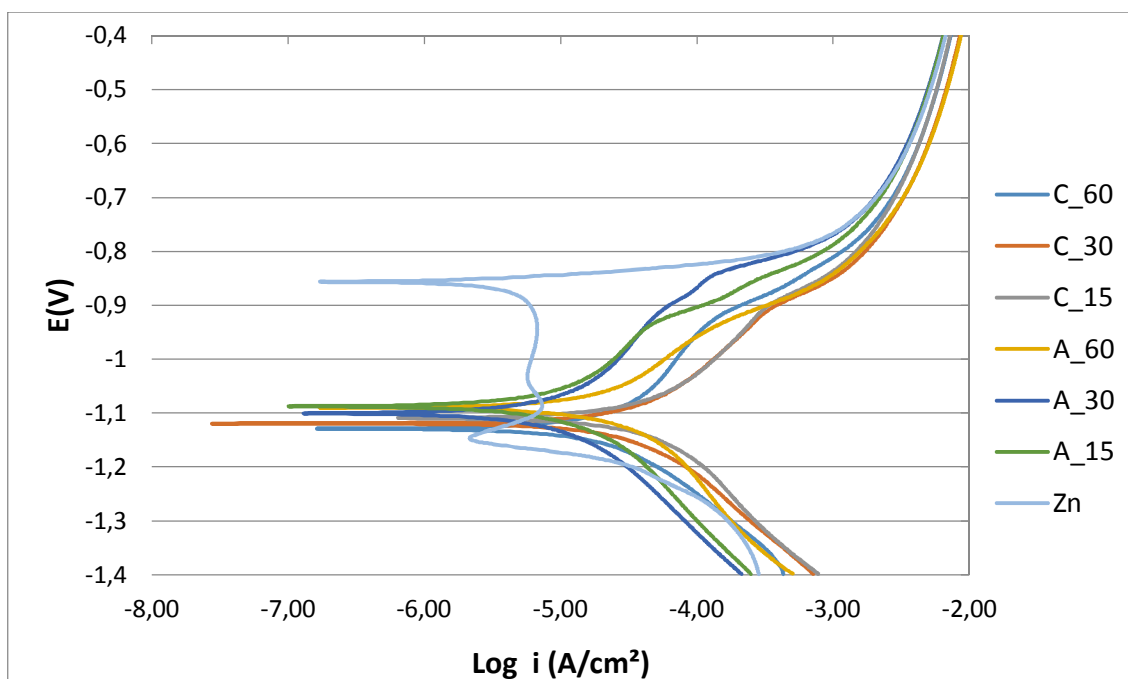


Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 7 dias de revestimento com intervalo de varredura de -1,4V até -0,4V após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.

A partir das curvas de polarização, estimou-se os potenciais de corrosão, figura 18, e a densidade de corrosão das amostras, figura 19.

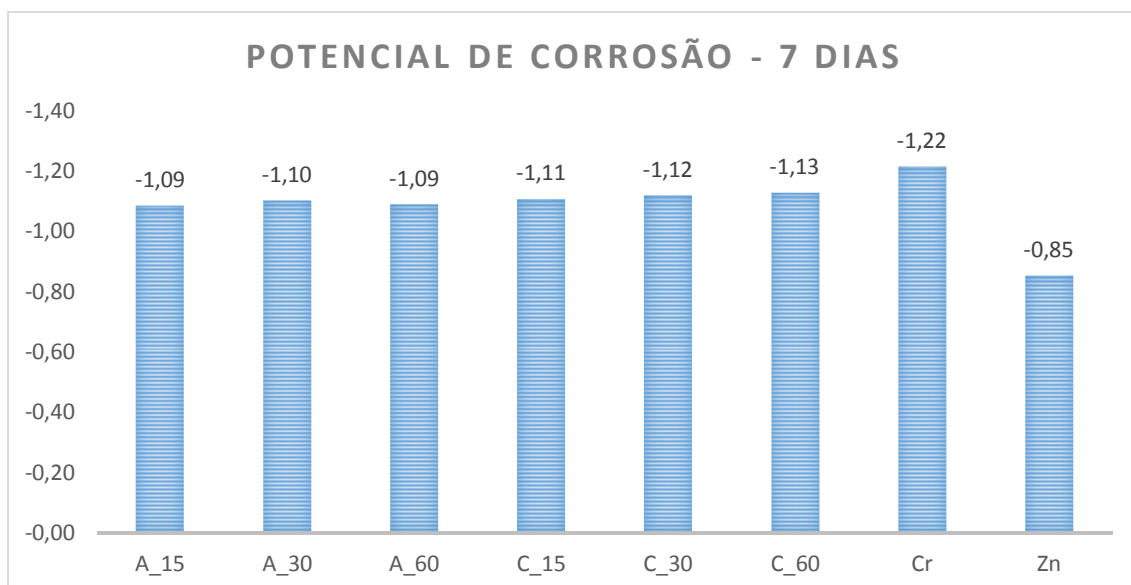


Figura 18 – Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Potencial de Corrosão para 7 dias de revestimento.

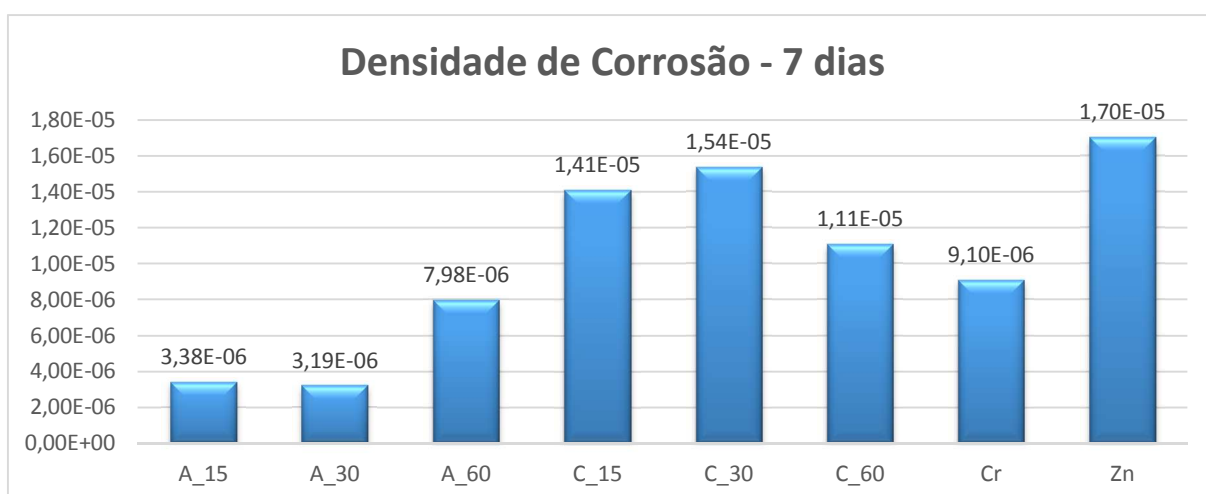


Figura 19 – Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Densidade Corrente de Corrosão para 7 dias de revestimento.

Na figura 18 temos a relação dos valores do potencial de corrosão entre as amostras revestidas com tanino, com o branco e a amostra cromatizada. Percebe-se que os valores entre as amostras revestidas são bem parecidos, a amostra cromatizada levemente inferior e o branco, mais “nobre” que os demais.

Já na figura 19, observamos os valores da densidade de corrente de corrosão, o qual indica a transferência/interação do meio com a peça. As amostras que demonstraram menores valores e, conseqüentemente, melhores resultados foram as peças A_15 e A_30, com valores de densidade de corrente de corrosão inferiores a todas as outras, inclusive ao cromatizado e ao branco.

As amostras que sofreram imersão à quente tiveram um desempenho pior em relação as de temperatura ambiente. Seus valores de densidade de corrosão ficaram superiores ao da peça cromatizada, mas ainda assim inferiores ao branco.

Os ensaios das amostras após envelhecimento por 15 dias estão representados nas figuras 20, 21 e 22, em que se mostra as curvas potenciodinâmica, o potencial de corrosão e a densidade de corrente respectivamente.

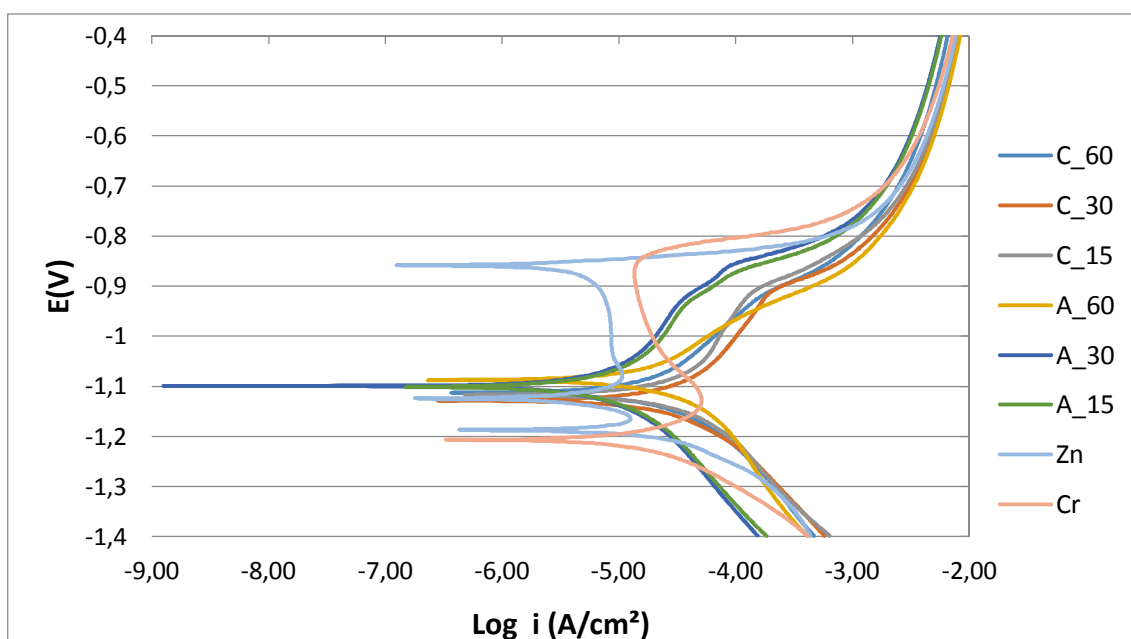


Figura 20 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 15 dias de revestimento com intervalo de varredura de -1,4V até -0,4V após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.

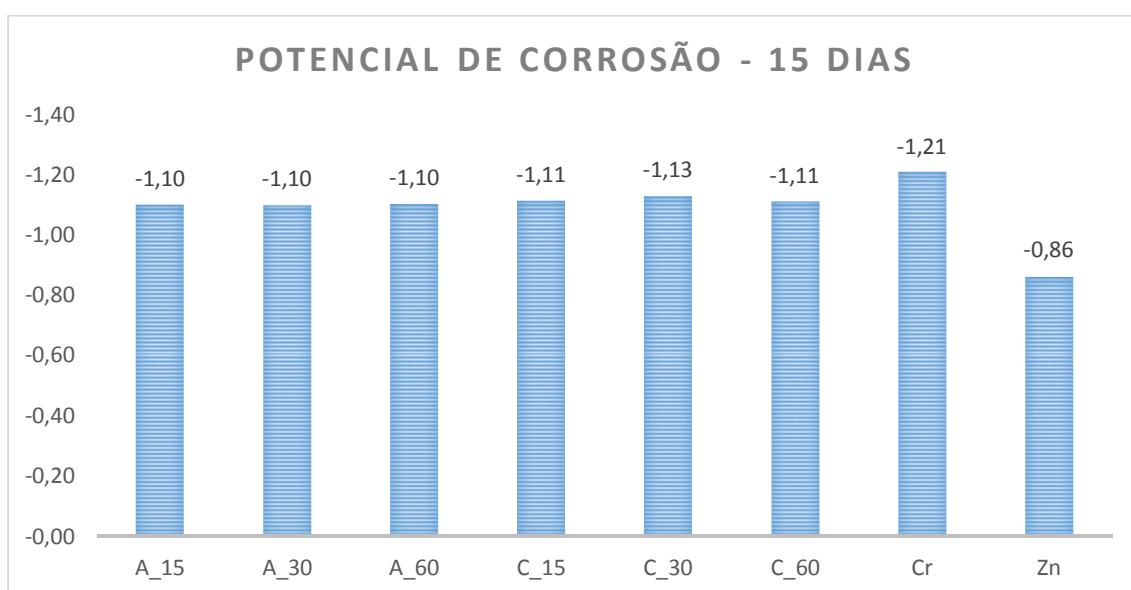


Figura 21 - Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Potencial de Corrosão para 15 dias de revestimento.

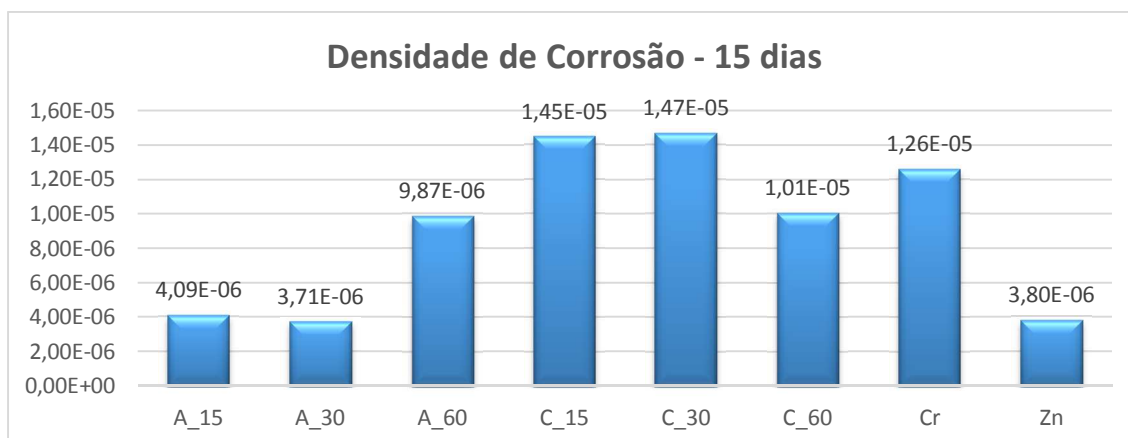


Figura 22 - Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Densidade de Corrente de Corrosão para 15 dias de revestimento.

Comparando os valores obtidos nos ensaios para as amostras após envelhecimento por 15 dias, verifica-se que os valores de potencial de corrosão praticamente não apresentaram alterações.

Já para os valores de densidade de corrente de corrosão, apenas as amostras com temperatura de imersão de 50 °C não sofreram alterações. Para as amostras com revestimento de tanino na temperatura ocorreu um leve aumento nos valores da densidade de corrosão, mas sem muita variação.

Para a amostra cromatizada o aumento na densidade de corrente de corrosão foi significativo, assim como a queda para este valor no branco.

Da mesma forma, as figuras 23, 24 e 25 apresentam os dados extraídos dos ensaios de polarização para as amostras após envelhecimento por 60 dias.

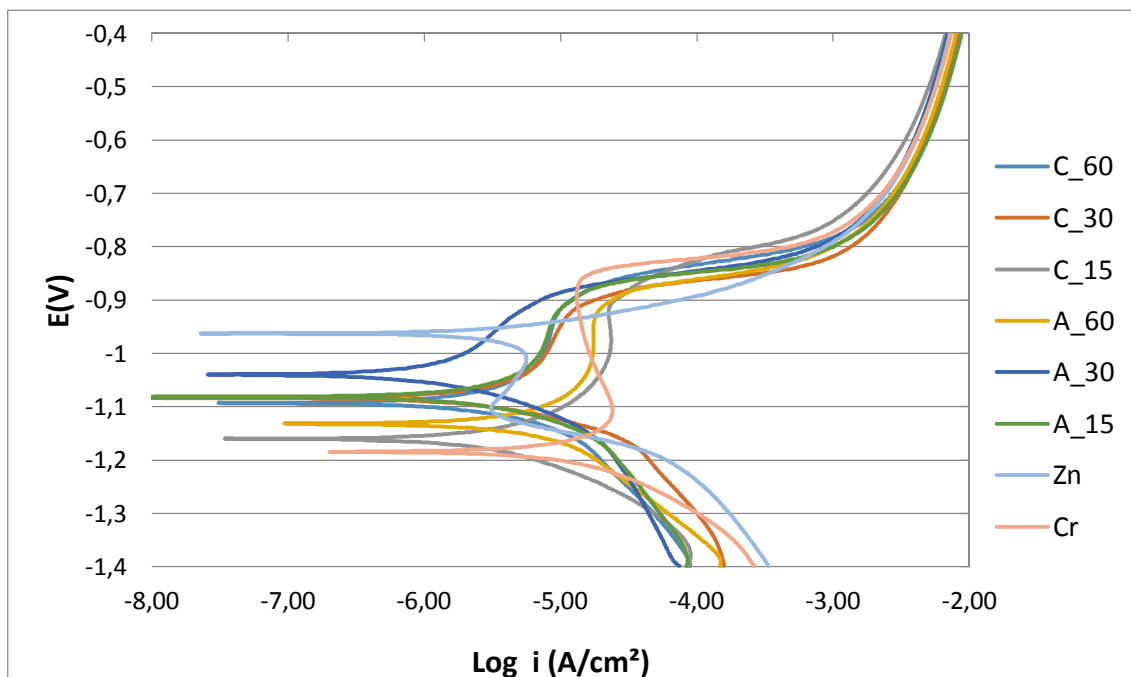


Figura 23 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 60 dias de revestimento com intervalo de varredura de -1,4V até -0,4V após 1,5h de imersão em NaCl 0,1M.

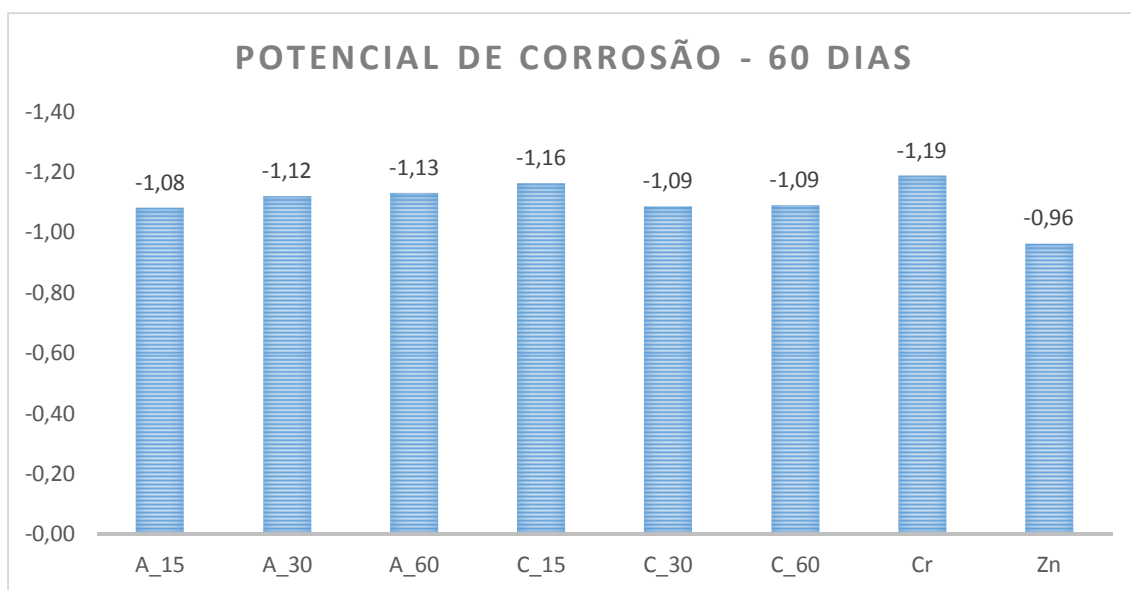


Figura 24 – Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Potencial de Corrosão para 60 dias de revestimento.

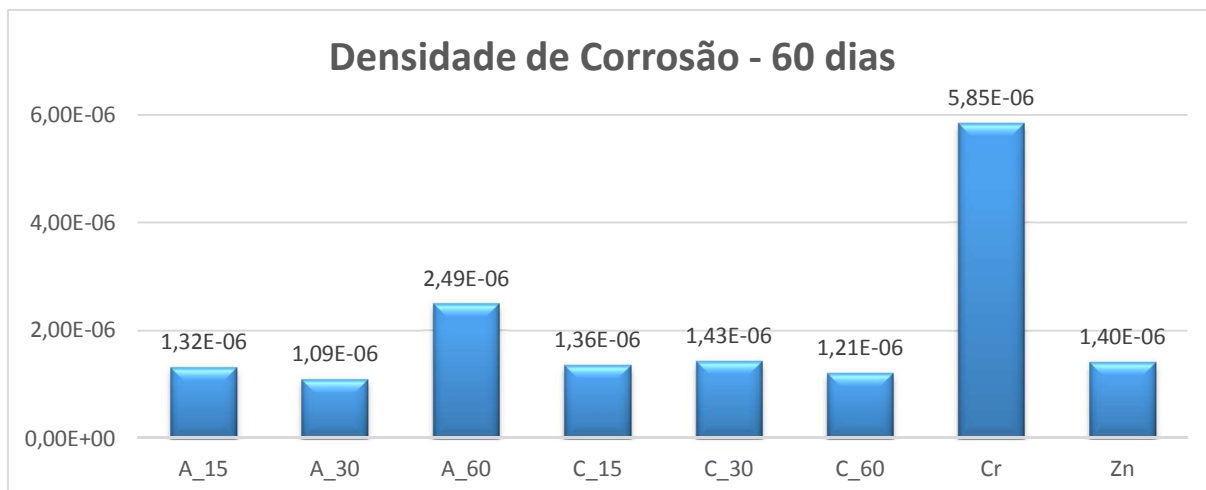


Figura 25 – Gráfico de barras relacionando as amostras com seus respectivos valores de Densidade de Corrente de Corrosão para 60 dias de revestimento.

Novamente, os valores do potencial de corrosão não sofreram mudanças. Contudo, a densidade de corrente de todas as peças tiveram uma grande diminuição em que a maioria ficou abaixo da peça de zinco sem revestimento, exceto a peça revestida de cromo que se manteve com um valor relativamente alto.

Através do acompanhamento pelo tempo para os valores de densidade de corrente, observa-se que as amostras sofreram variações entre seus valores, com exceção e destaque para as amostras A_15 e A_30, as quais se mantiveram constantes e com os menores valores, inclusive valores inferiores ao do branco na maioria dos resultados.

Contudo, os resultados obtidos nesse ensaio devem ser observados com cautela, pois as medidas referentes ao aço galvanizado podem sofrer interferências por outros possíveis elementos, oriundos do processo de galvanização, assim como podem ser influenciados também pela baixa espessura das peças. Outro fator seria a uniformidade de proteção do revestimento por este ser um pó.

Como a amostra do branco mostrou mais de um pico, foi utilizado para o cálculo das retas de Tafel o pico de valor do potencial de corrosão mais elevado.

Após os ensaios eletroquímicos, as regiões ensaiadas não apresentaram mudanças em suas superfícies.

5.3 Câmara Úmida

Realizou-se o ensaio de câmara úmida para verificar o comportamento dos revestimentos em relação aos diferentes tratamentos com taninos, a amostra branco e a cromatizada. A Tabela 2 exibe, de todas as amostras, os resultados obtidos através do ensaio de câmara úmida para as amostras após envelhecimento por 7 dias, durante o período de 21 dias de exposição.

Tabela 2 – Resultados do ensaio em câmara úmida para as amostras após envelhecimento por 7 dias.

Amostras de 7 dias	13/set	14/set	16/set	19/set	22/set	26/set	28/set	30/set	03/out
	24h	48h	96h	168h	240h	336h	384h	432h	504h
Zn	B0	B3	B3	B4	B4	B5	B5	B5	B5
Cr	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
A_15	B0	B0	B0	B0	B0	B2	B2	B2	B2
A_30	B0	B0	B0	B0	B1	B1	B1	B1	B1
A_60	B0	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B4	B4
C_15	B0	B0	B0	B0	B1	B1	B1	B1	B1
C_30	B0	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B4	B4
C_60	B0	B0	B0	B0	B1	B1	B1	B1	B1

Os dados são apresentados conforme as siglas: B0 (perfeito); B1 (pontos de corrosão branca em áreas localizadas); B2 (pontos de corrosão branca em geral); B3 (áreas de corrosão branca localizadas); B4 (parcial – pontos e áreas) e B5 (de corrosão branca total).

Os resultados obtidos mostram que há variação do comportamento das diferentes amostras ao longo do tempo. O branco, assim como as amostras A_60 e C_30, apresentam pontos de corrosão áreas de corrosão localizadas em 48h, aumentando posteriormente e chegando a corrosão total, no caso do zinco, em 336h em corrosão parcial para as amostras A_60 e C_30.

Os outros revestimentos com tanino apresentaram melhores resultados. Foi o caso das amostras A_30, C_15 e C_60, onde os pontos de corrosão em áreas localizadas só surgiram no tempo de 240h e não evoluíram desse estágio até o fim do ensaio. A amostra A_15 apresentou corrosão em pontos gerais a partir de 336h permanecendo até o final do ensaio.

A amostra cromatizada não apresentou corrosão branca durante todos o período ensaiado.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos através do ensaio de câmara úmida para as amostras após envelhecimento por 30 dias, de todas as amostras preparadas durante o período de 25 dias de exposição à câmara.

Tabela 3 – Resultados do ensaio em câmara úmida para as amostras após envelhecimento por 30 dias.

Amostras de 30 dias	06/out	07/out	10/out	13/out	17/out	19/out	24/out	27/out	31/out
	24h	48h	120h	190h	288h	336h	456h	504h	600h
Zn	B3	B3	B5	B5	B5	B5	B5	B5	B5
Cr	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
A_15	B0	B0	B1	B2	B2	B2	B2	B5	B5
A_30	B0	B0	B1	B2	B4	B4	B4	B5	B5
A_60	B0	B0	B1	B2	B4	B4	B4	B4	B4
C_15	B0	B0	B1	B2	B2	B2	B2	B3	B3
C_30	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3
C_60	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3

Para os dados exibidos na tabela 3, todas as peças apresentaram uma aumento no processo corrosivo exceto a amostra cromatizada, que manteve-se sem corrosão durante todo o ensaio.

Para esse período de envelhecimento, as peças que sofreram imersão em 50°C finalizaram o ensaio com resultados melhores que o apresentado pelas peças que foram imergidas na temperatura ambiente.

A amostra C_15 apresentou uma avanço do processo corrosivo iniciando com pontos de corrosão branca localizadas em 120h e finalizando o ensaio com áreas de corrosão branca localizada. Já as peças C_30 e C_60 começaram e finalizaram o ensaio com áreas de corrosão branca localizada.

As amostras com tempo de envelhecimento do revestimento de 60 dias estão em análise.

5.4 Exposição Natural

Para avaliar de modo mais prático, as peças tratadas com tanino foram submetidas ao intemperismo do dia-a-dia, sendo estas expostas ao ambiente por dois meses, no início de setembro até o início de novembro de 2016.

Na figura 26 estão representadas as peças revestidas antes da exposição ao intemperismo.



Figura 26 – Peças revestidas antes da exposição ao ambiente.

Com um mês de exposição, a peça sem revestimento já aprestou pontos de corrosão branca, concentrada principalmente na parte central de baixo da peça.

As amostras A_15 e A_30 já apresentavam áreas contendo corrosão branca, na região central das peças. A peça A_60 já eram visíveis pontos localizados de corrosão branca. A peça C_15 apresentou corrosão branca semelhante ao das peças A_15 e A_30, mas em menor quantidade. Para a amostra C_30 eram visíveis pequenos pontos de corrosão e para a peça C_60 não se encontrou pontos de corrosão branca.

Abaixo estão representadas as peças após a exposição ao intemperismo, mostradas em sequência a partir da figura 27 até a figura 33.



Figura 27 – Peça de aço galvanizado após exposição de 2 meses.

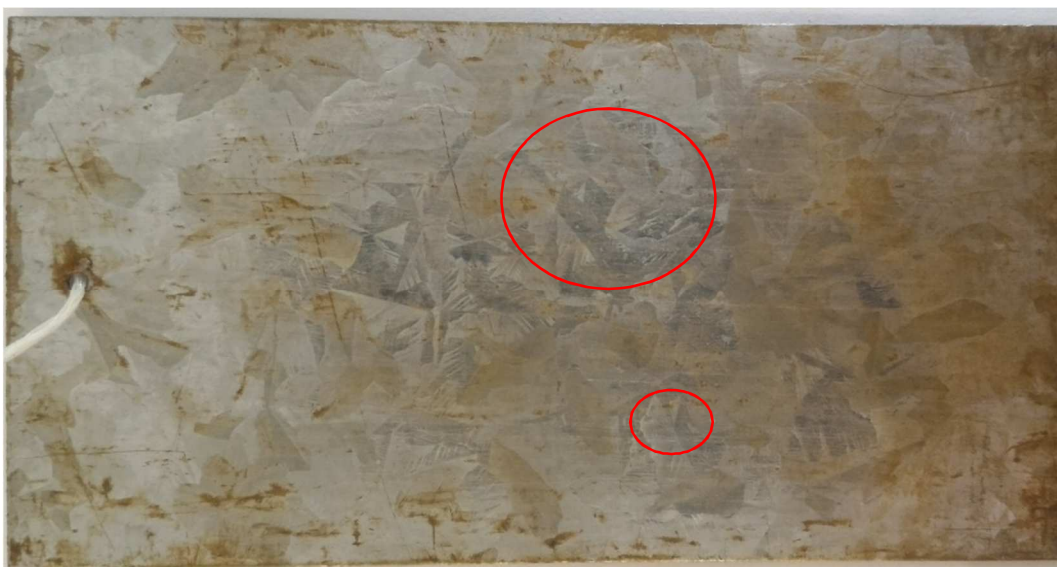


Figura 28 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (A_15) após exposição de 2 meses.



Figura 29 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (A_30) após exposição de 2 meses.



Figura 30 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (A_60) após exposição de 2 meses.



Figura 31 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (C_15) após exposição de 2 meses.



Figura 32 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (C_30) após exposição de 2 meses.



Figura 33 – Peça de aço galvanizado com revestimento de tanino (C_60) após exposição de 2 meses.

Conforme as figuras expostas, após dois meses de exposição, as peças apresentam uma evolução do processo de corrosivo, exceto para o caso da amostra C_60 que, mesmo depois de dois meses, não foram visualizados pontos de corrosão. O branco foi a amostra que apresentou maior área e severidade de corrosão branca, sendo esta mais acentuada no meio da peça.

Nas amostras A_15 e A_30 observa-se mais pontos de corrosão, contudo, estes ainda são menores em tamanho e quantidade comparada ao branco. Na peça A_60 os poucos pontos de corrosão branca não evoluíram de forma visível. A amostra C_15 também não teve um aumento significativo de corrosão branca entre o primeiro e o segundo mês. Já a peça C_30 apresentou novas áreas de corrosão, mesmo assim, sua área com corrosão é pequena. Como já citado, a amostra C_60 não apresentou pontos de corrosão branca.

6 CONCLUSÕES

É possível afirmar através dos ensaios executados que há um tempo e uma temperatura de imersão mais eficiente que as demais. Nos ensaios de EIE as amostras A_15, A_30 e C_15 foram as que apresentaram melhores resultados. A amostra C_15 foi a que proporcionou maior atuação após um tempo mais longo de envelhecimento do revestimento.

Segundo os ensaios de Polarização, as peças que sofrem um ataque menor do meio foram as peças A_15 e A_30 para todos os intervalos de envelhecimento do revestimento.

Na comparação entre as peças, com diferentes métodos de tratamento, pode-se observar que para o ensaio realizado após 7 dias do tratamento, as peças A_30, C_15 e C_60 apresentaram menores pontos de corrosão branca. Já para o ensaio com 30 dias de revestimento, foram as peças C_15, C_30 e C_60 que apresentaram maior resistência à corrosão.

De modo geral, conclui-se que o tratamento de tanino atua no combate à corrosão, mesmo sem a compreensão correta do melhor tempo e temperatura de imersão devido à falta de homogeneidade no revestimento. Contudo, foram os tempos de 15 e 30 minutos de imersão que apresentam melhores resultados de proteção em que as amostras reagiram por menos tempo com o ambiente (7 e 15 dias). Para tempos de envelhecimento maiores de revestimento (ensaios de 60 dias), a aplicação com imersão à 50 °C por 15 minutos apresentaram melhores resultados.

Assim, através dos ensaios realizados, bem como os resultados obtidos, conclui-se que o revestimento de tanino pode atuar no combate à corrosão em aços galvanizados de forma inovadora e ambientalmente correta.

7 TRABALHOS FUTUROS

- I. Estudar a utilização do tanino com outros componentes para formação de um filme homogêneo.
- II. Avaliar a resposta dos tratamentos com taninos em tempos maiores de envelhecimento.
- III. Estudar a aplicação do tanino junto ao processo de galvanização.
- IV. Uso de tanino como preparação de superfície para ancoragem de tinta.
- V. Estudar o uso de taninos Weibull em tintas para proteção contra corrosão.
- VI. Estudar a eficiência do tanino Weibull em diferentes valores de pH.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GENTIL, V. *Corrosão*. 6ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
2. CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. 7ª Edição. s.l. : LTC, 2008.
3. National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH. Cromo Hexavalente. Disponível em: www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom, acessado: Out 2016.
4. RAHIM, A. A. e KASSIM, J. *Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel*. 2008. pp. 223-231. Vol. 1.
5. PERES, R. S. *Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre/RS, 2010.
6. BARDAL, E. *Corrosion and Protection*. London: Springer, 2003.
7. GELLINGS, P. J. *Introduction to Corrosion Prevention and Control*. s.l. : Delft University Press, 1985.
8. TOMASHOV, N.D. e CHERNOVA, G.P. *Passivity and Protection of Metals Against Corrosion*, Plenum Press, New York, 1967.
9. ASM Metals Handbook: *Corrosion*. 9ª. 1987. Vol. 13.
10. ROBERGE, P. R. *Handbook of Corrosion Engineering*. s.l. : McGraw-Hill, 1999.
11. Revista Corrosão e Proteção. Ano 4 – N° 13, Jan /Fev 2007.
12. POUBAX, M., *Atlas d'Équilibres Electrochimiques*. Gauthier-Villars, Paris, 1963
13. SATRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDAINI, M. *Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
14. NUNES, L. de Paula e LOBO, A. Carlos O. *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*. 3ª edição. Brasil, 2007.
15. ICZ. Guia de Galvanização por Imersão a Quente, Catálogo ICZ, Fev 2010
16. OOIJ, W. J. V. e PUOMI, P. *Environmental and Solubility Issues Related to Novel Corrosion Control*. 2007.
17. ALMEIDA, M. *Galvanização por Imersão a Quente*. Disponível em: www.icz.org.br, acessado: Out 2016.
18. SOBRINHO, P. Silva. *Os Benefícios da Galvanização por Imersão a Quente*. Revista tubo & cia
19. GALVINFO Center, GalvInfoNote. *Protegendo chapas de aço galvanizadas de manchas de estocagem*. Rev 1.2 Jan-2011.

20. XHOFFER, C., DILLEN, H., DE COOMAN, B.C., HUBIN, A. *Quantitative phase analysis of galvanized coatings by coulometric stripping*. Journal Applied Electrochemistry, 29 (1999) 209-219.
21. PANOSSIAN, Z. *Pós-tratamento do revestimento de zinco: parte I*. Revista tratamento de superfície - nº 83, ano XVIII, ABTS - Associação brasileira de tratamentos de superfícies, São Paulo, 1997.
22. TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., DI SARLI. *Morphology and corrosion resistance of Cr(III)- based conversion treatments applied on electrogalvanized steel*. Journal Coating Technology and Research, 7 (2010) 493-502.
23. C. GABRIELLI, M. KEDDAM, F. MINOUFLET-LAURENT, K. OGLE, H. PERROT. *Investigation of zinc chromate- Part II. Electrochemical impedance techniques*. Electrochimica Acta, 2003, p. 1483-1490.
24. COSTA, J. S. *Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônia e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre/RS, 2014.
25. SCHMIDT, D. Margarezzi. *Obtenção e Avaliação de Revestimentos de Silano e Tanino para a Substituição da Cromatização em Aços Galvanizados*. Trabalho de Conclusão de Curso, Porto Alegre/RS, 2016.
26. BASTOS, L. Liguori. *Revestimento de Silano com Inibidor a base de Tanino para o Aço Galvanizado*. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, Porto Alegre/RS, 2013.
27. PERES, R. S.; CASSEL, E.; AZAMBUJA, D. S. *Black Wattle Tannin as Steel Corrosion Inhibitor*. ISRN Corrosion, v. 2012, p. 1-9, 2012.
28. MARCOLINO, J. Bernardes. *Avaliação do Potencial de utilização do Tanino Vegetal da Acácia Negra como Inibidor do Processo de Corrosão de Aço ao Carbono em presença de CO₂ a Alta Pressão*, Tese de Doutorado, PUC-RS, Porto Alegre/RS, 2015.
29. BASTOS, L. Liguori. *Utilização de Tanino como alternativa à Cromatização no Aço Galvanizado*. Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre/RS, 2016.
30. BOSSU, Carla. M., FERREIRA, Edilene C. e NOGUEIRA. Ana Rita A. *Determinação de Tanino Hidrolisável Empregando Análise por Injeção em Fluxo*. São Carlos, São Paulo.
31. HAGERMAN, Ann E. *The Tannin Handbook*. Disponível em: www.users.miamioh.edu/hagermae/, acessado: Set 2016.
32. MUZZARELLI R.A.A., CHITIN, Pergamon Press, Oxford, 1977. p. 326.
33. CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; CARVALHO, A. M. M. L.; VIDAURRE, G.B. *Properties of particleboards glued with adhesives of "angico-vermelho" tannin (anadenanthera peregrina) and urea-formaldehyde*.

34. TANAC. *Ficha Técnica*. Disponível em: www.tanac.com.br, acessado: Out 2016.
35. MARTINEZ, S.; Stern, I. *Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel / mimosa tannin / sulfuric acid system*. Applied Surface Science. 2002, Vol: 199, p. 83-89.
36. LINDEN, G. Tais, SCHRÖDER, N. Teresinha, RIEDER, E. Schmidt, *Tanino como agente inibidor do processo corrosivo*.
37. PARDINI, O. R., AMALVY, J. Y., Di SARLI, A. R., ROMAGNOLI, R., VETERE, V. F., *Formulation and testing of a waterborne primer containing chestnut tannin*. Journal of Coatings Technology, v. 73, p. 99, 2001.
40. ASTM. *Standard Practice for Testing Water Resistance of Coating in 100% Relative Humidity*. ASTM D2247-15. 2015.