



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

**ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO**

**UTILIZAÇÃO DE TANINO COMO PASSIVADOR DA FOSFATIZAÇÃO EM  
AÇO GALVANIZADO**

Pietro Sinigaglia Lunelli

00192013

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Julho de 2017

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Doutor Álvaro Meneguzzi, meu orientador para o trabalho de conclusão de curso, pela confiança e ensinamentos passados durante este trabalho, e principalmente ao longo da graduação.

Ao pessoal do LACOR (Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais), por todo auxílio durante este trabalho. Aos alunos do LACOR Henrique, Maria e Vitor por seu tempo e ensinamentos que auxiliaram neste trabalho. Um agradecimento especial à Técnica Ivone pelo auxílio na obtenção das soluções utilizadas neste trabalho e à Técnica Regina pela ajuda nos ensaios.

Aos meus amigos e amigas, os quais foram compartilhado ótimas histórias e risadas.

Aos amigos e histórias feitos durante o intercâmbio, os quais nunca esquecerei.

À minha namorada Thaís, por seu amor, incentivo, apoio e conselhos. Também pela paciência de ter que ser minha companhia de segurança ao passar finais de semanas comigo no LACOR para que este trabalho pudesse ser realizado.

À minha mãe Irmaci, por tudo que me ensinou como mãe e professora, pelo incentivo, por apoiar minhas escolhas certas e criticar minhas escolhas erradas, pelo carinho e compreensão nas horas difíceis que passamos.

Ao meu pai Roberto, pelas excelentes “batalhas” de baralho e outras competições menores que tivemos, pelos ensinamentos, por ter tido confiança e orgulho de mim e sempre ter demonstrado isto. Serei sempre grato.

## RESUMO

O uso de passivação com cromatizantes nos pré- tratamentos de fosfatização para pintura é frequente e apresentam excelente proteção contra corrosão, porém os íons  $Cr^{6+}$  são altamente tóxicos e cancerígenos. Devido a isto alternativas a este processo vem sendo estudadas atualmente.

Os taninos estão sendo estudados à tempos devido as propriedades anticorrosivas e estudos mais recentes apontam resultados promissores na sua utilização na passivação do aço galvanizado, podendo ser uma alternativa sustentável à cromatização.

Neste trabalho foi avaliado a utilização de tanino como passivador da fosfatização em aço galvanizado, bem como suas implicações na aderência de tintas ao substrato. O tanino utilizado foi da marca Weibull, com os seguintes parâmetros para a passivação: tempo de imersão de 15 minutos, pH 4,5 e concentração de 2 g/L. Os ensaios realizados foram espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, nevoa salina, ensaio de flexão com mandril cônico e ensaio de aderência *pull-off*. Os resultados foram comparados ao aço galvanizado fosfatizado sem passivação, com passivação de cromatizante tri e hexavalente e também foi realizado um banho de fosfatização com adição de tanino na solução fosfatizante.

Os resultados mostraram que a passivação com tanino da camada de fosfato ocorreu, porém não foi muito significativa em termos de proteção contra corrosão, também houve uma leve perda na aderência da tinta ao substrato com esta passivação.

A fosfatização com adição de tanino no banho apresentou resultados muito semelhantes ao caso onde houve apenas fosfatização.

Palavras-chaves: Fosfatização, Tanino, Proteção para galvanização

# Sumário

Lista de Figuras.....	5
Lista de Tabelas .....	6
1. INTRODUÇÃO .....	7
2. OBJETIVOS .....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1. Corrosão .....	10
3.2.1. Métodos de proteção contra corrosão .....	10
3.2.1.1. Proteção Catódica .....	10
3.2.1.2. Proteção Anódica .....	12
3.2.1.3. Proteção por Barreira.....	12
3.3. Galvanização.....	13
3.3.1. Passivação do aço galvanizado.....	14
3.4. Fosfatização.....	15
3.5. Cromatização.....	16
3.6. Taninos .....	17
3.6.1. Taninos Hidrolisáveis.....	17
3.6.2. Taninos Condensados.....	18
3.6.3. Taninos para proteção contra a corrosão .....	19
3.6.4. Tanino como selante de chapas fosfatizadas.....	20
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.1. Preparação da Superfície .....	21
4.2. Preparação da Solução de Tanino .....	22
4.3. Preparação da Solução de Fosfato de Zinco com Tanino.....	22
4.4. Aplicação dos Revestimentos.....	22
4.4.1. Aplicação do Cromatizante Trivalente .....	22
4.4.2. Aplicação do Cromatizante Hexavalente .....	23
4.4.3. Aplicação do Tanino .....	23
4.4.4. Fosfatização com adição de tanino .....	23
4.4.5. Pintura .....	23
4.5. Nomenclatura adotada .....	23
4.6. Ensaio Eletroquímico.....	24
4.6.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	24
4.6.2. Polarização Potenciodinâmica .....	24
4.7. Ensaio de Corrosão acelerada .....	24

4.7.1.	Névoa Salina .....	25
4.8.	Ensaio de Flexão com Mandril Cônico .....	25
4.9.	Ensaio de aderência <i>pull-off</i> .....	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	26
5.2.	Polarização Potenciodinâmica .....	30
5.2.1.	Avaliação visual da porosidade .....	32
5.3.	Névoa Salina .....	32
5.4.	Flexão com Mandril Cônico .....	34
5.5.	<i>Pull-Off</i> .....	35
6.	CONCLUSÕES.....	39
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	40
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41

## Lista de Figuras

Figura 1 – Mecanismo de funcionamento da proteção catódica galvânica.	11
Figura 2 – Mecanismo de funcionamento da Proteção Catódica por Corrente Impressa.	12
Figura 3 – Mecanismo de proteção por barreira.	12
Figura 4 – Camadas da liga Fe – Zn formadas na galvanização.	13
Figura 5 – Representação das camadas protetoras do aço galvanizado	14
Figura 6 – Solução de cromatizante passivando o substrato e “tamando” os poros.	17
Figura 7 – Molécula de tanino hidrolisável	18
Figura 8 – Estrutura de uma molécula flavonóide.	18
Figura 9 – Molécula de tanino de Acácia Negra	19
Figura 10 – Diagramas de nyquist na faixa de frequência de $10^5$ a $10^{-2}$ Hz, para as amostras fosfatizadas com diferentes tipos de selagem, após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.	26
Figura 11 - Diagramas de nyquist na faixa de frequência de $10^5$ a $10^{-2}$ Hz, para as amostras fosfatizadas e passivadas com cromatizante hexavalente, após 1h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.	27
Figura 12 - Diagramas de nyquist na faixa de frequência de $10^5$ a $10^{-2}$ Hz, para as amostras fosfatizadas com diferentes tipos de passivação, após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.	28
Figura 13 - Diagramas de nyquist na faixa de frequência de $10^5$ a $10^{-2}$ Hz, para as amostras fosfatizadas e passivadas com cromo hexavalente, com tempos de imersão de 1, 24 e 48 h em solução de NaCl 0,1 M.	29
Figura 14 - Diagramas de nyquist na faixa de frequência de $10^5$ a $10^{-2}$ Hz, para as amostras fosfatizadas com diferentes tipos de selagem, após 48 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.	30
Figura 15 – Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras fosfatizadas com diferentes tipos de selagem, com intervalo de varredura de -0,9 a -0,1 V, após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.	31
Figura 16 – Amostras após mergulho em solução de $\text{CuSO}_4$ .	32
Figura 17 – Folha de acompanhamento do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina, preenchida pela equipe técnica do LACOR.	33
Figura 18 – Amostras 816 h de ensaio de névoa salina. Da esquerda para a direita, amostras A2, B2, C2 e D2.	33
Figura 19 - Amostras 144 h de ensaio de névoa salina. Da esquerda para a direita, amostras A8, B8, C8 e D8.	34
Figura 20 – Corpo de prova utilizado no teste de flexão com mandril cônico.	35
Figura 21 - Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras fosfatizadas e sem passivação.	36
Figura 22 – Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras fosfatizadas e passivadas com cromatizante trivalente.	37
Figura 23 - Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras fosfatizadas e seladas com tanino.	37
Figura 24 - Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras fosfatizadas em banho fosfatizante com adição de tanino.	38
Figura 25 - Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras fosfatizadas e passivadas com cromatizante hexavalente.	38

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Nomenclatura dos corpos de prova utilizados. _____	24
Tabela 2 – Valor de potencial de corrosão e Log da corrente de corrosão no ponto onde as retas de Tafel se interceptam, para as amostras A3, B5, C6, D5 e I4. _____	31
Tabela 3 – Representação dos critérios adotados para a avaliação do aspectos das amostras ensaiadas em névoa salina. _____	33
Tabela 4 – Resultado dos ensaios em névoa salina para as amostras fosfatizadas com diferentes tipos de selagem. _____	34
Tabela 5 – Tensão máxima aplicada até o rompimento da tinta, pelo ensaio de pull-off, segundo a norma D4591-09, para amostras fosfatizadas e com diferentes tratamentos de passivação. _____	36

# 1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos tem ampla aplicação nos mais diversos setores, desde a construção civil até a indústria petrolífera. Estes materiais são amplamente utilizados devido as suas excelentes propriedades, como a elevada resistência mecânica e alta tenacidade, e em muitos casos ao seu preço atrativo. Porém um problema presente em muitas ligas metálicas, principalmente aços, é a sua deterioração, a qual é causada principalmente pelo processo de corrosão, podendo acarretar danos e paradas indesejadas nas empresas. Para evitar isso, uma proteção eficiente contra a corrosão dos metais é desejada. (1) (2)

Um método eficiente contra corrosão é a aplicação de uma camada protetora sobre o metal. Um exemplo deste tipo de proteção é o aço galvanizado, onde é aplicado uma camada de zinco sobre o aço carbono, o qual fornece proteção ao aço, e este mecanismo é conhecido como proteção catódica. Porém o zinco também é um metal, que também sofre o processo de corrosão, por isto o aço galvanizado, muitas vezes, passa por tratamentos de cromatização ou pintura, para que ele obtenha uma melhor resistência à corrosão. (2) (3)

Ao realizar a pintura do aço, com intuito de protegê-lo contra corrosão, são realizados pré-tratamentos para melhorar a adesão das tintas. Um dos tratamentos mais utilizados com este intuito é a fosfatização, que devido a sua morfologia, aumenta a ancoragem da tinta. Ela também é utilizada em outras aplicações, como para lubrificação em processo de deformação a frio, devido a sua capacidade de reter lubrificantes. Por esta camada ser porosa, comumente é realizado uma cromatização para a selagem dos poros, onde parte do cromo reage com o metal, passivando-o e outra parte reage com os fosfatos, os quais irão preencher a porosidade existente. O cromatizante mais utilizado é o hexavalente, o qual possui ions  $Cr^{6+}$ , os quais apresentam toxicidade, é cancerígeno e seu resíduo é de difícil tratamento. Por estas razões, estudos vêm sendo realizados para encontrar substitutos a este tratamento. (2) (4) (5)

Um composto que vem sendo estudado como possível substituto à cromatização é o tanino, que é um composto de origem vegetal, abundante, ambientalmente aceitável e de baixo custo. Os estudos mostram que ele tem propriedade antioxidantes no aço e pode ser utilizado como primer anticorrosivo ou inibidor de corrosão. (5) (6)

Este trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade de utilização do tanino de acácia negra como passivador da fosfatização em aço galvanizado em substituição

à cromatização, avaliando também se a passivação com tanino altera as propriedades de ancoragem da tinta da camada de fosfato.

## 2. OBJETIVOS

### **Objetivos Gerais:**

- Avaliar a eficiência da utilização de tanino como passivador da fosfatização em aço galvanizado, como alternativa à cromatização.

### **Objetivos específicos:**

- Avaliar se o tanino promove a passivação dos poros presentes na fosfatização.
- Verificar se o tanino pode ser um potencial substituto ao cromo hexavalente na passivação do fosfatizado.
- Avaliar se ocorre a passivação do fosfatizado ao realizar um banho com adição de tanino na solução fosfatizante.
- Analisar se há alteração na ancoragem da tinta devido aos diferentes processos de selagem.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, na maioria das vezes metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associado ou não a esforços mecânicos. Ela é uma reação de interface irreversível em que ocorrem reações de oxidação e de redução entre o metal e um agente oxidante. A corrosão pode ser considerada o inverso do processo siderúrgico, por transformar o metal em seu óxido correspondente, que muitas vezes é semelhante ao minério de onde foi extraído. (1) (2)

Por ser um processo espontâneo, está a todo o momento transformando os metais e comprometendo a durabilidade e desempenho dos mesmos, assim gerando perdas econômicas nas mais diversas áreas, sendo elas diretamente (troca de itens) ou indiretamente (perda de eficiência). (1) (3)

#### 3.2.1. Métodos de proteção contra corrosão

Os principais métodos utilizados para evitar as reações de oxidação-redução responsáveis pela corrosão são:

- Modificação do metal, para outro em que a velocidade de corrosão seja quase nula, ou que a mesma não ocorra.
- Alteração do meio, para um meio inerte ou que tenha alguma modificação com o intuito de diminuir a velocidade de corrosão.
- Adição de barreira, a fim de bloquear a interação entre o meio e o metal.
- Fornecimento de energia ao sistema, com o intuito de impedir a reação eletroquímica ou direcioná-la à um ânodo introduzido.

Muitas vezes não é possível modificar o material ou o meio e também o fornecimento de energia ao sistema pode ser dificultado pelo meio ou sua localização, logo, a solução mais viável para a proteção contra corrosão se torna a aplicação de barreira. A proteção contra a corrosão pode ser dividida em 3 grupos: proteção anódica, proteção catódica e proteção por barreira. (2) (4)

##### 3.2.1.1. Proteção Catódica

A proteção catódica está sendo cada vez mais utilizada no mundo, assim como no Brasil, em instalações metálicas de difícil acesso ao monitoramento, como estruturas enterradas, submersas ou em contato com meio agressivo. Com a utilização deste tipo de proteção é possível manter as instalações livres de corrosão, mesmo sem nenhum tipo de revestimento ou até mesmo estando em contato com meio corrosivo. (4) (5)

O mecanismo de funcionamento da proteção catódica visa eliminar as regiões catódicas e anódicas, fazendo com que toda a estrutura a ser protegida obtenha um comportamento catódico, assim eliminando o fluxo de corrente elétrica ânodo/cátodo logo não havendo o processo corrosivo. (4) (5)

A proteção catódica pode ser aplicada por diferentes métodos, são eles:

- **Proteção Catódica Galvânica**, onde um metal é usado como ânodo de sacrifício. Esse deve ter potencial galvânico mais negativo, para que a reação de oxidação do metal ocorra preferencialmente no metal de sacrifício (Fig. 1). (4) (5)

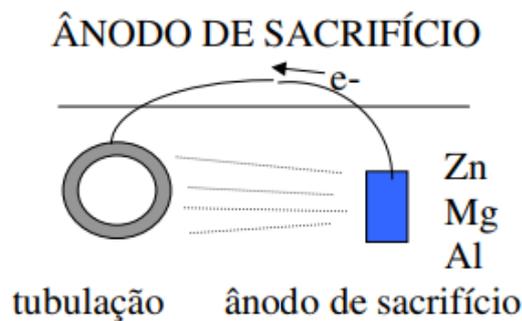


Figura 1 – Mecanismo de funcionamento da proteção catódica galvânica.

- **Proteção Catódica por Corrente Impressa**, onde o fluxo de corrente tem origem na força eletromotriz de uma fonte geradora de corrente elétrica contínua. Para a dispersão da corrente elétrica no meio são utilizados ânodos inertes, para que haja o mínimo de perda de massa possível (Fig. 2). (4) (5)

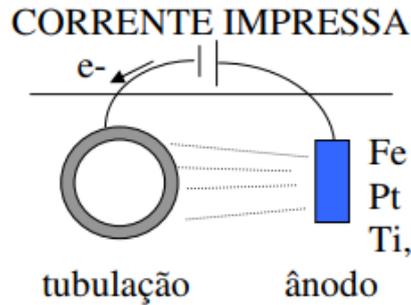


Figura 2 – Mecanismo de funcionamento da Proteção Catódica por Corrente Impressa.

### 3.2.1.2. Proteção Anódica

A proteção anódica consiste na formação de uma película protetora na superfície do metal, a qual é formada ao aplicar uma corrente elétrica, tornando a peça a ser protegida o ânodo. A corrente aplicada leva a peça para o potencial de passivação, a fim de formar a camada passiva que irá proteger o material. (4)

Para realizar este tipo de proteção é necessário que o material apresente transição ativo/passivo no meio onde será utilizado. Após a formação da camada é necessário manter uma pequena corrente para manter o metal no estado passivo, assim tendo um pequeno gasto energético para manutenção da proteção. (4)

### 3.2.1.3. Proteção por Barreira

A proteção por barreira tem por objetivo eliminar o contato da peça com o eletrólito, assim evitando a ligação entre o eletrólito, o ânodo e o cátodo (Fig. 3). Para ser bem sucedida esta barreira não deve ter falhas e deve evitar a passagem do eletrólito, eliminando o contato eletrodo – eletrólito que é necessário para que haja a corrosão. (5) (6) (7)

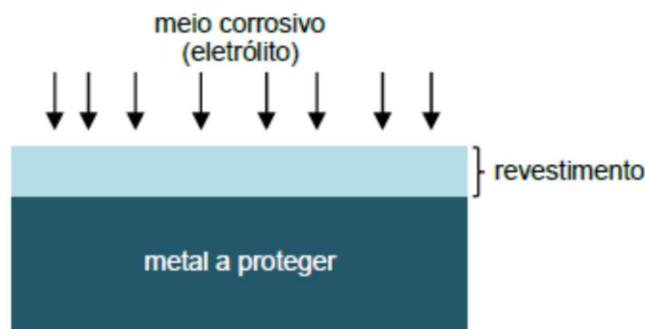


Figura 3 – Mecanismo de proteção por barreira.

Podem ser utilizados revestimento metálicos, cerâmicos e orgânicos. Tendo como exemplo a galvanização, a fosfatização e as tintas, respectivamente.

### 3.3. Galvanização

Um dos principais métodos de proteção contra a corrosão utilizado nas indústrias é o processo de galvanização ou zincagem por imersão à quente. É usado principalmente na indústria automobilística, devido a simplicidade de sua aplicação em relação aos outros métodos. (5)

A galvanização consiste na aplicação de uma camada de zinco sobre um substrato metálico, geralmente de aço carbono, ao imergir a peça no banho de zinco fundido. Devido à temperatura do banho, forma-se uma liga de ferro-zinco na superfície do aço e outra camada de zinco puro. O revestimento formado é constituído por várias fases intermetálicas. A fase mais próxima ao aço é a fase **gama**, a qual contém entre 21 a 28% de Fe, após seguem as camadas **delta** e **zeta**, contendo, respectivamente, 7 a 12% e 6% de Fe, a camada mais próxima à superfície é denominada camada, **eta**, e é constituída de zinco puro (Fig 4.). (5) (4)

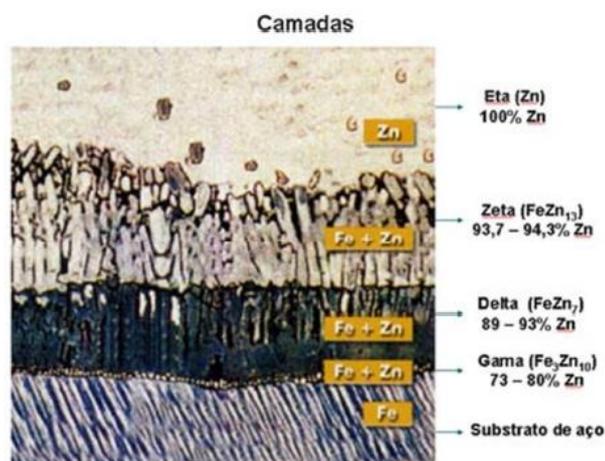


Figura 4 – Camadas da liga Fe – Zn formadas na galvanização.

Em relação a simplicidade de aplicação desta proteção, ela apresenta ótimos resultados no combate à corrosão, devido aos mecanismos de proteção que ela fornece, sendo eles proteção por barreira e proteção catódica. O primeiro devido à sua ligação metálica, onde ocorre a penetração do zinco por difusão intermetálica para a formação das ligas de Fe-Zn, resultando em uma excelente aderência do revestimento. A proteção catódica é devido ao Zn ser mais eletronegativo, menos nobre, que o aço, assim a corrosão irá ocorrer preferencialmente no revestimento e não no substrato. (4) (8)

Para melhorar a proteção contra a corrosão desta camada protetora, é necessário esperar um tempo para que forme uma camada passiva protetora no zinco, chamada de patina, que é formada quando o zinco entra em contato com o  $\text{CO}_2$ . Para que não ocorra a formação de produtos de corrosão não passivantes, geralmente é realizado uma proteção por cromatização, com intuito de proteger o zinco. Assim a peça pode ser armazenada, transportada entre outras operações, sem problema de aparecer corrosão acelerada do zinco. (9) (10)

### 3.3.1. Passivação do aço galvanizado

O efeito protetivo do zinco se deve, também, à formação da patina protetora, a qual diminui em até 10 vezes a taxa de corrosão. Para a formação desta patina, o zinco, inicialmente com a presença de ar, forma uma camada fina de óxido. Com o tempo esse óxido entra em contato com a umidade do ar, resultando na formação de uma camada de hidróxido de zinco, o qual, ao entrar em contato com o  $\text{CO}_2$  presente no ar, forma o carbonato de zinco, que é um filme estável, compacto, fino, aderente e insolúvel (Fig. 5), o qual é responsável pela proteção do zinco. Esse filme protege o zinco do meio agressivo, o qual é chamado de passivação, e reduz a taxa de corrosão no aço galvanizado. Seguem as reações para a formação do filme: (11)

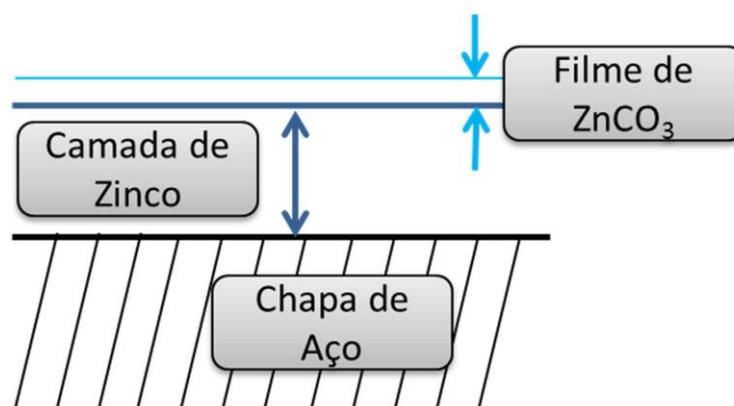
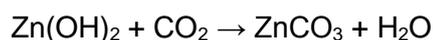
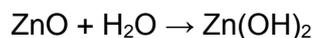


Figura 5 – Representação das camadas protetoras do aço galvanizado

Porém, o  $\text{SO}_2$ , presente em ambientes industriais é um contaminante para a formação da camada protetora, pois resulta na formação do sulfato de zinco e não no carbonato, o qual é nocivo ao material. Por isso é comum o uso de soluções para

proteger o zinco até a formação desta patina, sendo muitas vezes utilizadas soluções cromatizantes para realizar a passivação. (8) (11)

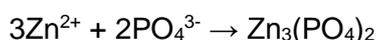
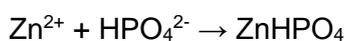
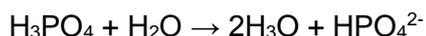
### 3.4. Fosfatização

A fosfatização é utilizada na indústria como base para a pintura e também para lubrificação em processos de deformação a frio do aço. Este revestimento é utilizado nestas aplicações devido à sua morfologia, por apresentar porosidade e superfície irregular, assim possibilitando a ancoragem mecânica da tinta e também a capacidade de reter lubrificantes. Apesar de ser geralmente utilizada em aço-carbono, pode ser também utilizada sobre aço galvanizado, alumínio, cobre, magnésio e suas ligas. (4) (11) (12)

Os revestimentos de conversão fosfato são compostos de fosfatos terciários de metais (Me) insolúveis,  $\text{Me}_3(\text{PO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , que são formados quando o metal é exposto a um banho fosfatizante. As camadas de fosfato são distinguidas em fosfatos cristalino e amorfos. (11)

As camadas amorfas são geralmente utilizadas para a proteção à corrosão temporária, já as camadas cristalinas são usadas como pré-tratamento de pintura e para lubrificação. Os fosfatos cristalinos são classificados segundo o tipo do cátion presente no banho e os mais utilizados são  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . (12)

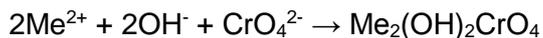
Ao imergir a peça de aço galvanizada para receber este revestimento numa solução diluída de ácido fosfórico, ocorre o ataque do zinco, assim iniciando a formação da camada de fosfatos. O ataque ocorre, inicialmente, nos contornos de grão, devido à natureza corrosiva do ácido em questão. Conforme ocorre o desprendimento de  $\text{H}_2$  na superfície do metal, o pH da interface entre o metal e a solução aumenta, assim dando início à segunda etapa do processo, que é a formação do fosfato diácido do metal. Esse fosfato diácido se transforma em fosfato monoácido e por fim fosfato neutro, o qual é insolúvel e precipita na superfície do metal, formando o revestimento desejado. Seguem as reações químicas envolvidas: (12) (13)



### 3.5. Cromatização

A cromatização é um processo de conversão onde é utilizado soluções contendo sais de cromo VI ou ácido crômico. O revestimento é aplicado imergindo a peça de aço galvanizado na solução de cromato em meio ácido, ocorrendo a formação de hidróxidos de Cr III e o produto com Cr VI adsorvidos na superfície, levando a formação do filme. (14)

No processo de cromatização do aço galvanizado ocorre a estabilização da camada de zinco rapidamente, através de reações químicas que fazem a passivação da superfície metálica, formando assim uma camada protetora insolúvel de cromato de zinco. Abaixo estão as reações químicas da formação do cromato: (11) (14) (15)



Esse revestimento atua durante um certo tempo até que todos os íons de Cr VI, presentes no revestimento, sejam consumidos, assim havendo tempo para que ocorra a formação da patina protetora do zinco. Porém, o cromo hexavalente é altamente nocivo ao meio ambiente e tóxico, também é um composto cancerígeno. Devido a estes efeitos negativos, vem se buscando alternativas com menor impacto ambiental, entre elas o tanino. (14) (15)

A cromatização também é utilizada em superfícies fosfatizadas, com o intuito de fazer uma selagem dos poros presentes na camada. Nesse caso, parte do cromato reage com o aço, realizando sua passivação, e a outra parte reage com os fosfatos, formando fosfatos de cromo, os quais irão preencher a porosidade existente (Fig. 6). (11) (14)



Figura 6 – Solução de cromatizante passivando o substrato e “tampando” os poros.

O  $\text{Cr}^{6+}$  presente nos filmes protetores possibilita que trincas e defeitos das camadas de revestimento sejam reparados através da passivação da superfície exposta, este processo é chamado de *self-healing*. Este é um dos motivos porque a cromatização ainda é muito utilizada nas indústrias. (16)

### 3.6. Taninos

Taninos são moléculas de polifenóis naturais de origem vegetal, onde tem seu uso mais antigo ligado à sua capacidade de curtir peles de animais, transformando-as em couro, que posteriormente é utilizado na fabricação de bens de consumo, como sapatos, bolsas, cintos, carteiras, etc. (16) (17)

Os taninos são encontrados em cascas, madeira, raízes e sementes de plantas como pinheiro e acácia. Eles são biodegradáveis, não tóxicos e apresentam alto poder oxidante, são solúveis em substâncias polares e insolúveis em solventes apolares. Por serem abundantes na natureza, eles vem sendo estudados para novas aplicações, sendo uma delas o combate ao processo corrosivo dos metais ferrosos. (17) (18)

Os taninos se dividem em duas subclasses: taninos hidrolisáveis e taninos condensados.

#### 3.6.1. Taninos Hidrolisáveis

Esta subclasse de taninos são facilmente hidrolisáveis por enzimas ou ácidos, liberando ácido carboxílico e açúcar. São formados, na sua maior parte por ácido gálico e seus derivados, geralmente apresentam um carboidrato (poliol), comumente a D-glicose, no centro da estrutura, enquanto os grupos hidroxila dos carboidratos estão parcialmente ou totalmente esterificados com grupos fenólicos. (16)

Na figura 6 é possível observar uma estrutura típica de um tanino hidrolisável.

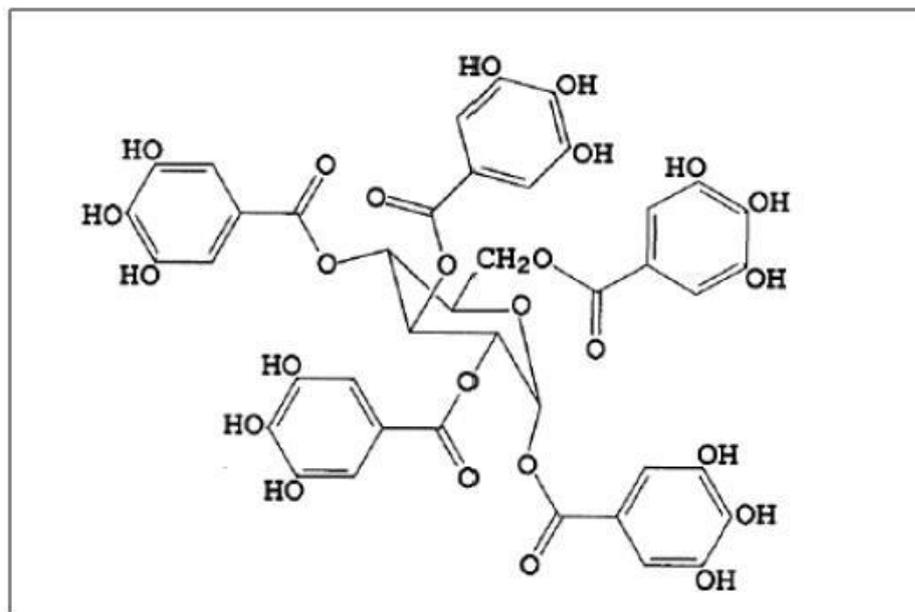


Figura 7 – Molécula de tanino hidrolisável

### 3.6.2. Taninos Condensados

Os taninos condensados são constituídos por unidades flavonóides, essas são compostas por moléculas tricíclicas e hidroxiladas de 15 carbonos (Fig. 8). Geralmente os taninos possuem alto peso molecular, variando entre 500 e 2000. (19)

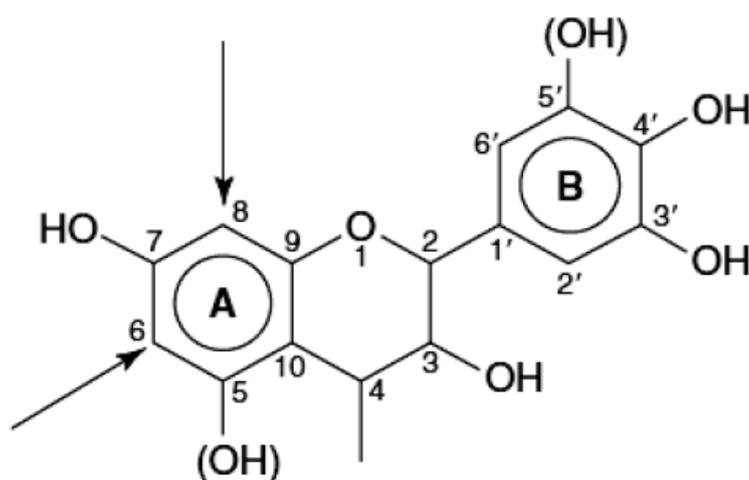


Figura 8 – Estrutura de uma molécula flavonóide.

As estruturas monoflavonóides têm a capacidade de sofrerem reações de polimerização, a qual ocorre pelo fato de não haver uma carbonila na posição 4, o que poderia eliminar a capacidade de autocondensação dos flavonóides, pois iriam reduzir o caráter nucleofílico no anéis A. (19) (16)

A ligação de condensação entre os flavonóides ocorre nos carbonos C6 e C8 do anel A, pois são centros nucleofílicos mais fortes, que ocorre nas ligações C4-C6 e C4-C8. Esta classe de tanino é mais estável que os taninos hidrolisáveis. (16)

### 3.6.3. Taninos para proteção contra a corrosão

Os taninos vêm sendo estudados como uma alternativa para a passivação do aço galvanizado, devido à sua abundância, baixo custo e por serem ecologicamente aceitáveis. Para este caso os melhores resultados são obtidos com a utilização de taninos condensados. (16) (17)

O tanino de mimosa, que é extraído da Acácia Negra, é um tanino condensado, composto por 4 unidades flavonóides (Fig 9.). Esse tipo de tanino é utilizado na indústria de couros, entretanto é considerado uma possibilidade promissora de inibidor de corrosão. (16) (17)

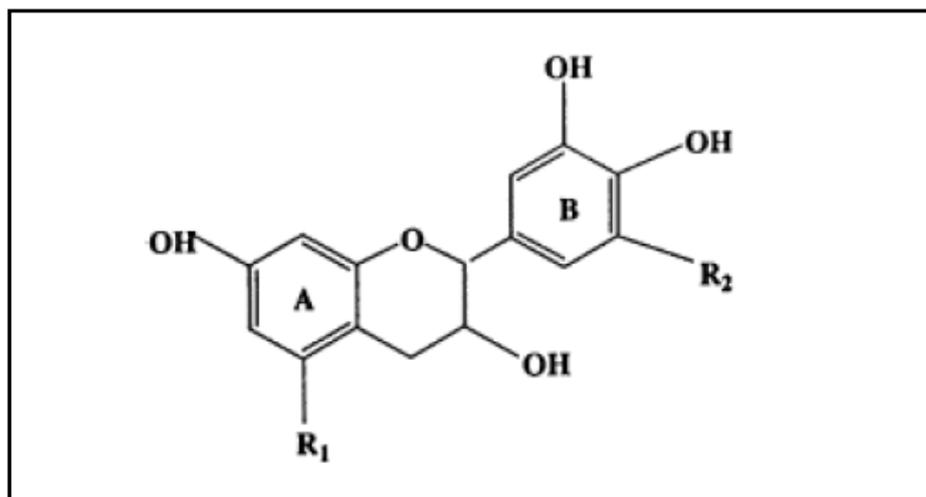


Figura 9 – Molécula de tanino de Acácia Negra

A atuação do tanino ocorre transformando o produto de corrosão do ferro em produto inerte, estável e aderente à superfície. Quando os íons  $Fe^{3+}$  reagem com a cadeia de polifenóis presentes no tanino, e o complexo, chamado ferro-tanato é formado, forma-se uma barreira entre o substrato e o eletrólito. (16) (17)

#### **3.6.4. Tanino como selante de chapas fosfatizadas**

Taninos já vêm sendo usados como inibidores de corrosão durante o processo de fosfatização do aço. Alguns estudos utilizam formulações patenteadas de solução de fosfatizante com tanino. A adição de tanino para a fosfatização também é utilizada em diferentes substratos, como para ligas de magnésio. (21)

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Fluxograma

Na figura 10 podemos ver o fluxograma representando as etapas de preparação das amostras.

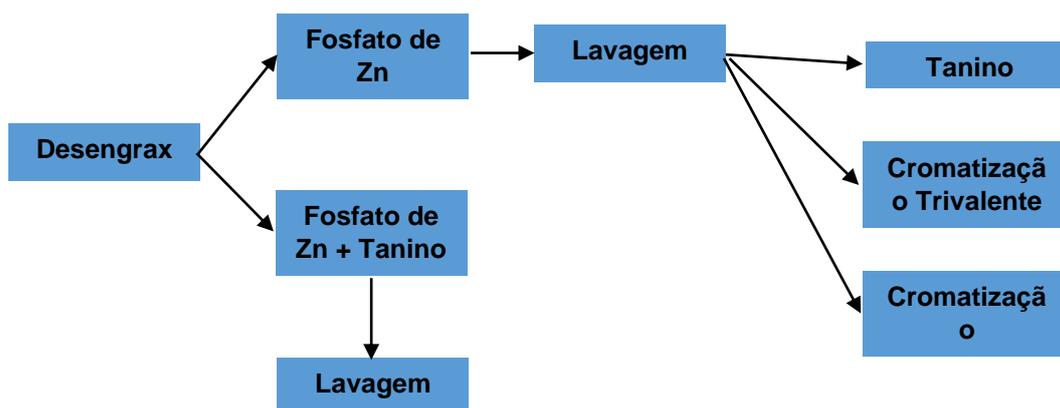


Figura 10 – Fluxograma das etapas de aplicação de revestimento e passivação.

### 4.2. Preparação da Superfície

Para o presente trabalho foram utilizados chapas de aço carbono galvanizado a fogo, fornecidas pela empresa CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), obtidas por imersão à quente com massa média de zinco de 275 g/m<sup>2</sup> (análise foi feita segunda a NBR7008-1:2012). As dimensões dos corpos de prova utilizados foram de formato retangular, com dimensões de 100x50x1mm.

As peças não eram cromatizadas, sem a presença de óxidos e recobertas com óleo protetor com intuito de evitar a reação de corrosão. Para a sua utilização as peças foram desengraxadas com o intuito de retirar o óleo protetor.

Para o desengraxe foi utilizado um desengraxante alcalino para aço galvanizado, fornecido pela Klintex® Insumos Industriais Ltda. O desengraxante utilizado foi o Saloclean 667N e a concentração utilizada foi de 70g/L.

O processo iniciou-se com uma lavagem das peças com detergente e esponja e após os corpos de prova foram imersos na solução de desengraxe por 5 min a uma temperatura de 60°C sob agitação. A remoção do desengraxante foi realizada com água corrente e após foi feito o teste de quebra d'água com água deionizada e por fim elas foram secas com jatos de ar quente.

### **4.3. Preparação da Solução de Tanino**

A solução de tanino foi preparada dissolvendo o tanino Weibull em água deionizada e destilada para obter a concentração de 2 g/L. Após, o pH foi ajustado em 4,5 com a utilização de HNO<sub>3</sub> com concentração de 5%. (6) (17)

### **4.4. Preparação da Solução de Fosfato de Zinco com Tanino**

A solução de fosfato de zinco com tanino foi preparada utilizando uma solução de fosfato de zinco a uma concentração de 5%. Foi adicionado 2 g de tanino Weibull em 1 L de solução, a fim de manter a concentração de tanino utilizada em estudos anteriores. O pH não foi alterado para manter a acidez livre necessária para a formação da camada de fosfato. (17) (21)

### **4.5. Aplicação dos Revestimentos**

Na maior parte dos corpos de prova, após o desengraxe, inicialmente foi aplicado o revestimento de fosfato de zinco e posteriormente as peças foram submetidas a diferentes processos para a passivação dos poros. São eles cromatização trivalente, cromatização hexavalente e tanino. Para os processos de imersão em temperatura ambiente foi utilizado um elevador de discos MA 765 Marconi, com velocidade de retirada de 42 cm/min, sendo esta a velocidade máxima do equipamento, a fim de evitar os efeitos de arraste.

#### **4.5.1. Aplicação do Fosfato de Zinco**

A aplicação da fosfatização ocorreu por imersão em solução de fosfato de zinco com concentração de 5%, a uma temperatura de 85 a 90 °C, por 30 s, após as peças foram lavadas com água e água deionizada. Algumas amostras foram segregadas para utilização nos ensaios, o restante das amostras seguiram para os processos de passivação.

#### **4.5.2. Aplicação do Cromatizante Trivalente**

Para a aplicação do cromatizante trivalente, as peças foram imersas em solução de cromato trivalente Blue 10, fornecida pelo LACOR, à temperatura ambiente, durante 30 s e posterior secagem com jato de ar quente.

### **4.5.3. Aplicação do Cromatizante Hexavalente**

Na aplicação da passivação por cromo hexavalente, as amostras foram imersas na solução de cromatizante amarelo para zinco, fornecida pelo LACOR, por 30 s à temperatura ambiente. Após as amostras foram secas com jato de ar quente.

### **4.5.4. Aplicação do Tanino**

Para a aplicação da camada de tanino, os corpos de prova foram imersas na solução previamente preparada de tanino Weibull 2 g/L por 15 min a temperatura ambiente e posterior secagem com jato de ar quente.

### **4.5.5. Fosfatização com adição de tanino**

O processo de aplicação da camada de fosfato de zinco juntamente com tanino foi similar ao de fosfatização. O corpo de prova foi imerso na solução de fosfato de zinco de concentração 5% e adição de 2 g em 1 L, durante 45 s com temperatura de 65°C. Inicialmente foi testado com temperatura de 85 – 90°C, por ser a mesma temperatura de aplicação do processo de fosfatização, porém houve uma precipitação, possivelmente de polifenóis, na solução e a temperatura foi alterada.

### **4.5.6. Pintura**

Após a realização de todos os processos de revestimento, algumas amostras foram pintadas por imersão com um verniz poliuretânico (Fig. 10), com intuito de analisar se há alteração na aderência da tinta. Após, as peças foram penduras num varal, evitando o contato entre elas, por um período de 48 h para que ocorra a secagem e cura da tinta.

## **4.6. Nomenclatura adotada**

Abaixo segue a nomenclatura adotada dos corpos de prova que foram utilizados (Tabela 1).

Tabela 1 – Nomenclatura dos corpos de prova utilizados.

$x = \text{número da amostra}$

Nomenclatura	Revestimento
$F_x$	Fosfatizado
$FCr3_x$	Fosfatizado + $Cr^{3+}$
$FTan_x$	Fosfatizado + Tanino
$F/T_x$	Fosfatizado/Tanino
$FCr6_x$	Fosfatizado + $Cr^{6+}$

## 4.7. Ensaios Eletroquímicos

Os corpos de prova foram submetidos a ensaios eletroquímicos, os quais foram realizados no equipamento AUTOLAB PGSTAT 302, usando uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de platina. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 0,1 M e a área exposta do eletrodo foi de 0,63 cm<sup>2</sup>.

Os ensaios realizados foram de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciodinâmica e potencial de circuito aberto (OCP). O OCP foi medido durante 30 minutos com intervalo de medição de 1 segundo para avaliação do tempo de estabilização do sistema.

### 4.7.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas a temperatura ambiente. A amplitude da voltagem senoidal foi de 10 mV e a faixa de frequência utilizada de 10<sup>5</sup> a 10<sup>-2</sup> Hz, o período de avaliação foi de 48 h.

### 4.7.2. Polarização Potenciodinâmica

Após a estabilização do potencial, com tempo de 30 min, foi realizado o ensaio de polarização, utilizando um intervalo de frequência de -0,2 V a 0,6 V em relação a referência, a velocidade empregada foi de 1 mV/s.

## 4.8. Ensaios de Corrosão acelerada

Neste presente trabalho foi realizado o ensaio de névoa salina, o qual foi acompanhado pela equipe técnica do LACOR. O grau de corrosão foi avaliado segundo

a norma ASTM B 117, que utiliza uma escala de 0 (zero) a 5, sendo 0 a ausência total de corrosão e 5 corrosão generalizada na peça

#### **4.8.1. Névoa Salina**

Este ensaio é utilizado para simular ambiente corrosivo severo e controlado nas amostras segundo a norma ASTM B 117, afim de coletar informações sobre a resistência a corrosão em atmosferas marítimas. Os corpos de prova ficam dentro de uma câmara fechada e são pulverizados com uma nevoa de solução salina de NaCl, de concentração 5%, com temperatura de 35°C e pH 7. As amostras são suspensas entre 15 e 30° em relação a vertical e paralelas à direção principal de fluxo da nevoa. Todas as amostras foram tratadas com um isolamento nas laterais, para não haver interferência nos resultados.

Para este ensaio foram testados corpos de prova com e sem aplicação de tinta. Para o ensaio nas amostras com tinta, foi feito o monitoramento durante 34 dias (816 h), para os ensaios sem a aplicação de tinta, o ensaio foi monitorado durante 6 dias (144 h).

#### **4.9. Ensaio de Flexão com Mandril Cônico**

O ensaio de flexão é realizado com o intuito de avaliar a resistência a fratura da tinta sobre o substrato aplicado, segundo a norma ABNT NBR 10545. O equipamento utilizado foi um Mandril Cônico da marca Omicron Instrumentos, modelo 181.

#### **4.10. Ensaio de aderência *pull-off***

Este ensaio foi realizado a fim de observar se os diferentes tipos de passivação afetam na aderência da tinta ao substrato. Para isso foi utilizado um medidor de aderência portátil DeFelsko PosiTest AT-A, com dollies de 20 mm de diâmetro, os ensaios foram realizados a uma taxa de 0,2 MPa/s. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D4541-09.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na análise dos resultados do ensaio de EIE foram selecionadas as amostras F\_3, FCr3\_5, FTan\_6, F/T\_5 e FCr6\_4, pois obtiveram valor intermediário em comparação as demais amostras ensaiadas.

Os diagramas de Nyquist para as amostras supracitadas, com 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M antes da realização dos ensaios, estão representados na figura 11.

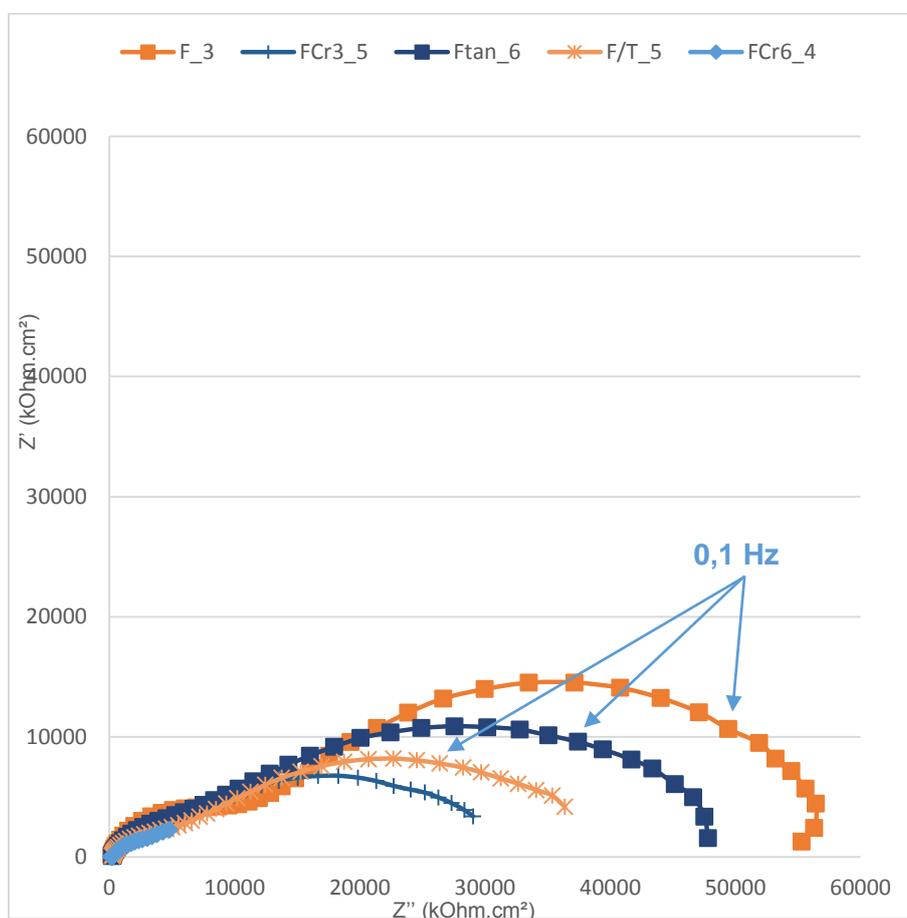


Figura 11 – Diagramas de nyquist na faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz, para as amostras fosfatizadas com diferentes tipos de selagem, após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.

Conforme figura 11, as amostras F\_3 e FTan\_6 apresentam valores de impedância real superiores às outras. Sendo a amostra F\_3 com o maior valor.

A amostra F\_3 por não possuir passivação e apresentar um valor de impedância real maior que todas as outras amostras, nos leva a deduzir que, nas horas iniciais do

contato entre o meio agressivo e a peça, a passivação dos poros diminui a resistência à corrosão da amostra. Porém este valor pode estar associado a algum erro experimental, tendo em vista que houve uma dispersão relativamente grande entre os valores de impedância real para as amostras somente fosfatizadas.

A amostra FCr6\_4 pode ser interpretado como a de menor valor de impedância real, mesmo sendo a amostra passivada com cromatizante hexavalente, a qual se esperaria o maior valor de impedância real. Este baixo valor pode ser devido a erros experimentais, embora o ensaio tenha sido realizado em triplicata e com todos os resultados obtidos foram próximos (Fig. 12). Também pode ser devido as amostras passivadas com  $\text{Cr}^{6+}$  terem sido ensaiadas em menos de 24 h após a passivação, para as outras amostras os ensaios foram realizados após 1 dia.

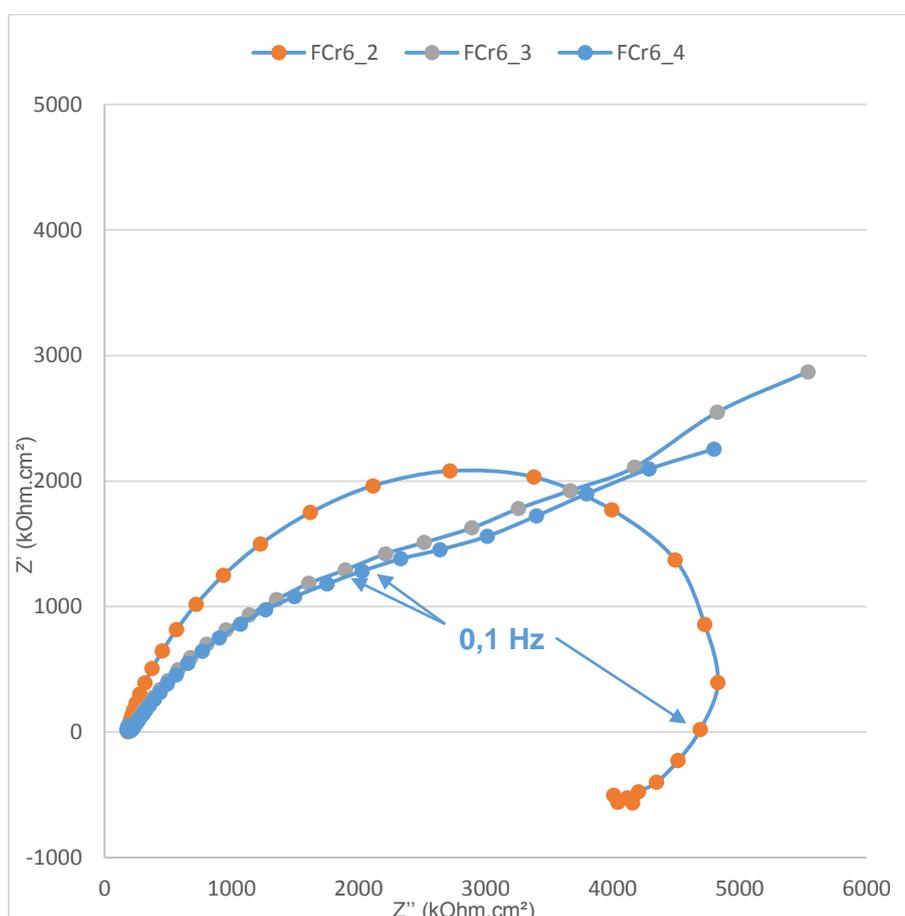


Figura 12 - Diagramas de nyquist na faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz, para as amostras fosfatizadas e passivadas com cromatizante hexavalente, após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.

Os diagramas de Nyquist para as amostras F3, FCr3\_5, FTan\_6, F/T\_5 e FCr6\_4, com 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M antes da realização dos ensaios, estão representados na figura 13.

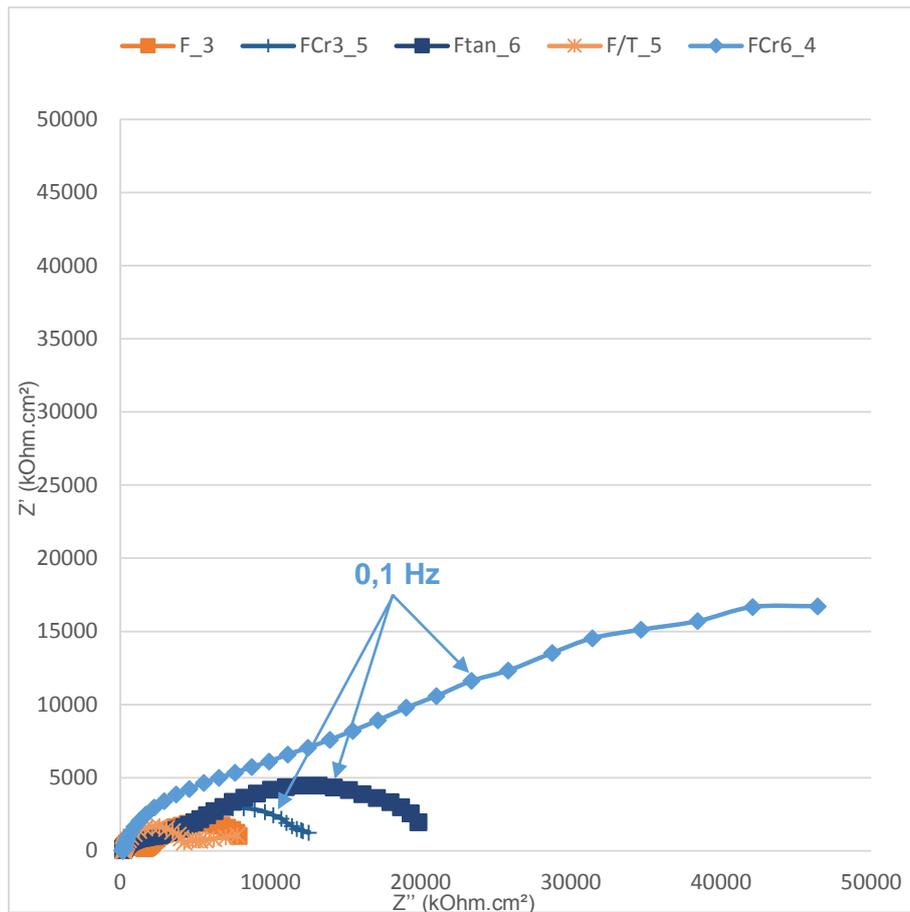


Figura 13 - Diagramas de nyquist na faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz, para as amostras fosfatizadas com diferentes tipos de passivação, após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.

É possível observar que a amostra FCr6\_4 apresenta valor de impedância real muito superior as outras amostras, inclusive, superior ao da amostra F\_3 e dela mesma com 1 h de imersão em solução agressiva. Este aumento da resistência à corrosão está ligado ao efeito *self-healing* do  $\text{Cr}^{6+}$ , onde a camada pode se regenerar quando há falha do revestimento, fator que pode ser observado na figura 14, onde ocorre um aumento na impedância real da amostra ensaiada com 1 h para a amostra ensaiada com 24 h de imersão em meio agressivo.

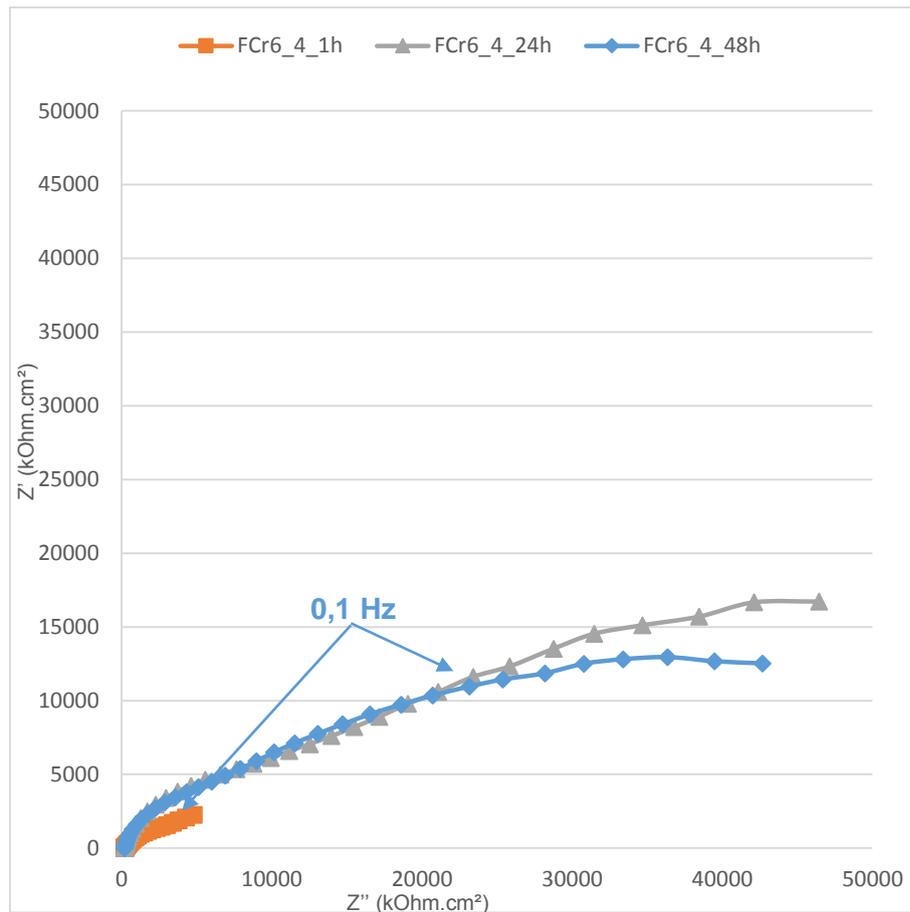


Figura 14 - Diagramas de nyquist na faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz, para as amostras fosfatizadas e passivadas com cromo hexavalente, com tempos de imersão de 1, 24 e 48 h em solução de NaCl 0,1 M.

A amostra FTan\_6 (passivada com  $\text{Cr}^{3+}$ ) apresenta o segundo melhor resultado, seguida pela FCr3\_5 (passivada com tanino), o que demonstra que com o passar do tempo a camada passiva começa a ser relevante na proteção contra corrosão.

Os diagramas de Nyquist para as amostras F\_3, FCr3\_5, FTan\_6, F/T\_5 e FCr6\_4, com 48 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M, estão representados na figura 15. É possível observar que a amostra FCr6\_4 continua apresentando o maior valor de impedância real, porém com uma diminuição em relação ao ensaio com 24 h de imersão em solução agressiva. Logo, não houve mais regeneração da camada.

Os comportamentos das outras amostras se manteve similar, sendo as amostras FTan\_6 e FCr3\_5 com melhores resultados, onde a impedância real da FTan\_6 é superior à da FCr3\_5.

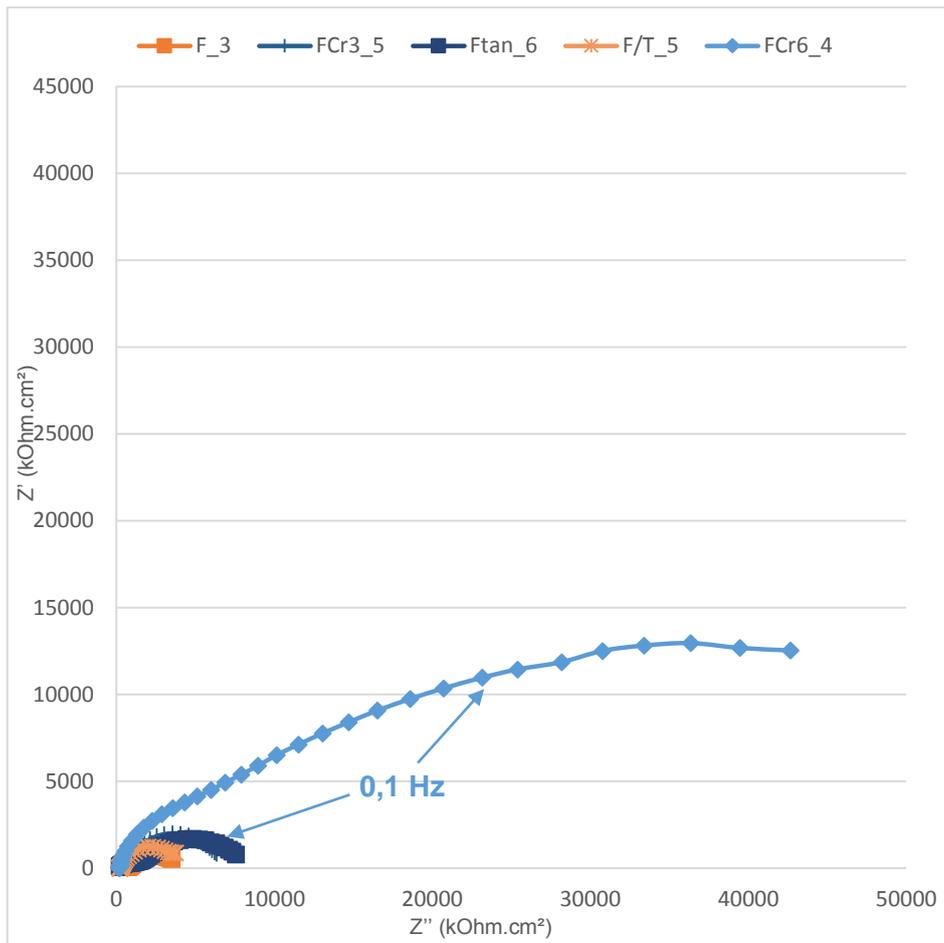


Figura 15 - Diagramas de nyquist na faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz, para as amostras fosfatizadas com diferentes tipos de selagem, após 48 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.

As amostras F\_3 e F/T\_5, apresentaram comportamentos similares em todos os ensaios de impedância. Logo, a aplicação da fosfatização com adição de tanino apresenta resistência à corrosão semelhante a fosfatização, mesmo utilizando um temperatura inferior para aplicação do revestimento.

## 5.2. Polarização Potenciodinâmica

Na figura 16, podemos ver as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras F\_3, FCr3\_5, FTan\_6, F/T\_5 e FCr6\_4. Os ensaios foram realizados após 30 min de imersão em solução de NaCl 0,1 M.

Com os gráficos de polarização, foi possível obter os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), os quais foram calculados pelo método das retas de Tafel e estão apresentados na tabela 2.

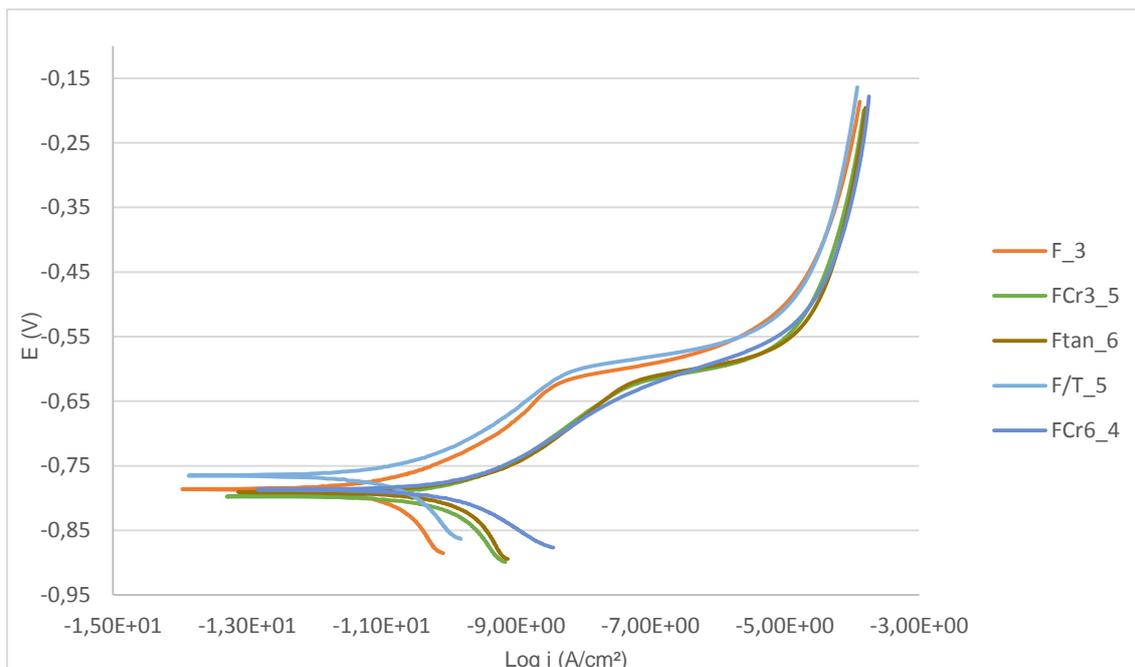


Figura 16 – Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras fosfatizadas com diferentes tipos de selagem, com intervalo de varredura de -0,9 a -0,1 V, após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 M.

Todas as amostras apresentaram um potencial de corrosão muito próximo entre elas. Já na corrente de corrosão a amostra F\_3 apresentou o menor potencial de corrosão, o que representa que a reação de corrosão é menos intensa nesta amostra do que nas outras.

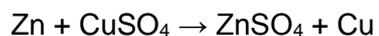
Tabela 2 – Valor de potencial de corrosão e Log da corrente de corrosão no ponto onde as retas de Tafel se interceptam, para as amostras A3, B5, C6, D5 e I4.

Amostras	$E_{corr}$ (V)	$\text{Log } i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
A3	-0,80	-11
B5	-0,81	-10,2
C6	-0,80	-10,1
D5	-0,78	-10,9
I4	-0,79	-10,1

Na tabela 2 apresentada acima, todas as amostras, apresentaram valores de densidade de corrente de corrosão próximos. O que não está de acordo com os resultados obtido no ensaio de EIE, o que pode estar ligado a porosidade do revestimento de fosfato de zinco.

### 5.2.1. Avaliação visual da porosidade

Para avaliar a porosidade, as amostras foram imersas em solução de  $\text{CuSO}_4$  por 30 s, para o cobre depositar na superfície e “revelar” a porosidade, essa reação ocorre segundo a reação abaixo.



Por inspeção visual as amostras que ficaram com cor laranja mais intenso, são as amostras que apresentaram maior porosidade. As amostras FCr3 e FCR6 apresentarem cor mais intensa, o que pode representar maior porosidade (Fig. 17). (22)



Figura 17 – Amostras após mergulho em solução de  $\text{CuSO}_4$ , da esquerda para a direita, amostras F, FCr3, FTan, F/T e FCR6.

### 5.3. Névoa Salina

As amostras pintadas com tinta poliuretânica, submetidas ao ensaio de corrosão acelerada em névoa salina, não apresentaram nenhum indício de corrosão após 816 h de ensaio (Fig. 18) (Fig. 19). Isto pode ser devido ao tipo de tinta utilizado, a qual apresenta excelente acabamento superficial em adição a melhoria de adesão da tinta que a fosfatização proporciona, evitando assim o contato com o eletrólito. Os diferentes tratamentos não diminuíram a proteção que esta tinta oferece ao aço galvanizado neste ensaio acelerado.

VSAIO / NORMA		Descrição: CONFORME ANEXO		Névoa Salina / NBR 8094, ASTM B 117 e ISO 9227 Teste NSS		Total de horas solicitadas: 816h		
AVALIAÇÃO		3 Corrosão		<input type="checkbox"/> Espessura		<input type="checkbox"/> Outra:		
Material Metálico Base	Revestimento		Metal Base			Revestimento		
	Material	Esp (µm)	DATA DA AVALIAÇÃO / PERÍODO (HORAS)					
			05/07	07/07	10/07	05/17	07/17	10/17
			696h	144h	816h	696h	144h	816h
A. GALV.	FOSF.	-	V0	V0	V0	B0	B0	B0
A. GALV.	FOSF.	-	V0	V0	V0	B0	B0	B0
A. GALV.	FOSF.	-	V0	V0	V0	B0	B0	B0
A. GALV.	FOSF. + CROMO TRIV.	-	V0	V0	V0	B0	B0	B0
A. GALV.	FOSF. + CROMO TRIV.	-	V0	V0	V0	B0	B0	B0
A. GALV.	FOSF. + CROMO TRIV.	-	V0	V0	V0	B0	B0	B0

Figura 18 – Folha de acompanhamento do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina, preenchida pela equipe técnica do LACOR.



Figura 19 – Amostras 816 h de ensaio de névoa salina. Da esquerda para a direita, amostras F\_2, FCr3\_2, FTan\_2 e F/T\_2.

As amostras sem a aplicação de pintura, foram submetidas ao ensaio de corrosão acelerada em névoa salina por 144h (Fig. 20) e, o grau de corrosão foi avaliado segundo a norma ASTM B 117 (Tabela 3). A tabela 4 apresenta os resultados obtidos no presente ensaio.

Tabela 3 – Representação dos critérios adotados para a avaliação do aspectos das amostras ensaiadas em névoa salina.

Grau de Corrosão	Situação	Aspecto	Referencia
0	Perfeito	B	Branco
1	Pontos em áreas localizadas	V	Vermelho
2	Pontos em geral		
3	Áreas localizadas		
4	Parcial: pontos e áreas		
5	Total		

Tabela 4 – Resultado dos ensaios em névoa salina para as amostras fosfatizadas com diferentes tipos de selagem.

Amostras	Metal Base				Revestimento			
	24 h	48 h	72 h	144 h	24 h	48 h	72 h	144 h
F_8	V0	V0	V0	V1	B1	B3	B4	B5
F_7	V0	V0	V1	V1	B1	B3	B4	B5
FCr3_8	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B0
FCr3_9	V0	V0	V0	V0	B0	B0	B0	B3
FTan_7	V0	V0	V0	V1	B1	B3	B4	B4
FTan_8	V0	V0	V0	V1	B1	B3	B4	B4
F/T_9	V0	V0	V1	V1	B1	B3	B4	B4
F/T_8	V0	V0	V0	V1	B1	B3	B4	B4



Figura 20 - Amostras 144 h de ensaio de névoa salina. Da esquerda para a direita, amostras F\_8 FCr\_8, FTan\_8 e F/T8.

Segundo os dados da tabela 4, é possível afirmar que todas as amostras, exceto as seladas com cromatizante trivalente, apresentaram corrosão branca já nas primeiras 24 h de ensaio. Assim, segundo os dados deste ensaio, a selagem com tanino e a fosfatização com adição de tanino, não melhoraram as propriedades de resistência contra a corrosão da camada somente fosfatizada sem selagem, apresentando apenas uma pequena melhora após 144 h, onde o corpo de prova fosfatizado e sem selagem apresenta corrosão generalizada, enquanto os outros apresentam corrosão parcial, exceto pela amostra selada com cromatizante trivalente.

#### 5.4. Flexão com Mandril Cônico

Todos os corpos de prova ensaiados não apresentaram fissuras a olho nu (Fig 21), mesmo utilizando o menor diâmetro do mandril, o qual apresenta maior exigência da tinta. Este fato pode não representar a elevada adesão da tinta ao substrato, pois a tinta pode apresentar alta flexibilidade. Observa-se que a passivação com tanino resiste

à maior solicitação possível do equipamento, assim mantendo um bom nível de adesão e não o prejudicando.



*Figura 21 – Corpo de prova utilizado no teste de flexão com mandril cônico, o qual é representa todas as outras amostras ensaiadas.*

### **5.5. Pull-Off**

Os valores do ensaio de aderência por *Pull-Off*, segundo a norma ASTM D4541-09, nas amostras cujos tratamentos estão citados no item 4.5 deste trabalho, estão representados na Tabela 5.

A passivação com tanino apresentou um decréscimo na força necessária para remover a tinta em comparação com as outras amostra. Isto pode estar ligado ao efeito de barreira que tanino proporciona.

A adição de tanino ao banho de fosfatização não mostrou diferenças entre a passivação com  $\text{Cr}^{3+}$ , porém ambas foram superiores a amostra somente fosfatizada.

Para as amostras somente fosfatizadas e passivadas com cromatizante trivalente houve falha coesiva parcial no adesivo, indicando que a aderência da tinta ao substrato pode ser maior do que o valor obtido.

Para a passivação com cromatizante hexavalente, não é possível comparar com os outros revestimentos, uma vez que a ruptura não ocorreu perfeitamente.

Tabela 5 – Tensão máxima aplicada até o rompimento da tinta, pelo ensaio de pull-off, segundo a norma D4591-09, para amostras fosfatizadas e com diferentes tratamentos de passivação.

\* amostras sofreram falha coesiva parcial no adesivo (não foram usadas para o calcula da média).

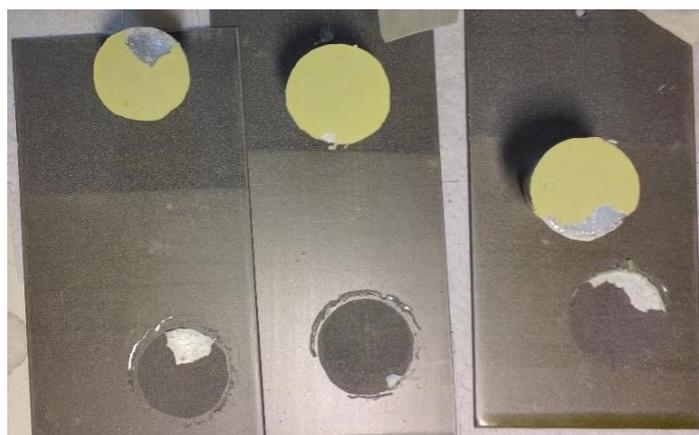
\*\* houve ruptura entre o adesivo e a tinta.

Amostras	Tensão Máxima Aplicada (MPa)	Média (MPa)
F_1	1,88	1,71
F_2	1,55	
F_3	2,15*	
FCr3_1	1,86	1,86
FCr3_2	2,27*	
FCr3_3	1,89*	
FTan_1	1,70	1,63
FTan_2	1,47	
FTan_3	1,71	
F/T_1	1,75	1,84
F/T_2	1,90	
F/T_3	1,88	
FCr6_7	0,41**	
FCr6_8	0,88**	
FCr6_9	0,90**	

Nas figuras 22 e 23 é possível observar que nas amostras F\_3, FCr3\_2 e FCr3\_3 a ruptura ocorre parcialmente por falha coesiva do adesivo, logo, a força de adesão é provavelmente maior do que a obtida no ensaio.

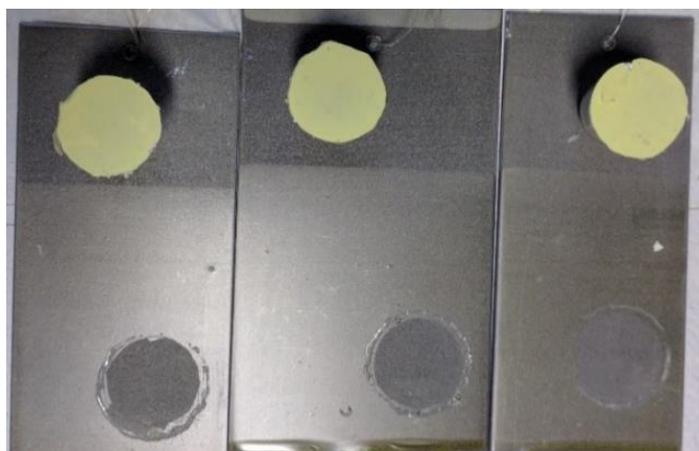


Figura 22 - Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras F\_3, F\_2 e F\_1, respectivamente.



*Figura 23 – Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras FCr3\_2, FCr3\_1 e FCr3\_3, respectivamente.*

Nas amostras onde houve ruptura perfeita (Fig. 24 e 25), entre o substrato e a tinta, podemos ver que os valores obtidos são muito próximos uns dos outros, com a amostra fosfatizada e passivada com cromatizante trivalente levemente superior que as outras. Já a amostra passivada com tanino apresentou valor levemente inferior que a amostra fosfatizada, indicando que o tanino pode causar um pequeno prejuízo na ancoragem da tinta.



*Figura 24 - Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras FTan\_1, FTan\_2 e FTan\_3.*

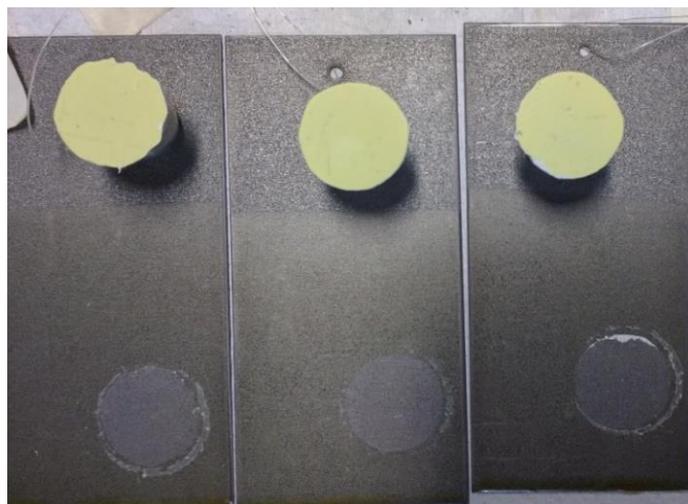


Figura 25 - Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras F/T\_1, F/T\_2 E F/T\_3.

Na figura 26 podemos observar que a adesão ocorreu entre o adesivo e a tinta, porém o adesivo não aderiu em toda a região da dollie, assim, diminuindo a área de contato. Logo o resultado obtido está abaixo do valor real.



Figura 26 - Corpos de prova após o ensaio de pull-off das amostras FCr6\_7, FCr6\_8 e FCr6\_9.

## 6. CONCLUSÕES

No ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica apresentado neste trabalho, é possível dizer que o tanino fornece uma certa melhoria a resistência à corrosão, quando comparado ao aço galvanizado somente fosfatizado, porém ainda é inferior à passivação com cromatizantes.

Para o ensaio de polarização potenciodinâmica, foram observados valores de corrente de corrosão semelhantes em todas amostras, o qual não está de acordo com os resultados obtidos na EIE. Porém neste ensaio pode ter ocorrido grande influência da porosidade da camada de fosfato, a qual aparentemente é maior para as amostras passivadas com cromatizante tri e hexavalente.

Os resultados obtidos em névoa salina mostram que o tanino como passivador exerce uma pequena melhoria na resistência a corrosão, porém ainda inferior a passivação dos cromatizantes.

No ensaio de flexão com mandril cônico, não foi possível comparar se a passivação fornece uma melhor ancoragem da tinta, apenas é possível dizer que não prejudicou a ancoragem, pois não houve ruptura da tinta na solicitação mais severa do equipamento.

A passivação com tanino apresentou uma pequena diminuição da aderência da tinta ao substrato em relação a amostra sem passivação. Porém, pode ser que a porosidade da camada de fosfato teve influência neste resultado, necessitando assim um estudo maior sobre a influência da porosidade.

A utilização de tanino como passivador da fosfatização em aço galvanizado apresentou resultados positivos, contudo não foram suficientes de maneira a substituir a cromatização. Também, a ancoragem da tinta não foi favorecida com a passivação com tanino.

A adição de tanino no banho contendo solução fosfatizante se mostrou promissora, visto que foram obtidos resultados semelhantes para todos os ensaios entre este parâmetro e a amostra somente fosfatizada, mesmo utilizando uma temperatura do banho inferior, assim mostrando que a adição de tanino ao banho de fosfatização auxilia a formação do revestimento.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

- I. Avaliar a passivação com tanino para outros tipos de fosfatizantes;
- II. Avaliar se o pH interfere na passivação com fosfatizantes;
- III. Analisar se a porosidade interfere na passivação do tanino;
- IV. Realização de ensaios de aderência com a utilização de outra tinta, com menor flexibilidade;
- V. Utilização de outros tipos de taninos, para avaliar sua interação com a camada fosfatizada.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Callister Jr., William D.** *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*. 7. Rio de Janeiro : LTC, 2008.
2. **Gentil, Vicente.** *Corrosão*. 6. Rio de Janeiro : LTC, 2014.
3. **Roberge, Pierre R.** *Handbook of Corrosion Engineering*. s.l. : McGraw-Hill, 2012.
4. **Galvinfo, Center.** *Protegendo chapas de aço galvanizado de manchas de estocagem*. 2011.
5. **Matamala, G., Smeltzer, W. e Droguett, G.** Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark. *Corrosion Science*. 42, 2000.
6. **Bastos, Lorenzo Liguori.** Utilização de tanino como alternativa à cromatização em aço galvanizado. *Dissertação de mestrado*. 2016.
7. **Gellings, P. J.** *Introduction to corrosion prevention and control for engineers*. Rotterdam : Delft University Press, 1976.
8. **Gemelli, Enori.** *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização*. Rio de Janeiro : LTC, 2001.
9. **Nunes, L. de Paula e Lobo, A.** *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*. Brasil : s.n., 2007.
10. **Satri, V. S., Ghali, E. e Elboudjaini, M.** *Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions*. New Jersey : John Wiley & Sons, 2007.
11. **Sobrinho, P. Silva.** *Os Benefícios da Galvanização por Imersão a Quente*. s.l. : Revista tube & cia.
12. **M, Almeida.** Galvanização por imersão à quente. [Online] [www.icz.org.br](http://www.icz.org.br). Acesso em maio de 2017.
13. **Asgari, H, Toroghinejad, M. R e Golozar, M. A.** Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. *Current Applied Physics*. 209.
14. **Panossian, Zebhour.** *Curso de Fosfatização de metais ferrosos*. São Paulo : ABM, 2004.
15. **Farias, M. C. M.** *Friction behaviour of lubricated zinc phosphate coatings*. 2009.
16. **Hsiang, Yu Su e Chao, Sung Lin.** Effect of additives on the properties of phosphate conversion coating on electrogalvanized steel sheet. *Corrosion Science*. 83, 2014.
17. **Panossian, Zehbour.** Pós-tratamento do revestimento de zinco: parte I. *Revista tratamento de superficie - nº 83, ano XVIII*. ABTS - Associação Brasileira de Tratamentos de Superfícies, 1997.
18. **Da Rosa, Rogério Laydner.** *Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrência prematura de oxidação branca*. Porto Alegre : UFRGS : Dissertação de Mestrado, 2009.

19. **Afidah, A. Rahim, et al.** Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. *Corrosion Science*. 49, 2007.
20. **Filgueira, D., et al.** Condensed tannins from pine bark: A novel wood surface modifier assisted by laccase. *Industrial Crops and Products*. 103, 2017.
21. **Peres, Rafael Silveira.** Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. *Dissertação de Mestrado*. 2010.
22. **Ahmad, Zaki.** *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. 2006.