



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMBINAÇÃO DOS TRATAMENTOS A BASE DE TANINO E TEOS NA
PASSIVAÇÃO DO AÇO GALVANIZADO**

Bruno Felipe Andrade Bezerra
Orientador: Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

PPGE3M

**COMBINAÇÃO DOS TRATAMENTOS A BASE DE TANINO E TEOS NA
PASSIVAÇÃO DO AÇO GALVANIZADO**

Bruno Felipe Andrade Bezerra

Engenheiro de Materiais

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2019

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:– Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi PPGE3M – UFRGS

Banca Examinadora:

Prof^a Jane Zoppas Ferreira

D.Sc. Alessandra Fiorini Baldissera

Prof. Rodrigo Sanchotene Silva

Porto Alegre

2019

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmão, por estarem sempre ao meu lado, apoiando em qualquer escolha que tenha partido de mim, em busca da minha felicidade, pelo carinho e amor fornecidos ao longo da minha vida.

Ao Professor Doutor Álvaro Meneguzzi, pela liberdade, confiança, conhecimento e amizade fornecidos ao longo do mestrado.

À UFRGS, ao CNPQ e ao povo brasileiro, pela oportunidade fornecida.

Aos colegas e professores do LACOR , em especial Vitor Bonamigo, Henrique Piaggio, Daniela Bertol, Jéssica Salles, Professora Jane, Lucas Viegas, Natália Piovezan e às garotas da sala de Ensaios, pelos conselhos e ajudas significativas.

Aos meus amigos: 231, OCGGS, @qgoficial, agora, family, bolicho, sala 105, terra-convexistas, gurizada LACOR, sushi, samba, reciclagem e a vários outros grupos que tornaram essa etapa mais tranquila e divertida.

Aos meus familiares de Campo Grande, em especial à minha Vó Lourdes, pelo modelo de ética e honestidade.

A todos que de alguma forma me ajudaram ou me deram força durante essa etapa.

“The universe seems neither benign nor hostile, merely indifferent.”

Carl Sagan

RESUMO

Revestimentos à base de tanino e silano são alternativas promissoras para tratamentos de conversão à base de cromo em aços galvanizados, uma vez que os íons Cr^{+6} são tóxicos e carcinogênicos. Neste estudo, avaliou-se a aplicação de revestimentos à base de taninos e à base de silano (TEOS) e a combinação destes em camadas alternadas, variando o pH. Testes de polarização potencioestática, impedância eletroquímica, MEV/EDS e ensaios de corrosão acelerada foram realizados, acompanhando o envelhecimento da amostra. Os resultados mostraram maior resistência à corrosão quando os revestimentos foram obtidos em camadas alternadas, apresentando melhor desempenho quando comparados aos mesmos revestimentos à base de tanino e silano utilizados individualmente. Os resultados mostraram-se promissores, pois são revestimentos menos nocivos ao meio ambiente

Palavras chave: Tanino, silano, aço galvanizado, corrosão.

ABSTRACT

Tannin and silane based coatings are promising alternatives to chromium-based coatings in galvanized steels, since Cr + 6 ions are toxic and carcinogenic. In this study the application of tannin based coatings, silane based (TEOS) and the combination of them in alternate layers, varying the pH was evaluated. Tests of potentiostatic polarization, electrochemical impedance, MEV / EDS and accelerated corrosion tests of the sample were carried out, accompanying the aging of the sample. The results showed increased corrosion resistance when the coatings were used in alternate layers, having better performance when compared to the same coatings based on tannin and silane used individually. The results have shown promise as they are less harmful coatings to the environment

Key words: tannin, silane, galvanized steel, corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação do processo de corrosão eletroquímica (15).....	19
Figura 2: Esquema de sistema de proteção anódica de um tanque de armazenamento de ácido sulfúrico (1).	21
Figura 3: Esquema representativo da proteção catódica (23).....	22
Figura 4: Microestrutura da camada de revestimento do aço galvanizado por imersão a quente, com indicação das fases intermetálicas: (1) fase gama, (2) fase delta, (3) fase zeta (24).	23
Figura 5: Estrutura molecular de um tanino da bayberry (10)	26
Figura 6: Metabolismo do ácido gálico (G) em taninos hidrolisáveis: a pentagolailglucose é o precursor dos galotaninos (GT) e dos elagitaninos (ET) (42).....	28
Figura 7: Modelo estrutural de uma molécula de tanino condensado (43).....	29
Figura 8: Estrutura química de um (a) mono-silano e de um (b) bis-silano (47).....	30
Figura 9: Estrutura dos precursores mais usados para soluções sol-gel(49).....	32
Figura 10: Taxa de hidrólise e condensação de um silano típico (Adaptado de 50).	32
Figura 11: Estrutura Química do silano TEOS (38)	33
Figura 12: Representação do Revestimento Sanduíche (Camadas alternadas de Tanino/Silano/Tanino)	34
Figura 13: Tanino de Acácia, Weibull.....	36
Figura 14: Solução de TEOS em agitação.	37
Figura 15: Chapas de aço galvanizado momentos antes de serem imersas pelo método de dip coating.	38
Figura 16: Amostras do Ensaio de polarização envelhecendo, tendo já realizados 5 ensaios.	41
Figura 17: Ensaio de Polarização após um dia de envelhecimento para as amostras revestidas com TEOS, ao lado suas respectivas densidades de corrente.	45
Figura 18: Ensaio de Polarização após um dia de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.....	45
Figura 19: Ensaio de Polarização após um dia de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.	46

Figura 20: Ensaio de Polarização após as amostras terem uma semana de envelhecimento, para as amostras revestidas com TEOS, ao lado suas respectivas densidades de corrente.....	47
Figura 21: Ensaio de Polarização após uma semana de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente. ...	48
Figura 22: Ensaio de Polarização após uma semana de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.	48
Figura 23: Ensaio de Polarização após um mês de envelhecimento para as amostras revestidas com TEOS, ao lado suas respectivas densidades de corrente.....	49
Figura 24: Ensaio de Polarização após um mês de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.....	50
Figura 25: Ensaio de Polarização após um mês de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.	51
Figura 26: Ensaio de Polarização após três meses de envelhecimento para as amostras revestidas com TEOS, ao lado suas respectivas densidades de corrente.	52
Figura 27: Ensaio de Polarização após três meses de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente	52
Figura 28: Ensaio de Polarização após três meses de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.	53
Figura 29: Ensaio de Polarização após seis meses de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.	55
Figura 30: Densidade de corrente com o avanço do tempo no período de três meses.	56
Figura 31: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com silano TEOS após um dia de envelhecimento.	58
Figura 32: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com tanino após um dia de envelhecimento.	59

Figura 33: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após um dia de envelhecimento.	60
Figura 34: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com silano TEOS após uma semana de envelhecimento.	61
Figura 35: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com tanino após uma semana de envelhecimento.	62
Figura 36: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após uma semana de envelhecimento.	63
Figura 37: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com silano TEOS após um mês de envelhecimento.	64
Figura 38: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com tanino após um mês de envelhecimento.	65
Figura 39: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após um mês de envelhecimento.	66
Figura 40: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com silano TEOS após três meses de envelhecimento.	67
Figura 41: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com tanino após três meses de envelhecimento.	68
Figura 42: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após três meses de envelhecimento.	69

Figura 43: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após seis meses de envelhecimento.	70
Figura 45: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra Br.....	72
Figura 46: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra Cr.....	73
Figura 47: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra TA5,5/TE5,5	74
Figura 48: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra TA6,5/TE5,5	75
Figura 49: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra TA6,5/TE6,5	76
Figura 50: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com TEOS no ensaio de Câmara Úmida.....	77
Figura 51: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com Tanino no ensaio de Câmara Úmida.....	78
Figura 52: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com uma tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino no ensaio de Câmara Úmida	79
Figura 53: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com TEOS no ensaio de Névoa Salina.....	80
Figura 54: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com Tanino no ensaio de Névoa Salina.....	81
Figura 55: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com uma tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino no ensaio de Névoa Salina.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fases intermetálicas obtidas no processo de galvanização a quente e suas propriedades (3)	23
Tabela 2: Nomenclatura das Amostras	39

TRABALHOS PUBLICADOS

- “Associação de Tanino e TEOS na Passivação do Aço Galvanizado”, apresentado no 7º Seminário de Inovação e Tecnologia (INOVTEC) do IFSul, no campus Sapucaia do Sul.
- “Revestimentos a base de tanino e de silano (TEOS) como alternativas aos revestimentos cromatos em aços galvanizados.”, apresentado no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais em Foz do Iguaçu – Brasil.

• SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Corrosão dos Metais	18
3.1.1 Proteção por Barreira	19
3.1.2 Proteção Anódica	20
3.1.3 Proteção Catódica	21
3.2 Aço Galvanizado	22
3.2.1 Passivação no aço galvanizado	24
3.3 Cromatização	24
3.4 Taninos	25
3.4.1 Taninos Hidrolisáveis	27
3.4.2 Taninos Condensados	28
3.5 Silanos	29
3.5.1 Processo Sol-Gel	30
3.5.2 Tetraetoxissilano (TEOS)	33
3.6 Revestimento Sanduíche	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Materiais Utilizados	35
4.2 Preparo das Soluções de Tanino	35
4.3 Preparo das Soluções de Silano (TEOS)	36

4.4	Limpeza das chapas de aço galvanizado.....	37
4.5	Método de Aplicação do Revestimento.....	37
4.6	Nomenclatura das Amostras.....	39
4.7	Métodos de Análise dos Revestimentos.....	40
4.7.1	Polarização Potenciodinâmica.....	40
4.7.2	Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE).....	41
4.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	42
4.7.4	Ensaio de Corrosão Acelerados.....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1	Polarização Potenciodinâmica.....	44
5.1.1	Um Dia de Envelhecimento.....	44
5.1.2	Uma Semana de Envelhecimento.....	46
5.1.3	Um Mês de Envelhecimento.....	49
5.1.4	Três Meses de Envelhecimento.....	51
5.1.5	Seis Meses de Envelhecimento.....	54
5.1.6	Evolução da Densidade de Corrente.....	55
5.2	Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE).....	57
5.2.1	Um Dia de Envelhecimento.....	57
5.2.2	Uma Semana de Envelhecimento.....	60
5.2.3	Um Mês de Envelhecimento.....	64
5.2.4	Três Meses de Envelhecimento.....	67
5.2.5	Seis Meses de Envelhecimento.....	70
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);.....	71

5.4	Ensaio de Corrosão Acelerada	77
5.4.1	Câmara Úmida.....	77
5.4.2	Névoa Salina.....	79
6.	CONCLUSÃO.....	83
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos têm excelentes propriedades mecânicas, sendo amplamente usados em diversos setores importantes e estratégicos de um país, como as indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, construção civil, automobilística, indústria de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo e rodoviário, além de outros setores de nossa sociedade. Estas estruturas metálicas podem sofrer deterioração e ocasionar grandes perdas econômicas, tanto de forma direta (substituição de peças, manutenção, etc.) como de forma indireta (paralisações acidentais, perda de produto, etc.) (1).

A corrosão é um dos principais fatores de perda material. Uma parcela significativa do Produto Interno Bruto (PIB) de vários países é perdida devido à corrosão, sendo um dos campos de maior número de estudos, com o objetivo de prevenir e minimizar essas perdas (2).

A busca por estender a vida útil dos metais se torna um desafio; por exemplo, a vida útil do aço galvanizado é prolongada devido ao aço possuir uma camada de zinco que fornece proteção contra a corrosão, caracterizando excelentes propriedades anticorrosivas. Esse material é largamente utilizado em diversos setores da indústria, como a automobilística e de materiais de construção (3).

Atualmente, o revestimento de conversão de cromato é o método mais usado e eficaz, porém o Cromo VI usado para a obtenção deste revestimento de conversão é tóxico e prejudicial ao meio ambiente, sendo já banido em diversos países. Desta maneira, estão sendo realizados diversos estudos para a substituição do cromo VI, procurando alternativas mais ecológicas e menos danosas ao meio ambiente (4,5).

A aplicação de tratamentos livres de cromo vem ganhando espaço e estudos recentemente, justamente por serem alternativas “amigáveis” ao meio ambiente. Entre esses tratamentos estão inclusos silanos (organometálicos) e taninos, que são os tópicos deste trabalho (6,7).

Silanos são usados em geral como revestimentos de proteção aos metais, normalmente obtidos por processo de crescimento pelo método sol-gel, que garante uma ótima proteção ao metal, já que, além desses revestimentos terem excelentes propriedades anticorrosivas, eles recobrem o revestimento de forma homogênea, garantindo total cobertura do metal base. O silano usado neste trabalho foi o Tetraetoxisilano (TEOS), que também é formado pelo processo sol-gel e vem sendo estudado como agente anticorrosivo (8).

Taninos são classificados como polímeros naturais, são vendidos em larga escala com preços baixos, e são considerados agentes anticorrosivos por causa da sua propriedade de quelar vários íons metálicos, por haver hidroxilas fenólicas em sua estrutura. (9 ,10 e 11).

O tanino fornece proteção ao aço galvanizado em forma de barreira, pois os polifenóis presentes na sua estrutura reagem com o íon metálico do metal, fornecendo assim uma barreira, isolando o metal do eletrólito, sendo um revestimento de conversão. Porém sua estrutura tem trincas e falhas, não fornecendo total proteção ao metal base. O tanino, comparado com outros tratamentos superficiais contra a corrosão, como o nanocerâmico, apresenta menor custo. Por esta razão, este trabalho procurou uma forma de amenizar esses defeitos, aumentando a barreira pela introdução da camada de silano entre duas camadas de tanino (12, 13).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir um revestimento composto de silano e tanino sobre aço galvanizado e avaliar o seu desempenho como tratamento anticorrosivo alternativo à cromatização.

2.2 Objetivos Específicos

Obtenção de um revestimento composto de TEOS e Tanino sobre aço galvanizado.

Avaliar se o uso de camadas alternadas de Tanino/TEOS/Tanino é um método eficaz de proteção para os aços galvanizados e se é um substituinte viável ao Cromo III.

Determinar o melhor pH para o uso do tanino e TEOS de forma isoladas, como revestimento contra a corrosão em aços galvanizados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão dos Metais

Segundo a *American Society for Testing and Materials Designation* corrosão é definida como uma reação eletroquímica entre um material, na maioria dos casos um metal, e seu ambiente, produzindo uma deterioração do material e modificando suas propriedades (14). As perdas por corrosão custam entre 3% e 5% do PIB de países industrializados. Aproximadamente um terço desta perda poderia ser evitada pelo uso dos atuais conhecimentos sobre o assunto (15).

Uma maneira simples e didática de definir a corrosão em metais é dizer que ela é o processo inverso ao de extração do metal dos seus minérios. Neste caso, ocorre a oxidação do metal, deixando no final do processo o metal com o aspecto semelhante com o minério do qual foi extraído (1).

De forma detalhada, a corrosão ocorre da seguinte maneira: no anodo ocorre a oxidação (corrosão), gerando íons do metal e elétrons. Esses elétrons migram para o cátodo por um contato entre o ânodo e o cátodo, e são consumidos por uma reação de redução no cátodo. Assim, a corrente flui do anodo para o cátodo por um caminho de corrente eletrônica (contato) e do cátodo para o ânodo por um caminho iônico (eletrólito), completando assim o circuito elétrico associado. Reações anódicas e catódicas ocorrem simultaneamente e na mesma velocidade para que este circuito elétrico funcione. Um exemplo simples desse fenômeno é mostrado na Figura 1 (16).

Assim como existem diversos tipos de corrosão (eletroquímica, química e eletrolítica), existem também diversas maneiras de evitar que a corrosão ocorra nos metais. A primeira escolha para evitar a corrosão é selecionar um material que não corra naquele meio. Caso não seja possível a troca do mesmo, procura-se alterar o meio em que ele está inserido. Inibidores de corrosão, aplicação de revestimentos, alteração de projeto para evitar o acúmulo de água, alteração de potencial são algumas das várias técnicas para evitar ou diminuir os problemas de corrosão (17).

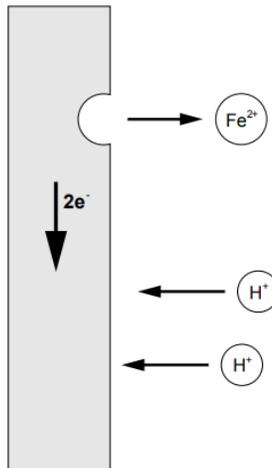


Figura 1 Representação do processo de corrosão eletroquímica (15).

3.1.1 Proteção por Barreira

O uso de revestimentos para proteção contra a corrosão é o método mais usado para proteger o metal. Os revestimentos geralmente não contribuem de maneira significativa nas propriedades mecânicas dos materiais metálicos, sua principal função, como um revestimento protetor, é isolar o material das condições corrosivas do meio. Para proteger de maneira adequada o material metálico, o revestimento deve recobrir o material totalmente, uma vez que qualquer defeito irá aumentar a chance de ocorrer naquele ponto um foco de corrosão, dando início à degradação do material (15).

Os revestimentos de barreira são divididos em três classes: orgânicos, cerâmicos e metálicos. Dependendo da necessidade e da melhoria do projeto, frequentemente se faz o uso de mais de uma classe no mesmo material (18).

Os revestimentos cerâmicos são usados principalmente devido as suas propriedades anticorrosivas do que pelo ganho em outras propriedades. Existem diversos tipos de revestimentos cerâmicos, os mais conhecidos e usados são os esmaltes vítreos, vidros, cimentos, porcelanas, óxidos, carbonetos, nitretos, etc. (1). Os

revestimentos cerâmicos, além de proteger o substrato contra a corrosão também fornecem várias outras propriedades, como aumento da vida útil do material. Entretanto, este tipo de revestimento é frágil e difícil de reparar, além de serem mais “pesados”, quando comparados com os revestimentos orgânicos (20).

O uso de revestimentos orgânicos é a estratégia mais utilizada para proteger os materiais metálicos. Eles proporcionam uma barreira entre o material metálico e o ambiente, fornecendo uma alta resistência ao movimento iônico. A sua qualidade como revestimento protetor está diretamente relacionada com sua boa adesão ao substrato metálico. Os revestimentos orgânicos mais empregados são as tintas, vernizes e resinas (19).

Por fim, os revestimentos metálicos, além de fornecerem resistência à corrosão, provêm também outras propriedades desejáveis, como: efeito decorativo, resistência ao atrito, endurecimento superficial, etc. As técnicas mais usadas para a obtenção dos revestimentos metálicos são: cladização, imersão a quente, aspersão térmica, eletrodeposição, cementação, etc. O material que foi usado neste trabalho, o aço galvanizado, tem seu revestimento de zinco obtido por imersão a quente (1).

3.1.2 Proteção Anódica

Proteção anódica significa que houve a formação de um filme protetor na superfície do metal quando foi aplicada uma corrente externa anódica (Figura 2) ou que ocorreu a formação deste filme de óxido de forma natural (15). O grande diferencial dessa técnica é que se houver o rompimento da camada protetora, ela é formada novamente, devido à sua capacidade de se auto reparar, efeito *selfhealing*. Porém esta técnica só é possível para materiais que se passivam, como ferro, em determinadas condições, níquel, cromo, titânio, alumínio, etc. Não é possível realizar a proteção anódica em metais como zinco, magnésio, cádmio, prata, cobre, etc. (1).

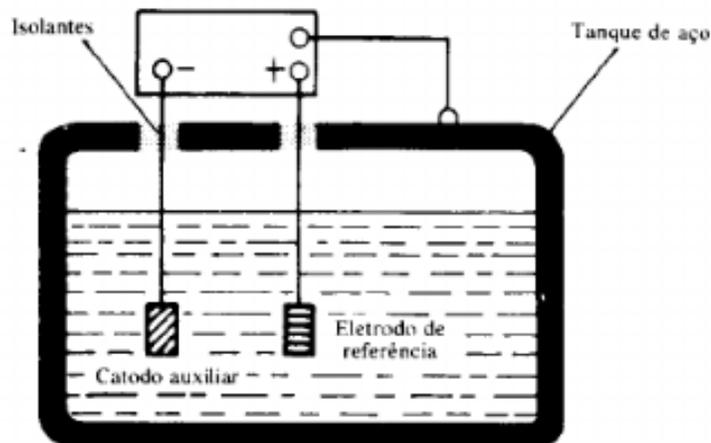


Figura 2: Esquema de sistema de proteção anódica de um tanque de armazenamento de ácido sulfúrico (1).

3.1.3 Proteção Catódica

Se um metal está abaixo do seu potencial de equilíbrio, a corrosão é evitada. Este fenômeno é explicado pelos diagramas de Pourbaix. Assim que ocorre o contato de metal menos nobre em relação a outro, o potencial do último diminui. Assim, somente o metal menos nobre sofre corrosão, e este é chamado de metal de sacrifício. Um exemplo de método de proteção é o aço galvanizado, pelo fato do zinco corroer preferencialmente ao ferro (21).

O nome deste fenômeno é justamente porque o substrato que está protegido está se comportando como o cátodo de uma célula galvânica, evitando a corrosão do metal base. Tal proteção é demonstrada na Figura 3 (22). A proteção catódica fornece uma proteção confiável e por longos períodos de tempo (16).

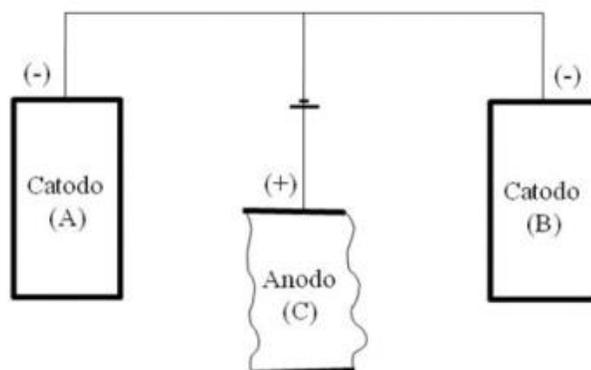


Figura 3: Esquema representativo da proteção catódica (23).

3.2 Aço Galvanizado

O Zinco como revestimento no aço melhora a proteção contra a corrosão do substrato em meio aquoso de duas maneiras. Ele separa o aço do ambiente corrosivo, criando uma barreira protetora, corroendo primeiramente antes de o aço corroer. O zinco também fornece uma proteção catódica, pois o mesmo é menos nobre que o aço e irá corroer preferencialmente. Mesmo se uma pequena parte do aço é exposta ao ambiente, ele está protegido da corrosão e qualquer corrosão que possa vir a ocorrer no zinco irá progredir a uma taxa muito baixa, pois a razão entre as áreas de superfícies do ânodo e do cátodo é bastante ampla (24, 25).

O método de obtenção do aço galvanizado mais usado é o de imersão a quente, a camada de zinco é obtida simplesmente imergindo o aço em um banho que basicamente consiste só de zinco fundido. Justamente por ser tão simples, é um sucesso comercial por mais de 150 anos. O aço galvanizado pode ser achado em qualquer aplicação que se tem o uso de ferro ou de aço, tanto que a indústria automotiva é extremamente dependente deste processo (15).

O revestimento produzido pela imersão é ligado ao aço por várias camadas de ligas de Fe-Zn, sendo que na superfície é quase puramente zinco. A espessura da camada de Zinco depende se o revestimento foi produzido por imersão ou um processo

contínuo passando por um banho. O revestimento produzido no banho tem maior espessura e as camadas intermetálicas melhor definidas, É muito importante o controle da espessura e das fases formadas, visto que elas têm entre si diferentes graus de proteção contra a corrosão. A importância do controle da espessura da camada é notada analisando a Figura 4 e a Tabela 1, pois se têm a formação de intermetálicos distintos com propriedades diferentes entre si (3, 26).

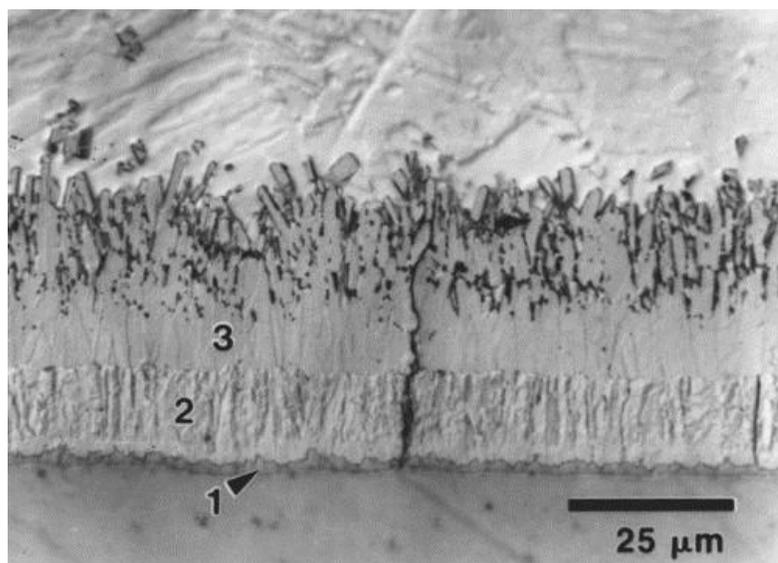


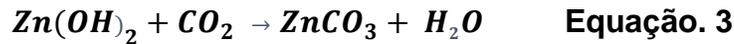
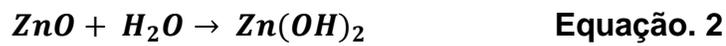
Figura 4: Microestrutura da camada de revestimento do aço galvanizado por imersão a quente, com indicação das fases intermetálicas: (1) fase gama, (2) fase delta, (3) fase zeta (24).

Tabela 1: Fases intermetálicas obtidas no processo de galvanização a quente e suas propriedades (3)

Fase	Fe (%)	Densidade (g/cm³)	Dureza (DPN)
Eta	Max. 0,003	7,14	70
Zeta	5,7-6,3	7,18	179
Delta	7,0-11,5	7,24	244
Gama	21,0-28,0	7,36	250

3.2.1 Passivação no aço galvanizado

A corrosão do Zinco (Zn) na presença de ar e umidade e depois de uma série de reações como é visto nas Equações 1, 2 e 3, acaba tendo como produto final o carbonato de cálcio, um filme fino e estável que acaba diminuindo de forma significativa a taxa de corrosão do Zinco. Vários trabalhos relataram a formação desta camada protetora (27, 28, 29).



Apesar de ocorrer a formação do filme passivo, sempre se procura aumentar sua propriedade para garantir proteção extra à corrosão. Por isso normalmente é realizada a cromatização em aços galvanizados que não serão pintados, além de garantir um efeito estético (1).

3.3 Cromatização

A cromatização tem como objetivos principais o aumento da resistência à corrosão e, excluindo o aço galvanizado, o aumento da aderência de tintas em materiais metálicos, como o alumínio. Além disso, a cromatização é comumente realizada após fosfatização, pois fecha os poros desta, aumentando a proteção do material metálico após a fosfatização ou anodização (1).

Cromatização é um processo em que se utiliza uma solução aquosa de ácido crômico, sais de cromo e ácidos minerais com o intuito de produzir uma camada de revestimento de conversão na superfície do metal. As reações químicas entre o metal e a solução causam a dissolução do metal e a formação de um filme protetivo complexo contendo cromo e partes do metal. A cromatização é normalmente utilizada para

proteger revestimentos à base de zinco e suas ligas durante o transporte e armazenagem. Desde sua introdução em 1930, a cromatização é o processo mais comum para tratamento superficial em produtos de zinco que não serão pintados(3).

No processo de cromatização existe a formação de Cromo III na superfície do metal com uma quantidade de Cromo VI não reagida dentro do filme. Esta camada fornece adesão e proteção às camadas que podem ser aplicadas posteriormente. O mecanismo de inibição da camada de conversão é chamado de “efeito *self-healing*”, pois o Cromo VI ainda presente permite que haja o reparo de defeitos e falhas do revestimento (30, 31).

Apesar de suas ótimas propriedades anticorrosivas, o Cromo VI é cancerígeno e também causa outros problemas de saúde, como danos no rim e fígado. Pessoas que trabalham em ambientes industriais com exposição ao Cromo VI têm maiores probabilidade de contrair câncer de pulmão (32). Devido aos altos riscos à saúde citados, cada vez mais se estuda a aplicação de revestimentos alternativos menos danosos ao ambiente como substituição dos revestimentos a base de cromatos, como por exemplo, os revestimentos a base de silano, nanocerâmicos, zircônia, tanino, etc. O Cromo III também apesar de ser um revestimento a base de cromato não apresenta os mesmos riscos à saúde que o Cromo VI tem (33, 34, 35, 36, 37 e 38).

3.4 Taninos

O termo tanino vem sendo utilizado desde há muito tempo para descrever os produtos responsáveis pelo curtimento do couro. Hoje em dia, taninos são definidos como compostos fenólicos, com peso molecular razoavelmente elevado, com números consideráveis de hidroxilas ou outros grupos, dando a possibilidade para formar complexos estáveis com proteínas ou outras macromoléculas, como são mostrados na Figura 5 (39).

Os taninos têm uma vasta gama de aplicações, desde bronzamento, uso medicinal, indústria de alimentos, dentre outros. Na área médica, os extratos vegetais que contêm tanino são usados como adstringentes, como diuréticos, para melhorar o funcionamento do estômago e tumores duodenais, como anti-inflamatório, antisséptico e produtos farmacêuticos hemostáticos. Com o poder de precipitar metais, os taninos também podem ser usados para combater envenenamentos com metais tóxicos. São também usados na indústria de corantes, e na produção de tintas. No ramo alimentício têm a função de clarear o vinho, cerveja e sucos de frutas (40).

Os taninos têm a habilidade de se quelar com vários tipos de metais e sequestrar os radicais livres, prevenindo o metal de uma eventual corrosão. Essa propriedade do tanino confere a ele um ótimo estabilizador de metal (10). Os taninos são divididos em duas classes: os hidrolisáveis e os condensados.

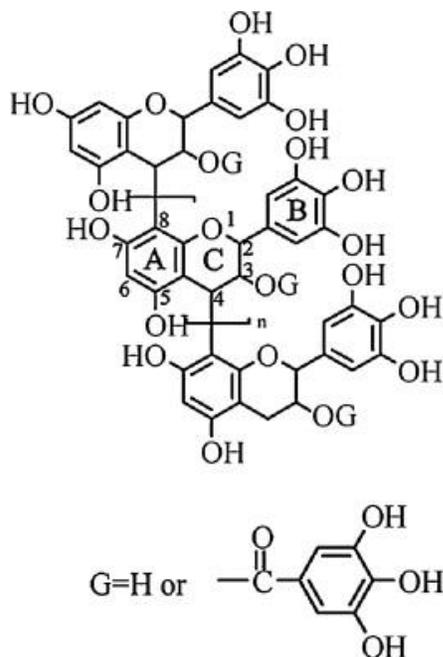


Figura 5: Estrutura molecular de um tanino da bayberry (10)

3.4.1 Taninos Hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis consistem de ésteres de ácidos gálicos e ácidos elágicos glicosilados, formados inicialmente pelo chiquimato. Neles, os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos (41).

Taninos hidrolisáveis são sintetizados por uma grande variedade de vegetais e vários deles são usados como alimentos para animais. Podem ocorrer em madeira, casca, folhas, frutos e galhos. Nota-se que algumas espécies produzem galotaninos ou elagitaninos, enquanto outras produzem misturas complexas contendo taninos galopos, elágicos e condensados. Um número muito grande de moléculas de taninos hidrolisáveis existe na natureza. A variação estrutural entre estes compostos é causada pelo acoplamento oxidativo de unidades vizinhas de ácido gálico ou pela oxidação de anéis aromáticos.

Estão presentes na Figura 6 algumas das relações entre diferentes compostos de taninos hidrolisáveis.

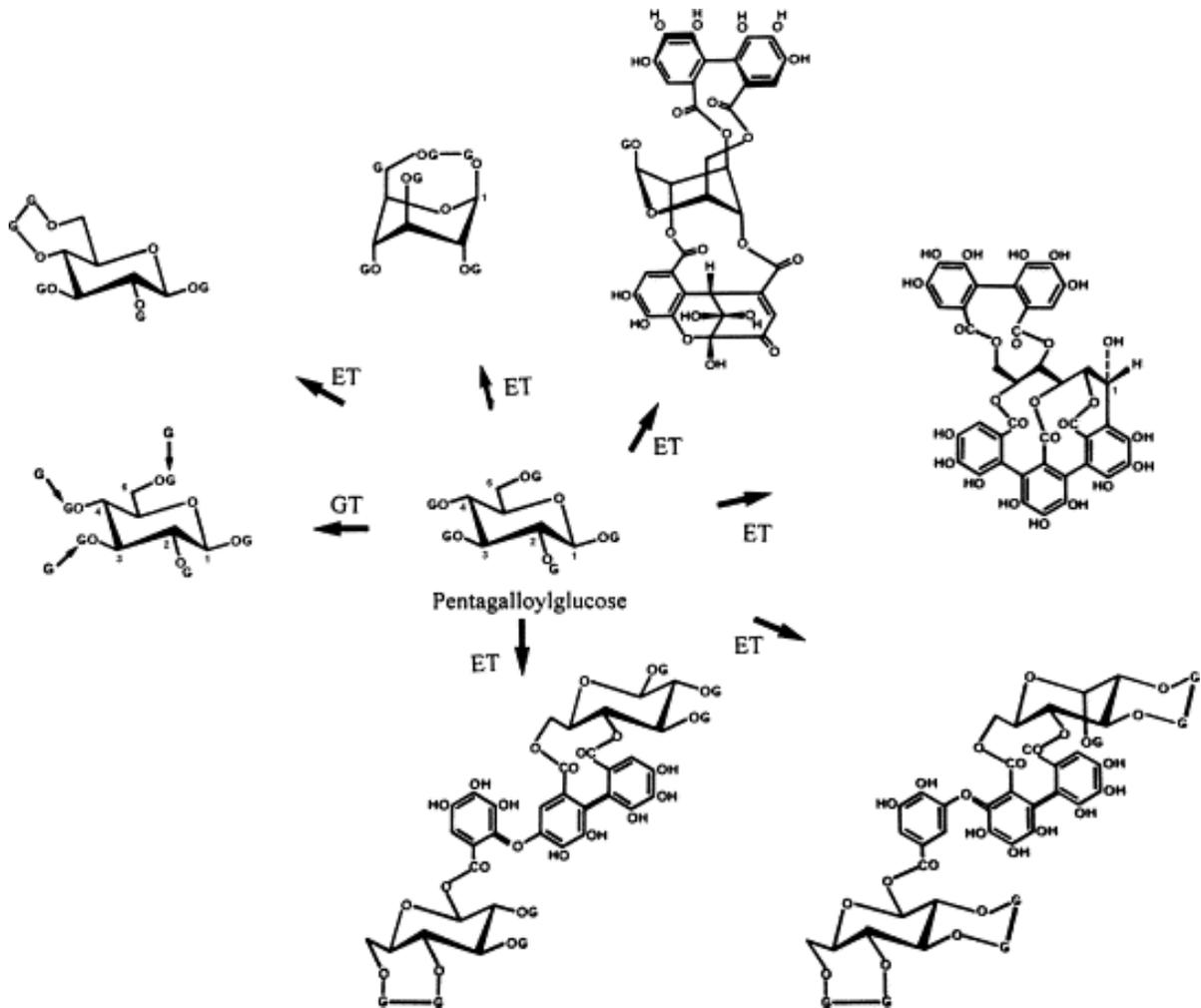


Figura 6: Metabolismo do ácido gálico (G) em taninos hidrolisáveis: a pentagalilglucose é o precursor dos galotanninos (GT) e dos elagitaninos (ET) (42).

3.4.2 Taninos Condensados

Os taninos condensados compreendem um grupo de oligômeros e polímeros de poli-hidroxi-flav-3-nol (polyhydroxyflavan-3-ol) ligados por ligações C-C entre subunidades de flavanóides, como pode ser notado na Figura 7 (43).

Os taninos condensados são quase que a metade da matéria constituída na casca de várias árvores, sendo superados apenas pela lignina (44).

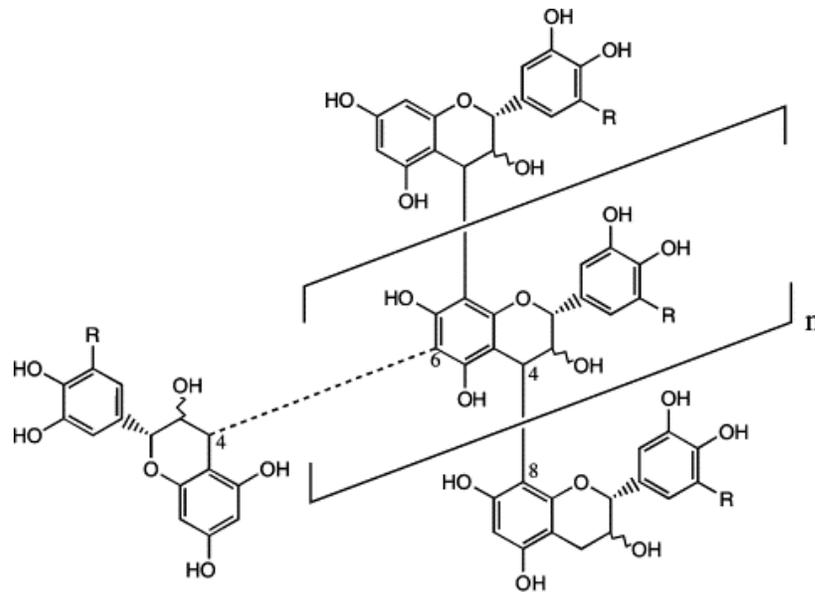


Figura 7: Modelo estrutural de uma molécula de tanino condensado (43).

3.5 Silanos

Os silanos podem ser usados como promotores de adesão entre polímeros orgânicos e substratos minerais. O agente de acoplamento do silano pode funcionar como acabamento ou modificador de superfície, *primer*, um adesivo, etc. (45).

Os silanos também fornecem ao metal maior proteção contra a corrosão, especialmente alumínio e aços, e contra todos os tipos de corrosão, como por exemplo, corrosão uniforme, galvânica, por pite, corrosão em fresta e corrosão sob tensão, etc.. O silano não só melhora a resistência à corrosão como aumenta a adesão de várias tintas ao substrato, fazendo este material uma excelente alternativa para outras conhecidas proteções metálicas (46).

Os silanos podem ser mono-silanos e bis-silanos. Os mono-silanos apresentam fórmula geral $R'(CHSi(OR)_n)$, em que OR representa um grupo alcóxi hidrolisável (OCOCH) e R' um grupo organofuncional não hidrolisável. O tipo do grupo organofuncional R e o valor de n têm uma forte influência na solubilidade dos mono-silanos em água, entretanto a maioria deles é solúvel. Se há dois grupos hidrolisáveis

(OR), ele é conhecido como bis-silano. possuindo a estrutura geral (RO Si(CH₂:R (CH).Si(OR), tem seu uso limitado por dificilmente serem solúveis em água. As estruturas dos dois tipos de silano estão representadas na Figura 8 (47).

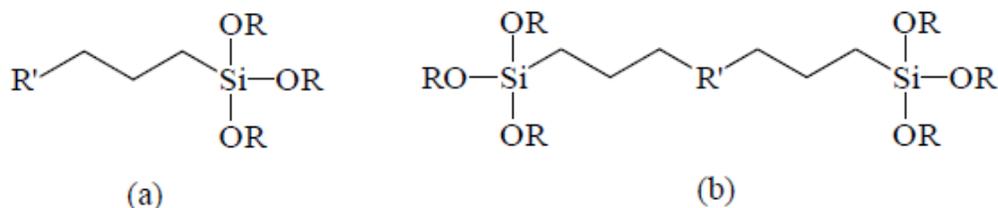


Figura 8: Estrutura química de um (a) mono-silano e de um (b) bis-silano (47).

Os filmes de silano não só asseguram a adesão entre substratos de metal e revestimentos orgânicos, mas também fornecem uma barreira fina, eficiente, contra a difusão de oxigênio na interface de metal. Em comparação com os revestimentos tradicionais de cromato, a única desvantagem dos silanos é que eles não fornecem uma proteção ativa ao substrato metálico. Quando a água e os íons agressivos atingem a superfície do metal, as camadas de silano não são capazes de garantir uma inibição ativa do processo de corrosão, como os compostos cromados (48).

3.5.1 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel pode ser rastreado até 1842, se revelando uma técnica já conhecida há vários anos. Este processo pode ser descrito como formação de uma rede de óxidos por reações de condensação progressiva de precursores moleculares em meio líquido (49).

A formação do sol-gel ocorre em quatro estágios: (a) hidrólise, (b) condensação (polimerização) de monômeros para formar cadeias e partículas, (c) crescimento das partículas, (d) aglomeração das estruturas poliméricas seguidas pela formação de redes

que se estendem por todo o meio líquido, resultando em espessamento, que forma um gel. De fato, as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente quando a reação de hidrólise foi iniciada (49). Alguns dos precursores mais usados são mostrados na Figura 9.

O processo sol-gel é afetado por uma série de fatores, os principais são o pH, temperatura, razões molares dos reagentes, composição do solvente, etc. (49). As reações de hidrólise ou condensação são catalisadas por ácido ou base, sendo assim, o pH é o principal fator de regência da estabilidade dos silanos em soluções aquosas. Observar-se na Figura 10 que em meio básico ou ácido, as reações de hidrólise e condensação são elevadas e quando o pH é próximo do neutro, estas são lentas. Embora ácidos e bases sejam catalisadores tanto para a hidrólise quanto para a condensação de alcoxilanos, esses dois processos têm diferentes dependências de pH.

Quando as reações são catalisadas por OH^- , uma alta taxa de condensação é favorecida com a rápida gelificação. Pelo contrário, quando as reações são catalisadas com H^+ , uma alta taxa de hidrólise é favorecida com a gelificação lenta.

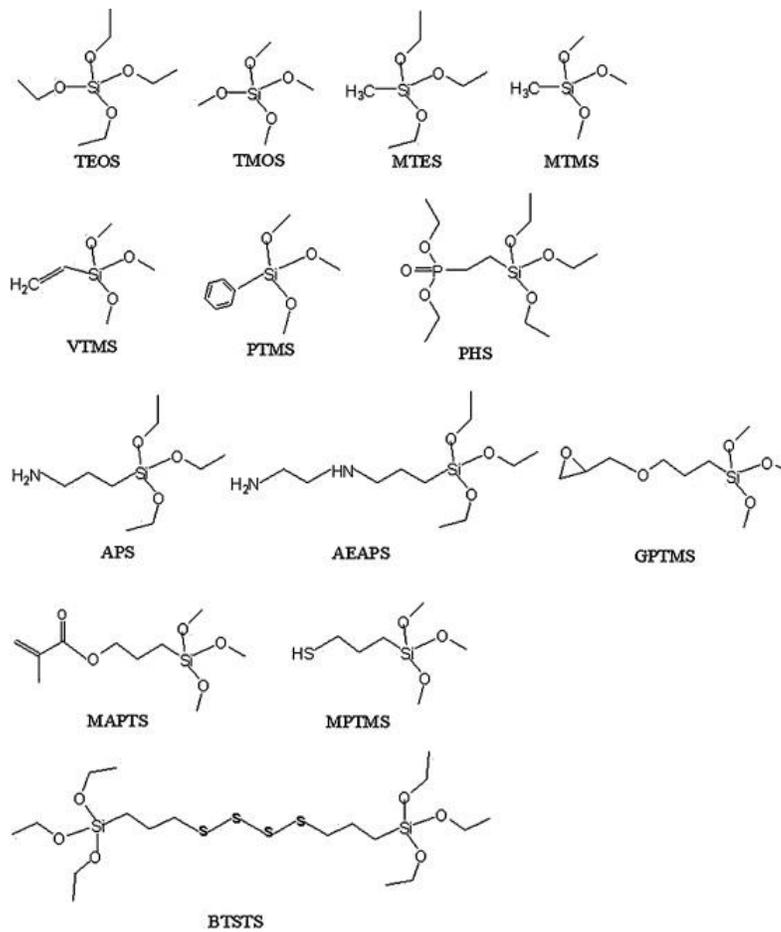


Figura 9: Estrutura dos precursores mais usados para soluções sol-gel(49).

A hidrólise e a condensação prosseguirão simultaneamente, a menos que uma delas seja limitada, sob condições específicas (50).

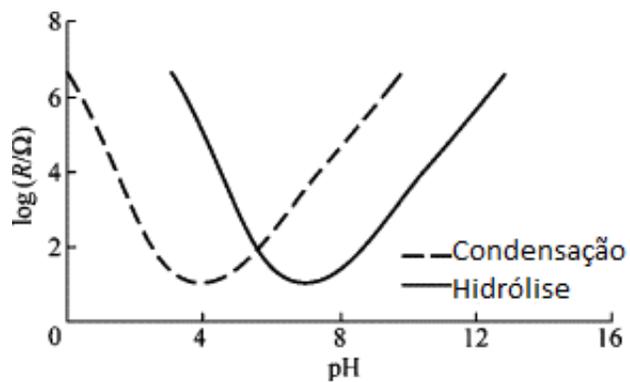


Figura 10: Taxa de hidrólise e condensação de um silano típico (Adaptado de 50).

3.5.2 Tetraetoxissilano (TEOS)

Filmes do silano tetraetoxissilano também conhecido como, tetraetilortossilicato ou Ortossilicato de Tetraetila (TEOS), obtidos pelo processo sol-gel são fáceis e práticos de obter, devido à sua baixa temperatura de preparação, processamento barato e fácil adaptação de processos para obter filmes homogêneos em substratos de grande área. Apesar dessas ótimas qualidades, os filmes com TEOS são geralmente frágeis, devido à incorporação e evaporação de produtos químicos como H_2O , CH_3OH e CH_3CH_2OH após a cura (51). Sua estrutura simples é notada analisando a Figura 11.

O TEOS é muito usado como camada intermediária entre o substrato e outro revestimento ou entre revestimentos, sendo também usado para proteção de aços galvanizados como revestimento final, por não ser funcionalizado. Para o aço galvanizado espera-se que o TEOS forneça o tempo necessário para que a camada passiva protetora de zinco oxidado se forme (52, 53, 54 e 38).

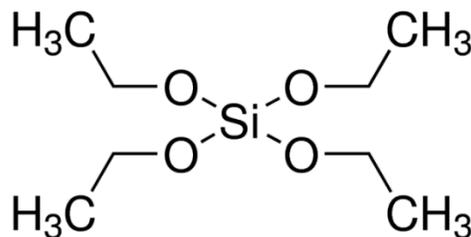


Figura 11: Estrutura Química do silano TEOS (38)

3.6 Revestimento Sanduíche

A fim de aumentar a resistência a corrosão do aço galvanizado foi feito um revestimento sanduíche, ou seja, com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino como é mostrado na Figura 12.

Visto que o revestimento a base de tanino tem trincas e falhas e o revestimento a base de silano é homogêneo, o revestimento de camadas alternadas visa aumentar à resistência a corrosão do revestimento até que tenha tempo de se formar à pátina, que é a camada passiva obtida pelo processo de corrosão do zinco, esta camada fornece proteção contra a corrosão no aço galvanizado.

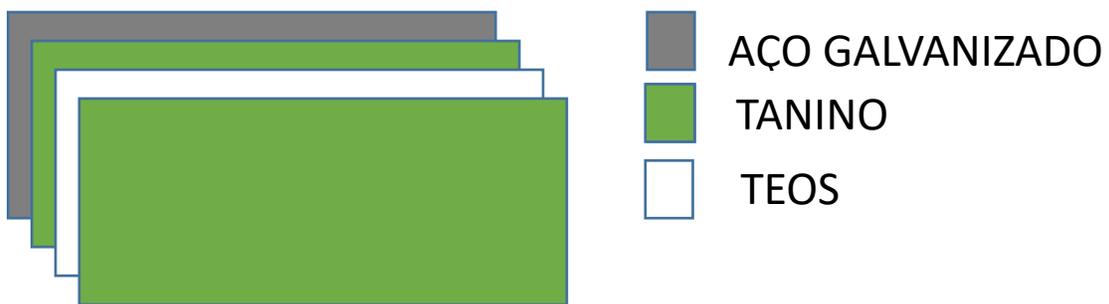


Figura 12: Representação do Revestimento Sanduíche (Camadas alternadas de Tanino/Silano/Tanino)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

Lista dos Materiais Utilizados:

- Chapas de aço galvanizado com dimensões de 100x40x1 (mm) fornecidas pela Companhia Siderúrgica Nacional, a composição química é mostrada na Tabela 2;

Tabela 2: Composição química das chapas de aço

Composição Química
Carbono – 0,12 máx
Manganês – 1,40 máx
Fósforo – 0,03 máx
Alumínio – 0,015 máx
Enxofre – 0,030 máx
Titânio – 0,50 máx

- Tanino Weibull de estrutura coloidal e alto número de núcleos dihidrídicos fenólicos, não tóxicos, obtido da casca da acácia negra, fornecido pela Tanac S.A.;
- Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) 98% - Aldrich Chemistry;
- Cromatizante trivalente 680, fornecido pela Surtec;
- Água Deionizada;
- Álcool Etílico P.A. 95% - Marca Synth;
- Ácido Acético Glacial – Marca Synth;
- Hidróxido de Sódio 0,1M – Dinâmica LTDA.

4.2 Preparo das Soluções de Tanino

Primeiramente, foi realizada a pesagem do Tanino, este mostrado na Figura 13, em uma balança analítica, seguido da dissolução do pó de Tanino em água deionizada,

respeitando a concentração de 2g/L. Após este processo, o pH da solução foi corrigido com ácido acético glacial ou hidróxido de sódio. Em seguida, a solução foi agitada por uma hora e posteriormente a mesma permaneceu em repouso por 24 horas (37).



Figura 13: Tanino de Acácia, Weibull.

4.3 Preparo das Soluções de Silano (TEOS)

As soluções de TEOS foram preparadas obedecendo ao seguinte procedimento, inicialmente, foi realizada uma mistura de álcool etílico, água deionizada e o silano, mantendo a proporção de 49% álcool etílico, 49% água deionizada e 2% de silano. Depois, foi ajustado o pH da solução com ácido acético glacial ou hidróxido de sódio. Por fim, a solução foi agitada por uma hora, como é mostrado na Figura 14 e posteriormente a mesma permaneceu em repouso por 24 horas (33).



Figura 14: Solução de TEOS em agitação.

4.4 Limpeza das chapas de aço galvanizado

As chapas de aço galvanizado foram primeiramente limpas com detergente e água corrente com o auxílio de uma esponja. Após foram novamente limpas com papel toalha embebido em acetona. Depois dessas duas etapas, as chapas foram imersas em solução desengraxante com concentração de 70g/L a uma temperatura de 70°C, por 10 minutos, sendo lavadas posteriormente com água deionizada e secas com um soprador térmico (33).

4.5 Método de Aplicação do Revestimento

Os revestimentos foram obtidos pelo método de imersão ou dip coating, com o auxílio de um elevador de discos MA 765 Marconi, as amostras foram imersas em triplicatas ao mesmo tempo com uso de uma peça adaptada mostrada na Figura 15, para poupar tempo, melhorar a reprodução e minimizar os efeitos de mudanças do ambiente. Os parâmetros de velocidade de descida e de retirada foram os mesmos para todas as soluções, a velocidade de descida e de retirada foram ambas de 420mm/min, para evitar o efeito de arraste.

Para a solução de tanino, o tempo de imersão foi de 15 minutos, com posterior secagem ao ar livre. Para solução de TEOS, o tempo de imersão foi de 60 segundos, com este procedimento sendo repetido por 3 vezes. Após as imersões consecutivas, a chapa de aço galvanizado revestida com o silano TEOS é levada para uma estufa a 100°C por 1 hora. Quando foram realizadas camadas alternadas de Tanino/Silano/Tanino, o procedimento de imersão das soluções foi o mesmo. Para a obtenção do revestimento Cromo III, as chapas foram imersas pelo tempo de 60 segundos na solução trivalente 680, a uma temperatura de 60°C.



Figura 15: Chapas de aço galvanizado momentos antes de serem imersas pelo método de dip coating.

4.6 Nomenclatura das Amostras

A nomenclatura de cada amostra é mostrada na *Tabela 3*.

Tabela 3: Nomenclatura das Amostras

Código	Descrição do Revestimento
BR	Chapa de aço desengraxada e sem revestimento
CR	Cr ⁺³
TE4.5	TEOS com pH 4.5
TE5.5	TEOS com pH 5.5
TE6.5	TEOS com pH 6.5
TA4.5	Tanino com pH 4.5
TA5.5	Tanino com pH 5.5
TA6.5	Tanino com pH 6.5
TA4,5/TE4,5	Revestimento com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino, ambos com pH 4.5
TA5,5/TE5,5	Revestimento com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino, ambos com pH 5.5
TA6,5/TE6,5	Revestimento com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino, ambos com pH 6.5
TA4,5/TE5,5	Revestimento com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino, pH 4.5 e TEOS com pH 5.5
TA4,5/TE6,5	Revestimento com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino, Tanino com pH 4.5 e TEOS com pH 6.5
TA5,5/TE4,5	Revestimento com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino, Tanino com pH 5.5 e TEOS com pH 4.5
TA5,5/TE6,5	Revestimento com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino, Tanino com pH 5.5 e TEOS com 6.5
TA6,5/TE4,5	Revestimento com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino, Tanino com pH 6.5 e TEOS

	com pH 4.5
TA6,5/TE5,5	Revestimento com camadas alternadas de Tanino / TEOS / Tanino, Tanino com pH 6.5 e TEOS com pH 5.5

4.7 Métodos de Análise dos Revestimentos

Os métodos utilizados para verificar a qualidade e comportamento dos revestimentos foram os seguintes:

- Polarização Potenciodinâmica ;
- Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Ensaios de Corrosão Acelerados.

Os ensaios foram realizados após a amostra ser obtida, nos intervalos de 1 dia, uma semana, um mês, três meses e seis meses.

4.7.1 Polarização Potenciodinâmica

Em razão de ser um ensaio destrutivo, as amostras foram feitas em triplicatas. Como foi feito o estudo do comportamento com o envelhecimento do revestimento (amostras expostas ao ambiente por 6 meses), cada área utilizada não era analisada novamente, cada círculo nas amostras mostrado na Figura 16 é um ensaio feito de polarização. O ensaio de polarização foi realizado com um potenciostato Autolab PGSTAT 302 com o uso de um software para a operação, o NOVA 1.11. Para as polarizações foi utilizado, para todos os ensaios, uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho a amostra, o eletrodo de referência de Ag|AgCl e um contra eletrodo de platina. Para que o eletrólito possa ser condutor, a solução utilizada foi de NaCl com uma concentração de 0,05 mol/L, sendo a área exposta da

amostra de 0,636 cm². Todos os potenciais são apresentados em relação ao eletrodo de referência usado.

A medição do OCP foi realizada ao longo de 300 segundos, para confirmar o equilíbrio do sistema. Depois, é realizada uma varredura de potenciais entre -1,2V até -0,4V, a uma taxa de 0,004V/s.

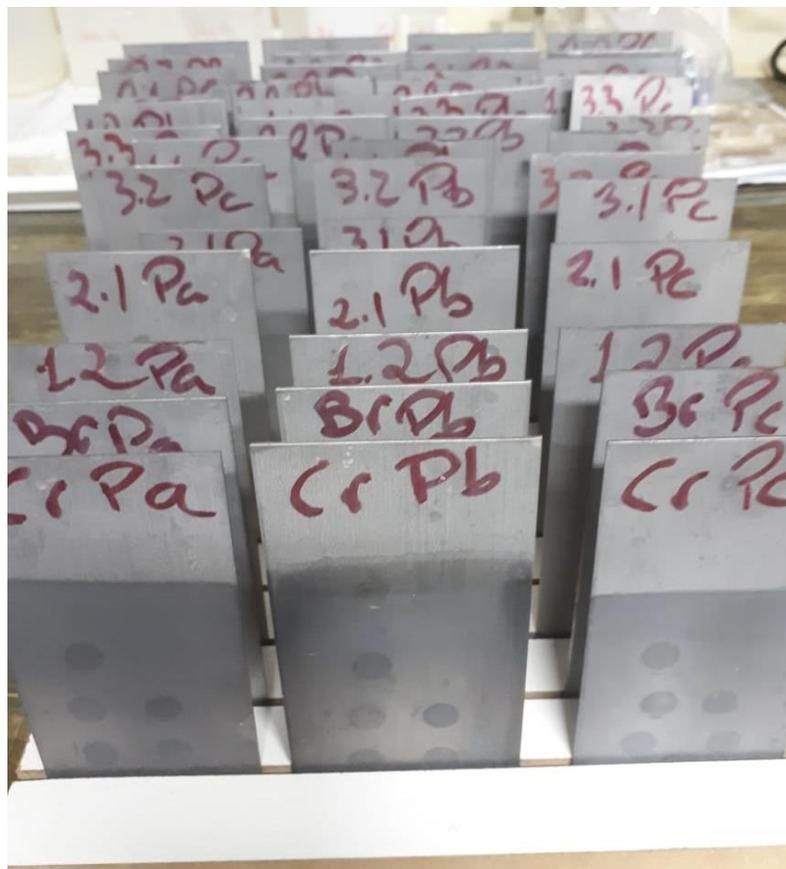


Figura 16: Amostras do Ensaio de polarização envelhecendo, tendo já realizados 5 ensaios.

4.7.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

Os ensaios de Impedância eletroquímica foram realizados em uma única área (7 cm²). As amostras foram em duplicada, porém foram analisados ambos os lados das chapas de aço galvanizado, ou seja, cada análise de revestimento foi feita com resultados de 4 ensaios obtidos em 2 chapas.

O ensaio foi realizado no mesmo sistema de três eletrodos do ensaio de polarização potenciodinâmica, sendo o eletrodo de trabalho a amostra a ser analisada. Os eletrodos de referência e contra eletrodo também são os mesmos do ensaio de polarização. O tempo para averiguar o equilíbrio do sistema pelo OCP foi de 60 segundos. A faixa de frequências em que se variou o potencial foi na faixa de 10^5 até 10^{-2} , com uma amplitude de excitação de 0.01V.

4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises de MEV foram feitas com o equipamento Phenon World / PW-100-017, no Laboratório de Polímeros da UFRGS (LAPOL). As amostras foram analisadas com uma energia de 10Kv. As análises de EDS foram feitas no mesmo equipamento, enquanto eram feitas as análises do MEV.

4.7.4 Ensaio de Corrosão Acelerados

Dois ensaios de corrosão acelerados foram realizados:

- Câmara Úmida
- Névoa Salina

4.7.4.1 Câmara Úmida

Dentro da câmara, onde é realizado este ensaio de corrosão acelerada, é simulada uma atmosfera artificial que acelera o processo de corrosão. O resultado não nos dá uma média de quanto tempo este processo aconteceria fora das condições controladas, porém é útil como análise comparativa entre amostra com diferentes revestimentos, mas mesmo material base.

Os ensaios foram realizados baseados na norma ASTM D 2247 no LACOR - UFRGS. Os critérios para a avaliação são: 0- perfeito, 1- pontos de corrosão em áreas

localizadas, 2- pontos de corrosão em geral, 3- áreas de corrosão localizadas, 4- corrosão parcial, pontos e áreas e 5- corrosão total.

As amostras foram pintadas nas laterais para evitar o efeito de borda.

4.7.4.2 Névoa Salina

O ensaio de névoa salina, assim como o de câmara úmida, também é um ensaio de corrosão acelerada, só que o ensaio de Névoa Salina simula um ambiente muito mais agressivo, fazendo uma simulação de uma atmosfera marítima. Assim como no ensaio anterior, os corpos de prova tiveram suas laterais pintadas e foram realizados no LACOR-UFRGS. O ensaio foi realizado baseado na norma ASTM B 117.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de tornar mais claros a análise dos resultados das amostras revestidas com as camadas alternadas de Tanino/TEOS/Tanino, somente três das nove combinações vão ser analisadas nos ensaios eletroquímicos e o de MEV/EDS, são as 3 combinações que mostraram os melhores resultados. As amostras que apresentaram as melhores propriedades anticorrosivas foram TA5,5/TE5,5; TA6,5/TE5,5 e TA6,5/TE6,5.

5.1 Polarização Potenciodinâmica

5.1.1 Um Dia de Envelhecimento

As amostras tratadas conforme nomenclatura anteriormente apresentadas foram submetidas a ensaio de polarização potenciodinâmica e os resultados para amostras com um dia de “envelhecimento” são apresentados abaixo. Analisando os dados apresentados na Figura 17, se nota que, após um dia de envelhecimento, todas as amostras tiveram desempenho melhor do que as amostras Cr e Br. A amostra que apresentou a menor densidade de corrente foi a com o pH do TEOS em 6,5, isto está de acordo com a Dissertação de Mestrado do Bruno Garcia (38).

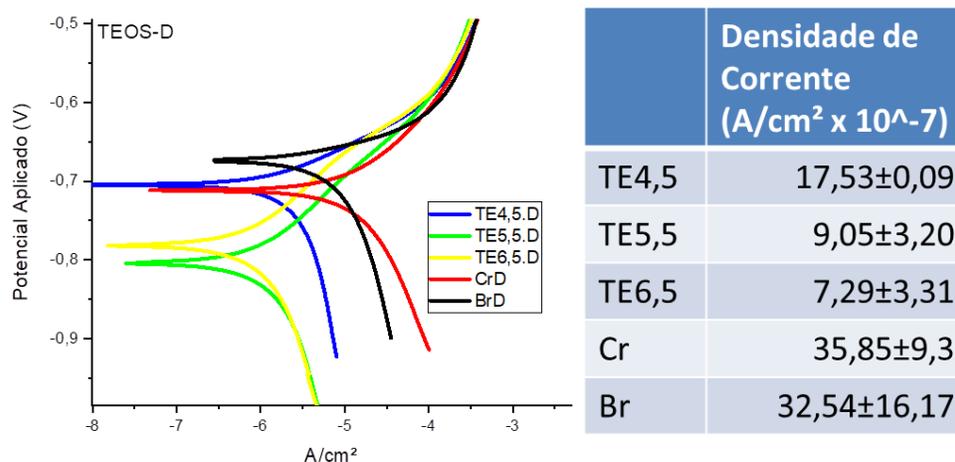


Figura 17: Ensaios de Polarização após um dia de envelhecimento para as amostras revestidas com TEOS, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

É constatado na Figura 18 que após um dia de envelhecimento, todas as amostras revestidas com Tanino são superiores às amostras Br e Cr.

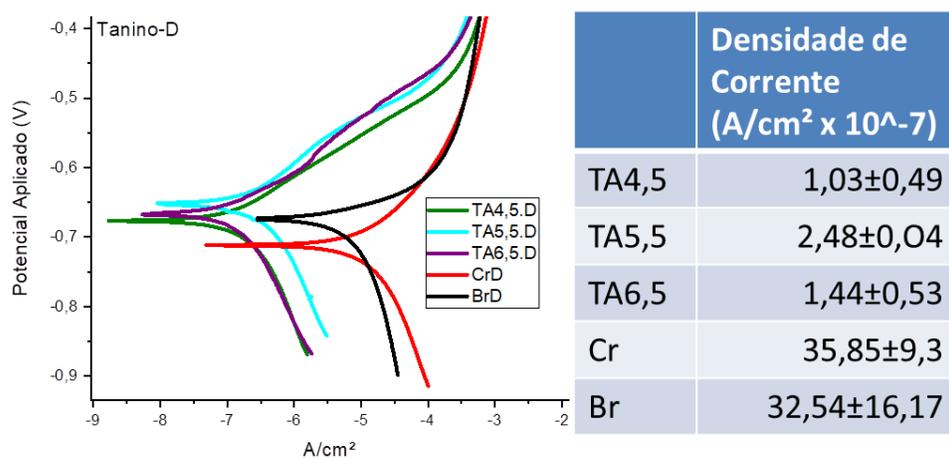


Figura 18: Ensaios de Polarização após um dia de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

É mostrado na Figura 19 que quando foi realizada a tripla camada, Tanino/TEOS/Tanino, foi reforçada a proteção contra a corrosão quando comparado

com as amostras revestidas somente com Tanino ou TEOS. A melhor combinação foram as amostras TA6,5/TE4,5 e TA6,5/TE6,5.

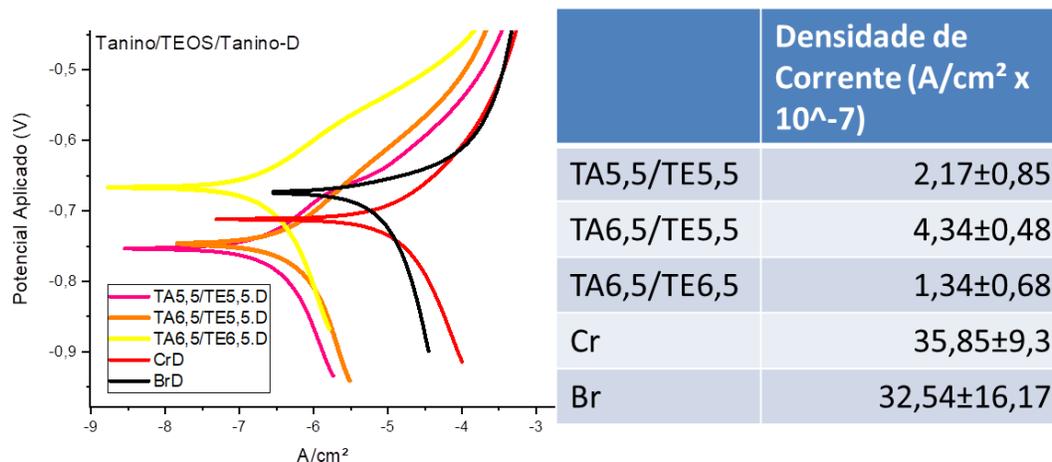


Figura 19: Ensaio de Polarização após um dia de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

Os resultados das Figura 17, Figura 18 e Figura 19 estão coerentes com a bibliografia, pois como só tem um dia de envelhecimento não deu tempo de formar a camada de passivação do tanino, do cromo III e da pátina. Assim a única proteção é a obtida por barreira, à proteção obtida por tanino oferece tanto a proteção por barreira como por formação de uma camada de passivação, o que explica o bom resultado das amostras que foram tratadas com tanino. A baixa proteção obtida pelo Cromo 3 se dá pelo fato que só após 48 horas de envelhecimento que começa a formação da camada passiva.

5.1.2 Uma Semana de Envelhecimento

Após uma semana de preparação das amostras (uma semana de envelhecimento), analisando a Figura 20 observa-se que após esta semana de

envelhecimento o TEOS já não funciona tão bem como um revestimento protetor. Embora a amostra TE5,5 ainda tenha menor densidade de corrente que as amostras TE4,5 e TE6,5, o que corrobora com a literaturas anteriores que indicam que o pH 5,5 para o TEOS é o mais indicado (33 e 38) .

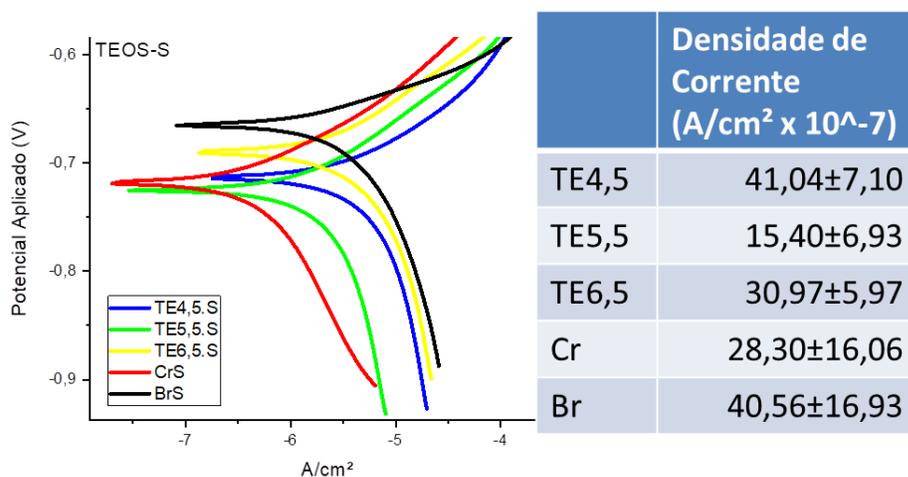


Figura 20: Ensaios de Polarização após as amostras terem uma semana de envelhecimento, para as amostras revestidas com TEOS, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

É observado na Figura 21 que após uma semana de envelhecimento o Tanino continua como uma ótima alternativa contra a corrosão. Todas as amostras revestidas com tanino obtiveram desempenho superior quando comparado com as Cr e Br.

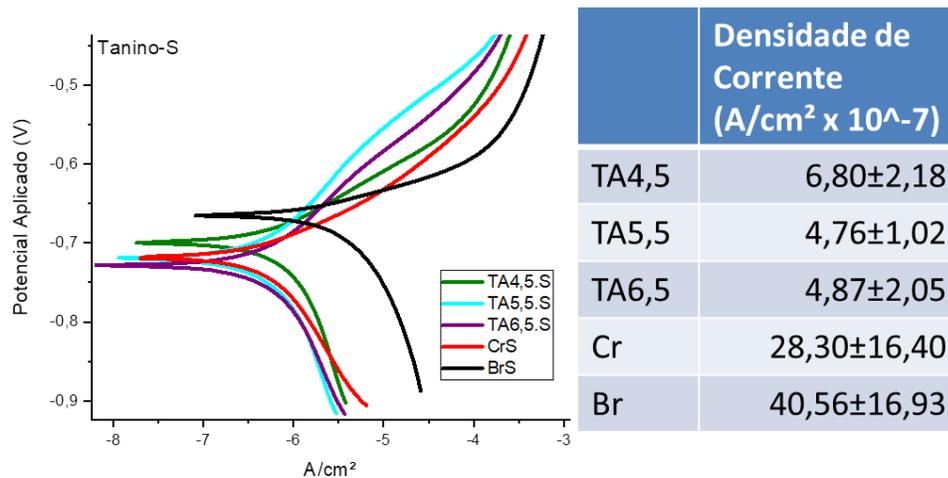


Figura 21: Ensaio de Polarização após uma semana de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

Verifica-se na Figura 22 que, após uma semana de envelhecimento, a tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino ainda continua fornecendo melhor proteção contra a corrosão. As amostras com tripla camada obtiveram menor densidade de corrosão quando comparadas com as amostras Cr e Br.

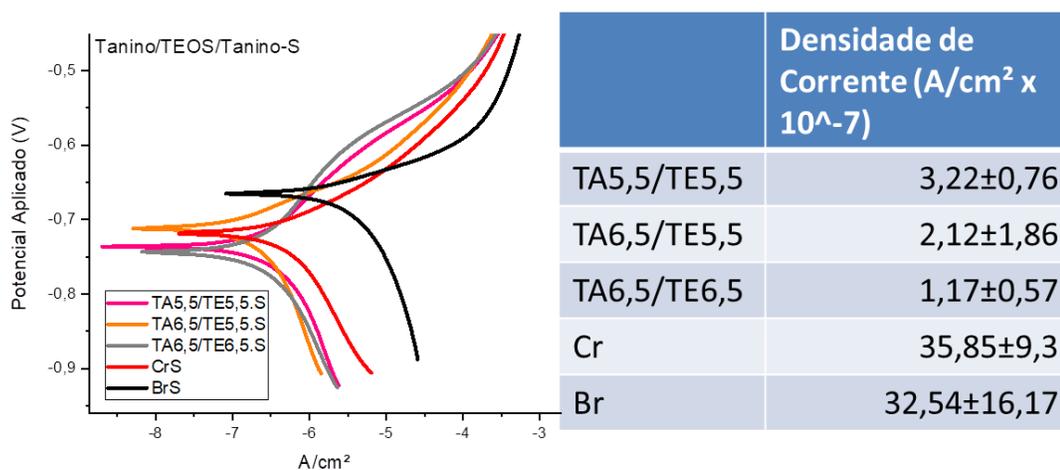


Figura 22: Ensaio de Polarização após uma semana de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

Após uma semana de envelhecimento nota-se que começa a degradação da proteção por barreira das amostras tratadas com TEOS. As amostras que tiveram os tratamentos somente com tanino tiveram uma menor degradação e as amostras que tiveram seu tratamento feito com a tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino tiveram uma ainda menor degradação, entende-se que começou a formação da camada passiva do tanino e o mesmo ainda fornece uma proteção por barreira. O sanduíche de Tanino/TEOS/Tanino sugere que a camada de TEOS tem uma menor degradação pois é protegido pela camada superficial. Houve um aumento da resistência à corrosão do Cromo III, supõe-se que começou a formação da sua camada passiva.

5.1.3 Um Mês de Envelhecimento

Os resultados de polarização mostrados na Figura 23, após um mês de envelhecimento para amostras revestidas com TEOS, são piores que as amostras Cr e Br, mostrando-se uma pior alternativa ao Cromo III.

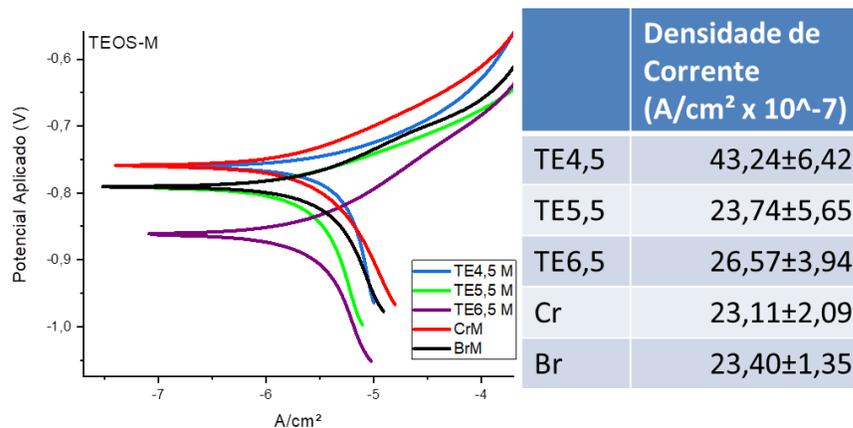


Figura 23: Ensaios de Polarização após um mês de envelhecimento para as amostras revestidas com TEOS, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

Pela análise da Figura 24 se entende que embora o TEOS seja uma péssima alternativa, o Tanino continua fornecendo uma ótima proteção contra a corrosão, tendo todas as suas amostras menores densidades de corrente quando comparadas às amostras Cr e Br.

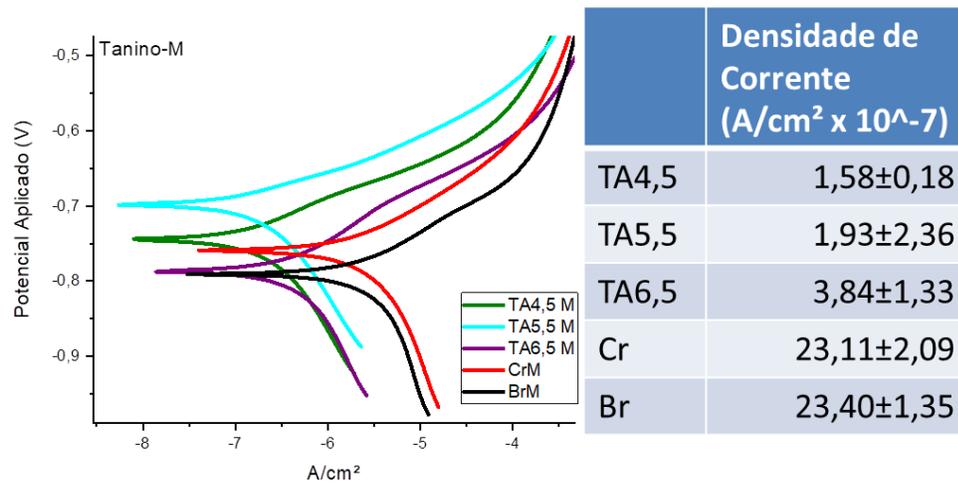


Figura 24: Ensaio de Polarização após um mês de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente

Analisando a Figura 25 se constata que assim como o Tanino, a tripla camada de revestimentos está fornecendo, depois de um mês, uma efetiva proteção contra a corrosão, tendo melhores resultados que as amostras Cr e Br.

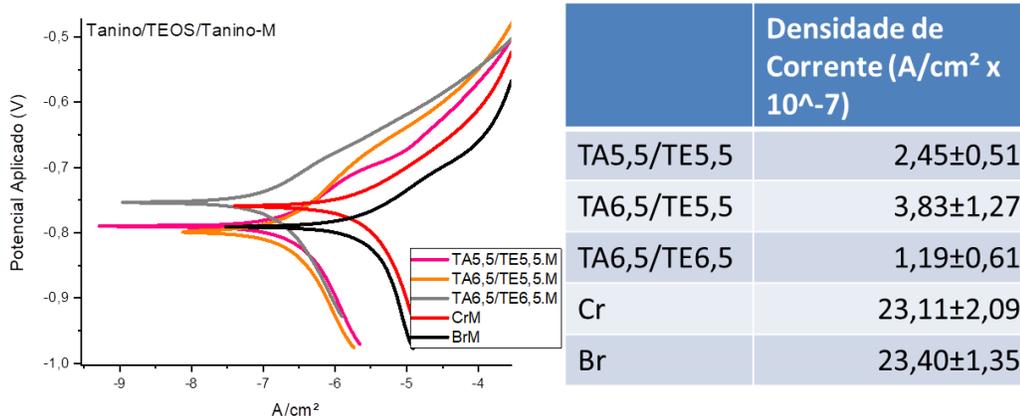


Figura 25: Ensaio de Polarização após um mês de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

Após um mês de envelhecimento as amostras tratadas com Cromo III e sem nenhum tratamento melhoraram a sua resistência a corrosão, isto se deve pela possível formação da camada passiva obtida pelo tratamento com Cromo III e possivelmente a amostra sem nenhum tratamento está em um ambiente pouco agressivo onde é possível que também ocorra a formação da camada passiva do aço galvanizado (pátina). O tanino continua fornecendo uma proteção por barreira e possivelmente pela sua camada passiva também. Após um mês de envelhecimento não se constata ainda a necessidade de utilização do revestimento sanduíche a partir dos ensaios de polarização.

5.1.4 Três Meses de Envelhecimento

Após três meses de envelhecimento, não houve mudanças em relação às amostras envelhecidas por um mês. Todas as amostras revestidas com TEOS tem maiores densidades de corrente que as amostras Br e Cr, como visto na Figura 26.

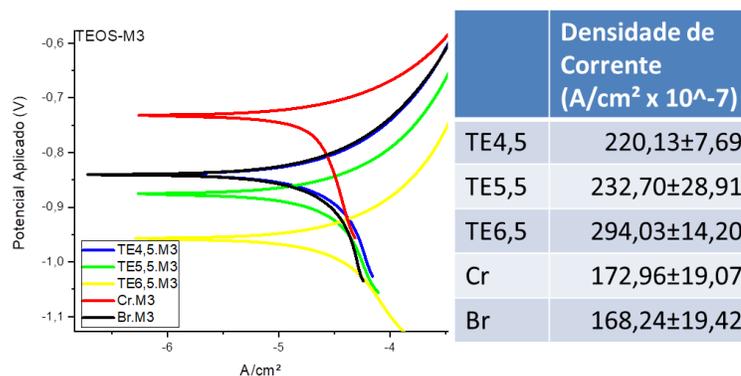


Figura 26: Ensaios de Polarização após três meses de envelhecimento para as amostras revestidas com TEOS, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

Verifica-se pela análise da Figura 27 que após três meses de envelhecimento, as amostras revestidas com Tanino já não protegem o metal de maneira adequada, embora a diferença seja pequena, todas as amostras têm menores densidades de corrente quando comparadas às amostras Cr e Br.

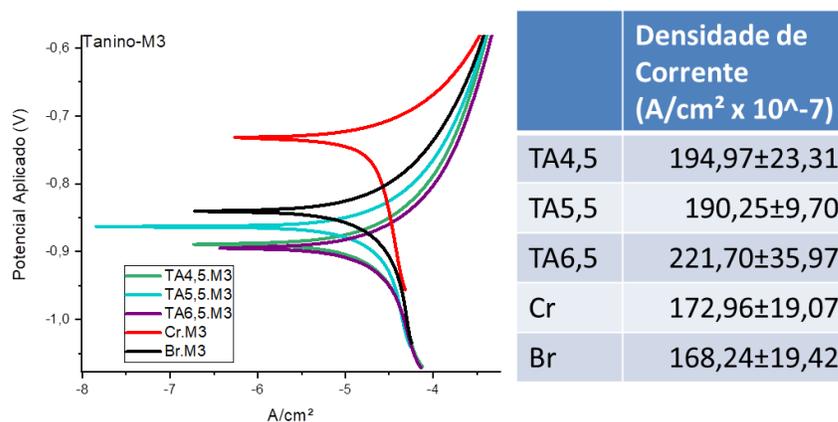


Figura 27: Ensaios de Polarização após três meses de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente

Após três meses de envelhecimento, as amostras revestidas somente com Tanino ou com TEOS não conseguiram fornecer uma proteção adequada para as chapas de aço galvanizado. As amostras revestidas com tripla camada indica que provavelmente está ocorrendo um efeito sinérgico entre o Tanino e o TEOS,

melhorando a proteção contra a corrosão do aço galvanizado, como pode se notar analisando a Figura 28.

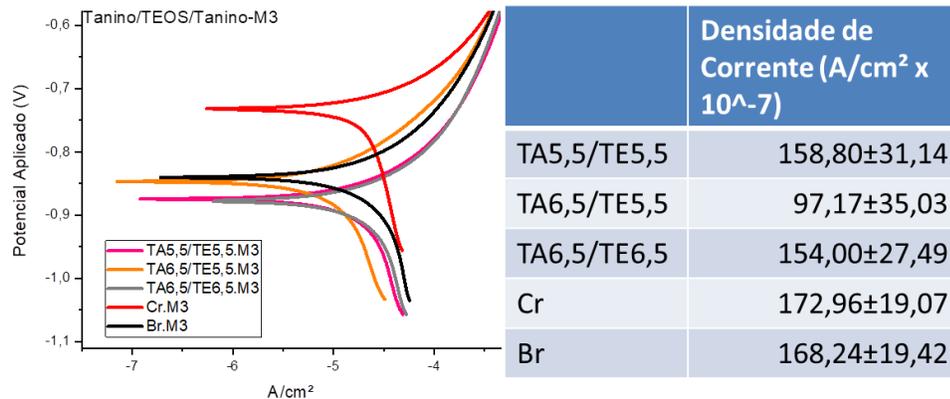


Figura 28: Ensaio de Polarização após três meses de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

Após os três meses de envelhecimento as amostras tratadas com TEOS fornecem uma menor proteção que as amostras tratadas com Cromo III e sem tratamento. Supõe-se que a proteção em forma de barreira do TEOS não permitiu que se formasse em condições ideais a camada de pátina / passivação que o aço galvanizado sem tratamento acaba formando e a amostra tratada com Cromo III, indicando que houve a formação da camada passiva do aço galvanizado sem tratamento e a partir do tratamento com Cromo III. A pátina formada fornece uma boa proteção contra a corrosão, porém deve-se salientar que o ambiente em que as amostras estavam expostas não era agressivo, permitindo assim a formação da camada passiva no aço galvanizado sem tratamento.

O tanino além de fornecer uma proteção por barreira também fornece uma proteção com a formação de uma camada passiva, porém após três meses de envelhecimento em um ambiente controlado a camada de passivação formada no aço galvanizado sem tratamento e a camada passiva nas amostras com Cromo III obtiveram menor resistência à corrosão. Para ambientes mais agressivos talvez o

tanino forneça uma melhor proteção, pois em menores tempos de envelhecimento ele se mostrou uma melhor opção de tratamento.

O revestimento sanduíche de Tanino/TEOS/Tanino após três meses de envelhecimento se mostrou uma ótima opção ao tratamento com Cromo III. Supõe-se que o TEOS protegeu de forma adequada a camada de tanino, fornecendo o tempo suficiente para que ocorra a passivação do tanino sobre o aço galvanizado e a outra camada de tanino reduziu a taxa de desgaste do TEOS .

5.1.5 Seis Meses de Envelhecimento

Após seis meses de envelhecimento, só algumas amostras foram analisadas, como é mostrado na Figura 29.

As amostras tratadas somente com Tanino e TEOS após três meses de envelhecimento não se mostraram eficientes, assim só algumas amostras com a tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino foram analisadas.

As amostras tratadas com camadas alternadas de Tanino/TEOS/Tanino se mostraram eficientes contra a corrosão, a amostra TA5,5/TE5,5 obteve o melhor desempenho.

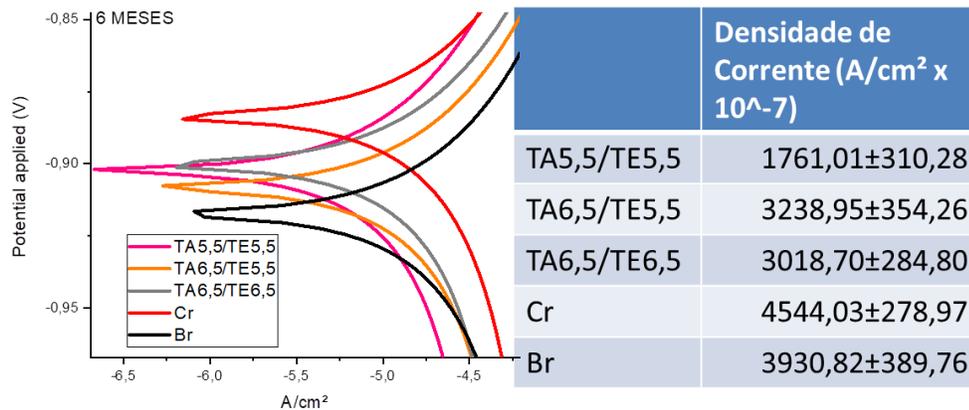


Figura 29: Ensaio de Polarização após seis meses de envelhecimento para as amostras revestidas com Tanino/TEOS/Tanino, ao lado suas respectivas densidades de corrente.

O revestimento sanduíche de Tanino/TEOS/Tanino após seis meses de envelhecimento se mostrou uma ótima opção ao tratamento com Cromo III. Possivelmente o TEOS se degradou ao longo dos seis meses, porém o tanino que foi depositado sob o TEOS recobriu as imperfeições que tem Tanino depositado diretamente sob o aço galvanizado, assim houve tempo o bastante para formação da camada passiva do tanino sob o aço galvanizado e ainda uma maior proteção por barreira. A amostra sem tratamento obteve um resultado similar à amostra tratada com Cromo III, ambas as amostras têm uma formação de camada passiva, porém como foi dito anteriormente o ambiente não era agressivo, talvez em ambientes de maior insalubridade a amostra sem tratamento não tenha o mesmo resultado, justificando assim os tratamentos posteriores aplicados sob o aço galvanizado.

5.1.6 Evolução da Densidade de Corrente

Para se realizar o gráfico mostrado na Figura 30, só uma amostra com cada tratamento foi selecionada mais a amostra sem tratamento, justamente para mostrar um

comportamento geral de todas as amostras. Nota-se que todas as amostras e tratamentos tiveram a queda de desempenho com o avanço do tempo.

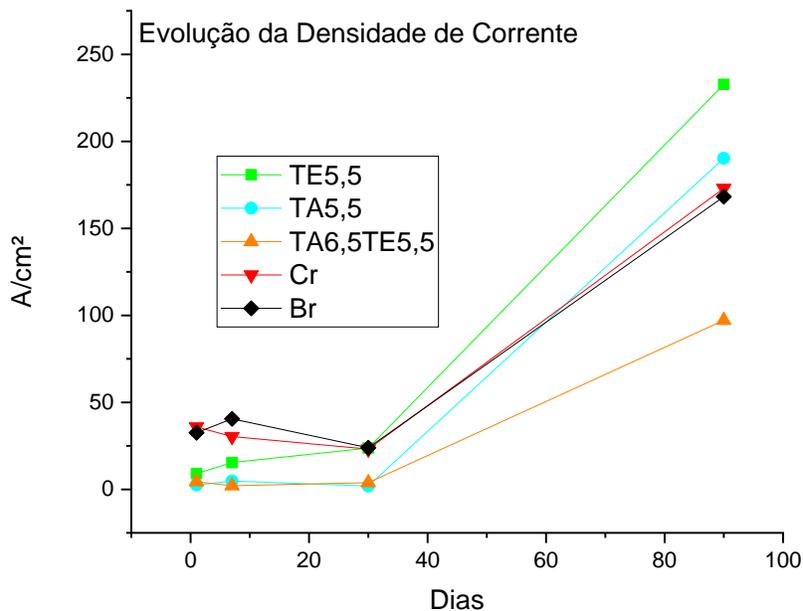


Figura 30: Densidade de corrente com o avanço do tempo no período de três meses.

A densidade de corrente da amostra tratada com o Cromo III cai ao longo dos primeiros 30 dias, indicando que durante esse tempo houve a formação de sua camada passiva ao longo deste tempo. A amostra sem tratamento só houve a queda da densidade de corrente após há primeira semana, sugerindo que durante o período de uma semana e um mês de envelhecimento houve a formação da pátina. Os tratamentos a base de tanino sugerem que a proteção por barreira / camada passiva se mantém estável ao longo do primeiro mês, sugerindo que se houve algum desgaste da proteção por barreira ela foi recuperada pela formação da camada passiva. Supõe-se que a grande diferença de densidade de corrente da amostra tratada só com tanino com a amostra com o revestimento sanduíche seja pelo fato da camada de tanino proteger a degradação da camada de TEOS, esta protegendo a primeira camada de tanino, permitindo assim uma boa formação da camada passiva de tanino, menor

desgaste do TEOS e a última camada de tanino recobrindo eventuais falhas da primeira camada de tanino que ficam expostas com a degradação do TEOS.

5.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

Os ensaios de EIE também foram realizados nas amostras com um dia, uma semana, um mês, três meses e seis meses após o tratamento, nominado aqui de “envelhecimento”.

5.2.1 Um Dia de Envelhecimento

É mostrado na **Figura 31** que depois de um dia, a amostra de aço galvanizado revestido somente com TEOS com pH 6,5 teve um melhor desempenho que a amostra Cr e Br. A amostra com pH 5,5 obteve um desempenho similar à amostra sem revestimento.

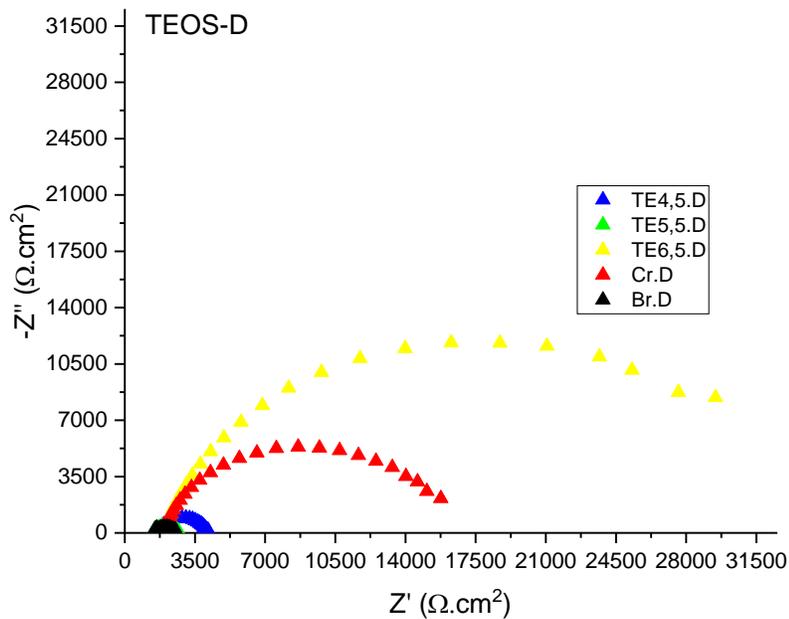


Figura 31: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com silano TEOS após um dia de envelhecimento.

Após um dia de envelhecimento, a amostra TA4,5 apresentou um desempenho muito superior aos outros revestimento. As amostras TA5,5 e TA6,5 tiveram resultados similares, como é mostrado na **Figura 32**.

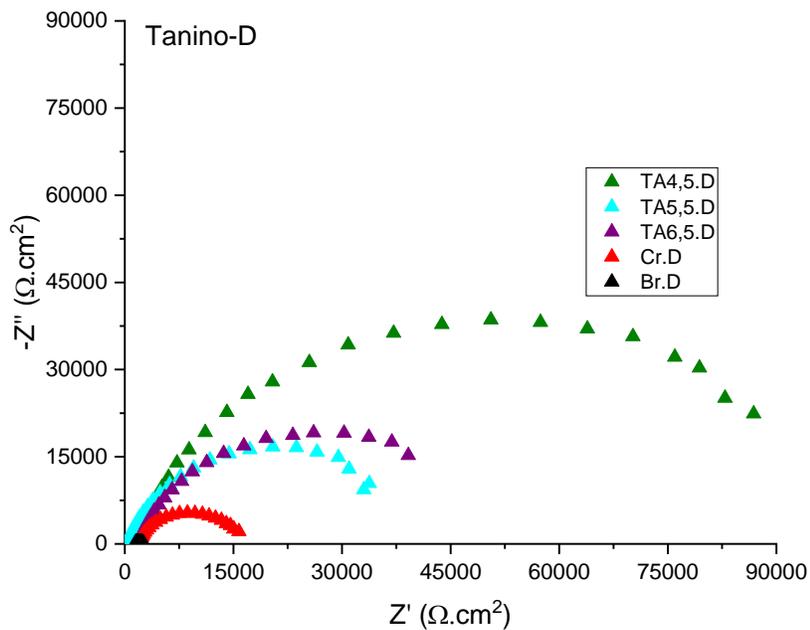


Figura 32: *Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com tanino após um dia de envelhecimento.*

A tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino obteve melhores resultados quando comparados com o uso do tanino e do TEOS de forma isolada. O melhor desempenho foi quando o tanino e o TEOS tinham ambos o pH 6,5, e o segundo melhor foi quando ambos tinham o pH 5,5, como é notado analisando a **Figura 33**.

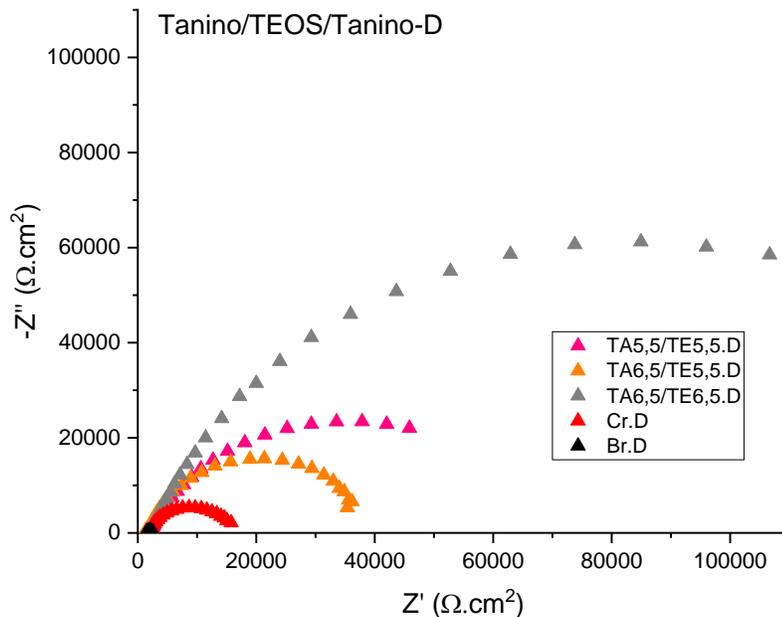


Figura 33: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após um dia de envelhecimento.

Após um dia de envelhecimento, assim como os resultados da polarização as amostras tratadas com TEOS, Tanino e o sanduíche de Tanino/TEOS /Tanino foram mais resistentes à corrosão que as amostras sem nenhum tratamento e tratadas com Cromo III. Entende-se que é pelo fato de somente após 48 horas de envelhecimento que o tratamento a base de Cromo III começa a formar a camada passiva em cima do aço galvanizado.

5.2.2 Uma Semana de Envelhecimento

Após uma semana de envelhecimento, a amostra TE5,5 obteve o melhor desempenho comparativo contra a corrosão. A amostra TE6,5, embora depois de uma semana apresentar uma queda brusca de desempenho, ainda fornecia melhor proteção quando comparada com as amostras Br e Cr, como é mostrado na **Figura 34**.

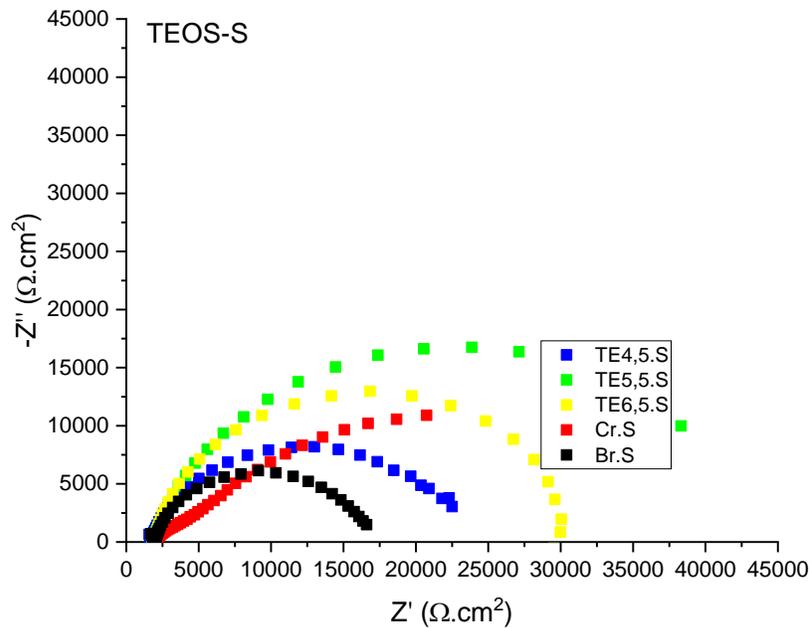


Figura 34: *Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com silano TEOS após uma semana de envelhecimento.*

Após uma semana de envelhecimento nota-se que a amostra TA5,5, no ensaio de EIE teve o melhor desempenho. Após uma semana, todas as amostras revestidas somente com tanino têm o desempenho melhor quando comparadas com as amostras BR e Cr, como é visto depois de analisada a **Figura 35**.

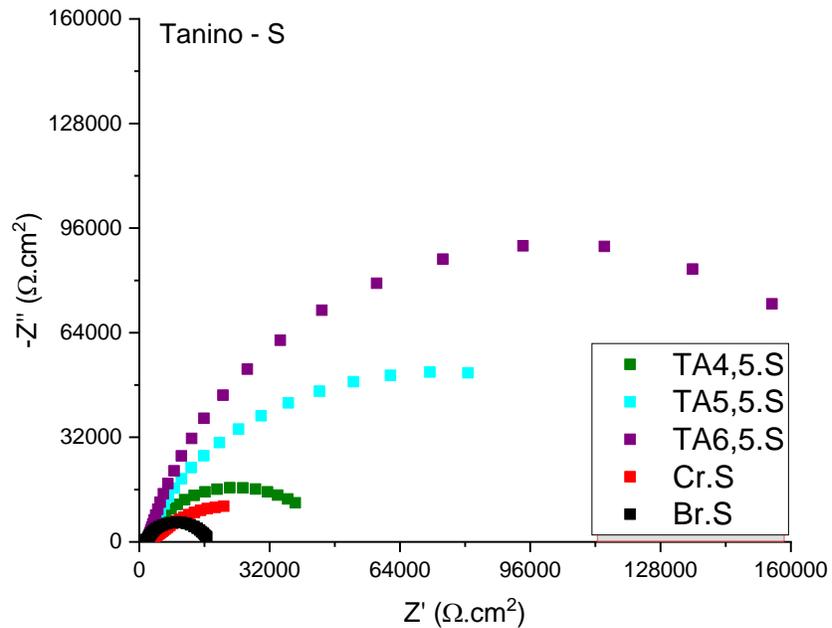


Figura 35: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com tanino após uma semana de envelhecimento.

Constata-se na **Figura 36** que após uma semana de envelhecimento a amostra com a tripla camada com os pH 6,5 de tanino e TEOS continua com o melhor desempenho. A amostra com tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino após uma semana apresenta o desempenho muito superior quando comparada às amostras sem revestimento ou revestida com Cromo III.

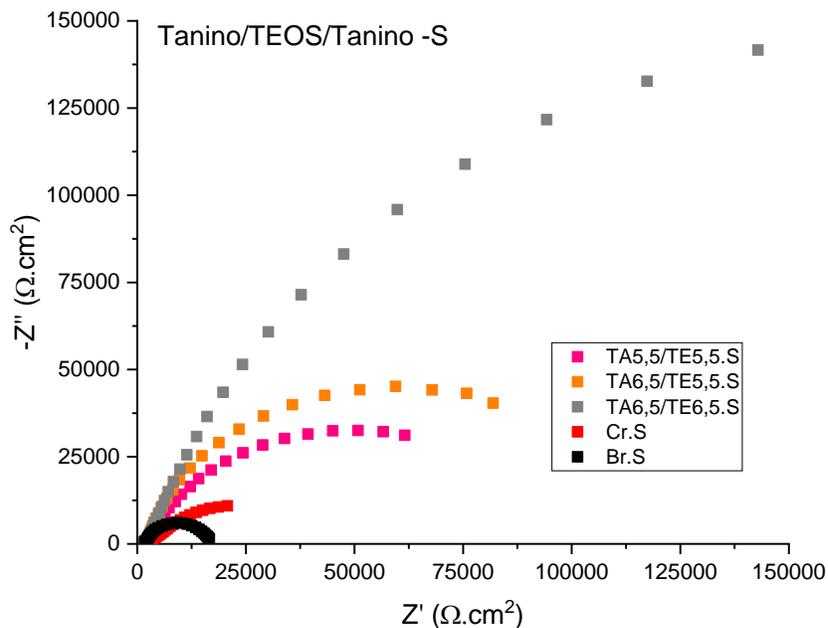


Figura 36: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após uma semana de envelhecimento.

Após uma semana de envelhecimento o tratamento com Cromo III teve um aumento de resistência, isso faz sentido, pois após 48 horas de envelhecimento começa a formar a camada passiva a partir do Cromo III. Supõe-se que o mesmo comportamento acontece com a amostra sem revestimento, começando a formação da pátina a camada passiva obtida de forma natural do aço galvanizado.

O mesmo comportamento de aumento de resistência à corrosão após uma semana de envelhecimento se repete para as amostras tratadas com Tanino e a combinação de Tanino/TEOS/Tanino, ambas tiveram um aumento de resistência com a exceção para a amostra TA4,5. Acredita-se que seja pelo fato do tanino também começar a formar sua camada passiva com o envelhecimento da amostra.

5.2.3 Um Mês de Envelhecimento

Verifica-se na **Figura 37** que, após um mês, a amostra TE5,5 continua sendo a que tem o melhor desempenho. A amostra que tem o TEOS com pH 6,5 obteve desempenho menor do que a amostra revestida com Cromo III.

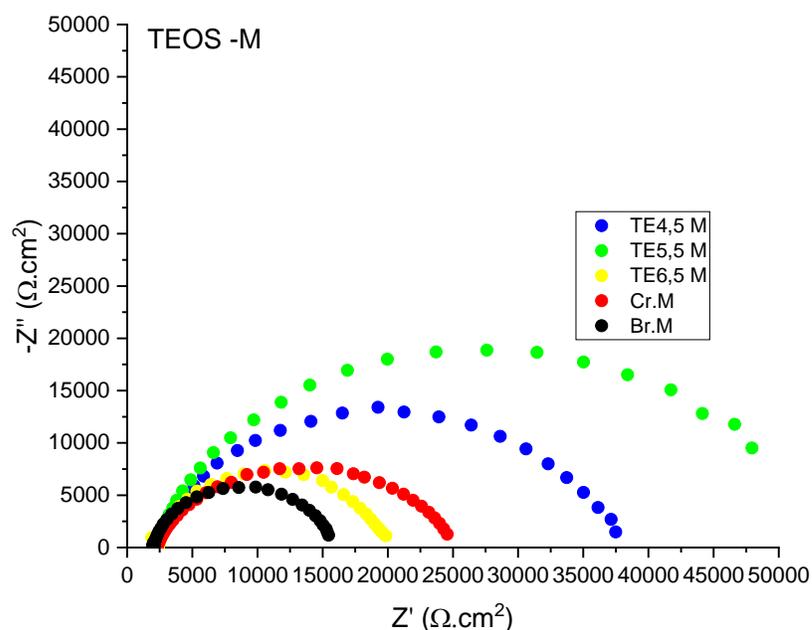


Figura 37: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com silano TEOS após um mês de envelhecimento.

Após um mês de envelhecimento todas as amostras que foram revestidas com tanino obtiveram um desempenho melhor do que as amostras sem revestimento ou revestidas com Cromo III. A amostra TA 4,5 obteve o melhor desempenho, como é notado na **Figura 38**.

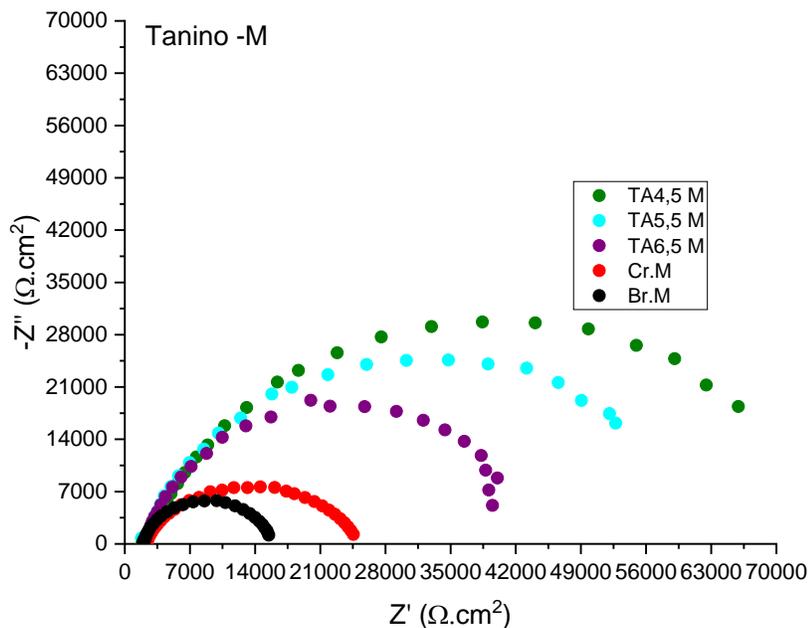


Figura 38: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com tanino após um mês de envelhecimento.

Verifica-se na **Figura 39** que após um mês de envelhecimento os revestimentos com tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino apresentaram o desempenho muito superior quando comparados com as amostras sem revestimento e revestido com Cromo III. Novamente a amostra revestida com o pH 6,5, tanto do Tanino quanto do TEOS, apresentou o melhor desempenho.

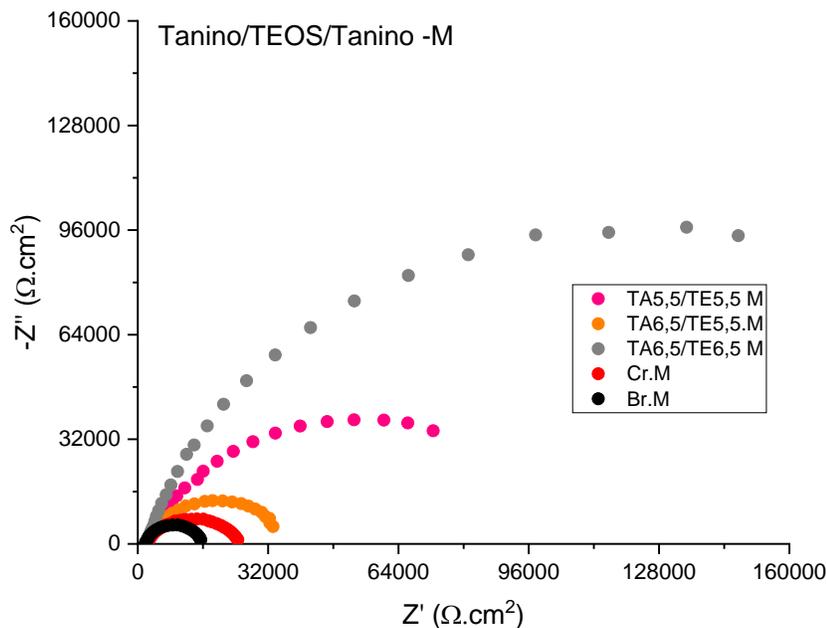


Figura 39: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após um mês de envelhecimento.

Após um mês de envelhecimento houve uma estabilidade da resistência à corrosão da amostra tratada com Cromo III assim como a amostra sem nenhum tratamento. Este comportamento indica que após um mês de envelhecimento em condições não agressivas as amostras tratadas com Cromo III e sem tratamento atingem o máximo de proteção contra a corrosão pela formação da camada passiva.

Porém o mesmo não se repete para a amostra com o tratamento a base do sanduíche de Tanino/TEOS/Tanino, pois existe uma queda brusca de resistência. Supõe-se que isto deve acontecer pelo fato da resistência à corrosão diminuir por causa da degradação da camada de TEOS.

5.2.4 Três Meses de Envelhecimento

Após três meses de envelhecimento nota-se dos dados mostrados na **Figura 40** que todas as amostras revestidas com TEOS tiveram desempenho inferior à amostra revestida com Cromo III. A amostra TE 4,5 obteve desempenho inferior quando comparada com a amostra sem revestimento protetor.

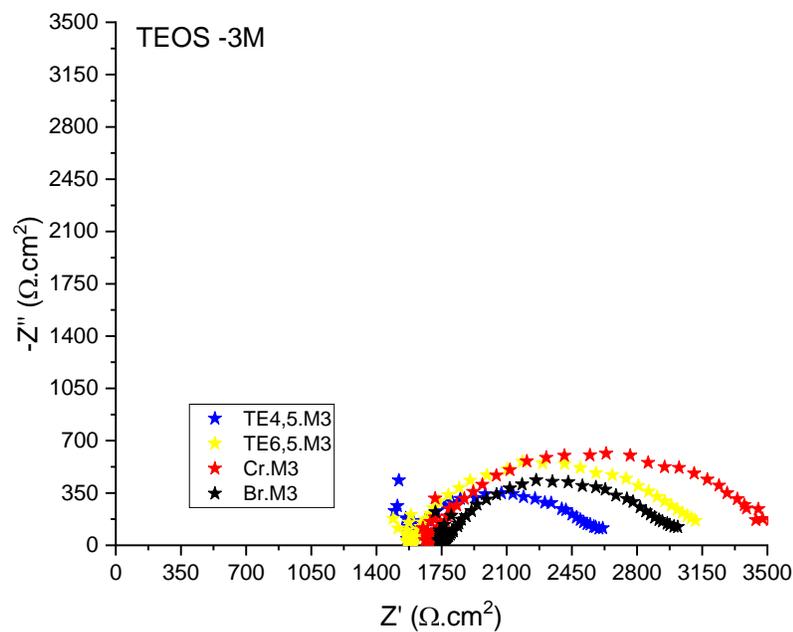


Figura 40: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com silano TEOS após três meses de envelhecimento.

Pela análise da **Figura 41** se constata que após três meses de envelhecimento todas as amostras de tanino tiveram desempenho inferior quando comparadas com a amostra revestida com Cromo III. A amostra TA 5,5 obteve o melhor resultado entre as amostras revestidas com Tanino e ficou com desempenho similar à amostra Cr.

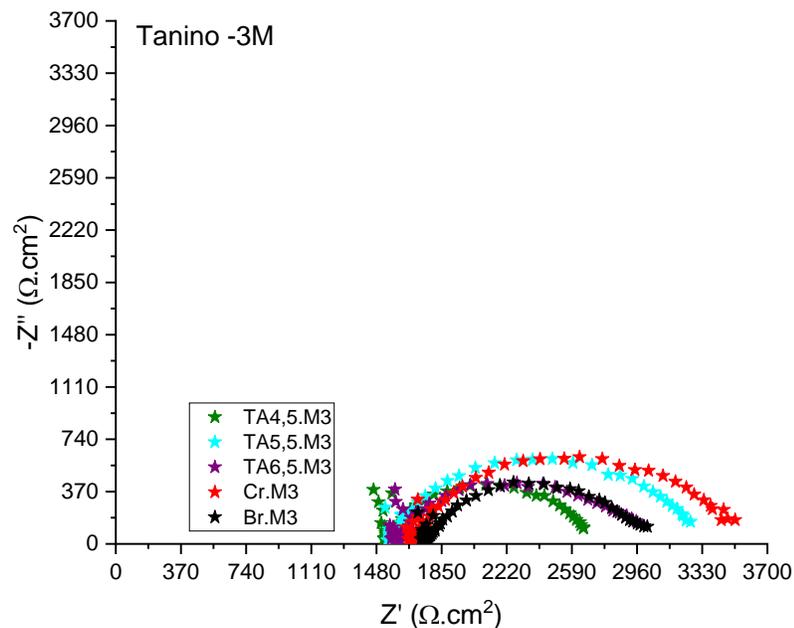


Figura 41: *Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com tanino após três meses de envelhecimento.*

Verifica-se na **Figura 42** que após os três meses de envelhecimento, somente uma combinação de pHs do Tanino e TEOS superou em desempenho o revestimento com Cromo III. Esta combinação é com ambos os pHs, do Tanino e do TEOS, igual a 5,5. A amostra TA4,5/TE5,5 obteve um desempenho muito similar o da amostra revestida com Cromo III.

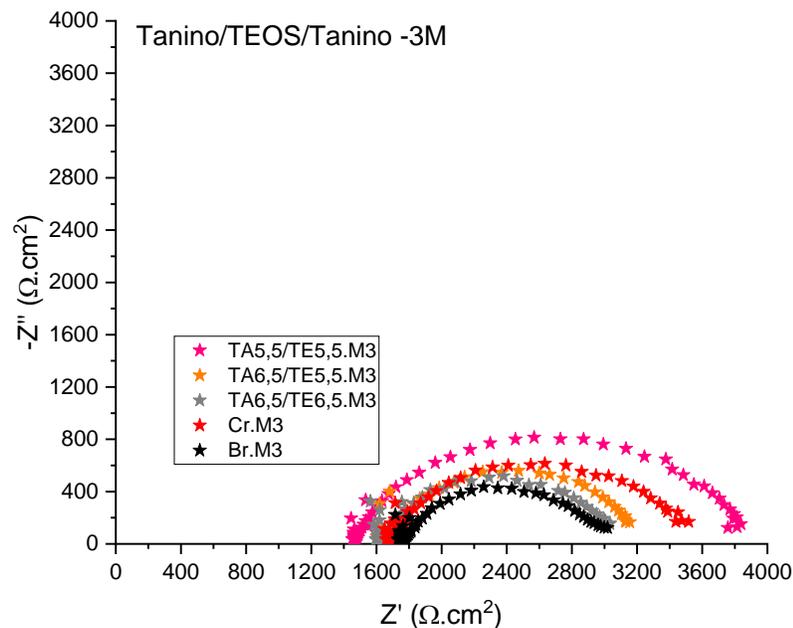


Figura 42: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após três meses de envelhecimento.

Após os três meses de envelhecimento, possivelmente a barreira de TEOS teve uma bastante degradação não protegendo mais o aço galvanizado e nem fornecendo as condições ideais para a formação da pátina, sendo assim não é um tratamento que possa substituir com a mesma qualidade de proteção que o Cromo III.

Para as amostras tratadas com tanino, a proteção conjunta em forma de barreira e de camada passiva não se mostrou eficiente para os pHs 4,5 e 6,5; o pH 5,5 teve o melhor desempenho. O resultado difere do Trabalho do Lorenzo Bastos (37), o mesmo achou o que melhor pH para o tratamento de Tanino é 4,5.

Para o tratamento sanduíche a base de Tanino e TEOS os resultados se mostraram promissores após 3 meses de envelhecimento se mostrou como uma boa alternativa a amostra tratada com Cromo III, possivelmente o TEOS teve um menos desgaste pois estava protegido pela camada superficial de tanino e a mesma camada protegida de TEOS protegia a camada sob o aço galvanizado.

5.2.5 Seis Meses de Envelhecimento

Após seis meses de envelhecimento só algumas amostras foram analisadas, como é mostrado na **Figura 43**. As amostras tratadas somente com Tanino e TEOS após três meses de envelhecimento não se mostraram eficientes, assim só algumas amostras com a tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino foram analisadas, como foi anteriormente realizado nos ensaios de polarização. As amostras tratadas com camadas alternadas de Tanino/TEOS/Tanino se mostraram eficientes contra a corrosão. A amostra TA6,5/TE6,5 obteve o melhor desempenho.

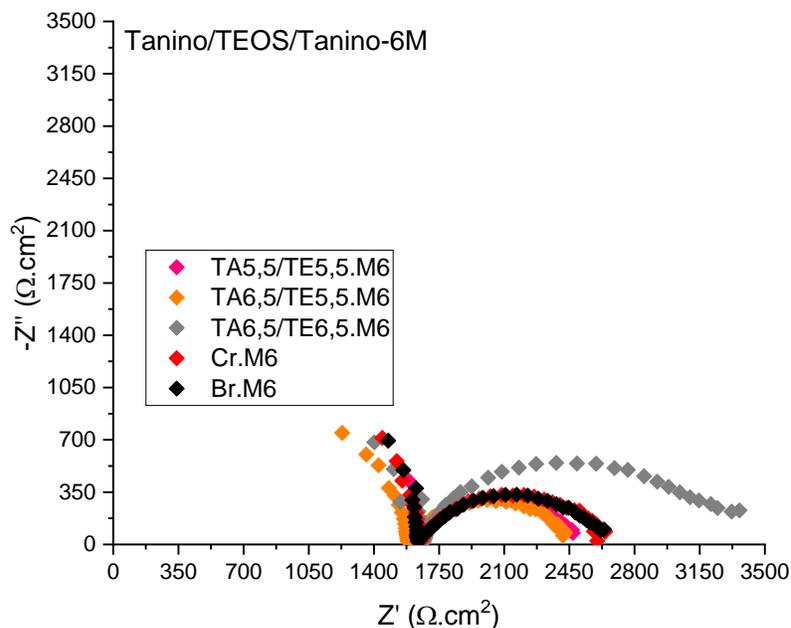


Figura 43: Análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica de aço galvanizado revestido somente com Tanino/TEOS/Tanino após seis meses de envelhecimento.

Em condições controladas de envelhecimento, como as que foram realizadas neste trabalho, a amostra sem tratamento forma uma camada passiva superficial, tendo proteção contra a corrosão semelhante à amostra tratada com Cromo III, este ultimo tratamento também com sua camada passiva formada.

Após 6 meses de envelhecimento a amostra TA6,5/TE6,5 mostrou um excelente resultado, possivelmente a camada intermediária de TEOS sofreu um menor desgaste devido a o proteção adjacente de tanino, quando ocorria alguma degradação a camada superficial de tanino supostamente preenche as falhas desta vez expostas do primeira camada de tanino, tendo assim tempo suficiente para a formação da camada passiva de tanino sob o aço galvanizado.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);

Para as análises de MEV/EDS focamos nas amostras que obtiveram o melhor desempenho, analisando os ensaios de Polarização e Impedância, avaliando nos tempos de envelhecimento de um mês, três meses e seis meses. Estas amostras são: TA5,5/TE5,5; TA6,5/TE5,5 e TA6,5/TE6,5.

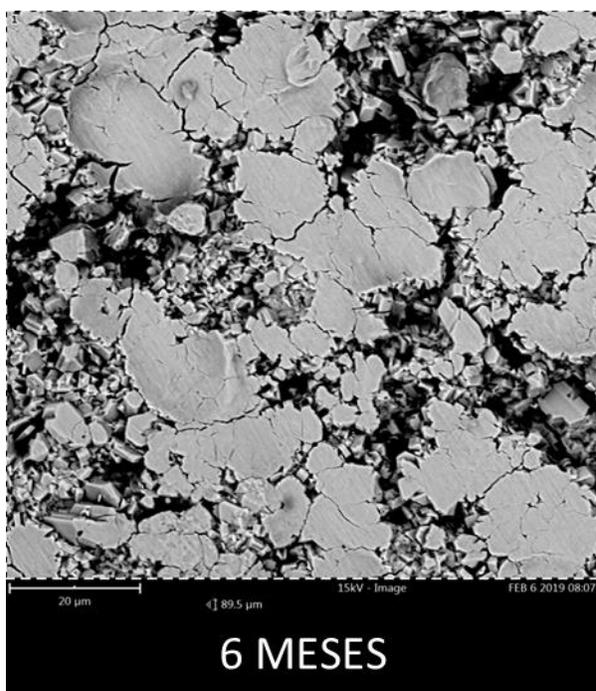
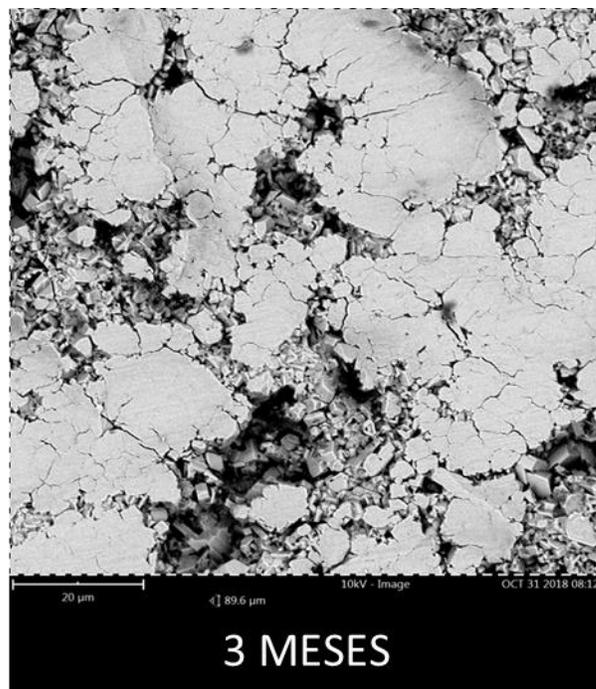
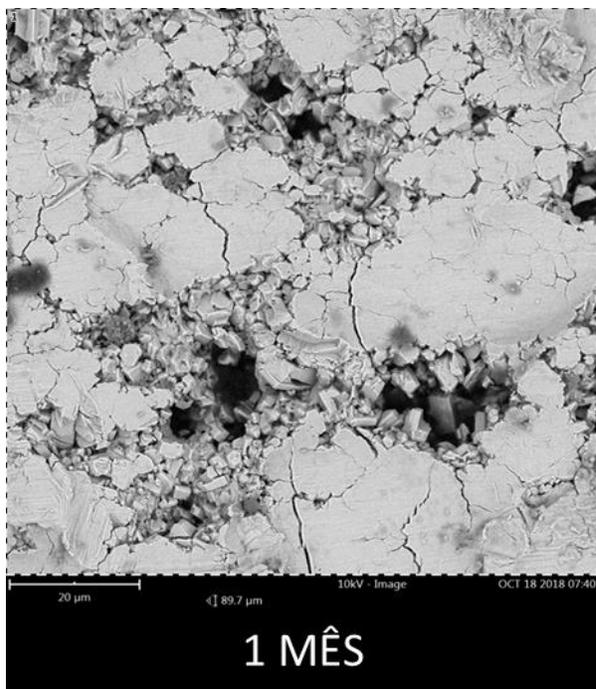
Analisando a **Figura 44**, **Figura 45**, **Figura 46**, **Figura 47** e **Figura 48**, nota-se que houve a formação dos revestimentos com êxito. Entende-se que as amostras não sofreram corrosão ao longo dos três primeiros meses.

Ao longo do tempo as percentagens atômicas de Si e Cr caíram, indicando que houve degradação do revestimento. Depois de seis meses as amostras que tiveram a tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino tiveram menor corrosão.

Entre as amostras que tiveram a tripla camada, não é possível distinguir com clareza qual é a melhor combinação de pHs. Necessita-se analisar em tempos maiores para ver qual combinação de pH terá a melhor resposta frente à corrosão.

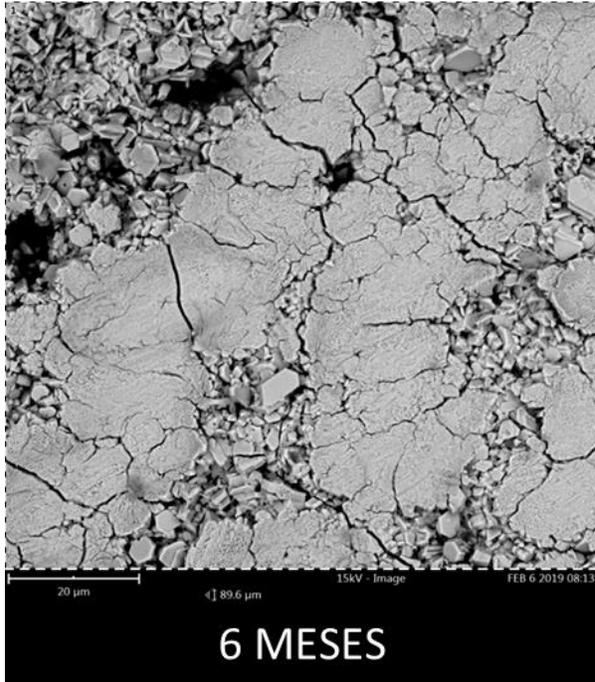
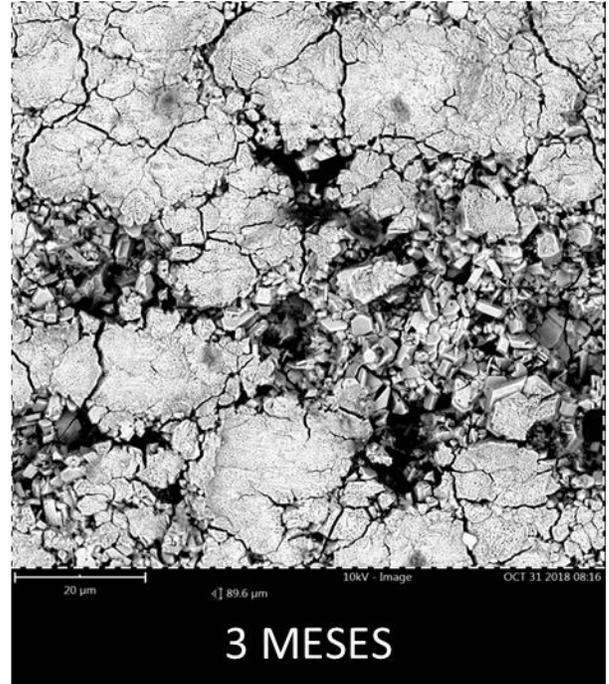
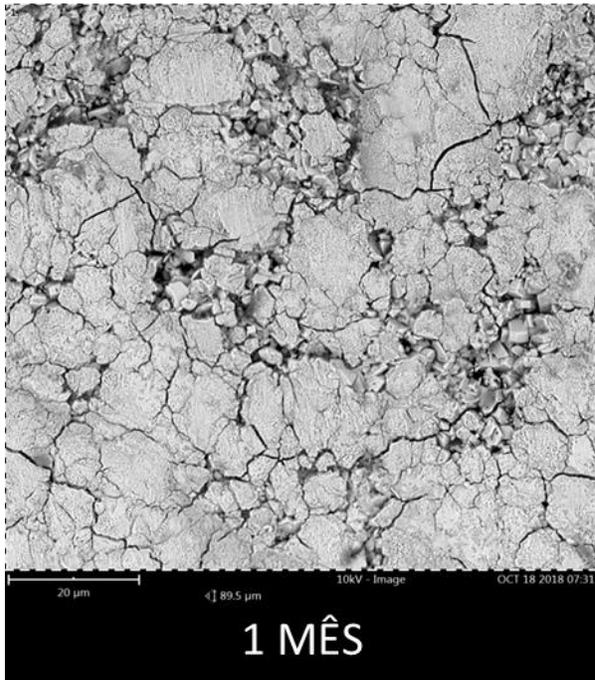
Nota-se uma degradação do TEOS e do Cromo presentes nas amostras, o Silício após os 3 meses de envelhecimento e o Cromo já após o primeiro mês de envelhecimento. Entende-se que a camada de tanino que está em cima da camada de TEOS protegeu que a degradação acelerada da camada de Silano. A degradação do tanino sob a camada de aço galvanizado associado à degradação do TEOS é protegida

pela camada de tanino sob ambas. Essa eficiência do revestimento sanduíche é visto na menor corrosão das peças tratadas com os mesmos.



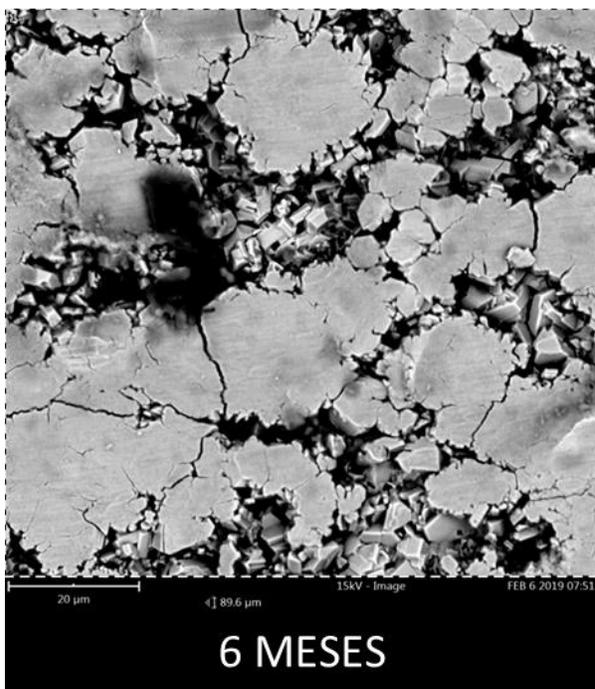
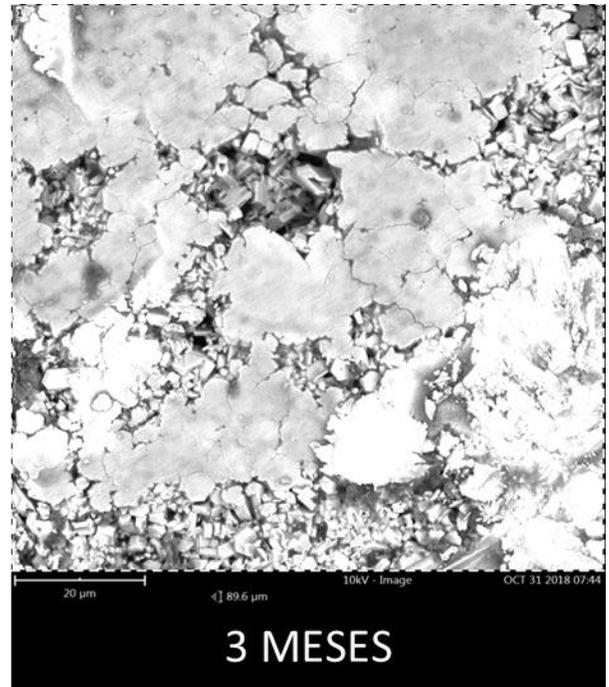
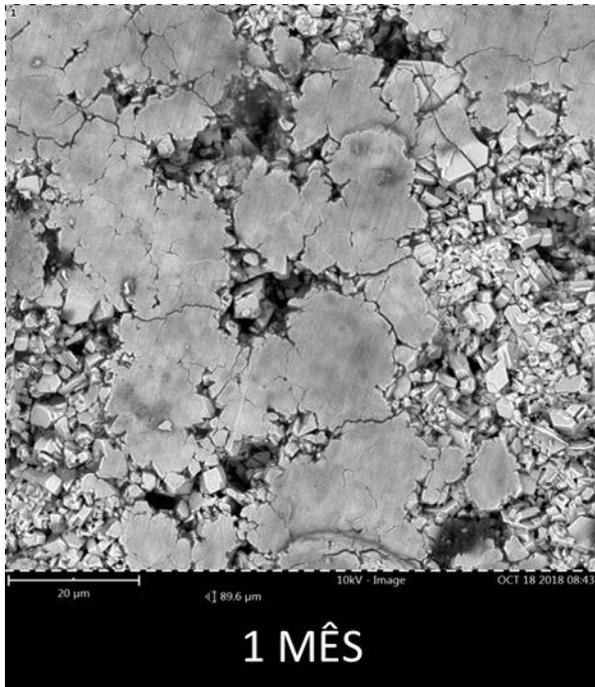
	% ATÔMICA Br		
	1	3	6
Zn	100	100	88,91
Fe	-	-	11,09

Figura 44: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra Br.



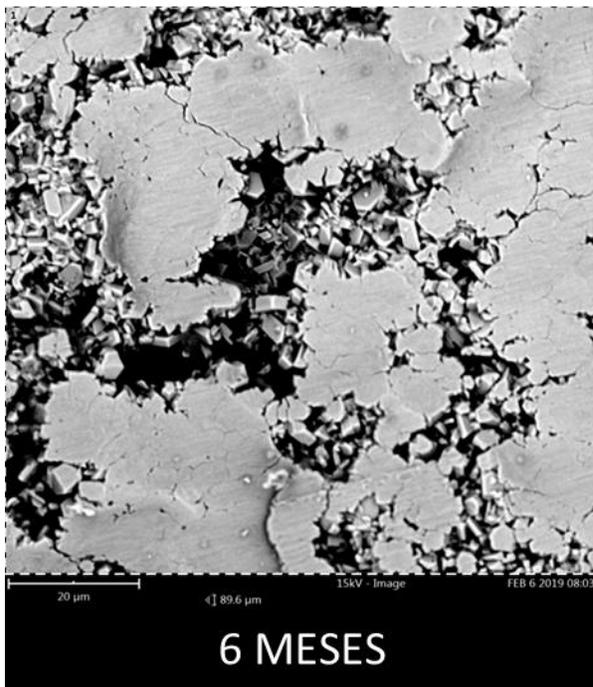
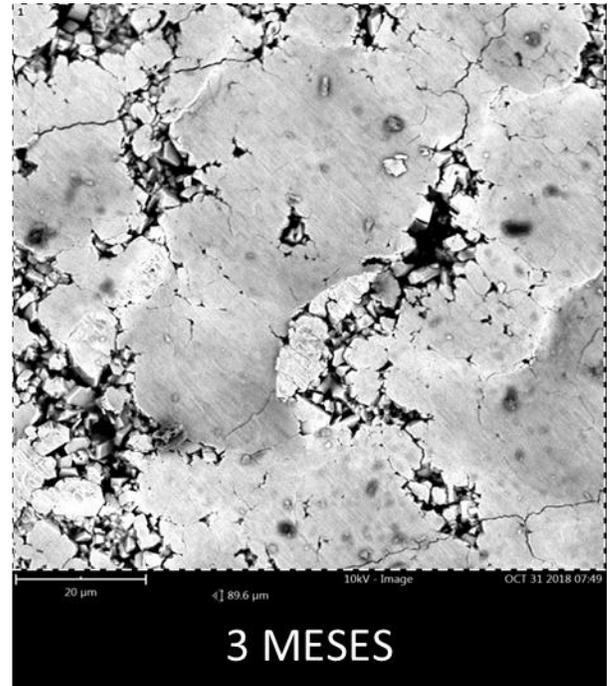
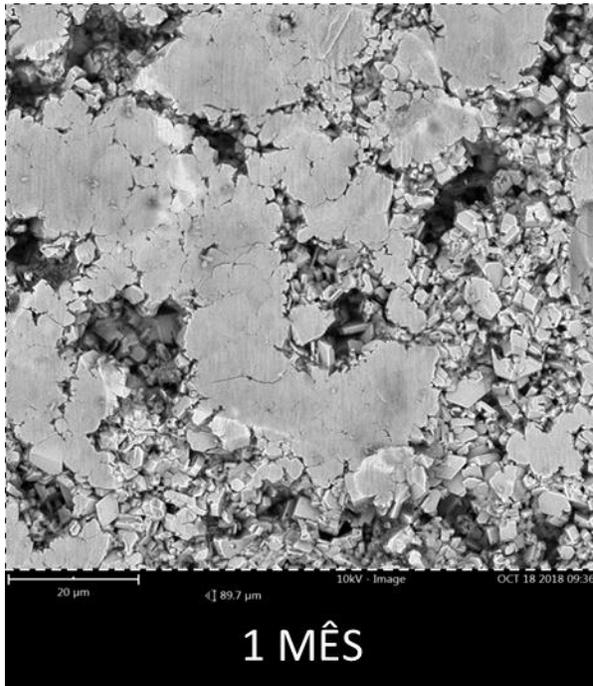
	% ATÔMICA Cr		
	1	3	6
Zn	68,15	58,84	64,47
O	29,93	27,89	25,50
Cr	1,92	1,30	0,39
Fe	-	-	9,65

Figura 45: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra Cr.



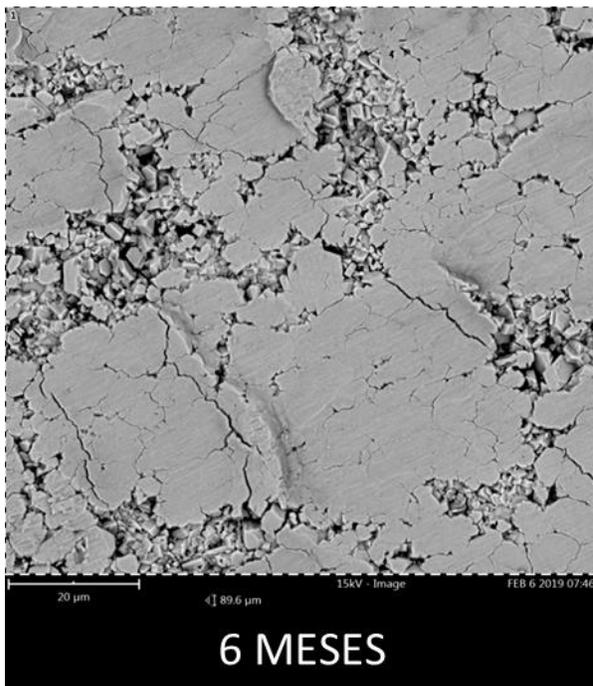
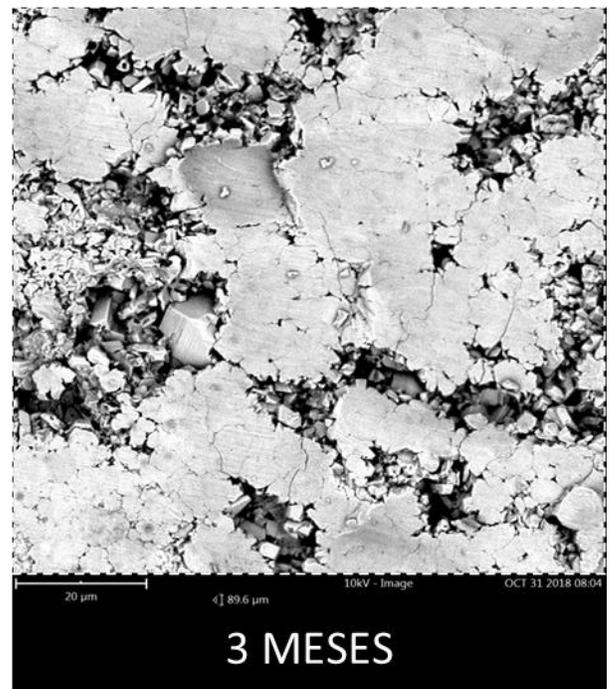
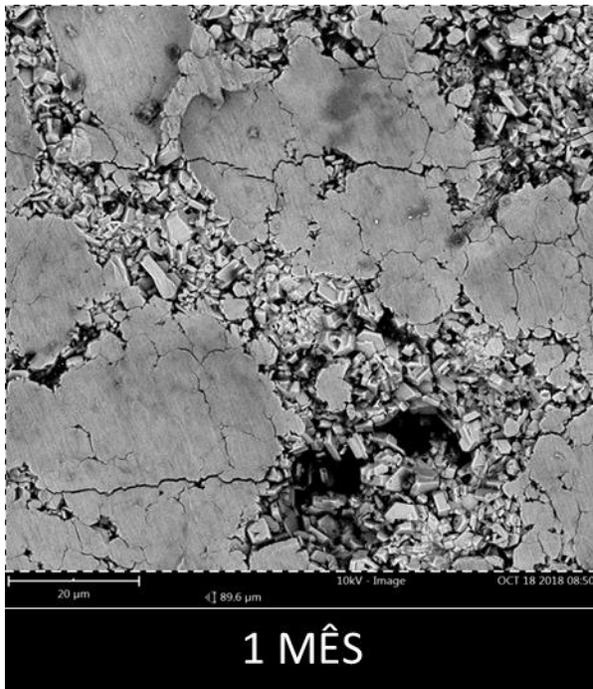
	% ATÔMICA TA5,5/TE5,5		
	1	3	6
C	56,08	59,20	54,94
Zn	25,08	23,86	24,99
O	18,07	16,22	16,18
Fe	-	-	3,31
Si	0,75	0,73	0,58

Figura 46: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra TA5,5/TE5,5



	% ATÔMICA TA6,5/TE5,5		
	1	3	6
C	52,79	51,52	45,20
Zn	28,44	30,57	36,27
O	17,93	17,00	14,79
Fe	-	-	3,74
Si	0,84	0,91	-

Figura 47: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra TA6,5/TE5,5



	% ATÔMICA TA6,5/TE6,5		
	1	3	6
C	50,72	46,75	42,19
Zn	32,34	34,62	37,40
O	16,50	17,91	16,00
Fe	-	-	4
Si	0,44	0,72	0,41

Figura 48: Análise de MEV com aumento de 3000x e EDS após um mês, 3 meses e 6 meses de envelhecimento para a amostra TA6,5/TE6,5

5.4 Ensaio de Corrosão Acelerada

5.4.1 Câmara Úmida

Amostras com um dia de envelhecimento foram ensaiadas em câmara úmida. Os graus de corrosão observados em função do tempo de ensaio para os corpos-de-prova são representados graficamente na **Figura 49**. Algumas linhas estão sobrepostas em parte. Verifica-se na **Figura 49** que as amostras revestidas com TEOS resistiram bem na câmara úmida, tendo o desempenho superior à amostra revestida com Cromo III. O pH 5,5 coincidiu com o Trabalho realizado pelo Bruno Garcia (38)

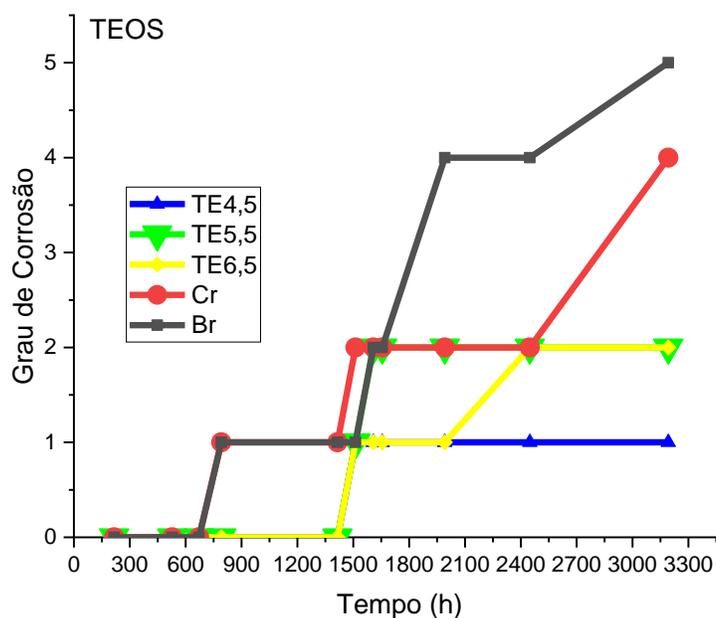


Figura 49: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com TEOS no ensaio de Câmara Úmida

É mostrado na **Figura 50** que as amostras de Tanino também resistiram bem na câmara úmida, com exceção da amostra TA6,5, que terminou o ensaio com Grau 4 de

corrosão, o excelente resultado para a amostra com o pH4,5 coincidiu com o trabalho realizado pelo Lorenzo Bastos (37).

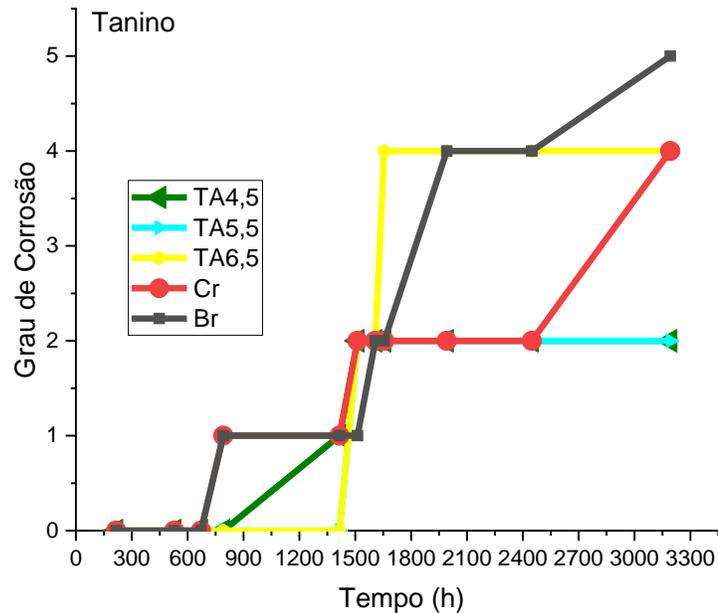


Figura 50: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com Tanino no ensaio de Câmara Úmida

Constata-se na **Figura 51** para amostras com tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino, todas as ensaiadas mantiveram no final do ensaio Grau 3 , Grau 2 ou Grau 1 de corrosão. As amostras TA4,5/TE4,5; TA5,5/TE5,5 e TA6,5/TE6,5 depois de mais de 3000 horas de ensaio tiveram Grau 1, este sendo um Grau muito baixo de corrosão, tendo assim os melhores resultados, corroborando os ensaios de polarização, dando a entender que as camadas de TEOS e Tanino sob a de aço galvanizado reduzem a taxa de corrosão.

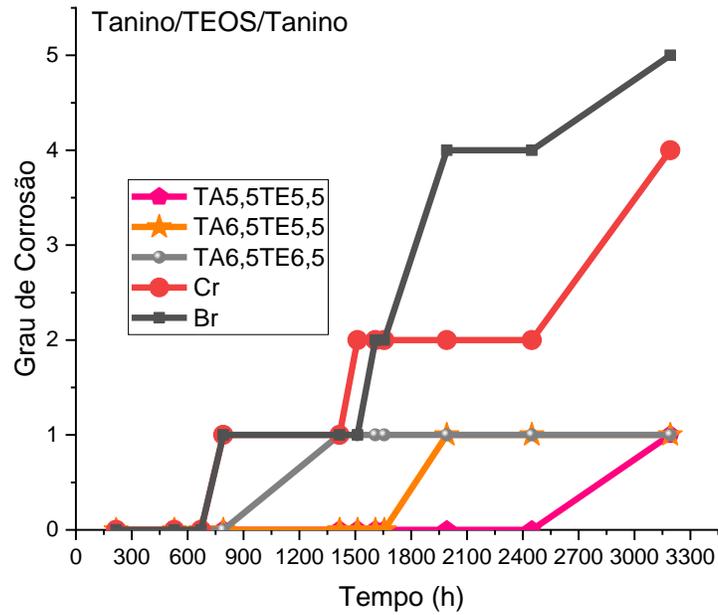


Figura 51: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com uma tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino no ensaio de Câmara Úmida

5.4.2 Névoa Salina

Verifica-se na **Figura 52** que depois de 624 horas no ensaio de Névoa Salina a amostra de aço revestido com TEOS com pH 6,5 obteve o grau máximo de corrosão, mesmo desempenho da amostra sem revestimento. A amostra revestida com TEOS com pH 5,5 obteve a mesma resistência à corrosão que a amostra revestida com Cromo III.

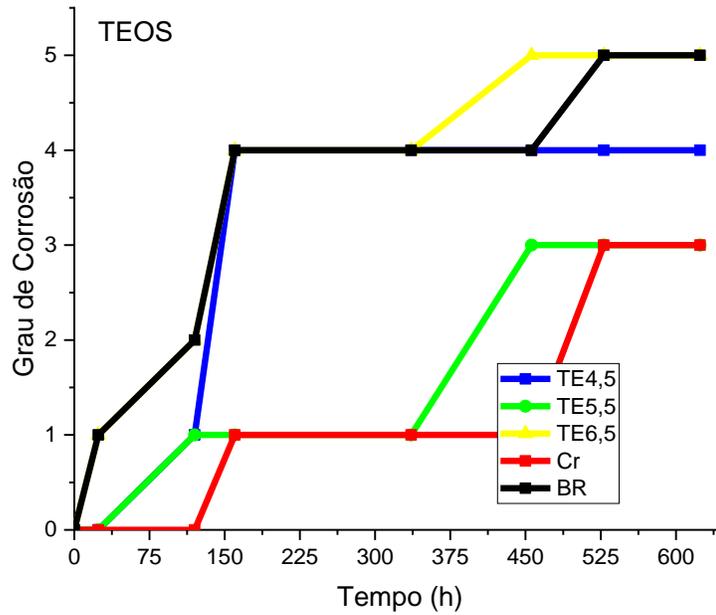


Figura 52: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com TEOS no ensaio de Névoa Salina

Analisando a **Figura 53** se nota, com o avanço do tempo, que as amostras revestidas com Tanino ficam mais corroídas que as amostras revestidas com Cromo III. Inclusive só a amostra revestida com Tanino no pH 4,5 é que não apresentou corrosão total, como a amostra sem revestimento, porém com um grau um tanto quanto elevado.

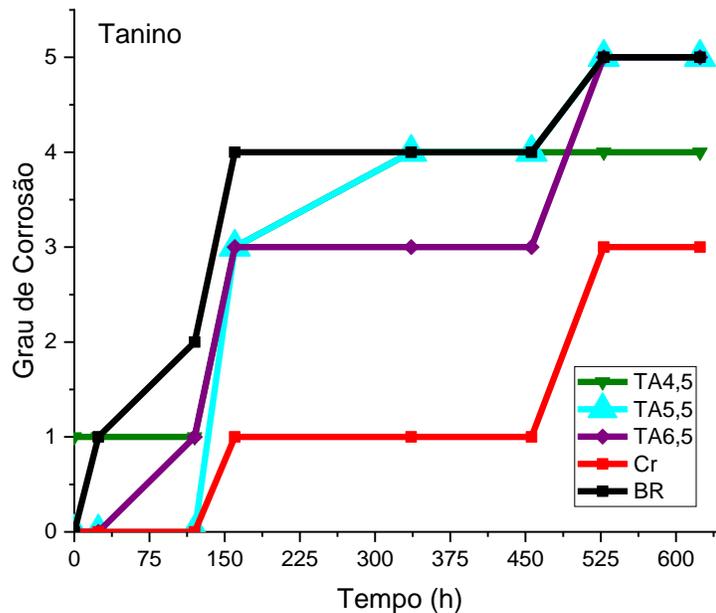


Figura 53: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com Tanino no ensaio de Névoa Salina

Não foi mostrado na **Figura 54** todos os resultados das 9 combinações de pH existentes entre Tanino e TEOS para facilitar a visualização e compreensão dos mesmos. Todas as combinações de pHs do Tanino e TEOS tiveram a mesma resistência à corrosão que a amostra revestida com Cromo III. As duas exceções foram a amostra TA6,5/TE6,5, que teve o mesmo resultado final que a amostra sem revestimento, ou seja corrosão total, e a amostra TA5,5/TE6,5, que depois de 624 horas ainda não apresentava sinais de corrosão.

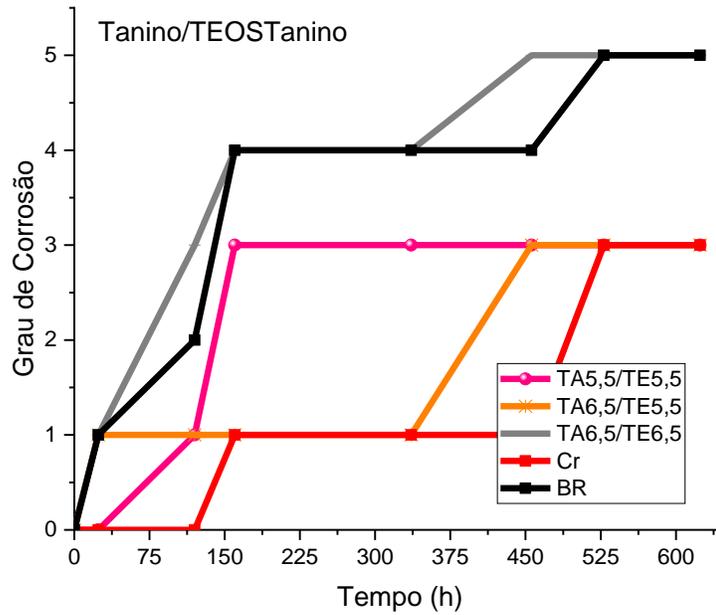


Figura 54: Gráfico mostrando o grau de corrosão com o avanço do tempo para as amostras revestidas com uma tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino no ensaio de Névoa Salina

O ensaio de Névoa Salina indica que quando o revestimento é formado com uma tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino, este tipo de revestimento pode ser uma alternativa viável ao Cromo III.

6. CONCLUSÃO

As análises feitas mostraram que o revestimento composto de Tanino e TEOS foi obtido com sucesso, assim o objetivo principal desse trabalho foi realizado.

A análise de Polarização mostrou que a tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino forneceu uma ótima proteção contra a corrosão mesmo depois de três meses de aplicação do tratamento. As amostras só com Tanino e só com TEOS, ao final dos três meses de envelhecimento, mostraram-se inferiores aos outros métodos usados neste trabalho.

O ensaio de Impedância corroborou o ensaio de polarização, comprovando que a tripla camada protege melhor o substrato contra a corrosão. Mais uma vez se comprovou a ineficácia de Tanino e TEOS isoladamente para tratamentos anticorrosivos.

As análises de MEV e EDS corroboram as análises feitas pelos ensaios eletroquímicos, mostrando que a tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino fornece uma melhor proteção ao aço galvanizado quando comparado a outros tratamentos estudados neste trabalho.

Os ensaios de corrosão acelerada mostraram que a tripla camada é mais eficiente na proteção da corrosão do aço galvanizado quando comparados aos outros tratamentos experimentados neste trabalho.

Nota-se que os tratamentos a base de Tanino e TEOS se degradam mais rápido que o Cromo III. O Cromo III inicialmente não tem uma excelente proteção contra a corrosão, mas é mais estável ao longo do tempo em comparação ao TEOS e ao Tanino.

A tripla camada de Tanino/TEOS/Tanino é uma alternativa ao Cromo III como tratamento, porém alguns estudos com maior tempo de envelhecimento precisam ser feitos para determinar as combinações de pHs que devem ser usadas, pois entre os ensaios existem algumas divergências.

O melhor pH para se utilizar no TEOS para fornecer um revestimento anticorrosivo é 5,5.

O melhor pH para se utilizar no Tanino para fornecer um revestimento anticorrosivo é 5,5.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Gentil, V.** *Corrosão*, 6ª edição. 2011.
2. **T.N. Nguyen, J.B. Hubbard, G.B. mcfadden**, J. Coatings Technol. 63 (1991), p. 43 Metal Finishing, 86 (1988), p. 75
3. **X.G. Zhang**, Corrosion and Electrochemistry of Zinc Plenum Press, New York (1996)
4. **N Zaki**, Chromate conversion coating for zinc [J]
5. **PL Hagans, CM Hass**, ASM Handbook Surface Engineering [M], 5 (1994), p. 405
6. **R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B.McJebzue, G.L. Zender J.** Electrochem. Soc., 144 (1997), p. 2621
7. **G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E.Tallman**; Prog. Org. Coat., 39 (2000), p. 67
8. **B.D. Fabes, B.J.J. Zelinski, D.R. Uhlmann**, in: **J.B. Wachtman, R.A. Haber** (Eds.), Ceramic Films and Coatings, Noyes, New Jersey, 1993, p. 224
9. **Bacelo, H. A. M.; Santos, S. C. R.; Botelho, C. M. S.** Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. Chemical Engineering Journal, v. 303, p. 575–587, 2016
10. **Huang, X.; Li, L.; Liao, X.; Shi, B.** Preparation of platinum nanoparticles supported on bayberry tannin grafted silica bead and its catalytic properties in hydrogenation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 320, n. 1–2, p. 40–46, 2010.
11. **Binaeian, E.; Tayebi, H.-A.; Rad, A. S.; Payab, M.** Surface modification of mesoporous silicate by tannin for immobilization of tio2 nanoparticles: Study of photocatalytic performance. Materials Chemistry and Physics, v. 185, p. 14–23, 2017.
12. **Peres, R. S.** Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre: UFRGS, 2010.
13. **Alemida, M. E.** . Guia sobre proteção anticorrosiva na indústria automobilística. Protap, , 2000.
14. Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing, American Society for Testing and Materials Designation G,15-99b (Revised), 2000, 03.02.
15. **Roberge, P. R.** Handbook of Corrosion Engineering. S.I. : mcgraw-Hill, 1999.
16. **Cicek, V.; Al-Numan, B.** Corrosion Chemistry, 2011.
17. **Bird, C. E.; Strauss, F. J.; Mater. Perform.**, 1976,1511,27.
18. ASM Metals Handbook: Corrosion. 9ª. 1987. Vol. 13.
19. **S.B. Lyona, R. Bingham, D.J. Mills.** Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, Progress in Organic Coatings, 2016.
20. **R.Asmatulu**, Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2012.
21. **Gellings, P. J.** Introduction to Corrosion Prevention and Control. S.I. : Delft University Press, 1985.
22. **Francisco, W.; Ernesto, W.;** Teaching of anticorrosion methods: Investigate trial using open problems, Educación Química, 2013.

23. **Gentil, V.** *Corrosão*, 4ª edição. 1996.
24. **Marder, A. R.;** The metallurgy of zinc-coated steel. The metallurgy of zinc-coated steel, p. 191–271, 2000.
25. **Callister, W. D.** *Materials science and engineering: an introduction*. New York: John Wiley & Sons, 2007.
26. **Batista K. B.;** Caracterização de superfícies de aços galvanizados utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Belo horizonte, brasil: universidade federal de minas gerais, 2013.
27. Galvinfo Center, galvinfo. Protegendo chapas de aço galvanizadas de manchas de estocagem. Rev 1.2 Jan-2011.
28. **P. Colomban ; S. Cherifi; G. Despert.** Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008
29. **M. Carbucicchio; R. Cipriana; F. Ospitalib; G. Palombarini.** Morphology and phase composition of corrosion products formed at the zinc–iron interface of a galvanized steel, *Corrosion Science*, 2008.
30. **S. Maeda.** *Prog. Org. Coat.*, 28 (1996), p. 227
31. **MW. Kendig.** *Corrosion Science*, 34 (1993), p. 41
32. **C Pellerin and S M Booker;** Reflections , hexavalent chromium: health hazards of an industrial heavyweight., *Environ Health Perspect.* 2000.
33. **A. D. Gabbardo,** Influência do ph e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento apicado sobre aço galvanizado. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 2014.
34. **Z. Zeng; L. Wang; A. Liang; J. Zhang.** Tribological and electrochemical behavior of thick Cr–C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings, *Electrochimica Acta*, 2006.
35. **JLB Saldanha.** Otimização das variáveis do processo de conversão de revestimento nanocerâmico à base de titânio sobre aço galvanizado, Trabalho de Conclusão de Curso. Porto Alegre: UFRGS 2018.
36. **JS Costa.** Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônia e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 2014.
37. **Bastos, L. L.** Revestimento de silano com inibidor a base de tanino para o aço galvanizado. Dissertação [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
38. **BP Garcia.** Associação de taninos e silano na passivação de aço galvanizado. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, UFRGS 2017.
39. **Jorge F. C; Brito P; Pepino L; Portugal A; Gil H; Costa R. P.** *Silva lusitana*, 2001.
40. **K. Khanbabaee, T. Van Ree.** Tannins: classification and definition, *Nat. Prod. Rep.*, 18 (2001), pp. 641-649
41. **Monteiro J.; Albuquerque U.; Araújo E..** TANINOS: UMA ABORDAGEM DA QUÍMICA À ECOLOGIA, *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 5, 892-896, 2005
42. **Mueller-Harvey I..** Analysis of hydrolysable tannins, *Animal Feed Science and Technology*, Volume 91, Issues 1–2, 16 May 2001, Pages 3-20

- 43. Pschofield; mmbugua; A.npell.** Analysis of condensed tannins: a review, *Animal Feed Science and Technology*, Volume 91, Issues 1–2, 16 May 2001, Pages 21-40
- 44. Queiroz, c. R. A. Dos a.; morais, s. A. L. De; nascimento, e. A. Do.** Characterization of aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*) wood tannins. *Revista Árvore*, v. 26, n. 4, p. 493–497, 2002.
- 45. Plueddemann, E. P.,** “Silane Coupling Agents”, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1991.
- 46. V. M. Palanivel,** MODIFIED SILANE THIN FILMS AS AN ALTERNATIVE TO CHROMATES FOR CORROSION PROTECTION OF AA2024-T3 ALLOY, Dissertação de Mestrado, Karnataka Regional Engineering College, Suratkal, India, 2000.
- 47. A.M.Cabral; R.G .Duarte; M.F. Montemor; M.G.S.Ferreira.** A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions: Composition of the films formed, *Progress in Organic Coatings*, Volume 54, Issue 4, 1 December 2005.
- 48. M. Fedel ; M. Olivier; M. Poelmanc; F. Deflorian; S. Rossi ; M.-E. Druart.** Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel, *Progress in Organic Coatings*, 2009.
- 49. WANG, D.; BIERWAGEN, G. P.** Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 64, n. 4, p. 327–338, 2009.
- 50. Ooij, W. J. V.; Zhu, D.; Stacy, M.; Seth, A.; Mugada, T.; Gandhi, J.; Puomi P.** Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An Overview, *Tsinghua Science & Technology*, v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.
- 51. R.T.Sakaia; F.M. Di L.d; cruzbh.G.de Melo; A.V.Benedetti; C.V.Santilli; P .H.Suegama.** Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% nacl solution, *Progress in Organic Coatings*, Volume 74, Issue 2, June 2012
- 52. U. Tiringeringrid; M. Alicia; D. Y. Castro.** Hybrid sol–gel coatings based on GPTMS/TEOS containing colloidal sio2 and cerium nitrate for increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018.
- 53. R.T.Sakai; F.M. Di L da Cruz; H.G.de Melo; A.V.Benedetti; C.V.Santilli; P.H.Suegama.** Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% nacl solution, *Progress in Organic Coatings*, Volume 74, Issue 2, June 2012.
- 54. H. Yan; W. Yuanhao; Y. Hongxing.** TEOS/Silane-Coupling Agent Composed Double Layers Structure: A Novel Super-hydrophilic Surface, *Energy Procedia*, Volume 75, August 2015.