

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

HENRIQUE RIBEIRO PIAGGIO CARDOSO

OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO DE CONVERSÃO HIDROFÓBICO À
BASE DE ZIRCÔNIO E ÁCIDO CARBOXÍLICO SOBRE AÇO
GALVANIZADO

Porto Alegre

2019

HENRIQUE RIBEIRO PIAGGIO CARDOSO

**OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO DE CONVERSÃO HIDROFÓBICO À
BASE DE ZIRCÔNIO E ÁCIDO CARBOXÍLICO SOBRE AÇO
GALVANIZADO**

**Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, como requisito parcial à
obtenção do título de Doutor em
Engenharia, modalidade acadêmica.**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Jane Zoppas Ferreira

HENRIQUE RIBEIRO PIAGGIO CARDOSO

**OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO DE CONVERSÃO HIDROFÓBICO À
BASE DE ZIRCÔNIO E ÁCIDO CARBOXÍLICO SOBRE AÇO
GALVANIZADO**

Esta tese de doutorado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof.^a Dr.^a Jane Zoppas Ferreira

Prof. Dr. Afonso Reguly

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tiago Falcade

Prof.^a Dr.^a Claudia Trindade Oliveira

Prof.^a Dr.^a Silvia Margonei Mesquita Tamborim Brasil

Porto Alegre

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (**LACOR**), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (**PPG3M**) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (**UFRGS**) por me ter dado a oportunidade desse doutorado.

Sou grato aos meus amigos do LACOR pelas incontáveis trocas de ideias sobre o meu trabalho, principalmente ao **Vitor Bonamigo Moreira**. Aos professores **Álvaro Meneguzzi**, **Hugo Marcelo Veit**, **Andréa Moura Bernardes** e sobretudo a minha orientadora **Jane Zoppas Ferreira** pelos conselhos, pelo apoio, amizade e pelo conhecimento transmitido.

Agradeço a **minha família** e a **família de minha namorada** pela paciência e suporte nessa caminhada. Um especial agradecimento a minha namorada **Maria Claudia Schardosim Cotta de Souza** pelo apoio incondicional na minha carreira, pela paciência, pelo companheirismo e por suportar esse momento junto comigo.

“Life is a play that does not allow testing. So, sing, cry, dance, laugh and live intensely, before the curtain closes, and the piece ends with no applause.”
by Charlie Chaplin

RESUMO

O aumento das preocupações com o meio ambiente tem trazido à indústria de tratamento de superfícies novos desafios quanto ao desenvolvimento de revestimentos com maior desempenho quanto à resistência à corrosão, observando a redução do impacto ambiental. O aço galvanizado é um material bastante usado na indústria devido ao seu preço atrativo e as suas propriedades mecânicas. Contudo, por limitações legais, o aço galvanizado não pode mais continuar a ser revestido com Cr^{6+} para aumentar a resistência a corrosão do Zn, sendo necessário o emprego de novos revestimentos protetores. Dentre os revestimentos propostos para substituição do Cr^{6+} , encontram-se os revestimentos de conversão de outros metais e os revestimentos a base de ácidos carboxílicos. Neste contexto, o objetivo do trabalho é avaliar o desempenho com respeito à corrosão da dupla camada composta de um filme de conversão a base de Zr e outro filme a base de ácidos carboxílicos com propriedades hidrofóbicas, visando o aumento da resistência à corrosão sobre o aço galvanizado. Um segundo objetivo do trabalho é a avaliação do mecanismo de deposição do filme de conversão. Os filmes foram obtidos empregando-se o método de *dip-coating*. As amostras de aço galvanizado foram caracterizadas quanto a sua composição via espectroscopia de raios-X por dispersão em energia, a espessura do Zn via medidor de espessura por campo magnético e metalografia transversal da camada. A camada de conversão foi caracterizada quanto à estrutura utilizando as análises de difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. A sua formação foi caracterizada pelo monitoramento do potencial de circuito aberto e pH durante o processo de formação do filme. Sobre as amostras revestidas com camada de conversão e hidrofóbica, os ensaios de polarização potencioestática e espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizados para analisar o comportamento eletroquímico contra a corrosão. Avaliou-se também a molhabilidade dos filmes pelo método da gota séssil com o passar do tempo em câmara UV, além da avaliação da corrosão superficial em câmara úmida e névoa salina. Os resultados mostraram que a estrutura multicamada apresenta resultados benéficos na proteção a corrosão. A presença do íon Zn na solução proveniente da oxidação do aço galvanizado mostrou-se um parâmetro importante a ser monitorado. Além disso, o estudo apresenta ferramentas poderosas para o desenvolvimento do banho de conversão.

Palavras-chave: Aço galvanizado, revestimento de conversão, ácido carboxílico, corrosão.

ABSTRACT

Concerns about environmental have produced the surface treatment industry new challenges in developing coatings with improved corrosion resistance performance and reducing environmental impact. Galvanized steel is a widely used material in the industry due to its attractive price and its mechanical properties. However, galvanized steel can no longer be coated with Cr^{6+} to increase the corrosion resistance of Zn due to legal limitations consequently new protective coatings are required. Conversion coatings of other metals and coatings based on carboxylic acids are among the coatings proposed to replace Cr^{6+} . In this context, the objective of the work is to evaluate the double composite layer of a Zr-based conversion coating film and another film based on carboxylic acids with hydrophobic properties aiming at increasing the corrosion resistance of the galvanized steel. A second objective of the work is to evaluate the deposition mechanism of the film conversion. The films were obtained using the dip-coating method. Galvanized steel samples were characterized by energy-dispersive X-ray spectroscopy, Zn thickness by magnetic field thickness meter and cross-section metallography. The conversion coating was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Its formation was characterized by the monitoring of open circuit potential and pH during the film forming process. The samples coated with a conversion coating and hydrophobic coating were used to analyze the electrochemical behavior against corrosion the potentiostatic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. It was also evaluated the wettability of the films by the sessile drop method with time in a UV chamber, besides the evaluation of surface corrosion in wet chamber and saline mist. The results showed that the bonding of the coatings presents beneficial results in corrosion protection. The Zn ion presence in the solution from the galvanized oxidation showed an important parameter to be monitored. In addition, the study presents powerful tools for the development of the conversion bath.

Keyword: Galvanized steel, conversion coating, hydrophobicity, corrosion

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Crescimento da produção de aço dos anos 1950 até 2017. Gráfico construído a partir dos dados das referências (EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2019; WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018a).....	14
Figura 2	Ilustração do uso do aço em nossa sociedade. Imagem adaptada de (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018b).....	15
Figura 3	Evolução da oxidação do Zn em diferentes meios. Imagem adaptada de (ZHANG, 2013a) .	18
Figura 4	Dados de corrosão do zinco em diferentes estudos pelo mundo.	19
Figura 5	Pesquisa realizada no scopus.com de 1970 a 2018 com o tema de cromo hexavalente (O AUTOR, 2019a).	21
Figura 6	Pesquisa realizada no scopus.com de 1958 a 2018 com o tema de corrosão e revestimento de conversão (O AUTOR, 2019b).....	22
Figura 7	Diagrama de Pourbaix do Zn (esquerda), diagrama de Pourbaix do Zr (direita). Ambos diagramas foram adaptados para ficarem na mesma escala e cores no software Inkscape.....	23
Figura 8	Diagrama das reações que ocorrem na formação do filme de conversão de Zr sobre o Zn. Imagem criada pelo autor.....	24
Figura 9	Representação do mecanismo de deposição da camada de conversão.	25
Figura 10	Ilustração adaptada da molécula de $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ segundo Sinram e Krebs (SINRAM et al., 2005).....	26
Figura 11	Ilustração da molécula de um ácido carboxílico de cadeia longa.....	31
Figura 12	Pesquisa realizada no scopus.com de 1950 a 2018 com o tema de corrosão e revestimento a base de ácidos carboxílicos de cadeia longa saturados (O AUTOR, 2019c).	33
Figura 13	Revestimento de ácido esteárico em meio alcoólico (a) e fundido (b).....	35
Figura 14	Fluxograma da preparação das amostras.....	38
Figura 15	Metalografia da amostra de aço pós ataque em nital 2%. Na interfase entre o aço a e a baquelite pode ser observado o revestimento de Zn.	40
Figura 16	Foto da amostra de aço galvanizado cortada e desengraxada.	40
Figura 17	Esquema dos experimentos realizados neste trabalho. Visão geral dos experimentos da tese.	41
Figura 18	Curva de calibração do potenciostato para leitura de pH.....	42
Figura 19	Amostra no momento da deposição do filme de conversão de Zr.....	43
Figura 20	Projeto da célula do monitoramento de pH superficial e OCP em escala real 1:1, caso impresso em folha A4.	44
Figura 21	Célula montada para o monitoramento de pH superficial e OCP.....	45
Figura 22	Célula montada para o monitoramento do pH e OCP.....	46
Figura 23	Amostra no processo de raspagem da camada de revestimento de conversão.....	47
Figura 24	Amostra de aço galvanizado riscada para análise no MEV-EDS.....	48
Figura 25	Representação da análise de indução magnética.	50
Figura 26	Gota sobre a superfície das amostras e medida do ângulo de contato (θ).	51

Figura 27	OCP e pH nos primeiros 60 s de imersão do aço galvanizado na solução de conversão de Zr.	54
Figura 28	Simulação no software Spana do comportamento da solução de conversão com concentração 4 mmol/L de Zr com relação ao pH e a concentração de Zn dissolvido.....	56
Figura 29	Quadro de resultado das amostras no ensaio de FRX dados em % m/m.	58
Figura 30	Quadro de resultado das amostras no ensaio de EDS dados em % m/m.	59
Figura 31	XPS da amostra revestida, varredura <i>survey</i>	60
Figura 32	XPS em alta definição em diferentes energias de ligação (a) Zn 2p, (b) Fe 2p, (c) O 1s, (d) C 1s e (e) Zr 3d.....	61
Figura 33	Difratograma das amostras de aço galvanizado com o revestimento de Zr, do raspado e do precipitado da solução de Zr com a elevação do pH.	63
Figura 34	MEV das amostras de aço galvanizado antes e depois da deposição da camada de conversão (1000 X de aumento).....	64
Figura 35	Análise detalhada do MEV antes e depois da deposição da camada de conversão.....	64
Figura 36	TGA, DTGA e DSC das amostras de raspada e precipitada.	65
Figura 37	Gráfico do Bode para EIE de revestimentos de conversão com concentração de 4 mmol/L de H_2ZrF_6 obtidos em diferentes pH's em 1 dia de análise imersos em 0,1 mol/L de NaCl.	67
Figura 38	Extratificação dos dados de magnitude de impedância para a frequência de 0,1 Hz.	68
Figura 39	Extratificação dos dados de ângulo de fase para a frequência de 0,1 Hz.....	69
Figura 40	Grau de oxidação do Zn em câmara úmida com o tempo com e sem revestimento de conversão de pH 4 e $[H_2ZrF_6]$ de 4 mmol/L por 90 s.....	70
Figura 41	Grau de oxidação do Zn em névoa salina com o tempo com e sem revestimento de conversão de pH 4 e $[H_2ZrF_6]$ de 4 mmol/L por 90 s.....	70
Figura 42	Medida de espessura do revestimento hidrofóbico (Ac).....	71
Figura 43	Gráfico da hidrofobicidade dos revestimentos de conversão (Galv + Zr) e ácido esteárico (Galv + Ac), a combinação de ambos (Galv + Zr + Ac) e o branco (Galv).	72
Figura 44	Polarização potencioestática dos revestimentos de conversão (Galv + Zr) e ácido esteárico (Galv + Ac), a combinação de ambos (Galv + Zr + Ac) e o branco (Galv).	73
Figura 45	Análise da densidade de corrente de corrosão das diferentes amostras.	74
Figura 46	EIE dos revestimentos de conversão de Zr e hidrofóbico sobre o aço galvanizado conforme passa o tempo de imersão.....	76
Figura 47	Grau de oxidação do aço nos revestimentos em câmara úmida com o tempo.	77
Figura 48	Grau de oxidação do aço nos revestimentos em névoa salina com tempo.....	78
Figura 49	Hidrofobicidade dos revestimentos com ciclos de umidade com alto índice de UV.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Maiores produtores de aço e alumínio no ano de 2017. (U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, 2018; WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018a).....	15
Tabela 2	Lista dos parâmetros de referência da solução de conversão a base de ácido hexafluor-zircônio sobre o aço galvanizado.	28
Tabela 3	Ácidos carboxílicos de cadeia longa saturados e suas propriedades físicas.	32
Tabela 4	Ácidos carboxílicos que são usados em revestimentos hidrofóbicos.	34
Tabela 5	Composição dos principais elementos do aço recebido da Bruning Tecnometal Ltda.....	39
Tabela 6	Soluções de conversão preparadas para o ensaio de monitoramento de OCP e pH.....	47
Tabela 7	ANOVA dos resultados preliminares do comportamento dos revestimentos frente a hidrofobicidade da superfície.	72
Tabela 8	ANOVA dos resultados das densidades de corrente de corrosão nos diferentes sistemas.	74

LISTA DE ABREVEATURAS E SIMBOLOS

Ac	Revestimento de ácido esteárico
Bal	Balanço
C	Concentração ou Capacitor
C_0	Concentração inicial
CPE	Elemento de fase constante
D	Coefficiente de difusão
DRX	Difração de raio-X
EDS	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
Erfc	Função erro
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios-X
Galv	Aço galvanizado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OCP	Potencial de circuito aberto
t	Tempo
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X
W	Warburg
Zr	Revestimento a base de Zircônio
Θ	Ângulo de contato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1	PROBLEMATIZAÇÃO	14
2.2	REVESTIMENTO 1 – REVESTIMENTO DE CONVERSÃO	21
2.2.1	Concentração	29
2.2.2	Temperatura	29
2.2.3	pH	29
2.2.4	Tempo de imersão	30
2.2.5	Ajuste de pH.....	30
2.2.6	Pós tratamento	30
2.2.7	Velocidade do <i>dip-coating</i>	31
2.3	REVESTIMENTO 2 – FILMES HIDROFÓBICOS A BASE DE ÁCIDO CARBOXÍLICO SATURADO	31
3	OBJETIVOS	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	38
4.2	ELABORAÇÃO DO REVESTIMENTO DE CONVERSÃO	41
4.3	ELABORAÇÃO DO FILME HIDROFÓBICO	43
4.4	CARACTERIZAÇÃO	44
4.4.1	Otimização da formação da camada de conversão.....	44
4.4.2	Estudo das multicamadas	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	OTIMIZAÇÃO DA FORMAÇÃO DA CAMADA DE CONVERSÃO	53
5.1.1	Análise <i>in situ</i>	53
5.1.2	Química e estrutural	57
5.1.3	Térmico	65
5.1.4	Corrosão.....	66
5.2	ESTUDO DAS MULTICAMADAS.....	70
5.2.1	Espessura.....	70
5.2.2	Hidrofobicidade	71
5.2.3	Corrosão.....	72
6	CONCLUSÕES	80
7	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	81
8	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

As ligas de aço (Fe-C) em geral são as mais utilizadas no mundo, contudo detêm propriedades contra corrosão precárias. A solução trivialmente bem aceita é a utilização de filmes protetores com o objetivo de isolar a sua superfície do meio. Um processo amplamente utilizado para revestir aços é a galvanização com zinco (ZHANG, 2013a).

Com a constante procura por melhorias nas propriedades contra corrosão, o próprio aço galvanizado passou a ser revestido por uma camada de óxido de Cr. Essa camada é realizada a fim de proteger o Zn através de uma camada complexa de óxidos a base de Cr, além de conter o cromo hexavalente que é um agente passivante (ZHANG, 2013a).

Contudo, estudos com constantes atualizações têm demonstrado que o Cr^{6+} tem efeito carcinogênico para os seres humanos (EPA, 2006; PALOMINO, 2007). Para evitar o uso dessa espécie prejudicial, alguns países já tomaram atitudes para eliminar esse processo de proteção dentro de poucos anos (COMMISSION REGULATION (EU), 2014; IARC WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS, 2012; IPCS INCEHM, 2013; OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION, 2013; OEHHA, 2011; WHO, 2003).

Diversos trabalhos na literatura têm proposto novos filmes protetores, contudo, investigações de novos revestimentos alternativos à camada de conversão à base de cromo ainda têm muita demanda. Os principais objetivos dos trabalhos reportados na literatura, em geral, são obter boas propriedades contra a corrosão, baixar custos e ser ambientalmente correto (BIBBER, 2002; GAO, 2018; KULINICH, 2012; POKORNY, 2016). Uma das alternativas propostas tem sido o uso de revestimento de conversão e os filmes hidrofóbicos a base de ácidos carboxílicos (CAO, 2018; PERTAYS, 2004).

O presente trabalho se propõe a obter conhecimentos sobre o processo de formação do filme conversão de Zr sobre o aço galvanizado e o desempenho contra corrosão dos filmes de conversão de Zr com o revestimento hidrofóbico a base de ácidos carboxílicos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Problematização

O aço é, atualmente, o mais importante material de engenharia dentro das ligas metálicas. Aço é uma liga de Fe-C e a quantidade de C varia na faixa de 0,008% a 2,11% em massa. A concentração de C como outros elementos de liga confere diferentes propriedades ao aço, como propriedades mecânicas, magnéticas e anticorrosivas. Assim, esse material tem uma faixa grande de aplicação, pois apresenta um espectro muito amplo de propriedades.

A produção de aço no mundo foi de 1690 milhões de toneladas em 2017, como pode ser visto na Figura 1 (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018a). Como base de comparação, o alumínio, o metal não ferroso mais produzido (EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2019), teve produção 63,4 milhões de toneladas em 2017 ($\approx 1/26$ da produção de aço em massa) (IAI, 2019). Essa comparação é um pouco falha pois os dois materiais apresentam densidades muito diferentes (aço de $7,8 \text{ g/cm}^2$ e alumínio de $2,7 \text{ g/cm}^2$), porém mesmo realizando a comparação volumétrica da produção, o aço apresenta valores de aproximadamente 9 vezes maiores que a de alumínio.

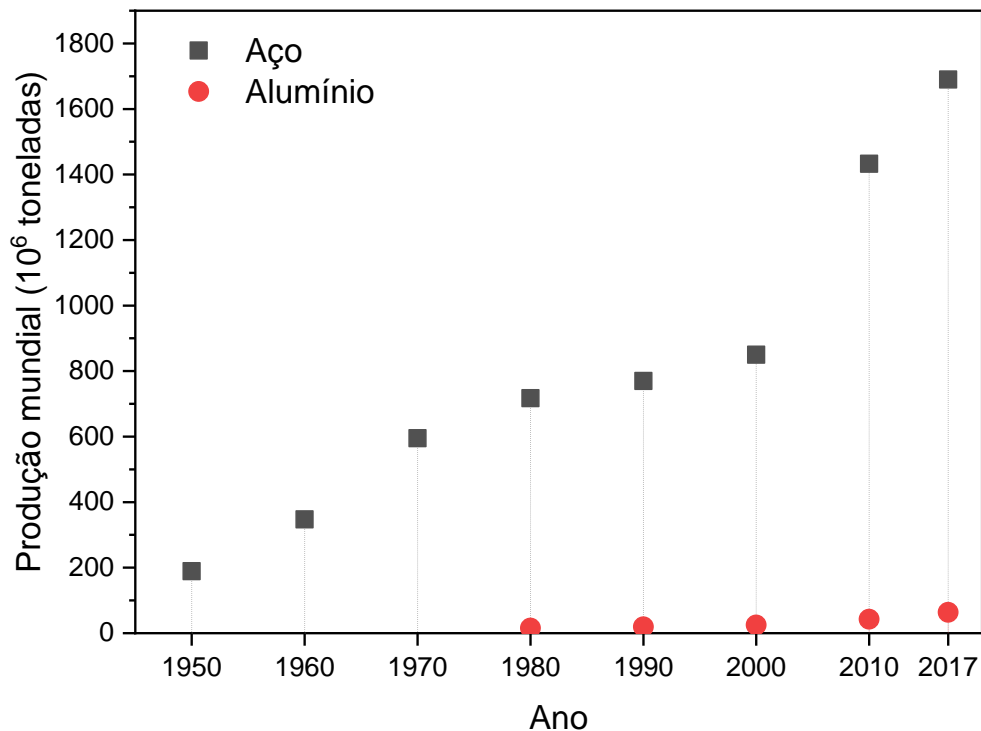


Figura 1 Crescimento da produção de aço dos anos 1950 até 2017. Gráfico construído a partir dos dados das referências (EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2019; WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018a).

A produção de aço e alumínio está concentrada na Ásia, principalmente na China com crescimento expressivo nos últimos anos, como observado na Tabela 1 (U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, 2018; WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018a).

Tabela 1 Maiores produtores de aço e alumínio no ano de 2017. (U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, 2018; WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018a).

AÇO		ALUMÍNIO	
País	Produção (%)	País	Produção (%)
1 – China	54,64	1 – China	55,77
2 – Japão	6,88	2 – Rússia	6,16
3 – Índia	6,67	3 – Canadá	5,49
4 – EUA	5,36	4 – Índia	5,47
5 – Rússia	4,70	5 – Emirados Á.	4,45
6 – Coréia do sul	4,67	6 – Austrália	2,55
7 – Alemanha	2,84	7 – Noruega	2,09
8 – Turquia	2,47	8 – Bahrain	1,64
9 – Brasil	2,26	9 – Islândia	1,49
10 – Itália	1,58	10 – Brasil	1,37
Outros	7,93	Outros	13,52

Para a sociedade moderna o aço desempenha um papel crucial. O aço permeia a nossa sociedade na construção civil, em monumentos artísticos como o “Átomo” em Bruxelas, em linhas férreas de alta velocidade, torres de comunicação, geração e transporte de energia, entre outras utilidades. Na Figura 2 está ilustrado como o aço é usado em diversas áreas da nossa sociedade.



Figura 2 Ilustração do uso do aço em nossa sociedade. Imagem adaptada de (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018b).

O aço é o metal de engenharia mais utilizado no mundo, contudo a maioria das ligas detêm baixas propriedades contra corrosão. O ferro é extraído de minérios da natureza que se encontram ligados com outros elementos. Após o seu refino, o aço tem diversas aplicações, porém se mantém instável assim que entra em contato com o ambiente. Os aços não têm um produto de corrosão de composição padrão, pois depende do tipo de aço, meio e tratamento superficial. (PORTER, 1994)

A corrosão é a interação entre o material, usualmente um metal, e o meio que resulta em degradação de ambos (GROYSMAN, 2010a). Dentro dos tipos de corrosão, a corrosão em meio aquoso é a mais estudada pois representa aproximadamente 90% dos casos (WOLYNEC, 2003).

A corrosão em meio aquoso é um processo eletroquímico que pode ser favorecido ou não pela polarização da amostra. Essa polarização pode acontecer não somente com a presença de dois elementos químicos diferentes, mas também como por exemplo, no interior do grão com o seu contorno de grão, entre diferentes fases presentes, diferenças de oxigenação do eletrólito em presença de um reagente catódico, entre outros casos (PORTER, 1994).

O aço tem propriedades que são desfavoráveis à estabilidade a ambientes úmidos, como baixa nobreza eletroquímica, ou seja, o Fe prefere estar na forma oxidada (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) do que na forma reduzida (Fe^0). Isso se difere de metais nobres, como ouro (Au), platina (Pt) e outros que são encontrados na natureza na forma reduzida e não oxidada.

Além disso, o óxido formado tem uma alta relação de volume com o metal base de 1,69 a 2,14 (razão de Pilling–Bedworth) (MCCAFFERTY, 2010; PORTER, 1994), fazendo com que se criem tensões internas, fragilizando a camada de óxido. Em ambientes secos, abaixo de 60%, o óxido formado é estável e não há progresso na oxidação (GROYSMAN, 2010b). Contudo em ambientes úmidos, o óxido formado tem baixas propriedades protetoras e de fácil fragmentação (KODAMA, 2005).

No caso de o aço estar protegido com algum revestimento, esse revestimento terá que ter propriedades adequadas para que esse aumento do volume do óxido não trinque o revestimento deixando o aço exposto diretamente com o meio.

Um dos revestimentos mais comuns para o aço ordinário é a galvanização com zinco. Esse revestimento promove três formas de proteção (PORTER, 1994). A primeira é o efeito barreira, ou seja, isolamento entre aço e meio, pois o Zn tem adesão sobre o Fe e impede a chegada da água e oxigênio à superfície do aço. A segunda forma é a proteção catódica, já que o Zn é menos nobre que o Fe (eletroquimicamente). Nesse caso, quando o aço é exposto ao meio ele, passa a ser o cátodo em relação ao zinco reduzindo a taxa de corrosão do aço. A última

forma de proteção é o próprio Zn no revestimento, que em tempos longos de exposição ao ar, cria uma pátina, protegendo o Zn do meio (ZHANG, 2013a). O conjunto dessas propriedades torna o Zn um ótimo revestimento.

A camada formada sobre o Zn quando exposta ao meio ambiente é uma oxidação natural. Em geral, a primeira etapa é a formação dos hidróxidos e óxidos, seguido por carbonatos de Zn que entram em equilíbrio com o CO_2 do meio. Em ambientes com SO_2^{2-} e Cl^- , o Zn pode reagir formando sulfatos e cloretos. Pode-se observar na Figura 3 a evolução do processo oxidativo do Zn em diferentes meios. Em ambiente marinho, o Zn rapidamente reage com o sal proveniente da maresia, formando sais a base de Zn, Na^+ e Cl^- , provenientes do NaCl dissolvido na água. Na cidade e na indústria, o principal agente que modifica a pátina é o SO_2 proveniente da queima de combustível (mais evidente em ambiente fabril). Já no campo, em ambiente rural, com menores concentrações de CO_2 e SO_2 , as reações de modificação da pátina demoram mais para ocorrer (aproximadamente 1 mês, enquanto nos outros ambientes ocorrem em poucos dias). (ZHANG, 2013a)

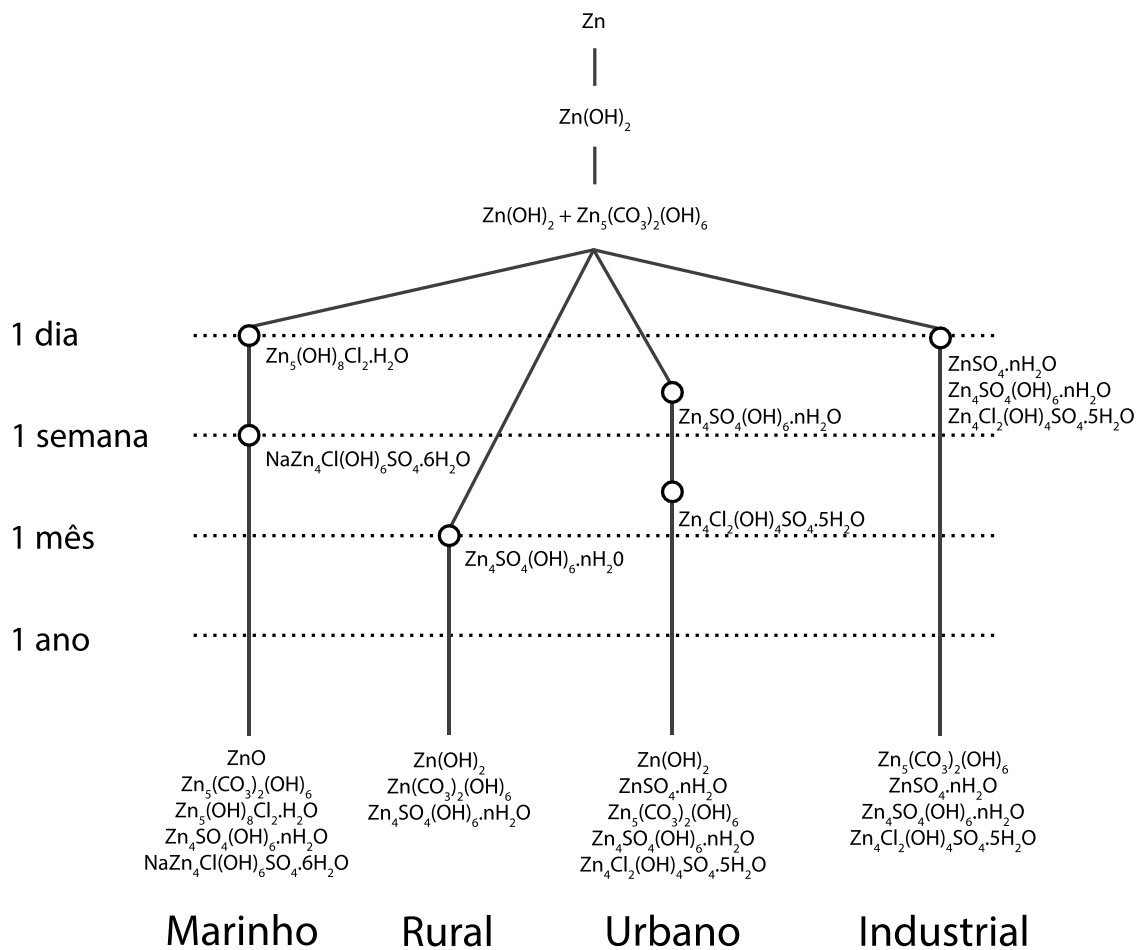


Figura 3 Evolução da oxidação do Zn em diferentes meios. Imagem adaptada de (ZHANG, 2013a).

A corrosão do aço galvanizado nesses ambientes é medida ao redor do mundo de forma recorrente. Na Figura 4 são apresentados os resultados obtidos em diferentes estudos. (CASTAÑO, 2007; GENTIL, 2011). A barra preta superior e inferior representam os valores máximos e mínimos de corrosão obtidos pelos autores, e as barras coloridas representam os valores médios. A corrosão em ambiente árido é notavelmente menor, pois dificilmente o fenômeno ocorrerá por processos eletroquímicos, que por sua vez, são mais rápidos do que processos químicos em temperatura ambiente. O meio rural, como observado, apresenta uma taxa de corrosão mais baixa pois está longe de agentes agressivos como Cl^- e SO_2^{2-} . Para os demais meios observa-se uma grande variação de resultados, o que era esperado já que as condições de concentração de agentes agressivos, vento, umidade, temperatura entre outros, varia bastante.

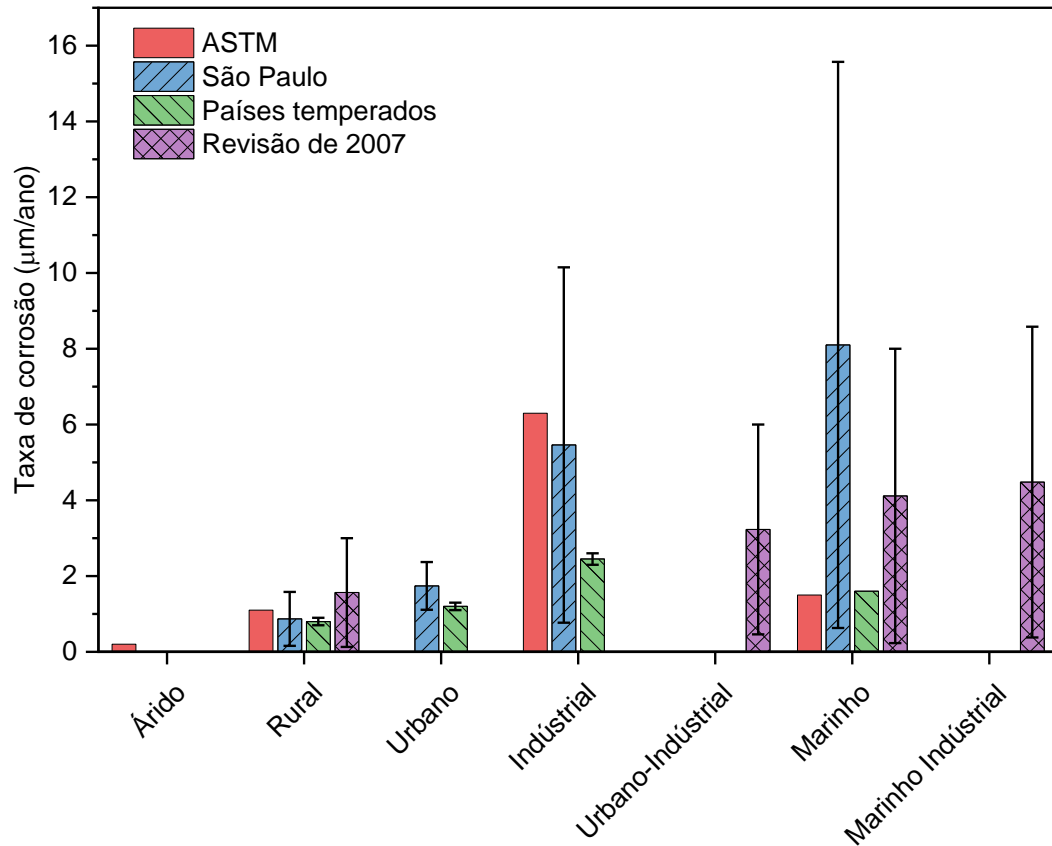


Figura 4 Dados de corrosão do zinco em diferentes estudos pelo mundo.

O revestimento de Zn passa por pesquisas constante. Para melhorar suas propriedades foram desenvolvidas diversas ligas durante os anos. As mais comuns atualmente são GI (Zn-0,2Al – *galvanized iron*), GA (*galvannealed*), Galvalume® (Zn-55Al), Galfan® (Zn-5Al) e Magnelis® (Zn-Al-Mg) (LIU, 2016a).

O aço galvanizado pode ter uma camada polimérica adicional protetora. No caso do uso dessas camadas, normalmente na indústria, o aço galvanizado passa pelo processo de fosfatização para obtenção de uma superfície mais rugosa, e assim melhorar aderência mecânica do filme polimérico. Já no caso da exposição direta do aço galvanizado ao ambiente, esta passa por um banho de cromatização para aumentar a sua resistência à corrosão.

O desenvolvimento de novos processos em busca de produzir materiais com propriedades cada vez melhores fez com que, na década de 1930, os aços galvanizados passassem a ser largamente cromatizados (ZHANG, 2013b).

Contudo, estudos têm demonstrado que o Cr^{6+} , dependendo da exposição, pode ter efeito carcinogênico para os seres humanos (BEAUMONT, 2008; BEDNAR, 1991; BICK, 1996; EIZAGUIRRE-GARCIA, 1999, 2000; FRYZEK, 2001; KERGER, 2009; ZHANG, 1987, 1997) e até efeito letal (CLOCHESY, 1984; FRISTEDT, 1965; HANTSON, 2005; HASAN, 2007; ISERSON, 1983; KAUFMAN, 1970; LOUBIÈRES, 1999; PARTINGTON, 1950;

SARYAN, 1988; SHARMA, 1978). Este elemento, dependendo do sal, tem alta solubilidade em água (até 873 g Na_2CrO_4 por 100 g H_2O a 30 °C), facilitando a contaminação de recursos hídricos (ELVERS, 2011; HAYNES, 2008). Além disso, a absorção pelo corpo humano pode ocorrer na forma oral, por inalação ou pela pele. O cromo hexavalente tem a capacidade de ultrapassar facilmente membranas celulares do corpo humano, podendo até danificar indiretamente o DNA (BLANKENSHIP, 1997; CEMELI, 2003; MERK, 2000; MITCHELL, 1988; SEOANE, 1999).

Para evitar o uso desses elementos prejudiciais a saúde, alguns órgãos internacionais como o *International Programme of Chemical Safety* (IPCS), *International Agency for Research on Cancer* (IARC), *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) e *World Health Organization* (WHO), *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals* (REACH), *Office of Environmental Health Hazard Assessment* (OEHHA) (COMMISSION REGULATION (EU), 2014; IARC WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS et al., 2012; IPCS INCEHM, 2013; OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION, 2013; OEHHA, 2011; WHO, 2003) e alguns países europeus e os EUA, realizaram estudos de revisão da literatura e afim de recomendar a extinção do uso de cromo hexavalente na indústria (EPA, 2006; PALOMINO, 2007).

O relatório de cromo hexavalente da EPA, agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América, contém o levantamento de centenas de estudos publicados em revistas científicas sobre a toxicidade do cromo VI. Este relatório vem sendo atualizado constantemente desde 1984 (US EPA NATIONAL CENTER FOR ENVIRONMENTAL ASSESSMENT, 2014; US EPA, 1998, 2015).

A contaminação por Cr^{6+} ficou famosa depois do caso emblemático *Hinkley groundwater contamination*, em que Erin Brockovich ganhou na justiça o valor de US\$ 333 milhões contra a empresa Pacific Gas and Electric (PG&E) nos EUA (LOS ANGELES TIMES, 2008). Em 2000, este caso real foi o tema do filme de Erin Brockovich - Uma Mulher de Talento.

A pesquisa pelo mundo sobre o Cr^{6+} e a sua relação com o meio ambiente ainda é um objeto de estudo e vem crescendo. Nota-se isso ao analisar o crescente aumento do número de artigos científicos nos últimos anos sobre o tema. Essa constatação pode ser provada ao verificar os dados do banco de dados do site scopus.com, seguindo a metodologia de pesquisa que contabilizou todos artigos que contivessem no título, no resumo ou nas palavras chaves, os dizeres: “*Hexavalent chromium*”, “ Cr^{6+} ”, “ Cr(VI) ”, “*chromium (VI)*” ou “ Cr VI ”, com as

palavras: “*Environmental*” ou “*replace*”. Os dados da pesquisa foram estratificados por ano e por país de publicação conforme pode ser observado na Figura 5. O gráfico mostra o crescimento ano a ano com o tema. Em 2018 foram publicados 334 artigos, o que corresponde a um aumento de mais de 80% em comparação ao ano de 2010 (com 179 artigos). Os principais polos de pesquisa nessa área estão concentrados no EUA e na China. O Brasil aparece apenas na posição 11º conforme mostrado na Figura 5-b. (O AUTOR, 2019a)

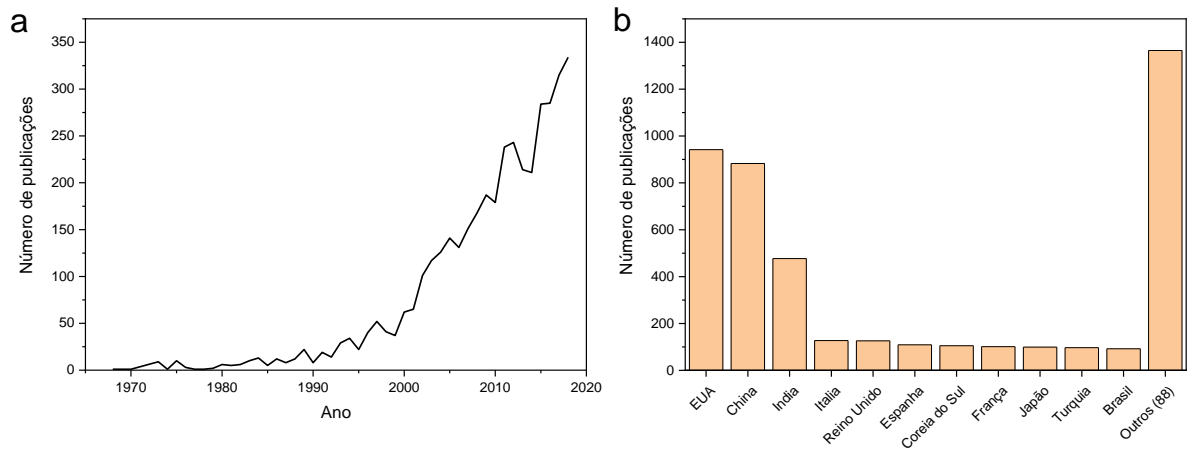


Figura 5 Pesquisa realizada no scopus.com de 1970 a 2018 com o tema de cromo hexavalente (O AUTOR, 2019a).

Scopus é um serviço oferecido pelo grupo editorial Elsevier e não engloba todos os artigos do mundo, contudo em 2015 representou a expressiva porcentagem de 25% de todos os artigos publicados revisado por pares do mundo (PIRATES OF PUBLISHED RESEARCH, 2015). Outros grupos editoriais são a Springer, Wiley-Blackwell, Taylor & Francis and SAGE Publications Springer Nature. Por representar boa parte da pesquisa mundial, o serviço fornecido pela scopus é uma boa forma de estimar como está a pesquisa em determinado tema.

2.2 Revestimento 1 – revestimento de conversão

Na intenção de produzir um novo revestimento para substituir a cromatização, os revestimentos de conversão têm sido bastante estudados. As principais vantagens desses revestimentos são a diluição e a utilização de metais não tóxicos como revestimento de conversão a base de Co, Cu, Fe, La, Mn, Mo, Nd, Ni, Nb, Pr, Ti, Zr, entre outros ou ainda a combinação destes (ALMEIDA, 1998; ARDELEAN, 2008; CERESO, 2013; GAN, 2016; JIN, 2011; LOSTAK, 2013; MAGALHÃES, 2004; RAMEZANZADEH, 2010; RUDD, 2000; SANTA COLOMA, 2015; SONG, 2016; WINIARSKI, 2013; ZHANG, 2015b).

O levantamento de dados sobre o tema de revestimento de conversão foi realizado no site scopus.com. A pesquisa seguiu a metodologia de reunir todos os artigos com as palavras “*conversion*”, “*coating*” e “*corrosion*” no título, no resumo ou nas palavras chaves. Os

resultados podem observados na Figura 6. Pode-se observar um aumento gradual do número de publicações ao longo do tempo na Figura 6-a, o que está diretamente relacionado na busca de revestimentos alternativos a cromatização. Este fato pode ser notado pelo grande número de artigos citados nesse trabalho que relatam a importância de suas pesquisas como alternativa ao cromo hexavalente. Na Figura 6-b, os dados foram estratificados por país e é possível observar a concentração da pesquisa em 3 grandes polos: China, EUA e União Europeia. As principais revistas do grupo Elsevier que tratam do assunto são: Surface and Coating Technology, Corrosion Science e Journal of the Electrochemical Society (Figura 6-c).

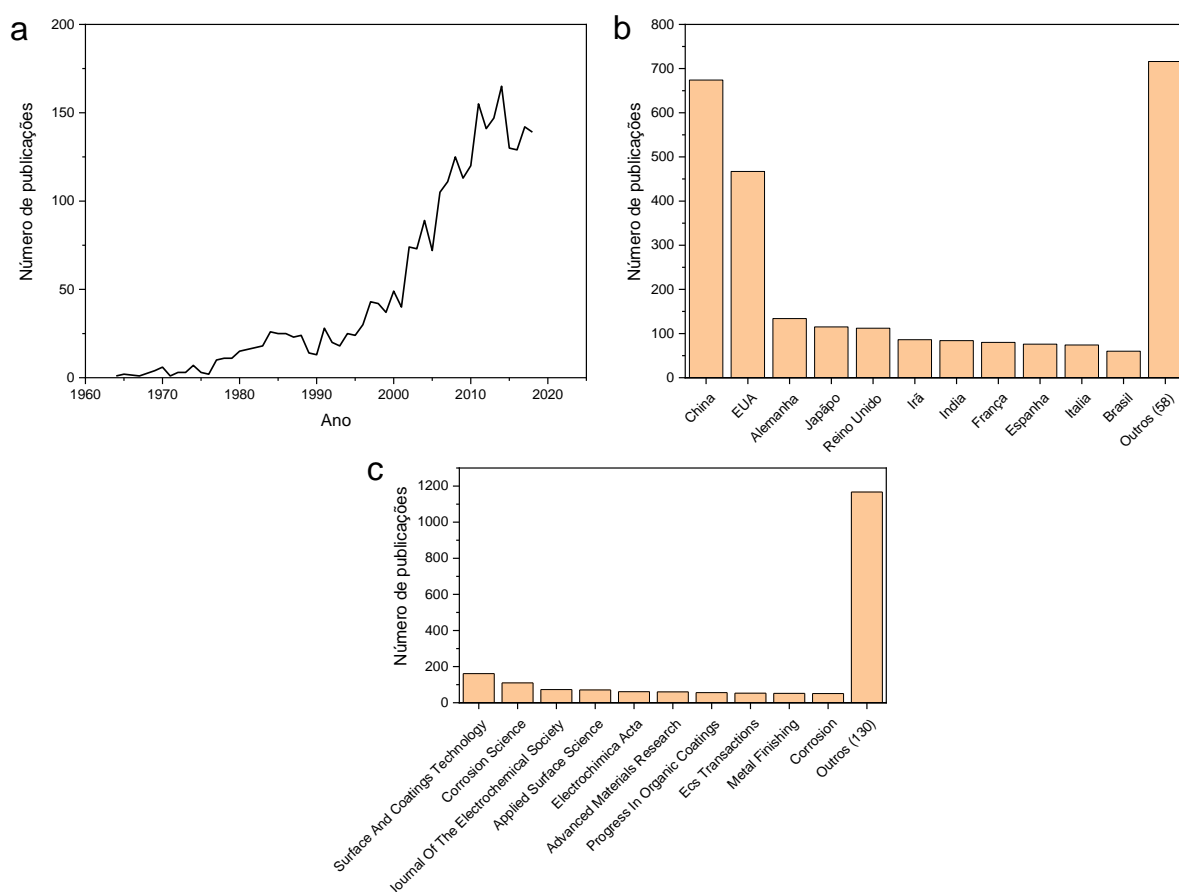


Figura 6 Pesquisa realizada no scopus.com de 1958 a 2018 com o tema de corrosão e revestimento de conversão (O AUTOR, 2019b).

Além do revestimento de conversão, há pesquisas em revestimentos orgânicos, eletrodeposição, anodização e deposição química ou física de vapor. Contudo, os revestimentos por conversão são os de mais baixo custo e de fácil implementação. A pesquisa de Gao *et al* (2018) apresenta as dificuldades e oportunidades atuais do revestimento de conversão sobre o zinco.

O revestimento de conversão é formado através da reação da superfície com a solução de revestimento. Para que a reação de conversão ocorra é necessário que o pH da solução esteja

próximo do pH de precipitação do revestimento, e que este mesmo pH proporcione a oxidação do substrato. Como a reação de deposição depende da reação na superfície, e como cada material reage diferente em determinado pH, a velocidade de deposição se torna dependente do metal base (CEREZO et al., 2013).

No caso da imersão de uma peça de Zn em pH abaixo de 8,5, segundo o diagrama de Pourbaix do Zn (Figura 7-esquerda, construído pelo software Spana), ele se encontrará fora da região de passivação ou de imunidade e assim vão ocorrer as seguintes reações:

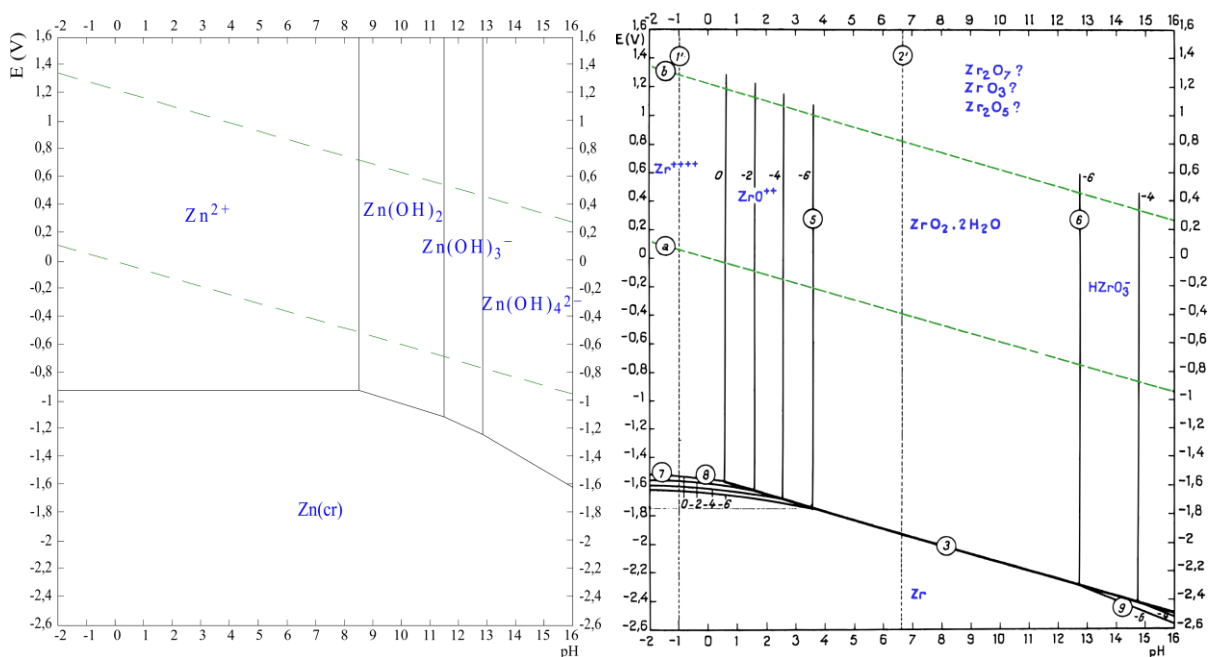
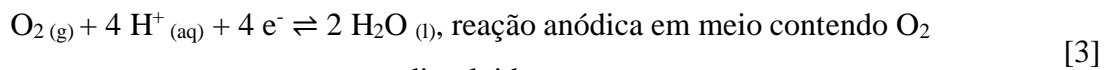
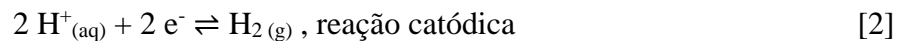
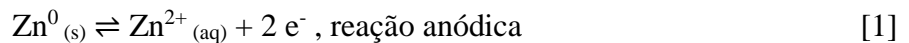
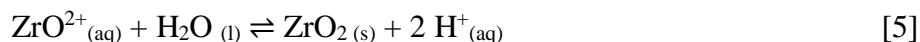
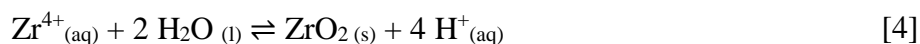


Figura 7 Diagrama de Pourbaix do Zn (esquerda), diagrama de Pourbaix do Zr (direita). Ambos diagramas foram adaptados para ficarem na mesma escala e cores no software Inkscape.

A Figura 7-direita é o diagrama de Pourbaix do Zr (extraído do livro *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* – Marcel Pourbaix) e pode-se observar que há uma região entre os entre pH 4 e 13 onde o ZrO_2 é estável (POURBAIX, 1974). Assim, com a reação do zinco consumindo o H^+ da solução de conversão próximo a superfície, o pH local se eleva, possibilitando a precipitação do revestimento, como demonstram as reações a seguir:



As numerações sobre as linhas observadas no gráfico de Pourbaix do Zr se referem a reações que ocorrem entre as regiões que a linha separa. As suas explicações mais aprofundadas podem ser encontradas no livro *Atlas of Electrochemical Equilibria* (POURBAIX, 1974).

Para melhor visualização das reações que envolvem a formação do revestimento de conversão conforme o tempo ($t_0 < t_1 < t_2$), segue a Figura 8. A esquerda (t_0), o Zn entra em contato com a solução de conversão. Ao centro (t_1), o Zn é oxidado ao entrar em contato com a solução ácida. O Zn^{2+} é dissolvido na solução e os elétrons liberados da reação são consumidos pelo H^+ , produzindo H_2 gasoso ou H_2O (solução aerada). Com o consumo de H^+ na superfície, o pH superficial se eleva, propiciando a reação de precipitação de ZrO_2 (t_2).

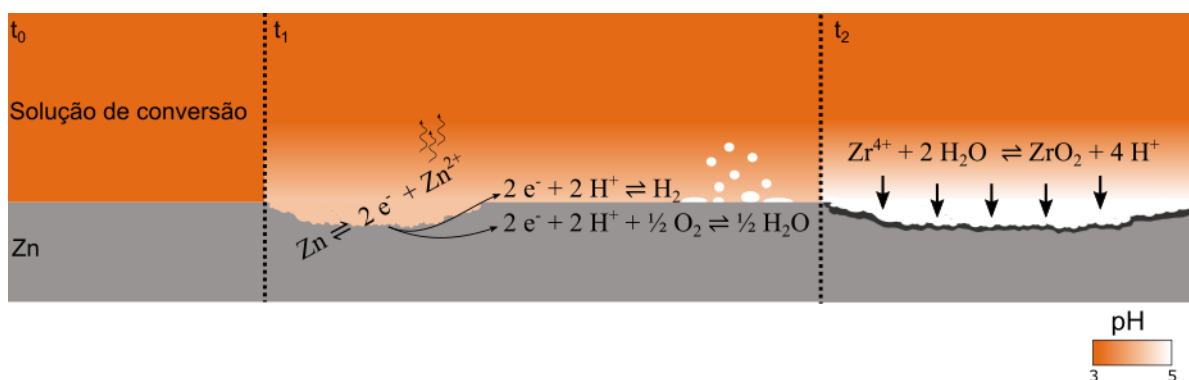


Figura 8 Diagrama das reações que ocorrem na formação do filme de conversão de Zr sobre o Zn. Imagem criada pelo autor.

Na Figura 9 é ilustrado como acontece o fenômeno de deposição do filme de conversão com o tempo de imersão. A esquerda é uma ilustração de uma peça (aço galvanizado) imersa na solução de conversão, onde no eixo x representa a distância da superfície da peça em direção ao interior da solução. Conforme passa o tempo, o Zn reage com a solução, elevando o pH superficial ($t_0 < t_1 < t_2$). A linha tracejada laranja é o pH de precipitação do ZrO_2 nessa solução. Quando o pH da solução ultrapassa essa faixa, precipita o revestimento.

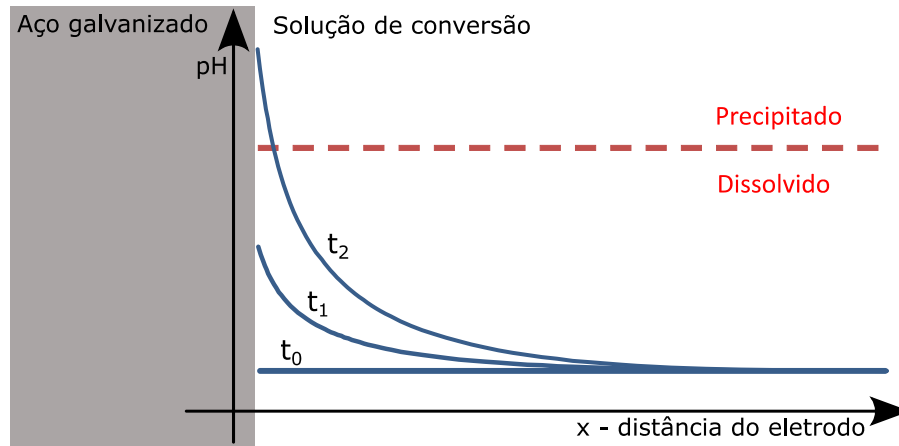


Figura 9 Representação do mecanismo de deposição da camada de conversão.

Na teoria da camada de difusão é possível descrever o comportamento com a equação que relaciona a concentração com o tempo e a distância (MCCAFFERTY, 2010) e pode ser observada na equação [6].

$$C = C_0 - \frac{1}{\sqrt{D}} \left[\frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} - \frac{x}{\sqrt{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x^2}{4Dt} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad [6]$$

Onde x é a distância da peça (Aço galvanizado), C é a concentração, C_0 é a concentração no interior da solução (ou concentração inicial), t é o tempo de imersão, D é o coeficiente de difusão. A função $\operatorname{erfc}(x)$ é chamada de função erro complementar e é dada por:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad [7]$$

Outras explicações para a deposição de ZrO_2 , pode ser dada utilizando o princípio de *Le Chatelier* ou pela constante de equilíbrio. Segundo o princípio, ao consumir o H^+ nas reação [2] ou [3], o sentido de equilíbrio das reações [3] e [4] estimula a produção de produto, ou seja, ZrO_2 . Já utilizando a constante de equilíbrio (K_c), as reações [3] e [4] ficam conforme a equação [8]. Como $K_{c[3]}$ e $K_{c[4]}$ são constantes para certa pressão e temperatura e, ao ocorrer o consumo de H^+ , a concentração de Zr^{4+} e Zr^{2+} diminuem rapidamente pois estão elevados na 4 potência e na 2 potência respectivamente. Toda essa diminuição da concentração é convertida em precipitados.

$$K_{c[3]} = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Zr}^{4+}]} \text{ ou } K_{c[4]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Zr}^{2+}]} \quad [8]$$

Os demais revestimentos, como a base de Ce e Ti, tem o princípio de deposição similar ao demonstrado para Zr (BAHLAKEH, 2017; MU, 2014; NORDLIEN, 2002; ZOU, 2011). Contudo cada processo tem sua peculiaridade nas etapas até formar o revestimento. No caso do

filme de conversão de Zr, para o Zr^{4+} chegar até o ZrO_2 passa pela as seguintes etapas (VERDIER, 2005):

1. Assim que o íon Zr^{4+} se encontra livre e conforme aumenta o pH, o íon se hidrolisa e forma o composto $[Zr(OH)(OH_2)_7]^{3+}$;
2. A partir de uma nova hidrólise, o componente passa a ser $[Zr(OH)_2(OH_2)_8]^{2+}$;
3. Nesse estágio, 4 moléculas formam um polícatión cíclico $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ que é estável em solução aquosa e leva à formação de um oxihidróxido gelatinoso $ZrO_{2-x}(OH)_{2x.y} H_2O$;
4. A partir dessa etapa, através da condensação por oxolação, se forma ZrO_2 com diferentes níveis de hidratação.

A estrutura $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ foi estudada por DRX por Sinram e Krebs (2005) e sua estrutura pode ser observada na Figura 10.

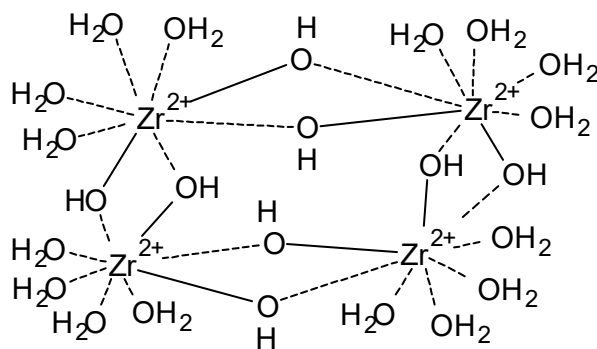


Figura 10 Ilustração adaptada da molécula de $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ segundo Sinram e Krebs (SINRAM et al., 2005).

Os métodos de deposição mais utilizados na literatura são por imersão (*dip-coating*) e aspersão (*spray coating*). De um lado, a imersão representa um método simples e barato, contudo necessita de um tanque grande suficiente para imersão completa da peça e utiliza grandes volumes de solução precursora. Já a aspersão, minimiza a quantidade de solução precursora, mas depende de um equipamento ou operador treinado para revestir toda peça de forma uniforme. Independentemente do método utilizado para revestir a superfície, o mecanismo de formação do filme não se altera.

O revestimento de conversão a base de Zr não se atém a recobrir apenas o Zn. Substratos como Mg, Al e Fe também são bastante utilizados e estudados. (POMMIERS-BELIN, 2014; SANTA COLOMA et al., 2015; SONG et al., 2016; SUN, 2014; YI, 2012, 2015; ZHU, 2016; ZUO, 2015)

Os parâmetros mais comuns a serem estudados são temperatura, pH, tempo de permanência, reagente Alcalinizante, ações pós tratamento, velocidade de mergulho e de

retirada da peça. Na Tabela 2 pode-se observar os parâmetros de 13 trabalhos encontrados sobre revestimento de conversão a base do ácido hexafluorzircônio sobre o zinco dentro de 187 trabalhos da área de revestimento de conversão. Há outros precursores para filmes de conversão a base de Zr porém este trabalho se focou apenas no ácido hexafluorzircônio (BARBUCCI, 1998; GAO et al., 2018; ROMERO PAREJA, 2006; SAKO, 2013). Com base nessa tabela foram montados os parâmetros para estudo deste trabalho.

Tabela 2 Lista dos parâmetros de referência da solução de conversão a base de ácido hexafluor-zircônio sobre o aço galvanizado.

Concentração (g/L de Zr)	Concentração (mmol/L de Zr)	Temp. (°C)	pH	t _{imersão} (s)	Ajuste do pH	Pós tratam.	V _{dip-coating} (mm/s)	Ref.
0,7-2,1*	7,7-23,2*	20-60	3,6-4	2-12	NH ₄ OH	(ñl) e (l)	(x)	(1)
(p)	(p)	20	3,5-4,5	0-1800	(x)	(l) e (sji)	0,01-2	(2)
0,200	2,2*	(x)	4	90	NH ₄ HCO ₃ 15 vol.%	(l) e (sja)	(x)	(3)
0,091*	1	20	4	(x)	NH ₄ HCO ₃ 10 wt%	(l) e (sji)	Agitação	(4)
0,05-0,5	0,55-5,48*	25-50	3-5,5	30-120	NH ₄ HCO ₃ 0,5 wt%	(l) e (sja)	(x)	(5)
0,18-0,55*	2-6	15-30	3,5-4,5	90-210	NH ₄ HOH	(l) e (sta)	(x)	(6)
(p)	(p)	(x)	2,5-5	30-600	(x)	(l) e (sta)	7	(7)
(p)	(p)	25	4	120-1800	Alcalinizante comercial	(x)	7	(8)
(x)	(x)	T _{amb}	4	0-100	(x)	(x)	(x)	(9)
(p)	(p)	T _{amb}	4	90	NaOH 0,1 mol/L	(l) e (sja)	(x)	(10)
0,0091-0,091*	0,1-1	20	4	0-404	NH ₄ HCO ₃	(l) e (sji)	(x)	(11)
(x)	(x)	T _{amb}	4	90	(x)	(l) e (sji)	(x)	(12)
(p)	(p)	T _{amb}	3	4	(x)	(l)	(x)	(13)

(x) - não comentado

(1) - (PUOMI, 1999a)

(10) - (FOCKAERT, 2017)

(p) - patentado

(2) - (STROMBERG, 2006)

(11) - (LOSTAK, 2014)

(ñl) - não lavado com água

(3) - (CEREZO et al., 2013)

(12) - (TAHERI, 2012)

(l) - lavado com água

(4) - (LOSTAK et al., 2013)

(13) - (PUOMI, 1999b)

(sja) - seco com jato de ar

(5) - (MOUSAVIFARD, 2015)

(sjq) - seco com jato de ar quente

(6) - (LUCENA, 2014)

(sji) - seco com jato inerte

(7) - (ZARO, 2013)

(sta) - seco em temperatura ambiente

(8) - (ZARO, 2010)

* cálculos realizados pelo autor desse texto.

(9) - (TAHERI, 2015)

2.2.1 Concentração

A concentração do banho de conversão é um fator que normalmente está associado a formação mais espessa do revestimento, porém esse parâmetro foi estudado por Verdier *et al* (2005) que verificou que, ao contrário do que se imagina, foi a diminuição de Zr na solução que resultou no aumento de Zr no revestimento. No seu estudo foi variada essa concentração e verificou a espessura do revestimento por XPS com *sputtering*.

O estudo de Mousavifard *et al.* (2015) afirma que a relação de concentração do banho e o depósito na superfície ocorre de forma direta, porém esta afirmação foi realizada de forma visual e o autor não apresenta uma análise quantitativa do resultado. Contudo, a análise das imagens obtidas pelo autor apresenta um aumento das fissuras e defeitos superficiais, a partir do aumento da concentração da solução. Ainda no mesmo estudo, curvas de polarização potencioestática foram realizadas em 3,5% em massa de NaCl e obteve um valor mínimo nos resultados de densidade de corrosão para a amostra de concentração de 1,1 mmol/L (em uma faixa analisada de 0,55 a 5,58 mmol/L). Segundo o autor, esse resultado foi obtido devido ao menor número de defeitos superficiais em relação as amostras com alta concentração.

A concentração nos banhos de conversão comum encontrada nos estudos recentes de filme de conversão de Zr sobre zinco é muito baixa, na ordem de milimols por litro, como pode ser observado na segunda coluna da Tabela 2.

2.2.2 Temperatura

Não há consenso quanto a temperatura ideal de deposição. Alguns autores concluem que é 40 °C, outros de que é 25 °C, e outros não observam alteração significativas no filme (LUCENA, 2014; MOUSAVIFARD *et al.*, 2015; PUOMI *et al.*, 1999a). Assim, grande parte dos trabalhos utilizam o banho em temperatura ambiente.

2.2.3 pH

O pH está sempre ao redor de 4, o que está relacionado com o pH de precipitação do ZrO_2 . Segundo o trabalho de Mousavifard *et al.* (2015), pH abaixo desse ponto apresenta uma velocidade de dissolução da camada mais rápida do que a precipitação de Zr. Já no caso de pH elevado acontece a precipitação rápida e a formação em sítios e não uniforme. O autor aponta como o pH ideal entre 3,8 e 4,5 em um experimento que variou de 3,0 a 5,5.

No trabalho de Zaro *et al* (2013) foram utilizadas técnicas de névoa salina, EIE e polarização potencioestática para avaliar o melhor pH de deposição. O autor encontrou a faixa de 3,0 a 4,5, na faixa estudada entre 2,5 a 5,0.

2.2.4 Tempo de imersão

O estudo de Stromberg *et al.* (2006) realizou um procedimento de deposição utilizando o *dip-coating* de forma lenta, e assim obteve um gradiente de tempos de permanência no banho de conversão em uma única amostra. Ao analisar por XPS os diferentes tempos de permanência foi observado que a rugosidade da superfície é aumentada e a transição da camada de Zr para Zn fica mais difusa e espessa. Via μ -IRRAS (micro-infravermelho) foi observado o aumento da concentração de água fisicamente e quimicamente ligada ao revestimento de conversão.

No estudo de Mousavifard *et al.* (2015) o tempo também foi avaliado e o autor afirma que o aumento do tempo causa a fissura do revestimento pois, segundo o estudo, aumenta a tensão interna. Por análise de voltametria potenciostática, o autor obteve resultado entre 80 s e 100 s como o tempo ótimo de deposição em um experimento que variou de 30 s a 120 s de deposição. Outro trabalho que chegou a resultados semelhantes foi o de Zaro *et al.* (2013), onde o tempo de imersão ideal foi de 90 s a 120 s ao analisar dados de polarização potenciostática, EIE e névoa salina.

No trabalho de Lostak *et al.* (2014) a deposição de Zr foi realizada sobre uma amostra de aço com revestimento de Zn, Al e Mg. O revestimento de conversão tem preferência na deposição sobre o Zn, obtendo resultados com tempos abaixo de 40 s seguido pelo Mg e por último Al. Este dado se mostra interessante pois caso o aço seja revestido por ligas de Zn será importante ajustar o tempo de permanência do banho de conversão.

Já o estudo de Lucena *et al.* (2014) trabalhou com variabilidade maior de tempos e obteve como resultado o melhor tempo em 300 s. Este resultado pode ter sido alcançado devido a união de 2 tipos de camadas de conversão (Ti e Zr), e condiz com estudos prévios para revestimento de conversão a base de Ti sobre aço galvanizado (TSAI, 2010).

2.2.5 Ajuste de pH

Para o ajuste de pH é normalmente utilizado o bicarbonato de amônio, hidróxido de amônio ou hidróxido de sódio. Este ponto não é normalmente estudado entre os trabalhos na área de revestimento de conversão. O objetivo aqui é somente ajustar o pH sem interagir com o banho e com o filme formado.

2.2.6 Pós tratamento

O estudo de Puomi *et al.* (1999b) observou a diferença de lavar ou não a amostra depois da deposição da camada de conversão. Ao lavar a amostra, em geral, íons danosos a proteção

contra corrosão são removidos. Os outros autores não entram no mérito de estudar o possível impacto da mudança de parâmetros nos pós tratamentos.

2.2.7 Velocidade do *dip-coating*

A velocidade do dip-coating foi estudado por Stromberg et al (2006) e apresentou uma relação com a espessura do revestimento. Mesmo que o revestimento de conversão não tenha uma relação de viscosidade alta a ponto de alterar a espessura da camada, o autor apresentou como justificativa o transporte de massa por convecção na superfície. Assim, com o aumento da velocidade do dip-coating, maior será a camada de revestimento formado.

Como pode ser visto na Tabela 2, esse tema é pouco explorado na literatura. Muitos autores só comentam que realizaram dip-coating, porém sem descrever a velocidade utilizada.

2.3 Revestimento 2 – filmes hidrofóbicos a base de ácido carboxílico saturado

Outra classe de revestimentos que tem tido resultados promissores na proteção contra a corrosão é aquela a base de ácidos carboxílicos de cadeia longa (FENG, 2013; HUANG, 2015; LI, 2011, 2014b; WAN, 2011; ZHANG, 2015a). Essas moléculas consistem em grupos funcionais alquila (C_nH_{2n+1}) com terminação de ácido carboxílico (-COOH).

Essas moléculas são normalmente extraídas de lipídios como gorduras e óleos, o que é interessante do ponto de vista da sustentabilidade. Através de agentes de separação como água, metanol e hidróxido de sódio, é possível separar o ácido graxo do glicerol. Nesse ponto, os ácidos podem ser separados por tamanho da cadeia através de destilação. (ANNEKEN, 2006)

Os ácidos carboxílicos saturados são um subgrupo dos ácidos graxos. A escolha de estudar especificamente esse subgrupo se deve aos numerosos estudos com somente esse subgrupo, e provavelmente deve-se ao fato de os ácidos graxos insaturados serem suscetíveis à reações com o oxigênio atmosférico (ANNEKEN et al., 2006). Na Figura 11 é ilustrado o grupo de moléculas de ácidos carboxílicos saturados.

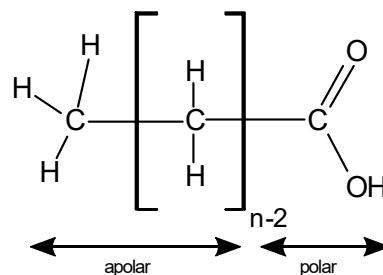


Figura 11 Ilustração da molécula de um ácido carboxílico de cadeia longa.

Conforme aumenta a cadeia, a molécula se torna cada vez mais insolúvel. Do primeiro ao quarto carbono a solubilidade é alta, do quinto em diante a solubilidade decai rapidamente, ficando quase imiscível a partir do décimo segundo carbono. Isso acontece porque a união dos grupos funcionais hidroxila (-O-H) e da carbonila (C=O) no grupo funcional ácido carboxílico promove uma alta polarização. Por outro lado, a cadeia alquila promove uma região apolar, como pode ser observado na Figura 11. Assim, conforme a cadeia de carbono aumenta, mais a molécula se torna apolar diminuindo a interação com a água.

Outra característica do aumento da quantidade de carbono na molécula corresponde a seus pontos de fusão e ebulição, que aumentam progressivamente. Isso torna os ácidos carboxílicos de cadeia longa com pouco odor, devido a sua baixa volatilidade. Essas informações podem ser conferidas na Tabela 3. (MORRISON, 1992)

Tabela 3 Ácidos carboxílicos de cadeia longa saturados e suas propriedades físicas.

Nome IUPAC	T _f (°C)	T _e (°C)	Solub (g/100 g H ₂ O)
ácido metanoico (1C)	8	100,5	∞
ácido etanoico (2C)	16,6	118	∞
ácido propanoico (3C)	-22	141	∞
ácido butanoico (4C)	-6	164	3,7
ácido pentanoico (5C)	-34	187	1,0
ácido hexanoico (6C)	-3	205	0,7
ácido octanoico (8C)	16	239	0,2
ácido decanoico (10C)	31	269	Insolúvel
ácido dodecanoico (12C)	44	255	Insolúvel
ácido tetradecanoico (14C)	54	251	Insolúvel
ácido hexadecanoico (16C)	63	269	Insolúvel
ácido octadecanoico (18C)	70	287	Insolúvel

As superfícies metálicas, após reagirem com os ácidos, adquirem propriedades hidrofóbicas (FENG et al., 2013; HUANG et al., 2015; LI et al., 2011, 2014b; WAN et al., 2011; ZHANG et al., 2015a). Essa propriedade é de grande interesse já que diminui o contato do eletrólito com a superfície, evitando assim processos corrosivos.

Sobre uma metodologia de pesquisa no site scopus.com dos principais ácidos carboxílicos saturados e com a palavra “*corrosion*” verifica-se os resultados na Figura 12 (O AUTOR, 2019c). Observa-se que o número de trabalhos com ácido esteárico (ácido octadecanoico ou C18) é mais frequente do que os demais ácidos (Figura 12-a). Em 2018, por exemplo, 67 artigos foram publicados na área e destes 43 (68%) eram com ácido esteárico. O principal país em que o tema é estudado é a China, com números superiores aos demais países

(Figura 12-b). E da mesma forma que os estudos em camada de conversão, a principal revista científica do grupo Elsevier é a *Surface and Coating Technology* (Figura 12-c).

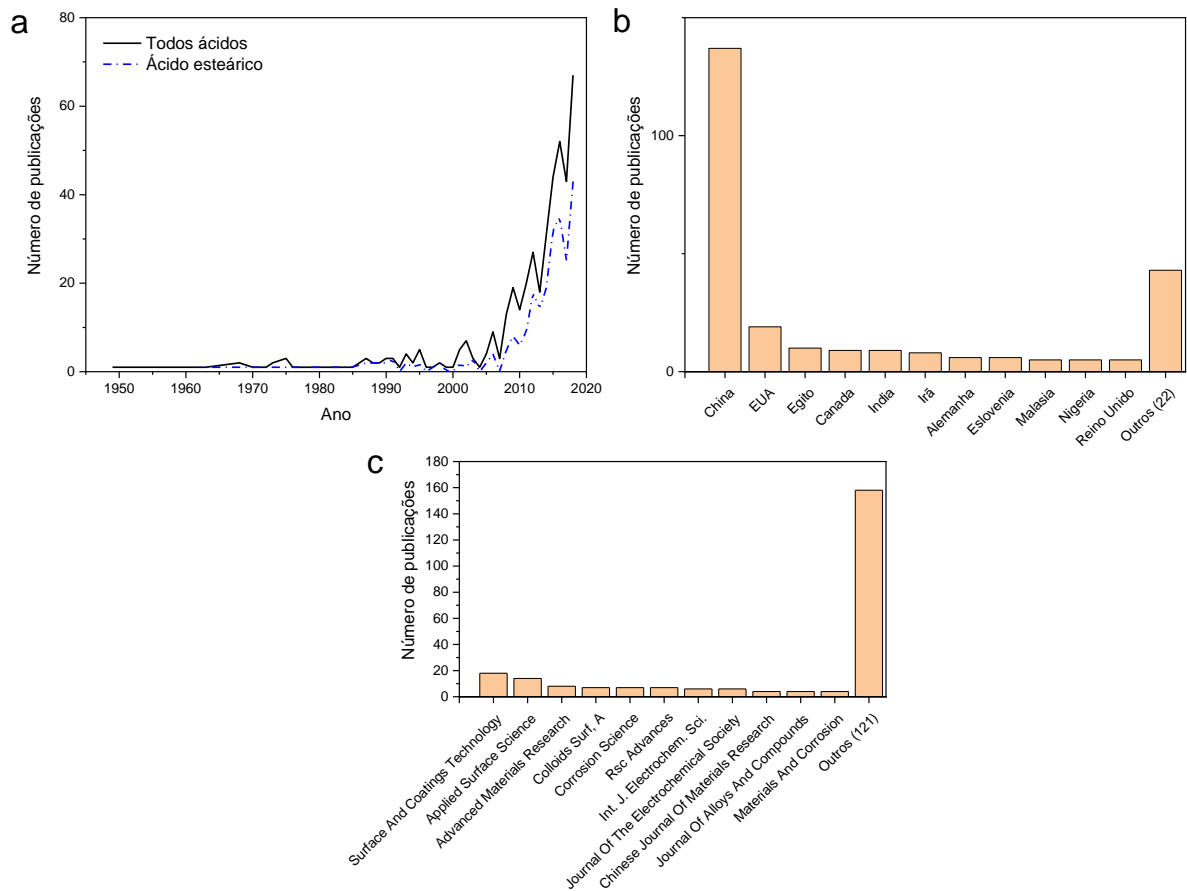


Figura 12 Pesquisa realizada no scopus.com de 1950 a 2018 com o tema de corrosão e revestimento a base de ácidos carboxílicos de cadeia longa saturados (O AUTOR, 2019c).

Na Tabela 4 pode-se observar os ácidos de cadeia longa estudados no meio acadêmico com objetivo de tornar a superfície metálica hidrofóbica, e assim melhorar as propriedades contra corrosão sobre zinco. E da mesma forma, pode-se observar que o ácido esteárico é o mais estudado.

Tabela 4 Ácidos carboxílicos que são usados em revestimentos hidrofóbicos.

Nome IUPAC	Nome comercial	Fórmula linear	Referencias
ácido hexanóico	ácido caproico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	(1)
ácido decanóico	ácido caprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	(2)
ácido dodecanóico	ácido láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	(3)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	(4)
ácido hexadecanóico	ácido palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	(5)
ácido octadecanoico	ácido esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	(6)

(1) - (BOISIER, 2009)

(2) - (BOISIER et al., 2009; LI, 2013)

(3) - (ESCOBAR, 2014; FAN, 2016; ZHANG, 2013b)

(4) - (BOISIER et al., 2009; CUI, 2016; ESCOBAR et al., 2014; FAN et al., 2016; HE, 2009; LIU, 2014a, 2007, 2014c, 2015b; T., 2018; WANG, 2010, 2011; YIN, 2008; ZHAO, 2014; ZHENG, 2015, 2016)

(5) - (FAN et al., 2016)

(6) - (BADRE, 2007; BOISIER et al., 2009; FAN et al., 2016; FENG et al., 2013; FENG, 2014; GAO, 2012; GUPTA, 2013; GURAV, 2014; HUANG, 2013, 2010, 2011; HUSBANDS, 1971; JIE, 2016; LAKSHMI, 2009; LI et al., 2011; LI, 2014a, 2014b, 2014c, 2016a; LI et al., 2014d; LIU, 2015a, 2014b; NG, 2010; RAJ, 2016; REZAYI, 2016; SAFAEE, 2008; SALEEMA, 2008; SUN, 2016; T. et al., 2018; WAN et al., 2011; WANG, 2008, 2012; XU, 2016; YAO, 2012; ZANG, 2014; ŽERJAV, 2015; ZHANG, 2016a; ZHANG et al., 2015a; ZHANG, 2015b, 2016b, 2013a, 2012, 2016c, 2016d)

A metodologia de aplicação do revestimento mais utilizada na literatura é a de *dip-coating*. Contudo, alguns artigos têm utilizado também o processo de *spray coating* (LAKSHMI, 2009). A solução precursora é comumente obtida pela diluição do ácido em meio alcoólico (BADRE, 2007; BOISIER, 2009; FENG et al., 2013; GAO, 2012; GUPTA, 2013; GURAV, 2014; HUANG, 2013, 2010, 2011; LAKSHMI et al., 2009; LI et al., 2011; LIU, 2006; WAN et al., 2011; WANG, 2012; YAO, 2012; ZHANG, 2016, 2013, 2012) ou a utilização do próprio ácido na forma fundida (± 70 °C) (BOISIER et al., 2009; NG, 2010).

Na Figura 13 está representada a forma de deposição em meio alcoólico (a) e em meio fundido (b). No caso da deposição no meio alcoólico, as moléculas de ácido esteárico no lado polar (grupo funcional ácido carboxílico) reagem com hidroxilas na superfície do metal, criando assim uma superfície apolar do outro lado (HUANG et al., 2015). Já no caso do meio fundido, há a formação de uma camada que solidifica-se ao retirar a amostra do banho. Neste caso, a formação depende da velocidade de retirada e da viscosidade da solução (SCRIVEN, 1988). Para o presente trabalho, esses parâmetros foram fixados para não aumentar o número de fatores que poderiam influenciar no desempenho.

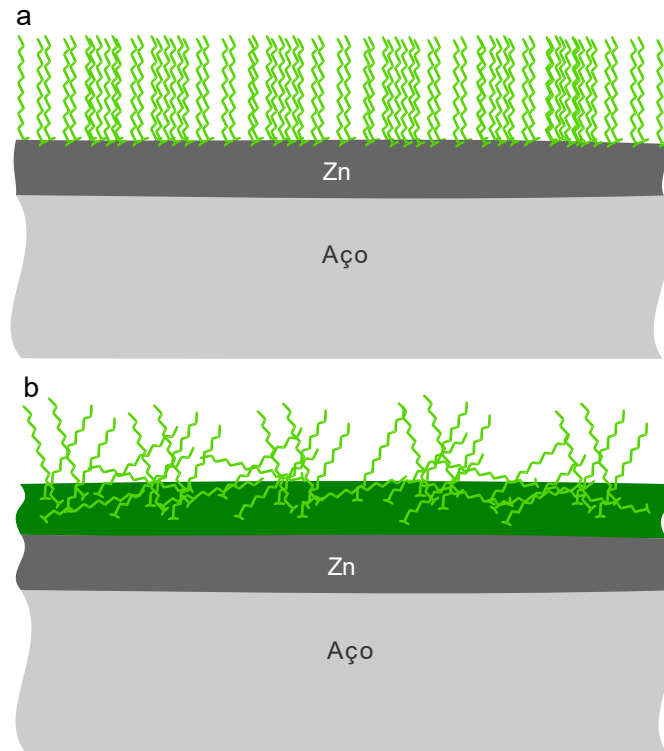


Figura 13 Revestimento de ácido esteárico em meio alcoólico (a) e fundido (b).

O presente trabalho atém-se a estudar somente o ácido esteárico, pois apresenta o maior número de estudos (46 de uma amostra de 92 estudos dos últimos anos). O nome “esteárico” vem do grego $\sigma\tau\acute{\epsilon}\alpha\rho$ “stéar” e quer dizer sebo. A sua solubilidade (em cada solvente) é de 1 g em 21 mL em etanol, 5 mL em benzeno, 2 mL em clorofórmio e 26 mL em acetona (RSC, 2013).

Este revestimento sobre Zn é pouco estudado em comparação a ligas de Al e Mg. Em 46 trabalhos sobre revestimento de ácido esteárico nos últimos anos, somente quatro são sobre Zn, quatorze sobre Al, nove sobre Mg, seis sobre Cu, seis sobre Fe/aço e três em outras ligas. Nenhum trabalho em Zn utilizou ácido esteárico fundido, apenas em meio alcoólico com concentração entre 5 e 10 mmol/L de ácido esteárico e tempos de imersão de 30 min a 24 h (GAO et al., 2012; LI et al., 2011; LI, 2014a; WAN et al., 2011).

Da mesma forma que os artigos de revestimento de conversão, os artigos que realizam revestimentos hidrofóbicos a base de ácidos carboxílicos relatam a preocupação em substituir o Cr^{6+} por revestimentos menos tóxicos. (FENG et al., 2013; GUPTA et al., 2013; LI, 2013, 2016; LIU, 2014; ZANG, 2014; ZHANG et al., 2015a)

Neste mesmo propósito de estudar alternativas ao cromo hexavalente, este trabalho apresenta uma proposta de revestimento. Como, a princípio, a união dos revestimentos de conversão com revestimentos hidrofóbicos não é um impeditivo pelo mecanismo de deposição, este trabalho estuda a utilização de uma dupla camada composta de revestimento de conversão

e uma camada hidrofóbica a base de ácido esteárico, a fim de promover uma proteção contra corrosão com bom desempenho.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral é obter um revestimento de conversão a base de Zr e ácido carboxílico sobre o aço galvanizado capaz de conferir resistência contra corrosão.

Os objetivos específicos propostos nesse trabalho são:

1. Estudar a formação da camada de conversão a base Zr sobre aço galvanizado a fim de obter os melhores parâmetros de deposição.
2. Estudar a interação da adição do filme hidrofóbico a base de ácido carboxílico sobre o revestimento de conversão na proteção contra a corrosão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A elaboração das amostras seguiu o planejamento conferido na Figura 14. As amostras, após o desengraxe, foram separadas em 4 grupos em função do revestimento: conversão e hidrofóbico, só conversão, só hidrofóbico e sem revestimento.

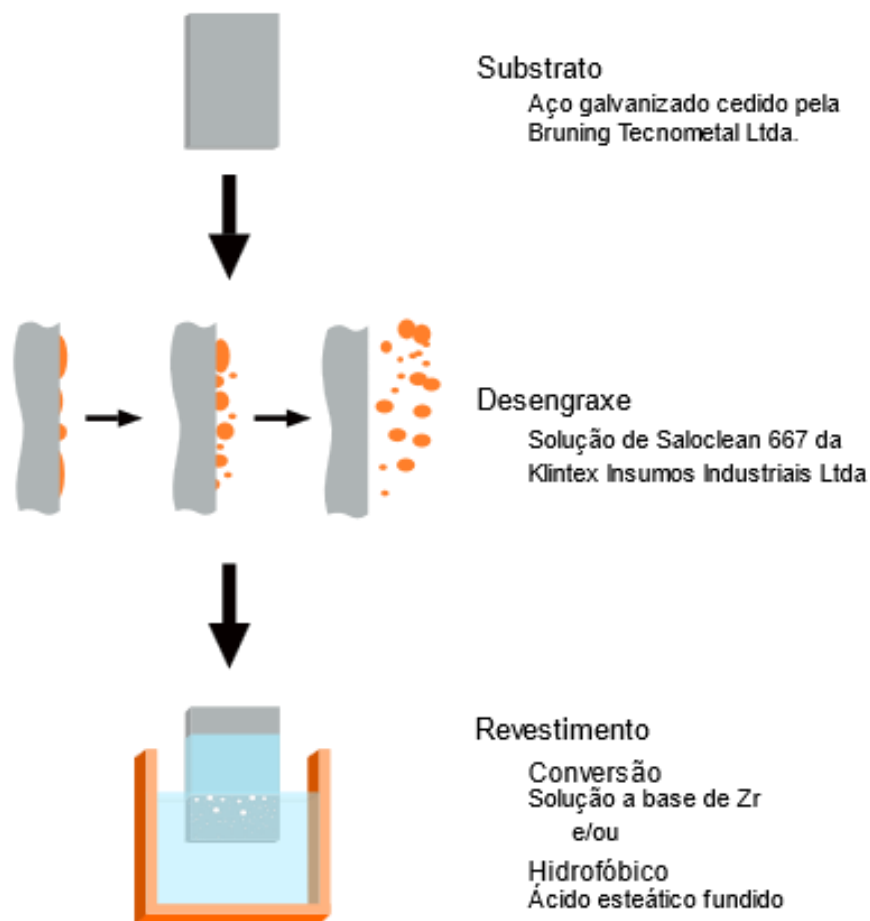


Figura 14 Fluxograma da preparação das amostras.

4.1 Preparação da amostra

As amostras de aço galvanizado de 1 mm de espessura recebidas pela Bruning Tecnometal Ltda. têm a composição descrita na Tabela 5 para o aço segundo o produtor Usiminas.

Tabela 5 Composição dos principais elementos do aço recebido da Bruning Tecnometal Ltda.

Elemento	% _{max} em massa
C	0,12
Mg	1,4
P	0,03
Al	0,015
S	0,03
Ti	0,5
B	0,001

O revestimento de galvanização é o GA e a sua especificação comercial é BGA 1,00N x 1050 EMS.ME.1508 420HSC 54A54AU. BGA significa que foi produzida em linha contínua de galvanização, EMS.ME1508 significa a composição do aço 1010, 54A54AU significa 54 g/m² de revestimento de galvanização Fe-Zn por face. Um cálculo usado na indústria para conversão da massa depositada por área (g/m²) para espessura em micrometros é uma divisão por 7,14, neste caso, corresponde a uma espessura de 7,6 µm. As chapas foram cortadas nas dimensões 7 cm por 4 cm para melhor desenvolvimento da pesquisa.

A fim de verificar a espessura de camada de Zn foi realizada uma análise metalográfica em algumas amostras. A amostra de aço galvanizado foi embutida com baquelite transversalmente para poder verificar as suas camadas, e lixada com lixas de SiC (#200 até #1000). Após as lixas, a amostra foi polida com alumina 1 µm. O microscópio utilizado foi o Zeiss-Axio-Lab1. Para evidenciar a camada de Zn foi utilizado o ataque químico de Nital 5% por 60 s à temperatura ambiente.

Na interfase metal/baquelite foi possível observar a camada de Zn de acordo com a Figura 15. A espessura da camada de Zn foi de $11,9 \pm 2,5$ µm, o que corresponde a uma deposição acima do especificado pelo fabricante de 7,6 µm. Essa diferença está relacionada a fases intermetálicas que podem ser observadas na metalografia, enquanto a medida de 7,6 µm do fabricante refere-se a fase pura de Zn.

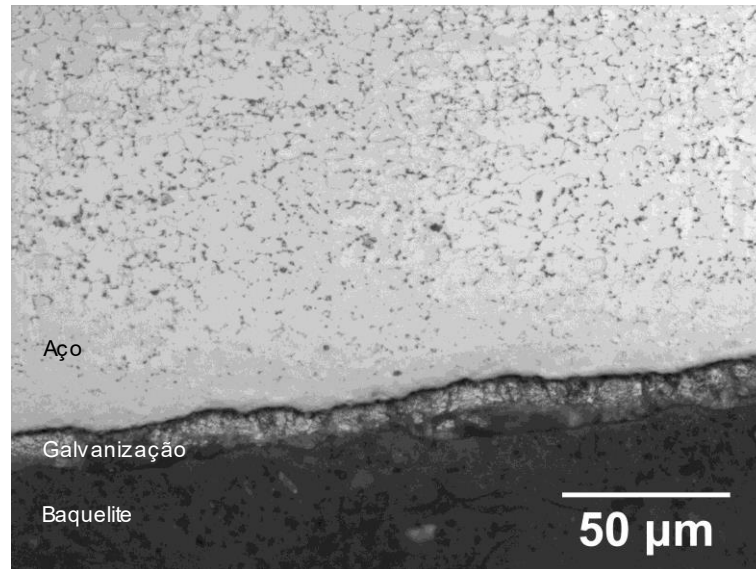


Figura 15 Metalografia da amostra de aço pós ataque em nital 2%. Na interfase entre o aço e a baquelite pode ser observado o revestimento de Zn.

Em seguida, as amostras que foram preparadas para os ensaios posteriores passaram pelo processo de desengraxe para tirar qualquer sujidade e oleosidade da superfície, a fim de melhorar o processo de deposição dos revestimentos posteriores. O procedimento de desengraxe do aço galvanizado seguiu a recomendação do fabricante Klintex Insumos Industriais Ltda. A solução é composta de 70 g/L do Saloclean 667 com pH neutro (já estabilizado pelo reagente do fabricante) e as amostras são imersas nessa solução por 10 min na temperatura de 60-70 °C. Após este processo, as amostras foram lavadas com água deionizada para remoção do desengraxante da superfície e secas com jato de ar quente. A Figura 16 é a amostra após passar pelo processo de desengraxe.



Figura 16 Foto da amostra de aço galvanizado cortada e desengraxada.

A caracterização foi dividida em duas etapas principais. Na primeira etapa foi realizada a caracterização do revestimento de conversão contra a corrosão e sua formação. Já na segunda, foi caracterizado o revestimento hidrofóbico a base de ácido carboxílico e a sua interação com

o filme de conversão contra a corrosão. Para esclarecer os experimentos realizados, Figura 17 apresenta uma ilustração com uma visão geral.

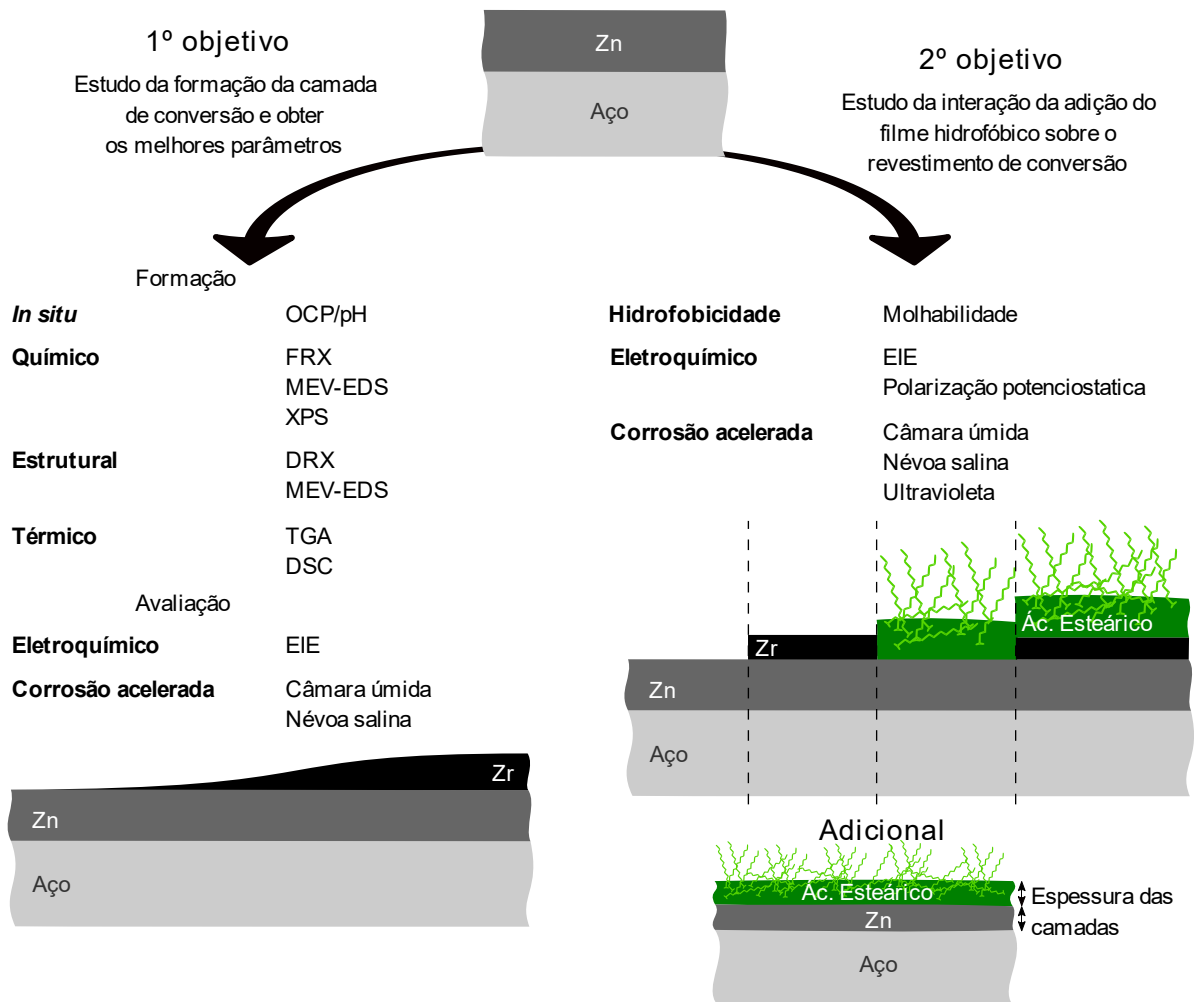


Figura 17 Esquema dos experimentos realizados neste trabalho. Visão geral dos experimentos da tese.

4.2 Elaboração do revestimento de conversão

Com base nos estudos da Tabela 2 de revestimento de conversão à base de Zr sobre o aço galvanizado, no capítulo de revisão bibliográfica foram formulados os parâmetros dos experimentos. Em cada ensaio do trabalho estão especificados os parâmetros utilizados: o pH variou de 2,5 a 4,5, a concentração de 1 a 7 mmol/L, tempo de imersão de 0 a 210 s, temperatura ambiente, lavagem com água deionizada após a imersão e secagem com jato de ar.

Os materiais utilizados para a solução de deposição do Zr foram o ácido hexafluorzircônio da Aldrich® com 50% em massa, a solução de 0,5 mol/L de hidróxido de sódio a partir de reagente da Química Contemporânea Ltda. com 98% de pureza e água deionizada.

O preparo da solução consiste em dissolver o ácido hexafluorzircônio até conseguir a concentração desejada, ajustando o pH com a solução de 0,5 mol/L hidróxido de sódio (NaOH). As concentrações e os pHs dos banhos foram sendo alteradas e estudadas durante o decorrer do trabalho.

O ajuste do pH foi realizado a partir de uma curva de calibração tensão x pH com as soluções tampão de pH 4, 7 e 10. O equipamento utilizado foi o Autolab PGSTAT302 com a interface Nova. As curvas de calibração eram renovadas no dia que se necessitava utilizar o ajuste de pH. Na Figura 18 é ilustrado uma das curvas criadas, o R^2 ajustado dessa curva foi de 0,9997. A inclinação da reta de neste dia foi de -54,69 mV/pH, valor que também se manteve nos demais dias de calibração. Em teoria, para temperatura de 20 °C, a inclinação da reta deveria estar em -58,167 mV/pH (GALSTER, 2001) o que representa um erro de 5,98%.

Uma preocupação durante a realização dos experimentos com eletrodo de pH foi que o vidro e membrana do eletrodo poderiam ser atacados por HF. A presença do H_2ZrF_6 na solução de conversão possivelmente estaria em equilíbrio com o HF, contudo o eletrodo se manteve sempre calibrado nunca perdendo o valor de R^2 acima de 0,999.

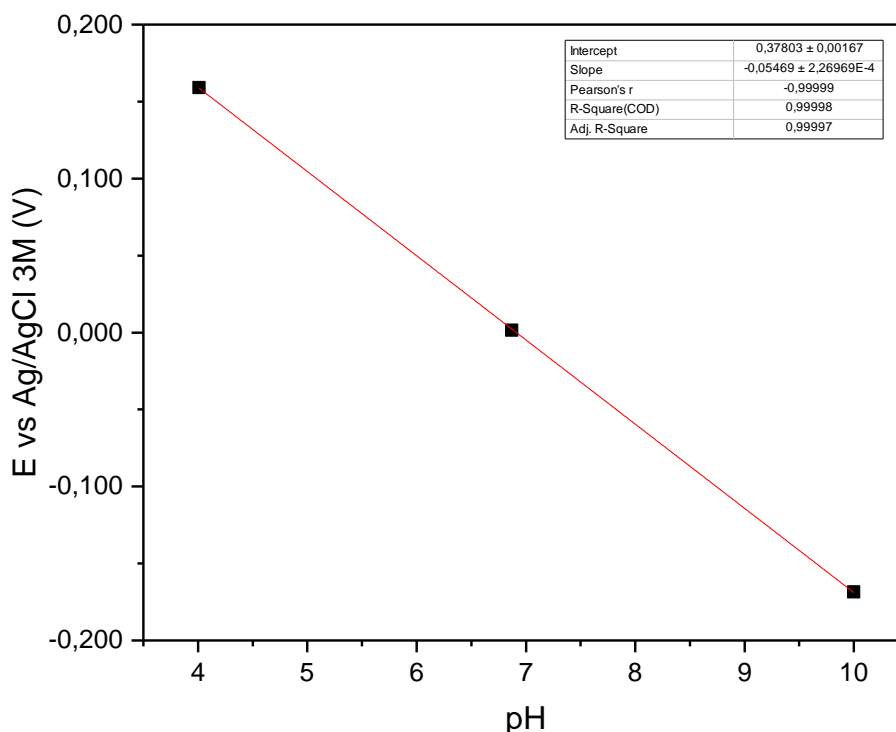


Figura 18 Curva de calibração do potenciostato para leitura de pH.

A imersão das peças foi realizada com o *dip-coater* configurado para uma velocidade de 42 cm/min por um período de imersão variável, seguida por uma lavagem em água e secagem com jato de ar quente. Na Figura 19 é apresentada a deposição de uma amostra. Na superfície

da amostra é possível observar pequenas bolhas, provavelmente oriundas de gás hidrogênio da reação catódica.

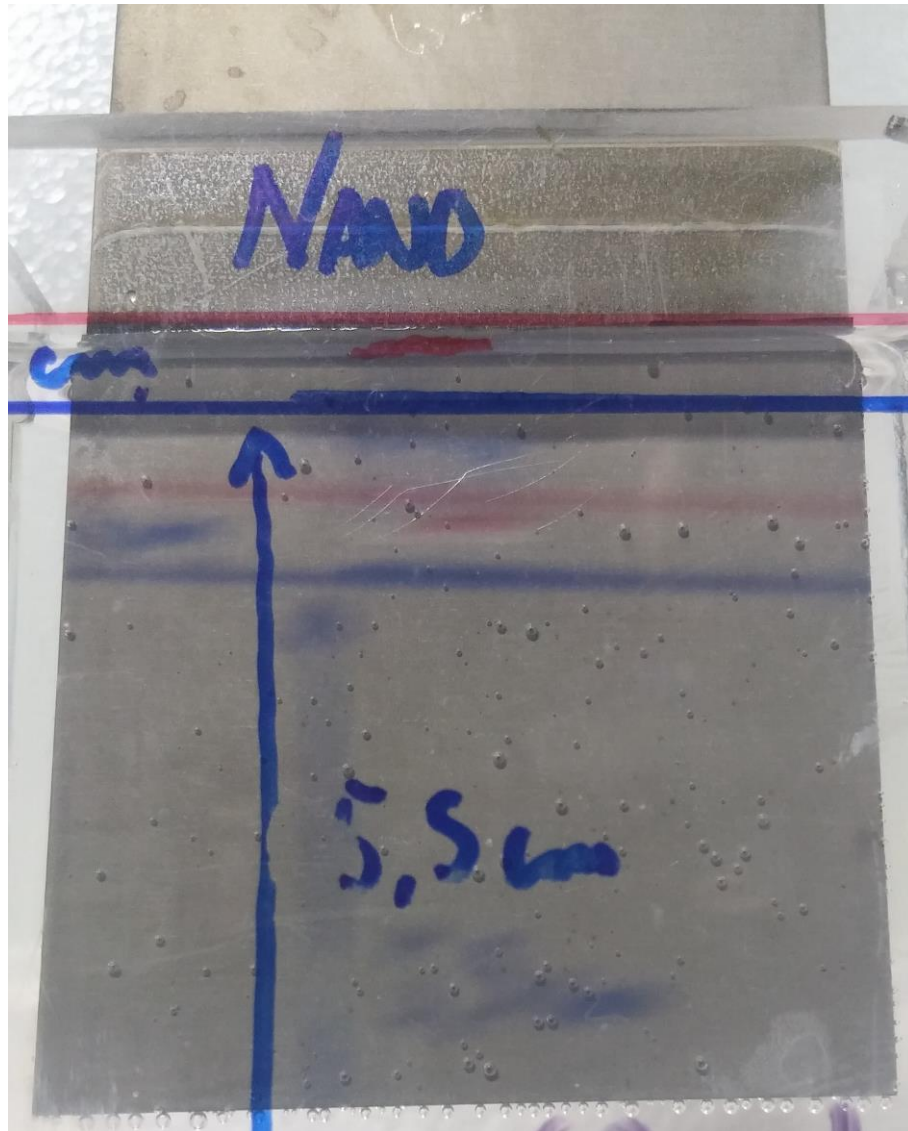


Figura 19 Amostra no momento da deposição do filme de conversão de Zr.

4.3 Elaboração do filme hidrofóbico

Os materiais utilizados para a solução de deposição do filme hidrofóbico foi o ácido esteárico da Synth sem indicação de pureza.

O processo de formação foi realizado seguindo referências (BOISIER et al., 2009; NG et al., 2010) de melhor desempenho. O estudo demonstra que a hidrofobicidade tem melhor desempenho para o ácido esteárico fundido em comparação ao ácido esteárico dissolvido em etanol. Além dessa constatação, a deposição através do processo de fundição foi escolhida devido ao alto risco de inflamação das soluções alcoólicas em ambiente industrial.

A metodologia consiste em fundir o ácido esteárico e manter em 75 °C. As peças foram imersas no ácido com o dip-coater configurado para uma velocidade de 42 cm/min por um período de imersão de 5 min seguida por uma imersão em água deionizada.

4.4 Caracterização

4.4.1 Otimização da formação da camada de conversão

4.4.1.1 Análise *in situ*

A fim de observar a evolução da deposição do filme de conversão à base de Zr foi realizado o monitoramento do OCP e do pH em relação ao tempo de imersão na solução de conversão. Para tanto, foi desenvolvida uma célula onde foi possível acoplar uma grade de aço galvanizado, como pode ser observado na Figura 20 (o projeto) e na Figura 21 (a célula real montada).

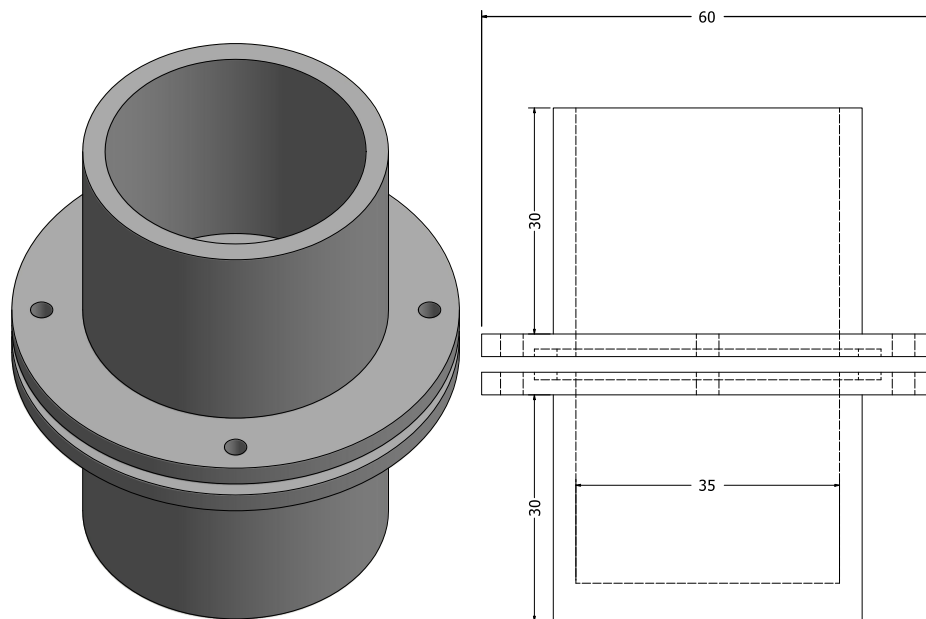


Figura 20 Projeto da célula do monitoramento de pH superficial e OCP em escala real 1:1, caso impresso em folha A4.



Figura 21 Célula montada para o monitoramento de pH superficial e OCP.

A grade se localiza no meio do recipiente, entre as duas metades, posicionada horizontalmente. A escolha do formato de grade para o substrato se deve a evolução de hidrogênio que poderia interferir na superfície de contato solução/substrato. A grade permite que os gases formados possam sair, com tempo mínimo de permanência na superfície do substrato.

A avaliação do comportamento do pH e OCP com o tempo foi realizado posicionando um eletrodo de pH próximo a superfície da amostra, cerca de 100 μm (TAHERI et al., 2015) e um eletrodo de referência na solução. A adição de solução de conversão na célula foi realizada somente depois de todos os eletrodos já estarem devidamente posicionados, assim a captura de dados foi feita desde o primeiro instante de contato da solução com a amostra. Pode-se observar na Figura 22 como o experimento foi construído.

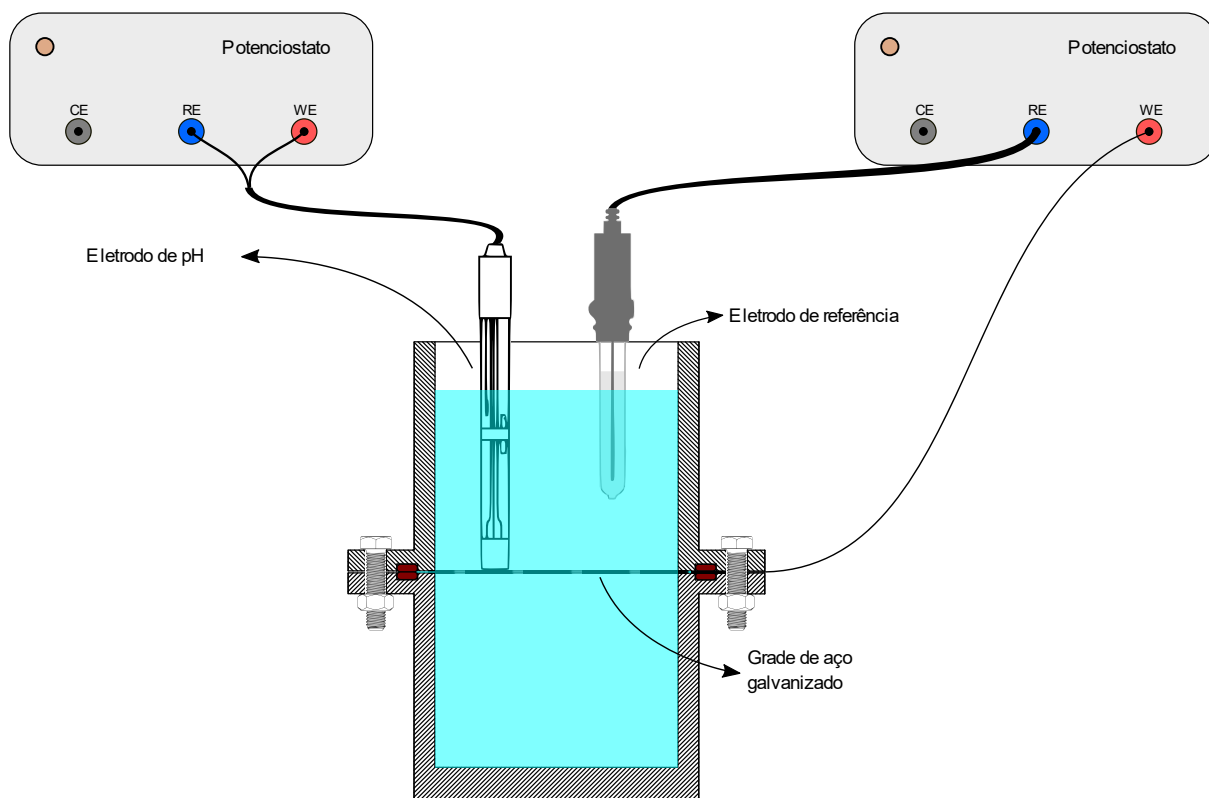


Figura 22 Célula montada para o monitoramento do pH e OCP.

O eletrodo de pH utilizado foi de fundo chato para capturar somente o pH mais próximo da superfície da amostra. O eletrodo de referência foi de Ag/AgCl saturado, e o equipamento para o monitoramento ao longo do tempo foram potenciostatos Autolab PGSTAT302 ligados simultaneamente na mesma interface pelo *software* Nova.

Para o potenciostato obter o pH foi utilizado o mesmo procedimento usado no ajuste de pH na elaboração da solução de conversão de Zr descrito anteriormente na sessão 4.2.

As soluções de conversão foram elaboradas conforme a Tabela 6 para estudar o efeito da concentração e do pH inicial da solução na formação do filme. Estes valores foram adquiridos de valores ótimos de estudos prévios (CEREZO et al., 2013; FOCKAERT et al., 2017; LUCENA, 2014; MOUSAVIFARD et al., 2015; PUOMI et al., 1999a; STROMBERG et al., 2006; TAHERI et al., 2015; ZARO, 2010, 2013). A fim de facilitar a leitura, o valor de 1 mmol/L de H_2ZrF_6 corresponde a 207,23 mg/L de H_2ZrF_6 ou 91,22 mg/L de Zr, 4 mmol/L corresponde a 828,92 mg/L de H_2ZrF_6 ou 364,88 mg/L de Zr, e 7 mmol/L corresponde a 1450,61 mg/L de H_2ZrF_6 ou 638,54 de Zr.

Tabela 6 Soluções de conversão preparadas para o ensaio de monitoramento de OCP e pH

pH	Concentração de H_2ZrF_6 (mmol/L)		
	1	4	7
2,5	X	X	X
3,5	-	X	-
4,0	X	X	X
4,5	-	X	-

Através de simulações com o software Spana foi observado como se comporta o banho conforme aumenta o pH. Além dessa análise, foi observado o que acontece com o aumento de Zn na solução pela dissolução do aço galvanizado.

4.4.1.2 Química e estrutural

Para a identificação do revestimento de conversão a base de Zr foram utilizadas as análises de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e de MEV-EDS. As amostras analisadas foram de aço galvanizado, antes e depois do revestimento de conversão, o pó proveniente da raspagem da superfície desse aço com o revestimento de conversão (“raspado”) e o pó da precipitação da solução de conversão com a elevação do pH com hidróxido de sódio até o pH 7 (“precipitado”). Na Figura 23 é possível observar a raspagem da camada mais superficial do revestimento. Essa raspagem foi feita com uso de um estilete. O FRX utilizado foi Niton XL3t Thermo Scientific. O MEV-EDS utilizado foi Phenom - ProX do LAPOL-UFRGS em imagens de topo com tensão de operação de 15 kV.



Figura 23 Amostra no processo de raspagem da camada de revestimento de conversão.

Além das duas técnicas anteriores, a amostra revestida foi submetida a análise de XPS para obter informações do estado de oxidação dos compostos na superfície. O XPS utilizado foi o OMICRON, modelo EA125 SPHERA do IF-UFRGS. A pressão de operação foi de 10^{-10} mbar, a fonte de raio-X utilizada foi proveniente dos ânodos de Al (energia do fóton de

1486,6 eV). As regiões de alta resolução foram: Zn 2p, Zr 3d, O 1s, e Fe 2p, e de baixa resolução foi a padrão da análise, C 1s. Os dados foram tratados com a linha de base segundo Shirley.

A estrutura do filme foi analisada a partir da técnica de DRX. As amostras estudadas foram o pó proveniente da raspagem da superfície do aço galvanizado com o revestimento de conversão, e o pó da precipitação da solução de conversão com a elevação do pH, através da adição de hidróxido de sódio até o pH 7. Essas amostras foram analisadas no DRX antes e depois de um aquecimento até 1000 °C para total cristalização dos possíveis depósitos amorfos. Este aquecimento foi realizado em um cadinho de porcelana e alumina no forno tipo mufla com rampa de aquecimento de 10 K/min até 1000 °C, e permaneceu nesse platô por 1 h, resfriando de forma natural dentro do forno. O DRX foi realizado no equipamento da marca com equipamento Siemens-D5000 no Laboratório de Difractometria de Raios X-UFRGS e Siemens-D500 do IF-UFRGS, utilizando uma fonte de CuK_α e monocromador de grafita em secundário

Também foi realizado o MEV-EDS para caracterização estrutural. Uma amostra de aço galvanizado com dimensões de $1,5 \times 1,5$ cm foi ao MEV-EDS. Essa amostra foi riscada com um “V” com um estilete a fim de ter uma referência de localização. Essa referência foi importante pois a amostra foi analisada antes e depois da deposição do filme de conversão. Na Figura 24 pode-se observar a amostra riscada e o local da análise com um ponto logo acima do vértice do V. O MEV-EDS utilizado foi o mesmo da análise química.

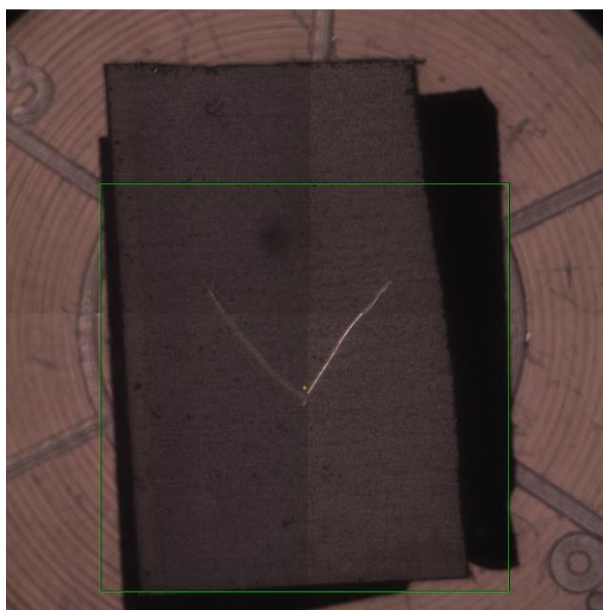


Figura 24 Amostra de aço galvanizado riscada para análise no MEV-EDS.

4.4.1.3 Térmico

As propriedades térmicas do filme foram analisadas a partir das técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As amostras levadas

a essas análises foram o pó proveniente da raspagem da superfície do aço galvanizado com o revestimento de conversão e o pó da precipitação da solução de conversão com a elevação do pH, através da adição de hidróxido de sódio até o pH 7.

O equipamento usado para o TGA foi o TA Instruments do modelo TGA Q50 do laboratório Labiomat-UFRGS e os parâmetros utilizados foram rampa de 20 K/min, de temperatura ambiente até 940 °C com N₂ como atmosfera. Já para o DSC, o equipamento utilizado foi o NETZSCH do modelo DSC F1 Pegasus do laboratório parceiro LAPOL-UFRGS com os parâmetros de rampa 10 K/min, de temperatura ambiente até 1000 °C e 20 mL/min de N₂ para proteção do equipamento e 50 mL/min de N₂ como gás de arraste. Para o DSC foi realizada uma curva de base previamente ao ensaio.

4.4.1.4 Corrosão

O revestimento de conversão foi avaliado quanto sua proteção contra a corrosão em diferentes concentrações e pH do banho. As amostras desse ensaio foram revestidas com solução de 4 mmol/L de hexafluorzircônio e o pH entre 2,5 e 4,5, com a adição de 0,5 mol/L de NaOH. Para avaliar o revestimento as amostras foram imersas em NaCl 0,1 mol/L e a cada 1 h foi avaliada a impedância eletroquímica, durante 24 h. Os parâmetros da EIE foram frequências de 10⁵ a 10⁻² Hz, 10 mV_{rms} sobre o OCP, 10 pontos por década e área exposta de 7,07 cm². O equipamento utilizado foi o Autolab PGSTAT302 com a interface Nova, eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e contra eletrodo de platina.

A análise de corrosão acelerada foi realizada em câmara úmida e névoa salina. A câmara úmida seguiu a norma ASTM D2247 (D01 COMMITTEE, 2015), que indica manter as amostras em umidade saturada a 38 ± 2 °C. A avaliação foi realizada visualmente de acordo com o grau de oxidação somente do revestimento de zinco (oxidação branca). O ensaio de corrosão acelerada em névoa salina seguiu a norma ASTM B117 (G01 COMMITTEE, 2009, p. 117), que indica manter a temperatura em 35 ± 2 °C com névoa salina de 5% de NaCl em pH próximo ao neutro. A avaliação das amostras foi realizada da mesma forma que o ensaio de câmara úmida.

As amostras testadas nesse experimento foram a amostra galvanizada sem nenhum revestimento e a amostra revestida com camada de conversão a base de Zr com banho de 4 mmol/L de hexafluorzircônio, pH 4 e 90 s de imersão.

4.4.2 Estudo das multicamadas

4.4.2.1 Espessura

A medida de espessura do revestimento hidrofóbico foi realizada através do princípio de indução magnética representado na Figura 25. O equipamento utilizado foi o Permascope MPOR da Fischer. Para essa análise, uma amostra foi revestida até a metade de sua altura. Assim, foram realizadas 10 medidas fora e 10 dentro da região revestida. Os valores mais altos e mais baixos foram descartados e a média e o desvio padrão foram realizados com os 8 pontos restantes de cada região.

O procedimento de revestir o aço galvanizado foi através do *dip-coating* em um banho de ácido esteárico fundido entre 75 e 80 °C por 5 min seguida de uma lavagem com água deionizada e secagem com ar. A velocidade de entrada e retirada da amostra foi de 42 cm/min.

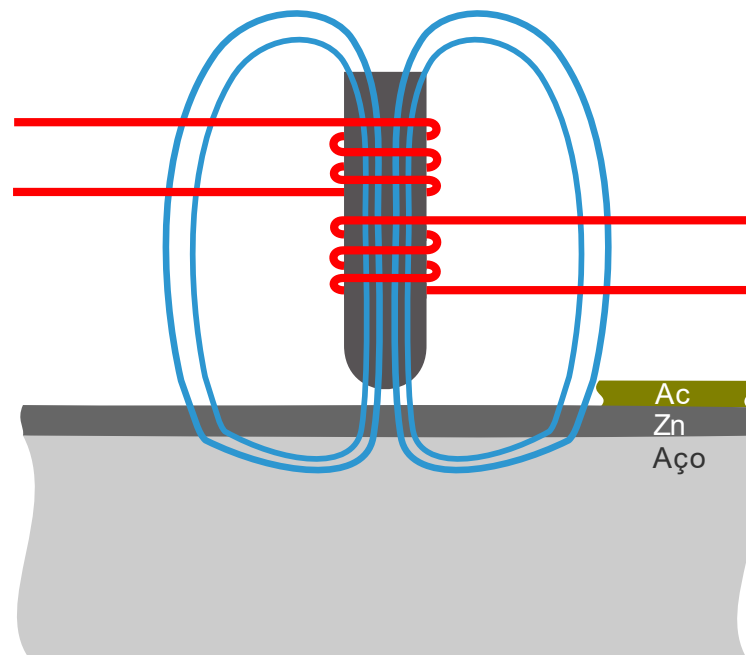


Figura 25 Representação da análise de indução magnética.

4.4.2.2 Hidrofobicidade

O revestimento hidrofóbico foi analisado quanto a sua hidrofobicidade através da metodologia da gota séssil sobre a superfície utilizando o equipamento DropShape Analyzer – DSA30 – Krüss. A gota de aproximadamente 5 μL é posta sobre a amostra a ser analisadas. As fotografias realizadas pelo equipamento foram analisadas no software Surfaceware®, o qual avalia 5 pontos da gota para obter o ângulo de contato entre a gota e a superfície, como mostra a Figura 26.

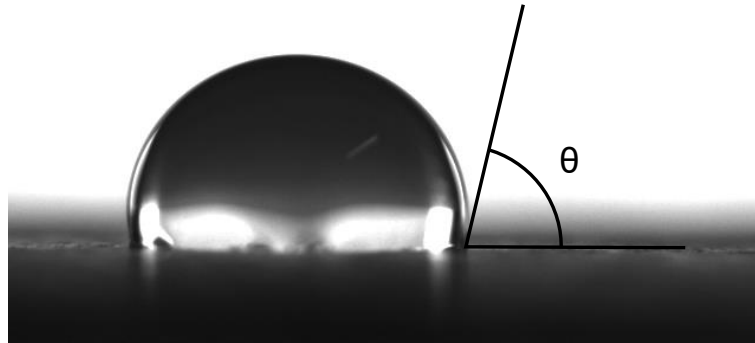


Figura 26 Gota sobre a superfície das amostras e medida do ângulo de contato (θ).

As amostras analisadas nessa etapa foram o aço galvanizado sem revestimento, aço galvanizado com revestimento de conversão de Zr, aço galvanizado com revestimento hidrofóbico e aço galvanizado com ambos os revestimentos. O revestimento conversão de Zr foi realizado através do *dip-coating* com um banho de 4 mmol/L, pH 4 e 90 s de imersão. Já o revestimento hidrofóbico foi realizado no banho de ácido esteárico fundido entre 75 e 80 °C por 5 min, seguida de uma lavagem com água deionizada e secagem com ar. Em ambos a velocidade de entrada e retirada da amostra foi de 42 cm/min.

4.4.2.3 Corrosão

Para a avaliação do revestimento contra a corrosão foram realizadas análises eletroquímicas de polarização potencioestática e EIE. Antes de iniciar as análises, as amostras ficaram imersas na solução por 1 h a fim de estabilizar o OCP. Em ambos os experimentos, a solução de 0,1 mol/L de NaCl, o eletrodo de platina e o eletrodo de Ag/AgCl de KCl saturado foram utilizados como eletrólito, eletrodo de trabalho e eletrodo de referência, respectivamente. A área exposta foi de 7,07 cm². O equipamento utilizado para as análises eletroquímicas foi o Autolab PGSTAT302 com a interface Nova.

A polarização potencioestática foi configurada para iniciar em -400 mV_{OCP} e terminar em +800 mV_{OCP} com uma velocidade constante de 1 mV/s e um passo de 1 mV. Os parâmetros utilizados para EIE foram 10 mV_{rms} de onda senoidal em relação ao OCP e frequências de 10⁵ Hz até 10⁻² Hz com 10 pontos a cada década. No caso da EIE, o ensaio se seguiu por cinco dias e as medidas foram feitas a cada 24 h. O grupo de amostras analisadas foram os mesmo que o ensaio anterior.

A análise de corrosão acelerada foi dividida em 3 ambientes, úmido, salino e ultravioleta (UV). O grupo de amostras analisadas foram os mesmo que o ensaio anterior.

A análise em câmara úmida e névoa salina foram realizadas da mesma forma que a corrosão acelerada sobre o revestimento conversão de Zr. Contudo nessa etapa foi realizado o monitoramento da corrosão vermelha do aço.

A análise de corrosão acelerada em ambiente com alto índice de incidência de UV seguiu a norma ASTM G154 (G03 COMMITTEE, 2016). O ensaio utilizou o ciclo 1 da norma que indica o uso de uma lâmpada UVA-340 nm com irradiância de $0,89 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$ e ciclos alternados de 8 h de UV a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e 4 h de condensação a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Este ensaio avaliou a degradação das amostras por molhabilidade. A molhabilidade da superfície foi realizada através da metodologia da gota séssil sobre a superfície utilizando o equipamento Phoenix Mini da Surface Electro Optics (SEO) do LACOR-UFRGS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Otimização da formação da camada de conversão

5.1.1 Análise *in situ*

Na Figura 27 é observado o comportamento do aço galvanizado com relação ao OCP e pH em função do tempo nas diferentes formulações da solução de conversão a base de Zr. A análise foi realizada com 1 h de monitoramento, porém após 60 s não houve alteração do pH e OCP. Sendo assim, o gráfico foi reduzido para os primeiros 210 s. Os primeiros segundos do experimento foram removidos também, pois o pH e OCP se mantêm aparentemente constantes, já que esse tempo é um período de preenchimento do recipiente com solução de conversão.

O OCP, depois de iniciar o processo de deposição, apresenta instabilidade, mas acaba por se estabilizar. Nas três amostras com pH mais baixo (2,5), o OCP não se estabiliza como os demais em valor próximo a $-1,078 V_{Ag/AgCl}$. Segundo a teoria do potencial misto, isso indica que, de alguma forma, esse processo de deposição obteve o resultado diferente dos outros pH's testados. Como já previsto na literatura (LIU, 2016b), isso provavelmente se atribui a alta taxa de ataque a superfície, o que promove uma elevada evolução de gás hidrogênio, que por sua vez dificulta a precipitação do Zr na superfície. Outra possibilidade é o filme formado ser dissolvido pela agressividade do meio (TAHERI et al., 2015).

Ocorre ainda a possibilidade de divisão do gráfico em 3 estágios. Alguns autores com resultados de comportamento semelhante ao encontrado, dividem o gráfico em: decaimento (I), platô inferior (II), platô superior (III). O (I) é vinculado a reações de ativação da superfície, o (II) é vinculado ao início do recobrimento com a camada de conversão, e por último o (III) é vinculado ao estágio onde há o recobrimento da superfície com o Zr e não é mais possível observar a mudança do OCP (CEREZO et al., 2013; GOLRU, 2015). A partir desse conhecimento, e observando a Figura 27, pode-se afirmar que o pH de 2,5 não apresenta a etapa (III) ou seja, não sai da etapa de início de recobrimento.

A análise de pH com o tempo de imersão indica uma subida rápida do pH seguida de um decaimento até o pH do seio da solução. Isso corresponde ao que a literatura indica (TAHERI et al., 2015): no começo o pH eleva devido as reações de redução do H^+ e a oxidação do Zn, e ao decorrer do tempo, essas reações vão se encerrando devido ao recobrimento da superfície com revestimento de conversão. Ao recobrir a superfície com o revestimento, a solução próxima a superfície volta a ter o pH semelhante ao pH da solução. Isso evidencia uma relação entre as análises de OCP e pH.

Outra observação da análise de pH com o tempo é que o pH próximo a 4 obteve uma variação maior que os demais. Isso é causado provavelmente pela proximidade do pH 4 com o pH de precipitação do Zrm como pode ser observado na simulação realizada no software Spana (Figura 28). A concentração 1 mmol/L com pH 4 só alcançou o platô depois de 60 s, e isso provavelmente ocorre pela formação lenta devido à baixa concentração. Este fenômeno não é observado no monitoramento do OCP, o que indica que o monitoramento do pH é mais sensível que o monitoramento do OCP em relação a formação e crescimento do filme.

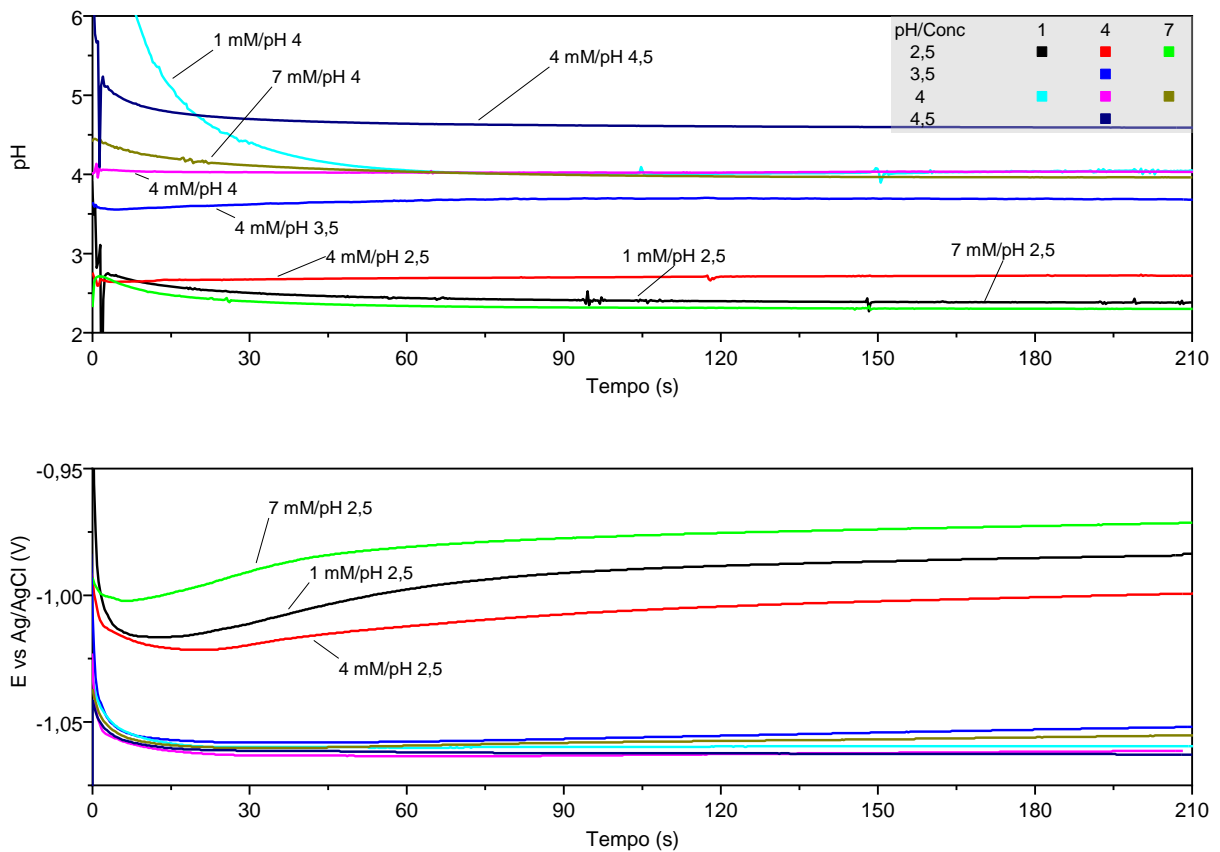


Figura 27 OCP e pH nos primeiros 60 s de imersão do aço galvanizado na solução de conversão de Zr.

Observa-se na simulação na Figura 28 diferentes concentrações de Zn provenientes da dissolução do aço galvanizado. O principal resultado encontrado foi a relação de Zn com o pH na formação do composto ZrO_2 . Com o aumento da concentração de Zn, a formação de ZrO_2 ocorre em pH mais baixos, como pode ser observado com o movimento lateral da linha contínua azul na Figura 28. Isso indica que a dissolução do Zn é tão importante quanto o aumento do pH da reação do hidrogênio. Essa dependência é provavelmente causada pela liberação do Zr^{4+} devido a reação [9] já proposta por Milošev et al. (2018).



Essas dependências da camada de conversão de Zr com o pH e com a concentração de Zn são importantes parâmetros a serem controlados. A desestabilização do banho pode ocorrer, em um caso hipotético, mas factível, tendo o controle de Zr dissolvido, de pH e sem controle de Zn. Isso porque com a deposição de algumas amostras ocorrerá a dissolução de Zn no banho, o que acarreta na mudança de pH de precipitação do Zr. Ao precipitar o Zr no banho, a solução ficará pobre em Zr dissolvido, e o filme formado provavelmente terá desempenho inferior as primeiras amostras. Diferente do pH do Zr que são consumidos e são de fácil controle, o Zn dificilmente poderá ser removido do banho.

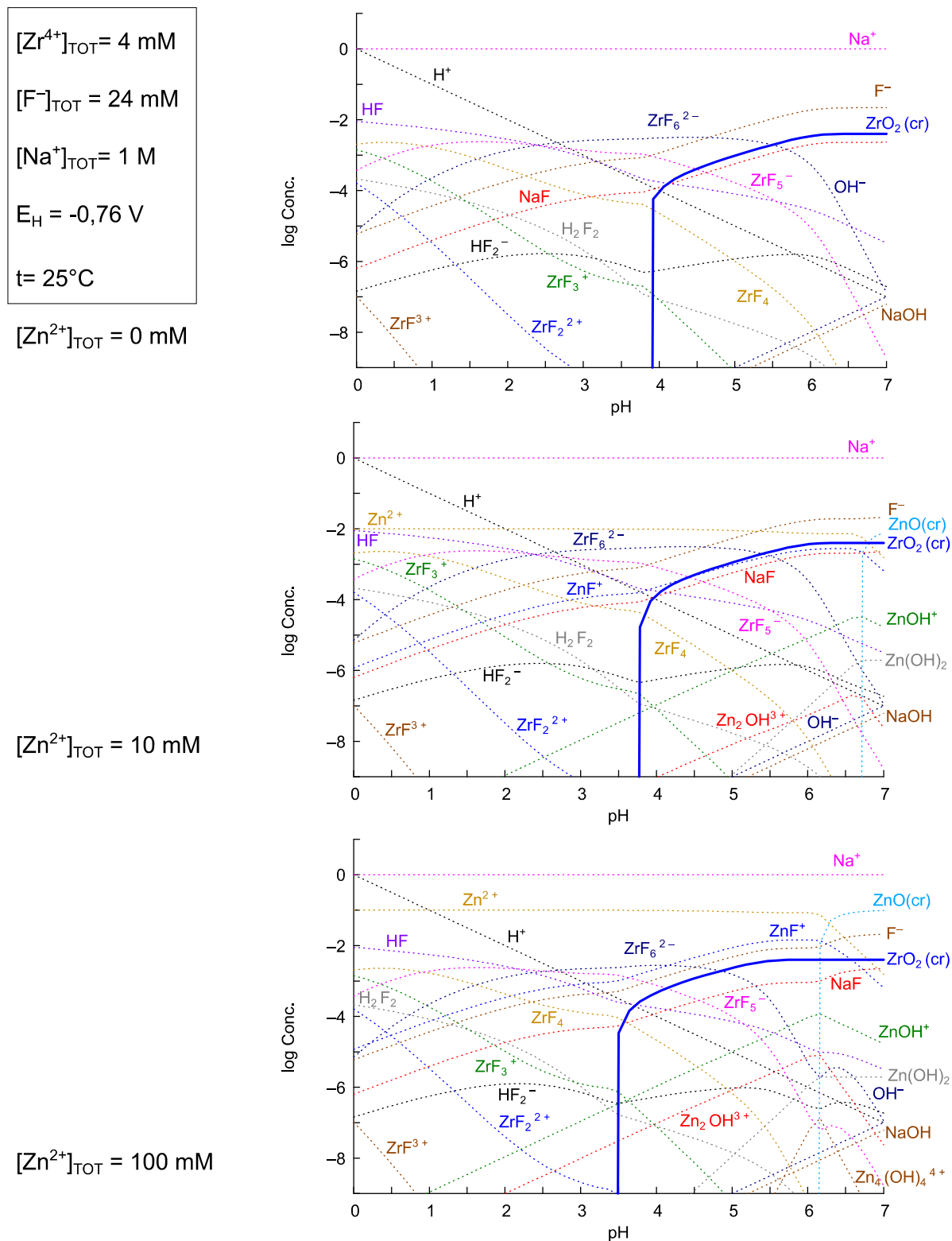


Figura 28 Simulação no software Spana do comportamento da solução de conversão com concentração 4 mmol/L de Zr com relação ao pH e a concentração de Zn dissolvido.

Uma observação ainda da simulação se refere aos parâmetros utilizados. A concentração dos íons Zr^{4+} e F^- correspondem a concentração de uma solução contendo 4 mmol/L de H_2ZrF_6 . Essas concentrações foram variadas para as demais concentrações encontradas nessa tese. Outro

íon presente nessa simulação foi o Na, adicionado para utilização na forma de NaOH, controlando do pH inicial das soluções de conversão. Da mesma forma, a concentração desse íon foi alterada e estudada, contudo, a sua alteração modifica pouco a simulação, já que há poucos compostos que reagem com o Na. Isso é o ideal que aconteça para um composto que foi adicionado somente para alterar o pH. A presente simulação tem concentração de 1 mol/L de Na^+ , o que corresponde a uma concentração elevada. Como pode-se observar na simulação, o íon está presente na linha superior correspondente ao composto Na^+ na concentração de log 0 (o que corresponde a 1 mol/L), ou seja, o que foi adicionado de Na^+ não alterou a simulação. Por último, o E_H é o potencial do Zn em relação ao hidrogênio, o que foi considerado como constante em todas as simulações com o valor de -0,76 V.

5.1.2 Química e estrutural

Os resultados da análise de FRX das amostras estão representadas na Figura 29. Essa análise tem uma ótima quantificação para elementos pesados, porém para elementos leves (abaixo de Al) a técnica reúne todos no “Bal”. Os dois primeiros resultados apresentam a mudança de composição da superfície do aço galvanizado depois da deposição. Observa-se que a quantidade de Zn diminui (58,78 para 52,81%) e o Bal aumenta (1,85 para 6,58%). Isso evidencia que o Zn foi consumido pela reação de conversão e que deixou exposto outros elementos como possivelmente Al e Si. O Zr passa do não detectável pela técnica (abaixo de 0,0002) para 0,02%, demonstrando assim que houve a deposição de algum composto de Zr na superfície.

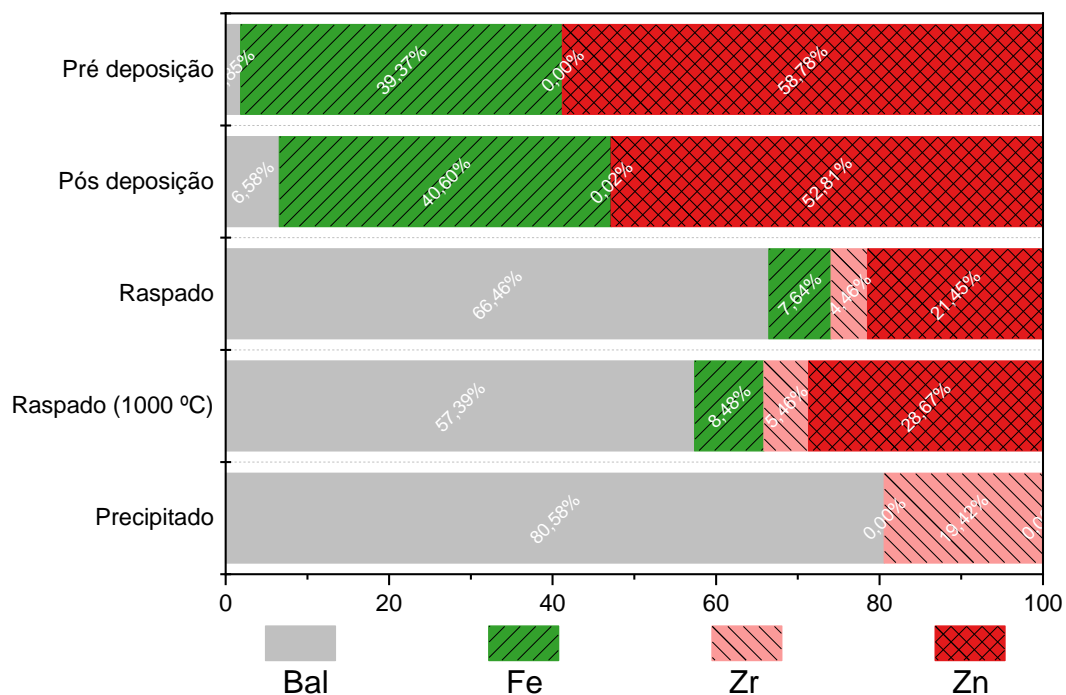


Figura 29 Quadro de resultado das amostras no ensaio de FRX dados em % m/m.

A amostra raspada apresentou níveis mais altos de Bal, proveniente do maior grau de oxidação dessa amostra, fazendo com que a concentração de oxigênio (na forma de hidróxido ou óxido) tenha grande influência no Bal. A superfície de contato maior com o ar implica nesse grau de oxidação. Além disso, é possível observar a maior concentração de Zr, pois com o pó da superfície raspada, há somente a análise da parte mais externa da amostra, diminuindo assim a influência do seu interior. Este resultado apresenta provas mais contundentes de que há algum composto a base de Zr na superfície.

Após a elevação da temperatura dessa amostra até 1000 °C, houve a diminuição do Bal, provavelmente causada pela volatilização de alguns elementos ou diminuição do grau de oxidação.

O pó do precipitado da solução de conversão, ao elevar o pH até 7, apresentou alto nível de Bal e a presença de Zr. Este resultado mostra que o precipitado é de algum composto contendo este elemento.

Outra análise química dos elementos utilizada foi o EDS (em área) acoplado ao MEV. Os resultados das amostras estão apresentados na Figura 30. Assim como no FRX, o Zn é consumido e surge o Zr do revestimento. O maior nível de Zr encontrado nessa técnica pode ser efeito da menor penetração em comparação ao FRX. Agora pode-se observar que o Bal da amostra revestida corresponde a compostos não só contendo oxigênio, mas também flúor.

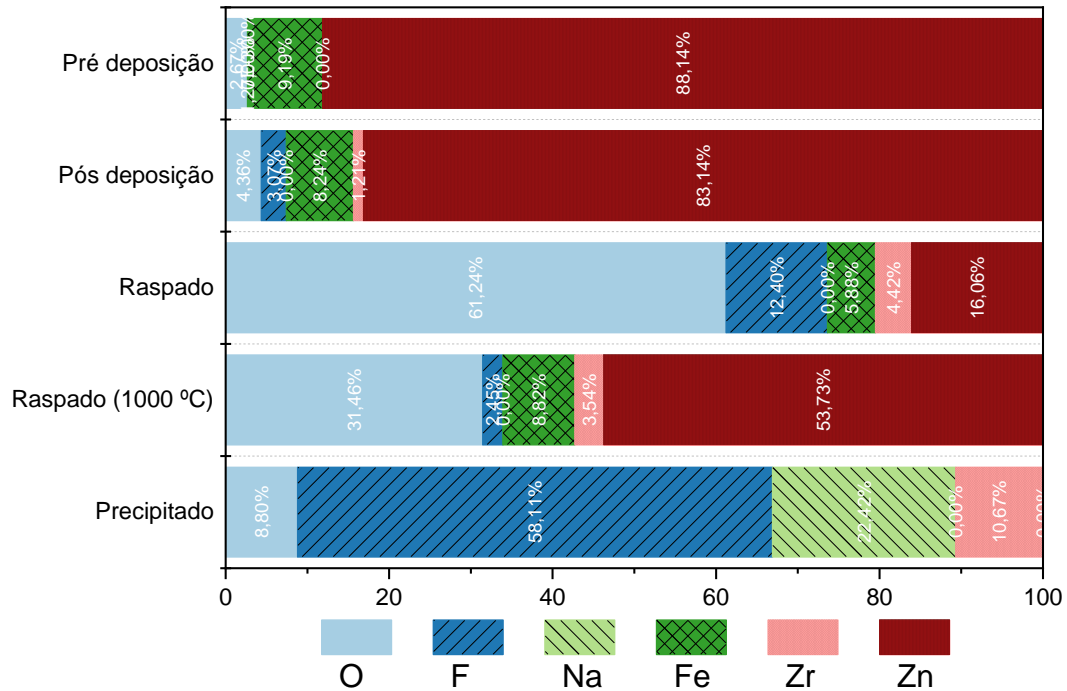


Figura 30 Quadro de resultado das amostras no ensaio de EDS dados em % m/m.

A amostra raspada apresentou um aumento da concentração de Zr, corroborando com a análise FRX. Como hipotetizado, o Bal é composto principalmente de oxigênio, porém, é possível observar que há flúor também, da mesma forma que a amostra pós deposição,. O alto nível de oxigênio e indica que o pó raspado é composto de Fe, Zr e Zn na forma oxidada.

Com a elevação da temperatura desse composto até 1000 °C, a concentração de oxigênio reduziu. Esse fato indica que o oxigênio se volatiliza ao se desprender dos óxidos presentes. Da mesma forma que observado no FRX, o Zn tem um crescimento acima da proporção esperada caso todos os outros elementos se mantivessem estáveis. Uma hipótese é que elementos como o Zr, Fe e F criem algum composto volátil a temperaturas tão elevadas.

Com a análise de EDS do precipitado da solução de conversão ao elevar o pH a 7 é possível observar o sal formado. Observa-se que o Bal do FRX representa O, F e Na. Sendo assim, supõem-se que há compostos como Na_2ZrF_6 e ZrO_2 nesse precipitado.

O revestimento de conversão foi analisado no XPS a fim de obter informações do estado de oxidação dos compostos. A partir de uma curva padrão de C 1s é possível observar os componentes do filme (Figura 31). Todos os elementos, menos o Fe, aparecem com seus respectivos picos. O Fe 2p esperado devido as análises de FRX e EDS não é encontrado nessa técnica, provavelmente devido a sua amostragem superficial na amostra.

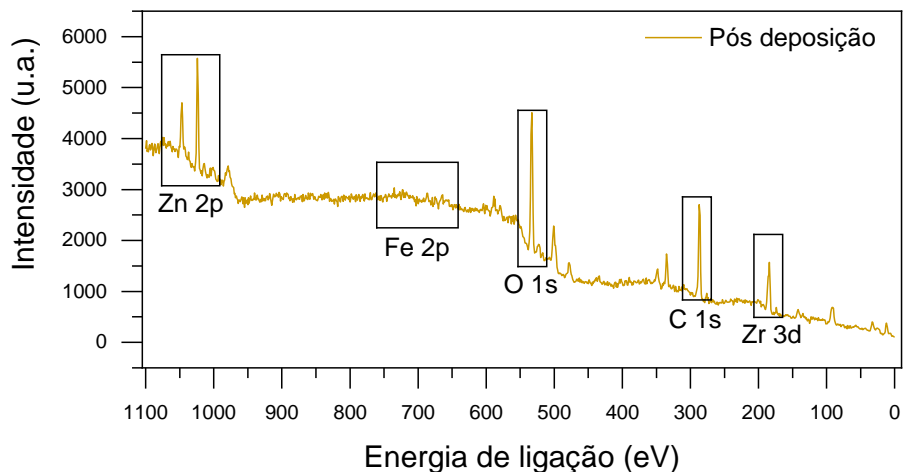


Figura 31 XPS da amostra revestida, varredura *survey*.

Seguindo a ordem da energia de ligação mais alta para a mais baixa, os picos correspondentes ao Zn 2p são representados em mais alta definição na Figura 32-a. O XPS do Zn 2p apresenta 2 picos (duplete) que, ao ajustar pela curva gaussiana, estão centrados em 1046,93 e 1023,82 eV. Esses níveis de energia correspondem aos estados Zn 2p_{1/2} e Zn 2p_{3/2} (IEVTUSHENKO, 2013; WINIARSKI et al., 2013; ZOU et al., 2011). Segundo a deconvolução do XPS de Cerezo et al. (CEREZO et al., 2013), observou-se que o pico por volta de 1023,2 está relacionado ao composto ZnF₂, e o pico por volta de 1022,2 está relacionado ao Zn(OH)₂. Ambos são compostos que podem estar presentes na superfície do material.

O sinal de alta resolução do Fe 2p e do F 1s está plotado na Figura 32-b. O sinal na região do Fe foi fraco, podendo ser observado pelo alto nível da relação ruído/sinal. Esse resultado foi dentro do esperado, pois o Fe na superfície está em baixas concentrações devido a galvanização de Zn. As regiões por volta da energia de ligação de 712,90 e 725,14 eV (duplete) estão relacionadas com os compostos FeOOH, Fe_xO_y e FeF₃ (CEREZO et al., 2013; NIU, 2016). Pelo nível de ruído dessa região, não foi possível a deconvolução do Fe nas diferentes energias de ligação de forma precisa. Já a região por volta de 718,54 eV apresenta relação com o Fe que também apresenta um pico de difícil distinção.

Em 686,30 eV na Figura 32-b há um pico de F, o que prova que o revestimento tem compostos formados com F (LIU et al., 2016b; NIU et al., 2016; PUOMI et al., 1999a). Segundo Poumi *et al*, esse composto pode ser o ZnF₂ ou H₂ZrF₆ fisicamente adsorvido que não reagiu, podendo ser minimizado com uma lavagem. Já no trabalho de Cerezo *et al* a sua concentração decai rapidamente no decorrer da penetração ao interior da peça, e sua concentração é menor do que a de oxigênio, o que leva a crer que o filme é, sobretudo, de óxido ao invés de fluoreto (CEREZO et al., 2013). Esse resultado concorda como obtido pela simulação no item anterior 5.1, relatando a importância do composto ZnF para liberação do Zr. O trabalho de Verdier *et al*

chegou a adicionar HF na solução, e o resultado foi deletério em relação a concentração de Zr no filme (VERDIER et al., 2005). Mesmo parecendo antagônico, esse resultado tem coerência, pois o HF sendo um ácido forte, tem preferência na reação com Zn na superfície, inibindo assim a reação do íon ZrF_6^{-2} da reação [9].

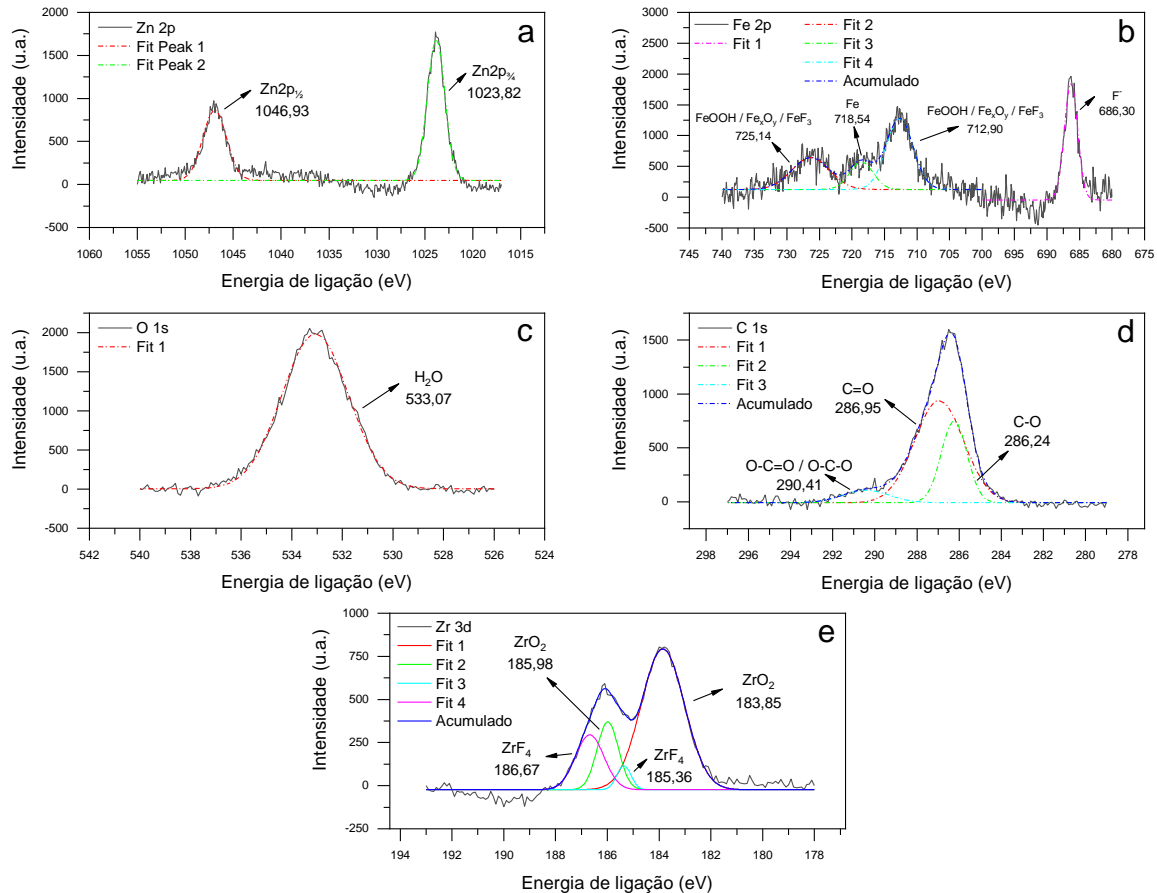


Figura 32 XPS em alta definição em diferentes energias de ligação (a) Zn 2p, (b) Fe 2p, (c) O 1s, (d) C 1s e (e) Zr 3d.

No gráfico do O 1s (Figura 32-c) é possível perceber o alto nível de H_2O com o pico em 533,07 eV (TAHERI et al., 2015; WINIARSKI et al., 2013; ZHANG, 2005; ZOU et al., 2011). Os picos em 530,1 e 531,3 representam os compostos O^{2-} e o OH^- (ZHANG et al., 2005) que estranhamente não aparecem no XPS. Uma provável possibilidade do não aparecimento desses compostos é a elevada intensidade do pico H_2O que tornou os outros picos pequenos demais para serem detectáveis. Contudo, Taheri et al. relacionou o pico 533 eV ao composto CO_x (TAHERI et al., 2015) coerente com a aparecimento no revestimento, uma vez que o gás CO_2 reage facilmente com o Zn presente.

Na Figura 32-d é observado o espectro do C 1s. Poucos autores estudam a informação desse espectro nos artigos, Tageri et al. observa que os picos ao redor de 286, 287 e 290 eV

correspondem as ligações C-O, C=O e O-C=O/O-C-O respectivamente (TAHERI et al., 2015). Esses compostos se relacionam com o CO_x encontrado no XPS do O 1s.

Por fim, o espectro do Zr 3d (Figura 32-e) apresenta 2 dupletos. No par 183,85 e 185,98 eV, o composto relacionado é o ZrO₂, enquanto o par 186,67 e 185,35 relaciona-se com o ZrF₄. Os dois compostos são esperados no revestimento de conversão a base de Zr.

A análise de DRX foi utilizada diretamente sobre as amostras de aço galvanizada com revestimento de conversão a base de Zr, utilizando a técnica de ângulo rasante. Não foi possível detectar picos de Zr, como mostra a Figura 33. Os dois espectros em vermelho correspondem a 2 pontos distintos na amostra, e apresentam picos de Fe e FeZn. A não detecção dos picos de Zr sobre o aço galvanizado era esperada, já que nenhum artigo até o momento estudado apresentou a análise de DRX. Isso se deve provavelmente porque a camada de revestimento está na ordem de nanômetros (cerca de 0-120 nm) (PUOMI et al., 1999a). Contudo para obter informações sobre a camada, optamos por raspar a camada com uma espátula e, através do pó obtido, analisar o revestimento.

A amostra raspada apresentou picos largos e alto nível de ruído, conforme observado na Figura 33. Esses picos largos significam que há grãos em fase cristalina, provavelmente monoclinica (pela baixa temperatura de formação), porém essa fase está em uma matriz amorfa. Para observar melhor os picos, a amostra foi submetida a temperatura de 1000 °C por 1 h.

O difratograma da amostra raspada e com elevação da temperatura está representado na Figura 33. Observa-se que o nível de ruído diminuiu e que os picos estão mais finos, o que representa a amostra ter passado a ser cristalina por completo. Os picos observados, segundo o software PANalytical X'Pert HighScore, são de ZrO₂ na fase monoclinica, Fe₃O₄ e ZnO. Esse resultado corrobora com os resultados anteriores da composição química de EDS, FRX e XPS.

Outra análise que foi realizada foi a do precipitado de Zr com a elevação do pH através da adição do NaOH. O precipitado proporcionou a formação dos sais Na₇Zr₆F₃₁ e Na₂ZrF₆ como mostrado na Figura 33. Este resultado não foi previsto segundo a simulação do software Spana. Ao revisar o software não foi encontrado banco de dados para esse composto para que a simulação pudesse ser feita. Apesar disso, esse resultado mostra a importância da reação que o Zn realiza com o íon ZrF₆²⁻ apresentada na discussão do capítulo 5.1.1 Análise *in situ*. Sem essa reação, o Zr fica impossibilitado de reagir com o H₂O e formar o ZrO₂ como descrito nas equações [4] e [5] na seção 2.2 Revestimento 1 – revestimento de conversão.

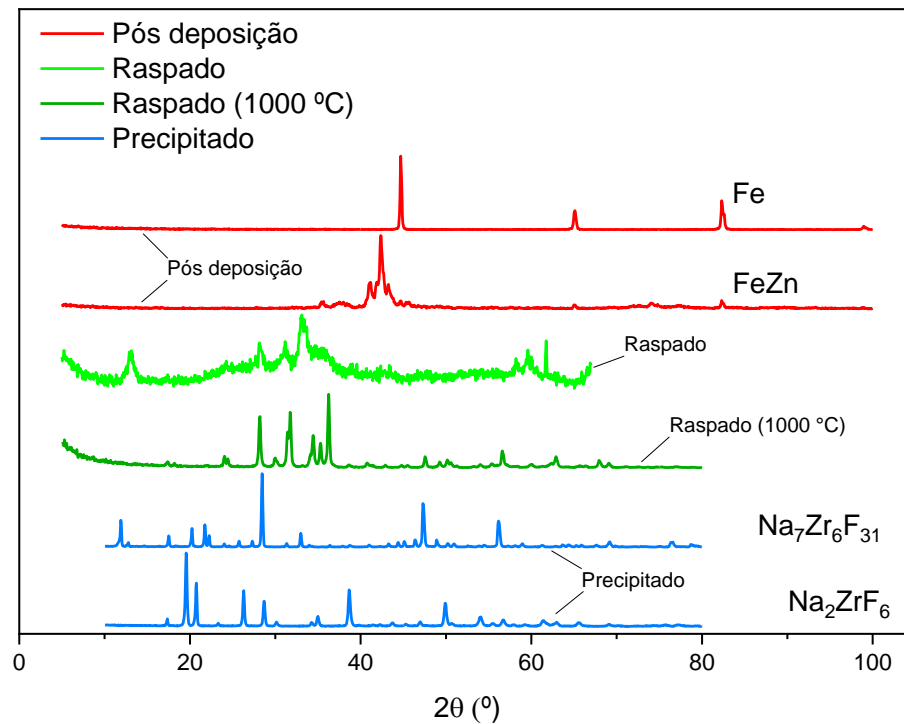


Figura 33 Difratoograma das amostras de aço galvanizado com o revestimento de Zr, do raspado e do precipitado da solução de Zr com a elevação do pH.

Além do DRX, foi realizado também uma análise de MEV antes e depois do revestimento. As imagens da deposição foram postas lado a lado e circulos os principais pontos de diferença (Figura 34). O revestimento não muda visivelmente a aparência geral da superfície em 1000 X. Pode-se notar que nos pontos circulos há remoção de material de forma não uniforme. Há o desaparecimento de alguns grãos superficiais. Isso sugere que o ataque da solução é leve e que é somente percebida com o desprendimento de alguns grãos pouco aderidos à matriz. Para melhor visualização, apresenta-se na Figura 35 a imagem ampliada da Figura 34.

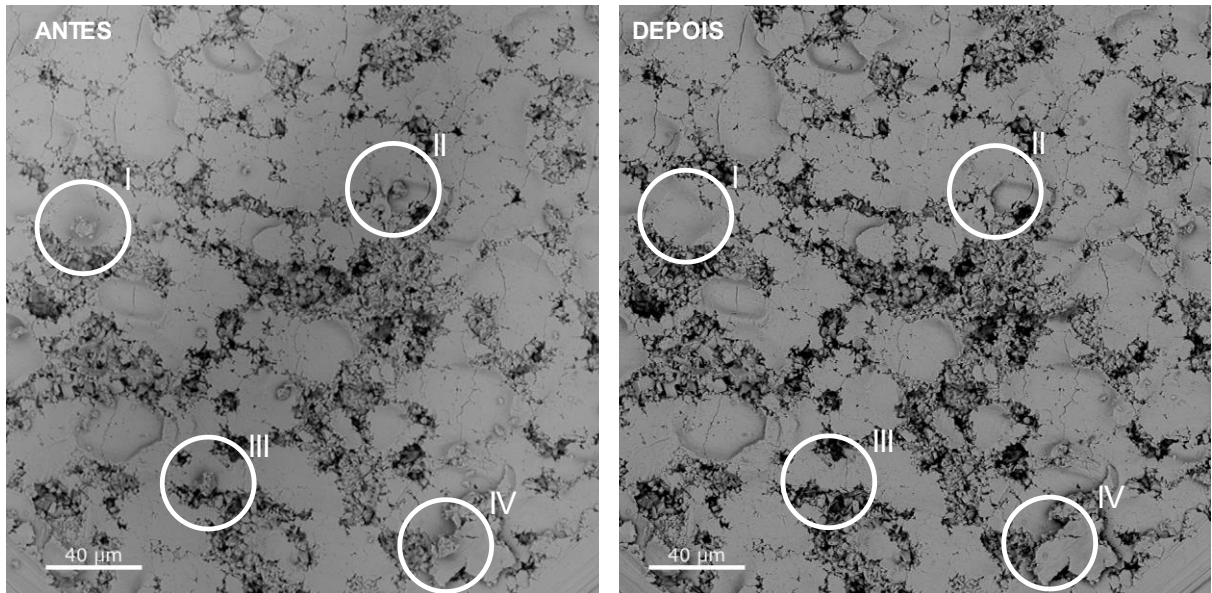


Figura 34 MEV das amostras de aço galvanizado antes e depois da deposição da camada de conversão (1000 X de aumento).

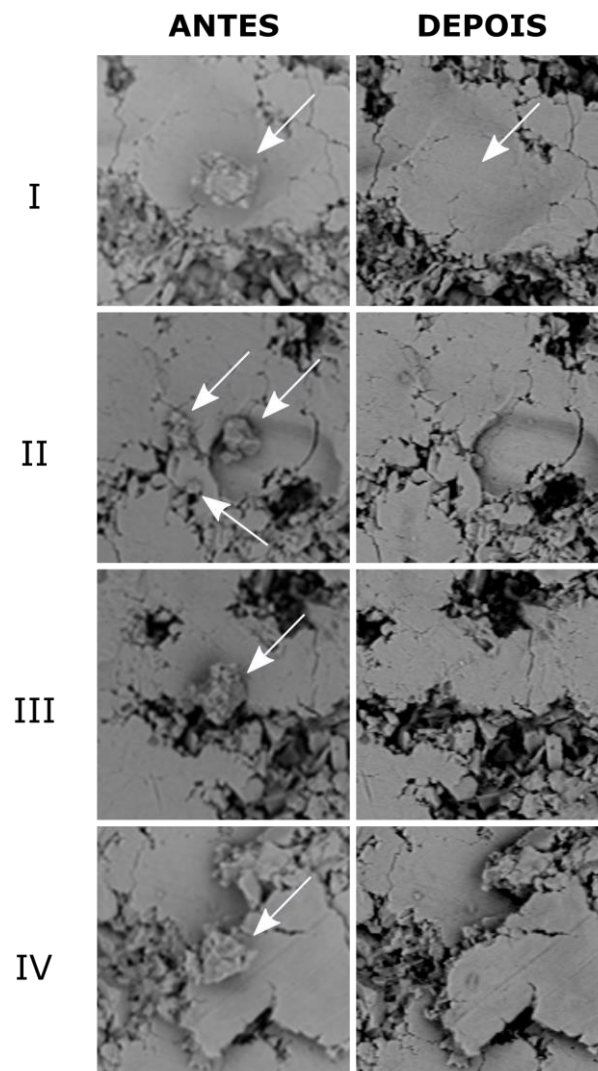


Figura 35 Análise detalhada do MEV antes e depois da deposição da camada de conversão.

5.1.3 Térmico

Os resultados de TGA, DTGA e DSC apresentam dados de decomposição do revestimento e transformação de fase (Figura 36). As amostras raspada e precipitada apresentaram dados diferentes, demonstrando que a elevação do pH da solução de conversão de Zr não é o suficiente para representar o revestimento.

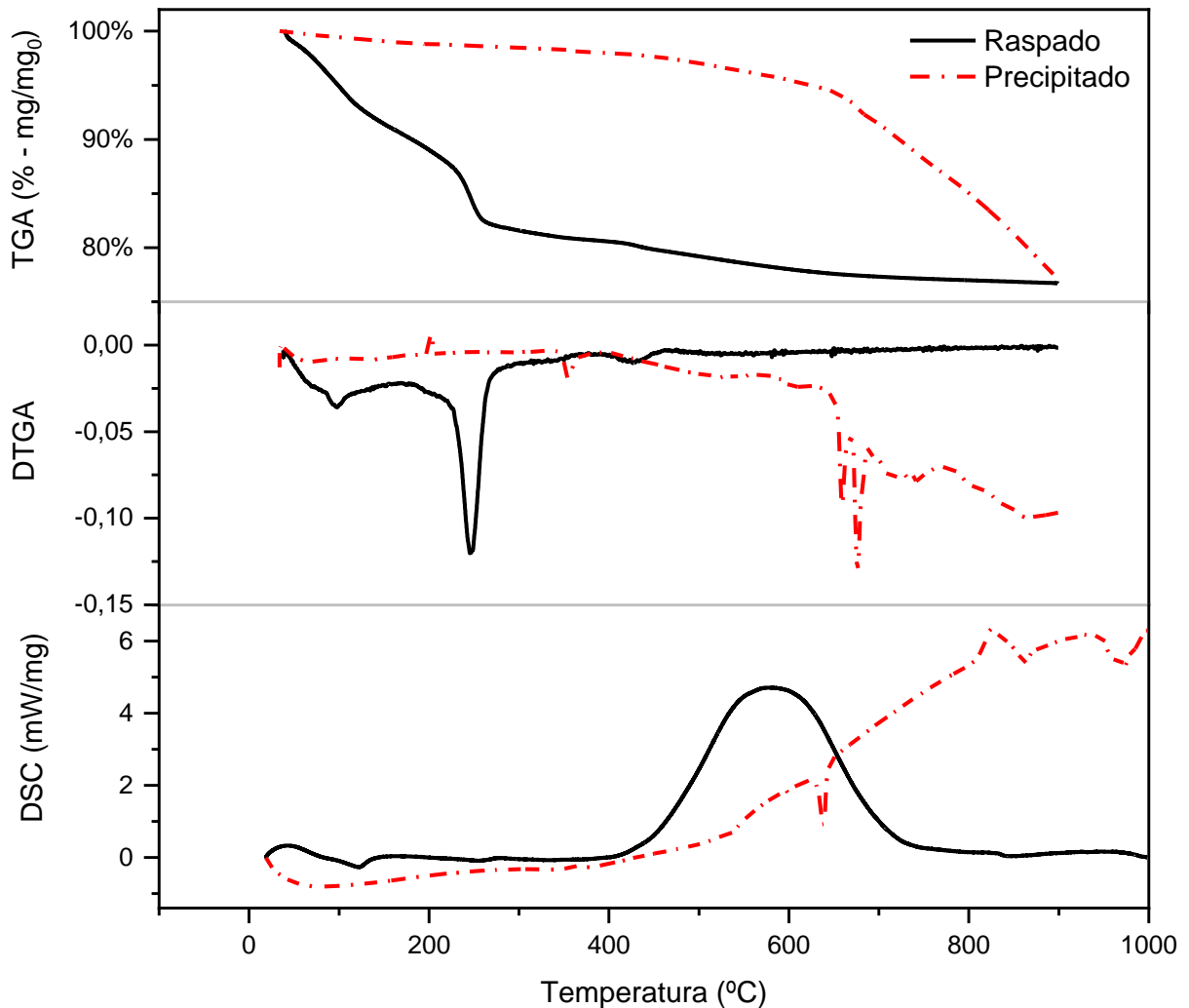


Figura 36 TGA, DTGA e DSC das amostras de raspada e precipitada.

Na análise de TGA, a amostra raspada apresenta um rápido decaimento da massa até a temperatura de 285 °C. Nesse período, a amostra apresenta 2 picos no DTGA (100 e 250 °C) que representam a desidratação de H₂O (GAO et al., 2018). A primeira temperatura representa a água adsorvida na superfície; e a segunda, a água que é envolvida na formação do ZrO₂ (oxihidróxido ZrO_{2-x}(OH)_{2x.y} H₂O). Depois desse período, a amostra raspada apresenta uma alteração na temperatura 430 °C, que pode ser ainda liberação de água, mas devido ao início da transformação cristalográfica observado no DSC. Nesse gráfico corrigido, a amostra raspada apresenta um pico endotérmico centrado em 580 °C, que pode representar a cristalização da

amostra para a fase monoclínica do ZrO_2 , como observado no DRX após aquecer a amostra até 1000 °C.

A amostra precipitada se mantém estável até 640 °C, temperatura na qual a massa começa a decair constantemente. Já no DSC, o experimento perde precisão a partir de 600 °C. A união desses dois dados pode ser associada a transformação de fusão e decomposição. Isso evidencia mais uma vez que a amostra precipitada não tem as mesmas características da amostra raspada.

Um ponto a ser ressaltado sobre esse experimento é que nenhum autor pesquisado realizou esse ensaio. As causas disso podem estar no fato de que se aumentar a temperatura, os revestimentos de conversão tendem a trincar devido a desidratação, o que prejudica suas propriedades anticorrosivas (GAO et al., 2018).

5.1.4 Corrosão

O EIE é uma técnica comum para verificar a proteção contra a corrosão de um revestimento (QI, 2017; WINIARSKI et al., 2013; ZHU, 2017). Neste experimento foi observado com o passar do tempo a degradação em meio agressivo (0,1 mol/L de NaCl) dos revestimentos obtidos a partir da solução de conversão em diferentes pH.

Os resultados da EIE foram medidos a cada hora e podem ser observados no formato de Bode na Figura 37. A diferença entre símbolos representa o envelhecimento da amostra no meio. Os dados do módulo de impedância (a esquerda) e ângulo de fase (a direita) têm todos o mesmo comportamento de diminuição da magnitude de impedância com o passar do tempo. Assim pode-se assumir que os fenômenos de proteção e degradação são similares entre os revestimentos.

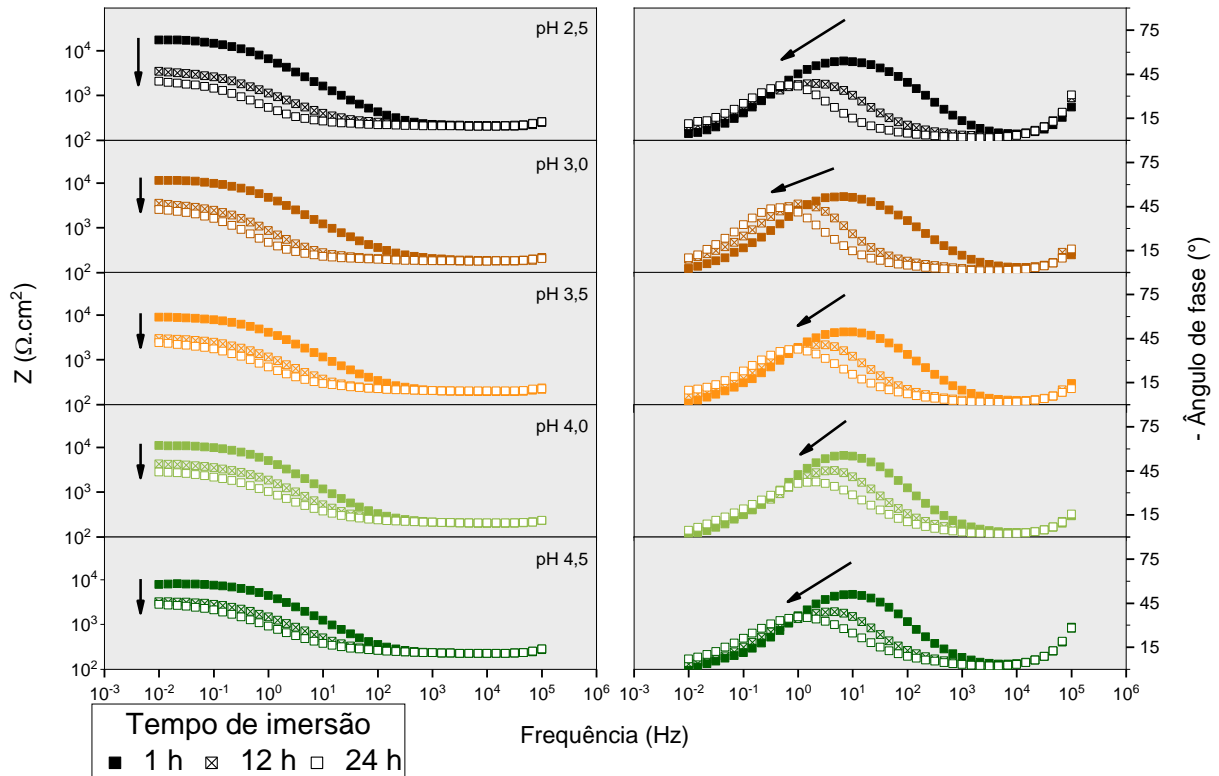


Figura 37 Gráfico do Bode para EIE de revestimentos de conversão com concentração de 4 mmol/L de H_2ZrF_6 obtidos em diferentes pH's em 1 dia de análise imersos em 0,1 mol/L de NaCl.

Outros dois gráficos foram apresentados para melhor visualizar a degradação do filme. Os dados de impedância e módulo de fase na frequência de 0,1 Hz foram extraídos e plotados em relação ao tempo, e podem ser observados na Figura 38 e Figura 39, respectivamente. A frequência 0,1 Hz está em uma faixa de frequências considerada baixa e normalmente é relacionada a impedância do sistema como um todo (ANDREATTA, 2007; BARBUCCI et al., 1998; GOLRU et al., 2015).

Na Figura 38 são apresentados os módulos de impedância com o tempo de cada experimento, podendo-se verificar a velocidade de degradação em cada pH. O decaimento da magnitude de impedância nessa frequência depois de 24 h ficou perto de $0,1 \times |Z|_{\text{inicial}}$. Pode-se observar que o menor decaimento é da amostra de pH 4 e 4,5. Ao final, a amostra revestida na solução de conversão de pH 4 obtém o maior valor de impedância, ainda que iniciando abaixo da amostra de pH 2,5. A amostra de pH 2,5 que começou com alto valor de impedância e teve uma rápida degradação, com o pior resultado em 24 h.

Ao considerar o ângulo de fase, duas observações são importantes: a primeira é que há um deslocamento lateral do ponto máximo do gráfico para valores menores (Figura 39-a), e além disso, há um decaimento do valor máximo (Figura 39-b). Da mesma forma que o módulo de impedância, o pH 4 obteve a menor variação da frequência. Este fenômeno pode ser atribuído

a menor formação de produtos de corrosão na superfície da amostra, o que faz com que a velocidade das reações da superfície seja governada pela difusão, com baixa velocidade, fazendo mudar o pico para valores menores. No caso do valor máximo de ângulo de fase, o pH 4 não atinge um platô como os demais. Contudo, ainda em 24 h a amostra obteve bons resultados.

De maneira geral, a amostra obtida em pH acima de 4,0 apresentou os melhores resultados contra a corrosão, o que corrobora com a maioria dos parâmetros sugeridos na literatura da área (ADHIKARI, 2011; CEREZO et al., 2013; LOSTAK et al., 2013; STROMBERG et al., 2006).

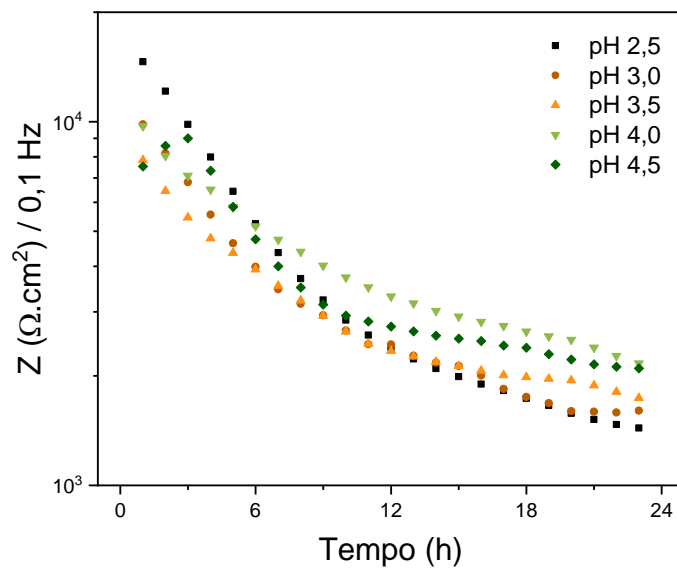


Figura 38 Extratificação dos dados de magnitude de impedância para a frequência de 0,1 Hz.

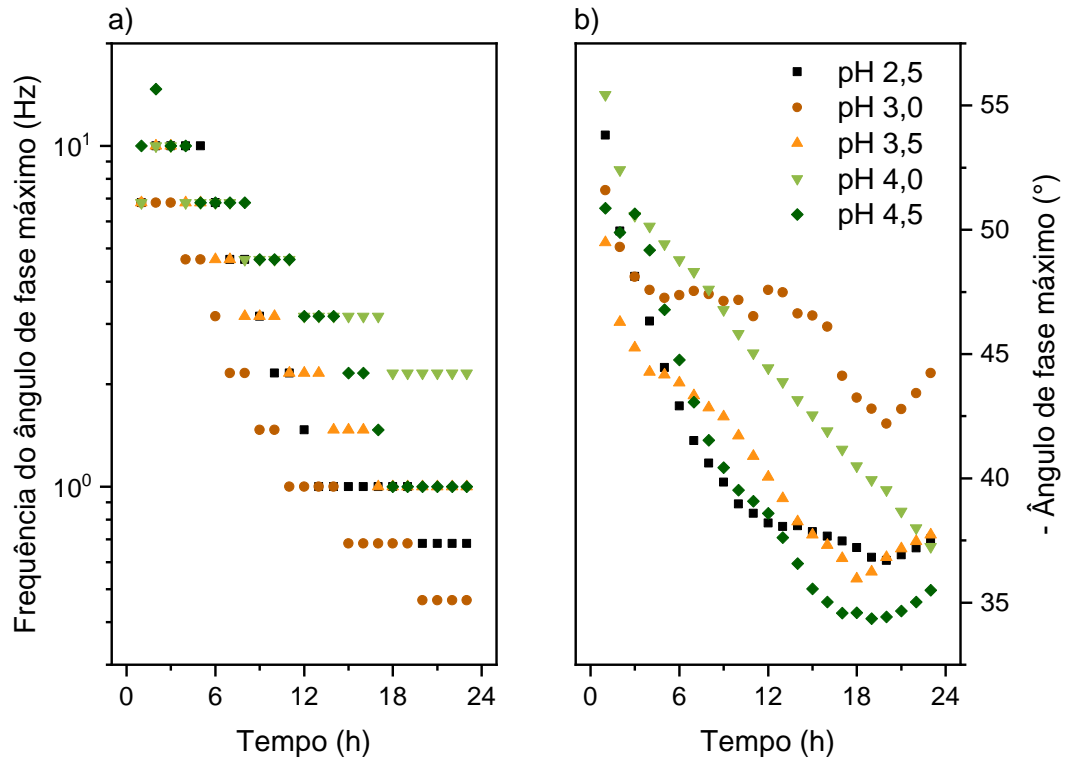


Figura 39 Extratificação dos dados de ângulo de fase para a frequência de 0,1 Hz.

A amostra de pH 4 e concentração de 4 mmol/L foi testada contra a amostra galvanizada em câmara úmida e névoa salina. As avaliações foram realizadas através do aparecimento de corrosão branca associada a corrosão do zinco na superfície. A partir do aspecto visual foi definido o grau de corrosão (variando entre 0 e 5).

Em câmara úmida (Figura 40), a amostra galvanizada apresentou uma evolução mais rápida nos graus de oxidação do que a amostra com revestimento de conversão. Assim é possível afirmar que a camada de conversão tem um papel benéfico na proteção contra a corrosão em ambiente úmido. Já no experimento em névoa salina (Figura 41) não foi possível verificar o progresso da corrosão branca tendo em vista que em um dia todas as amostras já alcançaram grau máximo de corrosão.

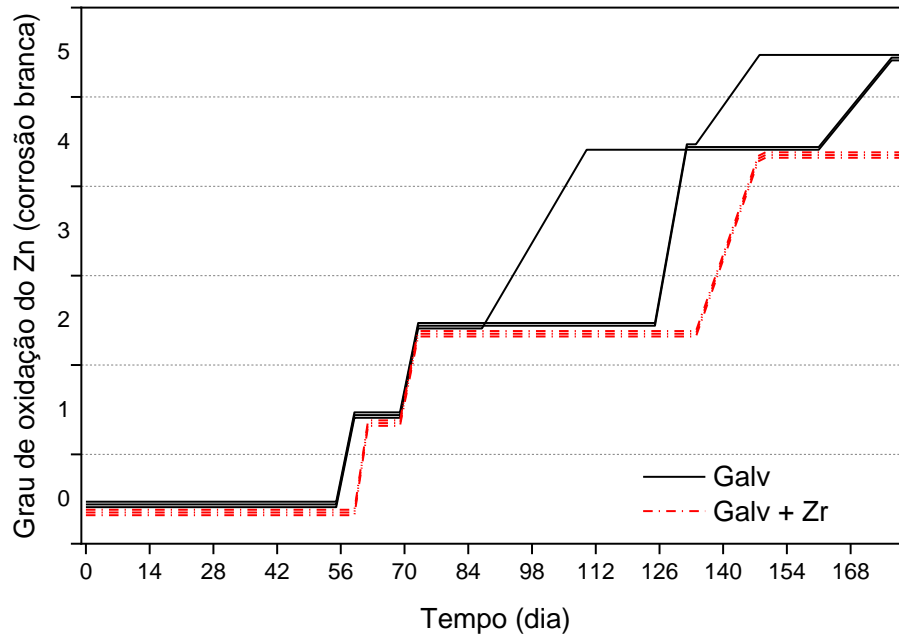


Figura 40 Grau de oxidação do Zn em câmara úmida com o tempo com e sem revestimento de conversão de pH 4 e $[H_2ZrF_6]$ de 4 mmol/L por 90 s.

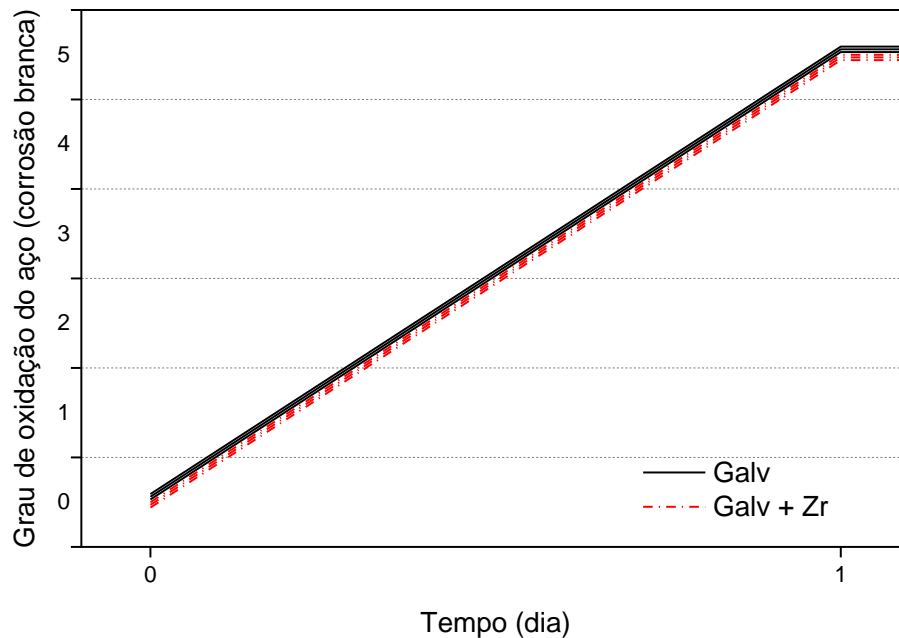


Figura 41 Grau de oxidação do Zn em névoa salina com o tempo com e sem revestimento de conversão de pH 4 e $[H_2ZrF_6]$ de 4 mmol/L por 90 s.

5.2 Estudo das multicamadas

5.2.1 Espessura

Os resultados da medida de espessura estão apresentados na Figura 42. Pode-se observar que o revestimento de Zn da galvanização tem baixa variabilidade, o que pode ser interpretado como um revestimento uniforme quanto à espessura. Com média de 13,5 μm , próximo do valor encontrado na metalografia. Já a amostra com revestimento hidrofóbico tem espessura média

de 22,5 μm com desvio padrão de 1,9 μm . Esse alto desvio padrão é interpretado pela falta de uniformidade na espessura decorrente do escoamento do revestimento enquanto ainda está líquido, causando um gradiente na espessura até a solidificação.

A partir dos valores obtidos foi calculada a diferença média e a variabilidade da espessura do revestimento hidrofóbico. O valor da espessura obtido foi de 9 μm e 1,4 μm de desvio padrão.

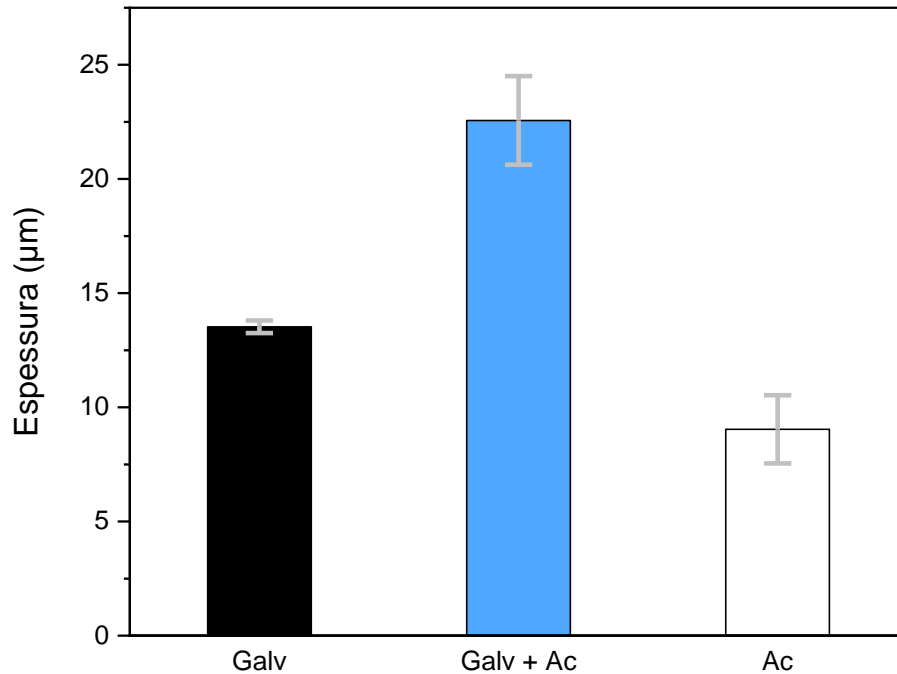


Figura 42 Medida de espessura do revestimento hidrofóbico (Ac).

5.2.2 Hidrofobicidade

Observa-se na Figura 43 que a medida do ângulo de contato aumenta significativamente com a adição do filme hidrofóbico, saindo de aproximadamente 75°-80° para 130°. Os valores alcançados após a adição do filme hidrofóbico têm uma alta reprodutibilidade de resultados, o que pode ser verificado com a baixa variabilidade. O revestimento de conversão (Zr), por sua vez, não afeta a hidrofobicidade da superfície.

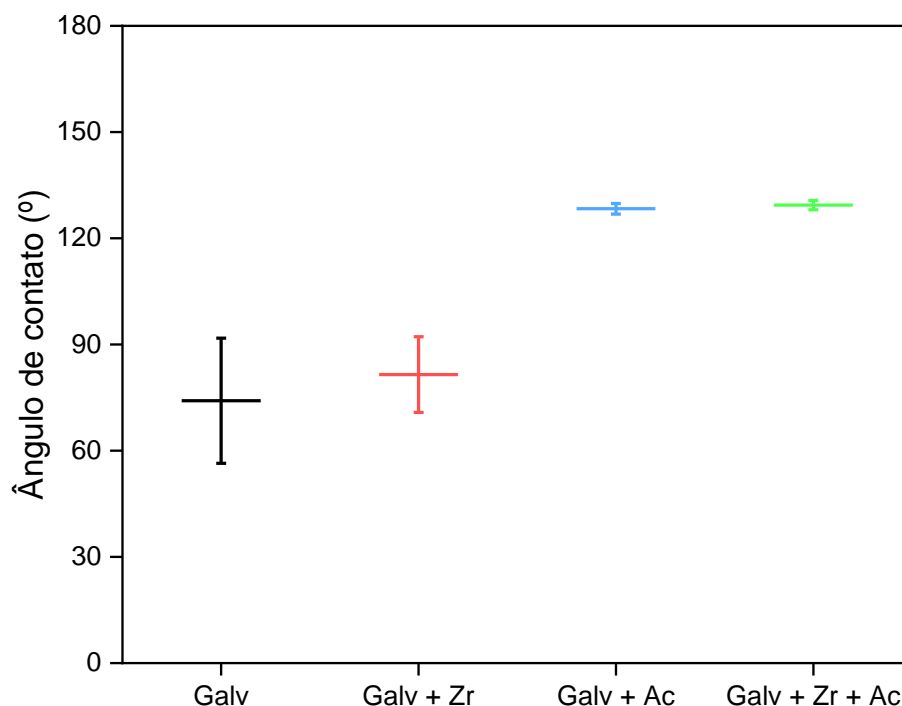


Figura 43 Gráfico da hidrofobicidade dos revestimentos de conversão (Galv + Zr) e ácido esteárico (Galv + Ac), a combinação de ambos (Galv + Zr + Ac) e o branco (Galv).

Nesse experimento realizou-se Análise de Variância (ANOVA) para verificar a existência da relação. O valor de p para o fator de revestimento hidrofóbico (Ac) ficou abaixo de 0,001, mostrando uma alta relação do uso do revestimento com a mudança da hidrofobicidade da superfície (Tabela 7). Para os demais fatores (Zr e Zr*Ac) essa relação não foi observada, indicando a não alteração da hidrofobicidade da superfície.

Tabela 7 ANOVA dos resultados preliminares do comportamento dos revestimentos frente a hidrofobicidade da superfície.

Fonte	GL	SQ	MQ	Teste F	P-Valor
Zr	1	116,2	116,2	0,86	0,362
Ac	1	17058,1	17058,1	126,74	0,000
Zr*Ac	1	66,3	66,3	0,49	0,490
Erro	23	3095,5	134,6		
Total	26	21176,8			

Esse resultado tem grande relevância ao trabalho pois demonstra-se que a utilização do filme hidrofóbico dificulta a permanência de eletrólito na superfície devido a sua hidrofobicidade, e por consequência maior resistência a corrosão.

5.2.3 Corrosão

O ensaio de polarização potencioestática indicou que o filme de conversão diminuiu a densidade de corrente de corrosão e elevou a potencial de corrosão conforme é mostrado na

Figura 44. Contudo, ao realizar o experimento junto com o filme hidrofóbico, o seu desempenho foi ampliado.

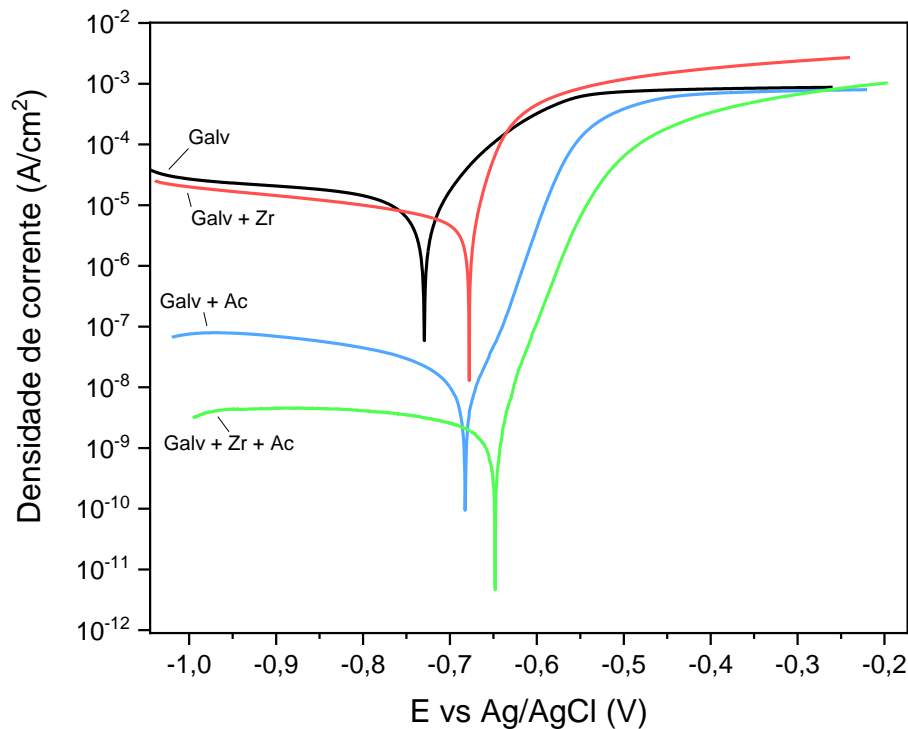


Figura 44 Polarização potencioestática dos revestimentos de conversão (Galv + Zr) e ácido esteárico (Galv + Ac), a combinação de ambos (Galv + Zr + Ac) e o branco (Galv).

Após realização da polarização, as curvas foram analisadas pela densidade de corrente de corrosão através da curva de aproximação da equação de Butler-Volmer (Figura 45). Visualmente a densidade de corrente de corrosão apresenta mudança significativa com o revestimento de conversão e revestimento hidrofóbico (diferença de 4 ordens de grandeza entre aço galvanizado e aço galvanizado com ambos revestimentos). Além disso, a análise estatística das densidades de corrosão comprovou que os resultados foram significativos ($P\text{-valor} < 0,05$), como pode ser visto na Tabela 8. Esta análise considerou somente a comparação logarítmica dos resultados, pois a diferença é realizada pelo número de vezes em que uma superfície é melhor do que a outra. Outra observação na análise estatística é a interação dos revestimentos (Zr*Ac), que não afeta o desempenho da densidade de corrente de corrosão.

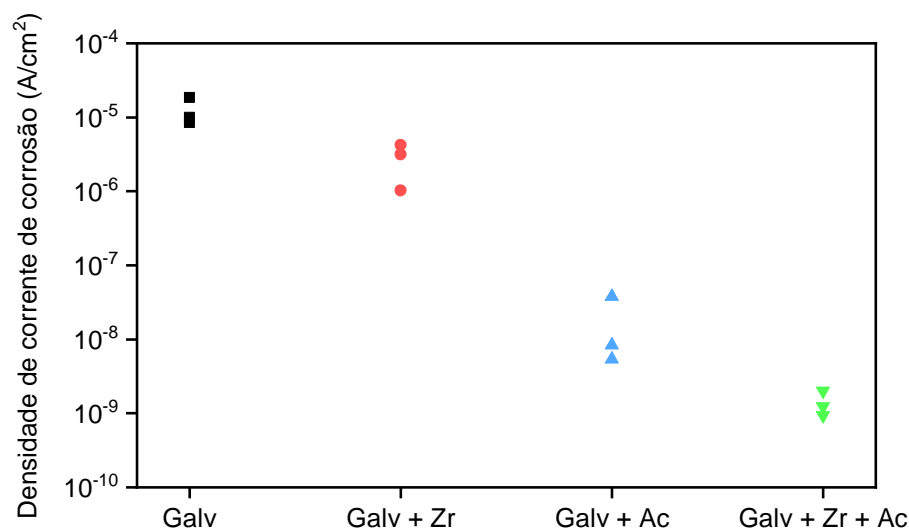


Figura 45 Análise da densidade de corrente de corrosão das diferentes amostras.

Tabela 8 ANOVA dos resultados das densidades de corrente de corrosão nos diferentes sistemas.

Fonte	GL	SQ	MQ	Teste F	P-Valor
Zr	1	2,0033	2,0033	21,98	0,002
Ac	1	29,2359	29,2359	320,73	0,000
Zr*Ac	1	0,0526	0,0526	0,58	0,469
Erro	8	0,7292	0,0912		
Total	11	32,0210			

A EIE avaliar o desempenho da amostra em diferentes frequências. Neste trabalho, realizou-se a imersão das peças em NaCl 0,1 mol/L a fim de observar o comportamento do filme conforme o tempo de exposição nesse meio. A opção do uso de NaCl 0,1 mol/L como eletrólito foi considerando a possibilidade de observar o progresso da degradação de forma lenta do Zn (LIU, 2012).

Ao observar a coluna da esquerda na Figura 46, o experimento indica que as amostras diminuíram a impedância em todas as frequências conforme maior o tempo de imersão. Esse comportamento é normal na análise de impedância, pois a solução tem um efeito agressivo à superfície da amostra conforme o passar do tempo.

Ainda na coluna da esquerda na Figura 46, pode-se notar que cada filme promove um aumento de impedância geral do sistema. O revestimento de conversão promove um aumento inicial, a camada hidrofóbica outro aumento e a união de ambos revestimentos promove um aumento combinado. Ao analisar a primeira hora de exposição em frequências baixas, é possível chegar em uma impedância da amostra com ambos revestimentos (Galv + Zr + Ac) 2,5 ordens de grandeza maior do que em comparação a amostra galvanizada sem revestimento (Galv). Contudo, ao fim das 72 h de imersão, a amostra Galv + Zr + Ac está somente 0,9 ordem de grandeza acima da Galv.

O decaimento progressivo do módulo de impedância com o aumento da frequência é esperado em EIE sobre revestimentos com OCP. O circuito equivalente desse tipo de amostra dificilmente tem elementos indutivos e sendo assim, conforme a frequência aumenta, os elementos como C, CPE e W tendem a ser anulados. Isso ocorre porque os capacitores e os pseudo-capacitores não têm tempo para carregar com o aumento da frequência, tornando o sistema cada vez com menor impedância.

Na coluna da direita na Figura 46 é possível observar em que frequência as reações estão ocorrendo entre o eletrólito e o material. A cada banda de frequência é associada uma reação específica. Quanto mais rápida (frequências altas), mais provável que a reação seja associada com o filme protetor (CAMBON, 2012; FEDRIZZI, 2001). Por outro lado, em frequências baixas, as reações são associadas a fenômenos de interface entre o filme e o eletrólito ou óxidos.

As amostras que tiveram recobrimento com filme hidrofóbico conferem 2 processos bem característicos que podem ser identificados com dois picos na coluna da direita (Figura 46). Com o passar do tempo de degradação, o segundo pico em altas frequências vai se deteriorando e da mesma forma há uma aproximação do módulo de impedância ao módulo da amostra sem revestimento hidrofóbico. Assim, é possível afirmar que há uma degradação do filme protetor e que, ao final das 72 h analisadas, apresenta reações governadas pelos mesmos processos que a amostra sem filme hidrofóbico.

As amostras com revestimento de conversão apresentam uma melhora em relação as amostras sem o revestimento. Assim, a aplicação desse revestimento é válida para melhorar a resistência a corrosão com ou sem o revestimento hidrofóbico. Outro ponto observado é que a amostra com ambos revestimentos obtém um resiliência maior na deterioração dos ângulos de fase em alta frequência, o que pode ser observado nos tempos de 24 h e 48 h. Portanto, a união de ambos revestimentos tem uma ação sinérgica na melhora contra a corrosão da amostra.

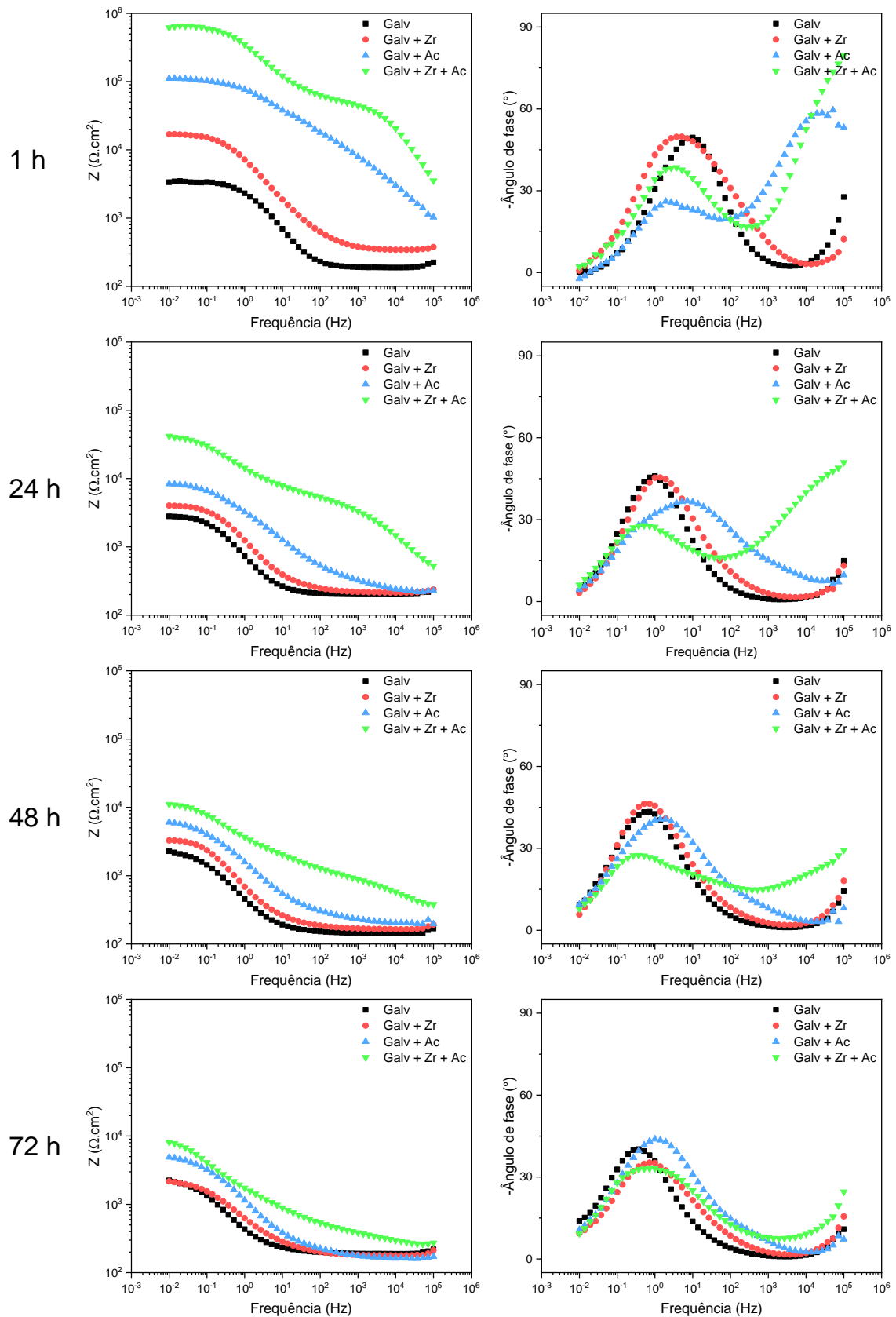


Figura 46 EIE dos revestimentos de conversão de Zr e hidrofóbico sobre o aço galvanizado conforme passa o tempo de imersão.

Os sistemas foram testados em ambiente úmido, de névoa salina e de alto índice de radiação ultravioleta com umidade. As avaliações no ambiente úmido e de névoa salina foram realizadas através do aparecimento de corrosão vermelha na superfície associada a corrosão do aço. Através de avaliação visual do nível de corrosão foi definido o grau de corrosão, variando entre 0 a 5. A possibilidade de avaliar a corrosão branca do zinco foi descartada pois o revestimento de ácido esteárico rapidamente cria um filme branco em contato com a água, podendo mascarar o resultado.

O resultado em câmara úmida pode ser visto na Figura 47. Entre 4 e 5 meses após o início do experimento, apareceram os primeiros pontos de corrosão vermelha. As amostras que tiveram como resultado um aumento do grau de oxidação foram justamente as que estavam com revestimento hidrofóbico, resultado inesperado considerando que essas amostras teoricamente teriam menos contato com água, e assim menores processos corrosivos.

Uma hipótese para esse resultado inesperado é que o filme hidrofóbico, ao ser exposto a longos tempos de umidade, permite a passagem da água, diferentemente das amostras revestidas com filme hidrofóbico, que não conseguem formar a pátina protetora de Zn (Figura 3) pois não tem contato com o ar. Este ensaio acelerado não remete a um caso de corrosão real, pois a difusão da água seria interrompida nos períodos de seca.

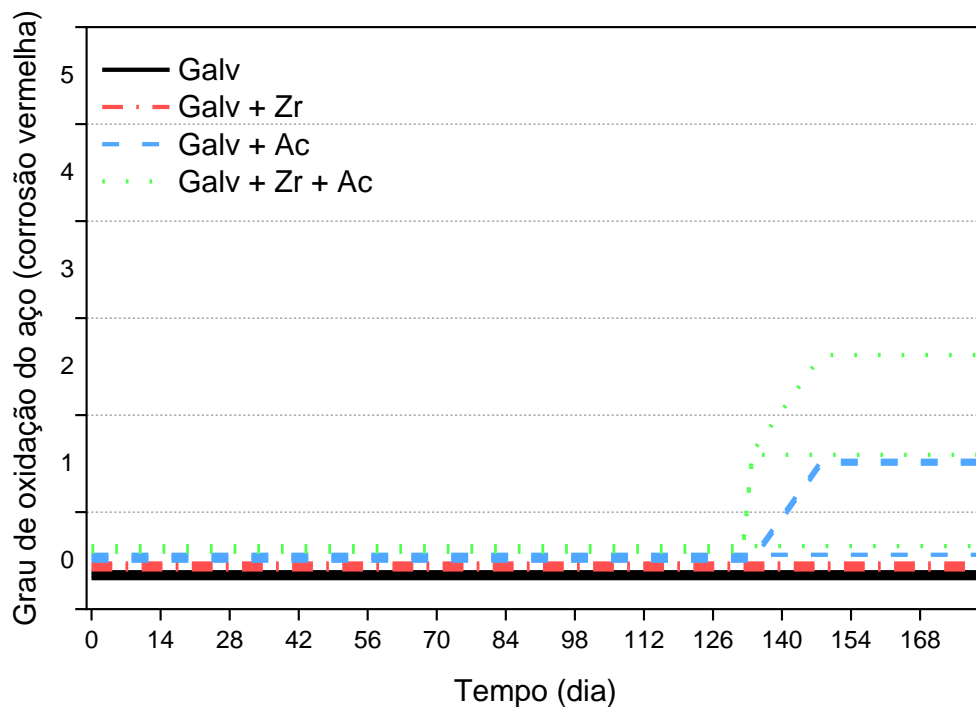


Figura 47 Grau de oxidação do aço nos revestimentos em câmara úmida com o tempo.

Os resultados de névoa salina podem ser observados na Figura 48. Ao introduzir os sais em ambiente úmido, observa-se uma velocidade maior de degradação do revestimento, haja visto que todas as amostras chegaram no grau máximo de oxidação em 1 mês de exposição.

Nesse ambiente, a amostra de aço galvanizado alcança oxidação máxima em um dia de exposição. A adição da camada de conversão ou camada hidrofóbica faz com que resista a uma ou duas semanas de exposição, respectivamente. Já a união dos dois revestimentos obteve um resultado de 9 dias sem nenhuma oxidação aparente e aproximadamente um mês para alcançar o nível máximo de oxidação. Isso confirma que a adição dos dois revestimentos tem uma sinergia benéfica para resistir nesse ambiente.

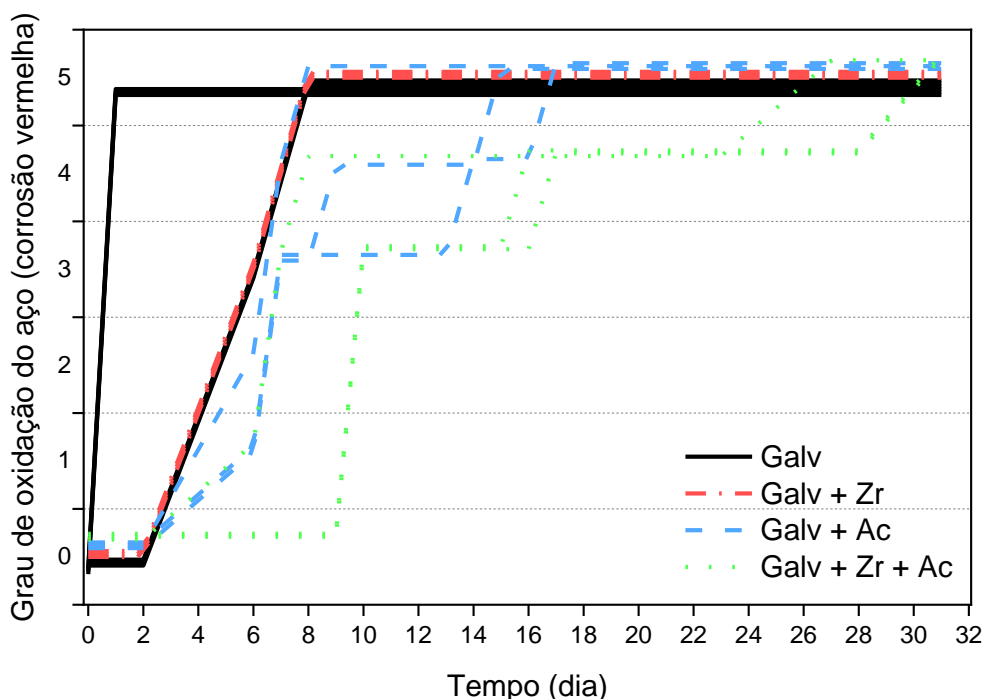


Figura 48 Grau de oxidação do aço nos revestimentos em névoa salina com tempo.

Os dados do ensaio de hidrofobicidade em ambiente UV e úmido foram obtidos durante 42 dias (corresponde ao dobro do ciclo de 21 dias que a norma recomenda), como pode-se observar na Figura 49. A variabilidade nessas amostras possivelmente se deve ao fato da falta de controle do ambiente, como temperatura e umidade no momento das análises. Além disso, o experimento ocorre logo que ao sair da câmara UV, podendo a peça não estar completamente seca na hora do ensaio da gota.

Contudo, as amostras com revestimento hidrofóbico se mantem no nível de superfície hidrofóbica durante todo experimento (ângulo de contato acima de 90° e abaixo de 150°). Já as amostras sem revestimento logo perdem a hidrofobicidade e se tornam completamente superhidrofílicas (ângulo de contato abaixo de 10°), resultado devido aos produtos de corrosão que afloraram na superfície. Outra constatação é que a amostra com o revestimento hidrofóbico tem um desempenho superior em todo o período de tempo. Isso indica que o revestimento de conversão causa uma pequena interação no filme hidrofóbico que o torna menos eficaz.

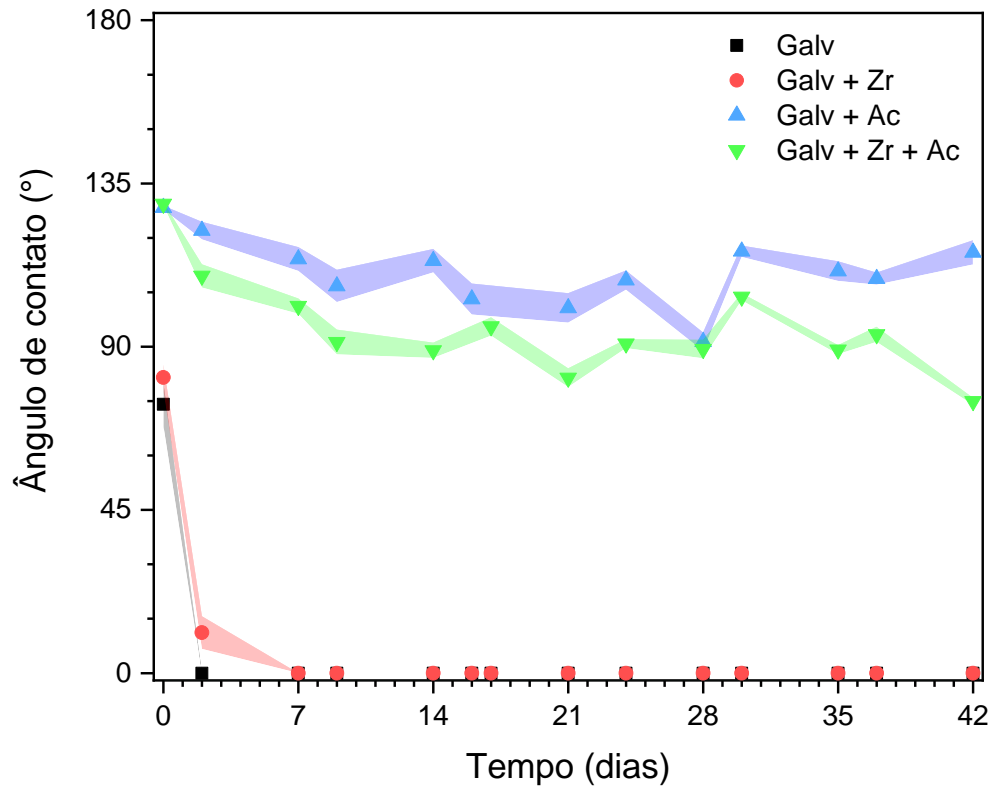


Figura 49 Hidrofobicidade dos revestimentos com ciclos de umidade com alto índice de UV.

6 CONCLUSÕES

Dentre as conclusões do presente trabalho a descoberta da influência do íon Zn na formação do revestimento de conversão foi a mais significativa. Na simulação foi observado que o Zn exerce uma influência no pH em que o ZrO_2 precipita. Isso leva a conclusão que o íon Zn liberado no processo de conversão é importante na reação, assim como a elevação do pH necessária para a formação do filme.

O estudo *in situ* da solução do revestimento de Zr proporcionou a obtenção dos parâmetros ótimos de deposição de 4 mmol/L de H_2ZrF_6 com pH de 4 e 90 s de imersão. Além dessa otimização, a técnica pode ser expandida a outros tipos de camada de conversão a fim de se obter seus respectivos parâmetros ótimos.

A hipótese inicial do trabalho, obter um revestimento a base de um filme de conversão de Zr e um filme hidrofóbico de ácido carboxílico para melhoria das propriedades contra corrosão, foi confirmada. Outros resultados que se destacam é a diferença de 4 ordens de grandeza da taxa de corrosão na comparação entre a amostra sem revestimento e com ambos os revestimentos e a permanência da hidrofobicidade durante todo experimento de corrosão acelerada por UV.

A análise do revestimento obtido por conversão confirmou a presença de óxido de zircônio (ZrO_2) e de alguns fluoretos (ZrF_4 e ZnF_2), em sua maioria na forma amorfa.

As diferenças de composição encontradas entre as amostras raspadas do revestimento de conversão e a amostra precipitada via aumento de pH indicaram compostos diferentes. A amostra precipitada apresentou compostos como $Na_7Zr_6F_{31}$, Na_2ZrF_6 e alguns poucos compostos contendo oxigênio. Os compostos contendo oxigênio dessa amostra foram sugeridos somente no EDS. Já no caso da amostra raspada, foram encontrados compostos de ZrO_2 , ZrF_4 e ZnF_2 , comprovando que o revestimento obtido por conversão é, na realidade, um composto misto de óxido e fluoreto de zircônio e zinco.

Por fim, este trabalho apresentou contribuições importantes para o desenvolvimento de revestimentos livre de Cr hexavalente e assim mais ambientalmente correto.

7 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Sugere-se expandir o mesmo estudo utilizando substratos diferentes, como aço e ligas de Al, também materiais utilizados industrialmente como substratos para deposição de camada de conversão a base de Zr.

Além de estudar outros substratos, há a possibilidade de avaliar o comportamento dos revestimentos de conversão a base de outros metais, como por exemplo Ti.

Outra variação do trabalho pode ser ainda, a investigação da adição de outros íons, como o Mo, para melhoria da proteção contra corrosão.

Na área de estudos de superfícies catalíticas, a forma cristalina poderia ser obtida através de tratamento térmico e avaliada a sua eficiência.

8 REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S. et al. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 4, p. 1912–1924, jan. 2011.

ALMEIDA, E. et al. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 1—A morphological and chemical study. **Surface and Coatings Technology**, v. 106, n. 1, p. 8–17, jul. 1998.

ANDREATTA, F. et al. Electrochemical behaviour of ZrO₂ sol–gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7545–7555, out. 2007.

ANNEKEN, D. J. et al. Fatty Acids. In: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

ARDELEAN, H.; FRATEUR, I.; MARCUS, P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. **Corrosion Science**, v. 50, n. 7, p. 1907–1918, jul. 2008.

BADRE, C. et al. Effects of nanorod structure and conformation of fatty acid self-assembled layers on superhydrophobicity of zinc oxide surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 233–237, dez. 2007.

BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B. A Detailed Molecular Dynamics Simulation and Experimental Investigation on the Interfacial Bonding Mechanism of an Epoxy Adhesive on Carbon Steel Sheets Decorated with a Novel Cerium–Lanthanum Nanofilm. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 20, p. 17536–17551, maio 2017.

BARBUCCI, A.; DELUCCHI, M.; CERISOLA, G. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, n. 2, p. 131–138, fev. 1998.

BEAUMONT, J. J. et al. Cancer Mortality in a Chinese Population Exposed to Hexavalent Chromium in Drinking Water: **Epidemiology**, v. 19, n. 1, p. 12–23, jan. 2008.

BEDNAR, C. M.; KIES, C. Inorganic Contaminants in Drinking Water Correlated with Disease Occurrence in Nebraska. **JAWRA Journal of the American Water Resources Association**, v. 27, n. 4, p. 631–635, ago. 1991.

BIBBER, J. An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings—Part II: Zinc. **Metal finishing**, v. 100, n. 2, p. 98–102, 2002.

BICK, R. L. et al. Hodgkin's disease in association with hexavalent chromium exposure. **International Journal of Hematology**, v. 64, n. 3–4, p. 257–262, out. 1996.

BLANKENSHIP, L. J. et al. Induction of Apoptotic Cell Death by Particulate Lead Chromate: Differential Effects of Vitamins C and E on Genotoxicity and Survival. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 146, n. 2, p. 270–280, out. 1997.

BOISIER, G. et al. Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 22, p. 3420–3426, ago. 2009.

CAMBON, J.-B. et al. Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol–gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3170–3176, nov. 2012.

CAO, Z. et al. Formation of a hydrophobic and corrosion resistant coating on manganese surface via stearic acid and oleic acid diethanolamide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 372–380, out. 2018.

CASTAÑO, J. G.; BOTERO, C. A.; PEÑARANDA, S. A review of the atmospheric corrosion of zinc in outdoor and indoor atmospheres. **Revista de Metalurgia**, v. 43, n. 2, abr. 2007.

CEMELI, E. et al. Antigenotoxic properties of selenium compounds on potassium dichromate and hydrogen peroxide. **Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis**, v. 23, n. S2, p. 53–67, jan. 2003.

CEREZO, J. et al. Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 284–289, dez. 2013.

CLOCHESY, J. M. Chromium ingestion: a case report. **Journal of emergency nursing: JEN: official publication of the Emergency Department Nurses Association**, v. 10, n. 6, p. 281–282, dez. 1984.

COMMISSION REGULATION (EU). **Regulamento (UE) n. ° 301/2014 da Comissão, de 25 de março de 2014, que altera o anexo XVII do Regulamento (CE) n. ° 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (REACH), no que respeita aos compostos de crómio VI Texto relevante para efeitos do EEEOJ L**, mar. 2014. Disponível em: <<http://data.europa.eu/eli/reg/2014/301/oj/por>>. Acesso em: 26 dez. 2018

D01 COMMITTEE. **ASTM D2247 - Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity**. [s.l.] ASTM International, 2015. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D2247-15>>. Acesso em: 4 dez. 2018.

EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Aluminum | chemical element**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/aluminum>>. Acesso em: 11 fev. 2019.

EIZAGUIRRE-GARCIA, D. et al. A study of leukaemia in Glasgow in connection with chromium-contaminated land. **Journal of Public Health**, v. 21, n. 4, p. 435–438, dez. 1999.

EIZAGUIRRE-GARCIA, D.; RODRIGUEZ-ANDRES, C.; WATT, G. Congenital anomalies in Glasgow between 1982 and 1989 and chromium waste. **Journal of Public Health**, v. 22, n. 1, p. 54–58, mar. 2000.

ELVERS, B.; BELLUSSI, G. (EDS.). Chromium compounds. In: **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7th, completely rev. ed. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

EPA, E. P. A. **BREF for the Surface Treatment of Metals and Plastics (08.06)**. Disponível em: <<http://www.epa.ie/pubs/advice/brefs/bref-surfacetreatmentofmetalsandplastics.html>>. Acesso em: 16 jan. 2015.

FEDRIZZI, L. et al. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3715–3724, ago. 2001.

FENG, L. et al. Fabrication of superhydrophobic aluminium alloy surface with excellent corrosion resistance by a facile and environment-friendly method. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 367–374, out. 2013.

FOCKAERT, L. I. et al. Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 817–828, nov. 2017.

FRISTEDT, B. et al. Survival in a Case of Acute Oral Chromic Acid Poisoning with Acute Renal Failure Treated by Haemodialysis. **Acta Medica Scandinavica**, v. 177, n. 2, p. 153–159, jan. 1965.

FRYZEK, J. P. et al. Cancer mortality in relation to environmental chromium exposure. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 43, n. 7, p. 635–640, jul. 2001.

G01 COMMITTEE. **ASTM B117 - Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**. [s.l.] ASTM International, 2009. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?B117-09>>. Acesso em: 19 mar. 2019.

G03 COMMITTEE. **ASTM G154 - Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials**. [s.l.] ASTM International, 2016. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?G154-16>>. Acesso em: 4 dez. 2018.

GALSTER, H. pH Measurement and Control. In: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.

GAN, Y.; CHEN, D.; KANG, Z. A highly anticorrosive chromium-free conversion coating prepared on electroless Ni–P coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 287, p. 25–32, fev. 2016.

GAO, J. et al. Fabrication of superhydrophobic surface of stearic acid grafted zinc by using an aqueous plasma etching technique. **Open Chemistry**, v. 10, n. 6, jan. 2012.

GAO, Z. et al. Current status, opportunities and challenges in chemical conversion coatings for zinc. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 546, p. 221–236, jun. 2018.

GENTIL, V. Revestimentos Metálicos. In: **Corrosão**. 6. ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GOLRU, S. S.; ATTAR, M. M.; RAMEZANZADEH, B. Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 233–244, abr. 2015.

GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybody**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010a.

GROYSMAN, A. Corrosion in Natural and Industrial Environments. In: GROYSMAN, A. (Ed.). **Corrosion for Everybody**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010b. p. 109–150.

GUPTA, R. K. et al. Enhanced corrosion resistance of phytic acid coated magnesium by stearic acid treatment. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 5, p. 1237–1244, maio 2013.

GURAV, A. B. et al. Superhydrophobic surface decorated with vertical ZnO nanorods modified by stearic acid. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7151–7160, jun. 2014.

HANTSON, P. et al. Hexavalent Chromium Ingestion: Biological Markers of Nephrotoxicity and Genotoxicity. **Clinical Toxicology**, v. 43, n. 2, p. 111–112, jan. 2005.

HASAN, A. **A Case report: Ammonium dichromate poisoning**. [s.l.: s.n.]. v. 18

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. Chromium and compounds. In: **CRC handbook of chemistry and physics**. [s.l.] CRC Press, 2008.

HUANG, Y. et al. Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 689–694, out. 2013.

HUANG, Y.; SARKAR, D. K.; CHEN, X.-G. A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces. **Materials Letters**, v. 64, n. 24, p. 2722–2724, dez. 2010.

HUANG, Y.; SARKAR, D. K.; CHEN, X.-G. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy Via Electrodeposition of Copper Followed by Electrochemical Modification. **Nano-Micro Letters**, v. 3, n. 3, p. 160–165, set. 2011.

HUANG, Y.; SARKAR, D. K.; GRANT CHEN, X. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 1012–1024, nov. 2015.

IAI. **World Aluminium — Primary Aluminium Production**. Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org/statistics/#data>>. Acesso em: 30 nov. 2018.

IARC WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS; INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **A review of human carcinogens**. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/index.php>>. Acesso em: 25 nov. 2018.

IEVTUSHENKO, A. et al. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Nitrogen and Aluminum-Nitrogen Doped ZnO Films. **Acta Physica Polonica A**, v. 124, n. 5, p. 858–861, nov. 2013.

IPCS INCEHM. **Inorganic chromium(VI) compounds (No. 78, 2013)**. Disponível em: <http://www.who.int/entity/ipcs/publications/cicad/cicad_78.pdf?ua=1>. Acesso em: 1 set. 2017.

ISERSON, K. V. et al. Failure of dialysis therapy in potassium dichromate poisoning. **The Journal of Emergency Medicine**, v. 1, n. 2, p. 143–149, 1983.

JIN, G. et al. Chrome-free neodymium-based protective coatings for magnesium alloys. **Materials Letters**, v. 65, n. 8, p. 1145–1147, abr. 2011.

KAUFMAN, D. B.; DINICOLA, W.; MCINTOSH, R. Acute Potassium Dichromate Poisoning: Treated by Peritoneal Dialysis. **American Journal of Diseases of Children**, v. 119, n. 4, p. 374–376, abr. 1970.

KERGER, B. D. et al. Cancer Mortality in Chinese Populations Surrounding an Alloy Plant with Chromium Smelting Operations. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 72, n. 5, p. 329–344, jan. 2009.

KODAMA, T. Corrosion of Wrought Carbon Steels. In: **Corrosion: Materials**. [s.l.] ASM Handbook, 2005. v. 13B p. 5–10.

KULINICH, S. A.; AKHTAR, A. S. On conversion coating treatments to replace chromating for Al alloys: Recent developments and possible future directions. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 53, n. 2, p. 176–203, abr. 2012.

LAKSHMI, R. V.; BASU, B. J. Fabrication of superhydrophobic sol–gel composite films using hydrophobically modified colloidal zinc hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, n. 2, p. 454–460, nov. 2009.

LI, J. et al. A simple solution-immersion process for the fabrication of superhydrophobic cupric stearate surface with easy repairable property. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 5, p. 1772–1775, dez. 2011.

LI, J. et al. From Cassie state to Gecko state: A facile hydrothermal process for the fabrication of superhydrophobic surfaces with controlled sliding angles on zinc substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 973–978, nov. 2014a.

LI, W.; KANG, Z. Fabrication of corrosion resistant superhydrophobic surface with self-cleaning property on magnesium alloy and its mechanical stability. **Surface and Coatings Technology**, v. 253, p. 205–213, ago. 2014b.

LI, Y. et al. Decanoate conversion layer with improved corrosion protection for magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 70, p. 229–234, maio 2013.

LI, Y. et al. Influence of adipic acid on anodic film formation and corrosion resistance of 2024 aluminum alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 26, n. 2, p. 492–500, fev. 2016.

LIU, C. et al. Facile fabrication of superhydrophobic cerium coating with micro-nano flower-like structure and excellent corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 580–586, nov. 2014.

LIU, S. et al. Effects of pH and Cl⁻ concentration on corrosion behavior of the galvanized steel in simulated rust layer solution. **Corrosion Science**, v. 65, p. 520–527, dez. 2012.

- LIU, W. et al. Influence of alloyed magnesium on the microstructure and long-term corrosion behavior of hot-dip Al–Zn–Si coating in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 104, n. Supplement C, p. 217–226, mar. 2016a.
- LIU, X. et al. Protection of iron corrosion by stearic acid and stearic imidazoline self-assembled monolayers. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 2, p. 814–820, nov. 2006.
- LIU, Y. et al. Protection of AA5083 by a Zirconium-Based Conversion Coating. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 9, p. C576–C586, jan. 2016b.
- LOS ANGELES TIMES. PG and E Settles Last Chromium 6 Case. **Los Angeles Times**, abr. 2008.
- LOSTAK, T. et al. Formation and characterization of Fe³⁺/Cu²⁺-modified zirconium oxide conversion layers on zinc alloy coated steel sheets. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 14–23, dez. 2013.
- LOSTAK, T. et al. Zr-based conversion layer on Zn–Al–Mg alloy coated steel sheets: insights into the formation mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 137, p. 65–74, ago. 2014.
- LOUBIÈRES, Y. et al. Acute, Fatal, Oral Chromic Acid Poisoning. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**, v. 37, n. 3, p. 333–336, jan. 1999.
- LUCENA, M. DE P. P. DE. **Estudo e otimização dos parâmetros do processo de conversão de revestimentos à base de Zr e Ti sobre aço galvanizado**. Dissertação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- MAGALHÃES, A. A. O.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 572, n. 2, p. 433–440, nov. 2004.
- MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion science**. New York: Springer, 2010.
- MERK, O.; REISER, K.; SPEIT, G. Analysis of chromate-induced DNA-protein crosslinks with the comet assay. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 471, n. 1–2, p. 71–80, nov. 2000.
- MILOŠEV, I.; FRANKEL, G. S. Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 3, p. C127–C144, 2018.
- MITCHELL, A. D.; RUDD, C. J.; CASPARY, W. J. Evaluation of the L5178Y mouse lymphoma cell mutagenesis assay: Intralaboratory results for sixty-three coded chemicals tested at sri international. **Environmental Mutagenesis**, v. 12, n. S13, p. 37–101, jan. 1988.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic Chemistry, 6th Edition**. 6th edition ed. Englewood, Cliffs, N.J: Prentice Hall, 1992.
- MOUSAVIFARD, S. M. et al. Application of artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system to investigate corrosion rate of zirconium-based nano-ceramic layer on galvanized steel in 3.5% NaCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 315–324, ago. 2015.

MU, S. et al. Composition analysis and corrosion performance of a Mo–Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 364–370, set. 2014.

NG, W. F.; WONG, M. H.; CHENG, F. T. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 11, p. 1823–1830, fev. 2010.

NIU, L. et al. Surface characterization and corrosion resistance of fluoferrite conversion coating on carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 300, p. 110–117, ago. 2016.

NORDLIEN, J. H. et al. Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v. 153, n. 1, p. 72–78, abr. 2002.

O AUTOR. **Scopus - Analyze search results (Cr+6)**. Disponível em: <www.scopus.com (com a pesquisa: TITLE-ABS-KEY ("Hexavalent chromium" OR "Cr+6" or "Cr(VI)" or "chromium (VI)" or "Cr VI") AND TITLE-ABS-KEY ("Environmental" OR "replace"))>. Acesso em: 22 ago. 2017a.

O AUTOR. **Scopus - Analyze search results (conversion coating)**. Disponível em: <www.scopus.com (com a pesquisa: TITLE-ABS-KEY ("conversion" and "coating" and "corrosion"))>. Acesso em: 22 ago. 2017b.

O AUTOR. **Scopus - Analyze search results (acid)**. Disponível em: <www.scopus.com (com a pesquisa: TITLE-ABS-KEY(stearic or Palmitic or Myristic or Lauric or Capric or Caproic or Caprylic or Octadecanoic or Hexadecanoic or Tetradecanoic or Dodecanoic or Decanoic or Hexanoic or octanoic) and TITLE-ABS-KEY(corrosion and acid))>. Acesso em: 22 ago. 2017c.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. **Safety and Health Topics | Hexavalent Chromium**. Disponível em: <<https://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>>. Acesso em: 1 set. 2017.

OEHHA. **Final Technical Support Document on Public Health Goal for Hexavalent Chromium in Drinking Water**. Text. Disponível em: <<https://oehha.ca.gov/water/public-health-goal-fact-sheet/final-technical-support-document-public-health-goal-hexavalent>>. Acesso em: 26 dez. 2018.

PALOMINO, L. E. M. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3**. Tese de Doutorado—São Paulo (SP): Universidade de São Paulo, 2007.

PARTINGTON, C. N. Acute poisoning with potassium bichromate. **British Medical Journal**, v. 2, n. 4688, p. 1097–1098, nov. 1950.

PERTAYS, K. M.; THOMPSON, G. E.; ALEXANDER, M. R. Self-assembly of stearic acid on aluminium: the importance of oxide surface chemistry. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 10, p. 1361–1366, 2004.

PIRATES OF PUBLISHED RESEARCH. **Elsevier Acts Against Research Article Pirate Sites And Claims Irreparable Harm**. Disponível em: <<https://www.iflscience.com/editors-blog/elsevier-acts-against-research-article-pirate-sites-and-claims-irreparable-harm/>>. Acesso em: 9 fev. 2019.

POKORNY, P.; TEJ, P.; SZELAG, P. Chromate conversion coatings and their current application. **Metalurgija**, v. 55, n. 2, p. 253–256, abr. 2016.

POMMIERS-BELIN, S. et al. Determination of the chemical mechanism of chromate conversion coating on magnesium alloys EV31A. **Applied Surface Science**, v. 298, p. 199–207, abr. 2014.

PORTER, F. **Corrosion resistance of zinc and zinc alloys**. New York: M. Dekker, 1994.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. [s.l.] National Association of Corrosion Engineers, 1974.

PUOMI, P. et al. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 115, n. 1, p. 79–86, jun. 1999a.

PUOMI, P. et al. Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and Galfan coated steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 115, n. 1, p. 70–78, jun. 1999b.

QI, J. et al. An Optimized Trivalent Chromium Conversion Coating Process for AA2024-T351 Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 7, p. C390–C395, 2017.

RAMEZANZADEH, B.; ATTAR, M. M.; FARZAM, M. Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 3, p. 874–884, out. 2010.

ROMERO PAREJA, R. et al. Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22–23, p. 6606–6610, jun. 2006.

RSC. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. Edição: 15th Fifteenth Edition, New ed. ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013.

RUDD, A. L.; BRESLIN, C. B.; MANSFELD, F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. **Corrosion Science**, v. 42, n. 2, p. 275–288, fev. 2000.

SAKO, R.; SAKAI, J. Effect of curing temperature on coating structure and corrosion resistance of ammonium zirconium carbonate on galvanized steel surface. **Surface and Coatings Technology**, v. 219, p. 42–49, mar. 2013.

SANTA COLOMA, P. et al. Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 24–35, ago. 2015.

SARYAN, L. A.; REEDY, M. Chromium determinations in a case of chromic acid ingestion. **Journal of Analytical Toxicology**, v. 12, n. 3, p. 162–164, jun. 1988.

SCRIVEN, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. **MRS Proceedings**, v. 121, jan. 1988.

SEOANE, A. I.; DULOUT, F. N. Contribution to the validation of the anaphase-telophase test: aneugenic and clastogenic effects of cadmium sulfate, potassium dichromate and nickel chloride in Chinese hamster ovary cells. **Genetics and Molecular Biology**, v. 22, n. 4, p. 551–555, dez. 1999.

SHARMA, B. K.; SINGHAL, P. C.; CHUGH, K. S. Intravascular haemolysis and acute renal failure following potassium dichromate poisoning. **Postgraduate Medical Journal**, v. 54, n. 632, p. 414–415, jun. 1978.

SINRAM, D.; KREBS, B. Tetranuclear $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]$ units in the crystal structure of $ZrO_2 \cdot 8 H_2O$. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 220, n. 2/3, jan. 2005.

SONG, J. et al. Advanced microcapsules for self-healing conversion coating on magnesium alloy in $Ce(NO_3)_3$ solution with microcapsules containing $La(NO_3)_3$. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, Part A, p. 500–505, dez. 2016.

STROMBERG, C. et al. Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 804–815, nov. 2006.

SUN, J.; WANG, G. Preparation and corrosion resistance of cerium conversion coatings on AZ91D magnesium alloy by a cathodic electrochemical treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 42–48, set. 2014.

TAHERI, P. et al. Effects of Zinc Surface Acid-Based Properties on Formation Mechanisms and Interfacial Bonding Properties of Zirconium-Based Conversion Layers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 15, p. 8426–8436, abr. 2012.

TAHERI, P. et al. An in situ study of zirconium-based conversion treatment on zinc surfaces. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 837–843, nov. 2015.

TSAI, Y.-T. et al. The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 24, p. 7541–7544, out. 2010.

U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR. **USGS Minerals Information: Mineral Commodity Summaries**. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>>. Acesso em: 4 dez. 2018.

US EPA NATIONAL CENTER FOR ENVIRONMENTAL ASSESSMENT; OFFICE OF THE DEPUTY DIRECTOR. **IRIS Toxicological Review of Hexavalent Chromium Part 1: Experimental Animal Studies (Preliminary Assessment Materials)**. Reports & Assessments. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/recordisplay.cfm?deid=298810>. Acesso em: 31 ago. 2017.

US EPA, O. **Chromium(VI) CASRN 18540-29-9 | IRIS | US EPA, ORD**. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=144>. Acesso em: 31 ago. 2017.

US EPA, O. **Chromium in Drinking Water**. Overviews and Factsheets. Disponível em: <<https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water>>. Acesso em: 31 ago. 2017.

VERDIER, S. et al. Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. **Surface and Interface Analysis**, v. 37, n. 5, p. 509–516, maio 2005.

WAN, Y. et al. Reducing Friction and Wear of a Zinc Substrate by Combining a Stearic Acid Overcoat with a Nanostructured Zinc Oxide Underlying Film: Perspectives to Super-Hydrophobicity. **Tribology Letters**, v. 44, n. 3, p. 327–333, dez. 2011.

WANG, Y.; LI, B.; XU, C. Fabrication of superhydrophobic surface of hierarchical ZnO thin films by using stearic acid. **Superlattices and Microstructures**, v. 51, n. 1, p. 128–134, jan. 2012.

WHO. **Chromium in drinking-water**. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/chromium/en/>. Acesso em: 1 set. 2017.

WINIARSKI, J.; MASALSKI, J.; SZCZYGIEL, B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 252–261, dez. 2013.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Worldsteel**. Disponível em: <<http://www.worldsteel.org/publications/bookshop.html>>. Acesso em: 30 nov. 2018a.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Infographics**. Disponível em: <<http://www.worldsteel.org/publications/infographics.html>>. Acesso em: 12 jul. 2017b.

YAO, L. et al. Facile synthesis of superhydrophobic surface of ZnO nanoflakes: chemical coating and UV-induced wettability conversion. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, p. 1, abr. 2012.

YI, A. et al. Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 16, p. 5960–5964, jun. 2012.

YI, A. et al. Preparation and characterization of colored Ti/Zr conversion coating on AZ91D magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 276, p. 239–247, ago. 2015.

ZANG, D. et al. Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance. **Corrosion Science**, v. 83, p. 86–93, jun. 2014.

ZARO, G. **Revestimento nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado**. Monografia—Porto Alegre, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

ZARO, G. **Influência dos parâmetro de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado**. Dissertação—Porto Alegre, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

ZHANG, F. et al. Fabrication of the Superhydrophobic Surface on Magnesium Alloy and Its Corrosion Resistance. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, n. 11, p. 1139–1143, nov. 2015a.

ZHANG, J. D.; LI, X. L. Chromium pollution of soil and water in Jinzhou. **Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi [Chinese Journal of Preventive Medicine]**, v. 21, n. 5, p. 262–264, set. 1987.

ZHANG, J.; LI, S. Cancer Mortality in a Chinese Population Exposed to Hexavalent Chromium in Water: **Journal of Occupational & Environmental Medicine**, v. 39, n. 4, p. 315–319, abr. 1997.

ZHANG, L.; MOHAMMED, E. A. A.; ADRIAENS, A. Synthesis and electrochemical behavior of a magnesium fluoride-polydopamine-stearic acid composite coating on AZ31 magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 56–64, dez. 2016.

ZHANG, M. et al. A high anticorrosive chromium-free conversion coating prepared with an alkaline conversion bath on electroless Ni–P coating. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 108–115, set. 2015b.

ZHANG, Q. et al. Friction reducing behavior of stearic acid film on a textured aluminum substrate. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 545–549, set. 2013.

ZHANG, X. et al. Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS and SKPFM. **Surface and Coatings Technology**, v. 197, n. 2–3, p. 168–176, jul. 2005.

ZHANG, X. et al. Fabrication of hydroxyapatite/stearic acid composite coating and corrosion behavior of coated magnesium alloy. **Materials Letters**, v. 88, p. 76–78, dez. 2012.

ZHANG, X. G. **Corrosion and electrochemistry of zinc**. Place of publication not identified: Springer-Verlag New York, 2013a.

ZHANG, X. G. Properties, Products, and Processes. In: **Corrosion and electrochemistry of zinc**. Place of publication not identified: Springer-Verlag New York, 2013b.

ZHU, W. et al. The adhesion performance of epoxy coating on AA6063 treated in Ti/Zr/V based solution. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 333–340, out. 2016.

ZHU, W. et al. Comparative study on Ti/Zr/V and chromate conversion treated aluminum alloys: Anti-corrosion performance and epoxy coating adhesion properties. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 157–168, maio 2017.

ZOU, Z. et al. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 2, p. 503–507, jan. 2011.

ZUO, X. et al. Investigation of composition and structure for a novel Ti–Zr chemical conversion coating on 6063 aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 87, p. 61–68, out. 2015.