



Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônio e tanino
sobre aço zincado por eletrodeposição**

Josiane Soares Costa

Orientadora: Prof.^a Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, Março 2014.



Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR

Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônio e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição

Josiane Soares Costa

Engenheira de Materiais

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, Março 2014.

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação

Orientadora: Prof.^a Dra. Jane Zoppas Ferreira

BANCA EXAMINADORA:

1- Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi

2- Dra. Alessandra F. Baldissera

3- Prof.^a Dra. Lisete Cristiane Scienza

Porto Alegre, Março 2014.

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Jane Zoppas Ferreira, minha orientadora neste trabalho, pelo apoio e tempo dedicado às minhas inúmeras dúvidas.

Aos colegas e amigos do LACOR pela ajuda com os materiais e equipamentos, principalmente à Técnica Ivone, que colaborou muito para que esse trabalho desse certo e à Técnica Regina, pelo auxílio nos ensaios.

Aos meus pais, Gelson e Elisabete, pelo carinho e apoio incondicional que recebi e recebo em todas minhas decisões, e também por me incentivarem sempre a realizar o meu melhor. À minha irmã Renata, pelo apoio dedicado no decorrer deste trabalho. A toda minha família, que torceram e torcem muito por mim. Agradeço a eles por tudo isso.

À UFRGS por proporcionar um curso de pós-graduação de ótima qualidade.

Ao CnPq pela bolsa concedida.

A toda “Família Lacoriana”, pelo apoio, amizade e inúmeros momentos de descontração.

Aos meus amigos do coração, por terem de certa forma me ajudado na conclusão desse trabalho, obrigada pelas conversas, pelos momentos de alegria e descontração e principalmente por permanecerem em minha vida de forma espontânea. O poeta Mário Quintana estava certo quando disse que a “Amizade é um amor que nunca morre”.

Enfim, tantos outros que colaboraram e torceram pelo sucesso do meu trabalho.

MUITO OBRIGADA!

“Livros não mudam o mundo,
quem muda o mundo são as pessoas.
Os livros só mudam as pessoas.”

Mário Quintana

RESUMO

O pré-tratamento de superfícies metálicas é utilizado para aumentar o desempenho contra a corrosão. Muitas peças, de diversos tamanhos, são cromatizadas, resultando em uma grande quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados desde o desengraxe inicial até a lavagem final. O cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno. Isso vai contra a grande preocupação mundial da atualidade: sustentabilidade e redução do impacto ambiental. Novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais. Portanto, este trabalho apresenta o desempenho de revestimentos nanocerâmicos à base de zircônio sobre substratos de zinco obtidos por eletrodeposição em meio ácido e meio alcalino. Um revestimento de nanocerâmico e posterior aplicação de revestimento tanino como potencial corante amarelo, foi avaliado, em relação aos revestimentos de cromato (CrIII e CrVI). O revestimento “nano Zr” é obtido através de solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio, formando camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio na superfície. A utilização do revestimento à base de Zr melhora a resistência à corrosão do aço zincado. A adição de um tanino possibilita a visualização do revestimento “nano Zr” sobre as peças zincadas, visto que sua camada é, originalmente, transparente. Os ensaios de EIE e polarização demonstraram um desempenho equivalente do revestimento “nano Zr” com posterior aplicação de revestimento tanino ao revestimento de CrIII para as peças zincadas alcalina e ácida. Foi conseguida a cor amarela esperada para estas amostras, com a aplicação dos revestimentos em duas etapas. Os resultados demonstraram que o uso deste tipo de revestimento é promissor na substituição do processo de cromatização.

ABSTRACT

Pre-treatment of metal surfaces is used to increase the performance against corrosion. Many pieces of different sizes are chromated, resulting in a large amount of wastewater and solid waste generated from the initial to the final stages of the process. Hexavalent chromium is toxic and carcinogenic. This goes against the great global concern today: sustainability and reducing environmental impact. New sustainable processes have been studied to reduce environmental impacts. Therefore, this paper presents the performance of zirconium nanoceramic based coatings on zinc substrates obtained by electrodeposition in acidic and alkaline baths. A nanoceramic coating and subsequent application of a potential tannin yellow dye was evaluated in relation to the chromate coatings (CrIII and CrVI). The coating "nano Zr" is obtained through conversion based solution hexafluorozirconic acid forming nanostructured layers of zirconium oxide on the surface. The use of Zr based coating improves the corrosion resistance of galvanized steel. The addition of a tannin allows visualization of the coating "nano Zr" on galvanized parts, because its layer is originally transparent. The EIS and polarization tests showed an equivalent coating performance "nano Zr" with further application of the coating tannin CrIII for alkaline and acidic parts galvanized coating. In addition, it was achieved the expected yellow for these samples, with the application of the coatings in two steps. The results showed that the use of this type of coating is promising in the replacement of chromating process.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	34
2	OBJETIVOS.....	36
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
3.1	Corrosão.....	37
3.1.1	Aço zincado por eletrodeposição	37
3.1.2	Obtenção do aço zincado por eletrodeposição	40
3.1.3	Aspectos de qualidade do revestimento de zinco	41
3.1.4	Corrosão do aço zincado por eletrodeposição	43
3.2	Cromatização.....	45
3.3	Nanotecnologia	50
3.3.1	Nanotecnologia em tratamentos superficiais	51
3.3.2	Revestimento nanocerâmico	51
3.4	Taninos.....	60
3.4.1	Taninos hidrolisáveis	61
3.4.2	Taninos condensados	61
3.4.3	Taninos para proteção contra a corrosão.....	62
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
4.1	Materiais	65
4.2	Método de Confecção das Amostras.....	65

4.2.1	Preparação da superfície	65
4.2.2	Preparação da solução de nanocerâmico e obtenção do revestimento	68
4.2.3	Preparação da solução de nanocerâmico com corante e obtenção do revestimento	69
4.2.4	Preparação da solução de tanino e obtenção do revestimento	69
4.2.5	Obtenção do revestimento nanocerâmico e tanino (em duas etapas)	70
4.2.6	Cromatização	70
4.2.7	Tipo de Amostras	71
4.3	Ensaio de Resistência à Corrosão	72
4.3.1	Ensaio eletroquímico	72
4.3.2	Ensaio de corrosão acelerada - câmara úmida	73
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura	74
4.3.4	Microscopia ótica	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
5.1	Avaliação dos revestimentos sobre o aço zincado em banho alcalino	75
5.1.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	75
5.1.2	Ensaio de polarização	94
5.1.3	Potencial de circuito aberto (OCP)	95
5.1.4	Ensaio de câmara úmida	96
5.1.5	MEV/EDS	98
5.2	Avaliação dos revestimentos sobre o aço zincado em banho ácido	102
5.2.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	102

5.2.2	Ensaio de polarização	122
5.2.3	Potencial de circuito aberto (OCP)	123
5.2.4	Ensaio de câmara úmida.....	124
5.2.5	MEV/EDS.....	126
6	CONCLUSÕES	129
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

Lista de figuras

Figura 1. Esquema da célula experimental de eletrodeposição.	41
Figura 2. Microscopia eletrônica de transmissão para amostras com crescimento dendrítico (a, b, e), crescimento em camada (d) e crescimento nodular (c) [23].	44
Figura 3. Possíveis reações que ocorrem na superfície metálica durante a formação do revestimento de cromato [11].	46
Figura 4. Micrografias MEV de amostras com CrVI, onde o substrato é de zinco eletrodepositado (a), e de zinco galvanizado (b) [27].	47
Figura 5. EIS para um aço galvanizado revestido com cromo hexavalente, imerso em solução de NaCl 0,1M [30].	48
Figura 6. Micrografias MEV de amostras com cromo trivalente, morfologia densa e sem poros mas com presença de fendas, obtidas através de um banho contendo sais de sulfato (a; b); morfologia com uma estrutura porosa e dendrítica, obtida através de um banho contendo sais de nitrato (c; d) e obtida através de um banho contendo sais de cloreto (e; f) [26].	49
Figura 7. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia [34].	50
Figura 8. Mecanismo de formação da camada de nanocerâmico no substrato de zinco.	53
Figura 9. Deposição de zircônio sobre diferentes substratos [46].	54
Figura 10. Diagrama de Nyquist para um aço laminado a frio, tratado com solução de hexaflúorzircônio (tempo de imersão de 90s) em diferentes temperaturas, imersos em solução de trabalho de NaCl 0,6M [49].	55
Figura 11. Diagrama de Nyquist para um aço laminado à frio, tratado com solução de hexaflúorzircônio (tempo de imersão de 90s e T=20°C) em diferentes pHs, imersos em solução de trabalho de NaCl 0,6M [49].	56
Figura 12. Diagrama de Nyquist para um aço laminado à frio, tratado com solução de hexaflúorzircônio (T=25°C e pH 4) em diferentes tempos de imersão, imersos em solução de trabalho de NaCl 0,6M [49].	57

Figura 13. Imagens de MEV para diferentes tempos de imersão. 0s (a), 30s (b), 60s (c), 90s (d), 120s (e) e 180s (f), na solução de conversão, com pH 4 e temperatura de 25°C, (onde crack = fissuras) [48].....	57
Figura 14. Monitoramento do OCP em conversão para diferentes tempos de imersão. 0s (a), 30s (b), 60s (c), 90s (d), 120s (e) e 180s (f), na solução de conversão, com pH 4 e temperatura de 25°C [48].....	58
Figura 15. Diagrama de Nyquist para um aço laminado à frio para diferentes concentrações de ácido na solução de hexafluorzircônio, (pH 4, T= 25°C, t= 90s) em meio de 3,5% NaCl [48].....	59
Figura 16. Esquema dos processos de obtenção do revestimento nanocerâmico, fosfatos de ferro e zinco.....	60
Figura 17. Estrutura típica de um tanino hidrolisável [58].....	61
Figura 18. Estrutura básica de uma unidade flavonoide de um tanino condensado [58].	62
Figura 19. Molécula de um tanino extraído da casca de acácia negra (mimosa) [60].	63
Figura 20. Fluxograma simplificado das etapas de obtenção do aço zincado por eletrodeposição.	66
Figura 21. Diagrama esquemático da Célula de Hull [19].	66
Figura 22. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa® para a solução de trabalho. Destaque para a região onde há zircônio livre, na faixa de pH 2-4.....	68
Figura 23. Potenciostato e célula eletrolítica.	73
Figura 24. Amostras de Branco, CrVI, CrIII, Nano, (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)) no substrato de zinco alcalino, antes dos ensaios eletroquímicos.	75
Figura 25. Diagrama de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	76
Figura 26. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	77

Figura 27. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	77
Figura 28. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	78
Figura 29. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	79
Figura 30. (Zoom da região em destaque da figura anterior) Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	80
Figura 31. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	80
Figura 32. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	81
Figura 33. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	82
Figura 34. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	83
Figura 35. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	83
Figura 36. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	84
Figura 37. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	84

Figura 38. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	85
Figura 39. (Zoom da região em destaque da figura anterior) Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	86
Figura 40. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	87
Figura 41. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	88
Figura 42. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	88
Figura 43. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M. ...	90
Figura 44. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M. ...	91
Figura 45. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M. ...	91
Figura 46. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M. ...	92
Figura 47. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 72h em imersão na solução de NaCl 0,1M. ...	93
Figura 48. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 72h em imersão na solução de NaCl 0,1M. ...	94
Figura 49. Curvas de Polarização para aço zincado alcalino com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI, CrIII e branco em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora.	95

Figura 50. Curvas de OCP para o aço zincado alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVII, CrIII e branco em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora de imersão.	96
Figura 51. Amostras de Zn alcalino com diferentes revestimentos, após 336 horas de exposição em câmara úmida.....	98
Figura 52. Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b,c) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (c) da amostra do aço zincado alcalino.	99
Figura 53. Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado alcalino com revestimento nano(2).	100
Figura 54. Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado alcalino com revestimento nano(5).	100
Figura 55. Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado alcalino com revestimento nano(5)+tan(8).	101
Figura 56. Amostras de Branco*, CrVI*, CrIII*, Nano*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* , (nano(5)+tan(8))* no substrato de zinco ácido, antes dos ensaios eletroquímicos.	102
Figura 57. Diagrama de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	103
Figura 58. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	104
Figura 59. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	105

Figura 60. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	106
Figura 61. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com (nano+cor)*, nano(2)*, nano(5)* e branco*, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	107
Figura 62. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com (nano+cor)*, nano(2)*, nano(5)* e branco*, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	108
Figura 63. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com (nano+cor)*, nano(2)*, nano(5)* e branco*, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.....	109
Figura 64. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com (nano+cor)*, nano(2)*, nano(5)* e branco*, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	109
Figura 65. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	110
Figura 66. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	111
Figura 67. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	112
Figura 68. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	112
Figura 69. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(2)*, nano(5)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	113
Figura 70. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(2)*, nano(5)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	114
Figura 71. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(2)*, nano(5)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.....	115

Figura 72. (Zoom da região em destaque da figura anterior) Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(2)*, nano(5)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.....	116
Figura 73. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(2)*, nano(5)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.....	117
Figura 74. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII* , após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	118
Figura 75. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII* , após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	119
Figura 76. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII* , após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	119
Figura 77. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII* , após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	120
Figura 78. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII* , após 72h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	121
Figura 79. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII* , após 72h em imersão na solução de NaCl 0,1M.	122
Figura 80. Curvas de Polarização para aço zincado ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI*, CrIII* e branco* em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora.....	123
Figura 81. Curvas de OCP para o aço zincado ácido revestida com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI*, CrIII* e branco* em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora de imersão.....	124
Figura 82. Amostras de Zn ácido com diferentes revestimentos, após 336 horas de exposição em câmara úmida.....	126
Figura 83. Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b, c) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (c) da amostra do aço zincado ácido.	127

Figura 84. Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado ácido com revestimento nano(5)*. 127

Figura 85. Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado ácido com revestimento nano(5)+tan(8)*. 128

Lista de tabelas

Tabela 1. Formulação do Banho alcalino [21].....	39
Tabela 2. Formulação do Banho ácido [21].	40
Tabela 3. Taxas de corrosão do aço galvanizado/zincado em diferentes ambientes. [13]	44
Tabela 4. Condições do processo de zincagem alcalina, ($i = 2,5 \text{ Adm}^{-2}$).	67
Tabela 5. Condições do processo de zincagem ácida, ($i = 2,5 \text{ Adm}^{-2}$).	67
Tabela 6. Condições do processo de cromatização hexavalente.	71
Tabela 7. Condições do processo de cromatização trivalente.	71
Tabela 8. Amostras levando em consideração a rota do substrato de Zincagem Alcalina e/ou Zincagem Ácida	72
Tabela 9. Amostras de zinco alcalino com diferentes revestimentos, expostas em câmara úmida, no tempo total de 336h.....	97
Tabela 10. Amostras de zinco ácido com diferentes revestimentos, expostas em câmara úmida, no tempo total de 336h.....	125

1 INTRODUÇÃO

A grande maioria das peças metálicas antes de receberem revestimentos orgânicos, recebe uma camada de conversão química, principalmente de produtos onde se busca uma elevada resistência à corrosão e produtos de elevada qualidade. Os processos mais usados para este tipo de pré-tratamento é a fosfatização e/ou a cromatização (1; 2; 3).

O estudo na área de tratamentos de superfície tem sido cada vez maior, pois a exigência de tecnologias mais limpas, e conseqüentemente uma menor quantidade de resíduos gerados (4; 5), faz com que o uso dos processos de fosfatização e cromatização sejam colocados em risco. Isso porque, no mercado atual, muitas peças e dos mais diferentes tamanhos são fosfatizadas e/ou cromatizadas, resultando em uma grande quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados desde o desengraxe inicial até a lavagem final (6; 7). O cromo hexavalente é considerado tóxico e cancerígeno e os íons fosfato podem ser responsáveis pela eutrofização das águas superficiais. Tudo isso vai contra a grande preocupação do mundo atualmente: sustentabilidade e redução do impacto ambiental (1; 8; 9).

Diversas tecnologias estão sendo estudadas visando a substituição do processo de fosfatização ou cromatização, algumas inclusive já estão sendo usadas em escala industrial. Dentre esses novos processos, uma das tecnologias desenvolvidas é o tratamento de superfície utilizando a nanotecnologia (10), que possui menor consumo de energia por trabalhar à temperatura ambiente, processo apropriado para diversos metais, gerando economia na utilização de água, tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, excelente promoção de aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico, geração de até 40 vezes menos resíduos sólidos e processos compatíveis com os equipamentos utilizados atualmente.

Revestimentos ditos nanocerâmicos utilizam uma composição à base de zircônio e/ou titânio para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos, isento de metais tóxicos e componentes orgânicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas.

Sobre substratos zincados, a camada de conversão de nanocerâmico formada é incolor. Já a cromatização hexavalente tradicional fornece uma coloração que vai do amarelo ao preto a este substrato de zinco, podendo ser facilmente visualizada a olho nu.

Neste trabalho é mostrado o desempenho de revestimentos nanocerâmicos à base de zircônio sobre substratos de zinco obtidos por eletrodeposição em meio ácido e meio alcalino. Um revestimento de nanocerâmico e posterior aplicação de revestimento tanino como potencial corante amarelo foi avaliado. Os resultados foram comparados com revestimentos obtidos por cromatização hexa e trivalentes comerciais. A avaliação dos revestimentos foi realizada por impedância eletroquímica, polarização potencioestática, potencial de circuito aberto (OCP), câmara úmida, microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de revestimento nanocerâmico à base de zircônio com coloração amarela em chapas de aço zincado por eletrodeposição em banhos de zinco alcalino e zinco ácido.

Verificação do efeito de coloração e de proteção ocasionado pelo uso de um corante amarelo e/ou de um tanino vegetal.

Avaliação comparativa da proteção à corrosão dos tratamentos propostos em relação a tratamentos convencionais de cromatização trivalente e hexavalente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração prejudica o desempenho do material deixando-o muitas vezes impróprio para o uso. Problemas de corrosão acontecem nas mais diversas atividades, e pelo fato de muitas delas os investimentos serem de grande valor, a exigência é de que o material seja resistente à corrosão e tenha uma grande durabilidade (11; 12).

Processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas, onde acontece uma transferência de elétrons de um componente químico para outro. Além disso, o meio corrosivo é de extrema importância no estudo de problemas de corrosão. Cada material possui suas propriedades específicas para cada meio, podendo ser resistente em ambiente severo, mas susceptíveis à corrosão em ambientes naturais (12; 13). A corrosão geralmente então é um processo espontâneo, e caso não existisse o emprego de revestimentos protetores, teríamos total destruição dos materiais metálicos. No caso do aço carbono, é muito utilizado então o revestimento de zinco, por proteger este aço catodicamente.

3.1.1 Aço zincado por eletrodeposição

O revestimento de zinco é muito utilizado para proteção contra a corrosão de materiais ferrosos, agindo simultaneamente como barreira física e também como proteção catódica (5; 14; 15). Em particular, a eletrodeposição de zinco é uma das técnicas mais comumente praticadas para a fabricação de revestimentos de zinco (11; 16; 17), além da galvanização por imersão a quente. A eletrodeposição de zinco produz revestimentos com melhor aspecto decorativo, constituído por zinco puro, bastante aderente e dúctil, sem a presença da camada intermetálica, presente no aço galvanizado (imersão em banho de zinco fundido) (18), e permite um maior controle de espessura.

A uniformidade da camada tem uma grande influência no aparecimento dos primeiros sinais de corrosão do substrato, que ocorre nos locais de menor espessura de camada.

A eletrodeposição é utilizada em parafusos, rebites, chapas e fios produzidos em processo contínuo, especialmente para peças de uso interno e em ambientes externos pouco poluídos. Os vários processos de eletrodeposição de zinco e suas aplicações que se desenvolveram há mais de meio século são caracterizados pelas composições das soluções empregadas, também chamadas de “banhos” (19). De uma maneira geral, há dois tipos de banhos de zinco: os que utilizam eletrólitos ácidos e aqueles que usam eletrólitos alcalinos. A escolha do tipo usado baseia-se em uma série de fatores, como por exemplo, a alta taxa de deposição e o baixo custo dos banhos ácidos que são contrabalanceados pelo poder de penetração superior dos banhos alcalinos (20). Por isso, os banhos ácidos são utilizados amplamente para revestimentos de fios e tiras enquanto que os banhos alcalinos podem ser usados em objetos de forma irregular (17).

3.1.1.1 Soluções Alcalinas

A solução alcalina para eletrodeposição de zinco amplamente utilizada é a solução de zinco-cianeto. Porém, imposições de medidas não poluidoras tem sido a principal razão para o crescente interesse em encontrar alternativas para os banhos de zinco à base de cianeto. Têm sido propostas formulações baseadas em polifosfato, sulfato, sais complexos de cloreto de amônio e zincato de sódio. Entretanto, muitas destas formulações têm inconvenientes no processo de deposição. As soluções alcalinas baseadas em zincato de sódio têm a vantagem de empregar equipamentos e condições de operação similares aos banhos de cianeto convencionais (16).

As soluções alcalinas sem cianeto contendo apenas zincato, sem aditivos, eletrodepositam zinco pulverulento, sem adesão e de coloração negro escuro, na faixa de densidade de corrente comumente utilizadas na indústria. Embora pesquisadores tenham informado que soluções de zincato possuem boa eficiência de corrente e boa uniformidade de espessura, a qualidade dos depósitos é considerada inadequada para fins decorativos (16; 17). A Tabela 1 mostra uma formulação básica que, segundo o fabricante, oferece camadas dúcteis, sem bolhas e com alta receptividade a cromatos, ótima penetração mesmo em peças com geometria complexa e adequada para o uso a altas densidades de corrente “sem queima”.

Tabela 1. Formulação do Banho alcalino [21].

	<i>Ideal</i>	<i>Faixa</i>
Zinco Metal	10 – 12 g/L	8 – 17 g/L
Óxido de Zinco (Pureza >99,8%)	12,5 – 15 g/L	10 – 21 g/L
Soda Cáustica (QP)	130 – 140 g/L	110 – 150 g/L
Carbonato de Sódio	50 g/L	< 80 g/L

Como vantagens deste banho sem cianeto podem-se citar: excelente penetração e uniformidade da camada; não apresenta problemas de corrosão branca em áreas de solda; reduz sensivelmente o custo com o tratamento de efluentes; controle químico da solução relativamente fácil; equipamento simples; menor custo de montagem, quando comparado aos processos convencionais cianídricos.

Existem também desvantagens: baixa tolerância para impurezas metálicas; processo mais sensível a variações das condições de operação com possibilidades de formação de bolhas e falta de brilho na baixa densidade de corrente; necessita de óxido de zinco e hidróxido de sódio com maior grau de pureza.

3.1.1.2 Soluções Ácidas

Devido ao seu baixo poder de penetração e a dificuldade de se obter eletrodepósitos brilhantes, até 1964 cerca de 99% dos eletrodepósitos de zinco decorativo eram obtidos de soluções alcalinas contendo cianeto. Pesquisas foram feitas e este problema foi solucionado, podendo, então, ser capaz de produzir depósitos brilhantes e de espessura uniforme com soluções ácidas. Dentre as soluções ácidas a de sulfato é ainda a mais utilizada para produtos siderúrgicos, embora soluções de cloreto tenham sido estudadas e empregadas atualmente. (16) Embora o sulfato de zinco seja razoavelmente bom condutor, as soluções de cloreto apresentam uma alta condutividade e alta permissibilidade de corrente catódica, com velocidade de

deposição elevada. A Tabela 2 mostra uma formulação de zinco ácido, que oferece um excelente poder de cobertura e boa distribuição de camada (21).

Tabela 2. Formulação do Banho ácido [21].

	<i>Média Temperatura</i>	<i>Alta Temperatura</i>
Cloreto de Zinco Sol. 500 g/L	104 – 208 mL/L	125 – 188 mL/L
Cloreto de Potássio	200 – 210 g/L	200 – 210 g/L
Ácido Bórico	20 – 25 g/L	20 – 25 g/L

As vantagens do banho de zinco ácido são: maior velocidade de deposição devido à alta eficiência catódica (92-95 %); excelente brilho; permite deposição direta sobre ferro fundido e aços temperados; é o único processo de zinco que possui poder de nivelamento; baixa liberação de gases no ambiente; tratamento de águas e efluentes simples devido à ausência de elementos tóxicos.

Porém, as desvantagens existem: são soluções agressivas para o equipamento; necessita de pré-tratamento cuidadoso; são sensíveis a pequenas variações de pH; uniformidade da camada não satisfatória em áreas de baixa densidade de corrente; possibilidades de corrosão branca em peças estampadas e soldadas devido a retenção do líquido de alto cloreto nestas áreas; exigência de lavagem mais rigorosa entre o banho de zinco e a passivação para remover cloretos da superfície galvanizada (16).

3.1.2 Obtenção do aço zincado por eletrodeposição

O material a ser protegido é colocado como catodo em uma cuba eletrolítica, em que a energia elétrica proveniente de uma fonte externa realiza uma reação eletroquímica nas interfaces eletrodo-solução (22). O sistema é formado por uma solução eletrolítica, constituída de um ou mais eletrólitos que contém o sal do metal a ser depositado dissolvido em água ou qualquer outro solvente que possui a propriedade de conduzir

eletricidade e onde se encontram dois tipos de eletrodos mergulhados, conforme mostra a Figura 1.

Um dos eletrodos, o cátodo, é a peça a ser revestida, e o outro é o anodo, em geral normalmente do mesmo metal a ser depositado. Quando uma corrente elétrica percorre uma solução eletrolítica, ocorre a migração de íons para os eletrodos e as reações eletroquímicas se verificam.

A espessura da película de zinco e suas propriedades dependem da densidade de corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivos, e natureza do metal-base (catodo).

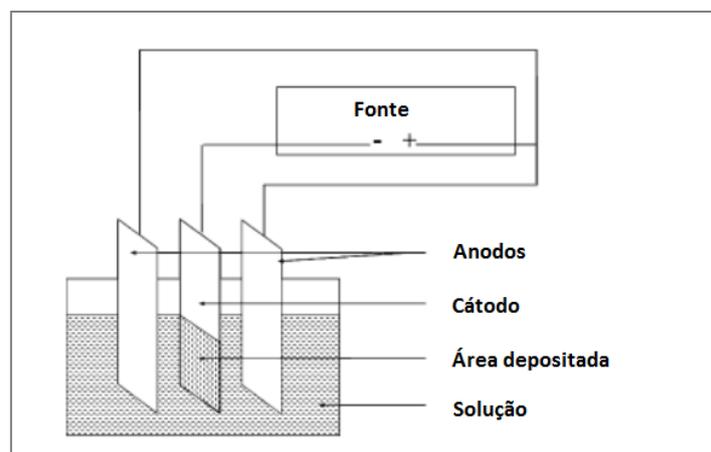


Figura 1. Esquema da célula experimental de eletrodeposição.

3.1.3 Aspectos de qualidade do revestimento de zinco

A eletrodeposição torna-se um processo econômico para espessuras relativamente finas, sendo o limite máximo recomendável para o zinco de aproximadamente 40 μm . Acima desse valor, normalmente, opta-se por outro tipo de processo de aplicação, como a imersão a quente (18).

Já a uniformidade da espessura é regida principalmente pelo tipo de banho de eletrodeposição. Ao se aplicar uma determinada corrente na célula eletrolítica, a região mais próxima entre o anodo e o catodo apresentará uma maior espessura do que uma região fisicamente mais distante. Um determinado processo de

eletrodeposição apresenta um bom poder de penetração (que é a habilidade de um banho de reproduzir uma camada de revestimento com espessura relativamente uniforme numa peça com geometria complexa), se a diferença entre as espessuras dessas regiões for pequena. Normalmente, os banhos ácidos de sais simples apresentam um poder de penetração baixo, enquanto que os banhos alcalinos de sais complexos um alto poder de penetração (23).

O bom acabamento superficial de peças eletrodepositadas é função de duas propriedades dos banhos de eletrodeposição, chamadas nivelamento e abrillhantamento. A granulometria dos depósitos determina o seu brilho, sendo que superfícies rugosas e/ou granulometria grosseira são opacas, enquanto superfícies lisas e/ou com granulometria fina são brilhantes. No processo de eletrodeposição é possível a obtenção de depósitos brilhantes em substratos que possuem rugosidade superficial, desde que se utilize banho com alto poder de nivelamento. O poder de nivelamento é a capacidade de atenuar ou eliminar as microirregularidades superficiais presentes no substrato. Geralmente nos banhos ácidos, que possuem alto poder de nivelamento, existem aditivos especiais denominados niveladores, que são adicionados aos banhos para conferir-lhes ou aumentar este poder.

Em termos microestruturais, além do nivelamento superficial é necessário fazer-se a deposição através de banhos capazes de produzir depósitos de granulação fina. Se isso não for possível e a deposição for feita com granulação grosseira, os revestimentos obtidos podem ser opacos. O refinamento do grão é conseguido pela adição de abrillantador no banho, que atuam no cátodo refinando o grão do depósito que assume aspecto mais brilhante.

Um material terá sua aparência brilhante ou não dependendo da reflexão da luz incidente pelas pequenas partículas da estrutura da superfície do material. Observações tem mostrado que a definição da imagem depende da textura superficial. Em eletrodeposição, o abrillhantamento pode ser definido como a habilidade de produzir depósitos finos, que consistem de cristais menores do que $0,4 \mu\text{m}$. O tamanho de grão não é a única condição para o abrillhantamento, pois nem todos os

depósitos com grãos pequenos são brilhantes. O brilho também depende do grau com o qual os componentes da superfície se encontram no mesmo plano (16; 17).

3.1.4 Corrosão do aço zincado por eletrodeposição

Quando o aço zincado é exposto a atmosferas não poluídas, o óxido formado pelo contato com o CO_2 é de característica protetora. Já em ambientes industriais ocorre um processo severo de corrosão, pois neste caso há a formação de sulfato de zinco solúvel, ou seja, não protetor.

A corrosão de revestimentos metálicos depende da textura, morfologia e composição química dos depósitos. Quando um metal é exposto a um meio ambiente corrosivo, a taxa de corrosão de cada grão varia por causa da diferença de energia de ligação dos átomos entre os planos cristalográficos (24). De acordo com Scully (25) a energia total envolvida na quebra das ligações e posterior dissolução dos átomos é maior para os planos cristalográficos que tem um maior número de átomos vizinhos próximos. Portanto, os planos de baixo índice são conhecidos por serem mais resistentes à dissolução por causa da energia de ligação mais elevada dos átomos de superfície.

De acordo com Naybour (23), existem três tipos principais de eletrodepósitos de zinco a partir de soluções alcalinas, ou seja, dendrítica, compacta e crescimento nodular, dependendo da densidade de corrente aplicada. Esses eletrodepósitos podem ser visualizados na Figura 2.

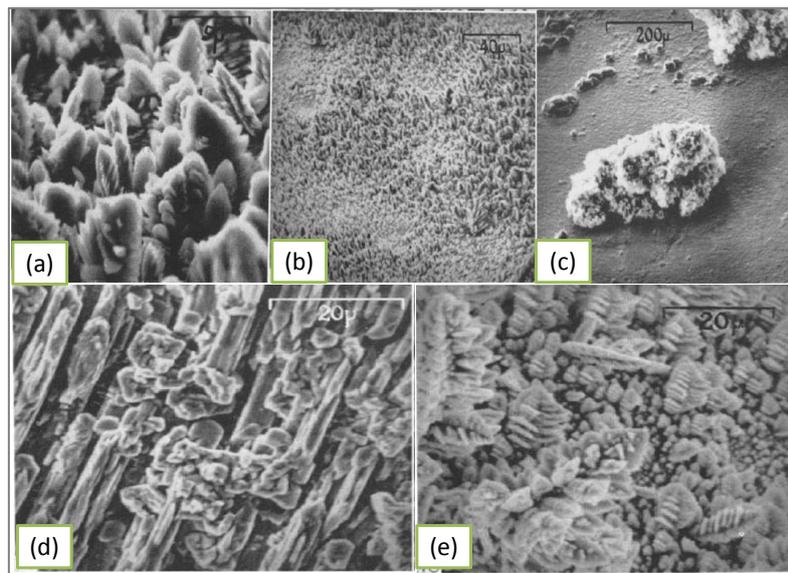


Figura 2. Microscopia eletrônica de transmissão para amostras com crescimento dendrítico (a, b, e), crescimento em camada (d) e crescimento nodular (c) [23].

Para os autores (24), a morfologia dos revestimentos é alterada completamente com a densidade de corrente aplicada. Os revestimentos depositados com densidades de corrente na faixa de 30-300 mA/cm² apresentam uma morfologia de plaquetas hexagonais e cumes, sendo estes paralelos à superfície do substrato. Com o aumento da densidade de corrente, para o intervalo de 400-500 mA/cm², a morfologia que predomina é a de grãos piramidais triangulares (24). A textura dos eletrodepósitos é, portanto, bem correlacionada com a resistência à corrosão dos revestimentos.

O aço zincado apresenta casos de corrosão mais acentuados quando exposto a um pH muito ácido ou muito alcalino, devido ao seu caráter anfótero. A Tabela 3 apresenta a taxa média de corrosão do aço galvanizado/zincado em diferentes atmosferas (11; 13; 14).

Tabela 3. Taxas de corrosão do aço galvanizado/zincado em diferentes ambientes. [13]

Atmosfera	Penetração média (μm/ano)
Industrial	6,3
Marinha	1,5
Rural	1,1
Árida	0,2

As superfícies galvanizadas/zincadas apresentam problemas de aderência para tintas de um modo geral. É comum ver placas de aço zincado pintadas e apresentando descascamento poucos meses após a sua aplicação. Isso acontece porque os sais formados pela oxidação do zinco têm características alcalinas. Eles são formados quando a água e o oxigênio permeiam o filme de tinta e atacam o substrato de zinco. Posteriormente estes sais saponificam a tinta, causando o descascamento. Para o aço galvanizado/zincado o ideal é usar tintas que não sejam saponificáveis, ou então usar um fundo à base de fosfato, que é uma tinta aplicável para metais não ferrosos de modo geral (2).

Os revestimentos de zinco, por sua vez, carecem de proteção contra a corrosão. O filme do produto de oxidação que se forma em sua superfície, seja em meios atmosféricos, ou em ambientes químicos, é de formação descontínua, permeável, solúvel, com tendência a crescer indefinidamente até a degradação do material. Daí a necessidade de proteção, sendo usual o emprego de revestimentos protetores como a cromatização para aumentar sua resistência à corrosão (13;14).

3.2 Cromatização

A camada de conversão de cromato é um tipo de revestimento eficiente para proteger a superfície do zinco contra a corrosão. Na cromatização, as camadas de conversão são formadas por processo químico em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo íons cromato (11).

Estes banhos de cromatização têm, então, como componente básico, íons de cromo hexavalente que podem ser introduzidos na forma de ácido crômico, bicromato de sódio ou bicromato de potássio. A solução contém ainda sais orgânicos e inorgânicos, dos quais os mais comuns são sulfatos, nitratos ou cloretos. Estes sais inorgânicos, por sua vez, influenciam a morfologia e as propriedades dos revestimentos (26).

As propriedades de proteção à corrosão da camada deve-se então à presença de cromo hexavalente e/ou cromo trivalente no filme. Este revestimento pode ser obtido sobre o metal ou sobre camadas de óxidos e de fosfato. No segundo caso, é utilizado como selante de poros, suplementando a proteção da camada de óxidos obtidos por

anodização ou fosfatização. Este filme de conversão envolve reações redox na superfície metálica, com dissolução da mesma e precipitação de uma camada coerente que contém hidróxidos de cromo e cromatos com certa quantidade de cromo hexavalente, não reagido, remanescente no filme (11). Na Figura 3 estão representadas as possíveis reações que ocorrem na superfície metálica durante a formação do revestimento de cromato.

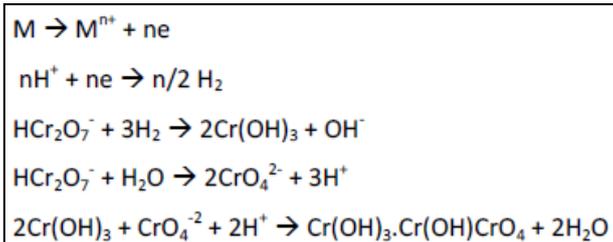


Figura 3. Possíveis reações que ocorrem na superfície metálica durante a formação do revestimento de cromato [11].

A morfologia da camada de cromatização depende da morfologia da superfície de zinco (27). Dependendo do substrato, é possível visualizar a camada de conversão a partir de cromo hexavalente. Para o zinco eletrodepositado, Figura 4(a), a camada de conversão é evidente e distribuída por toda a superfície e as fissuras típicas do revestimento cromato são também visíveis. Já para o aço galvanizado, Figura 4(b), é difícil ver a camada de cromato, que se apresenta em algumas localidades e aparentemente de uma forma não contínua. É provável que a superfície do revestimento de zinco obtido por imersão à quente (galvanizado) seja menos homogênea, já que há formação de intermetálicos Zn-Fe que podem aflorar na superfície, sendo menos apropriado para a deposição de pré-tratamento.

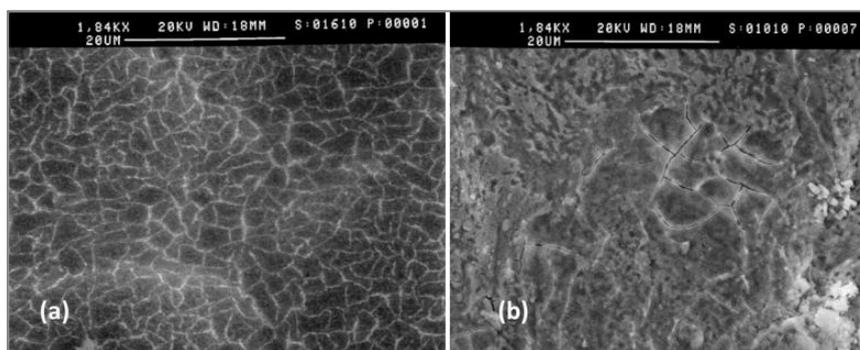


Figura 4. Micrografias MEV de amostras com CrVI, onde o substrato é de zinco eletrodepositado (a), e de zinco galvanizado (b) [27].

A espessura do revestimento de cromatização varia conforme a composição da solução e o método de aplicação do revestimento. A cromatização pode ser feita em meio básico ou ácido, por imersão ou jato, com tempo variando de segundos a minutos. Em função da espessura do revestimento, que varia de 0,1 μm a 2,5 μm , há diversas colorações como incolor, azulada, amarela, verde-oliva e verde, para a cromatização hexavalente, já para a cromatização trivalente a gama de colorações é menor.

Convém esclarecer que a camada de cromatização, recentemente produzida, deve ser lavada o mais rapidamente possível com água corrente limpa. Uma lavagem prolongada deve ser evitada, pois pode dissolver ou lixiviar os compostos de cromo solúveis, o que pode afetar as suas características protetoras. Após a lavagem, a camada cromatizada deve ser submetida à secagem, utilizando estufa a uma temperatura não superior a 60 °C, pois altas temperaturas danificam a cromatização recém-produzida, provocando fissuramento, insolubilização dos compostos de cromo e perda das propriedades anticorrosivas (28). Ao mesmo tempo, uma secagem por evaporação da água muito lenta provoca a formação de poros e um filme pouco aderente.

Após a secagem cuidadosa, as camadas de cromatização devem ser submetidas a um envelhecimento por um período de 24h à temperatura ambiente. Os ensaios de caracterização só devem ser feitos após esse período, pois é onde o revestimento atinge 90% de sua resistência à abrasão (11; 18). Como mencionado anteriormente,

após a secagem, permanecem no filme sais de cromo hexavalente e segundo estudos (29; 30), o cromo hexavalente ainda presente no filme permite a reparação de defeitos e quebras das camadas de revestimento por passivação da superfície exposta, ou seja, apresenta o efeito conhecido como *self-healing*.

Estudos de impedância eletroquímica (EIS) demonstram que o revestimento de cromo hexavalente confere uma película protetora eficiente na proteção do substrato, indicando uma passivação do revestimento de zinco (30). Como mostra a Figura 5, o revestimento de cromo hexavalente apresenta uma terceira constante de tempo à frequências intermediárias, indicando essa proteção.

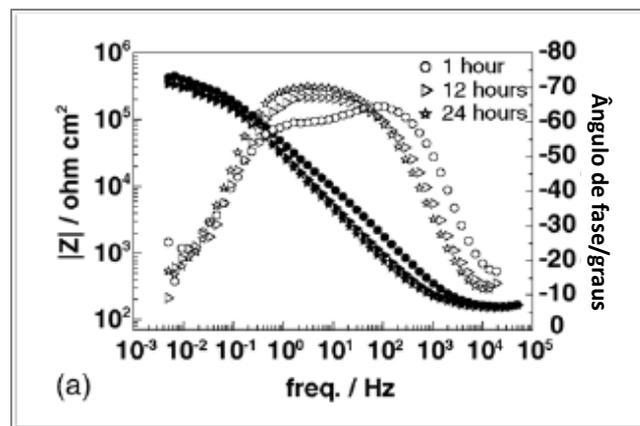


Figura 5. EIS para um aço galvanizado revestido com cromo hexavalente, imerso em solução de NaCl 0,1M [30].

Este tratamento de superfícies baseado em cromo hexavalente melhora a resistência à corrosão dos metais contra qualquer ambiente corrosivo. Mas, devido a uma conversão incompleta do cromo hexavalente do banho, estas espécies ficam solúveis, e por serem espécies tóxicas e cancerígenas são ambientalmente prejudiciais. Por esse motivo o uso de revestimentos de conversão à base de cromo hexavalente tem sido limitado. Uma das alternativas foi utilizar outros tratamentos químicos, com menor toxicidade, mas com desempenho de resistência à corrosão similar. Assim, tratamentos à base de cromo trivalente com adição de íons de metais de transição, como Co^{+2} e Ni^{+2} , melhoram a resistência à corrosão. Mas esta ainda é menor que as

amostras tratadas com cromo hexavalente (29). Outro fator que influencia a morfologia das amostras com cromo trivalente são os sais dos banhos, que podem ser de sulfatos, nitratos e cloretos. Estes sais inorgânicos, por sua vez, influenciam as propriedades dos revestimentos. Conforme a Figura 6, podemos observar esta influência para amostras com cromatização trivalente.

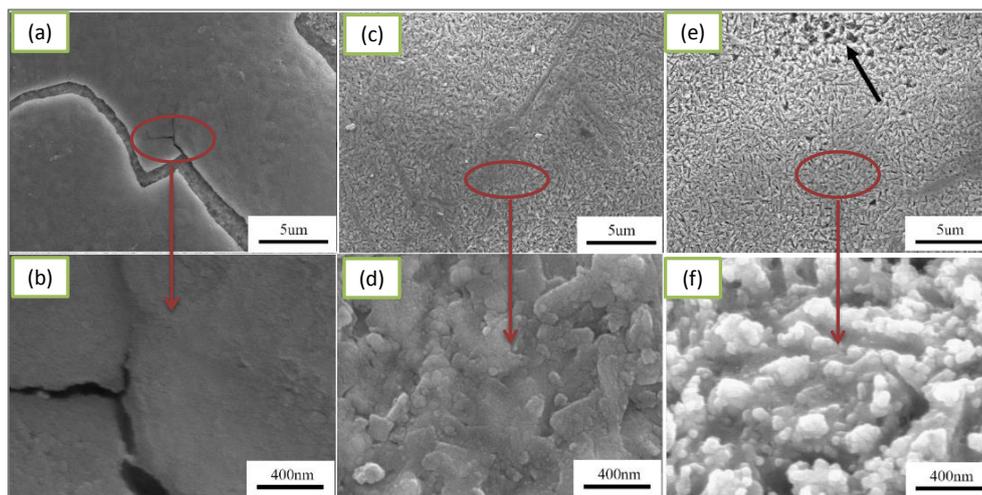


Figura 6. Micrografias MEV de amostras com cromo trivalente, morfologia densa e sem poros mas com presença de fendas, obtidas através de um banho contendo sais de sulfato (a; b); morfologia com uma estrutura porosa e dendrítica, obtida através de um banho contendo sais de nitrato (c; d) e obtida através de um banho contendo sais de cloreto (e; f) [26].

Os pré-tratamentos para metais mais utilizados atualmente possuem como base fosfatos e cromo hexavalente e trivalente, chamados de fosfatização e cromatização respectivamente. O cromo hexavalente é considerado tóxico e cancerígeno e os íons fosfato podem ser responsáveis pela eutrofização das águas superficiais (4). Com o intuito de reduzir os resíduos industriais e também realizar o desenvolvimento sustentável, novos processos de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos a fim de substituir os processos de fosfatização e cromatização, reduzindo o impacto ambiental e promovendo o progresso nos pré-tratamentos (6; 7; 31). Uma destas tecnologias desenvolvidas é o tratamento de superfície utilizando a nanotecnologia, que possui menor consumo de energia por trabalhar à temperatura ambiente, é um processo apropriado para diversos metais, possível aplicação sem enxágue final, gerando

economia na utilização de água, tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, boa promoção de aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico, geração de até 40 vezes menos resíduos sólidos, processos compatíveis com os equipamentos utilizados atualmente (32; 33).

3.3 Nanotecnologia

A definição frequente de nanotecnologia usada é a tecnologia que envolve a fabricação de estruturas, aparelhos e sistemas com propriedades e funções novas devido a arranjos dos seus átomos à escala de 1 a 100 nanômetros. A ideia de utilizar estruturas atômicas construídas átomo a átomo foi proposta por Richard Feynman no famoso discurso em 1959, durante um encontro da Sociedade Americana de Física, na Universidade da Califórnia. Feynman sugeriu meios para desenvolver a habilidade de manipular átomos e moléculas. Antes, nos anos 30, já Arthur Von Hippel teve tido ideias semelhantes (33).

O grande impulso da nanotecnologia veio a partir do lançamento de um livro (*"Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology"*) e da tese de doutorado realizados pelo professor K. Eric Drexler do *Massachusetts Institute of Technology – MIT*. A Figura 7 mostra a cronologia dos fatos da Nanociência.

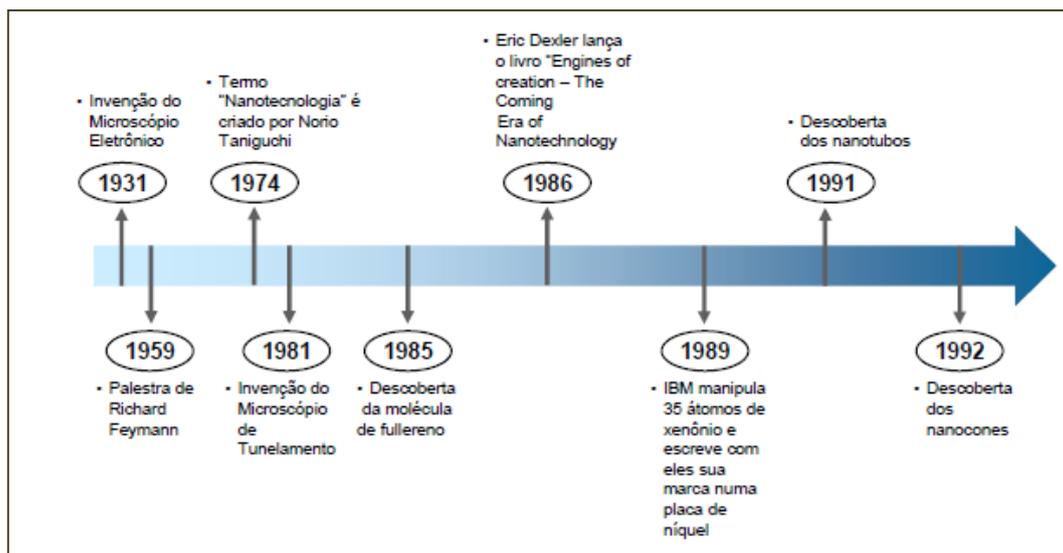


Figura 7. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia [34].

3.3.1 Nanotecnologia em tratamentos superficiais

A nanotecnologia tem sido usada em processos de tratamentos superficiais, ambientalmente favorável em comparação com o processo de fosfatização e cromatização (10; 35). Possui características interessantíssimas como a ausência de metais tóxicos (Ni, Cr), uso de soluções diluídas, além de ser economicamente viável por requerer menos estágios no processo e é realizada a temperatura ambiente. Possuem como características uma fina camada na ordem manométrica (36; 37).

Entre os principais usuários desse novo processo estão as empresas fabricantes de linha branca (eletrodomésticos), de construção civil e automobilística. Em poucos anos a cromatização pode ser completamente substituída por processos que usam nanotecnologia. Revestimentos nanocerâmicos têm dupla finalidade de proteção: protege os metais e o meio ambiente (38).

3.3.2 Revestimento nanocerâmico

Essa nova geração de tratamentos de superfície é baseada em uma combinação de nanoestrutura cerâmica do tipo óxido metálico, com metais como zircônio e/ou titânio (39).

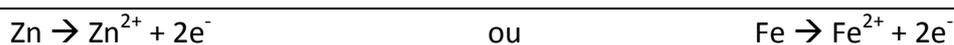
Entre os revestimentos desenvolvidos para substituir a cromatização, os banhos baseados em zircônio e/ou titânio tiveram grande aceitação. Os banhos usados são normalmente uma solução aquosa de fluoretos de boro, sílica, titânio ou zircônio. O banho pode conter polímeros orgânicos para uma maior proteção à corrosão. Além disso, uma pequena quantidade de íons fluoreto pode ser adicionada para aumentar a dissolução do filme de óxido formado (40).

Há três maneiras de se obter o revestimento nanocerâmico à base de zircônio. Vários autores citam o processo de deposição por *spray pirólise* como sendo o mais utilizado, pois apresenta baixo custo e possibilidade de trabalhar na temperatura ambiente. A camada formada tem uma estrutura amorfa, o filme de zircônio é muito espesso e denso, sem a presença de poros, e atinge um tamanho de partícula de 90 nm até 500 nm. Camadas de zircônio depositadas por este método têm demonstrado eficiência

em meios ácidos, no entanto em meios salinos a proteção deixa a desejar. A camada atua como uma barreira física, reduzindo a densidade de corrente (41; 42).

Pelo **método sol-gel**, o revestimento nanocerâmico é obtido através de precursores organo-metálicos, que podem ser encontrados comercialmente ou produzidos por reações entre compostos orgânicos, ou sais de metais solúveis. O filme protetor é formado pela deposição de óxidos metálicos ou compósitos organo-metálicos sobre a superfície do substrato metálico. Este método permite uma boa reprodutibilidade da performance do revestimento, embora haja a presença de fissuras na película do revestimento induzida pelo tratamento térmico realizado no final da deposição (43). Pode-se também obter este revestimento pela hidrólise e condensação de um organo-metálico, geralmente um alcóxido hidrolizável contendo um metal de transição, como o zircônio. Por este método a camada polimérica apresenta-se como uma barreira física e a inibição à corrosão é dada pelo grupo funcional contendo o metal (44; 45).

Pelo **método de conversão** (imersão), o revestimento nanocerâmico é obtido à partir de ácidos hexafluorzircônio e/ou hexafluortitânio. Na formação deste revestimento de zircônio, o zinco e o ferro tem grande solubilidade e assim dissolvem-se formando:



O principal processo é o de redução do oxigênio ou evolução de hidrogênio:



A formação do filme nanocerâmico inicia com os íons fluoretos livres dissolvendo e/ou reduzindo a camada do óxido do substrato. Este ataque faz com que ocorra a dissolução do metal e assim a formação de complexos entre o metal e o fluoreto (46;

47; 48; 49). A Figura 8 exemplifica o processo de formação da camada de nanocerâmico em um substrato de aço.

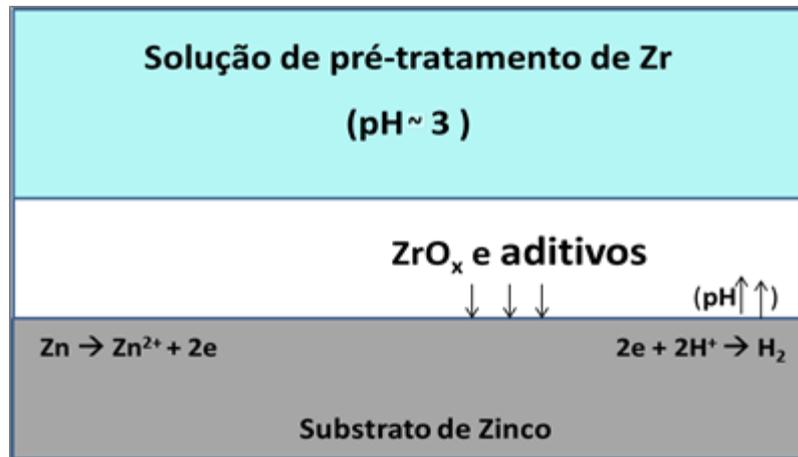
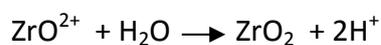


Figura 8. Mecanismo de formação da camada de nanocerâmico no substrato de zinco.

Essas reações ocorrem preferencialmente nas partículas intermetálicas (quando houver), ou defeitos superficiais. Devido à grande proporção anodo-catodo, a razão de matriz atacada por unidade de área é pequena. A alcalinidade local formada próxima das partículas intermetálicas irá favorecer a sequência de reações químicas e eletroquímicas também nas partículas intermetálicas, levando à precipitação de ZrO_2 (39):



O revestimento nanocerâmico à base de zircônio é utilizado não só sobre o zinco, mas também sobre outros substratos, como o alumínio, onde a formação de uma camada uniforme do revestimento é fortemente prejudicada devido às partículas de segunda fase da microestrutura (Al, Fe, Mn, Si), mas a camada de conversão depositada sobre este, melhora a aderência quando aplicada uma tinta acrílica sobre a peça. Há estudos

na área indicando que a incorporação de cobre na solução de hexafluorzircônio acelera a deposição do zircônio sobre o alumínio, colaborando para uma camada de revestimento mais uniforme (46). Este processo se dá devido a um aumento do pH promovido pela evolução de hidrogênio e reações de redução de oxigênio. Este aumento do pH é suportado pela deposição de Cu.

Sobre o magnésio a camada do revestimento é heterogênea e muito fina, pois as soluções de ácido hexafluorzircônio são muito agressivas para o magnésio e suas ligas, devido aos íons de flúor presentes na solução (47). Na Figura 9 é possível observar a camada de zircônio sobre os diferentes substratos.



Figura 9. Deposição de zircônio sobre diferentes substratos [46].

O revestimento nanocerâmico à base de hexafluorzircônio é influenciado por muitos parâmetros (51), dentre eles: temperatura, pH da solução, tempo de imersão na solução de hexafluorzircônio e concentração de ácido na solução.

3.3.2.1 Temperatura da solução de hexafluorzircônio

De acordo com alguns autores (49) o filme nanocerâmico é fortemente influenciado pela temperatura da solução de hexafluorzircônio. A Figura 10 mostra o efeito de três diferentes temperaturas de deposição de ZrO₂ sobre aço laminado a frio quando ensaiado por impedância. A temperatura da solução de 20 °C forneceu o maior arco em comparação com as outras temperaturas, indicando que nesta temperatura o

revestimento obteve um melhor desempenho. Processos de conversão em altas temperaturas podem produzir revestimentos de conversão não uniformes e estruturas com microfissuras. Essas microfissuras podem influenciar negativamente a resistência à corrosão deste revestimento, devido à criação de caminhos condutores para permeação do eletrólito no revestimento.

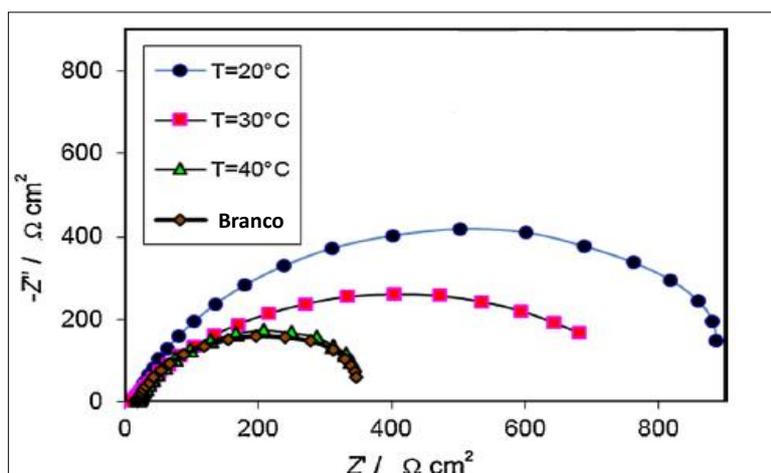


Figura 10. Diagrama de Nyquist para um aço laminado a frio, tratado com solução de hexafluorzircônio (tempo de imersão de 90s) em diferentes temperaturas, imersos em solução de trabalho de NaCl 0,6M [49].

3.3.2.2 Influência do pH da solução de hexafluorzircônio

A Figura 11 apresenta o comportamento de filmes obtidos em diferentes pH da solução de hexafluorzircônio. A diminuição da resistência de polarização pode ser atribuída à difusão da água durante a exposição. Após a entrada de água no filme, os íons produzidos a partir do eletrólito e as reações eletroquímicas podem causar uma queda na resistência de polarização do revestimento.

Para a faixa de pH 3,5 ocorre principalmente a dissolução e desenvolvimento da corrosão. Para a faixa de pH 5,5 há a precipitação de Zr, e a faixa de pH 4 é considerada como sendo uma região de equilíbrio dinâmico (29), onde esta corresponde ao processo de formação dominante. Então, a faixa ideal de pH da solução de hexafluorzircônio comercial é 4, pois acima deste pH a solução tende a precipitar

compostos de Zr (28), e abaixo deste valor de pH não há precipitação de óxido de zircônio de forma homogênea na superfície do substrato. Essa variação representada nas curvas de EIS, é devido à competição entre o crescimento e a precipitação, aumentando assim a taxa de desenvolvimento dos poros no revestimento.

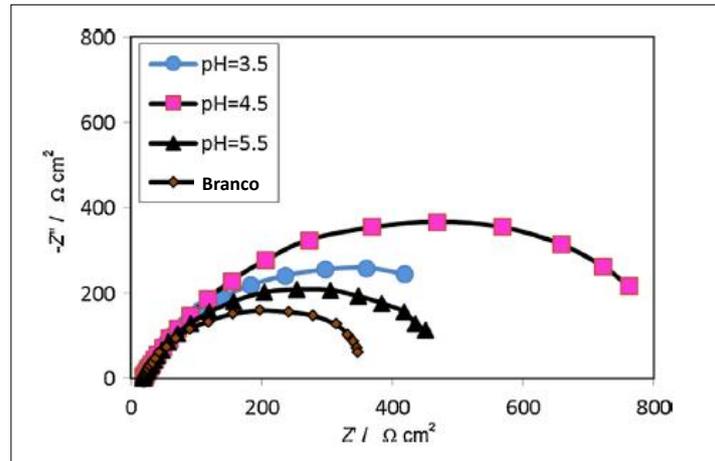


Figura 11. Diagrama de Nyquist para um aço laminado à frio, tratado com solução de hexafluorzircônio (tempo de imersão de 90s e $T=20^{\circ}\text{C}$) em diferentes pHs, imersos em solução de trabalho de NaCl 0,6M [49].

3.3.2.3 Influência do tempo de imersão na solução de hexafluorzircônio

O tempo de imersão na solução de conversão tem uma correlação direta com a morfologia, a composição química e a resistência à corrosão do revestimento de conversão produzido. De acordo com a Figura 12, o maior arco foi obtido para a amostra imersa na solução por 90s, representando um melhor desempenho anticorrosivo devido à formação de um revestimento de conversão estável e compacto (49). Já para tempos maiores de imersão, pode-se visualizar a formação de uma morfologia com microfissuras, devido à criação de caminhos condutores para o eletrólito através do revestimento (48), Figura 13.

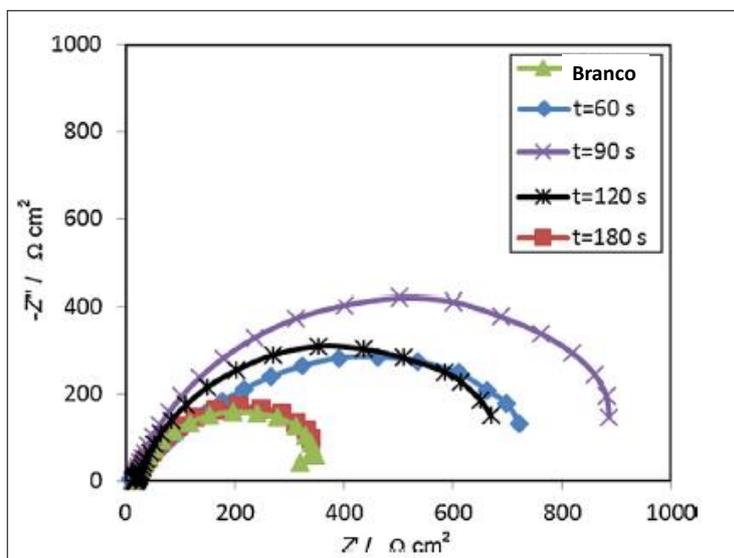


Figura 12. Diagrama de Nyquist para um aço laminado à frio, tratado com solução de hexaflúorzircônio ($T=25^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH } 4$) em diferentes tempos de imersão, imersos em solução de trabalho de $\text{NaCl } 0,6\text{M}$ [49].

De acordo com estudos de Mohamadloo ET AL (48), a tensão causada na espessura da película não uniforme ou a desidratação do revestimento de conversão no final do processo de formação do filme, podem ser as responsáveis pelo aparecimento destas microfissuras.

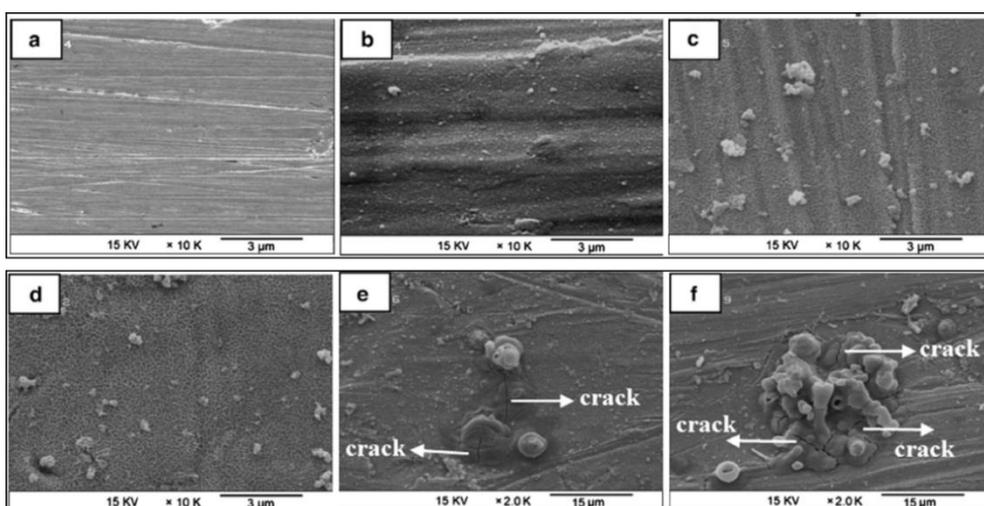


Figura 13. Imagens de MEV para diferentes tempos de imersão. 0s (a), 30s (b), 60s (c), 90s (d), 120s (e) e 180s (f), na solução de conversão, com $\text{pH } 4$ e temperatura de 25°C , (onde crack = fissuras) [48].

Curvas de potencial de circuito aberto (OCP) em conversão foram utilizadas para monitorar a formação do revestimento de conversão (48). Para tanto, foi utilizado a solução de hexafluor-zircônio como sendo a solução de trabalho, constatando que há uma diminuição da curva de OCP ocasionado, provavelmente, pela ativação da superfície do substrato como resultado da dissolução do metal, acompanhado simultaneamente da evolução de hidrogênio. Pode-se observar na Figura 14, que após 100 s de imersão na solução de hexafluor-zircônio, a curva de OCP atingiu um “platô”, que é indicativo de um estado estacionário, relacionado com a cobertura completa da superfície do filme. Para tempos mais longos, a curva de OCP se mantém com o mesmo valor do tempo de 100 s de imersão.

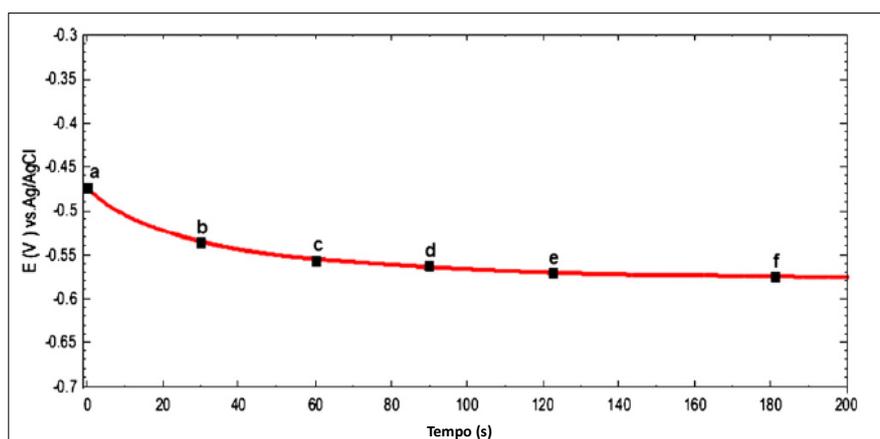


Figura 14. Monitoramento do OCP em conversão para diferentes tempos de imersão. 0s (a), 30s (b), 60s (c), 90s (d), 120s (e) e 180s (f), na solução de conversão, com pH 4 e temperatura de 25°C [48].

3.3.2.4 Influência da concentração de ácido na solução de hexafluor-zircônio

O diagrama de Nyquist para as diferentes concentrações da solução de hexafluor-zircônio, apresentado na Figura 15, apresenta um maior arco para a amostra com concentração de ácido de 4% v/v, indicando uma melhor proteção anticorrosiva. Esta concentração sugere que uma camada de conversão foi formada com espécies de zircônio, principalmente óxidos hidratados, que atuam como uma barreira contra a penetração de íons da solução. A resistência à corrosão obtida em concentrações de

ácido 4% v/v também pode ser atribuído ao isolamento do substrato no meio corrosivo, inibindo a difusão livre de oxigênio ou íons cloreto (48).

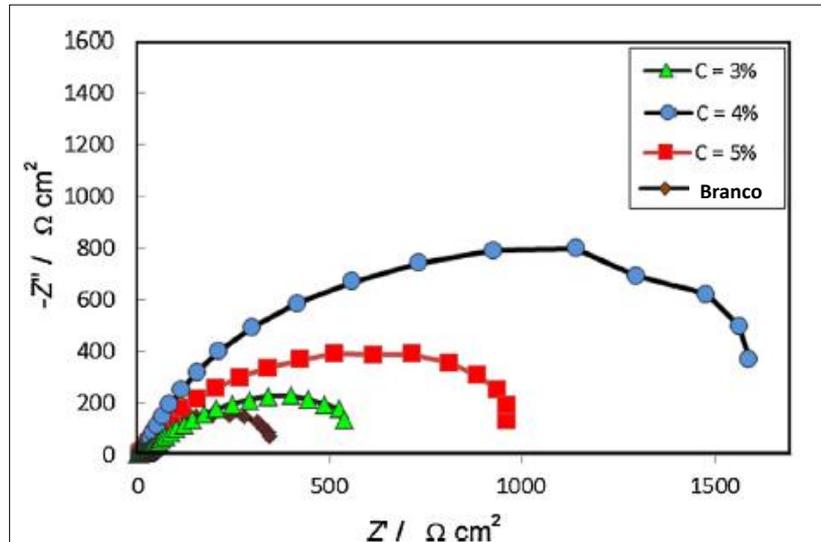


Figura 15. Diagrama de Nyquist para um aço laminado à frio para diferentes concentrações de ácido na solução de hexafluorzircônio, (pH 4, T= 25°C, t= 90s) em meio de 3,5% NaCl [48].

Nossa equipe (52; 53; 54) também registraram resultados semelhantes para diferentes substratos, entre eles o aço 1006, aço zincado por eletrodeposição e aço galvanizado, onde a melhor concentração de ácido hexafluorzircônio foi de 9%, à temperatura ambiente e pH variando entre 4 e 4,5. Dependendo do substrato, o melhor tempo de imersão na solução de hexafluorzircônio varia entre 60 s à 300 s.

A camada de conversão nanocerâmica é aplicada em várias etapas, porém trata-se de um processo mais simples que o da fosfatização, como pode ser observado no esquema da Figura 16.

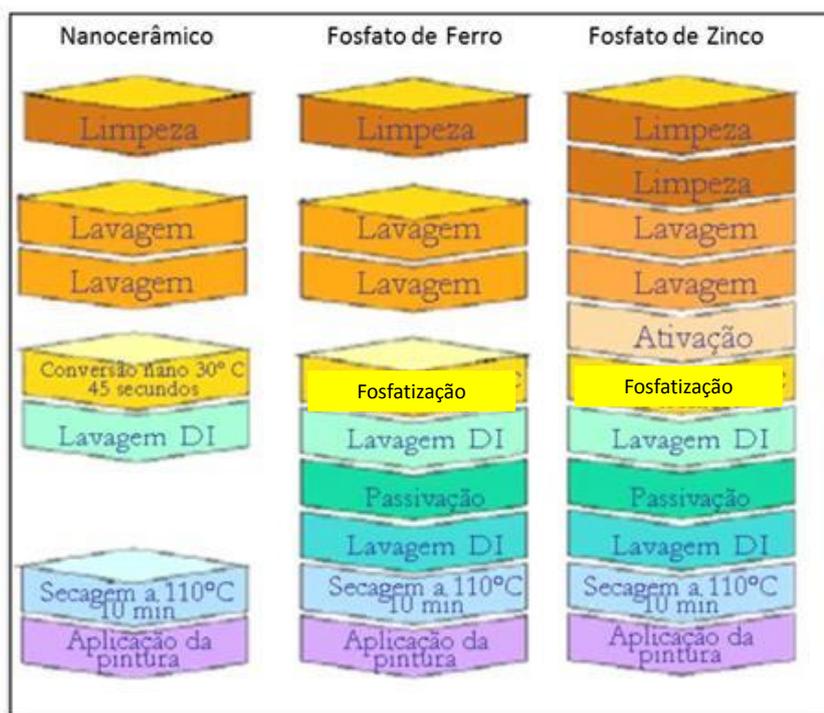


Figura 16. Esquema dos processos de obtenção do revestimento nanocerâmico, fosfatos de ferro e zinco.

Inicialmente tem-se o desengraxe alcalino, seguido de duas lavagens, sendo a segunda usando água deionizada. Então, segue-se com a imersão no banho nanocerâmico, e uma última lavagem também usando água deionizada. O uso desta última lavagem não resulta em perda de revestimento (39).

Algumas empresas já utilizam o revestimento nanocerâmico à base de fluorzircônio em produtos comerciais, como, por exemplo, a Sasazaki, empresa que produz portas e janelas de aço, substituindo o processo de fosfatização pelo revestimento nanocerâmico, reduzindo assim a quantidade de efluentes, o consumo de água e de energia (55). Algumas empresas vendem a tecnologia, como a Klintex e a Henkel (56; 57).

3.4 Taninos

O termo tanino é originário do francês “*tanin*” que é utilizado para uma ampla faixa de compostos polifenólicos naturais. Os taninos estão associados aos mecanismos de defesa dos vegetais e são especialmente encontrados, em grandes quantidades, na

casca, caule, raízes e sementes de diversas famílias de plantas como o pinheiro e a acácia, sendo que sua molécula é conhecida principalmente pelo seu elevado poder oxidante (58). Os taninos são divididos em *hidrolisáveis* e *condensados*.

3.4.1 Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis são constituídos principalmente por ácido gálico e seus derivados, que estão frequentemente esterificados para polióis. São misturas de simples fenóis com ésteres de açúcar. Apresenta em sua estrutura um poliol (geralmente uma glucose) com núcleo central. São facilmente hidrolisados por enzimas ou ácidos liberando açúcar e ácido carboxílico.

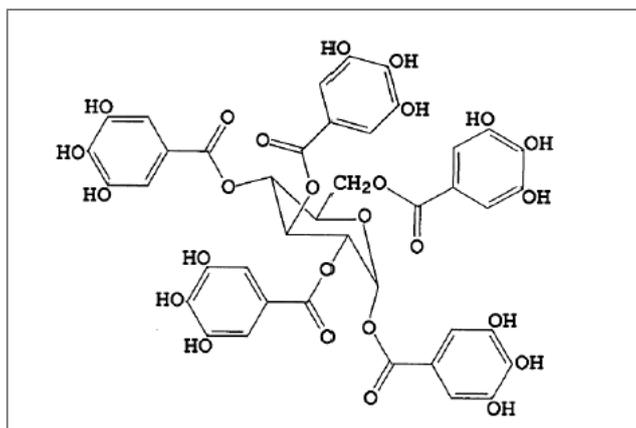


Figura 17. Estrutura típica de um tanino hidrolisável [58].

Os taninos hidrolisáveis são encontrados em extratos de cascas e madeiras de diversas espécies vegetais como, por exemplo, *Pinus radiata*, *Bixa orellana* L. (urucum), entre outras.

3.4.2 Taninos condensados

Os taninos condensados são encontrados na madeira e na casca da acácia negra (*Acacia mearnsii*), são constituídos por unidades flavonoides, que são moléculas constituídas por unidades tricíclicas e hidroxilas de 15 carbonos. A estrutura básica de um flavonoide está representada na Figura 18.

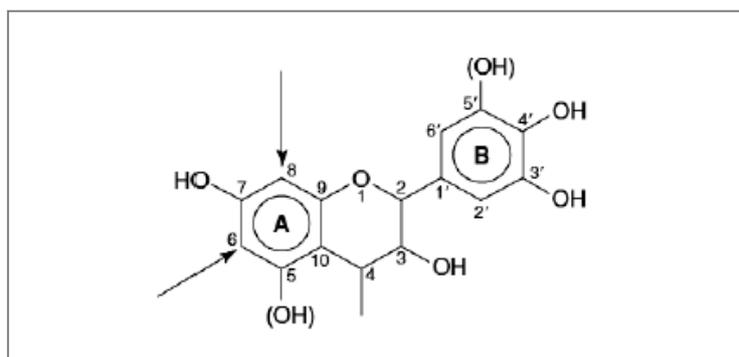


Figura 18. Estrutura básica de uma unidade flavonoide de um tanino condensado [58].

As unidades monoflavonoides, conhecidas como “não-taninos”, representam o grupo mais estudado dos taninos devido a sua simplicidade. Estes por sua vez são divididos em classes de flavonoides, e entre eles, os flavan-3-óis são os predominantes na casca da acácia negra. São taninos com capacidade de sofrerem reações de polimerização. Estas reações de polimerização só são possíveis para estes grupos devido a eles não possuírem o grupo carbonila na posição 4, pois a carbonila elimina a possibilidade de autocondensação destes flavonoides, por reduzir o caráter nucleofílico dos anéis A e por ocupar uma das posições por onde ocorreria a condensação natural. A ligação entre as unidades flavonoides ocorrem, geralmente, através dos centros fortemente nucleofílicos do anel A (C6 e C8) predominando ligações C4-C6, em taninos extraídos da casca da acácia negra.

Os taninos condensados apresentam estruturas muito complexas, que podem conter mais de 50 unidades flavonoides polimerizados. Dependendo do seu grau de polimerização, os taninos podem ou não serem solúveis em solventes orgânicos ou aquosos, mas estes por sua vez são mais estáveis que os taninos hidrolisáveis.

3.4.3 Taninos para proteção contra a corrosão

O estudo de taninos como inibidores de corrosão orgânicos é um atraente campo da pesquisa, devido a sua utilidade em várias indústrias, além de ser de custo baixo e ecologicamente aceitável (59).

Devido à preocupação ambiental, está sendo investigada a propriedade de inibição contra a corrosão dos taninos, especialmente o extrato de mimosa, que é extraído da

casca da acácia-negra, que desempenha um papel muito importante na indústria do couro. A Figura 19 mostra a estrutura deste tanino, que consiste em média de quatro unidades flavonoides (60).

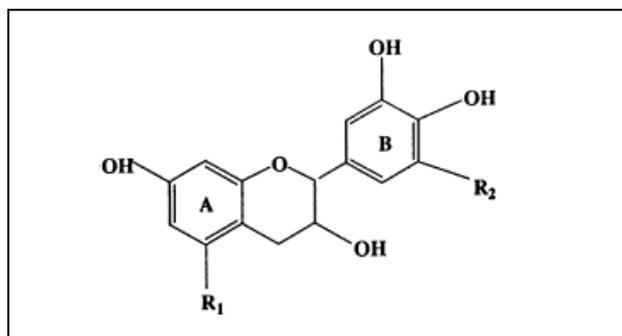


Figura 19. Molécula de um tanino extraído da casca de acácia negra (mimosa) [60].

Este tanino, por sua vez, é um tanino condensado, que tem estrutura polimérica e sua ação inibidora depende muito da acidez do eletrólito, pois os taninos podem atuar transformando o produto de corrosão do ferro em produto inerte, estável e aderente à superfície. Estes íons de Fe^{3+} reagem com a cadeia de polifenóis presentes no tanino, formando um complexo chamado de ferrico-tanato, que age como uma barreira contra o eletrólito (58).

Extrato de mimosa é um inibidor anódico, onde um aumento da concentração do inibidor utilizado melhora a eficiência de proteção anticorrosiva (61).

Em função dos benefícios que o revestimento nanocerâmico e os taninos podem trazer aos processos industriais, neste trabalho foi estudado o revestimento nanocerâmico com adição de tanino em superfícies zincadas (alcalina e ácida), pois a literatura atual apresenta mais trabalhos referentes ao substrato de aço, galvanizado e alumínio, do que sobre o zinco eletrodepositado.

Devido ao fato da película obtida no processo de revestimento nanocerâmico ser incolor, muitas empresas não substituem esse revestimento, e ainda utilizam os revestimentos à base de cromo hexavalente e cromo trivalente, que conferem cor e uma superior proteção, mas acarretam em muitos problemas ambientais, devido à

presença destes íons nos efluentes gerados. Então a proposta é adicionar o revestimento de tanino, como potencial corante amarelo, logo após a obtenção do revestimento nanocerâmico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo estão citadas as operações executadas para a preparação do substrato, o tratamento superficial, bem como os ensaios e técnicas realizadas para avaliação do desempenho dos revestimentos.

4.1 Materiais

Para a confecção das amostras foram utilizados os seguintes materiais:

- ❖ Chapas de aço carbono, AISI 1010 cedidas pela CSN;
- ❖ Banhos de zinco alcalino e ácido, para zincagem por eletrodeposição, cedidas pela Surtec;
- ❖ Desengraxante Parco Cleaner B 651 da Klintex;
- ❖ Água DI (água deionizada);
- ❖ Cromatizante hexavalente e trivalente, fornecidos pela Surtec;
- ❖ Ácido hexaflúorzircônio P.A. da Aldrich;
- ❖ Corante inerte amarelo da Sinodal;
- ❖ Tanino Weibull fornecido pela Tanac S.A.

4.2 Método de Confecção das Amostras

4.2.1 *Preparação da superfície*

As chapas de aço AISI 1010 foram cortadas com serra manual, de acordo com a necessidade dos ensaios.

Foram usados corpos-de-prova com dimensões de 100 mm X 34 mm X 1 mm.

Inicialmente os corpos-de-prova foram lavados em água corrente e imersos em um desengraxante alcalino (Parco Cleaner B 651).

Foi utilizado o desengraxante comercial Parco Cleaner B 651, o qual é indicado para desengraxe de peças de alumínio e galvanizado. O tempo de imersão em solução 2-4% (v/v) foi de 10 minutos a uma temperatura de 80°- 90°C.

Após o desengraxe, as peças foram lavadas com água DI (água deionizada), onde era verificado também se o desengraxe havia sido bem sucedido, através do fenômeno da

quebra-d'água. Na ausência de gotas de água, as amostras eram ativadas com uma solução de HCl 10% por 5 segundos e depois essas peças eram imersas em uma cuba para proceder com a eletrodeposição de zinco, conforme fluxograma apresentado na Figura 20.



Figura 20. Fluxograma simplificado das etapas de obtenção do aço zincado por eletrodeposição.

Essas amostras percorreram duas rotas, metade delas foi eletrodepositada em um banho de zinco alcalino e a outra metade em banho de zinco ácido.

Utilizou-se o ensaio da Célula de Hull, Figura 21, projetada para produzir depósitos que registram as características da eletrodeposição em todas as densidades de corrente no âmbito da escala de operação (19; 22), como ferramenta de avaliação dos banhos de zinco alcalino e zinco ácido e das camadas de zinco obtidas a partir dos mesmos. A densidade de corrente escolhida foi de $2,5 \text{ Adm}^{-2}$.

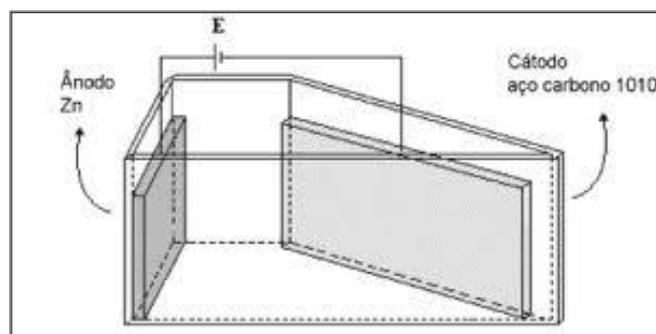


Figura 21. Diagrama esquemático da Célula de Hull [19].

Concluiu-se então que, para obter uma espessura de camada de zinco de aproximadamente 20 μm (aproximadamente a espessura do aço galvanizado), era necessário uma corrente de 1,7 A para ambos os banhos e um tempo de zincagem de 22 minutos para o banho de zinco alcalino e de 11,25 minutos para o banho de zinco ácido. A diferença de tempo deve-se à eficiência catódica maior do banho ácido em relação ao banho alcalino.

Após a zincagem, as amostras foram lavadas em água DI e ativadas com HNO_3 5% e lavadas novamente com água DI. Secas com ar quente e armazenadas em dessecador para posterior aplicação dos revestimentos protetivos a serem analisados. As Tabelas 4 e 5 apresentam a sequência de operação para a obtenção dos depósitos de Zn nos dois processos, alcalino e ácido, respectivamente.

Tabela 4. Condições do processo de zincagem alcalina, ($i = 2,5 \text{ Adm}^{-2}$).

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Desengraxe	Parco Cleaner B 651	10	80-90
Lavagem	Água potável e DI	1	25
Zincagem Alcalina	Banho de Zn Alcalino*	22	25
Lavagem	Água corrente	1	25
Ativador	HNO_3 5%	Segundos	25
Lavagem	Água DI	1	25
Sacagem	Secador manual	2	Ar quente

*zinco metal 11 g/L, óxido de zinco 13,75 g/L, soda cáustica 135 g/L, carbonato de sódio 50 g/L, aditivo 10 mL/L, abrillantador 2 mL/L, condicionador 10 mL/L.

Tabela 5. Condições do processo de zincagem ácida, ($i = 2,5 \text{ Adm}^{-2}$).

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Desengraxe	Parco Cleaner B 651	10	80-90
Lavagem	Água potável e DI	1	25
Zincagem Ácida	Banho de Zn Ácido*	11,25	25
Lavagem	Água corrente	1	25
Ativador	HNO_3 5%	Segundos	25
Lavagem	Água DI	1	25
Sacagem	Secador manual	2	Ar quente

*cloreto de zinco 156 mL/L, cloreto de potássio 205 g/L, ácido bórico 22,5 g/L, aditivo 30 mL/L, abrillantador 0,75 mL/L.

Essas amostras zincadas serviram de substrato para a obtenção do revestimento nanocerâmico.

4.2.2 Preparação da solução de nanocerâmico e obtenção do revestimento

O revestimento nanocerâmico utilizado neste trabalho provém de uma solução de hexafluorzircônio P.A. (50 %) da Aldrich.

O ácido hexafluorzircônio foi diluído em água DI na concentração de 9 %, conforme trabalhos anteriores (52; 53; 53) para posteriores comparações. A concentração de zircônio presente nesta solução é, então, de 4,5%. O pH foi ajustado para 2,9 com solução alcalinizante de NaOH 1 Mol/L.

Esta condição de pH foi adotada após a verificação do comportamento das espécies presentes na solução de hexafluorzircônio, através da construção de um diagrama que relaciona a concentração das espécies utilizadas na solução de trabalho (solução de tratamento com base no ácido hexafluorzircônio) e o pH da solução, utilizando o programa Hydra-Medusa®. Na Figura 22, observa-se em solução a espécie ZrO_2 a partir do pH 2. Fica claro pelo gráfico que na concentração de 9% (que equivale à concentração de 4,5% de Zr na solução), há zircônio livre na faixa de pH 2 – 4, por essa razão optou-se em utilizar o pH 2,9.

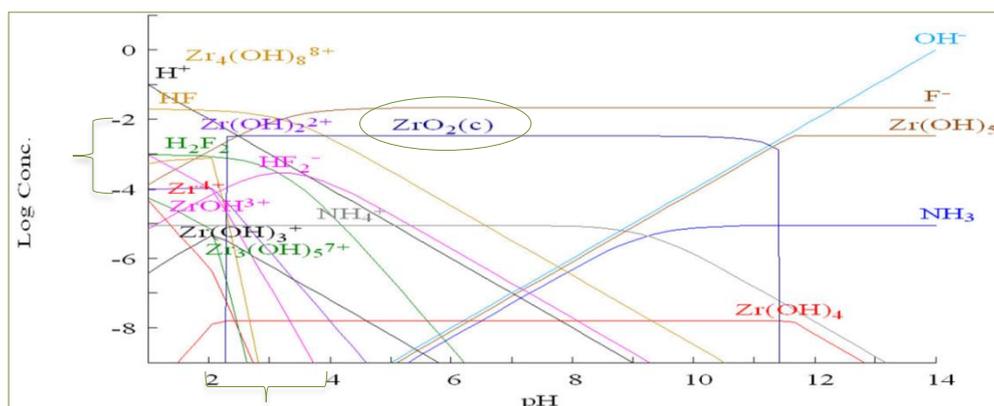


Figura 22. Diagrama construído no programa Hydra-Medusa® para a solução de trabalho. Destaque para a região onde há zircônio livre, na faixa de pH 2-4.

O tratamento superficial das amostras zincadas usando revestimento nanocerâmico foi feito após a zincagem alcalina e/ou ácida. As peças foram imersas em solução de conversão (solução de hexafluorzircônio) através do método de *dip coating*, utilizando o equipamento Elevador de Disco MA 765-Marconi, com velocidade de imersão de 7 mm.s⁻¹. As chapas permaneciam imersas em solução por 2 e/ou 5 minutos, à temperatura ambiente, sendo retiradas na mesma velocidade.

Após a obtenção do revestimento as peças foram lavadas com água DI, secas com secador manual e armazenadas em dessecador para posterior análise.

4.2.3 Preparação da solução de nanocerâmico com corante e obtenção do revestimento

Para atribuir cor ao revestimento nanocerâmico foi feito um ensaio preliminar com solução de nanocerâmico e corante. Foi adicionado na solução de nanocerâmico (9%, pH 2,9) o corante amarelo Sinodal, na concentração de 3 g/L. Utilizou-se nesta etapa agitador magnético por 5 minutos. O tratamento superficial das amostras zincadas usando revestimento nanocerâmico com corante foi feito após a zincagem alcalina e/ou ácida.

As peças foram imersas em solução de conversão (solução de hexafluorzircônio com adição de corante) através do método de *dip coating*, da mesma forma anteriormente descrita: velocidade de 7 mm.s⁻¹, temperatura ambiente, retiradas na mesma velocidade e imersão por 2 minutos.

Após a obtenção do revestimento, as peças foram lavadas com água DI, secas com secador manual e armazenadas em dessecador para posterior análise. Foi realizada também a obtenção do revestimento em duas etapas, primeiro a obtenção do revestimento nanocerâmico e posterior aplicação do revestimento só com corante.

4.2.4 Preparação da solução de tanino e obtenção do revestimento

Visando atribuir cor ao revestimento nanocerâmico foi utilizado o tanino Weibull da TANAC S.A., que é um extrato de mimosa natural (extraído da casca da acácia negra), de uso geral, indicado para uso em tanque (62), que confere cor amarela e/ou marrom às peças.

Utilizou-se o tanino Weibull, na concentração de 2 g/L e pH 4,8. Deve-se ressaltar que, para esta etapa, utilizou-se agitador magnético por 30 minutos. O tratamento superficial das amostras zincadas usando revestimento tanino foi feito após a zincagem alcalina e/ou ácida. As peças foram imersas em solução de tanino através do método de *dip coating*, com velocidade de 7 mm.s⁻¹. Após imersão, as chapas permanecem imersas em solução de acordo com o tempo pré-estabelecido, de 3 e 8 minutos, à temperatura ambiente e retiradas na mesma velocidade.

4.2.5 Obtenção do revestimento nanocerâmico e tanino (em duas etapas)

Para obter um revestimento de nanocerâmico e tanino, foi estabelecido um processo em duas etapas. As peças foram imersas inicialmente em solução de conversão (solução de hexafluorzircônio) através do método de *dip coating*, com velocidade de 7 mm.s⁻¹, 2 e/ou 5 minutos de imersão, à temperatura ambiente e retiradas na mesma velocidade. Após a aplicação do revestimento, as peças foram lavadas com água DI e procedeu-se a aplicação do segundo revestimento (tanino).

As mesmas peças foram imersas em solução de tanino através do método de *dip coating*, com velocidade de 7 mm.s⁻¹. As chapas permaneceram paradas em solução de tanino de acordo com o tempo pré-estabelecido, de 3 e/ou 8 minutos, à temperatura ambiente e foram retiradas na mesma velocidade.

Após a aplicação do revestimento, as peças foram lavadas com água DI, secas com secador manual e armazenadas em dessecador para posterior análise.

4.2.6 Cromatização

Dois tipos de cromatização foram utilizados, a cromatização hexavalente e a cromatização trivalente, sendo as duas soluções fornecidas pela Surtec. O tempo de imersão na solução cromatizante hexavalente foi de 40 segundos à temperatura ambiente, conforme especificações do fornecedor (21). Após, as amostras foram lavadas com água DI e secas com ar quente.

O tempo de imersão na solução cromatizante trivalente foi de 60 segundos à temperatura de 60 °C, conforme especificações do fornecedor (21). Após, as amostras foram lavadas com água DI e secas com ar quente. O tratamento superficial das

amostras zincadas usando cromatização (hexavalente e trivalente) foi feito após a zincagem alcalina e/ou ácida. As Tabelas 6 e 7 apresentam as condições utilizadas na obtenção das cromatizações hexavalente e trivalente, respectivamente.

Tabela 6. Condições do processo de cromatização hexavalente.

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Peças Zincadas	Banhos de Zinco	Varia conforme o banho de Zn	25
Cromatização	Cromatizante hexavalente	40 segundos	25
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem	Secador manual	2	Ar quente

Tabela 7. Condições do processo de cromatização trivalente.

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Peças Zincadas	Banhos de Zinco	Varia conforme o banho de Zn	25
Cromatização	Cromatizante trivalente	60 segundos	60
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem	Secador manual	2	Ar quente

4.2.7 Tipo de Amostras

A tabela 8 resume os tipos de amostras confeccionadas. As variações de tempo de imersão em cada revestimento, assim como a mescla de revestimentos (no caso das amostras de *nano+tan* (revestimento nanocerâmico e posterior revestimento tanino) que foram obtidos em duas etapas, como descrito na seção 4.2.5)), utilizada para cada amostra, foram combinadas para análise da influência e efetividade de cada revestimento na proteção contra a corrosão.

Tabela 8. Amostras levando em consideração a rota do substrato de Zincagem Alcalina e/ou Zincagem Ácida

Amostra	Revestimento	Tempo de Imersão no Revestimento
Branco/Branco*	Zincagem Alcalina ou Zincagem Ácida*	22 min/11,25 min
CrVI/CrVI*	Cromatização Hexavalente	40 segundos
CrIII/CrIII*	Cromatização Trivalente	60 segundos
Nano(2)/Nano(2)*	Solução de Hexaflúorzircônio	2 minutos
(Nano+Cor)/(Nano+cor)*	Solução de Hexaflúorzircônio com corante	2 minutos
Nano(5)/Nano(5)*	Solução de Hexaflúorzircônio	5 minutos
(Nano(2)+Tan(3))/(Nano(2)+Tan(3))*	Solução de Hexaflúorzircônio + Solução de Tanino	2 min+ 3 min
(Nano(2)+Tan(8))/(Nano(2)+Tan(8))*	Solução de Hexaflúorzircônio + Solução de Tanino	2 min+ 8 min
Tan(3)/Tan(3)*	Solução de Tanino	3 minutos
Tan(8)/Tan(8)*	Solução de Tanino	8 minutos
(Nano(5)+Tan(3))/(Nano(5)+Tan(3))*	Solução de Hexaflúorzircônio + Solução de Tanino	5 min+ 3min
(Nano(5)+Tan(8))/(Nano(5)+Tan(8))*	Solução de Hexaflúorzircônio + Solução de Tanino	5 min+ 8 min

Para a nomenclatura com (*) é referente às amostras da rota de Zincagem Ácida.

4.3 Ensaios de Resistência à Corrosão

4.3.1 Ensaios eletroquímicos

Foram realizados três ensaios eletroquímicos: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Polarização Potenciodinâmica e Impedância Eletroquímica (EIE), igualmente para cada rota, para as amostras de zincagem alcalina e/ou ácida. Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie, com o programa GPES (para os ensaios de OCP e Polarização) e o programa FRA (para o ensaio de Impedância), como pode ser visualizado na Figura 23. Os ensaios foram realizados em triplicata em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. Todas as medidas foram realizadas em solução aerada de NaCl 0,1M pH 6,0, sendo

0,63 cm² a área exposta do eletrodo. Uma gaiola de Faraday foi utilizada para evitar interferências externas no sinal.

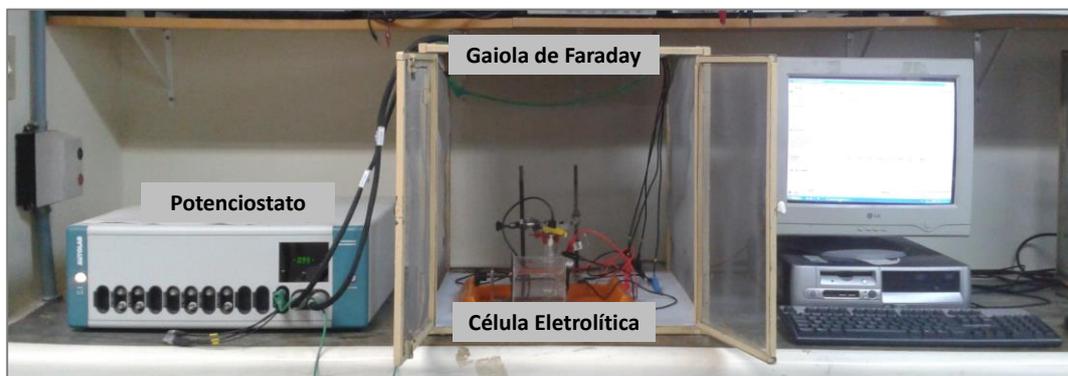


Figura 23. Potenciostato e célula eletrolítica.

O OCP foi medido durante 1 hora de imersão com intervalo de medida de 1s. O ensaio de Polarização Potenciodinâmica foi realizado após o ensaio de OCP, ou seja, após 1 hora de imersão na solução para estabilização do potencial. O intervalo de varredura foi de -1,5 V até -0,1 V, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹.

As medidas de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10⁵ a 10⁻² Hz. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV, os sistemas foram monitorados após 1, 2, 24, 48 e 72 horas de imersão no eletrólito de NaCl 0,1 M pH 6,0.

4.3.2 Ensaio de corrosão acelerada - câmara úmida

Os ensaios de câmara úmida foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), segundo norma ABNT NBR 8095:1983, (100 % de umidade e em temperatura de 40 °C). As amostras foram acompanhadas durante 14 dias (336 horas).

Os critérios LACOR para avaliação da corrosão é: B = corrosão branca, onde: B0 – Perfeito; B1 – Pontos em áreas localizadas; B2 – Pontos em Geral; B3 – Áreas Localizadas; B4 – Parcial; B5 – Total.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e composição dos revestimentos foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise por energia dispersiva de raios-X (EDS), nos laboratórios LDsM e CME da UFRGS.

4.3.4 Microscopia ótica

Foram registradas fotografias com uma câmera digital acoplada no microscópio ótico DinoCapture 2.0 das amostras antes e depois dos ensaios de OCP, Polarização e EIS. Foram coletadas imagens com aumento de 400x, para a identificação microestrutural.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação dos revestimentos sobre o aço zincado em banho alcalino

Na sequência serão descritos os resultados obtidos pela técnica de EIE, polarização potencioestática, OCP, Câmara Úmida e MEV/EDS para as amostras com diferentes revestimentos sobre o aço zincado por eletrodeposição em banho alcalino. Primeiramente cada revestimento será comparado à amostra branco (que é a amostra apenas zincada), e em seguida uma comparação dos melhores desempenhos com amostra cromatizada (cromatização hexavalente e trivalente). Na Figura 24 são observadas as amostras antes dos ensaios eletroquímicos e suas respectivas colorações. Todas as amostras com nanocerâmico e posterior aplicação de revestimento tanino apresentam coloração amarelo iridescente.

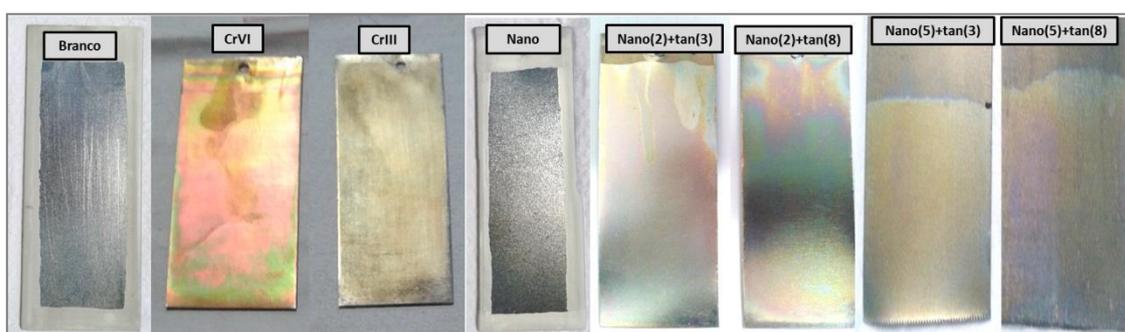


Figura 24. Amostras de Branco, CrVI, CrIII, Nano, (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)) no substrato de zinco alcalino, antes dos ensaios eletroquímicos.

5.1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

5.1.1.1 Amostras com revestimento nanocerâmico

A Figura 25 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com nanocerâmico nos tempos de 2 e 5 minutos de imersão na solução de hexafluorzircônio, sobre o aço zincado alcalino. Pode-se afirmar que a amostra com revestimento nanocerâmico no tempo 5 minutos de imersão obteve resultados expressivamente melhores que a amostra sem revestimento (branco) e a amostra com revestimento nanocerâmico no tempo de imersão de 2 minutos.

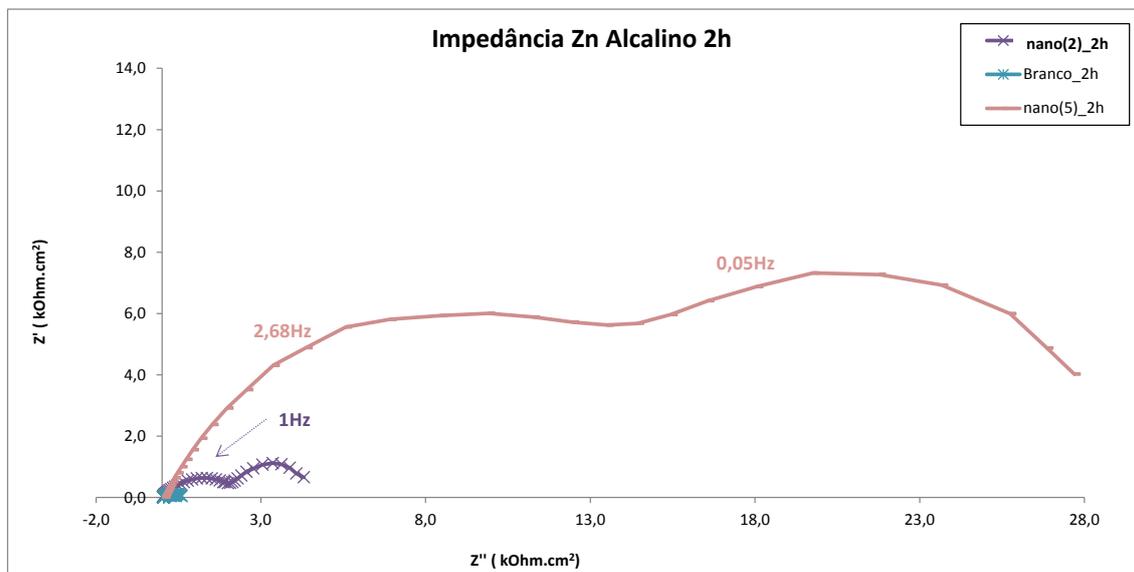


Figura 25. Diagrama de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A resistência total da amostra com 5 minutos de imersão é 6 vezes superior àquela com 2 minutos, e esta é 4 vezes superior com relação ao branco. Dois arcos são visíveis para as amostras com nanocerâmico. Nos diagramas de Bode da Figura 26, é confirmada a presença de duas constantes de tempo bem definidas para as três amostras. Para as amostras com revestimento nanocerâmico, uma terceira constante de tempo, a frequências intermediárias, pode ser observada.

Em baixas frequências o fenômeno está associado à oxidação da superfície metálica e em altas frequências ao revestimento (63; 65). O pico em médias frequências pode estar associado ao revestimento nanocerâmico.

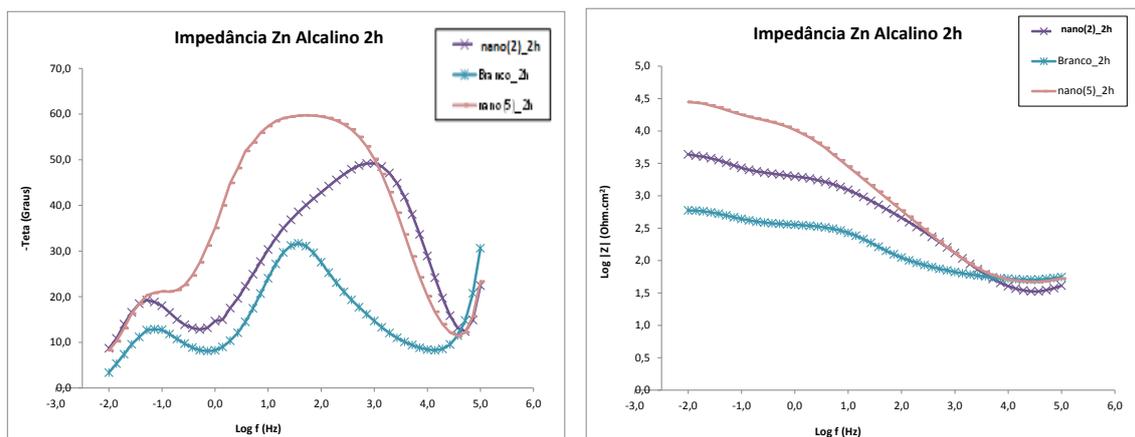


Figura 26. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A Figura 27 apresenta o diagrama de Nyquist obtidos para estas mesmas amostras, mas após 24h de imersão na solução de NaCl 0,1M. Pode-se afirmar que a amostra com revestimento nanocerâmico no tempo 5 minutos de imersão continuou a apresentar o melhor resultado perante as outras amostras, apesar de ter diminuído a resistência total.

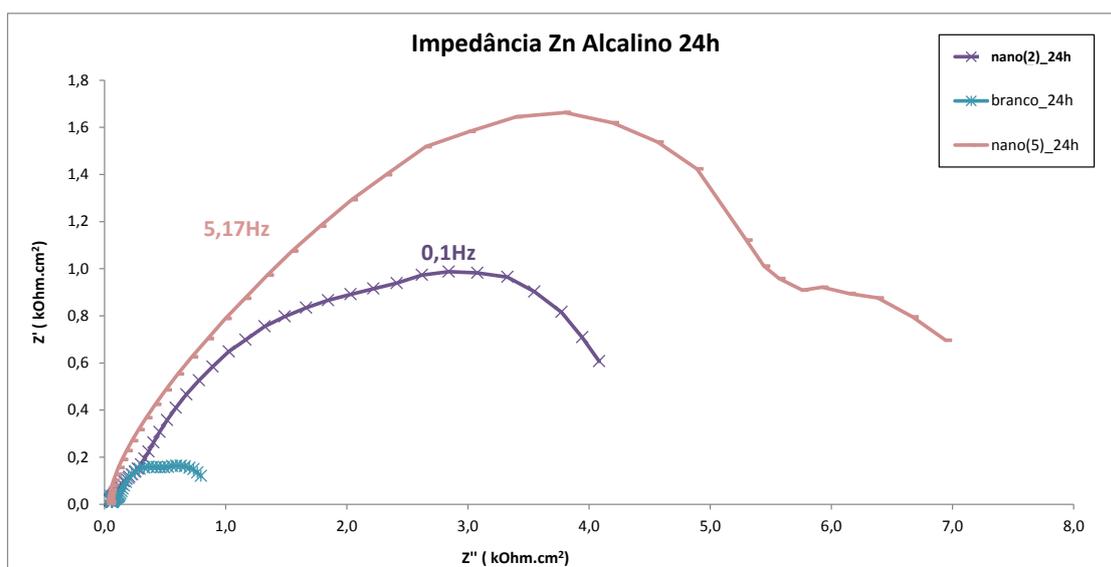


Figura 27. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

À partir da extrapolação do arco formado em altas frequências é possível estimar uma resistência de aproximadamente 8 K Ω para a amostra de nano(5), e de aproximadamente 4,5 K Ω para a amostra de nano(2). As duas amostras obtiveram um desempenho ainda superior ao da amostra apenas zincada (branco).

Na Figura 28, os diagramas de Bode evidenciam a constante de tempo em frequências intermediárias.

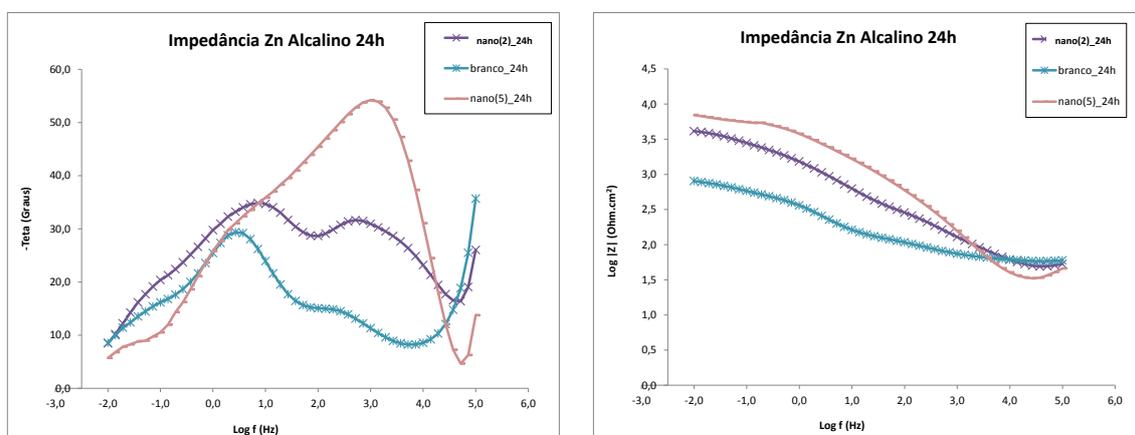


Figura 28. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

5.1.1.2 Amostras com revestimento nanocerâmico+corante

A Figura 29 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com nanocerâmico nos tempos de 2 e 5 minutos e (nano+cor) com tempo de imersão de 2 minutos, sobre o aço zincado alcalino. Pode-se afirmar que a amostra de (nano+cor) obteve um resultado inferior, comparado às amostras só com nanocerâmico.

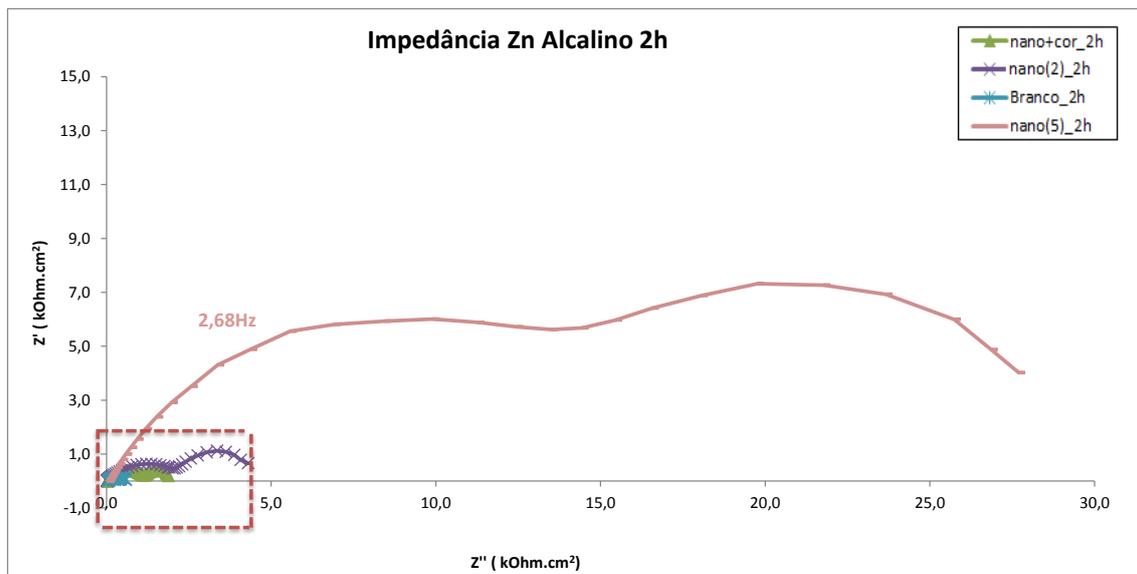


Figura 29. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A resistência total da amostra nano(5) é 6 vezes maior que a amostra nano(2), e esta por sua vez é 2 vezes maior que a amostra (nano+cor). A Figura 30 mostra uma ampliação do detalhe em destaque da Figura 29. Com o aumento pode-se observar com maior clareza as curvas das amostras de nano(2), Branco e (nano+cor). Dois arcos são visíveis para as amostras com nanocerâmico. Podemos estimar uma resistência de aproximadamente 30 K Ω para a amostra de nano(5), uma resistência total de aproximadamente 5 K Ω para a amostra de nano(2) e uma resistência total de aproximadamente 2 K Ω para a amostra de (nano+cor).

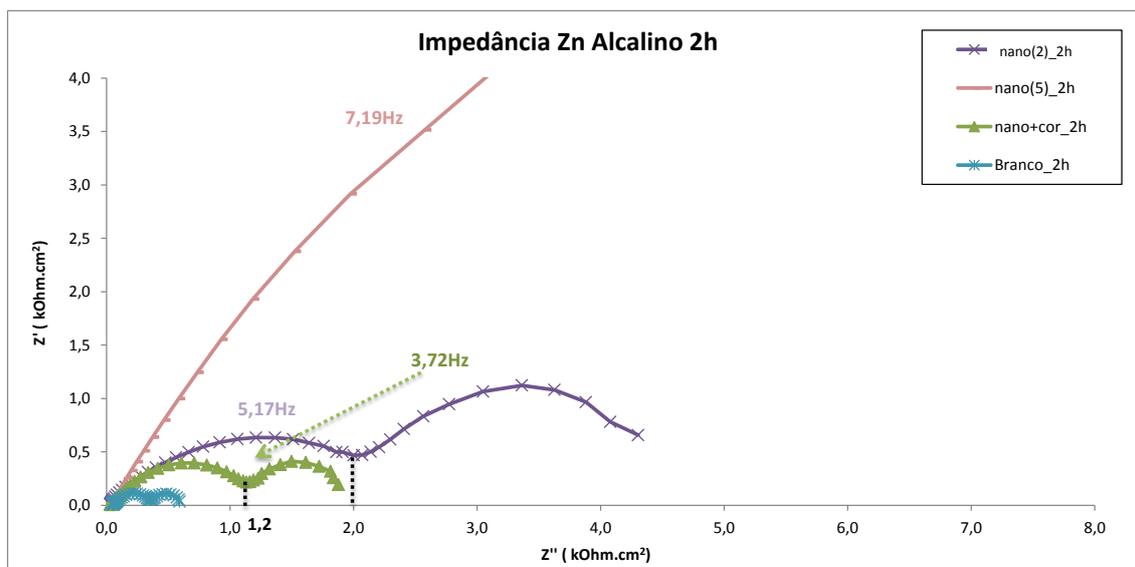


Figura 30. (Zoom da região em destaque da figura anterior) Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Nos diagramas de Bode apresentados na Figura 31 é confirmada a presença de duas constantes de tempo bem definidas para todas as amostras. Para as amostras só com nanocerâmico, uma terceira constante de tempo, a frequências intermediárias, pode ser observada. Como mencionado na seção anterior (5.1.1.1) o pico em médias frequências pode estar associado ao revestimento nanocerâmico.

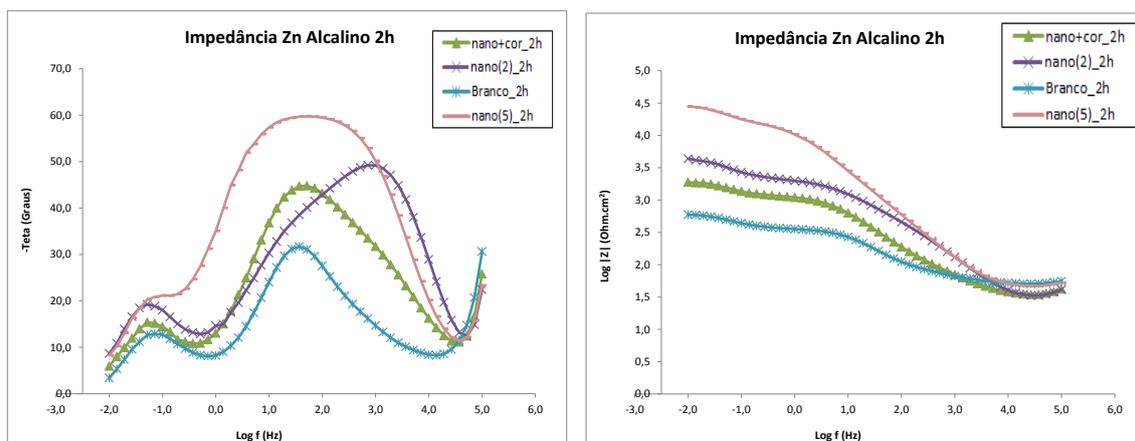


Figura 31. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A Figura 32 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para estas mesmas amostras, mas após 24h de imersão em NaCl 0,1M. Pode-se afirmar que a amostra (nano+cor) ainda apresenta desempenho à corrosão inferior às amostras só com revestimento nanocerâmico. Isso pode ser explicado devido ao fato deste corante ser utilizado em processos de anodização (com temperatura elevada e agitação) não sendo efetivo como um revestimento protetivo. Já a amostra de nano(5) continuou a apresentar o melhor resultado perante as outras amostras, apesar de ter diminuído a sua resistência total.

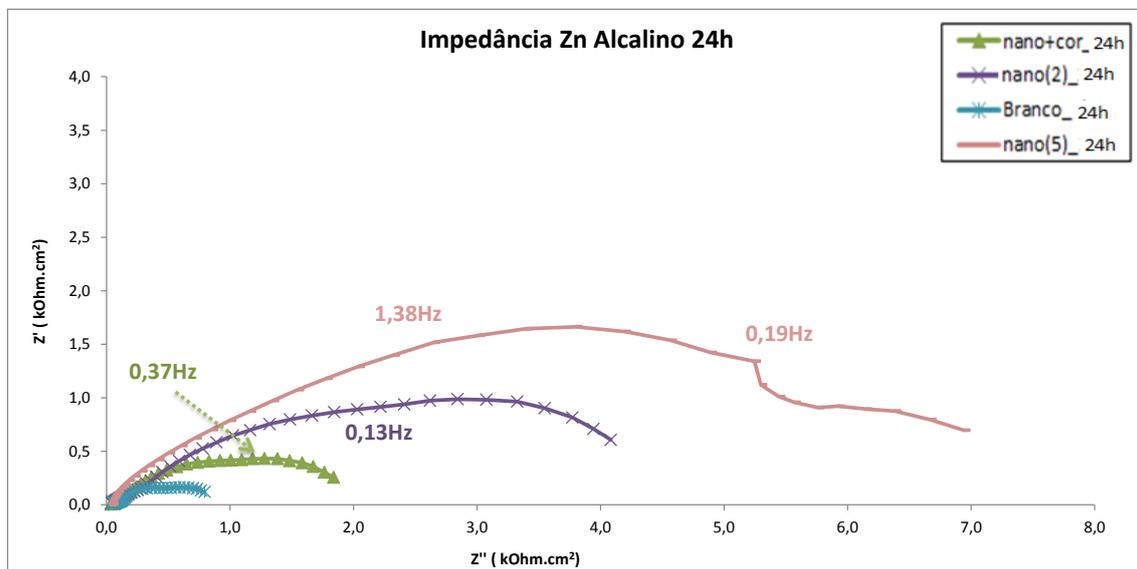


Figura 32. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Na Figura 33, os diagramas de Bode evidenciam a constante de tempo em frequências intermediárias.

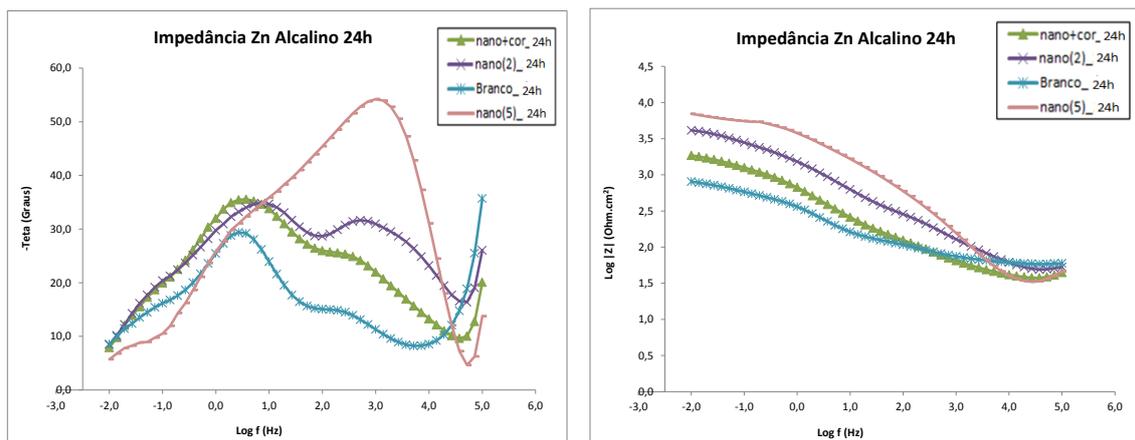


Figura 33. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com (nano+cor), nano(2), nano(5) e branco, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Como o corante não conferiu boa qualidade visual às peças, e a resistência foi inferior à amostra com revestimento nanocerâmico, este foi descartado. Ensaio em duas etapas (revestimento nanocerâmico e posterior aplicação da solução de corante) apresentaram resultados ainda piores, e descartados também. Podemos propor que este comportamento foi observado porque as amostras com revestimento nanocerâmico ficaram imersas na solução de água DI e corante em um pH levemente ácido (em torno de 5) podendo o eletrólito aquoso ter penetrado nas discontinuidades do revestimento, danificando mais ainda o revestimento.

5.1.1.3 Amostras com revestimento tanino

A Figura 34 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com tanino nos tempos de 3 e 8 minutos de imersão na solução de tanino sobre o aço zincado alcalino. Pode-se afirmar que a amostra com revestimento tanino no tempo 3 minutos de imersão obteve resultados expressivamente melhores que as outras amostras, com uma resistência de aproximadamente 3,5 K Ω . O branco e a amostra com revestimento tanino no tempo de imersão de 8 minutos apresentam resistências equivalentes.

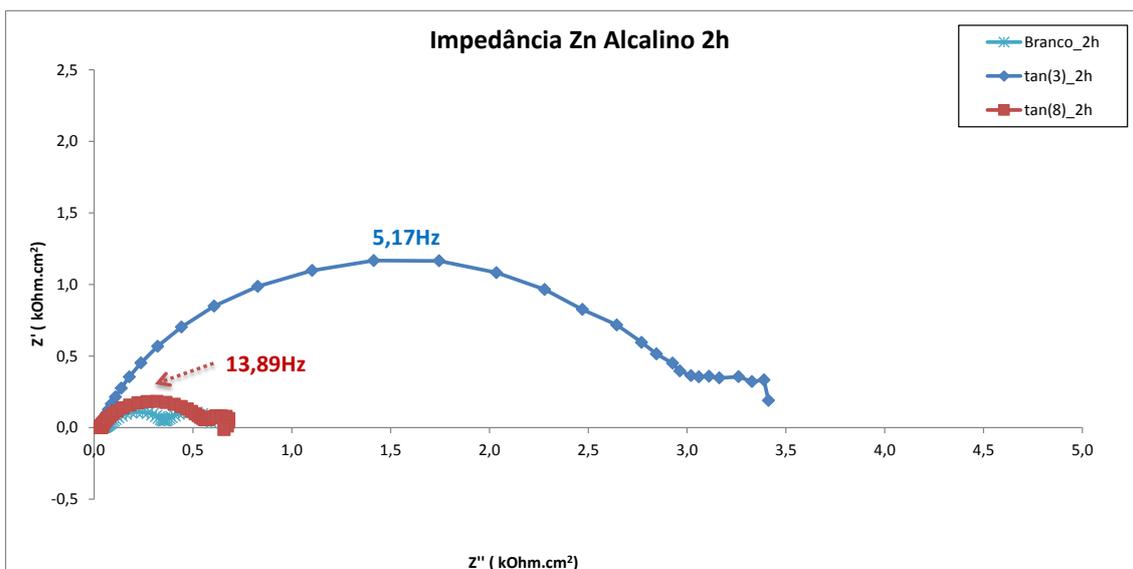


Figura 34. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Na Figura 35, estão apresentados os diagramas de Bode, onde podemos observar a presença de duas constantes de tempo bem definidas, confirmando que um tempo mais prolongado de imersão na solução de tanino é prejudicial ao revestimento.

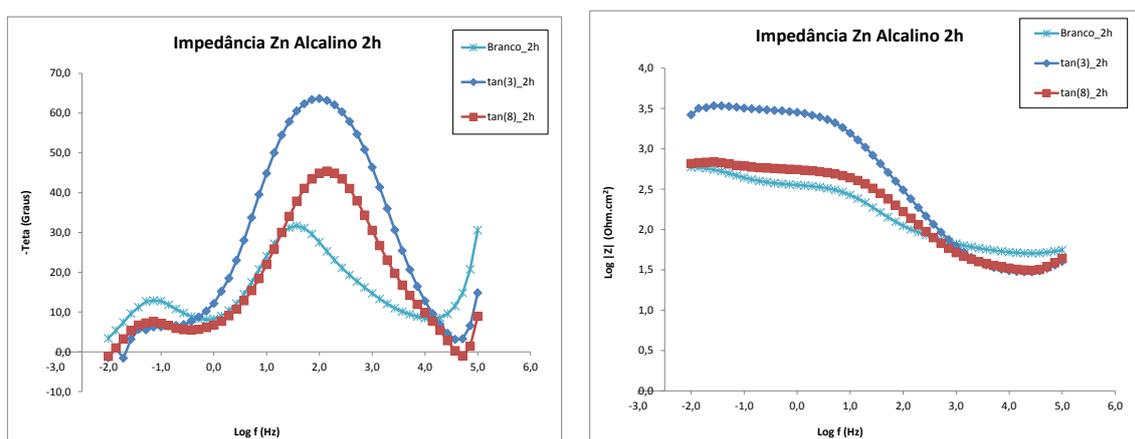


Figura 35. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

As Figuras 36 e 37 apresentam o diagrama de Nyquist e Bode, respectivamente, obtidos para estas mesmas amostras, mas após 24h de imersão na solução de NaCl

0,1M. Pode-se afirmar que a amostra com tan(3) continuou a apresentar o melhor resultado perante as outras amostras. Houve um achatamento do arco, mas a resistência total não foi alterada, este achatamento do arco pode indicar porosidade do revestimento.

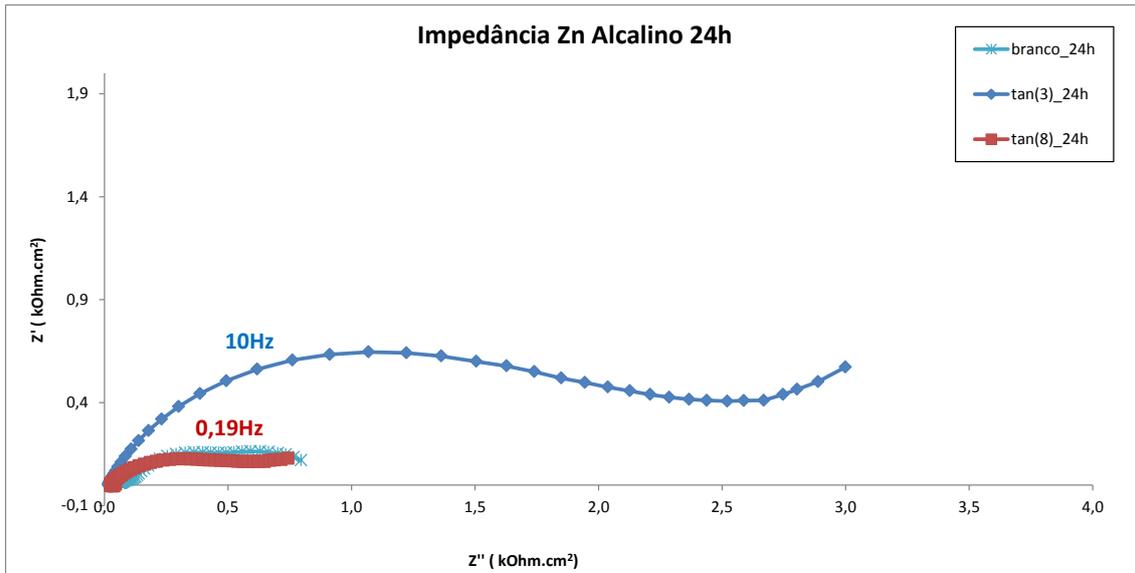


Figura 36. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

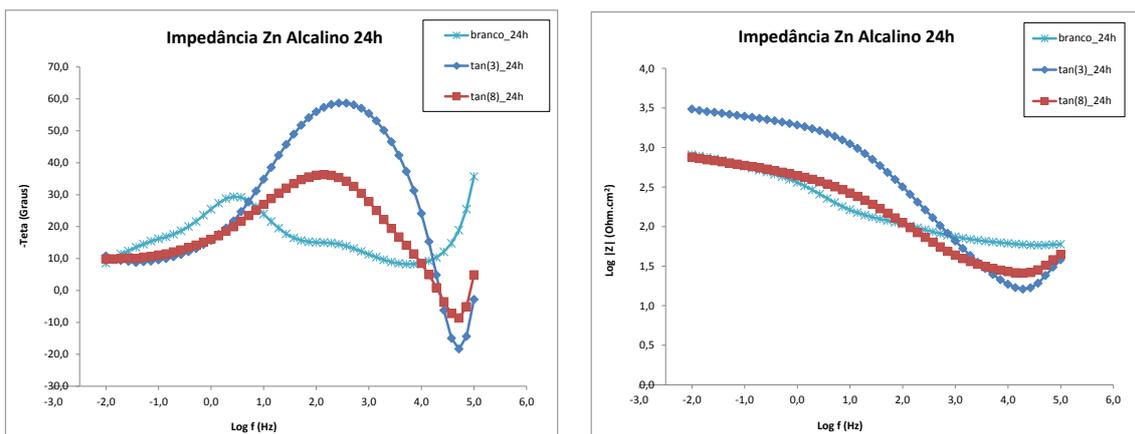


Figura 37. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Esses resultados indicam que ocorre formação de filme na solução de tanino, mas a resistência é inferior à do nanocerâmico sozinho.

5.1.1.4 Amostras com revestimento nanocerâmico e tanino

A Figura 38 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com nanocerâmico com adição de tanino em diferentes tempos de imersão (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), sobre o aço zincado alcalino. Como base de comparação, utilizou-se as amostras de nano(2) e nano(5). Pode-se afirmar que as amostras com revestimento nano(5)+tan(8) e nano(5)+tan(3) obtiveram resultados expressivamente melhores que as outras amostras. Isso indica que a combinação destes dois revestimentos (nanocerâmico e tanino) aumenta a resistência total, elevando esta para aproximadamente 35 K Ω , para a amostra (nano(5)+tan(8)).

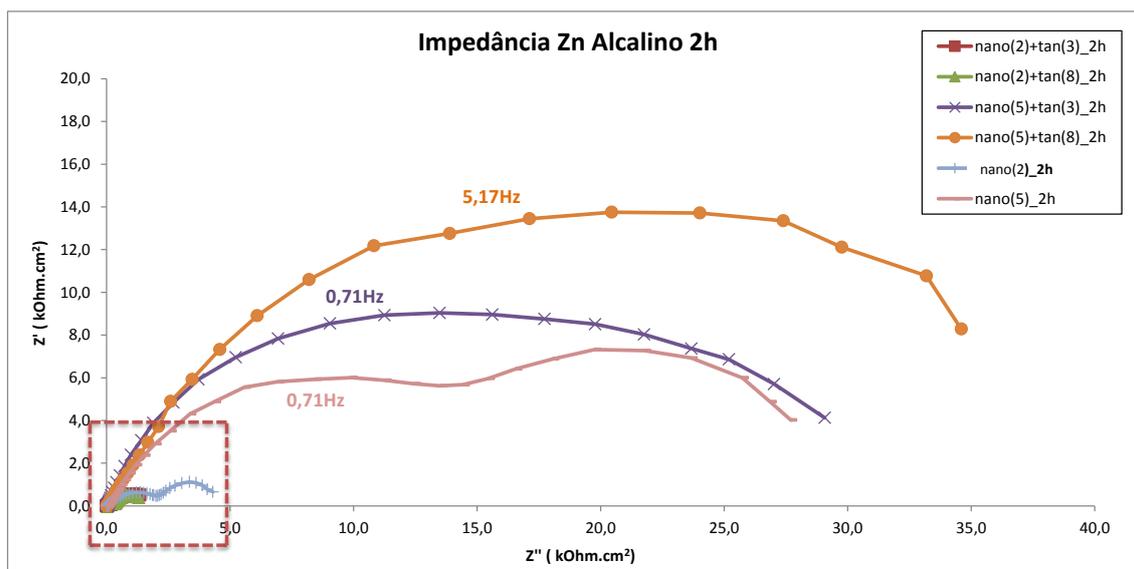


Figura 38. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A Figura 39 mostra uma ampliação do detalhe em destaque da Figura 38. Com o aumento pode-se observar com maior clareza as curvas das amostras (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)) e nano(2). À partir da extrapolação do arco podemos estimar uma resistência total de aproximadamente 5 K Ω para a amostra de nano(2) e uma

resistência total de aproximadamente $2\text{ K}\Omega$ para as amostras de (nano(2)+tan(3)) e (nano(2)+tan(8)).

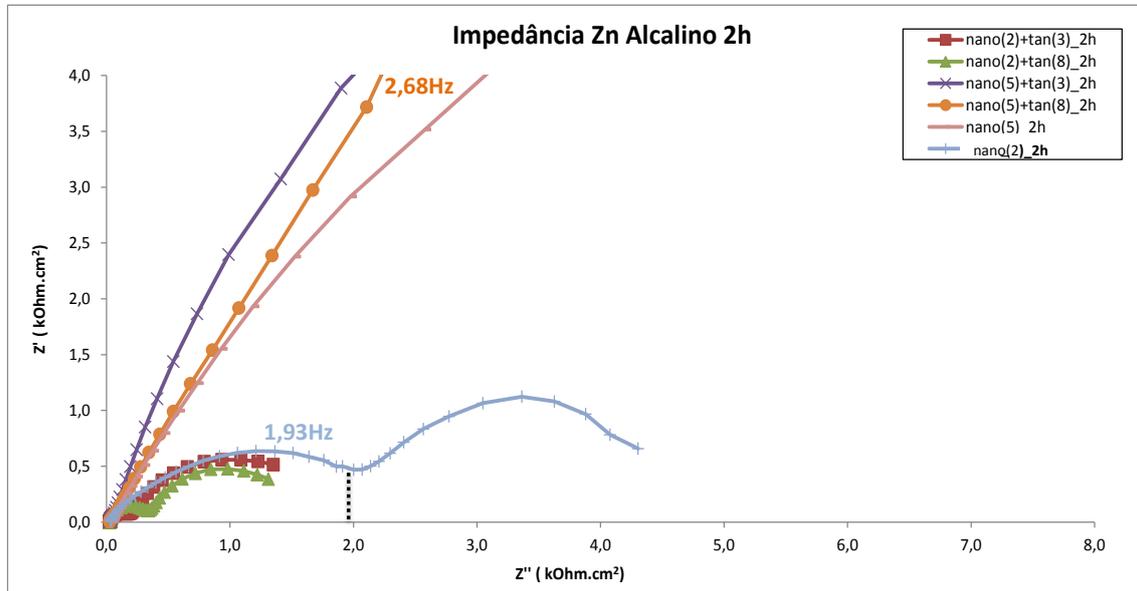


Figura 39. (Zoom da região em destaque da figura anterior) Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Nos diagramas de Bode da Figura 40 é confirmada a presença de duas constantes de tempo bem definidas para todas as amostras. Para as amostras com nanocerâmico no tempo de imersão de 2 minutos e posterior tanino (nos dois tempos de imersão) uma terceira constante de tempo bem definida a frequências intermediárias, pode ser observada. As amostras de (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), são as únicas que não apresentam os picos a baixas frequências. Pelo gráfico de Nyquist é possível verificar que as amostras de nano(5), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), apresentaram maior valor de resistência, com uma impedância total de 10 vezes maior que as outras amostras.

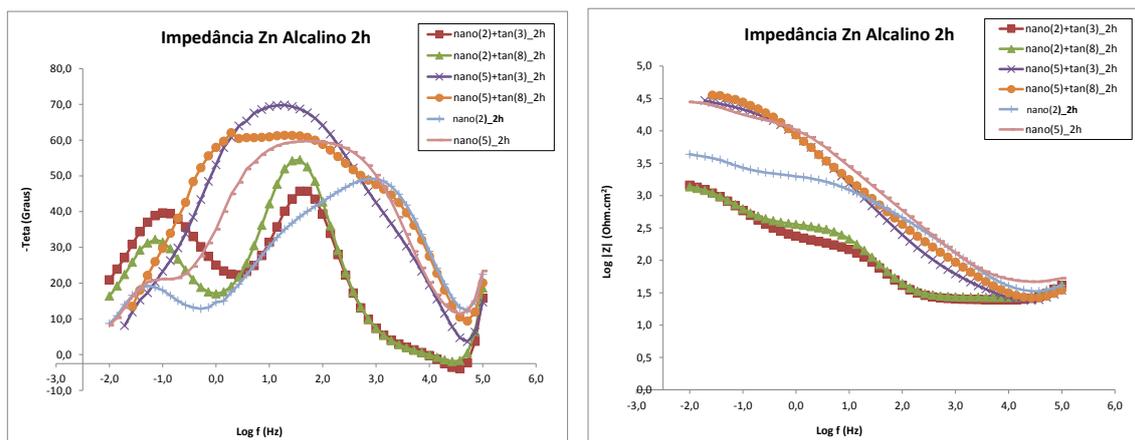


Figura 40. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

As Figuras 41 e 42 apresentam o diagrama de Nyquist e Bode, respectivamente, obtidos após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M. Pode-se afirmar que o comportamento se modifica. Houve um achatamento do arco e a resistência total foi alterada. Este achatamento do arco pode indicar porosidade do revestimento. Extrapolando a curva da amostra (nano(5)+tan(3)) observamos uma resistência total de aproximadamente 12 K Ω e uma resistência total de aproximadamente 6 K Ω para a amostra de (nano(5)+tan(8)). Esse comportamento indica que devido ao fato do substrato de zinco ser muito poroso e o revestimento nanocerâmico não cobrí-lo totalmente, podemos sugerir que o revestimento tanino age selando estes poros descobertos. Mas, conforme foi visto nos diagramas de Bode (Figuras 35 e 37), o tempo de imersão apenas na solução de tanino interfere no comportamento do revestimento. Era de se esperar que com o tempo de imersão no tanino de 8 minutos seria o melhor resultado comparado ao tempo de 3 minutos, mas não foi o ocorrido, evidenciando que juntamente com o revestimento nanocerâmico, este revestimento deve ser obtido em tempos relativamente curtos para ser efetiva a proteção. A amostra obtida com nano e tanino no tempo de 8 minutos apresentou uma resistência superior à amostra de nano e tanino no tempo de 3 minutos, apenas nas duas primeiras horas de ensaio.

Nos diagramas de Bode, podemos ainda observar a presença de duas constantes de tempo bem definidas para todas as amostras, e podemos verificar que neste momento, em todas as amostras, está presente uma terceira constante de tempo bem definida a frequências intermediárias.

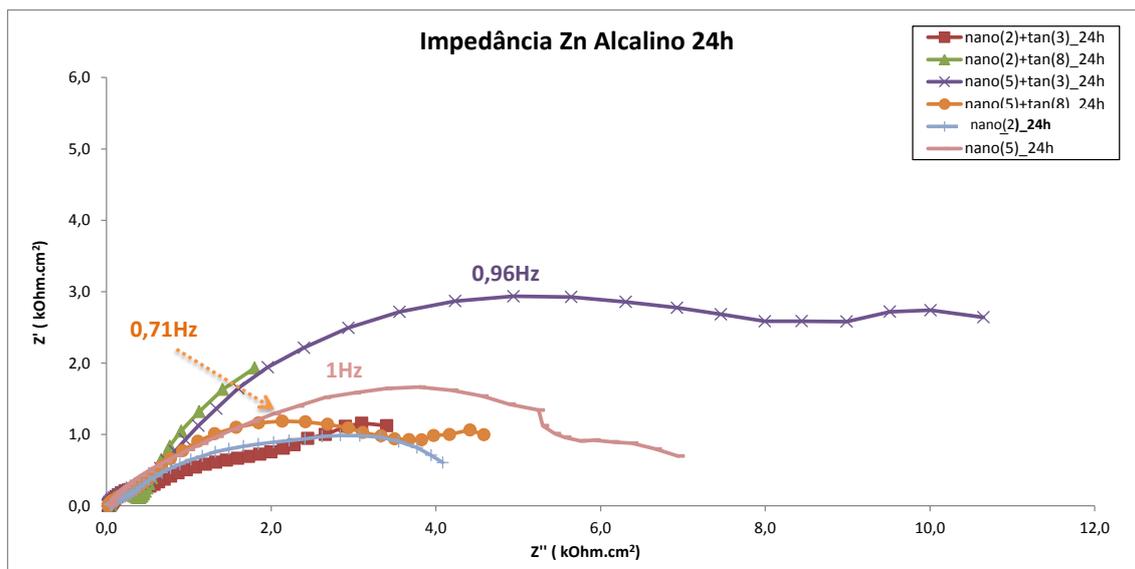


Figura 41. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

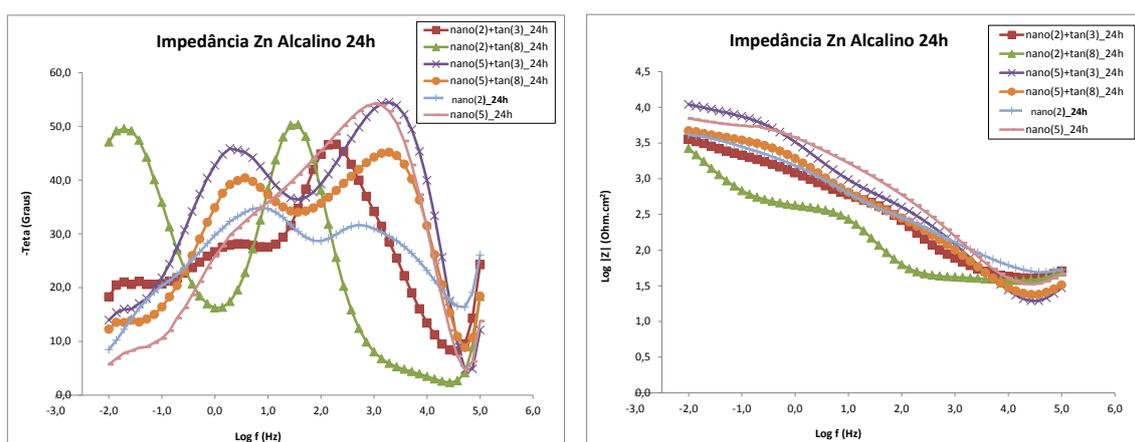


Figura 42. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(2), nano(5), (nano(2)+tan(3)), (nano(2)+tan(8)), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Nas análises de EIE para estes revestimentos em substrato de zinco alcalino, pode-se constatar que as amostras com revestimento nano(5), (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)) apresentaram os melhores resultados. A adição de revestimento tanino após a obtenção do revestimento nanocerâmico, além de conferir cor amarela à peça final, melhorou a ação protetora do revestimento nanocerâmico. O tempo de imersão na solução de tanino interfere no filme de nanocerâmico, isso porque a solução de tanino é suficientemente ácida, então ao invés de “selar” os poros restantes na peça, os íons presentes na água acabam por danificar o filme de nanocerâmico, interferindo negativamente na proteção anticorrosiva. Deve-se ter um controle deste tempo de imersão na solução de tanino. Estudos mais detalhados precisam ser conduzidos para determinar exatamente as possíveis reações químicas existentes entre o revestimento nanocerâmico e o tanino, além de determinar qual o melhor tempo de imersão nessa solução de tanino.

Na Figura 43 estão as curvas de Nyquist para as amostras de nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)) e para as amostras cromatizadas com CrVI e com CrIII. Comparando essas amostras, observa-se que para 2h de imersão em NaCl 0,1M as amostras com revestimento nanocerâmico e posterior revestimento tanino, apresentaram um melhor comportamento em comparação com as amostras cromatizadas. Estas curvas apresentam um caráter resistivo bem pronunciado, evidenciando que estes revestimentos não apresentaram perda de suas propriedades protetoras com penetração de eletrólito.

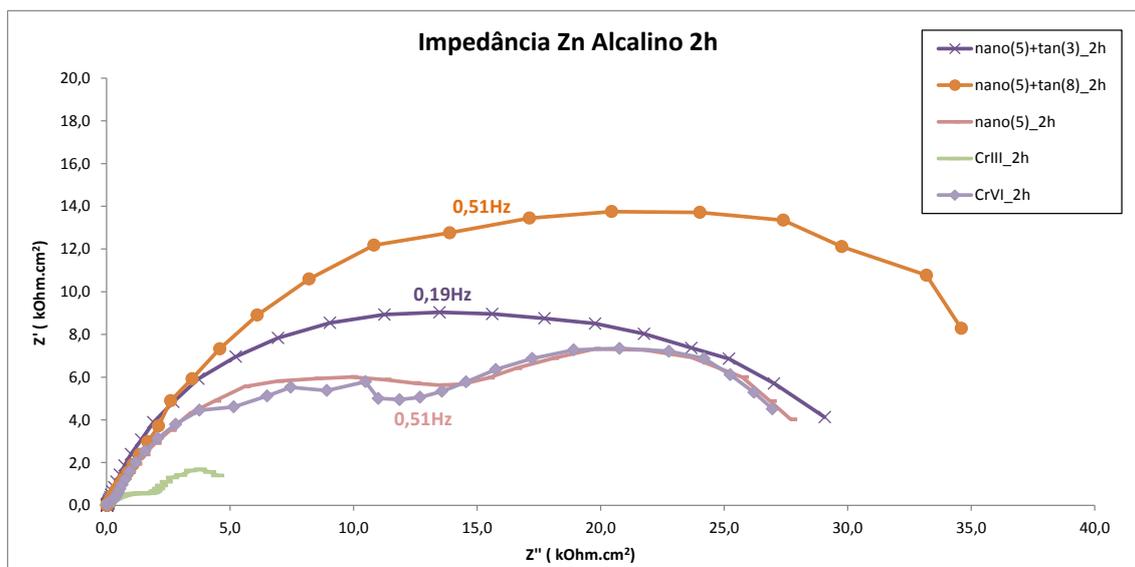


Figura 43. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Para as amostras de nano+tanino, a resistência está na ordem de grandeza da amostra de CrVI, sendo todas cerca de 6 a 8 vezes maiores que a de CrIII.

Nos diagramas de Bode da Figura 44 é confirmada a presença de duas constantes de tempo bem definidas para todas as amostras. Uma terceira constante de tempo bem definida a frequências intermediárias pode ser observada para as amostras de nanocerâmico e cromatizadas. As amostras de (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), são as únicas que não apresentam os picos a baixas frequências.

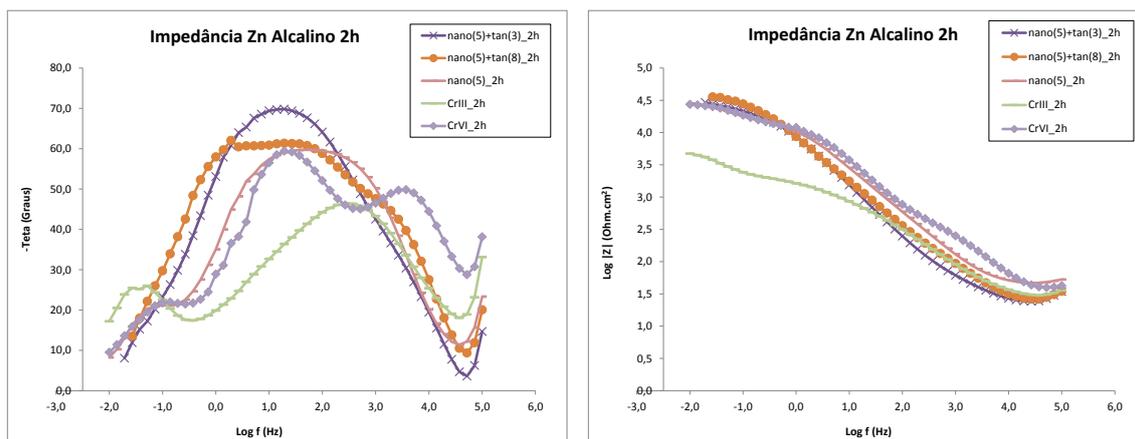


Figura 44. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M, o comportamento se modifica. Como podemos observar na Figura 45, a curva da amostra (nano(5)+tan(3)) apresenta uma resistência total de aproximadamente 14 K Ω , para a amostra de (nano(5)+tan(8)) essa resistência total cai para aproximadamente 6 K Ω . Como dito anteriormente, devido ao fato do substrato de zinco ser muito poroso e o revestimento nanocerâmico não cobri-lo totalmente, o tanino age selando estes poros descobertos, mas o tempo de imersão apenas na solução de tanino interfere no comportamento do revestimento.

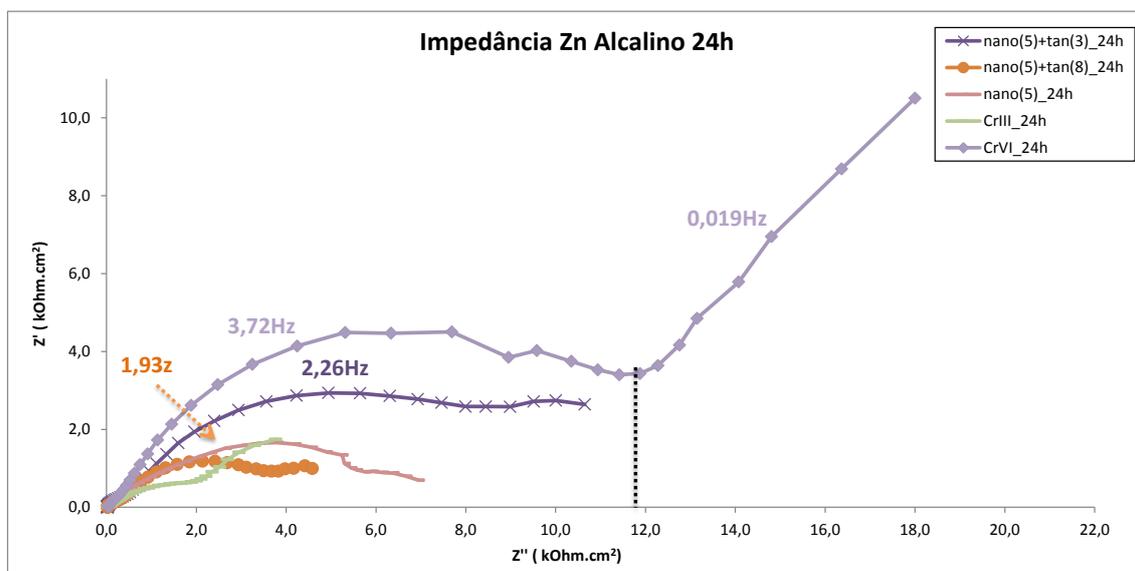


Figura 45. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Nos diagramas de Bode da Figura 46, o mesmo comportamento não é observado. Para todas as amostras há a presença de duas constantes de tempo bem definidas, mas a terceira constante de tempo observada nas amostras cromatizadas e nas amostras só com revestimento nanocerâmico em 2h de imersão em NaCl 0,1M não se destaca. Para as amostras com nanocerâmico e posterior tanino esta constante se pronuncia em frequências intermediárias.

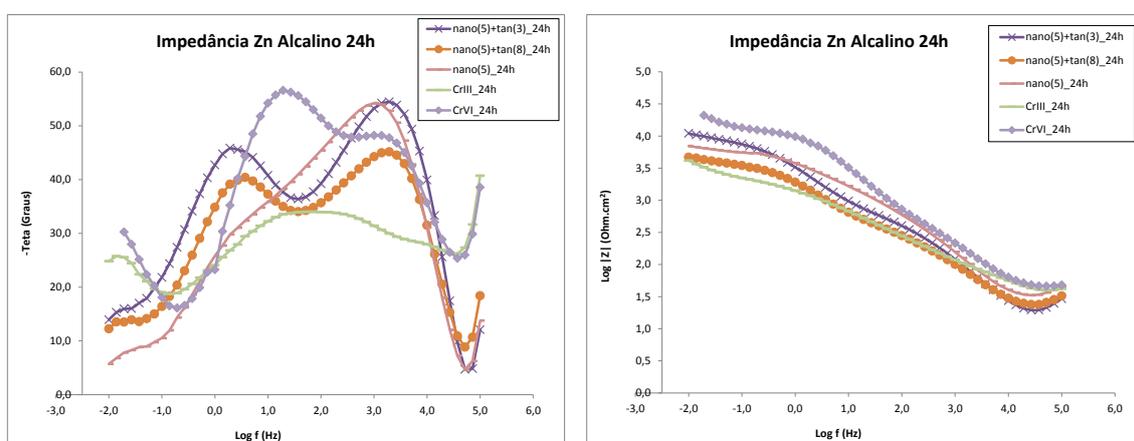


Figura 46. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Deve-se ressaltar que neste trabalho avaliou-se o revestimento nanocerâmico com adição de tanino sem um pós-tratamento de pintura com tinta orgânica. Alguns estudos indicam que os revestimentos nanocerâmicos são utilizados como pré-tratamento do substrato e após é aplicada pintura (36; 42). No entanto estes parâmetros escolhidos para este trabalho indicam que os revestimentos nanocerâmicos em conjunto com os taninos podem ser utilizados como camada única por possuírem um comportamento similar à cromatização. As Figuras 47 e 48 apresentam os diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, para estas mesmas amostras, no tempo de 72h de imersão na solução de trabalho. Extrapolando o arco formado em altas frequências é possível estimar uma resistência de aproximadamente 6 K Ω para a amostra de CrVI e uma resistência total de aproximadamente 5,5 K Ω para

as amostras de (nano(5)+tan(8)) e (nano(5)+tan(3)). Houve um achatamento dos arcos, mas a resistência total não se alterou para as amostras de (nano(5)+tan(8)) e CrVI.

A amostra cromatizada com solução hexavalente apresenta um caráter difusional em baixas frequências, provavelmente devido a difusão dos íons CrVI (63).

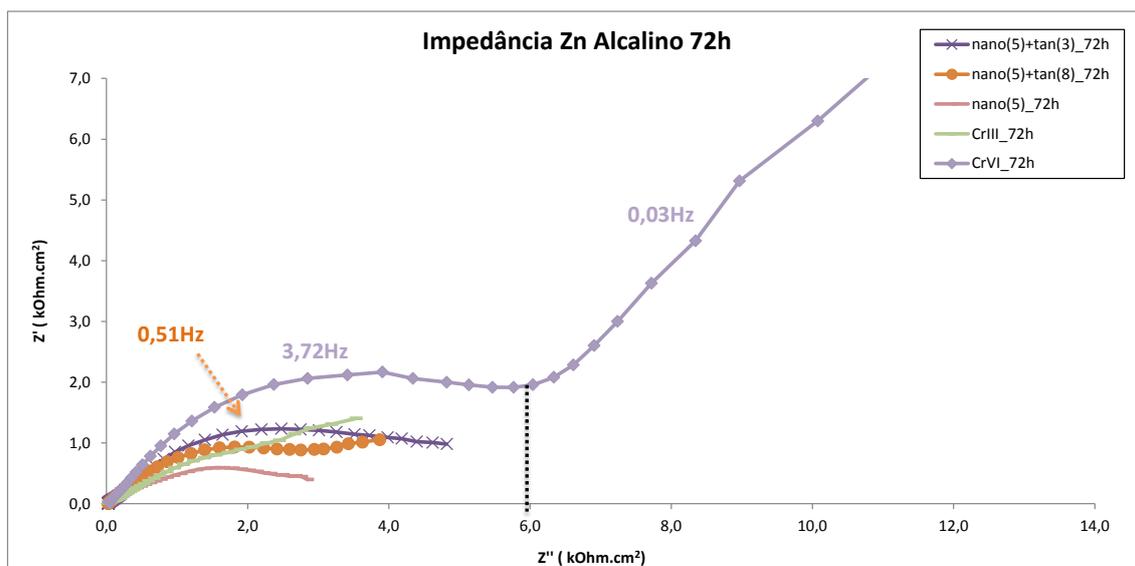


Figura 47. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 72h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Podemos observar novamente o mesmo comportamento das amostras, comparando com os resultados de 24h de imersão na solução de NaCl 0,1M. Todas as amostras apresentam duas constantes de tempo bem definidas, mas a terceira constante de tempo observada nas amostras cromatizadas e nas amostras só com revestimento nanocerâmico em 2h de imersão em NaCl 0,1M não se destaca. Já para as amostras com nanocerâmico e posterior tanino, esta constante se pronuncia em frequências intermediárias. Pode ser confirmado pelo gráfico de Nyquist que o revestimento (nano(5)+tan(3)) e o (nano(5)+tan(8)) apresentam comportamento similar ao CrIII.

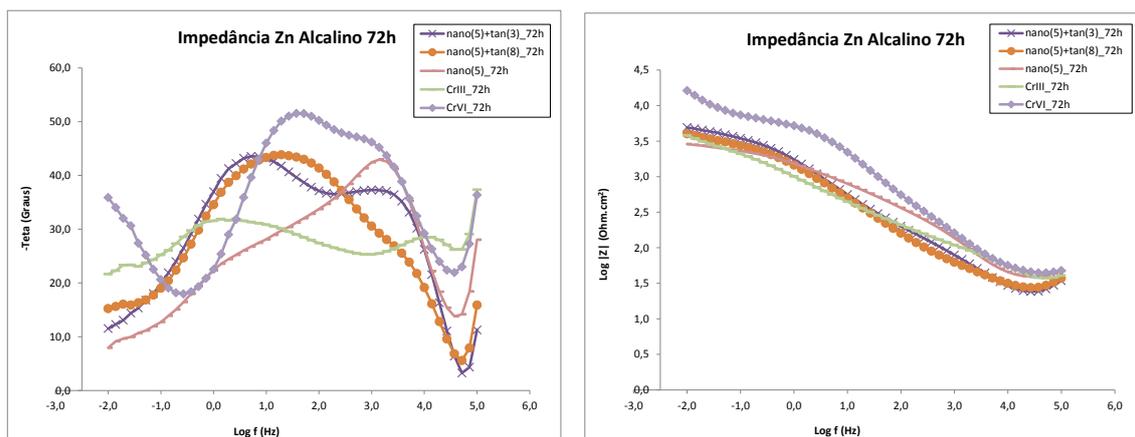


Figura 48. Diagramas de Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI e CrIII, após 72h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Podemos então propor que estes revestimentos de nanocerâmico e posterior tanino, além de conferir cor amarela às peças, podem proteger uma peça de zinco alcalino nas mesmas condições que o revestimento de cromatização trivalente, sem posterior pintura.

5.1.2 Ensaio de polarização

Com o intuito de verificar se o revestimento nanocerâmico com posterior adição de tanino possui um desempenho maior ou menor em relação aos revestimentos utilizados na indústria atualmente, foi realizado o ensaio para uma chapa zincada alcalina com revestimentos de nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), que foram os melhores resultados obtidos nos ensaios de EIE, e amostras de CrVI, CrIII. A Figura 49 apresenta as curvas de polarização para os diferentes revestimentos estudados.

Nota-se que todas as curvas (exceto a curva da amostra de CrIII) possuem um comportamento semelhante à curva do revestimento CrVI, apresentando uma possível passivação. Esta não se mantém devido, provavelmente, à baixa espessura do filme formado. Comparando com a amostra branco, todos os potenciais de corrosão foram deslocados para potenciais mais catódicos, indicando uma possível inibição catódica destas amostras.

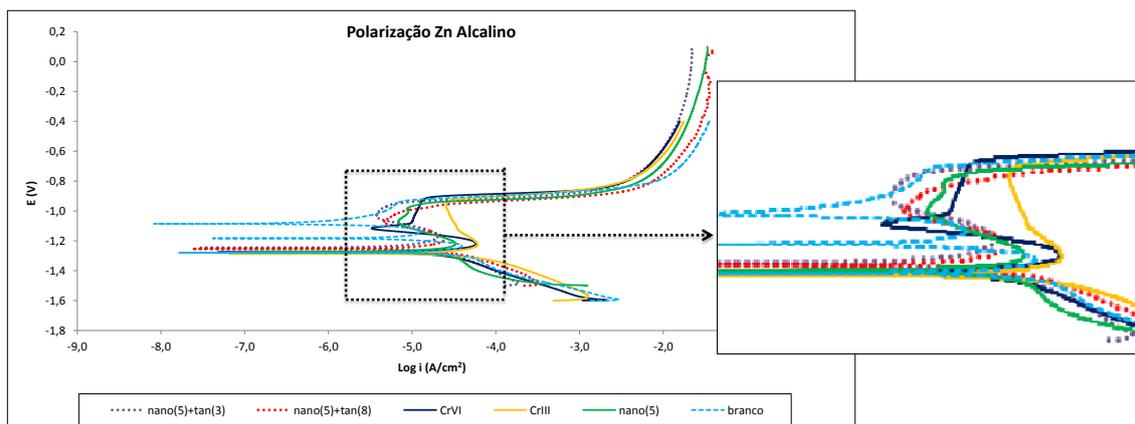


Figura 49. Curvas de Polarização para aço zincado alcalino com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVI, CrIII e branco em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora.

O resultado do ensaio de Polarização deve ser observado com cautela, pois as correntes medidas podem ser uma mistura da contribuição do substrato e do revestimento, especialmente se este é poroso. A influência do substrato, sobretudo para revestimentos de baixa espessura, como os aqui estudados, pode interferir nos resultados. Igualmente, como o traçado foi a partir de um potencial catódico elevado, pode ter havido alguma influência da reação de redução. Os resultados de EIE são mais conclusivos.

5.1.3 Potencial de circuito aberto (OCP)

Na Figura 50 nota-se que, comparativamente com uma amostra somente zincada alcalina (branco), há uma redução na diferença de potencial para o revestimento (nano(5)+tan(3)) ficando praticamente constante em -0,96V durante a realização do ensaio, ou seja, uma hora de imersão. Este revestimento apresentou potencial ligeiramente mais ativo que o aço zincado alcalino. Já o revestimento (nano(5)tan(8)) apresentou um comportamento similar ao revestimento CrIII, se mantendo constante em -0,98V. Este revestimento apresentou potenciais ligeiramente mais nobres que o aço zincado alcalino, indicando uma possível proteção.

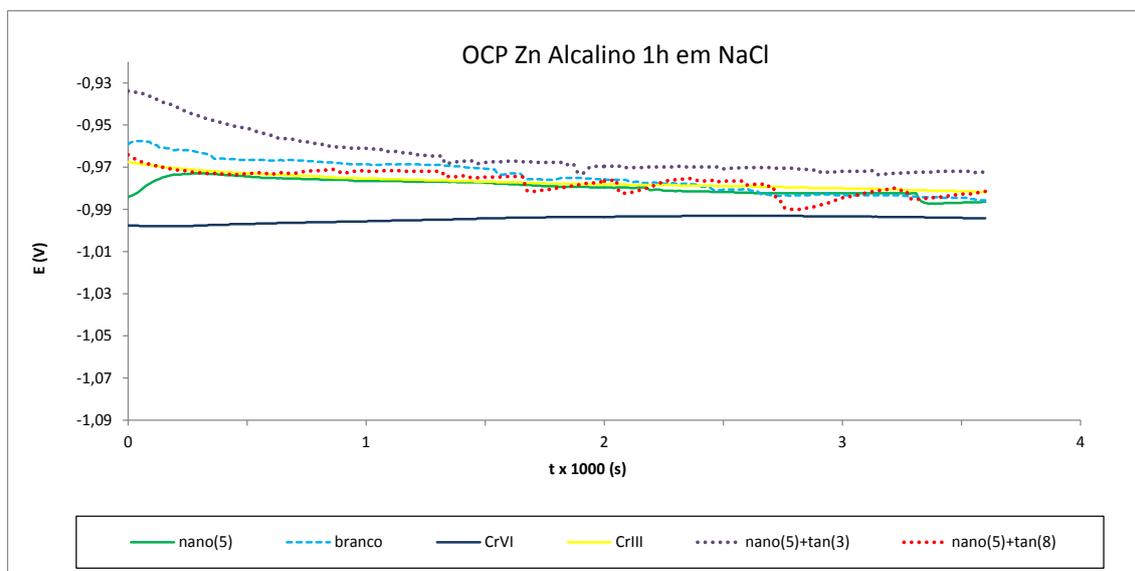


Figura 50. Curvas de OCP para o aço zincado alcalino revestidas com nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVII, CrIII e branco em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora de imersão.

5.1.4 Ensaio de câmara úmida

O ensaio acelerado em câmara úmida foi realizado em um tempo total de 336 horas, após o qual foi avaliado o grau de corrosão de cada amostra. Todas as bordas das chapas foram isoladas com verniz para evitar possíveis erros de avaliação do desempenho. Na Tabela 9 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à câmara úmida das chapas com revestimentos nano(2), nano(5), (nano(5)+tan(3)), (nano(5)+tan(8)), CrVII e CrIII.

Tabela 9. Amostras de zinco alcalino com diferentes revestimentos, expostas em câmara úmida, no tempo total de 336h.

Amostras Tempo	CrVI	CrIII	Nano(5)+tan(3)	Nano(5)+tan(8)	Nano(2)	Nano(5)
24h	B0	B0	B1	B1	B4	B1
48h	B0	B0	B1	B1	B5	B2
72h	B0	B0	B1	B1	B5	B2
168h	B0	B0	B1	B1	B5	B2
192h	B0	B0	B1	B1	B5	B2
216h	B0	B0	B1	B1	B5	B4
240h	B0	B0	B1	B1	B5	B4
264h	B0	B0	B1	B1	B5	B4
336h	B0	B0	B1	B1	B5	B4

Aspecto ou acabamento (V-vermelho, B-branco), graus de corrosão (0-perfeito, 1-pontos em áreas localizadas, 2-pontos em geral, 3-áreas localizadas, 4-parcial, 5-total)

Nenhuma amostra apresentou corrosão do metal base, ou seja, do ferro. Os valores B0, B1, B2, B3, B4 e B5 são referentes à corrosão branca do zinco. Quanto maior é o número maior é a intensidade da corrosão. As amostras Branco apresentaram corrosão branca desde as primeiras horas de ensaio. As amostras com CrVI e com CrIII obtiveram um excelente resultado, não apresentaram corrosão branca durante as 336h de ensaio. A amostra nano(2) apresentou corrosão branca (B4) desde as primeiras 24h de ensaio, e ao final do ensaio corrosão total, esta corrosão branca se inicia em pontos de descontinuidade do filme nanocerâmico.

Para a amostra nano(5) foram observados pontos de corrosão já nas primeiras 24h de ensaio, com 216h de ensaio já havia corrosão parcial na peça.

Os revestimentos com melhor desempenho depois das amostras cromatizadas, foram as amostras de (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), que até o fim do ensaio apresentaram grau de corrosão branca em pontos em áreas localizadas (B1). O resultado do ensaio de câmara úmida corrobora com os resultados obtidos

anteriormente, ou seja, o filme composto de nano e tanino apresentam uma resistência à corrosão maior que o filme de nano sem o revestimento tanino.

Na Figura 51 estão as imagens das amostras após as 336h de câmara úmida. Pode-se ver que as amostras cromatizadas não apresentam corrosão, e as amostras de nano(2) e nano(5) apresentam corrosão total e parcial, respectivamente. Podemos observar também as amostras de (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)) que apresentam uma corrosão B1, em áreas localizadas, que pode ser decorrência da formação de um revestimento não uniforme sobre a superfície.

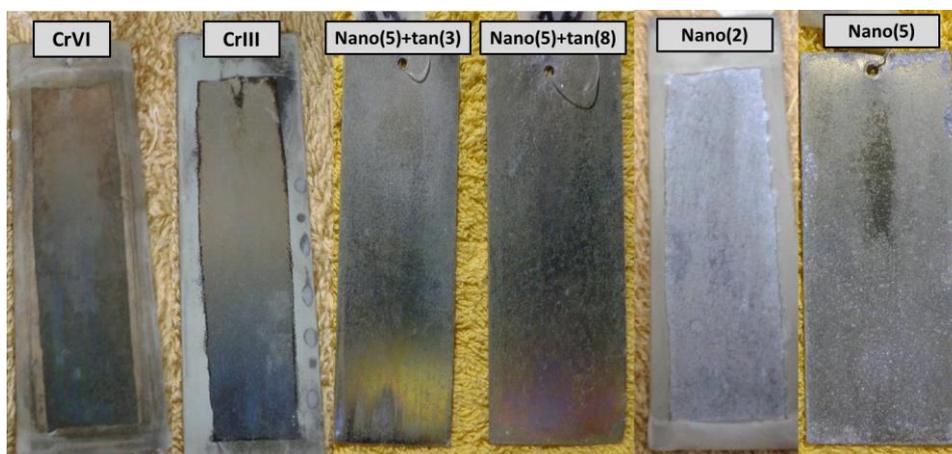


Figura 51. Amostras de Zn alcalino com diferentes revestimentos, após 336 horas de exposição em câmara úmida.

5.1.5 MEV/EDS

A seguir serão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros de EDS para as regiões delimitadas na micrografia. Além das imagens obtidas por microscopia ótica.

Através da análise por MEV é possível verificar se realmente há a deposição de revestimento na superfície do aço zincado. Com o auxílio do EDS, verifica-se qualitativamente que elementos estão depositados em determinado ponto ou área de interesse. Na Figura 52 é mostrado o aspecto superficial do aço zincado alcalino.

Através do EDS realizado em dois pontos é detectada a presença de zinco como esperado.

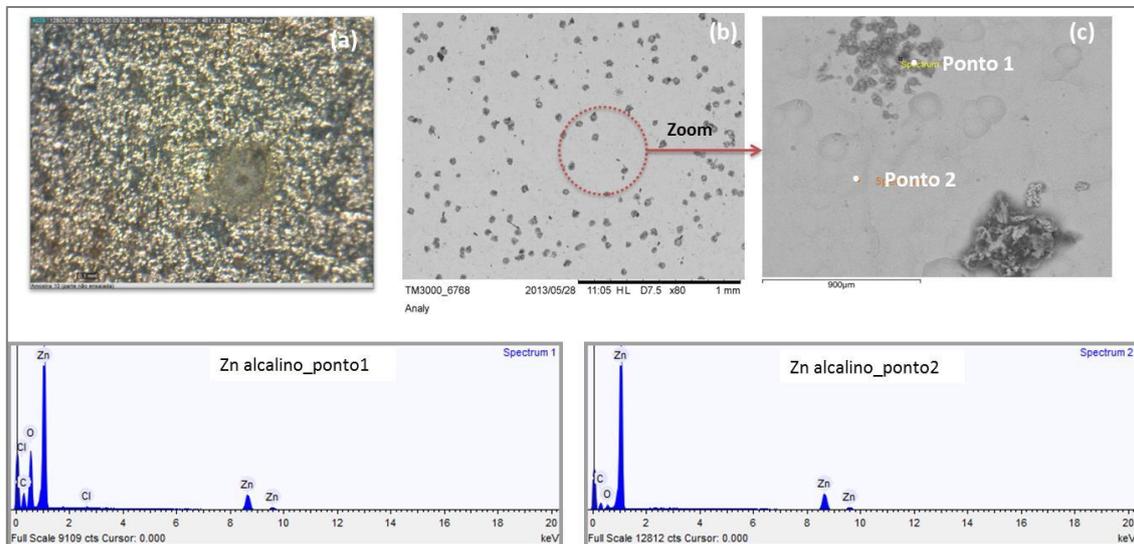


Figura 52. Micrografia obtida por microscópio óptico (a), MEV (b,c) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (c) da amostra do aço zincado alcalino.

Nas Figuras 53, 54 e 55, estão apresentadas as micrografias das amostras nano(2), nano(5) e (nano(5)+tan(8)). Em todos os casos, podemos observar a presença do pico de zircônio.

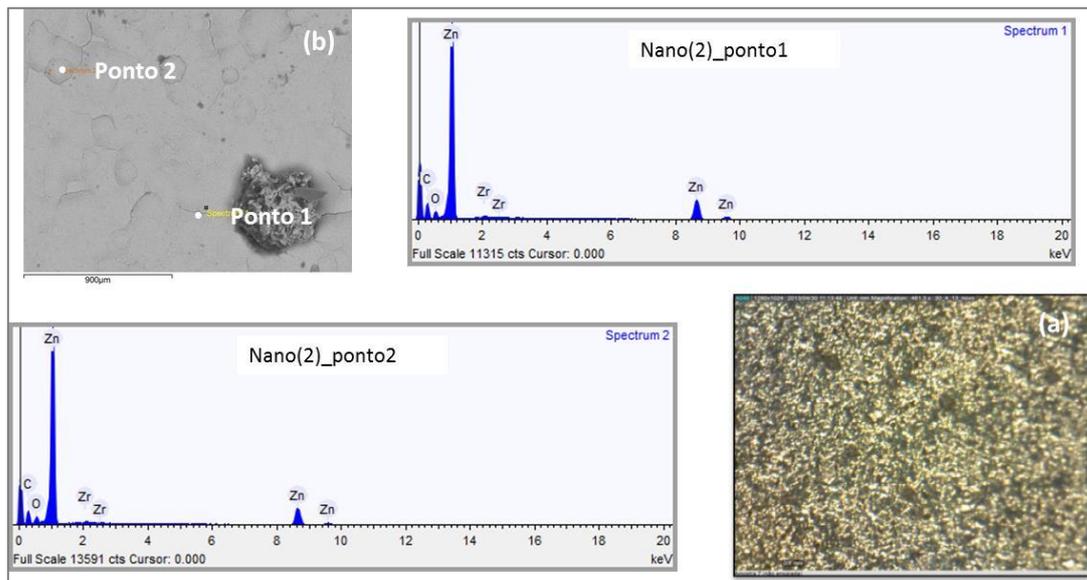


Figura 53. Micrografia obtida por microscópio óptico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado alcalino com revestimento nano(2).

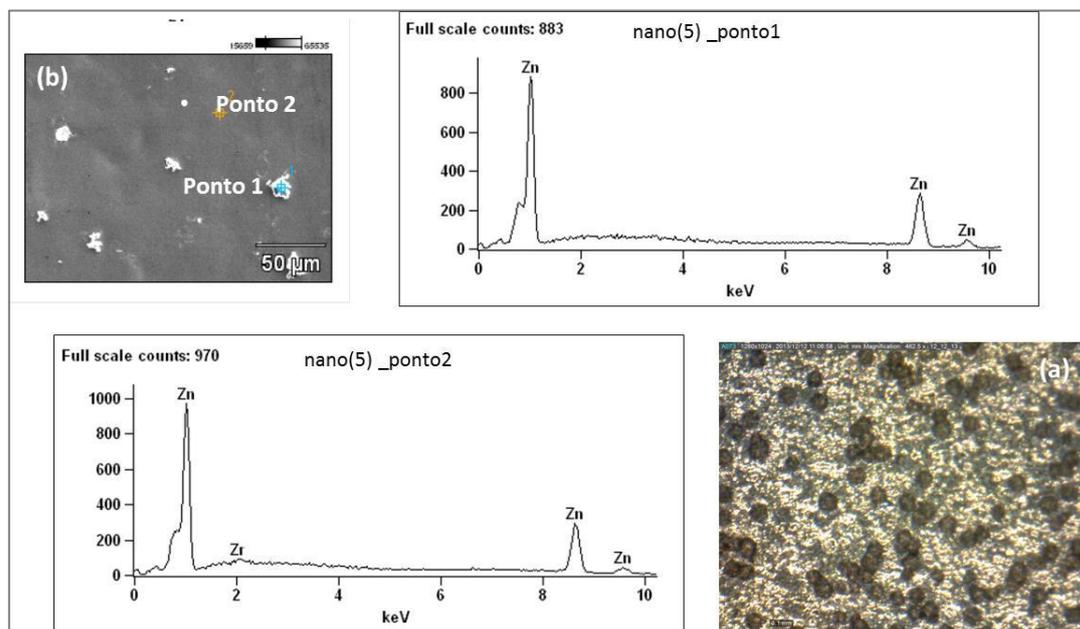


Figura 54. Micrografia obtida por microscópio óptico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado alcalino com revestimento nano(5).

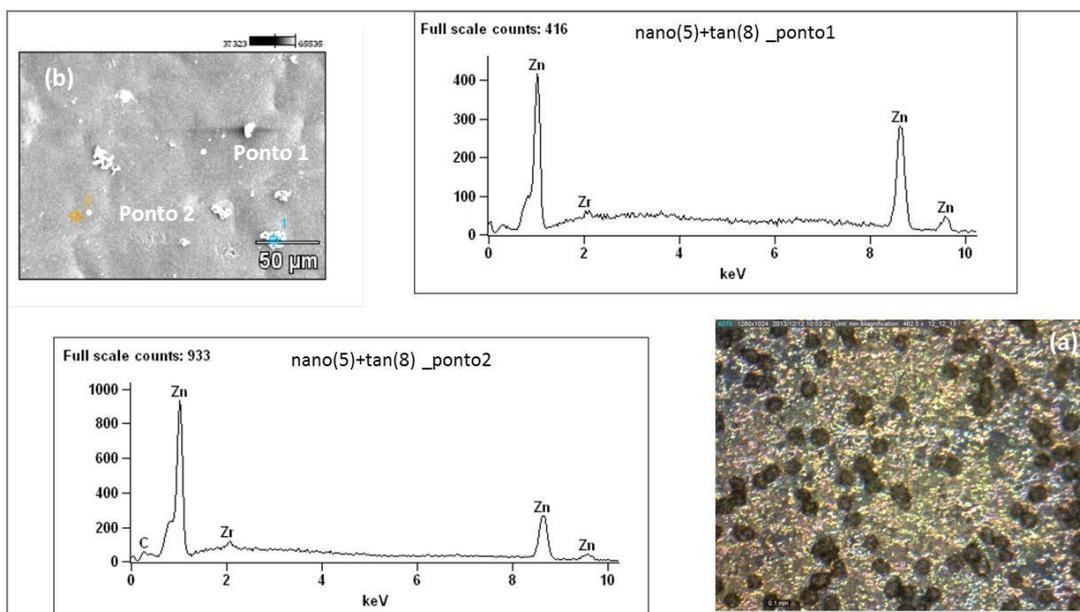


Figura 55. Micrografia obtida por microscópio óptico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado alcalino com revestimento nano(5)+tan(8).

Embora o revestimento nanocerâmico não seja completamente homogêneo em toda a superfície, os resultados de MEV/EDS confirmam a formação do filme de nanocerâmico, o que suporta os bons resultados obtidos nas análises de EIE e polarização para a amostra.

Com os resultados obtidos das análises de EDS não é possível uma comparação qualitativa da microestrutura dos revestimentos obtidos, devido à baixa intensidade de Zr detectada em todas as amostras, e também à baixa espessura do revestimento nanocerâmico (que é da ordem de nanômetros) (21).

Como podemos notar, após os ensaios elucidados aqui, para o zinco alcalino o melhor resultado de proteção e obtenção de coloração amarelada foi obtido nas amostras de nano(5)+tanino (para ambos tempos de imersão no tanino). Este revestimento em duas etapas teve resultados promissores nos ensaios de EIE e câmara úmida, podendo vir a substituir os revestimentos de Cr, no mesmo grau de proteção e causando um menor impacto ambiental. Cabe salientar que o ensaio de EIE foi realizado em solução de NaCl 0,1 M e em câmara úmida é utilizado apenas água DI.

5.2 Avaliação dos revestimentos sobre o aço zincado em banho ácido

Na sequência serão descritos os resultados obtidos pela técnica de EIE, polarização potencioestática, OCP, Câmara Úmida e MEV/EDS para as amostras revestidas com diferentes revestimentos sobre o aço zincado por eletrodeposição em banho ácido. Primeiramente cada revestimento será comparado à amostra branco (que é a amostra apenas zincada), e em seguida uma comparação dos melhores desempenhos com amostra cromatizada, (cromatização hexavalente e trivalente). Na Figura 56 são observadas as amostras antes dos ensaios eletroquímicos e suas respectivas colorações. Podemos visualizar que as amostras com nanocerâmico e posterior aplicação de revestimento tanino apresentam coloração levemente amarelo, se comparado com a amostra com cromatização hexavalente.

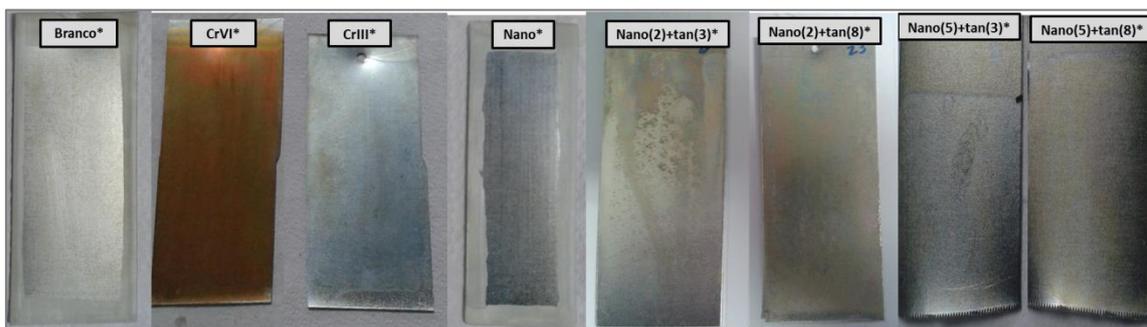


Figura 56. Amostras de Branco*, CrVI*, CrIII*, Nano*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* , (nano(5)+tan(8))* no substrato de zinco ácido, antes dos ensaios eletroquímicos.

5.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

5.2.1.1 Amostras com revestimento nanocerâmico

A Figura 57 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com nanocerâmico nos tempos de 2 e 5 minutos de imersão na solução de hexafluorzircônio, sobre o aço zincado ácido. Pode-se afirmar que a amostra com revestimento nanocerâmico no tempo 5 minutos de imersão obteve resultados expressivamente melhores que as amostra sem revestimento (branco) e a amostra com revestimento nanocerâmico no tempo de imersão de 2 minutos.

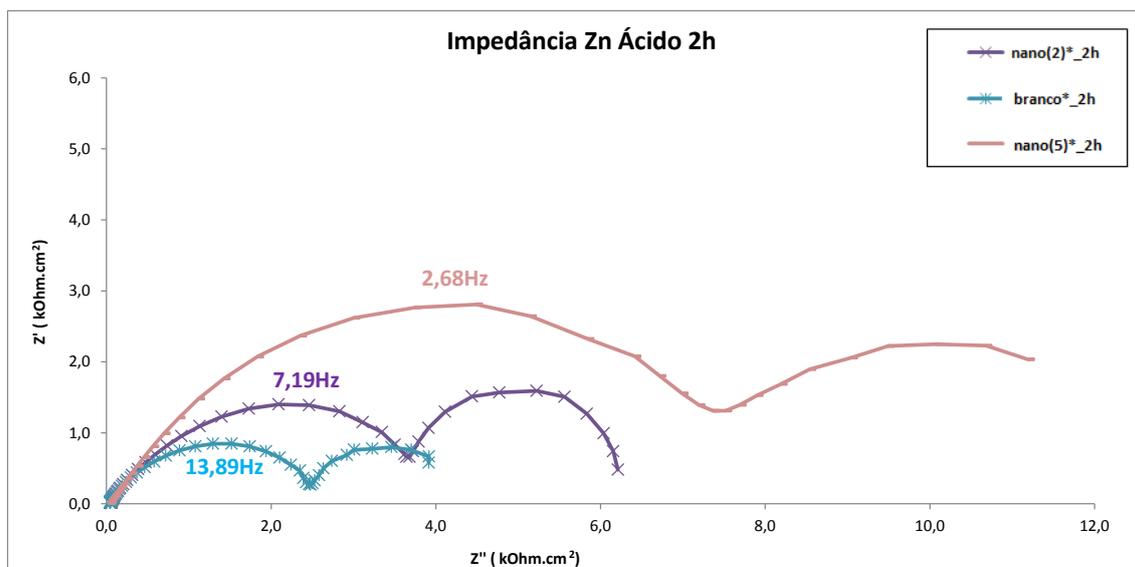


Figura 57. Diagrama de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorozircônio, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A resistência total da amostra com 5 minutos de imersão é de aproximadamente 2 vezes superior àquela com 2 minutos, e esta é de aproximadamente 1,5 vezes superior em relação à amostra branco. Extrapolando as curvas observamos uma resistência total de aproximadamente 13 K Ω para a amostra de nano(5)* e uma resistência total de aproximadamente 6,5 K Ω para a amostra de nano(2)*, essa resistência da amostra nano(2)* é superior aquela obtida para o Zn Alcalino (que está na ordem de aproximadamente 4 K Ω), e a resistência da amostra de nano(5)* é inferior (aproximadamente 2 vezes menor) àquela obtida em substratos de zinco alcalino.

Dois arcos são visíveis, tanto no branco quanto nas amostras com nanocerâmico. Nos diagramas de Bode da Figura 58, é confirmada a presença de duas constantes de tempo bem definidas para as três amostras. Para as amostras com revestimento nanocerâmico uma terceira constante de tempo, a frequências intermediárias, pode ser observada.

Como já foi mencionado antes na secção 5.1.1, em baixas frequências o fenômeno está associado à oxidação da superfície metálica e em altas frequências ao

revestimento. O pico em médias frequências pode estar associado ao revestimento nanocerâmico.

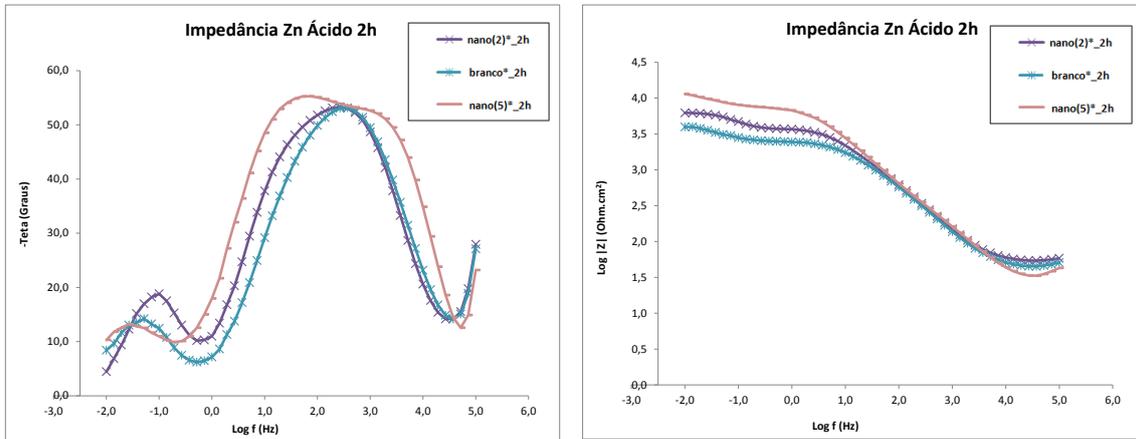


Figura 58. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A Figura 59 apresenta o diagrama de Nyquist obtidos após 24h de imersão na solução de NaCl 0,1M. Pode-se afirmar que a amostra com revestimento nanocerâmico no tempo 5 minutos de imersão continuou a apresentar o melhor resultado perante as outras amostras, apesar de ter diminuído a resistência total. Essa resistência agora se assemelha à obtida nos substratos de zinco alcalino.

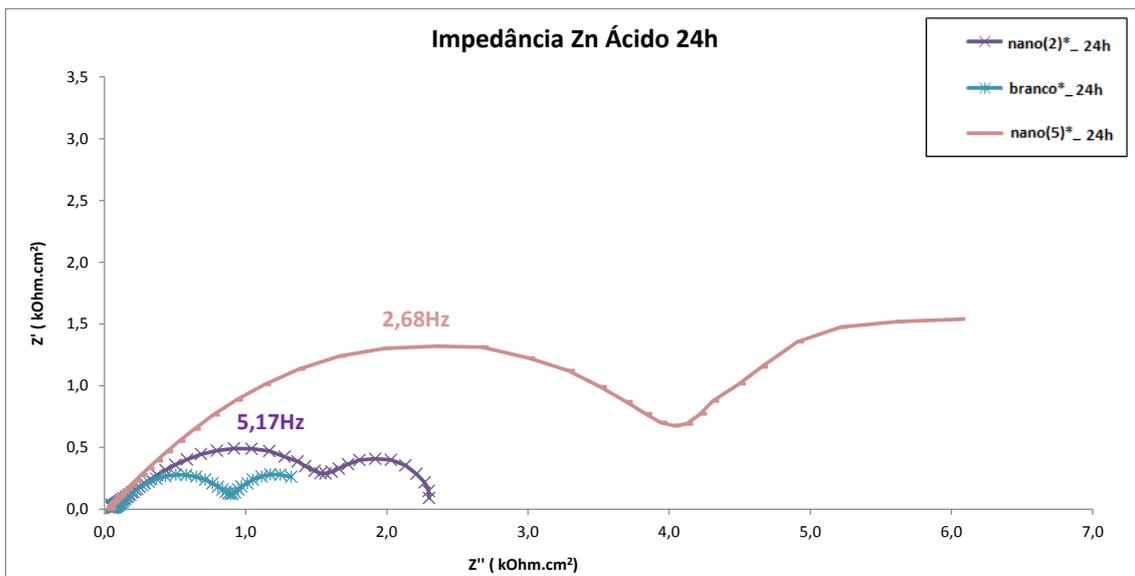


Figura 59. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A partir da extrapolação do arco formado em altas frequências é possível estimar uma resistência de aproximadamente $8 \text{ K}\Omega$ para a amostra de nano(5)*, e de aproximadamente $2,5 \text{ K}\Omega$ para a amostra de nano(2)*. As duas amostras obtiveram um desempenho ainda superior ao da amostra apenas zincada (branco*). Na Figura 60, os diagramas de Bode evidenciam a constante de tempo em frequências intermediárias para as amostras com revestimento nanocerâmico.

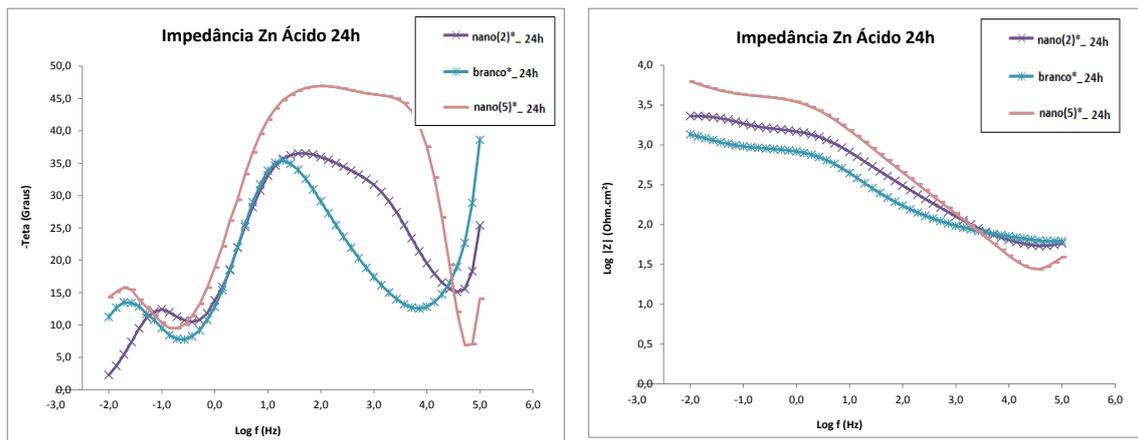


Figura 60. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

5.2.1.2 Amostras com revestimento nanocerâmico+corante

A Figura 61 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com nanocerâmico nos tempos de 2 e 5 minutos e (nano+cor)* com tempo de imersão de 2 minutos, sobre o aço zincado ácido. Pode-se afirmar que a amostra de (nano+cor)* obteve o pior resultado, comparado às amostras só com nanocerâmico, e apresentando um comportamento inferior até ao branco (substrato não protegido).

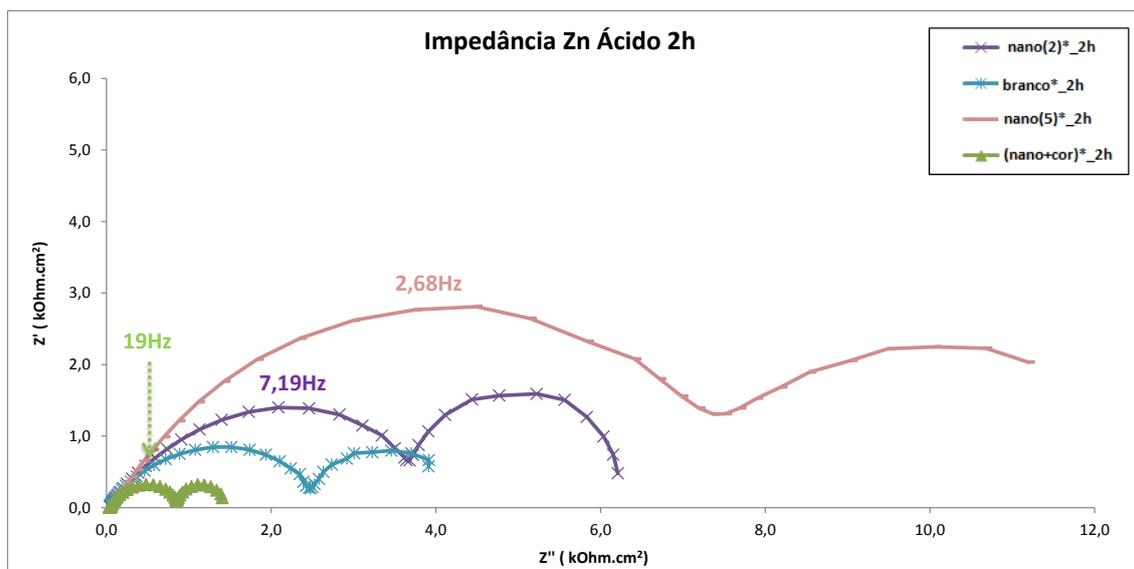


Figura 61. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com (nano+cor)*, nano(2)*, nano(5)* e branco*, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Como dito anteriormente na seção 5.1.1.2, este comportamento pode ser explicado pelo simples fato deste corante ser utilizado em processos de anodização, não sendo efetivo ao adicionar no revestimento nanocerâmico. O corante na realidade dificulta a formação da camada de conversão de nanocerâmico. A resistência total da amostra nano(5)* é de aproximadamente 2 vezes maior que a amostra nano(2)*, e esta por sua vez é 3,5 vezes maior que a amostra (nano+cor)*. Dois arcos são visíveis para as amostras com nanocerâmico. Podemos estimar uma resistência de aproximadamente 13 K Ω para a amostra de nano(5)*, essa resistência é inferior à obtida nos substratos de zinco alcalino (aproximadamente 2 vezes menor), uma resistência total de aproximadamente 6,4 K Ω para a amostra de nano(2)*, e uma resistência total de aproximadamente 1,5 K Ω para a amostra de (nano+cor)*. Estas duas últimas amostras tem um comportamento muito semelhante àquelas obtidas em substratos de zinco alcalino.

Nos diagramas de Bode da Figura 62 é confirmada a presença de duas constantes de tempo bem definidas para todas as amostras. Para as amostras só com nanocerâmico, uma terceira constante de tempo, a frequências intermediárias, pode ser observada.

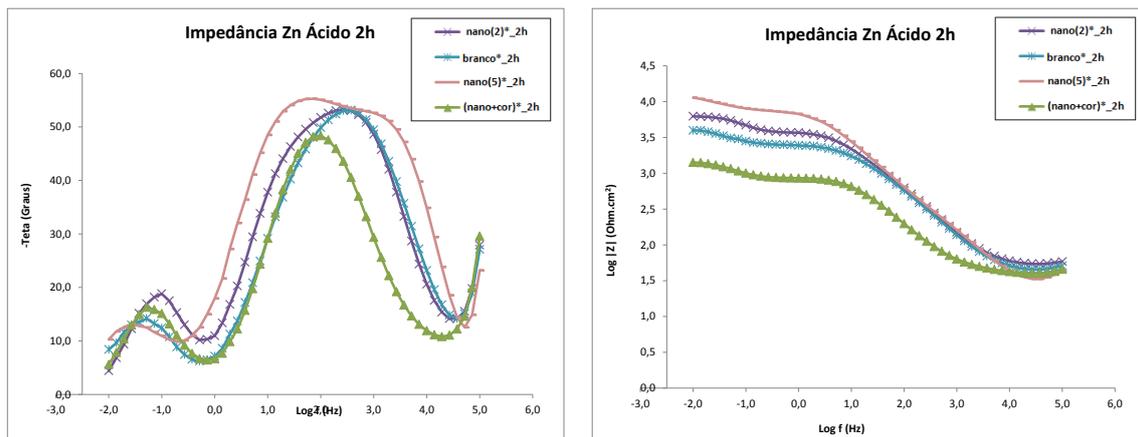


Figura 62. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com (nano+cor)*, nano(2)*, nano(5)* e branco*, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

As Figuras 63 e 64 apresentam os diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, obtidos após 24h de imersão em NaCl 0,1M. Pode-se afirmar que a amostra (nano+cor)* e a amostra nano(2)* apresenta o mesmo comportamento, mas ainda assim possuem um resultado inferior ao da amostra de nano(5)*. Já a amostra de nano(5)* continuou a apresentar o melhor resultado perante as outras amostras, apesar de ter diminuído a sua resistência total. Nos diagramas de Bode evidenciamos novamente a constante de tempo em frequências intermediárias.

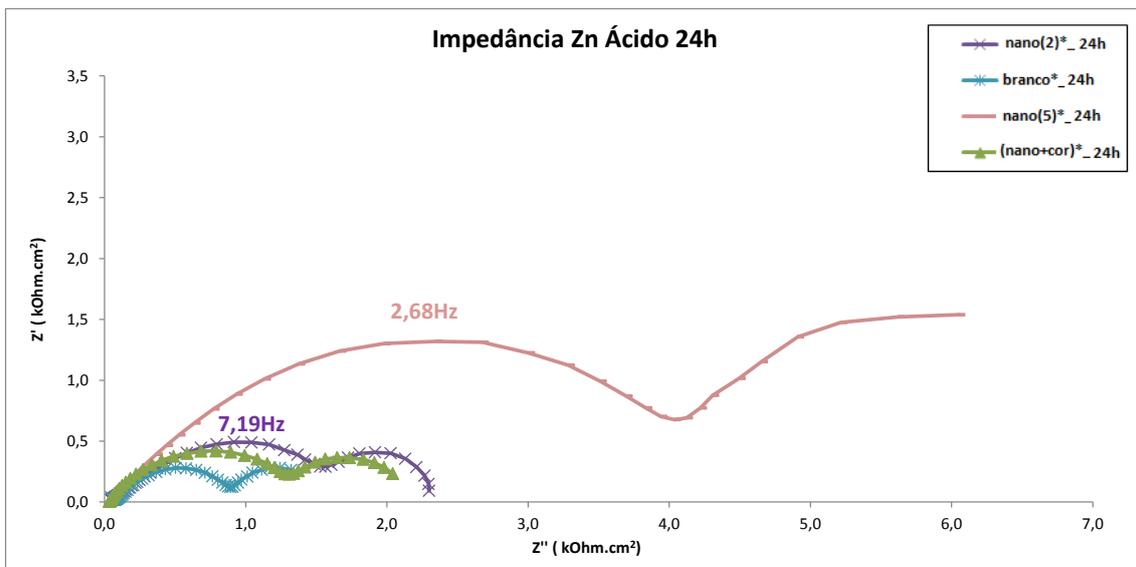


Figura 63. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com (nano+cor)*, nano(2)*, nano(5)* e branco*, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

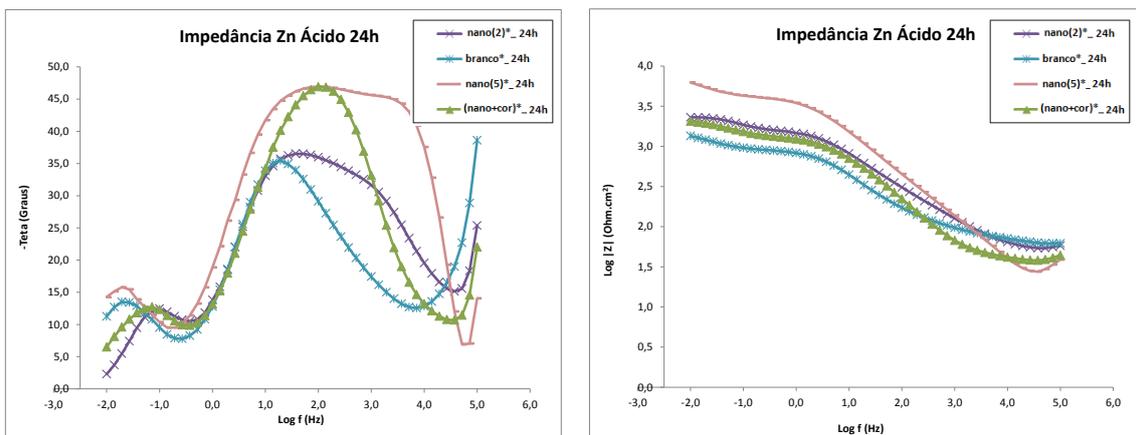


Figura 64. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com (nano+cor)*, nano(2)*, nano(5)* e branco*, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A presença do corante nos substratos de zinco ácido, também não conferiu boa qualidade visual à peça e a resistência foi inferior à amostra com revestimento nanocerâmico, sendo descartado dos demais ensaios. Os ensaios em duas etapas (revestimento nanocerâmico e posterior aplicação da solução de corante) apresentaram resultados ainda piores, inclusive piores que a amostra branco, e também foram descartados.

5.2.1.3 Amostras com revestimento tanino

A Figura 65 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com tanino nos tempos de 3 e 8 minutos de imersão na solução de tanino, sobre o aço zincado ácido. Pode-se afirmar que a amostra com revestimento tanino no tempo 8 minutos de imersão obteve um resultado melhor que as outras amostras, com uma resistência de aproximadamente 12 K Ω . A amostra de tanino no tempo de imersão de 3 minutos obteve uma resistência total de aproximadamente 8 K Ω , já a amostra branco* obteve uma resistência total de aproximadamente 4 K Ω . Nota-se que o comportamento do tanino é diferente para cada substrato, pois como foi demonstrado na secção 5.1.1.3, o tempo de imersão de 8 minutos era inferior ao de 3 minutos. Neste caso, sobre um substrato ácido, o comportamento se inverte.

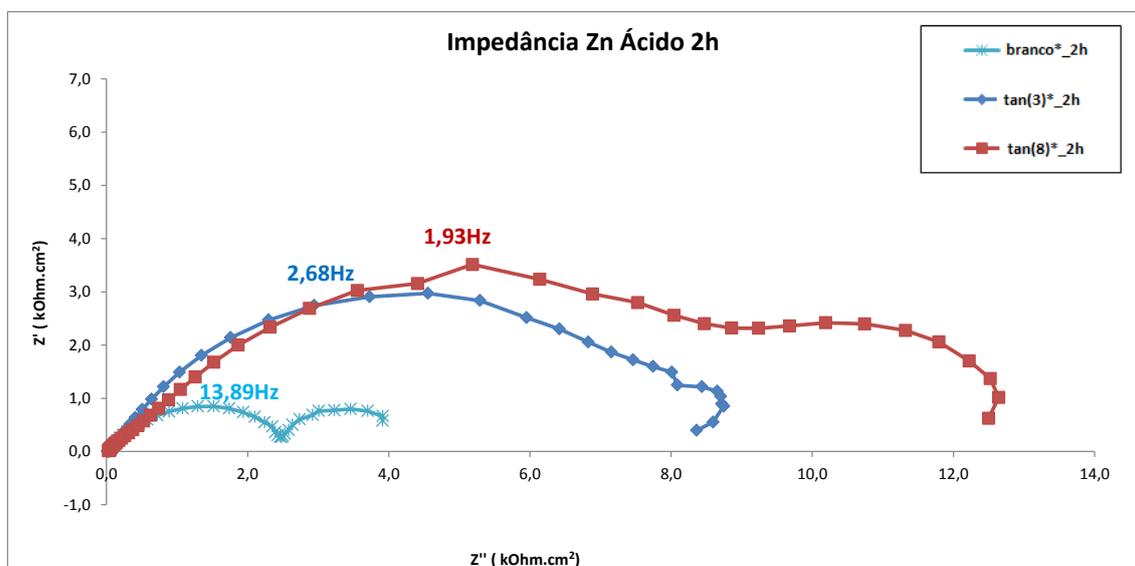


Figura 65. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Aqui o comportamento se modifica em relação às amostras de zinco alcalino. As resistências são superiores, aproximadamente 4 vezes, indicando uma influência significativa do substrato nos revestimentos de tanino. Na Figura 66, estão apresentados os diagramas de Bode, onde podemos observar a presença de duas

constantes de tempo bem definidas para todas as amostras, e uma terceira constante de tempo, a frequências intermediárias, para as amostras de tanino.

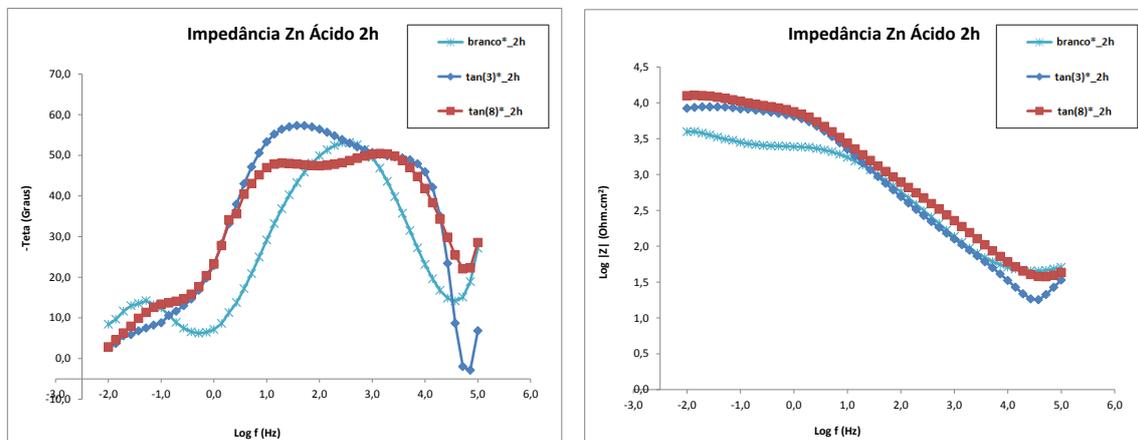


Figura 66. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

As Figuras 67 e 68 apresentam o diagrama de Nyquist e Bode, respectivamente, obtidos para estas mesmas amostras, mas após 24h de imersão na solução de NaCl 0,1M. Pode-se afirmar que as amostras $tan(3)^*$ e $tan(8)^*$ apresentam resultados semelhantes. Houve um achatamento do arco, e a resistência total também foi alterada, este achatamento do arco pode indicar porosidade do revestimento. Pelos diagramas de Bode, podemos observar o mesmo comportamento anterior.

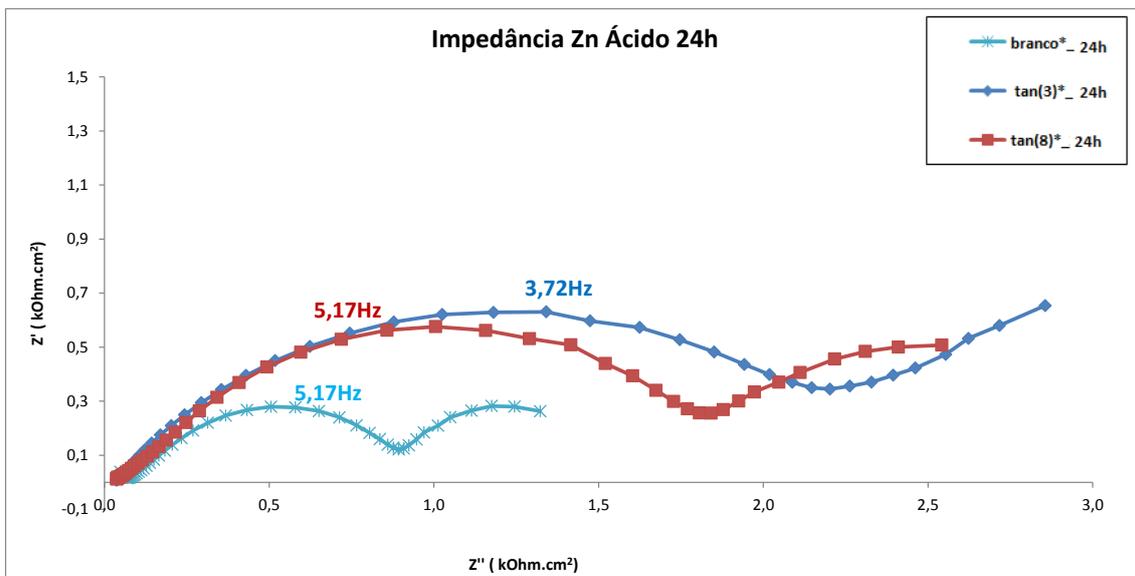


Figura 67. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

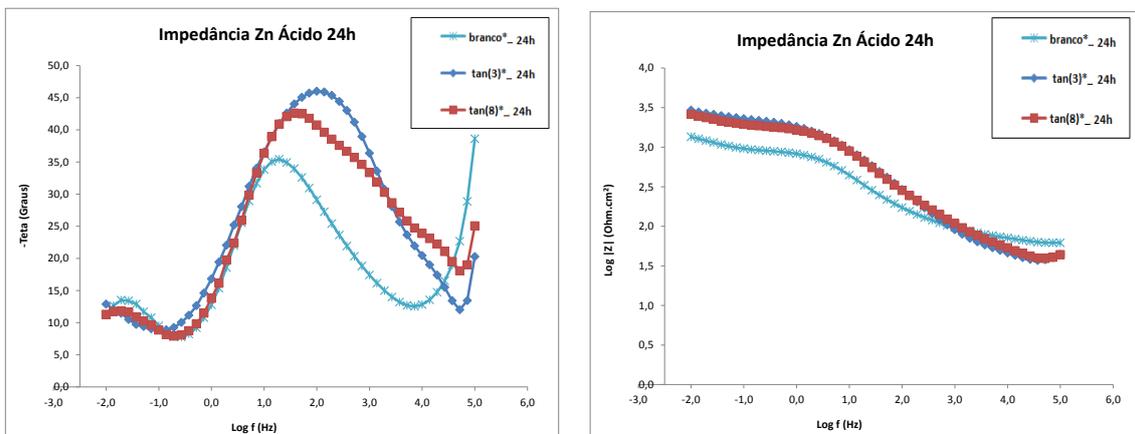


Figura 68. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com tanino em diferentes tempos de imersão na solução de tanino, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Esses resultados indicam que ocorre formação do filme de tanino, mas a resistência é inferior àquela obtida nas amostras de nanocerâmico.

5.2.1.4 Amostras com revestimento nanocerâmico e tanino

A Figura 69 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com nanocerâmico com adição de tanino em diferentes tempos de imersão

(nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , sobre o aço zincado ácido. Como base de comparação, utilizou-se as amostras de nano(2)* e nano(5)* . Pode-se afirmar que a amostra com revestimento (nano(5)+tan(8))* obteve um resultado expressivamente melhor que as outras amostras. Isso indica que a combinação destes dois revestimentos (nanocerâmico e tanino) aumenta a resistência total, elevando esta para aproximadamente 24 K Ω (para a amostra (nano(5)+tan(8))*). Como podemos observar, as curvas de nano(2)* , (nano(2)+tan(3))* e (nano(2)+tan(8))* apresentam comportamento semelhante, e o pior resultado foi o da amostra (nano(5)+tan(3))* , com uma resistência total de aproximadamente 1 K Ω .

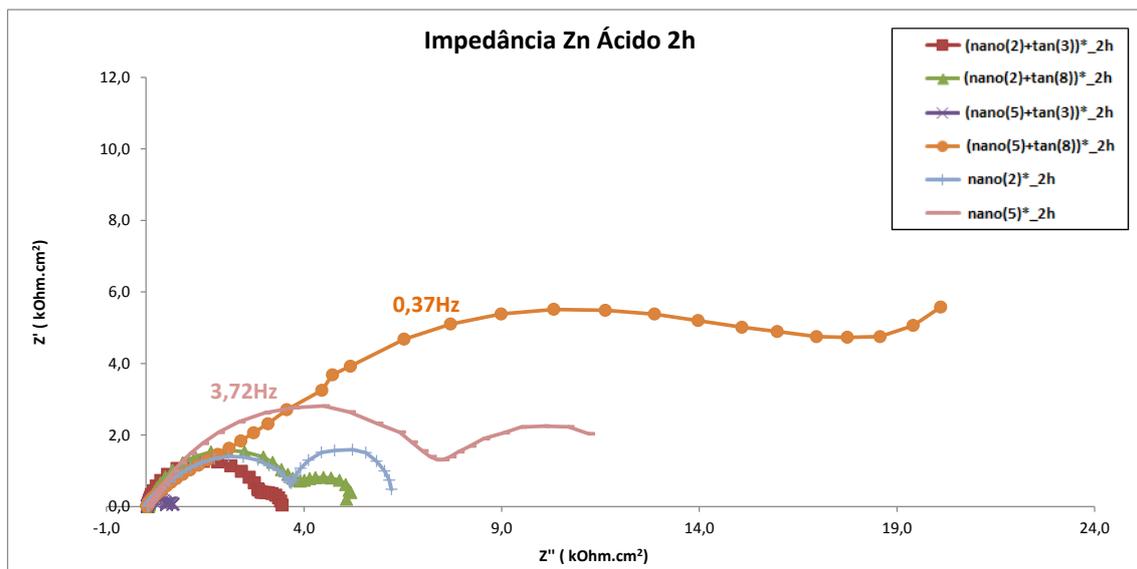


Figura 69. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(2)*, nano(5)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Comparando as resistências da Figura 69 com as resistências obtidas nas amostras de zinco alcalino (Figura 38), nota-se que as resistências são inferiores, aproximadamente 2 vezes, indicando que este tipo de combinação de revestimentos (nano+tan) é mais eficaz no substrato de zinco alcalino, mas também confere proteção no substrato de zinco ácido.

Nos diagramas de Bode da Figura 70 é confirmada a presença de 2 constantes de tempo bem definidas para todas as amostras. Para as amostras com nanocerâmico uma terceira constante de tempo bem definida a frequências intermediárias pode ser observada, apenas as amostras $(\text{nano}(5)+\text{tan}(3))^*$, $(\text{nano}(2)+\text{tan}(3))^*$ e $(\text{nano}(2)+\text{tan}(8))^*$ não fica evidenciado essa terceira constante de tempo. Pelo gráfico de Nyquist é possível confirmar que as amostras de $\text{nano}(5)^*$ e $(\text{nano}(5)+\text{tan}(8))^*$, apresentam maior valor de resistência, com uma impedância total de 5 vezes maior que as outras amostras.

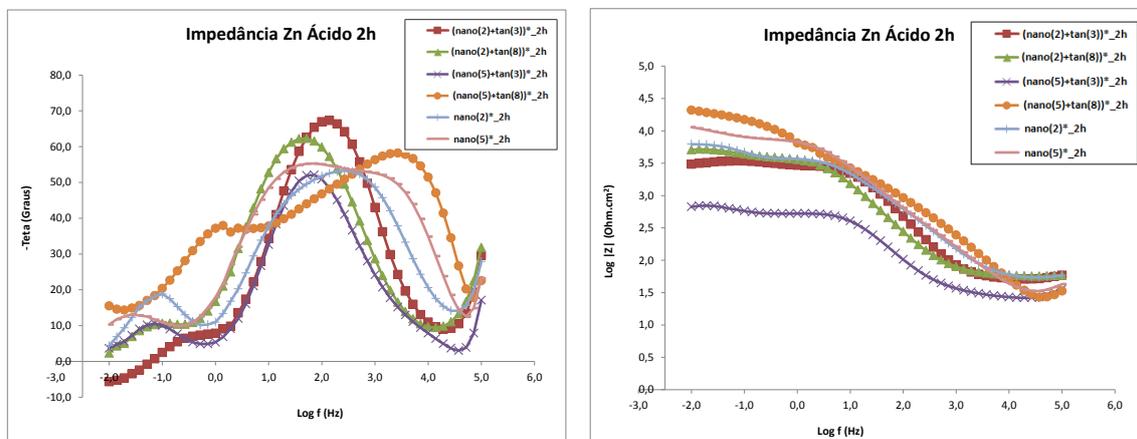


Figura 70. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com $\text{nano}(2)^*$, $\text{nano}(5)^*$, $(\text{nano}(2)+\text{tan}(3))^*$, $(\text{nano}(2)+\text{tan}(8))^*$, $(\text{nano}(5)+\text{tan}(3))^*$ e $(\text{nano}(5)+\text{tan}(8))^*$, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A Figura 71 mostra o diagrama de Nyquist para após 24h de imersão na solução de NaCl 0,1M. Pode-se afirmar que o comportamento não se modifica. Houve um achatamento do arco para todas as amostras, menos para a amostra de $(\text{nano}(5)+\text{tan}(8))^*$, que manteve o arco, mas a resistência total foi alterada. Como foi dito anteriormente, este achatamento do arco pode indicar porosidade do revestimento. Nota-se também que a amostra $(\text{nano}(5)+\text{tan}(8))^*$ apresenta um comportamento difusional expressivo. O que podemos notar é que o revestimento $(\text{nano}(5)+\text{tan}(8))^*$ possui uma resistência superior aquela obtida no substrato de zinco alcalino, aproximadamente 3 vezes.

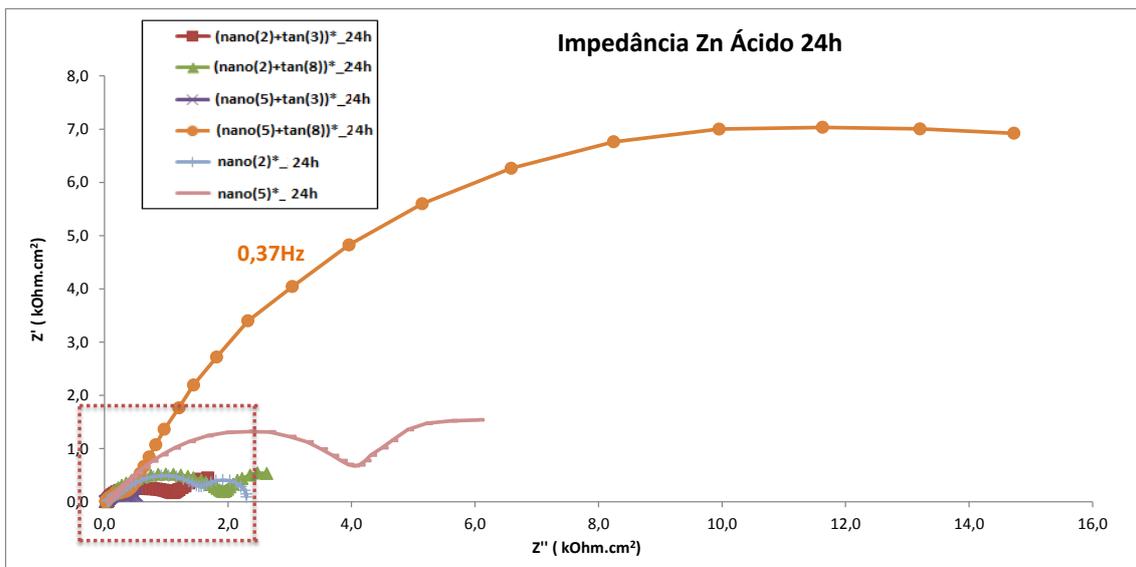


Figura 71. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(2)*, nano(5)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A Figura 72 mostra uma ampliação do detalhe em destaque da Figura 71. Com o aumento pode-se observar com maior clareza as curvas das amostras nano(2)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* e (nano(5)+tan(3))* .

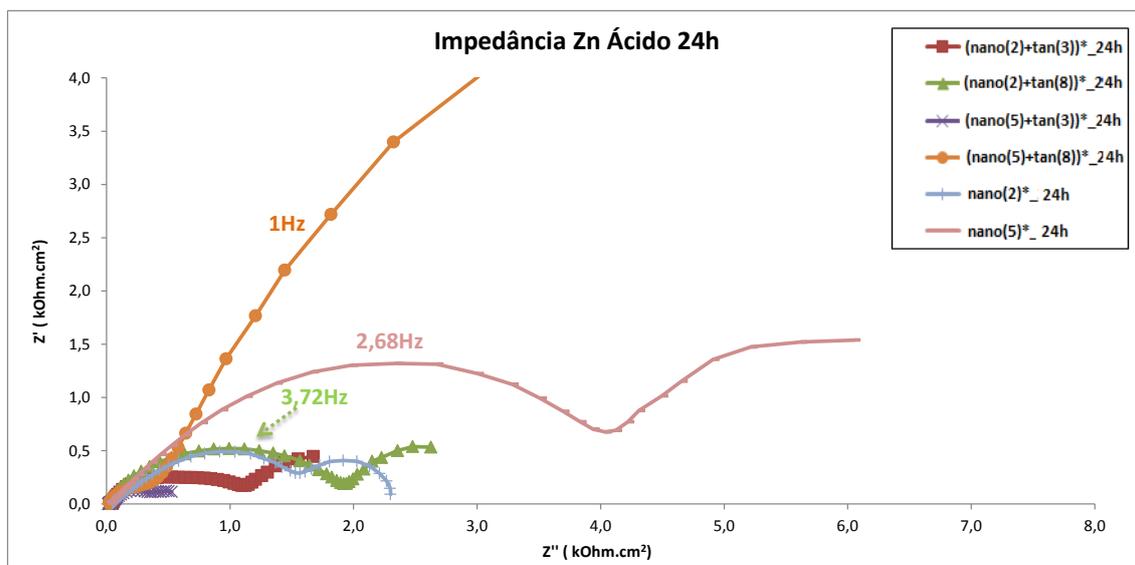


Figura 72. (Zoom da região em destaque da figura anterior) Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(2)*, nano(5)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Extrapolando a curva da amostra (nano(2)+tan(3))* observamos uma resistência total de aproximadamente 2 K Ω e uma resistência total de aproximadamente 3 K Ω para a amostra de (nano(2)+tan(8))* . Fica então evidenciado que a amostra (nano(5)+tan(8))* obteve o melhor resultado. Esse comportamento indica que devido ao fato do substrato de zinco ser muito poroso e o revestimento nanocerâmico não cobri-lo totalmente, podemos propor que o tanino age selando estes poros descobertos, como foi visto anteriormente na secção 5.1.1.4, mas conforme observado nos diagramas de Bode (Figuras 66 e 68), o tempo de imersão apenas na solução de tanino interfere no comportamento do revestimento. Para um tempo de imersão mais longo na solução de tanino (8 minutos) o resultado é melhor, comportamento este diferente das amostras com zinco alcalino, como visto na secção 5.1.1.3. Fica evidente mais uma vez, que o substrato interfere no revestimento final.

Nos diagramas de Bode da Figura 73, podemos ainda observar a presença de duas constantes de tempo bem definidas para todas as amostras, e podemos verificar que neste momento em todas as amostras está presente uma terceira constante de tempo bem definida a frequências intermediárias.

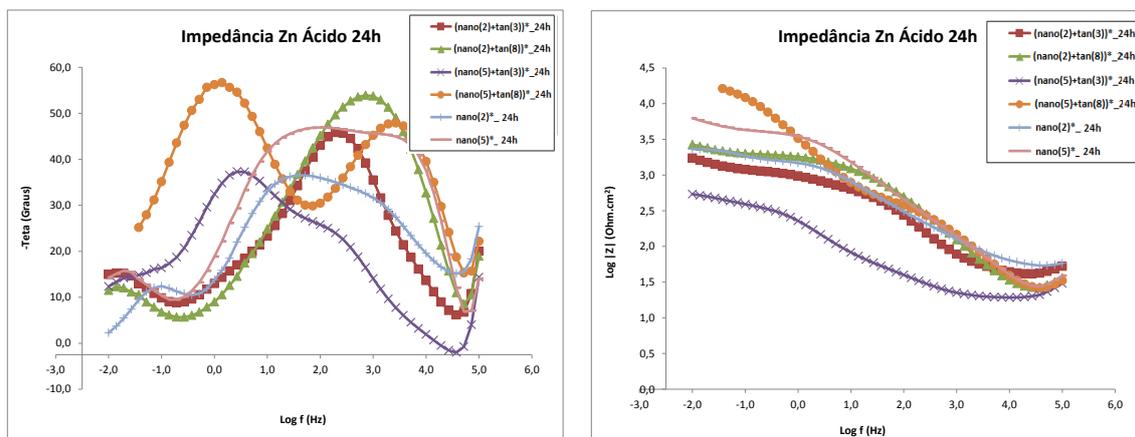


Figura 73. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(2)*, nano(5)*, (nano(2)+tan(3))* , (nano(2)+tan(8))* , (nano(5)+tan(3))* e (nano(5)+tan(8))* , após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Nas análises de EIE para estes revestimentos em substrato de zinco ácido, pode-se constatar que as amostras com revestimento nano(5)* e (nano(5)+tan(8))* apresentaram os melhores resultados. A adição de revestimento tanino posterior a obtenção do revestimento nanocerâmico, além de conferir uma leve cor amarelada a peça final, melhorou a ação protetora do revestimento nanocerâmico. Como visto anteriormente na secção 5.1.1.4, o tempo de imersão na solução de tanino interfere no filme de nanocerâmico, e não apenas isso, mas o substrato também interfere no revestimento. Estudos mais detalhados precisam ser conduzidos para determinar exatamente as possíveis reações químicas existentes entre o revestimento nanocerâmico e o tanino, entre o revestimento e o substrato, além de determinar qual o melhor tempo de imersão na solução de tanino.

Na Figura 74 estão as curvas de Nyquist para as amostras de nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* e para as amostras cromatizadas com CrVI* e com CrIII*. Comparando essas amostras com as amostras cromatizadas, observa-se que para 2h de imersão em NaCl 0,1M as amostras com revestimento nanocerâmico e posterior revestimento tanino apresentaram um melhor comportamento, semelhante às amostras CrVI*. Estas curvas apresentam um comportamento difusional bem expressivo e um caráter resistivo bem pronunciado, evidenciando que estes

revestimentos não apresentaram perda de suas propriedades protetoras com penetração de eletrólito.

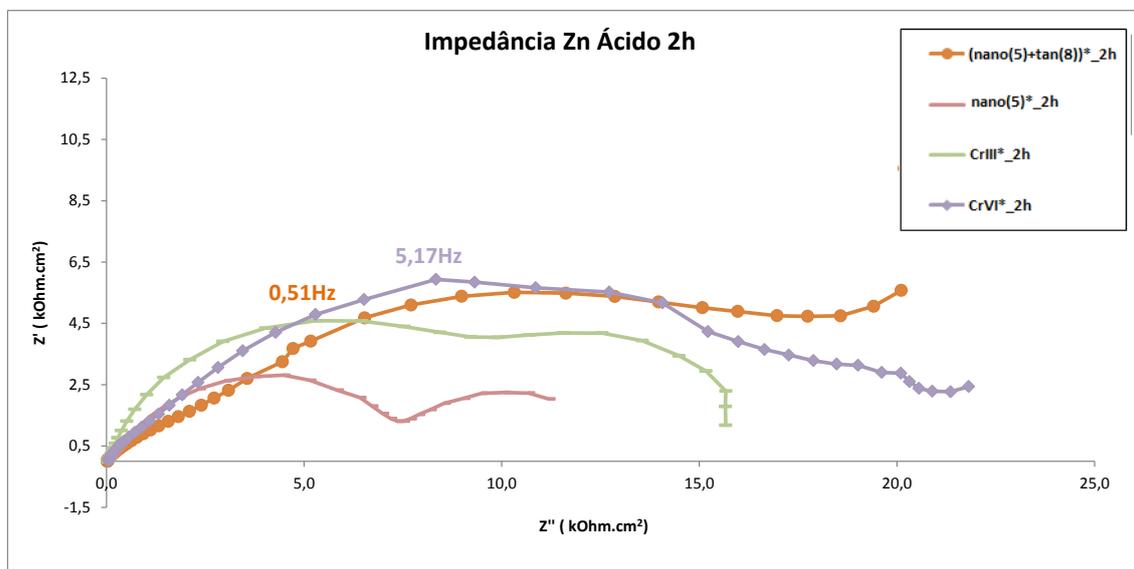


Figura 74. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* e CrVI* e CrIII*, após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A partir da extrapolação do arco formado da Figura 74, é possível estimar uma resistência total de aproximadamente 25 K Ω para as amostras de (nano(5)+tan(8))* e CrVI*, e uma resistência total de aproximadamente 16 K Ω para a amostra de CrIII*.

Nos diagramas de Bode da Figura 75 é confirmada a presença de duas constantes de tempo bem definidas para todas as amostras. Uma terceira constante de tempo bem definida a frequências intermediárias pode ser observada para as amostras nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* e CrVI*.

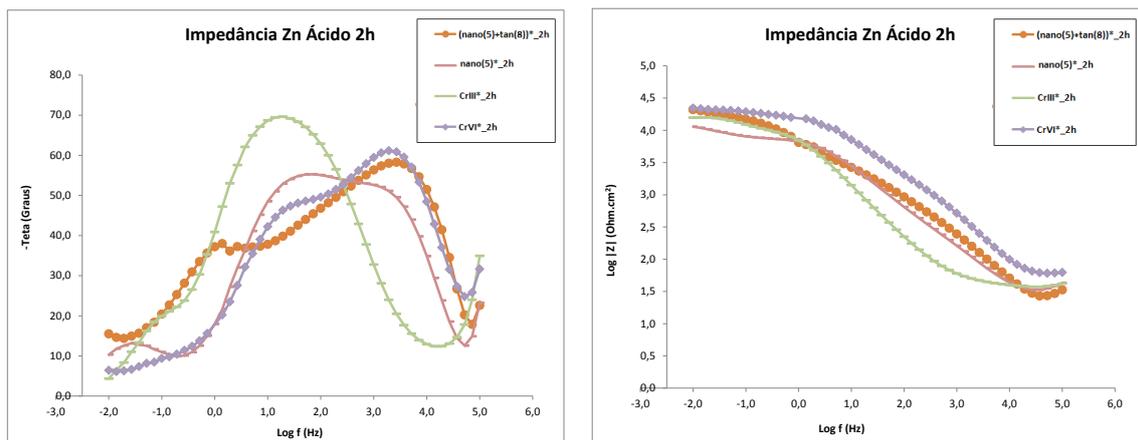


Figura 75. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com $\text{nano}(5)^*$, $(\text{nano}(5)+\text{tan}(8))^*$, CrVI^* e CrIII^* , após 2h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M, o comportamento se modifica. Como podemos observar na Figura 76, a curva da amostra CrIII^* tem um comportamento levemente superior às outras curvas. Extrapolando as curvas das amostras $(\text{nano}(5)+\text{tan}(8))^*$ e CrVI^* podemos observar uma resistência total de aproximadamente 25 $\text{K}\Omega$ e 40 $\text{K}\Omega$, respectivamente. A amostra $(\text{nano}(5)+\text{tan}(8))^*$ possui comportamento semelhante às amostras cromatizadas.

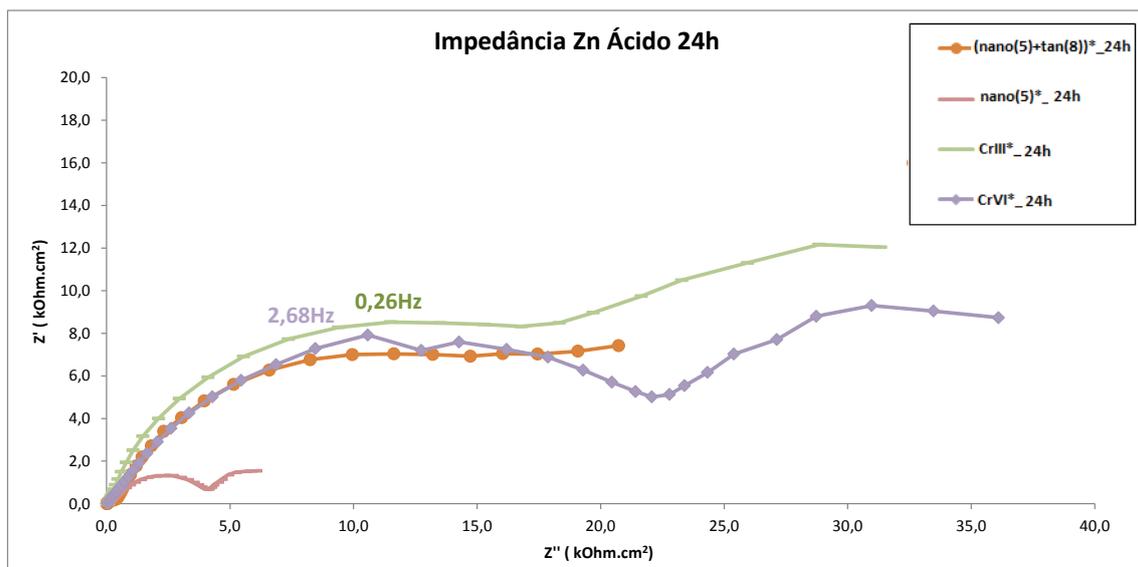


Figura 76. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com $\text{nano}(5)^*$, $(\text{nano}(5)+\text{tan}(8))^*$, CrVI^* e CrIII^* , após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Nos diagramas de Bode da Figura 77, o mesmo comportamento é observado. Para todas as amostras há a presença de duas constantes de tempo bem definidas, e a terceira constante de tempo, a frequências intermediárias, é ainda observada nas amostras nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* e CrVI*.

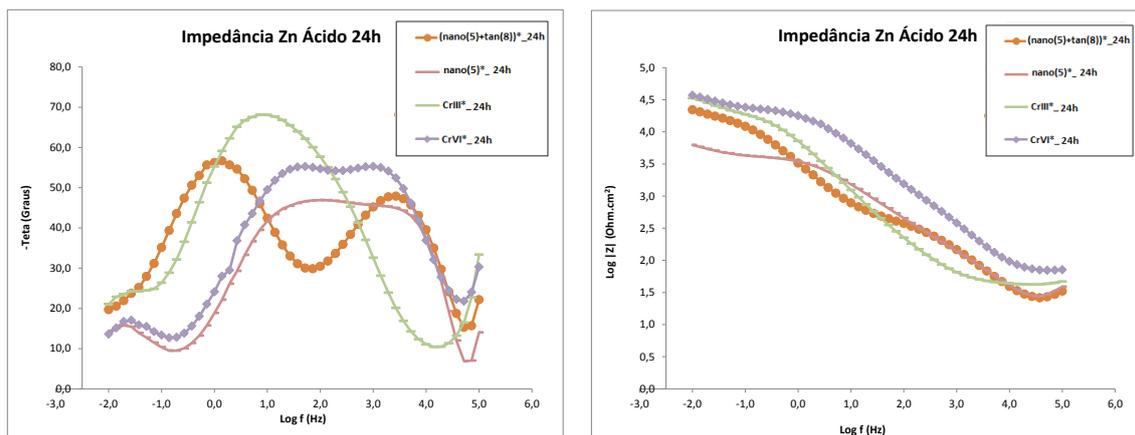


Figura 77. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII*, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Como dito anteriormente, neste trabalho avaliou-se o revestimento nanocerâmico com adição de tanino sem um pós-tratamento de pintura com tinta orgânica. Estes parâmetros escolhidos para este trabalho indicam que os revestimentos nanocerâmicos em conjunto com os taninos, podem ser utilizados como camada única por possuírem um comportamento similar à cromatização trivalente. As Figuras 78 e 79 apresentam os diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, para estas mesmas amostras, no tempo de 72h de imersão na solução de trabalho. Extrapolando o arco formado em altas frequências é possível estimar uma resistência de aproximadamente 40 K Ω para as amostras de CrVI* e CrIII* e uma resistência total de aproximadamente 15 K Ω para a amostra (nano(5)+tan(8))* . Houve um achatamento dos arcos para a amostra de nanocerâmico e posterior tanino.

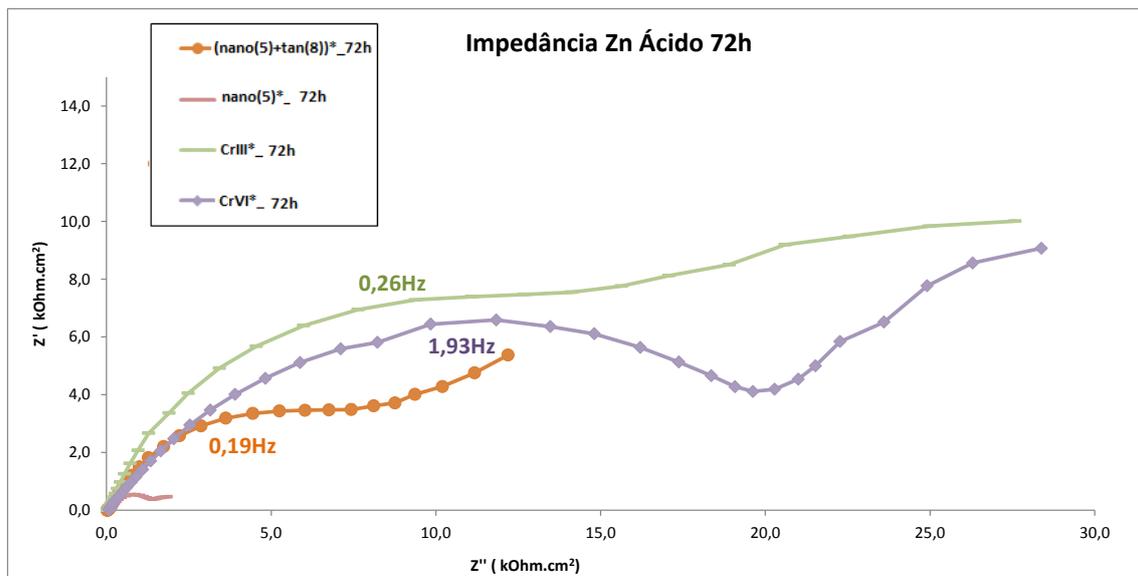


Figura 78. Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII*, após 72h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

O caráter difusional em baixas frequências da amostra cromatizada hexavalente sobre o substrato de zinco ácido não foi observado com o mesmo comportamento que nas amostras com substrato de zinco alcalino, demonstrando assim, que o substrato interfere nos revestimentos.

Nos diagramas de Bode, podemos observar novamente o mesmo comportamento das amostras. Todas as amostras apresentam duas constantes de tempo bem definidas, e a terceira constante de tempo a frequências intermediárias é observada agora em todas as amostras. Pode ser confirmado pelo gráfico de Nyquist que o revestimento (nano(5)+tan(8))* apresenta comportamento similar ao CrIII*.

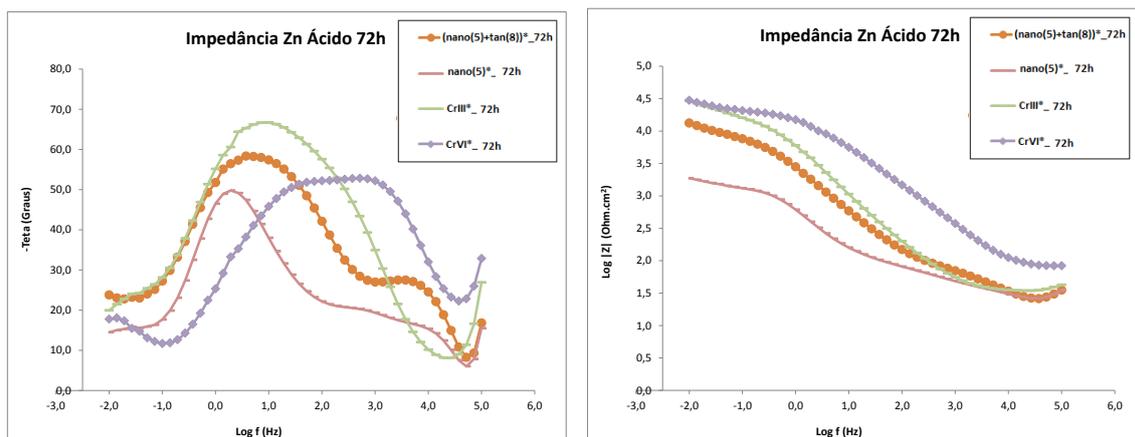


Figura 79. Diagramas de Bode para as amostras de zinco ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII*, após 72h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Podemos então propor que este revestimento de nanocerâmico e posterior tanino, além de conferir uma cor levemente amarela ao revestimento, podem proteger uma peça de zinco ácido nas mesmas condições que o revestimento de cromatização trivalente, sem posterior pintura.

5.2.2 Ensaio de polarização

Com o intuito de verificar se o revestimento nanocerâmico com posterior adição de tanino possui um desempenho maior ou menor em relação aos revestimentos utilizados na indústria atualmente, foi realizado o ensaio para uma chapa zincada ácido com revestimentos de nano(5)* e (nano(5)+tan(8))* , que foram os melhores resultados obtidos nos ensaios de EIE, e amostras de CrVI*, CrIII*. A Figura 80 apresenta as curvas de polarização para os diferentes revestimentos estudados.

Nota-se que todas as curvas possuem um comportamento semelhante à curva do revestimento CrVI* (exceto a curva da amostra de CrIII*), apresentando uma possível passivação. Esta não se mantém devido, provavelmente, à baixa espessura do filme formado.

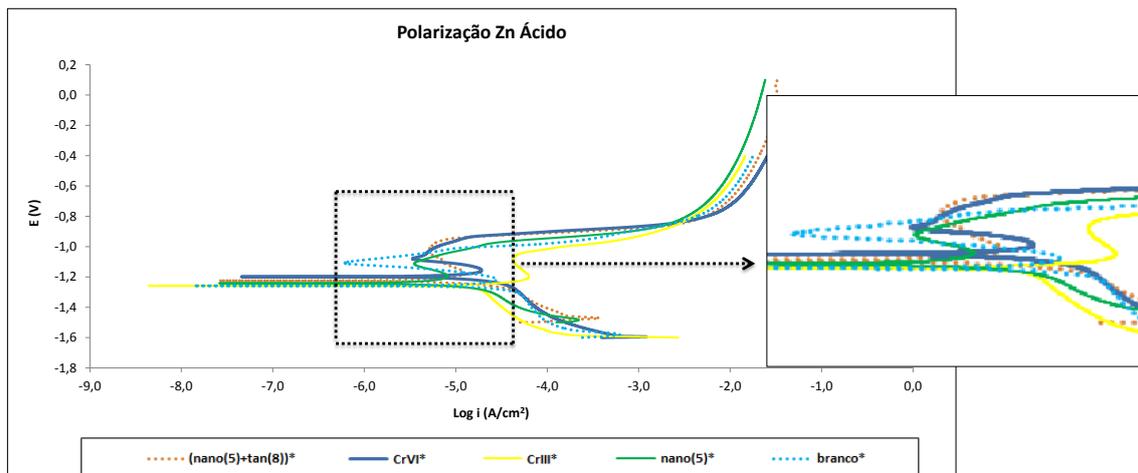


Figura 80. Curvas de Polarização para aço zincado ácido revestidas com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* , CrIII* e branco* em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora.

Como dito anteriormente na secção **5.1.2**, o resultado do ensaio de Polarização deve ser observado com cautela, pois as correntes medidas podem ser uma mistura da contribuição do substrato e do revestimento, especialmente se este é poroso. A influência do substrato, sobretudo para revestimentos de baixa espessura, como os aqui estudados, pode interferir nos resultados. Igualmente, como o traçado foi a partir de um potencial catódico elevado, pode ter havido alguma influência da reação de redução. Os resultados de EIE são mais conclusivos.

5.2.3 Potencial de circuito aberto (OCP)

Na Figura 81 nota-se que, as curvas apresentam um comportamento semelhante, mas a amostra de CrVI* tem um potencial mais negativo.

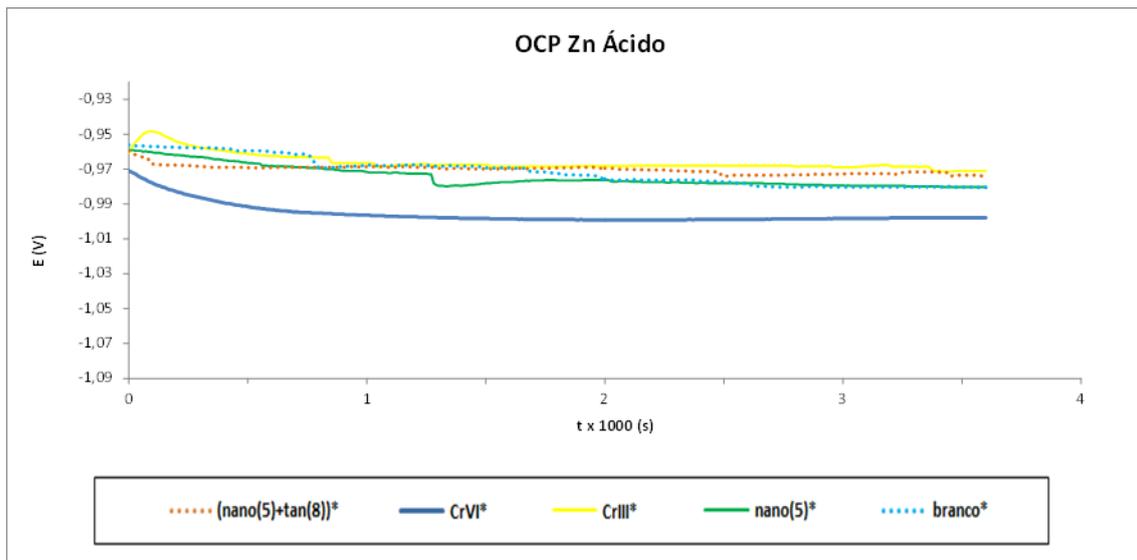


Figura 81. Curvas de OCP para o aço zincado ácido revestida com nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI*, CrIII* e branco* em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora de imersão.

5.2.4 Ensaio de câmara úmida

O ensaio acelerado em câmara úmida foi realizado em um tempo total de 336 horas, após o qual foi avaliado o grau de corrosão de cada amostra. Todas as bordas das chapas foram isoladas com verniz para evitar possíveis erros de avaliação do desempenho. Na Tabela 10 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à câmara úmida das chapas com revestimentos nano(5)*, (nano(5)+tan(8))* , CrVI* e CrIII*.

Tabela 10. Amostras de zinco ácido com diferentes revestimentos, expostas em câmara úmida, no tempo total de 336h.

Amostras Tempo	CrVI*	CrIII*	(Nano(5)+tan(8))*	Nano(5)*
24h	B0	B0	B0	B1
48h	B0	B0	B1	B3
72h	B0	B0	B3	B5
168h	B0	B0	B3	B5
192h	B0	B0	B3	B5
216h	B0	B0	B3	B5
240h	B0	B0	B3	B5
264h	B0	B0	B3	B5
336h	B0	B0	B3	B5

Aspecto ou acabamento (V-vermelho, B-branco), graus de corrosão (0-perfeito, 1-pontos em áreas localizadas, 2-pontos em geral, 3-áreas localizadas, 4-parcial, 5-total)

Nenhuma amostra apresentou corrosão do metal base, ou seja, do ferro. Os valores B0, B1, B2, B3, B4 e B5 são referentes à corrosão branca do zinco. Quanto maior o número maior a intensidade da corrosão. As amostras Branco apresentaram corrosão branca desde as primeiras horas de ensaio. As amostras com CrVI* e com CrIII* obtiveram um excelente resultado, não apresentando corrosão branca durante as 336h de ensaio. A amostra nano(5)* apresentou corrosão branca (B1) desde as primeiras 24h de ensaio, e corrosão total ao final do ensaio, esta corrosão branca se inicia em pontos de descontinuidade do filme nanocerâmico.

O revestimento com melhor desempenho foi a amostra de (nano(5)+tan(8))* , que nas primeiras 24h de ensaio não apresentou corrosão branca, comportamento semelhante às amostras de cromatizadas. Em 48h de ensaio apresentou corrosão branca em pontos em áreas localizadas, já a partir de 72h até o final do ensaio, apresentou corrosão (B3), corrosão branca em áreas localizadas. O resultado do ensaio de câmara úmida corrobora com os resultados obtidos anteriormente.

Na Figura 82 estão as fotos das amostras após as 336h de câmara úmida. Pode-se ver que as amostras cromatizadas não apresentam corrosão. Podemos observar também as amostras de nano(5)* e (nano(5)+tan(8))* que apresentam uma corrosão B5 e B3, respectivamente, não sendo uniforme. Como visto anteriormente na secção 5.1.4, a corrosão não uniforme das amostras pode ser decorrência da formação de um revestimento não homogêneo sobre a superfície.

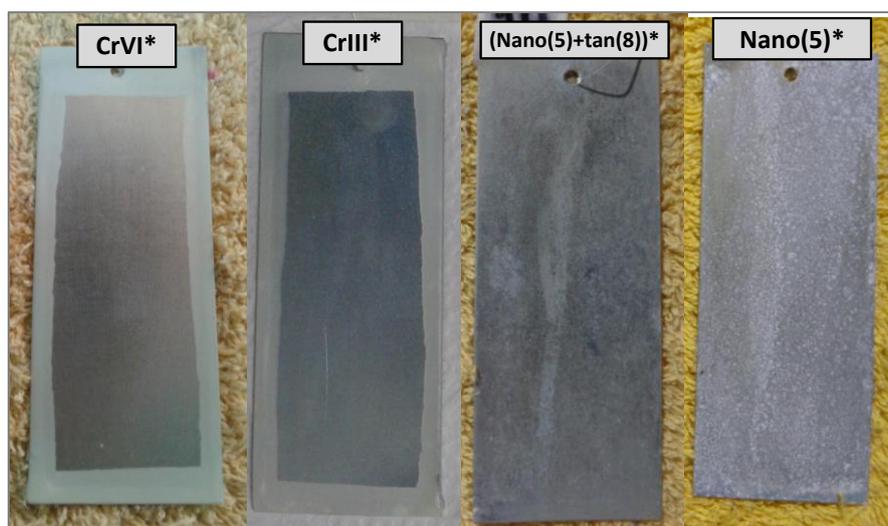


Figura 82. Amostras de Zn ácido com diferentes revestimentos, após 336 horas de exposição em câmara úmida.

5.2.5 MEV/EDS

A seguir serão apresentadas as micrografias obtidas por MEV e os espectros de EDS para as regiões delimitadas na micrografia. Além das imagens obtidas por microscopia ótica.

Através da análise por MEV é possível verificar se realmente há a deposição de revestimento na superfície do aço zincado. Com o auxílio do EDS verifica-se qualitativamente que elementos estão depositados em determinado ponto ou área de interesse. Na Figura 83 é mostrado o aspecto superficial do aço zincado ácido. Através do EDS realizada em dois pontos é detectada a presença de zinco, como esperado.

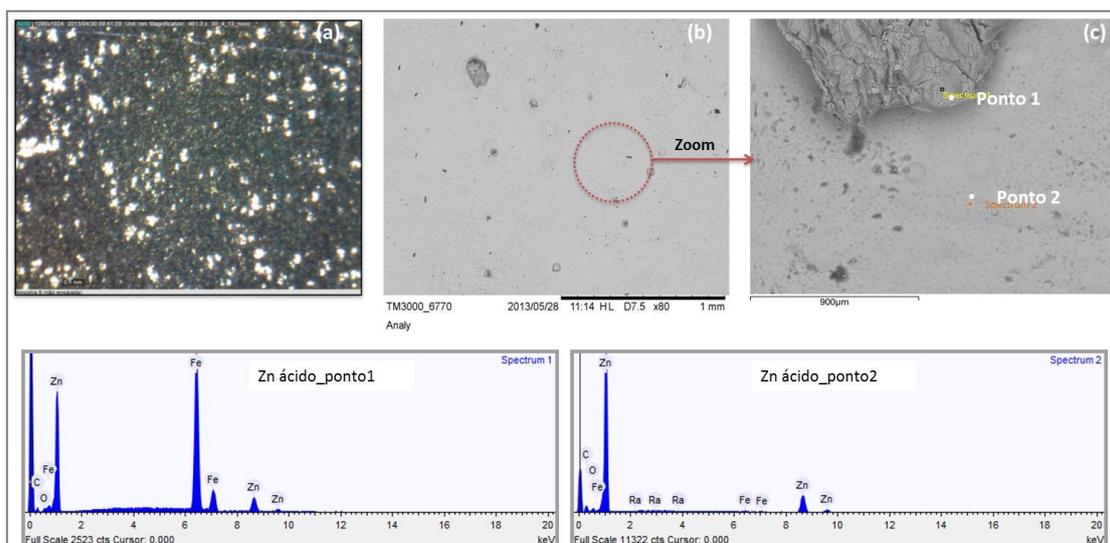


Figura 83. Micrografia obtida por microscópio óptico (a), MEV (b, c) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (c) da amostra do aço zincado ácido.

Nas Figuras 84 e 85, estão apresentadas as micrografias e EDS das amostras nano(5)* e (nano(5)+tan(8))* . Em todos os casos, podemos observar a presença do pico de zircônio.

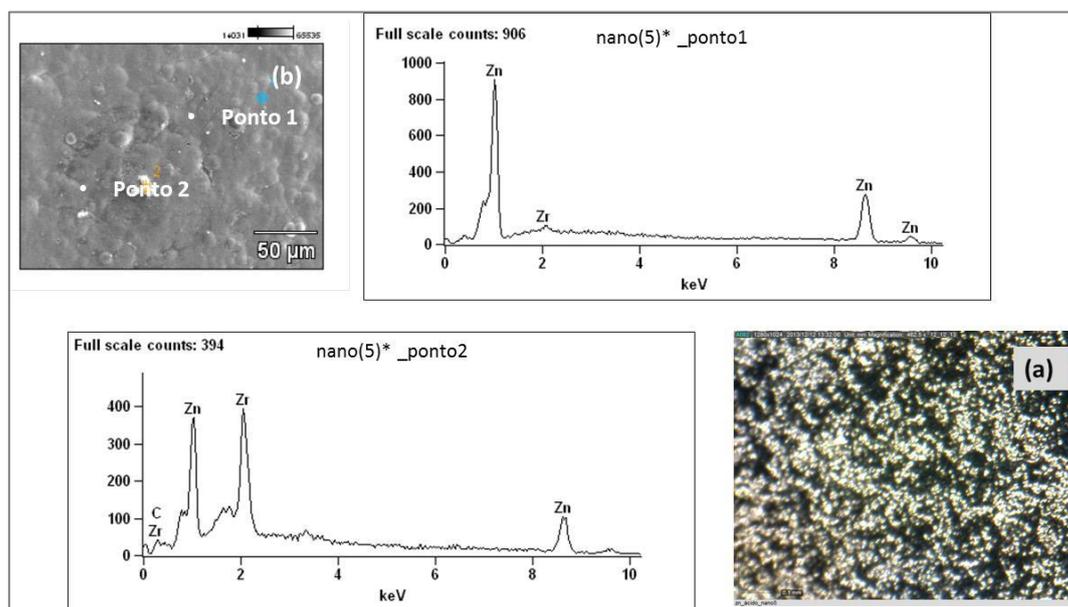


Figura 84. Micrografia obtida por microscópio óptico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado ácido com revestimento nano(5)*.

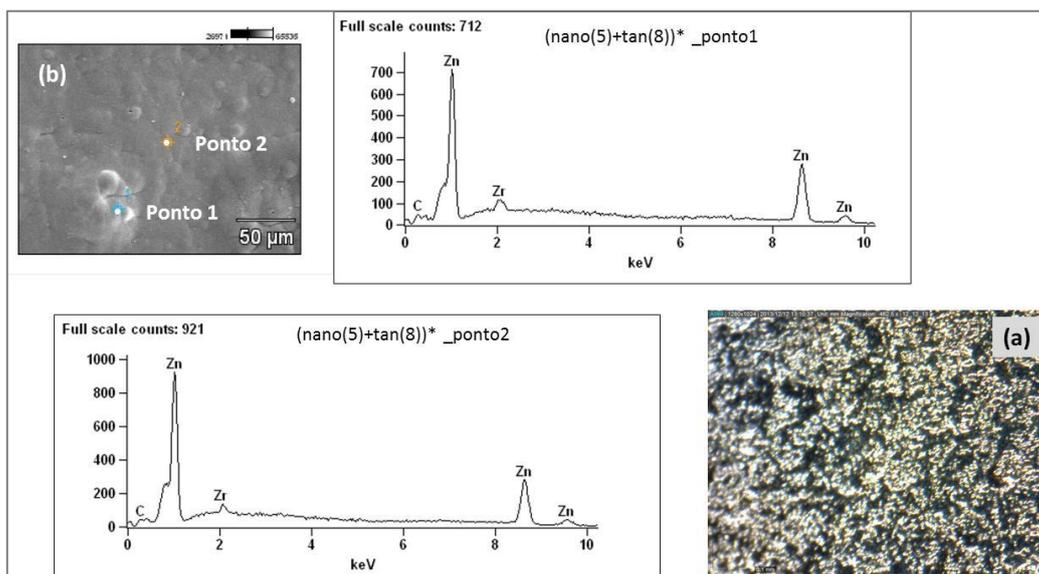


Figura 85. Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado ácido com revestimento nano(5)+tan(8)*.

Embora o revestimento nanocerâmico não seja completamente homogêneo em toda a superfície, os resultados de MEV/EDS confirmam a formação do filme de nanocerâmico, o que suporta os bons resultados obtidos nas análises de EIE e polarização para a amostra. Com os resultados obtidos das análises de EDS não é possível uma comparação qualitativa da microestrutura dos revestimentos obtidos, devido à baixa intensidade de Zr detectada em todas as amostras, e também a baixa espessura do revestimento nanocerâmico (que é da ordem de nanômetros) (21).

Após os ensaios elucidados aqui, para o zinco ácido, o melhor resultado de proteção e obtenção de coloração levemente amarelada foi obtido nas amostras de (nano(5)+tan(8))* . Este revestimento em duas etapas proporciona boa proteção à corrosão nos ensaios de EIE e câmara úmida, mas apresentaram comportamento inferior às amostras com substrato de zinco alcalino, isso porque o substrato interfere diretamente no revestimento. Este revestimento em duas etapas pode vir a substituir os revestimentos de Cr, no mesmo grau de proteção e causando um menor impacto ambiental.

6 CONCLUSÕES

A camada de conversão de ácido hexafluozircônio como pré-tratamento é eficiente contra a corrosão, pois promove a formação de um revestimento protetor. Camadas efetivamente protetivas foram obtidas em tempo de 5 minutos em solução de conversão.

Para as amostras de zinco alcalino, os resultados de EIE em NaCl mostraram que a posterior aplicação de revestimento tanino nas amostras de nanocerâmico, amostras de (nano(5)+tan(3)) e (nano(5)+tan(8)), além de conferir cor amarela, podem proteger estas peças nas mesmas condições que o revestimento de cromatização trivalente.

Para as amostras de zinco ácido, os resultados de EIE em NaCl mostraram que a posterior aplicação de revestimento tanino nas amostras de nanocerâmico, (amostra de (nano(5)+tan(8))*), além de conferir cor levemente amarela, pode proteger estas peças nas mesmas condições que o revestimento de cromatização trivalente.

Devido ao fato do revestimento nanocerâmico não cobrir homoganeamente o substrato de zinco, o tanino parece agir como um vedante, selando os poros descobertos. O tempo de imersão na solução de tanino interfere no filme de nanocerâmico, e não apenas isso, mas o substrato também interfere no revestimento. Estudos mais detalhados precisam ser conduzidos para determinar exatamente as possíveis reações químicas existentes entre o revestimento nanocerâmico e o tanino, além de determinar qual o melhor tempo de imersão nessa solução de tanino.

Os ensaios de câmara úmida corroboram os resultados obtidos nos ensaios de EIE. Os resultados de MEV/EDS confirmam a formação do filme de nanocerâmico, o que suporta os bons resultados obtidos nas análises de EIE e polarização para a amostra.

Embora o tanino tenha sido utilizado para conferir cor, ele conferiu uma proteção adicional ao revestimento de nanocerâmico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, abaixo estão algumas sugestões para trabalhos futuros que darão continuidade ao estudo:

- Variar tempo de imersão do nano para ver o destacamento da camada, e assim fazer MEV/EDS desta nas amostras aqui apresentadas;
- Fazer ensaios de Perfilômetro e RAMAN, para verificar a rugosidade;
- Estudar sobre a influência do substrato;
- Estudar as possíveis reações químicas existentes entre o revestimento nanocerâmico e o tanino, além de determinar qual o melhor tempo de imersão nessa solução de tanino;
- Estudos mais específicos de uma possível existência de propriedades *self-healing* para o revestimento nanocerâmico com posterior aplicação de revestimento tanino;
- Avaliação das propriedades de diferentes sistemas – revestimento nanocerâmico com posterior aplicação de revestimento tanino mais pós-tratamento de pintura – e comparação com tratamento base cromatizado;
- Estudos sobre a perda de propriedades do revestimento nanocerâmico e nanocerâmico com posterior aplicação de revestimento tanino, com o envelhecimento e tempo (e condições) de estocagem.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Weng, Duan, Wang, Rizhong e Zhang, Guoqing.** Environmental Impact of Zinc Phosphating in surface treatment of metals. *Metal Finishing*. 1998.
2. **Hoch, Renato.** Manual de Pintura Industrial e elementos de pintura imobiliária profissional. Rio de Janeiro : s.n., 2006.
3. **Panossian, Z.** Curso de Fosfatização de metais ferrosos. ABM. São Paulo : s.n., 2004.
4. **de Bem, Patrícia P.T.** Minimização do efluente gerado em pre-tratamento de pintura automotiva. *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR*. Curitiba : s.n., 2008.
5. **Bustamante, G. et al.** Influence of prephosphating on painted electrogalvanized steel. *Progress in Organic Coatings*. 2003, Vol. 46.
6. **Júnior, Ruben B. e Carrara, Silvia M.C.M.** Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia. *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*: s.n.
7. **Tocchetto, Marta R.L.** Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. *Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, PPGE3M-UFRGS*. Porto Alegre : s.n., 2004.
8. **Ruiz Duarte, Ronaldo e Junior, Durval Rodrigues de Paula.** Gerenciamento ambiental como instrumento de competitividade: estudo de caso. São Paulo, 2001.
9. **Bezerra, Marcelo B. P.** Identificação de processos alternativos mais limpos de tratamentos de superfícies metálicas para indústria da linha branca. *XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*. Foz do Iguaçu, PR : s.n., 2007.
10. **Rodrigues, Marcelo A.** Uma revisão técnica sobre os nanomateriais aplicados as ferramentas de corte para usinagem. Cuzco, Peru : s.n., 2007.
11. **Gentil, Vicente.** *Corrosão*. s.l. : LTC, 2003.
12. Material de aula, apostila de Corrosão, Porto alegre, UFRGS: s.n., 2013.
13. **Junior, William D.Callister.** Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Uma abordagem integrada. Rio de Janeiro : LTC, 2006.
14. **Roberge, Pierre R.** Corrosion Engeneering - Principles ans Practice. s.l. : The McGraw-Hill Companies, 2008.

15. **Wolpers, M. e Angeli, J.** Activation of galvanized steel surfaces before zinc phosphating - XPS and GDOES investigations. *Applied Surface Science*. 2001.
16. **Martins, Douglas F.** Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos. *Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais. PPGE3M-UFRGS, Porto Alegre : s.n., 2009.*
17. **Zoppas, Jane.** Contribuição ao estudo da influência do cianeto em soluções alcalinas para eletrodeposição de zinco. *PPGEMM-UFRGS, Porto Alegre: s.n., 1982.*
18. **Zehbour Panossian.** Corrosão e Proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. *IPT, Instituto de pesquisas tecnológicas. São Paulo, 1993.*
19. Fundamentos da Eletrodeposição. *Material de aula, apostila de eletroquímica aplicada à Corrosão. Curitiba, UFPR. 2010*
20. **Sturm, Laércio Osmair.** Avaliação do reuso do níquel e da água recuperada por eletrodialise em processos de eletrodeposição de níquel. Novo Hamburgo: s.n., 2013.
21. [Online] [Consultado em: 01 de Fevereiro de 2014.] <http://www.surtec.com.br/>
22. Aplicação da cela de Hull. *Material de aula, apostila de eletroquímica aplicada. Curitiba, UFPR. 2010*
23. **R. D. Naybour.** Morphologies of zinc electrodeposited from zinc-saturated aqueous alkaline solution. *Electrochimica Acta*, Vol: 13, (p: 763-769), 1968.
24. **H. Park and J. A. Szpunar.** The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. *Corrosion Science*. Vol: 40, (p: 525-545), 1998.
25. **Scully, J.C.** The Fundamentals of Corrosion. Pergamon Press, 1990.
26. **Niann-Tsyw Wen, Chao-Sung Lin, Ching-Yuan Bai, Ming-Der Ger.** Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels. *Surface & Coatings Technology*. Vol: 203, (p: 317-323), 2008.
27. **F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, P.L. Bonora.** EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products. *Progress in Organic Coatings*. Vol: 52, (p: 271-279), 2005.
28. **Magalhães, A. A. O.** Estudo de revestimento de conversão química sobre superfícies zincadas- mecanismo de formação dos filmes de cromatização e a avaliação

de alternativas á base de molibdato. *Trabalho de conclusão de curso*. Rio de Janeiro, 2002.

29. B. Ramezanzadeh, M.M. Attar, M. Farzam. Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2010.

30. R.G. Duarte, A.C. Bastos, A.S. Castela, M.G.S. Ferreira. A comparative study between Cr(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems. *Progress in Inorganic Coatings*, Vol: 52, (p: 320-327), 2005.

31. Simas, Rui. Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR*. Curitiba : s.n., 2007.

32. dos Santos, Célia A. L., et al. Utilização de técnicas eletroquímicas na avaliação da porosidade de camadas fosfatizadas. *Corros. Prot. Mater.* 2006, Vol. 25.

33. Soares, João Paulo. A nanotecnologia e os impactos ambientais. [Online] [Consultado em: 01 de Fevereiro de 2014.] <http://www.ufmt.br/gpea/pub/jpsoares-nano.pdf>.

34. Nanotecnologia. [Online] Instituto de Inovação. [Consultado em: 01 de Fevereiro de 2014.] http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf.

35. Saji, S.V. e Thomas, Joice. Nanomaterials for corrosion control. *Current Science*. 2007, Vol. 400.

36. Rakiewicz, Ed. Environmentally-Friendly Conversion Coating Based on Zirconium Oxide. 2008.

37. Bossardi, Kelly. Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. *Dissertação de Mestrado realizada no Departamento de Materiais , PPGE3M-UFRGS*. Porto Alegre : s.n., 2007.

38. [Online] [Consultado em: 01 de Janeiro de 2014.] <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd473/superficie/superficie02.html>.

39. Droniou, Patrick et al. Nanoceramic-based Conversion Coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. *Organic Finishing*. 2005.

- 40. Xuli Xia, Igor Zhitomirsky, Joseph R. McDermid.** Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. *Journal of materials processing technology*, 2009.
- 41. Pareja, R. R. et al.** Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface & Coatings Technology*, Vol.200. 2006.
- 42. Ibáñez, R. L. et al.** Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet. *Surface & Coatings Technology*. Vol: 202, (p: 2408-2412), 2008.
- 43. G. Gusmano, G. Montesperelli, M. Rapone, G. Padeletti, A. Cusmà, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Di Maggio.** Zirconia primers for corrosion resistant coatings. *Surface & Coatings Technology*. Vol: 201, (p: 5822-5828), 2007.
- 44. L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio.** The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol–gel zirconia films. *Electrochimica Acta*, Vol: 46, (p: 3715-3724), 2001.
- 45. L. Pausaa, N.C. Rosero Navarro, D. Bravin, F. Andreatta, A. Lanzutti, M. Aparicio, A. Durán, L. Fedrizzi.** ZrO₂ sol–gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. *Progress in Organic Coatings*, Vol: 74, (p: 311-319), 2012.
- 46. J. Cerezo, I. Vandendael, R. Posner, K. Lill, J.H.W. de Wit, J.M.C.Mol, H. Terryn.** Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 2013.
- 47. S. Verdier, N. van der Laak, F. Dalard, J. Metson, S. Delalande.** An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. *Surface & Coatings Technology*, Vol: 200, (p: 2955-2964), 2006.
- 48. H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi.** Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface & Coatings Technology*, Vol: 206, (p: 4132-4139), 2012.

49. **H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, R. Mohammad Hosseini, M. Sarayloo, H. Sameie, R. Salimi.** A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. *Progress in Organic Coatings*, Vol: 77, (p: 322-330), 2014.
50. **F. Andreatta, A. Turco, I. de Graeve, H. Terryn, J.H.W de Wit, L. Fedrizzi.** SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology*, Vol: 201, (p: 7668-7685), 2007.
51. **P. Puomi, H.M. Fagerholm, J.B. Rosenholm, R. Sipila.** Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel. *Surface and Coatings Technology*, Vol: 115, (p: 79-86), 1999.
52. **Moraes, Juliana dos A., et al.** Estudo do Revestimento Nanocerâmico Zircônio/Titânio em Aço Carbono na Proteção Contra Corrosão. *INTERCORR*. Porto Alegre : s.n., 2010.
53. **Zaro, Gustavo, et al.** Revestimento Nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado. Porto Alegre : s.n., 2010.
54. **Costa, Josiane S.** Estudo do revestimento de conversão à base de Zr no aço zincado por eletrodeposição. *Tese de conclusão de curso*. Porto Alegre: s.n., 2011
55. *Sasazaki portas e janelas*. [Online] [Consultado em: 01 de Janeiro de 2014.] <http://www.sasazaki.com.br>
56. [Online] [Consultado em: 24 de Fevereiro de 2014.] <http://www.klintex.com.br/>
57. [Online] [Consultado em: 24 de Fevereiro de 2014.] <http://www.henkel.com.br/>
58. **Peres, R. S.** Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. *Dissertação de Mestrado*, Porto Alegre, 2010.
59. **S. Martinez, I. Stern.** Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*, Vol: 199, (p: 83-89), 2002.
60. **S. Martinez.** Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms. *Materials Chemistry and Physics*, Vol: 77, (p: 97-102), 2002.

- 61. H. Gerengi, K. Schaefer, H. Ibrahim Sahin.** Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H₂SO₄ acidic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol: 18, (p: 2204-2210), 2012.
- 62.** [Online] [Consultado em: 01 de Fevereiro de 2014.] <http://www.tanac.com.br/>
- 63. Woly nec, Stephan.** Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2003.
- 64.** [Online] CSN. [Consultado em: 01 de Janeiro de 2014.] http://www.csn.com.br/pls/portal/docs/PAGE/CSN_10G_CT/CSN_PRODUTOS_GALVA_N_CT_PT/CATALOGO_ZINCADO.PDF.
- 65. Vermoyal, J.J., et al.** AC Impedance study of corrosion films formed on zirconium based alloys. *Electrochimica Acta*, Vol. 45, 1999.
- 66. Jegannathana, S., et al.** Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic. *Progress in Organic Coatings*. 2009.
- 67. D., Weng, et al.** Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1996, Vol. 88.