
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

**ASSOCIAÇÃO DE TANINOS E SILANO NA PASSIVAÇÃO DE AÇO
GALVANIZADO**

Bruno Pienis Garcia

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, junho de 2017.

Bruno Pienis Garcia

**ASSOCIAÇÃO DE TANINOS E SILANO NA PASSIVAÇÃO DE AÇO
GALVANIZADO**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de Ciência e tecnologia dos materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi

Porto Alegre, junho de 2017.

Bruno Pienis Garcia

**ASSOCIAÇÃO DE TANINOS E SILANO NA PASSIVAÇÃO DE AÇO
GALVANIZADO**

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

BANCA EXAMINADORA

Examinador: Tiago Lemos Menezes

Examinador: Rafael Peres

Examinador: Franco Amado

Porto Alegre, junho de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Álvaro Meneguzzi pelas orientações e confiança durante todo o período de trabalho.

Aos meus colegas de laboratório da sala 105 no LACOR, que com certeza tornaram esse período de esforço um lugar prazeroso onde pude ter conversas inspiradoras e de qualidade.

Aos bolsistas Samantha Ribas e Erik Rossi Alves por me ajudarem a tornar esse trabalho possível com todo o seu comprometimento nas tarefas solicitadas.

Ao meu amigo Evandro por todo o apoio e conversas reflexivas que me mostraram o caminho certo a seguir, me mantendo sempre motivado a continuar seguindo em frente sem desistir.

À minha amiga Vera Piazza por ter me mostrado novos caminhos dentro do período de mestrado que ampliaram meus horizontes.

Ao apoio recebido pela minha família, José, Rúbia e Raquel, e de minha namorada Marcela, que com certeza fizeram com que eu me mantivesse firme durante todo esse período, fazendo com que não me faltasse nada, e me deixando tranquilo para o desenvolvimento desse trabalho tão importante.

MUDE

Edson Marques

“Mas comece devagar, porque a direção é mais importante que a velocidade. Mude de caminho, ande por outras ruas, observando os lugares por onde você passa. Veja o mundo de outras perspectivas. Descubra novos horizontes.

Não faça do hábito um estilo de vida.

Ame a novidade.
Tente o novo todo dia.
O novo lado, o novo método, o novo sabor, o novo jeito, o novo prazer, o novo amor.
Busque novos amigos, tente novos amores.
Faça novas relações.
Experimente a gostosura da surpresa.
Troque esse monte de medo por um pouco de vida.
Ame muito, cada vez mais, e de modos diferentes.
Troque de bolsa, de carteira, de malas, de atitude.

Mude.
Dê uma chance ao inesperado.
Abraça a gostosura da Surpresa.

Sonhe só o sonho certo e realize-o todo dia.

Lembre-se de que a Vida é uma só,
e decida-se por arrumar um outro emprego,
uma nova ocupação, um trabalho mais prazeroso,
mais digno, mais humano.
Abra seu coração de dentro para fora.

Se você não encontrar razões para ser livre, invente-as.

Exagere na criatividade.
E aproveite para fazer uma viagem longa,
se possível sem destino.
Experimente coisas diferentes, troque novamente.
Mude, de novo.
Experimente outra vez.
Você conhecerá coisas melhores e coisas piores,
mas não é isso o que importa.
O mais importante é a mudança,
o movimento, a energia, o entusiasmo.

Só o que está morto não muda!”

RESUMO

A proteção contra a corrosão do aço galvanizado com um tratamento via cromatização, apesar de apresentar desempenho superior à outras alternativas, gera efluentes tóxicos ao meio ambiente e em especial aos seres humanos. Dentre as alternativas apresentadas até o presente momento, que incluem diversos tipos de tratamentos para esse substrato, um deles é o revestimento com silanos. Apesar desse revestimento ter um satisfatório desempenho, vem se utilizando incorporações em seu preparo, para se potencializar seu desempenho. A incorporação escolhida nesse trabalho foi a do tanino, um inibidor de corrosão natural, extraído de vegetais. O objetivo desse trabalho é avaliar um revestimento do silano Ortossilicato de tetraetila (TEOS) junto de um tanino para o aço galvanizado destinado a aplicações onde não há pintura. Essa sinergia deve proteger a superfície até que o zinco consiga de forma natural desenvolver sua pátina protetora, formando uma barreira entre substrato e eletrólito. Foram revestidas chapas de aço galvanizado com períodos de imersão que variaram entre 2 e 10 minutos, com soluções na concentração de tanino de 2g/L e 10g/L com diferentes valores de pH, em uma solução previamente preparada de TEOS em concentração de 2%, água 49% e etanol 49%. Realizou-se análise comparativa entre os diferentes parâmetros de tratamento proposto neste trabalho com aço galvanizado somente desengraxado e aço galvanizado cromatizado nas seguintes técnicas: espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva, e ensaios de corrosão acelerada em câmara úmida e névoa salina. Os resultados apresentados indicam que diferentes concentrações de tanino e tempos de imersão não são significativos para causar diferenças relevantes entre os desempenhos e que os substratos tratados demonstraram um desempenho superior comparado às amostras que não tinham nenhum tipo de tratamento e inferiores às amostras cromatizadas.

Palavras chave: Aço galvanizado, cromatização, silano, tanino

ABSTRACT

The corrosion protection of galvanized steel with a chromatized treatment, despite superior performance to other alternatives, generates effluents toxic to the environment and especially to humans. Among the alternatives presented to date, which include several types of treatments for this substrate, one of them is the coating with silanes. Although this coating has a satisfactory performance, it has been using incorporations in its preparation, to enhance its performance. The incorporation chosen in this work was that of tannin, a natural corrosion inhibitor, extracted from plants. The objective of this work is to evaluate a coating of silane tetraethyl orthosilicate (TEOS) with tannin for galvanized steel, for applications where there is no paint. This synergy should protect the surface until zinc can naturally develop its protective patina, forming a barrier between substrate and electrolyte. Galvanized steel plates were coated with immersion times ranging from 2 to 10 minutes, with solutions at tannin concentration of 2 g/L and 10 g/L with different pH values, in a previously prepared solution of TEOS at a concentration of 2% , 49% of water and 49% of ethanol. A comparative analysis was performed between the different treatment parameters proposed in this work with galvanized steel only degraded and galvanized steel chromatized in the following techniques: electrochemical impedance spectroscopy (EIE), potentiodynamic polarization, scanning electron microscopy coupled to dispersive energy spectroscopy, and corrosion tests accelerated in humid chamber and saline mist. The results indicated that different concentrations of tannin and immersion times are not significant to cause relevant differences between the performances and that the substrates demonstrated superior performance compared to the samples that had no type of treatment, and inferior to the samples chromatized.

Key Words: Galvanized steel, cromatization, silane, tannin

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Galvanização	3
3.1.1 Considerações Gerais	3
3.1.2 Aço Galvanizado.....	4
3.2 Cromatização.....	6
3.2.1 Cromatização como pós-tratamento de aço galvanizado	7
3.2.2 Aspectos negativos da cromatização e suas alternativas de utilização	8
3.3 Silanos	10
3.3.1 Revestimentos utilizando silanos.....	10
3.3.2 Processo de obtenção do filme de silano (Processo Sol-Gel)	13
3.3.3 Dependência do pH na obtenção de revestimentos do tipo sol-gel.....	16
3.4 Tetraetoxissilano (TEOS).....	18
3.4 Taninos	19
3.4.1.1 Taninos Hidrolisáveis.....	20
3.4.2 Taninos Complexos	22
3.4.3 Taninos Condensados.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Materiais	25
4.2 Preparação superficial das chapas de aço galvanizado	27
4.3 Preparação das soluções.....	28
4.3.1 Solução de Silano.....	28
4.3.2 Solução de Silano e Tanino	28
4.3.2 Solução Cromatizante	28
4.3.3 Aplicação do revestimento.....	29
4.4 Métodos de análise	29
4.4.1 Polarização Potenciodinâmica.....	30
4.4.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)	30
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4.4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	31

4.4.5 Ensaio de Corrosão Acelerados	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 Variação do pH	33
5.2 Tempo de imersão e concentração de tanino	35
5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	37
5.2.2 Polarização Potenciodinâmica	46
5.2.3 MEV e EDS	56
5.2.4.1 Câmara Úmida	72
5.2.4.2 Névoa Salina	77
6 CONCLUSÃO	87
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
8 BIBLIOGRAFIA	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Microestrutura da camada de revestimento do aço galvanizado por imersão a quente, com indicação das fases intermetálicas: (1) fase gama, (2) fase delta, (3) fase zeta. ⁽²⁾	4
Figura 2 Proteção galvânica do aço, tal como previsto por um revestimento de zinco. Adaptado de ⁽⁸⁾	5
Figura 3 Estrutura química de uma molécula de monossilano funcionalizado (a), e a estrutura de uma molécula de bissilano não funcionalizado (b). Adaptado de ⁽³⁷⁾ . .	11
Figura 4 Reações envolvidas na produção de filmes provenientes dos revestimentos sol-gel por hidrólise (esquerda) e condensação (direita). Adaptado de ⁽⁴⁶⁾	15
Figura 5 Representação estrutural esquemática de um filme protetor formado utilizando um revestimento de sol-gel de silano ligado a um metal. Adaptado de ⁽⁴⁶⁾	15
Figura 6 Diagrama que exemplifica o desempenho das duas reações de hidrólise e condensação com a variação do pH na formação do filme protetor utilizando se o processo de sol-gel. Adaptado de ⁽⁴⁹⁾	17
Figura 7 Estrutura química do silano TEOS. Adaptado de ⁽⁵⁶⁾	18
Figura 8 Esquema sequencial de obtenção do tanino tipo Galotanino ⁽⁸⁰⁾	21
Figura 9 Figura 9 Esquema sequencial de obtenção do tanino tipo Elagitanino ⁽⁸⁰⁾ .	22
Figura 10 Exemplo de um tanino do tipo complexo.	22
Figura 11 Fórmulas químicas estruturais de: (a) flavonóide genérico; (b) Flavan-3-ol; (c) Procianidina (exemplo de tanino condensado) ⁽⁸⁰⁾	23
Figura 12 Tanino utilizado na preparação das soluções para revestimento de chapas de aço galvanizado.	26
Figura 13 - Imagem fotográfica das soluções aquosas de tanino 2g/L + TEOS 2mL nas faixas de pH de 6,5, 8,5, 10,5 e 11,5. Visão da variação da turbidez da solução de TEOS com tanino, com o aumento da basicidade da solução utilizando-se NaOH.	33
Figura 14 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para valores de pH variando de 2,5 até 11 comparadas com uma amostra branco (sem tratamento) e	

uma cromatizada, para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 34

Figura 15 Diagrama ampliado de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para valores de pH variando de 2,5 até 11 comparadas com uma amostra branco (sem tratamento) e uma cromatizada para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 34

Figura 16 Local onde as amostras ficaram expostas durante o período de 3 meses (Prédio 43426 do campus do Vale da UFRGS, Porto alegre, RS, com exposição iniciada em agosto de 2016). 36

Figura 17 Diagramas de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo sem tratamento (Branco) obtidos em células eletroquímicas de 3 eletrodos, com eletrólito de NaCl 0,1M, para 4 diferentes períodos de tempo de exposição a ambiente interno, para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V. 38

Figura 18 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo cromatizadas em laboratório, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para avaliação do comportamento da amostra cromatizada ao longo de 4 períodos de tempo diferentes para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} e amplitude de excitação de 0.01V..... 39

Figura 19 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4.5, 2g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 40

Figura 20 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4.55, 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 41

Figura 21 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4.57, 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição

comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 41

Figura 22 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4,57, 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 42

Figura 23 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38, 2g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 43

Figura 24 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38, 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 43

Figura 25 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38, 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 44

Figura 26 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38, 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 44

Figura 27 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54, 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V..... 45

Figura 28 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54, 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.....	45
Figura 29 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,6, 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.....	46
Figura 30 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,6, 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.....	46
Figura 31 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para quatro diferentes tempos de exposição utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	47
Figura 32 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo, cromatizadas em laboratório, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para quatro diferentes tempos de exposição utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	48
Figura 33 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4,5 2g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	49
Figura 34 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4,5 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	50

Figura 35 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4,5 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	50
Figura 36 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4,5 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	51
Figura 37 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38 2g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	52
Figura 38 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	52
Figura 39 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,20 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	53
Figura 40 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,20 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.	53
Figura 41 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54 2g/L de	

tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s. 54

Figura 42 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s. 54

Figura 43 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s. 55

Figura 44 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s. 55

Figura 45 MEV e EDS para uma amostra de aço galvanizado sem revestimento protetor e sem exposição ao ambiente. 56

Figura 46 MEV e EDS para uma amostra de aço galvanizado com tratamento de cromatização sem exposição ao ambiente. 56

Figura 47 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 4,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 2min em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 2 meses de envelhecimento..... 57

Figura 48 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 4,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento..... 59

Figura 49 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 4,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de

exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento..... 61

Figura 50 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 4,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento..... 62

Figura 51 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 5,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento..... 64

Figura 52 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 5,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento..... 65

Figura 53 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 5,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento..... 66

Figura 54 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 5,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento..... 67

Figura 55 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 6,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento..... 68

Figura 56 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 6,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento..... 69

Figura 57 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 6,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.....	70
Figura 58 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 6,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.....	71
Figura 59 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em câmara úmida na faixa de pH 4,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.....	72
Figura 60 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em câmara úmida na faixa de pH 5,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10min de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.....	74
Figura 61 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em câmara úmida na faixa de pH 6,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.....	76
Figura 62 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 4,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.....	78
Figura 63 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 5,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.....	79
Figura 64 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 6,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.....	81
Figura 65 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 4,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.....	82

Figura 66 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 5,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada..... 84

Figura 67 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 6,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada..... 85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Exemplos de monosilanos e bissilanos. Adaptado de ⁽⁴³⁾ , ⁽⁴²⁾ , e ⁽⁴⁵⁾	12
Tabela 2 Variação dos valores recomendados de pH para determinados silanos. Adaptado de ⁽⁴⁹⁾	17
Tabela 3 Amostras de um revestimento protetor utilizando-se TEOS e tanino mostrando os tempos aplicados de imersão, além dos tempos de exposição natural em ambiente interno, para avaliação do desempenho do tratamento realizado no decorrer do tempo.....	36

1 INTRODUÇÃO

A sociedade enfrenta um grande desafio nos dias de hoje, que é a necessidade da utilização de tratamentos protetores superficiais de metais que produzam o menor impacto possível ao meio ambiente, com o intuito de diminuir a emissão de efluentes tóxicos e nocivos aos seres vivos, visto que o investimento empregado na prevenção da corrosão é muitas vezes menor que a substituição de peças, além do tempo de troca, que pode aumentar ainda mais o prejuízo.

Devido às características anticorrosivas, resistência mecânica e ductilidade, o aço galvanizado é largamente utilizado em indústrias automotivas, de construção civil, de tubulações e de chapas e eletrodomésticos, lançando mão de um ou mais revestimentos de proteção contra a corrosão. Usualmente, quando o aço galvanizado não receberá pintura, o primeiro tratamento consiste de um revestimento de conversão a base de cromato, para aumentar sua resistência à corrosão, sendo este até hoje o método mais efetivo⁽¹⁾. Entretanto, a comunidade científica, por meio de pesquisas, busca alternativas aos pré-tratamentos à base de cromo, que são tóxicos e cancerígenos.

Dentro do ramo industrial, algumas alternativas encontradas já são empregadas para a obtenção de superfícies capazes de conter os danos devido à corrosão, e uma delas é a utilização de revestimentos a base de silano. Os usos de silanos, que são bons agentes de acoplamento, apresentando uma satisfatória ligação entre as interfaces orgânica e inorgânica, resultam na geração de resíduos menos tóxicos em comparação com os a base de cromo e precisam de um processo mais simples de tratamento para o descarte do efluente.

Além desta alternativa, vem se estudando cada vez mais substâncias orgânicas que possam contribuir para a contenção da corrosão em diversos tipos de materiais, e um deles é o tanino, que é um inibidor de corrosão natural, extraído de plantas, atóxico e biodegradável ⁽²⁾.

Conferindo essas características, o tanino aparece nessa pesquisa como um agente que pode melhorar alguns fatores que são indesejáveis no uso dos silanos. Por protegerem o metal pelo método de barreira, os silanos precisam ser densos e de preferência hidrofóbicos, de modo a bloquear a passagem do eletrólito até a superfície do substrato. Entretanto, a camada formada normalmente não é de boa qualidade, apresentando trincas, falhas e poros na sua estrutura ⁽³⁾.

Por esses motivos citados, uma possível alternativa é adicionar um inibidor de corrosão ao silano, o tanino, de modo a proteger o aço galvanizado da corrosão até este ter tempo suficiente para criar a camada passivante natural de carbonato de zinco e proteger o aço naturalmente.

2 OBJETIVOS

- Avaliar a aplicação de revestimento a base de silano junto com taninos em substratos de aço galvanizado que não serão posteriormente pintados, como uma alternativa à cromatização;

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o comportamento de diferentes concentrações de tanino;
- Avaliar o desempenho frente a corrosão de diferentes tempos de imersão do substrato de aço galvanizado dentro da solução contendo silano e tanino;
- Comparar através de diferentes técnicas de corrosão acelerada quais parâmetros pode-se utilizar utilizando silano e tanino para que se tenha os melhores resultados contra corrosão em diferentes meios.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Galvanização

3.1.1 Considerações Gerais

A galvanização por imersão a quente é um processo pelo qual um revestimento aderente de zinco e ligas de zinco-ferro é produzido na superfície de produtos de ferro ou aço, imergindo-os num banho de zinco fundido. É o processo mais antigo e mais utilizado para a produção de revestimentos de zinco. A galvanização a quente também pode ser dividida em dois processos principais: galvanização por lotes e galvanização contínua. Em geral, uma amostra a ser galvanizada é limpa, decapada e tratada termicamente numa atmosfera redutora para remover o óxido superficial, num processo de galvanização contínua; é então, imersa num banho de zinco fundido durante um tempo suficiente para que ele se molhe e se ligue com o zinco por ligação metálica, sendo retirado e arrefecido posteriormente. Qualquer um destes estágios pode ser crítico para a qualidade do revestimento.⁽⁴⁾

O revestimento, assim que produzido, é ligado ao aço por uma série de camadas de diferentes fases da liga de Zn-Fe, com uma camada de zinco quase pura na superfície. A qualidade do revestimento depende da natureza física e química das camadas intermetálicas de Zn-Fe formadas. A espessura e a composição das ligas dependem do tipo de sua produção, em lote ou processo contínuo, principalmente devido às diferenças no tempo de imersão no banho de zinco fundido e na composição do banho empregada nos dois tipos de processos. O revestimento produzido por um processo descontínuo é mais espesso e tem camadas de liga claramente distinguíveis, como mostrado na figura 1 abaixo, enquanto que o produzido por um processo contínuo é mais fino e tem apenas uma camada de liga fina e por vezes não visível (com um microscópio óptico) na interface de revestimento/aço.⁽⁴⁾

Nas condições normais de zincagem por imersão a quente, o revestimento é constituído das fases intermetálicas, como é mostrado na figura 1: uma fase gama, contendo de 21 a 28% de Fe, seguida de duas camadas consecutivas e mais espessas de fases: delta, contendo 7 a 12% de Fe e fase zeta, contendo cerca 6% de Fe, e finalmente a camada externa eta ou também chamada de zeta 2, de zinco puro.^(5; 6)

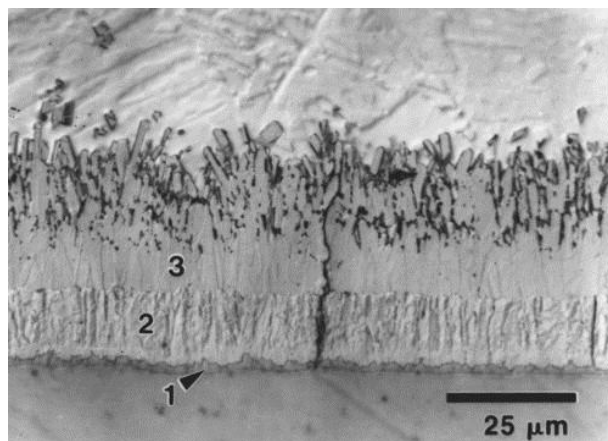


Figura 1 Microestrutura da camada de revestimento do aço galvanizado por imersão a quente, com indicação das fases intermetálicas: (1) fase gama, (2) fase delta, (3) fase zeta.⁽²⁾

3.1.2 Aço Galvanizado

Aços galvanizados a quente têm atraído crescente interesse da indústria automobilística e siderúrgica devido à excelente resistência à corrosão em aplicações específicas. As propriedades do recobrimento, dentre outras a resistência à corrosão, dependem da morfologia, composição e estrutura das fases do recobrimento.⁽⁷⁾

Esse aumento de interesse e essa característica de resistência contra a corrosão se deve à característica do revestimento, pois na atmosfera e em muitos ambientes aquosos, o zinco é anódico em relação ao aço e assim protege catodicamente o aço se houver qualquer dano à superfície do revestimento. Um esquema representando o fenômeno aparece como mostrado na Figura 2. Qualquer corrosão do revestimento de zinco procederá numa taxa extremamente baixa, porque a taxa da área de superfície de ânodo para cátodo é bastante grande.⁽⁸⁾

Esta proteção catódica que o zinco oferece ao aço geralmente pode ocorrer em um de três modos, dependendo de quão compactos e estáveis são os produtos de corrosão, como mostrado na figura 3: (a) dissolução direta sem impedimento dos produtos de corrosão; (b) dissolução direta com impedimento de produtos de corrosão; e (c) dissolução indireta com a formação de filmes passivos. Um processo de corrosão em um determinado ambiente pode envolver um, dois ou todos os três modos e pode mudar com o tempo de um modo para outro.⁽⁴⁾

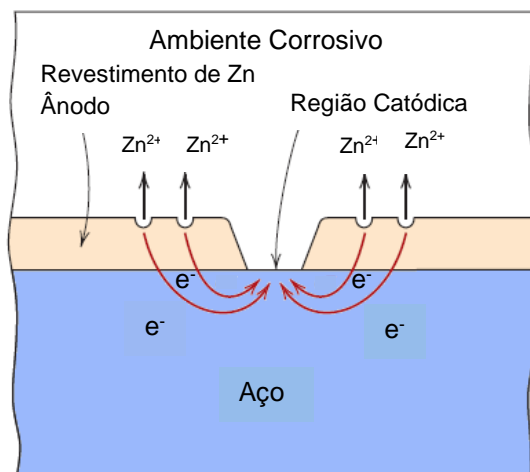


Figura 2 Proteção galvânica do aço, tal como previsto por um revestimento de zinco. Adaptado de ⁽⁸⁾

Os mecanismos detalhados da passivação do zinco em solução alcalina sob condições específicas são complexos e ainda não são totalmente compreendidos. No entanto, em termos simplistas, a passivação geralmente prossegue inicialmente quando o zinco superficial, na presença de oxigênio, forma uma camada fina de óxido. Com o tempo, este óxido em contato com a umidade do ar resulta na formação de uma camada de hidróxido de zinco e este, entrando em contato com o dióxido de carbono do ar, forma o produto final de corrosão do zinco, carbonato de zinco⁽⁹⁾. Seguem as reações:

- 1) $Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$
- 2) $ZnO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$
- 3) $Zn(OH)_2 + CO_2 \rightarrow ZnCO_3 + H_2O$

Essa camada passiva melhora a resistência à corrosão, fazendo com que o comportamento eletroquímico do aço galvanizado revele um potencial mais nobre, isto é, menos ativo que o normalmente apresentado ⁽⁶⁾. Apesar disso, a camada passiva precisa de tempo e temperatura para se formar, como mostrado em ⁽¹⁰⁾ onde o tempo de passivação decai de 22 minutos em uma atmosfera com 40°C para 1 minuto com atmosfera a 90°C em um eletrólito de $NaHCO_3$.

Além deste fator apresentado, a resistência à corrosão do zinco puro não é muito satisfatória sob muitas circunstâncias corrosivas, particularmente em uma atmosfera muito úmida⁽¹¹⁾ e a temperaturas superiores a 110°C ⁽¹²⁾. Conseqüentemente, desde a década de 70 do século passado, muitas indústrias, especialmente a automobilística e de construção, vêm procurando um processo

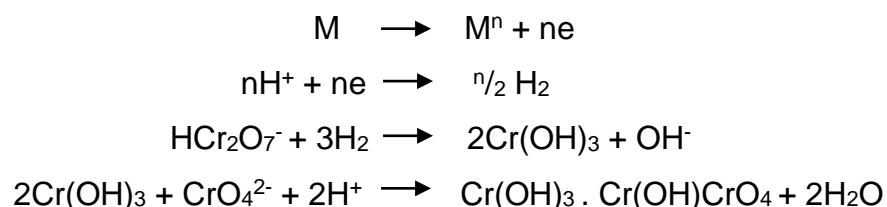
alternativo. O resultado foi o desenvolvimento de sistemas de ligas de zinco tais como: ZnFe e AlZn (Galvalume) e ultimamente se incluem combinações de ligas Zn-Co-Cr e Zn-Fe-Mn ⁽¹³⁾.

Apesar dessa capacidade de proteção que o aço galvanizado possui, pós-tratamentos são empregados de modo a aumentar a sua característica anticorrosiva e um deles é a cromatização, pois ela melhora a aparência, reduz o manchamento e retarda a formação de corrosão branca⁽¹⁴⁾. Entretanto possui a desvantagem de envolver altos custos nos tratamentos de efluentes e alta toxicidade ⁽¹⁵⁾.

3.2 Cromatização

Cromatização é um processo em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo cromatos ou ácido crômico. Este revestimento pode ser feito sobre o metal ou sobre camadas de óxidos ou de fosfatos. No primeiro caso, o objetivo é aumentar a resistência à corrosão, como no aço galvanizado, para evitar a corrosão ou oxidação branca ou melhorar a aderência de tintas sobre materiais metálicos, como alumínio e magnésio ou suas ligas. No segundo caso, é utilizado como vedante de poros, suplementando a proteção dada pelas camadas de óxidos ou fosfatos obtidas de processos anteriores, como a fosfatização ⁽⁶⁾.

A composição química do revestimento de conversão de cromato é indefinida, uma vez que contém quantidades variáveis de reagentes, produtos de reação, água de hidratação e outros ânions, tais como fluoretos e fosfatos⁽¹⁶⁾. Entretanto os compostos de cromo trivalente e os compostos solúveis de cromo hexavalente são os mais relevantes, formando um revestimento de barreira secundária, de ação inibidora e com boas características adesivas ⁽¹⁷⁾. São prováveis as reações:



O tratamento pode ser feito em meio básico ou ácido, geralmente em temperatura ambiente. O tempo de tratamento varia de segundos a alguns minutos, podendo ser realizado por imersão ou jateamento (spray).

Em função da espessura do revestimento, que geralmente varia entre 0,01 e 1µm, têm-se diferentes colorações, como incolor, azulada, amarela, verde-oliva, violácea e verde ⁽⁶⁾.

Assim, o mecanismo de proteção da cromatização está relacionado com reações de oxirredução, que ocorrem nos sítios ativos de corrosão, onde o Cr⁶⁺ sofre redução para Cr³⁺, formando óxidos insolúveis e dificultando a penetração de água, oxigênio ou eletrólito⁽¹⁸⁾.

3.2.1 Cromatização como pós-tratamento de aço galvanizado

Imediatamente após a aplicação do zinco fundido (galvanização), as peças são submetidas ao processo de cromatização. Para aplicações não pintadas, a proteção contra a corrosão aumenta com a espessura do revestimento ⁽¹⁹⁾. Há muitos banhos de cromato existentes, mas um processo convencional chamado de “Cronak”, muito antigo, desenvolvido pela empresa “The New Jersey Zinc Company” em 1936, consiste na imersão do material de zinco em uma solução de cromato (200 g de Na₂Cr₂O₇.H₂O e 6-9 ml de H₂SO₄ em 1L de água a 20°C), seguido por lavagem e secagem ⁽⁴⁾.

Os banhos de cromato são fortemente ácidos e a corrosão da superfície do zinco sempre acompanha e ajuda o processo de cromatização. Em soluções mais ácidas, a perda de massa devido à dissolução do zinco é maior do que o ganho de massa devido à formação do revestimento de cromatos. É o contrário em soluções menos ácidas e com certa acidez, quando não há um aumento de massa líquida. Assim, a estimativa da espessura do revestimento a partir do ganho de massa é bastante incerta. Supõe-se que a espessura do revestimento de cromato varia de 10 a 1000 nm (0,01 a 1 µm) ⁽¹⁹⁾.

Durante o processo de cromatização, o Cr^{VI} é reduzido a Cr^{III}, enquanto o zinco é oxidado a Zn^{II}. Alguns dos produtos permanecem na superfície, outros se difundem na solução. Assim, a composição da superfície é muito complexa e é dependente do processo e da possível presença de aditivos. As espécies encontradas no revestimento são Zn⁺⁺, ZnO, CrO⁴⁻, Cr₂O₃, SO⁴⁻ e também uma quantidade relativamente grande de água, que é incorporada na película ⁽²⁰⁾. Um estudo utilizando espectroscopia de fotoelétrons de raios-X ⁽²¹⁾ combinado com perfil de profundidade sugere que as espécies de Cr^{VI} estão presentes perto da superfície

externa do revestimento, mas rapidamente dão lugar ao Cr^{III} quando se entra dentro do volume do revestimento. O crescimento de ZnO aumenta com o consumo na reação do Zn^{II} (mas muito mais lento) à medida que nos movemos na mesma direção dentro do volume do revestimento.

As películas de cromato recentemente aplicadas sobre o zinco são flexíveis e gelatinosas e podem ser facilmente riscadas e desgastadas. O revestimento se acomoda ao longo das 24-48 horas seguintes, quando ele adquire a sua aparência final. Mesmo assim, uma quantidade significativa de água permanece no revestimento. A presença de água parece desempenhar um papel importante na proteção contra a corrosão. As propriedades protetoras dos revestimentos de cromato são, de fato, destruídas por aquecimento acima de 70°C. Isso deve ser levado em conta ao planejar o ciclo de fabricação ⁽²⁰⁾.

3.2.2 Aspectos negativos da cromatização e suas alternativas de utilização

Água é essencial para a vida. A quantidade de água doce na terra é limitada, e sua qualidade está sob pressão constante. A preservação da qualidade da água doce é importante para o abastecimento de água potável, produção de alimentos e uso de água recreativa. A qualidade da água pode ser comprometida pela presença de agentes infecciosos, produtos químicos tóxicos e perigos radiológicos.⁽²²⁾

O cromo é único entre os elementos tóxicos regulamentados, em que distintas espécies de cromo, especificamente cromo (III) e cromo (VI), são reguladas de diferentes maneiras, em contraste com outros elementos tóxicos, onde o estado de oxidação não é distinguido. Em situações industriais e ambientais, o cromo (III) e o cromo (VI) podem interconverter, sendo a redução do cromo (VI) ao cromo (III) geralmente favorável na maioria das situações ambientais. Quando o cromo é liberado para o ar, água e solo, pode ser transportado entre os vários meios ambientais por vários processos de transporte ⁽²³⁾.

Uma vez no ambiente, o cromo pode ser absorvido por receptores humanos e outros receptores ecológicos. O cromo (III) é geralmente absorvido através das membranas celulares, embora em um grau significativamente menor do que o cromo (VI). O cromo pode ser um nutriente para algumas plantas e animais, incluindo seres humanos, embora tenha sido referido que as espécies de cromo (VI)

são tóxicas para bactérias, plantas e animais. Toxicidade humana inclui câncer de pulmão, fígado, rim e dano gástrico, além de irritação e sensibilização epidérmica. Contudo, é de salientar que as evidências médicas, toxicológicas e epidemiológicas sugerem que nem todos os compostos contendo espécies de cromo (VI) (por exemplo, sais de cromato) são carcinogênicos ⁽²³⁾.

Dada à toxicidade principalmente do composto hexavalente, o uso de cromo nas atividades domésticas e industriais tem sido objeto de interesse especial, em termos de sua circulação, devido à sua solubilidade no meio ⁽²⁴⁾.

Com base na sua alta toxicidade, o cromo hexavalente já teve seus efeitos de mutagenia ⁽²⁵⁾, teratogenia ⁽²⁶⁾ e carcioneogenia ⁽²⁷⁾ largamente estudados, e a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) o classifica como um carcinogênico de classe 1, o nível mais elevado de riscos à saúde, o que significa que este elemento representa um alto grau de risco aos seres humanos e ao ambiente ⁽²⁸⁾.

Muitos estudos têm explorado fortemente novas técnicas, de modo a tratar melhor os efluentes derivados de diferentes indústrias que se utilizam do cromo ⁽²⁹⁾. Entretanto, devido à sua toxicidade, novas alternativas estão sendo buscadas de modo a contribuir para o desenvolvimento de um novo material, alternativo, com propriedades pelo menos iguais ou até mesmo melhores do que as utilizando cromo ⁽³⁰⁾.

Algumas possibilidades possuem grande número de estudos, o caso de: utilização de jateamento térmico de revestimentos ⁽³¹⁾, utilização de multicamadas com zircônio, que possui maior resistência ao desgaste que os revestimentos que se utilizam de ligas de cromo ⁽³²⁾, e a combinação de revestimentos do tipo sol-gel combinados com outros elementos,⁽³³⁾ que é a alternativa proposta com essa pesquisa.

Além disso, alternativas mais comuns e já empregadas são: revestimentos de conversão a base de fosfatos⁽³⁴⁾, utilização de cério e lantânio (terras raras) como revestimentos de conversão ⁽³⁵⁾ e deposição de nanocerâmicos ⁽³⁶⁾.

Os principais métodos de proteção contra a corrosão são com o uso de inibidores e revestimentos de barreira, embora tenham sido avaliadas técnicas alternativas de preparação de superfícies a fim de obter uma satisfatória adesão. A maioria das possibilidades já apresentadas foram bem-sucedidas em seu

desenvolvimento, mas nenhuma alternativa única provou ser tão confiável quanto o cromato para proteção contra a corrosão do aço galvanizado⁽¹⁸⁾.

3.3 Silanos

Recentemente o tratamento de superfície pelo uso de silanos evoluiu como uma alternativa promissora para tratamentos à base de cromato em indústrias de metais. Os estudos sobre a proteção contra a corrosão de metais usando filmes de silanos demonstram invariavelmente que os silanos, um grupo de produtos químicos ambientalmente compatíveis, podem proteger eficientemente os metais contra diferentes formas de corrosão de duas formas principais. A primeira: um único filme de silano pode proteger metais contra a corrosão sem revestimentos por 6 meses até 1 ano, e a segunda: silanos também podem ser usados em pré-tratamentos de superfície de metais antes da pintura. No primeiro caso, a espessura das películas de silano é normalmente de cerca de 200-400nm, obtida a partir de soluções de silano a 5%. No segundo caso, as camadas de silano ultrafinas (~100nm) depositadas a partir de soluções de silano a 2%, têm excelente desempenho como promotor de adesão de tinta bem como um retardador de corrosão quando se utilizam acabamentos feitos de resinas epóxi, poliuretanos, poliésteres e acrílicos⁽³⁷⁾.

Estudos mostram que os silanos já são uma alternativa viável para revestimentos em que se precise de uma maior adesão entre dois componentes⁽³⁸⁾, superhidrofobicidade⁽³⁹⁾, promoção da adesão interfacial e de propriedades de materiais compósitos⁽⁴⁰⁾, aumento do caráter anticorrosivo e adesivo de aço galvanizado⁽⁴¹⁾, entre muitos outros.

3.3.1 Revestimentos utilizando silanos

Revestimentos protetores à base de silanos em superfícies de metais e ligas podem melhorar a resistência à corrosão em vários meios corrosivos e aplicações práticas. A substituição de revestimentos usando-se silanos que são resistentes à corrosão e amigáveis ao meio ambiente, aos revestimentos tradicionais de cromatos e pré-tratamentos em superfícies metálicas, podem ser esperados em um futuro próximo. Além da resistência à corrosão, estes revestimentos também podem

fornecer resistência à abrasão, à água e muitas outras propriedades úteis. Com mais estudos dessa técnica, este tipo de proteção terá aplicações mais amplas e mais práticas ⁽⁴²⁾.

Para explicarmos como se formam os revestimentos utilizando silanos, devemos descrever o que são silanos e organossilanos. Silanos são moléculas formadas por átomos de silício e organossilanos são especificamente os silanos que possuem ligações Carbono-Silício. Quando se utilizam revestimentos a base de silanos, podem ser utilizados diversos tipos de organossilanos ⁽⁴³⁾.

Os silanos ou trialcoxissilanos mais comumente usados são moléculas orgânicas com estrutura química geral do tipo $(RO)_3Si(CH_2)_nR'$, sendo OR um grupo alcóxi hidrolisável tal como etóxi (-OCH₂CH₃) ou metóxi (-OCH₃), enquanto R' é um grupo funcional orgânico como cloro (-Cl), amina (-NH₂), vinil (-C=C) ^(37; 44), outro grupo alcóxi hidrolisável Si(OR)₃, ou ainda, um grupo CH₃ ⁽⁴⁵⁾.

Os silanos, ainda podem ser classificados em duas categorias: monossilanos e bissilanos, sendo a principal diferença entre o monossilano e o bissilano o número de grupos hidrolisáveis OR presentes na molécula. Intuitivamente, o número de grupos hidrolisáveis presentes em um bissilano é o dobro de um monossilano, como ilustrado na figura 3 abaixo ⁽³⁷⁾.

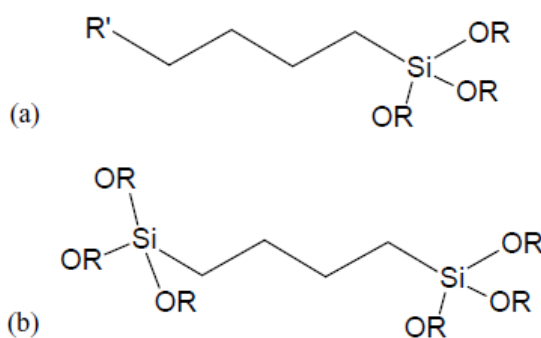


Figura 3 Estrutura química de uma molécula de monossilano funcionalizado (a), e a estrutura de uma molécula de bissilano não funcionalizado (b). Adaptado de ⁽³⁷⁾.

A molécula de monossilano possui apenas três (ou quatro) grupos OR ligados ao átomo de silício (Figura 3 (a)), enquanto uma molécula de bissilano tem até seis grupos OR no total e dois átomos de Si, (Fig. 3 (b)). ⁽³⁷⁾. Os bissilanos dividem-se em funcionais, ou seja, com a presença do grupo organofuncional R, e não-funcionais, sem a presença do grupo organofuncional ⁽⁴³⁾. Estes grupos organofuncionais podem ser representados por: um grupo epóxi, um grupo

metacrilato, grupo vinil, grupo amino primário ou secundário, grupo mercapto ou um enxofre. Os organossilanos não funcionais apresentam grupos orgânicos sem reatividade como, por exemplo, metil ou etil ⁽⁴⁶⁾.

Abaixo segue a tabela 1 resumida com alguns monossilanos e bissilanos, funcionais ou não, utilizados atualmente e que nos mostra quão simples um silano pode ser, como é o caso do silano TEOS, e quão complexo esse monômero pode aparecer, que é o caso do Bisamino.

Tabela 1 Exemplos de monossilanos e bissilanos. Adaptado de ⁽⁴³⁾, ⁽⁴²⁾, e ⁽⁴⁶⁾.

NOME QUÍMICO E ABREVIÇÃO	ESTRUTURA
MONOSSILANOS NÃO FUNCIONAIS	
Metiltrimetoxissilano (MTMS)	$\text{CH}_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metiltriétoxissilano (MTES)	$\text{CH}_3\text{—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Tetraetil Ortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
MONOSSILANOS FUNCIONAIS	
Viniltriacetoxissilano (VTAS)	$\text{CH}_2=\text{CH—Si}(\text{OCOCH}_3)_3$
Viniltriétoxissilano (VTES)	$\text{CH}_2=\text{CH—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Viniltrimetoxissilano (VTMS)	$\text{CH}_2=\text{CH—Si}(\text{OCH}_3)_3$
γ-Aminopropiltriétoxissilano (γ-APTES)	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ-Mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS)	$\text{SH—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS)	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$
BISSILANOS NÃO FUNCIONAIS	
Bis-1,2-(triétoxissililetano) (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si—CH}_2\text{CH}_2\text{—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

BISSILANOS FUNCIONAIS

Bis-(trimetoxisililpropilamino) (Bis-amino)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Bis-(trietoxisililpropiltetrasulfide) (Bis-sulfur ou BTESPT)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$

Para o desenvolvimento desta pesquisa utilizamos o silano TEOS, monofuncional, pois além do baixo custo, que possibilita este ser uma alternativa viável para as indústrias no futuro, não sendo funcionalizado, é uma boa opção com base na ideia de se empregar o silano como última proteção no aço galvanizado. Já que o objetivo é a proteção ao aço galvanizado que não será pintado futuramente, não há necessidade da funcionalização do silano, o que aumentaria o seu custo.

3.3.2 Processo de obtenção do filme de silano (Processo Sol-Gel)

A criação de uma rede de óxidos por reações de condensação progressiva de precursores moleculares em um meio líquido pode ser descrita como o processo sol-gel.

Basicamente, existem duas maneiras de preparar revestimentos sol-gel: o método inorgânico e o método orgânico. O método inorgânico envolve a evolução das redes pela formação de uma suspensão coloidal (normalmente óxidos) e gelificação do sol (suspensão coloidal de partículas muito pequenas, 1-100 nm) para formar uma rede em fase líquida contínua. Contudo, o método mais amplamente utilizado é a abordagem orgânica, que geralmente começa com uma solução de metal monomérico ou de precursores alcóxidos metaloides $\text{M}(\text{OR})_n$, em um álcool ou outro solvente orgânico de baixo peso molecular. A letra M representa um elemento formador de rede, tal como Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, etc.; e R é tipicamente um grupo alquil ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$)⁽⁴²⁾.

Normalmente, a formação de sol-gel ocorre em quatro etapas:

(1^a) hidrólise;

(2^a) condensação e polimerização de monômeros, formando cadeias e partículas;

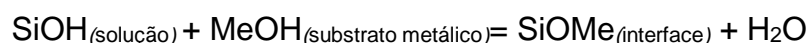
(3^a) crescimento das partículas;

(4^a) aglomeração das estruturas poliméricas seguida pela formação de redes que se estendem por todo o meio líquido resultando em espessamento, que forma um gel.

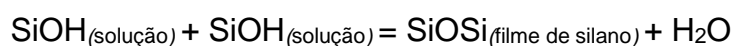
As reações de hidrólise e de condensação ocorrem simultaneamente, uma vez iniciada a reação de hidrólise. ⁽⁴²⁾

Quando imergimos o metal na solução contendo silano dissolvido na proporção de 2-5% de volume por alguns segundos, moléculas chamadas de silanóis (SiOH) na solução de silano se aderem espontaneamente na superfície do substrato por ligações do tipo ponte de hidrogênio.

Após secagem existem duas reações de condensação (polimerização por condensação) que ocorrem na interface silano/metalo. Grupos silanóis (SiOH) provenientes da solução de silano junto das hidroxilas ligadas ao metal (MeOH) formam ligações covalentes chamadas de ligações metalossiloxano, de acordo com a reação abaixo:



O excesso de moléculas de SiOH adsorvidas nos metais também se ligam entre si, formando um filme de siloxano (SiOSi):



Assim, as ligações do tipo metalossiloxano (MeOH) e as siloxano (SiOSi) são as responsáveis por conferir a formação de um filme aderente ao metal ⁽³⁷⁾.

Neste processo de secagem, pequenas moléculas como água ou álcool são expulsas e a rede encolhe à medida que ocorre uma condensação adicional. Nas figuras abaixo (5 e 6) se observa de forma esquemática esse processo de ligação com o metal e formação do filme, junto das duas reações que acontecem conjuntamente, de hidrólise e polimerização por condensação.

Estes processos são basicamente afetados pelas condições iniciais da reação, tais como pH, temperatura, proporções molares de reagentes, composição de solvente, entre outros ⁽⁴²⁾.

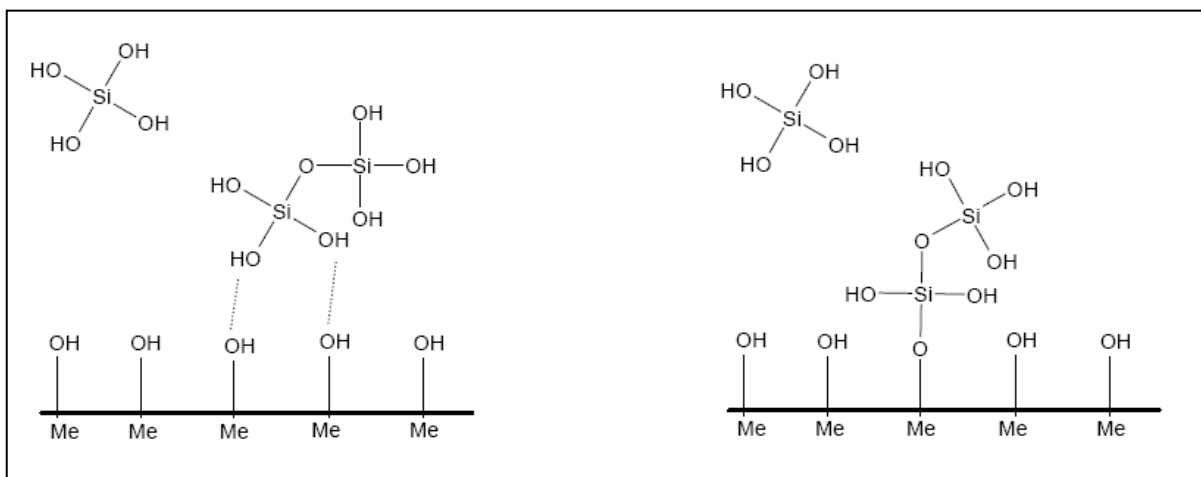


Figura 4 Reações envolvidas na produção de filmes provenientes dos revestimentos sol-gel por hidrólise (esquerda) e condensação (direita). Adaptado de ⁽⁴⁶⁾.

Os revestimentos sol-gel podem ser empregados em um substrato metálico se utilizando de diferentes técnicas, tais como revestimento por imersão (dip-coating) e revestimento por centrifugação (spin coating), que são os dois métodos de aplicação deste revestimento normalmente mais usados ⁽⁴²⁾.

Apesar de serem conhecidas diversas formas de se depositar revestimentos de sol-gel, após a deposição do revestimento, há uma contração de volume substancial e um acúmulo de tensão interna muito grande devido à enorme quantidade de evaporação de solventes e água. As fissuras acabam aparecendo, devido às tensões internas, se as condições de formação do filme não forem cuidadosamente controladas. Usualmente, o tratamento térmico de cura de revestimentos sol-gel varia substancialmente dependendo de diferentes microestruturas, requisitos de qualidade e habilidade de aplicação ⁽⁴²⁾.

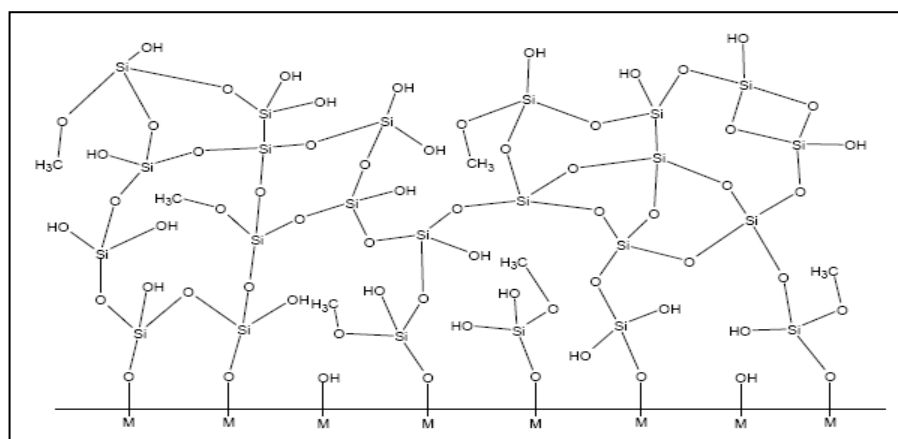


Figura 5 Representação estrutural esquemática de um filme protetor formado utilizando um revestimento de sol-gel de silano ligado a um metal. Adaptado de ⁽⁴⁶⁾.

3.3.3 Dependência do pH na obtenção de revestimentos do tipo sol-gel.

Como já mencionado, a estabilidade e reatividade dos silanos, além da obtenção de bons filmes de silanos em soluções contendo solventes diversos como a água, dependem de vários fatores como: temperatura, proporções molares de reagentes, composição de solvente, tempo de imersão em solução e pH ⁽⁴²⁾ ⁽⁴⁷⁾.

Estes parâmetros todos podem variar, ressaltando que o parâmetro mais importante destes todos é o pH da solução, que é responsável pela estabilidade dos silanos em solução, e o controlador das reações de hidrólise e condensação, ambas catalisadas por ácidos ou bases e que além de ocorrerem simultaneamente, são essenciais para a obtenção de um filme protetor satisfatório ⁽⁴⁵⁾.

É importante frisar que as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, mas que a reação de hidrólise é mais rápida para a maioria dos silanos e que a condensação é lenta na presença de soluções levemente ácidas (pH 3-6). Logo, soluções ácidas são preferidas para a obtenção de revestimentos sol-gel do tipo silano, pois maximizam as espécies silanol (SiOH) em solução, ⁽⁴⁸⁾ promovendo um filme mais homogêneo e denso na superfície, pois uma maior quantidade destas espécies garante um maior número de ligações junto do metal.

Abaixo é mostrada a figura 6, adaptada de ⁽⁴⁹⁾, gráfico que reflete bem essa relação entre as duas reações que acontecem concomitantemente e o seu comportamento com a variação do pH. Graficamente essa peculiaridade das reações mostra que dependendo da faixa de pH, a velocidade de reação é alta para uma e baixa para outra. Quando as reações são catalisadas por base, uma taxa alta de condensação é favorecida. Já quando ocorre o contrário, catalisadas por ácido, uma alta taxa de hidrólise é favorecida ⁽⁵⁰⁾.

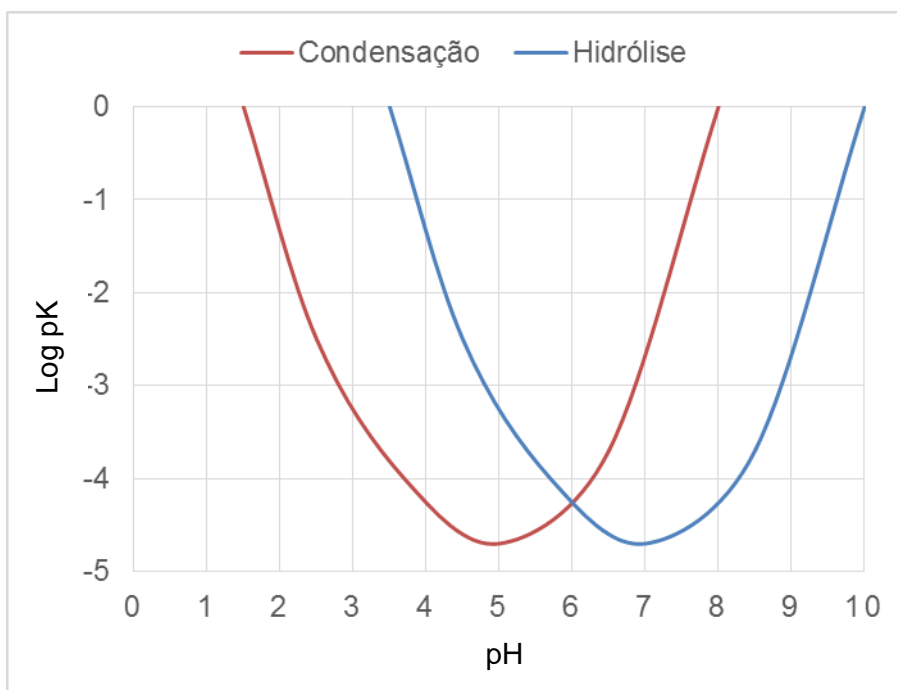


Figura 6 Diagrama que exemplifica o desempenho das duas reações de hidrólise e condensação com a variação do pH na formação do filme protetor utilizando-se o processo de sol-gel. Adaptado de ⁽⁴⁹⁾.

De modo geral, o uso de silanos com o método de sol-gel é preparado adicionando-se o silano desejado junto de uma mistura de água deionizada e solvente, com o pH previamente ajustado ⁽⁵⁰⁾

Algumas pesquisas realizadas se utilizaram de diferentes faixas de pH, como uma faixa básica em ⁽⁴⁷⁾, onde se utilizou hidróxido de amônio, ou uma faixa ácida como ⁽⁵¹⁾, utilizando-se ácido acético, pois este volatiliza rapidamente, já que de outro modo poderia causar corrosão do substrato e a não obtenção do filme. Na tabela 2 se mostra algumas faixas de pH recomendadas para maior taxa de hidrólise e mínima condensação para determinados tipos de silanos.

Tabela 2 Variação dos valores recomendados de pH para determinados silanos. Adaptado de ⁽⁵⁰⁾.

Grupo de silanos	pH recomendado
Silanos em geral	4 – 6
Ureido silanos	8
Amino silanos	8 – 10

A utilização de determinadas faixas de pH para silanos é uma indicação, podendo sofrer alterações devido a parâmetros externos que podem ocorrer e afetar

a taxa de hidrólise e condensação. Entre alguns dos fatores que são possíveis de ocorrer, um deles é a temperatura ambiente, que pode facilmente acelerar ou retardar a velocidade das reações.

3.4 Tetraetoxissilano (TEOS)

Dentro de uma ampla gama de opções que aparecem como alternativas à escolha de um silano, o TEOS foi o escolhido para obtermos o revestimento de sol-gel nessa pesquisa.

O TEOS é comumente usado para formar filmes que protegem o metal de um ataque corrosivo, ⁽⁵²⁾ além de ser citado por vários autores ⁽⁵³⁾ ⁽⁵⁴⁾ por ser um silano que forma um filme homogêneo, compacto e uma barreira física resistente. Este silano protege e assegura a integridade do metal contra o meio corrosivo ⁽⁵²⁾.

Os filmes à base de TEOS pelo processo de sol-gel são obtidos de maneira simples, devido à sua baixa temperatura de preparação, baixo custo de processamento e a capacidade de obter filmes homogêneos em substratos de grande área ⁽⁵⁵⁾. Na figura 7 se observa a estrutura química do silano TEOS.

O objetivo desse trabalho é desenvolver um revestimento final ao processo de galvanização, garantindo que o aço galvanizado possa ter tempo suficiente para que sua camada de óxido natural protetora possa se desenvolver. Assim, a escolha do silano TEOS é apropriada, visto que este não é do tipo funcional, o que garante que esse filme não se ligará com nenhum outro composto externo, podendo gerar pontos críticos de corrosão, já que estas ligações com compostos externos não são controladas. Portanto, essa escolha é com o intuito de garantir um revestimento final protetor, sem nenhum pós-tratamento qualquer como tintas, vernizes ou ainda outros processos protetores.

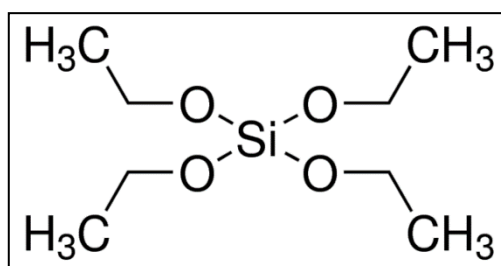


Figura 7 Estrutura química do silano TEOS. Adaptado de ⁽⁵⁶⁾.

No entanto, os filmes aplicados com o TEOS são geralmente frágeis, devido à incorporação e evaporação de produtos químicos tais como água (H₂O), metanol (CH₃OH) e etanol (CH₃CH₂OH), após o tempo de cura ou tratamento térmico. Para superar estas limitações, novos materiais e compostos foram e continuam sendo estudados com o objetivo de obter revestimentos com espessuras micrométricas desprovidas de fissuras e melhor resistência anticorrosiva ⁽⁵⁵⁾.

Muitos esforços têm sido realizados de modo a aumentar o desempenho dos silanos em geral, como a adição de agentes quelantes⁽⁵⁶⁾, adição de elementos terras raras⁽⁵⁷⁾, a adição de inibidores junto de silanos⁽⁵⁸⁾ entre outros.

De acordo com a literatura recente, uma das mais efetivas abordagens encontradas é a incorporação de inibidores corrosivos na solução de sol-gel junto de silanos, pois quando somente o TEOS é usado como revestimento protetor, devido à porosidade do filme, este permite a passagem de eletrólito e a difusão do íon do metal (quando da utilização de um substrato metálico). Entretanto, quando este é aditivado com um inibidor, alcança uma proteção ativa contra a corrosão, limitando a passagem de íons e eletrólito entre a interface substrato/revestimento ⁽⁵⁹⁾.

Com base nestes estudos, foi empregado neste trabalho um inibidor natural, o tanino, de modo a corrigir tais desvantagens e características do filme de TEOS.

3.4 Taninos

Os taninos são um importante grupo metabólito de plantas secundárias, (compostos orgânicos que não estão diretamente envolvidos nos processos de crescimento, desenvolvimento e reprodução dos organismos⁽⁶⁰⁾), são também classificados como polímeros naturais, sendo vendidos e obtidos de forma barata e onipresentes em grande parte das plantas⁽⁶¹⁾. A celulose, a hemicelulose, a lignina e os taninos são os componentes mais abundantes extraídos da biomassa terrestre, sendo o tanino extraído mais abundantemente dos tecidos vegetais flexíveis das plantas, como folhas e cascas⁽⁶²⁾.

Foram originalmente utilizados na indústria de produção de couro, no curtimento de peles de animais desde a década de 60 do século XX⁽⁶³⁾. Este composto natural é geralmente comercializado em pó seco, após secagem por aspersão⁽⁶⁴⁾. As variadas estruturas químicas e a estabilidade evidenciadas no

grupo tanino resultam na sua classificação como hidrolisáveis, complexos e condensados⁽⁶⁵⁾.

A utilização dos taninos vem sendo estudada há muitos anos, tendo vários ramos de atuação além do curtimento do couro, como: adsorção de metais⁽⁶⁶⁾ ⁽⁶⁷⁾, substituição de espumas sintéticas⁽⁶⁸⁾, tratamento de água e esgoto^(69; 70) e entre elas a de inibidora da corrosão^(71; 72), objetivo dessa pesquisa.

Com base nas características típicas dessa substância natural e a capacidade de quelar com muitos tipos de íons metálicos por suas hidroxilas fenólicas condensadas⁽⁷³⁾, confere-se aos taninos a característica de agente protetor de metais⁽⁷⁴⁾.

3.4.1 Classificação dos Taninos

Abaixo aparecem as duas classificações dos taninos: hidrolisáveis e condensados, junto de suas características e estrutura química.

3.4.1.1 Taninos Hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis consistem de ésteres de ácidos gálicos e ácidos elágicos glicosilados, formados a partir do ácido xiquímico, onde os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos⁽⁷⁵⁾.

Estes taninos são divididos em duas famílias: os galotaninos (figura 8), que produzem ácido gálico e seus derivados da hidrólise e os elagitaninos (figura 9), que produzem ácido elágico após hidrólise. Estes taninos são utilizados principalmente na indústria de peles e couros. Apresentam também baixa disponibilidade, com produção mundial limitada (menos de 10% da produção comercial mundial de taninos) e um preço relativamente alto, o que os torna menos atraentes do que os taninos condensados ⁽⁷⁶⁾.

3.4.1.1 – a) Galotaninos

Os galotaninos são os taninos hidrolisáveis mais simples, contendo um resíduo polifenólico e poliol. As funções hidroxila (OH) das moléculas de poliol podem ser parcial ou totalmente substituídas por unidades de galoil. No caso de substituição parcial com moléculas de galilo, os grupos hidroxila remanescentes

podem ser ou não substituídos com vários outros componentes ⁽⁷⁷⁾. De forma geral, apresentam como núcleo a glicose. ^(78; 79)

Na figura 8 se mostra um esquema de obtenção dos taninos tipo Galotaninos.

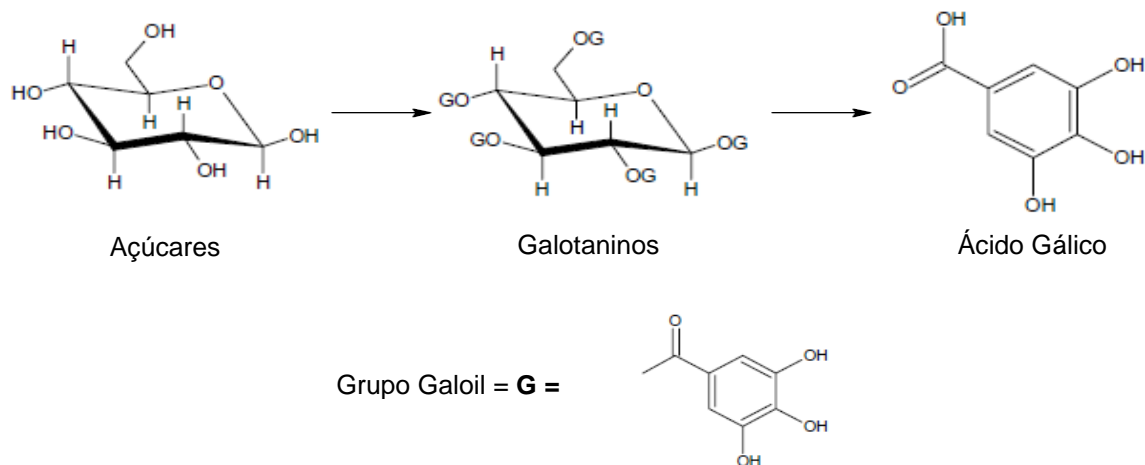


Figura 8 Esquema sequencial de obtenção do tanino tipo Galotanino ⁽⁸⁰⁾

3.4.1.1 – b) Elagitaninos

Com mais de 500 produtos naturais caracterizados até agora, os elagitaninos formam, de longe, o maior grupo de taninos conhecidos ⁽⁶²⁾. Elagitaninos são formados a partir dos galotaninos pelo acoplamento oxidativo de pelo menos duas unidades de galoil ⁽⁷⁷⁾. De forma geral, são geralmente iguais ao grupo dos galotaninos, só que se formam com mais um grupo hexahidroxidofenol (ácido gálico) e glicose. ⁽⁷⁸⁾

Na figura 9 se apresenta um esquema de obtenção dos taninos tipo Elagitaninos.

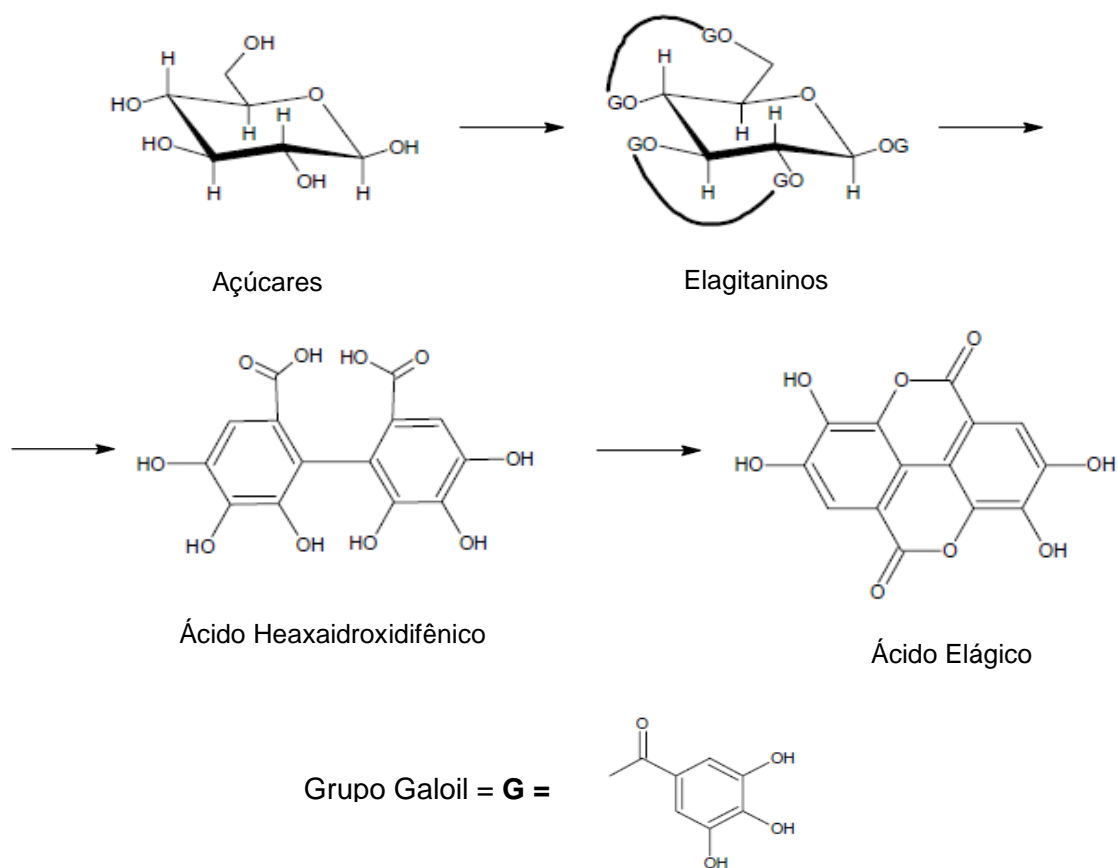


Figura 9 Esquema sequencial de obtenção do tanino tipo Elagitanino ⁽⁸⁰⁾

3.4.2 Taninos Complexos

Os taninos complexos são formados a partir de uma unidade de elagitanino e uma unidade de flavano-3-ol. Na figura 10 é apresentado um exemplo desse tipo de tanino chamado de Acutissimin A. ⁽⁶²⁾

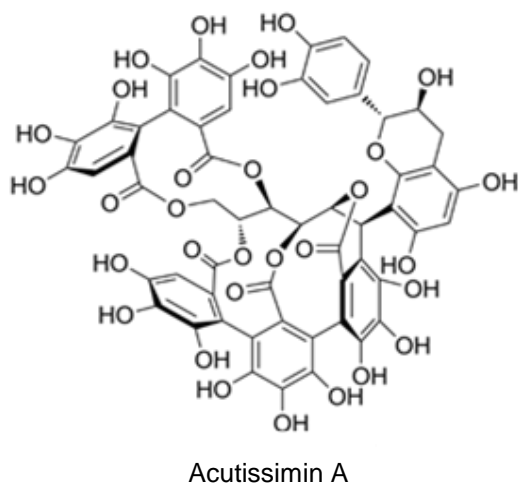


Figura 10 Exemplo de um tanino do tipo complexo.

3.4.3 Taninos Condensados

Os taninos condensados representam mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais,⁽⁸¹⁾ sendo que a metade da matéria seca da casca de muitas árvores é constituída por taninos condensados⁽⁸⁰⁾. Eles compõem a segunda fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina. Além de serem potentes antioxidantes, possuem larga aplicação na complexação com proteínas, sendo por isto muito empregados na indústria de couros⁽⁸⁰⁾.

A estrutura dos taninos condensados é formada pela ligação de uma série de monômeros de unidades flavan-3-ol, ou por um derivado desta. Esta ligação ocorre normalmente entre os carbonos 4 de uma estrutura e 8 da outra. Variações podem ocorrer por diferentes números de monômeros ligados, pela posição de ocorrência das ligações, pelo padrão de oxigenação nos anéis A e B da unidade flavan-3-ol ou também pela estereoquímica dos substituintes do anel C⁽⁸⁰⁾.

São necessários de 3 a 8 unidades de repetição dos flavanóides para se chamar um tanino de condensado. Estes taninos são também constituídos por precursores associados (flavan-3-ol, flavan-3, 4-diol) de hidratos de carbono, bem como amino e imino ácidos. Estes taninos são geralmente complexados com proteínas. A sua faculdade de complexação muda de acordo com a sua natureza química. Cada flavanóide é composto por dois anéis fenólicos com reatividades diferentes.⁽⁶²⁾ Na figura 11 é apresentado um esquema de obtenção dos taninos tipo Condensados.

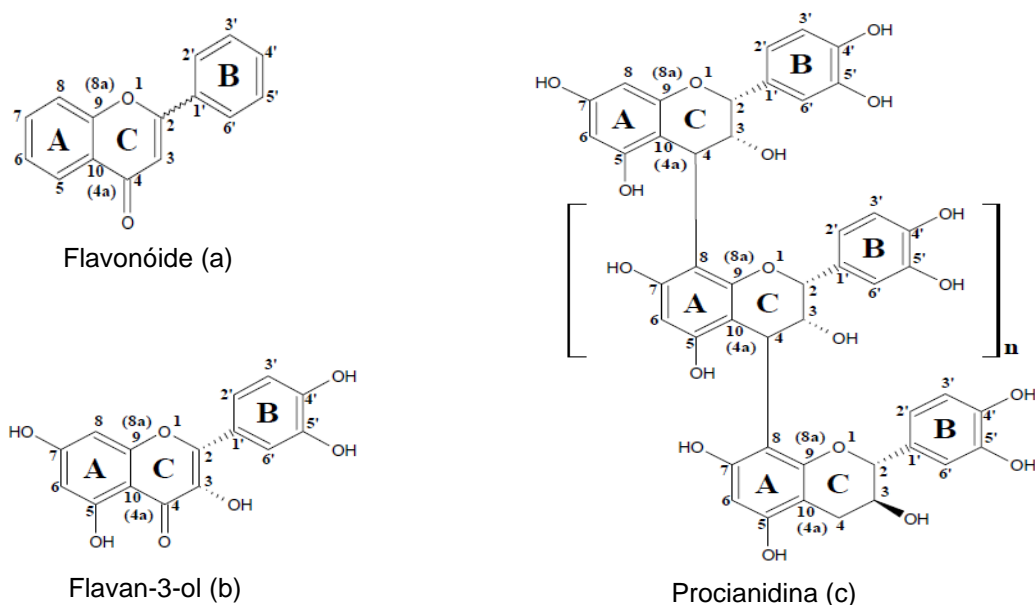


Figura 11 Fórmulas químicas estruturais de: (a) flavanóide genérico; (b) Flavan-3-ol; (c) Procianidina (exemplo de tanino condensado) ⁽⁸⁰⁾.

Com base em estudos e afirmações, como em ⁽⁸²⁾, onde se exhibe que revestimentos sol-gel utilizando-se silanos funcionam como promotores de adesão e aumentam a resistência à corrosão de substratos metálicos, optou-se por realizar uma pesquisa que integrasse essa forte característica do silano com o uso do inibidor orgânico tanino, pois como também é dito em ⁽⁸²⁾, os filmes de sol-gel não oferecem proteção ativa quando a espécie agressiva penetra na superfície do metal.

Entretanto, quando estes revestimentos se utilizam de outros compostos para melhorar seu desempenho contra a corrosão, o resultado é satisfatório⁽⁸²⁾.

A possibilidade de encontrar uma melhor sinergia entre estes compostos e oferecer à comunidade industrial um revestimento mais sustentável, comparado à cromatização, é o que motiva a realização do presente trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão apresentam-se todos os materiais utilizados no trabalho e toda a formulação de soluções e preparações de amostras para o mesmo. Também seguem a descrição de todos os tipos de análise e padrões utilizados. O trabalho consiste de duas etapas: primeira, onde se variou o pH de soluções envolvendo TEOS + tanino para se averiguar qual faixa era a mais sinérgica, e a segunda, onde variou-se a concentração de tanino na solução e o tempo de imersão na solução.

4.1 Materiais

Seguindo uma sequência lógica, depois de uma pesquisa preliminar, dada a falta de dados sobre a interação silano + tanino, este trabalho teve uma primeira quantidade de amostras preparadas para se identificar qual faixa de pH apresentaria mais sinergia entre o tanino (figura 13) e TEOS, aplicados em um substrato de aço galvanizado como pré-tratamento contra a corrosão. Assegurando-se que todas as informações que se queria tinham sido alcançadas, avançamos na pesquisa nas faixas de pH encontrados como sendo as mais sinérgicas, os tempos de imersão na solução de revestimento (2 minutos e 10 minutos) e a concentração de tanino (2 e 10g/L).

Para se efetuar as análises foram utilizados os seguintes materiais:

- Substrato Metálico:

Chapas de aço galvanizado não cromatizado fornecidas pela CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), obtidas por imersão a quente, com massa média de zinco nas duas faces analisadas em ensaio triplo de 275g/m², atendendo a NBR7008-1:2012. Dimensões: 10x5x0,1cm.

- Solução de Sol-Gel

Água destilada deionizada;

Álcool Etílico P.A. 95% - Marca Synth®

Ácido Acético Glacial – Marca Synth®

Hidróxido de Sódio 0,1M – Dinâmica LTDA.

Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) 98% - Aldrich Chemistry;

- Tanino Condensado

Tanino Seta Supersol Light fornecido pela Seta S/A. Extrativa Tanino de Acácia.

Número do Lote: 196066. Abaixo, na figura 12, é apresentado o produto utilizado



Figura 12 Tanino utilizado na preparação das soluções para revestimento de chapas de aço galvanizado.

- Limpeza de superfícies

Detergente neutro

Desengraxante Saloclean 667N – Marca Klintex® Insumos Industriais Ltda;

Água destilada deionizada

- Cromatização

Cromatizante Hexavalente 674B – Marca SurTec do Brasil Ltda.

Na segunda etapa, onde avaliamos o revestimento com o passar do tempo, para garantir maior homogeneidade dos resultados, utilizamos de uma mesma amostra de placa de aço galvanizado tratada para realizar ensaios de avaliação do revestimento em diferentes períodos. A chapa de aço galvanizado foi então dividida em duas áreas na parte da frente, e em duas áreas na parte de trás. As duas áreas da frente consistiram nos tempos zero e duas semanas, e as duas áreas traseiras consistiram nos tempos de 1 (um) mês e 3 (três) meses.

4.2 Preparação superficial das chapas de aço galvanizado

As chapas de aço galvanizado utilizadas foram inicialmente lavadas em água corrente com esponja macia e detergente comercial neutro para a retirada de qualquer impureza e oleosidade superficial decorrida da fabricação, transporte e qualquer tipo de manuseio. Após essa primeira etapa, as amostras foram imersas em uma solução desengraxante alcalina, usando o produto Saloclean 667N com concentração de 70g/L, a uma temperatura de 80°C, com máxima variação de 5°C, durante 10 minutos. Além de alcançar a devida limpeza superficial, o detergente alcalino foi escolhido com o objetivo de ancorar mais grupos silanol na superfície, visto que um bom revestimento, uniforme e homogêneo, depende da quantidade de grupos hidroxila presentes na superfície do metal.

Imediatamente após, foi utilizado água corrente e uma esponja com detergente comercial neutro para retirada de qualquer resquício da solução desengraxante e verificada a efetividade do processo de limpeza superficial com o teste de quebra d'água.

Caso as amostras ainda apresentassem sujidades ou qualquer oleamento superficial, voltavam ao processo, passando por todos os procedimentos anteriores.

As amostras estando desengraxadas, após serem secas com jato de ar frio para a remoção de qualquer umidade, foram acondicionadas em sacos plásticos vedados dentro de câmaras de vácuo hermeticamente fechadas, para posterior imersão nas soluções preparadas.

4.3 Preparação das soluções

4.3.1 Solução de Silano

A solução de silano foi preparada utilizando-se a mesma formulação utilizada em outro trabalho realizado pelo laboratório⁽⁴³⁾: em um copo Becker adicionamos 49% de água (49mL), 2% de TEOS (2mL) e 49%(49mL) de álcool etílico. Para o acerto do pH, para valores ácidos utilizamos ácido acético glacial, e para valores básicos utilizamos hidróxido de sódio.

4.3.2 Solução de Silano e Tanino

As soluções de silano e tanino foram preparadas utilizando-se a seguinte sequência: em um copo Becker adicionamos 49% de água (49mL) de água e juntamos a quantidade de (2g/L) de tanino (Primeira etapa)⁽⁴³⁾. Com a ajuda de um agitador magnético dissolvemos toda a quantidade de tanino em água para posterior incorporação dos outros componentes. Já contendo água e tanino no copo de Becker, adicionamos a proporção de 2% (2mL) de TEOS e 49% (49mL) de álcool etílico. Para o acerto do pH, para valores ácidos utilizamos ácido acético glacial, e para valores básicos utilizamos hidróxido de sódio. Todos os valores de pH tiveram no máximo 0,3 de variação, dentro dos valores estipulados como referência, e são mostrados nos resultados e discussão, que aparecem na sessão 5. Já para a segunda etapa do experimento houve somente uma alteração comparado com a primeira etapa. Nessa segunda formulação incorporamos (10g/L) de tanino junto da água, seguindo todo o resto do processo de forma igual. Todas as quantidades utilizadas no trabalho tiveram como base um trabalho semelhante realizado anteriormente pelo Lacor intitulado “Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado” por Lorenzo Liguori Bastos.

4.3.2 Solução Cromatizante

Para efetuarmos a cromatização das amostras nos utilizamos de uma solução de cromatização hexavalente, já pronta. As peças devidamente limpas

foram imersas nessa solução utilizando-se o elevador de discos MA 765 Marconi com velocidade de imersão e retirada de 42cm/min (velocidade máxima do aparelho, com intuito de reter o máximo de solução na peça), ficando submersas durante um tempo de 30 segundos. Após o tempo de imersão, foram retiradas e secadas ao ar.

4.3.3 Aplicação do revestimento

As amostras, após limpeza superficial seguiram para o devido revestimento superficial, sendo eles: silano, silano + tanino e cromatização, e a amostra de galvanizado (branco) não sofreu nenhum revestimento posterior à sua limpeza.

Todas as amostras de silano e silano + tanino seguiram os seguintes passos para serem recobertas com o revestimento previamente preparado: As amostras foram imersas nas soluções com o processo de dip-coating, utilizando-se para isso um elevador de discos, com tempos de imersão de 2 minutos (primeira etapa onde somente se variou o pH) e 2 minutos e 10 minutos (segunda etapa onde se variou a concentração de tanino e tempo de imersão na solução contendo silano + tanino), sendo o tempo de 2 minutos o tempo considerado como o suficiente para que as reações ocorram na superfície do substrato metálico⁽⁴³⁾. A velocidade de entrada e retirada foram as mesmas, de 42cm/min, velocidade máxima permitida pelo equipamento, uma vez que queríamos a maior espessura possível do revestimento, por se tratar de um revestimento anticorrosivo por barreira. Após a retirada, as chapas já revestidas foram curadas em uma estufa durante 1 hora com temperatura de 100°C, parâmetros iguais de temperatura e tempo utilizados em ⁽⁴³⁾.

Após todo o processo de limpeza e aplicação do revestimento, passando também pela cura em estufa com 100°C, as amostras seguiram para serem estudadas com análises de caracterização.

4.4 Métodos de análise

Nesta pesquisa se utilizou de diferentes técnicas para se estudar as características e a resistência do filme obtido da interação de silano + tanino. As técnicas utilizadas foram: Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de

Impedância eletroquímica (EIE), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva e Ensaios de Corrosão Acelerados.

Deve-se ressaltar que os ensaios de Polarização Potenciodinâmica e EIE se utilizaram das mesmas amostras para análise, pois consideramos que o ensaio de EIE não se configura como método destrutivo do revestimento, sendo este empregado em primeiro e por seguinte a análise de Polarização Potenciodinâmica.

4.4.1 Polarização Potenciodinâmica

O ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado para todas as amostras confeccionadas deste trabalho, com o auxílio de um potenciostato Autolab PGSTAT 302, operado pelo software Nova 1.11. Para a análise foi preciso utilizar-se de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos onde o eletrodo de trabalho é a amostra, o eletrodo de referência utilizado foi o de Ag|AgCl e um contra eletrodo de platina. O eletrólito empregado foi uma solução de NaCl 0,1mol/L, tendo a amostra exposta uma área de 0,636cm² nesse eletrólito. Para as análises de polarização potenciodinâmica, uma vez montada a célula e conectada ao potenciostato, se media o potencial de circuito aberto (OCP) da célula ao longo de 300 segundos, de modo a equilibrar todo o sistema e não imprimir nenhuma perturbação durante a medida da corrente.

Terminado o tempo de OCP, foi feito uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004V/s⁽⁸³⁾, dentre -1,2V até -0,4V.

Obtendo-se os gráficos referentes às curvas de Corrente vs. Potencial aplicado geradas pelo potenciostato, estimou-se as correntes de corrosão para cada amostra.

4.4.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

A análise de EIE foi realizada utilizando-se da mesma célula de três eletrodos utilizada no ensaio de polarização potenciodinâmica, onde o eletrodo de trabalho era a amostra a ser analisada, o eletrodo de referência utilizado continuou sendo Ag|AgCl e utilizamos novamente o contra eletrodo de platina. Para as análises de EIE foi utilizado um tempo para estabilização do OCP de 60s.

A faixa de frequências em que se variou o potencial encontrou-se na faixa de 10^5 até 10^{-2} , com uma amplitude de excitação de 0.01V.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises MEV foram obtidas com a ajuda do equipamento Phenom ProX no laboratório de polímeros da Ufrgs (LAPOL). Todas as amostras tratadas com TEOS e tanino foram analisadas usando-se uma energia de 5kV. Já para as amostras de aço galvanizado e cromatizado se utilizou uma tensão de 15Kv. Essa tensão de 5kV permitiu que pudéssemos analisar posteriormente somente a faixa de elementos superficiais com o equipamento de espectroscopia de energia dispersiva, uma vez que esta era a intenção e que os elementos do substrato já eram conhecidos previamente, sendo este um aço galvanizado. Para facilitar a obtenção das imagens e de dados provenientes das amostras nessas duas técnicas (realizadas conjuntamente), as amostras foram polidas em politriz utilizando-se suspensão de alumina, com o objetivo de se eliminar irregularidades da superfície e obter-se um melhor resultado.

4.4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises de EDS foram obtidas com a ajuda do equipamento Phenom ProX no mesmo laboratório de polímeros da Ufrgs (LAPOL).

Com a ajuda deste equipamento, buscamos com as análises comprovar a interação do aço galvanizado identificado pelo elemento zinco (Zn) com o silício proveniente da solução de sol-gel (Si), junto de elementos mais presentes nas estruturas de tanino como carbono (C). Todas as análises tiveram como objetivo analisar uma área representativa do todo e para isso as amostras foram mapeadas na ordem de 100 μ m.

4.4.5 Ensaios de Corrosão Acelerados

De modo a interpretar como o revestimento se comportava em diferentes meios e a sua capacidade de resistência contra a corrosão, foram conduzidos dois ensaios de corrosão acelerada: ensaio em câmara úmida e ensaio em névoa salina.

Concordando com a norma ABNT NBR 8095, o ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida consiste em expor amostras a serem analisadas em um ambiente com 100% de umidade relativa, à temperatura de 38°C. O acompanhamento da evolução da corrosão e estado das amostras seguiu um critério estipulado pelo LACOR, com ensaio acreditado pelo Inmetro para a NBR ISO/IEC 17025.

Nesta avaliação periódica é dada para cada amostra uma nota que corresponde ao grau de corrosão que este se encontra, variando de 0 (zero) sem nenhuma corrosão, até grau 5 (cinco), que representa corrosão generalizada.

As amostras expostas na câmara úmida foram feitas em unicata.

Com intuito de se desenvolver um estudo mais aprofundado, foram feitas também análises de corrosão em névoa salina. Este ambiente é mais agressivo do ponto de vista corrosivo e assim pode dar outras respostas sobre o comportamento protetivo do revestimento analisado.

Este ensaio consiste em uma câmara fechada com névoa de solução de 5% em massa de NaCl em água destilada a 35°C, atendendo a norma ABNT NBR 8094. Mais uma vez a evolução da corrosão e estado das amostras seguiu um critério estipulado pelo LACOR, onde os graus podem variar de grau 0 (zero) nenhuma corrosão, até grau 5 (cinco), onde existe corrosão generalizada na amostra.

Além disso, há de se explicitar que tanto uma quanto a outra análise apresentam dois tipos de abordagem. A primeira, que se refere à corrosão branca, analisando-se o aspecto da corrosão com a oxidação do zinco, já que este quando se corrói apresenta coloração branca. Já a segunda, vermelha, tem como objetivo analisar a corrosão do ferro, que se apresenta nessa coloração quando é oxidado.

Como já é de prática dos integrantes do laboratório LACOR, a representação gráfica dos graus de corrosão foi escolhida ao invés da representação numérica ou por tabelas. Acreditamos que a visualização do comportamento e resistência corrosiva fica mais evidente e didática, favorecendo o entendimento. Para isso, foram adicionados algarismos decimais nos graus de corrosão para evitar a sobreposição de séries, apesar dos graus de avaliação e interpretação só serem distinguidos por números inteiros. Assim o gráfico gerado expressa o nível de corrosão em função do tempo de ensaio em horas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A discussão dos resultados do trabalho é dividida nas duas partes integrantes do processo de obtenção da pesquisa. Na primeira analisamos a parte que consistiu na busca da faixa de pH mais sinérgica entre o TEOS e o tanino. Já na segunda parte avaliamos quais foram os melhores resultados dessa interação quando se varia a concentração de tanino e o tempo de imersão na solução.

5.1 Variação do pH

Para determinar qual a influência do pH da solução de tratamento (tanino + silano) no desempenho das amostras, foram produzidas soluções com diferentes valores de pH, entre 2,5 e 11,5.

Como pode-se observar na figura 13, a partir do pH 6,5 há um aumento da turbidez das soluções, devido à precipitação de polifenóis (tanino). Todas as outras soluções abaixo do pH 6,5 apresentaram soluções clarificadas. Em um trabalho de recuperação de polifenóis ⁽⁸⁴⁾ observou-se o mesmo fenômeno, atribuindo-se a precipitação de polifenóis ao aumento de pH.



Figura 13 - Imagem fotográfica das soluções aquosas de tanino 2g/L + TEOS 2mL nas faixas de pH de 6,5, 8,5, 10,5 e 11,5. Visão da variação da turbidez da solução de TEOS com tanino, com o aumento da basicidade da solução utilizando-se NaOH.

Nas figuras que seguem apresenta-se todas as curvas de EIE obtidas quando amostras de aço galvanizado a fogo foram tratadas com soluções de silanos + tanino com pH ajustado a diferentes valores (figura 14) e as mesmas curvas ampliadas (figura 15), para facilitar a interpretação do comportamento das amostras

tratadas em cada diferente pH. Todas as curvas foram tomadas em triplicata e é mostrado apenas um dos diagramas obtidos.

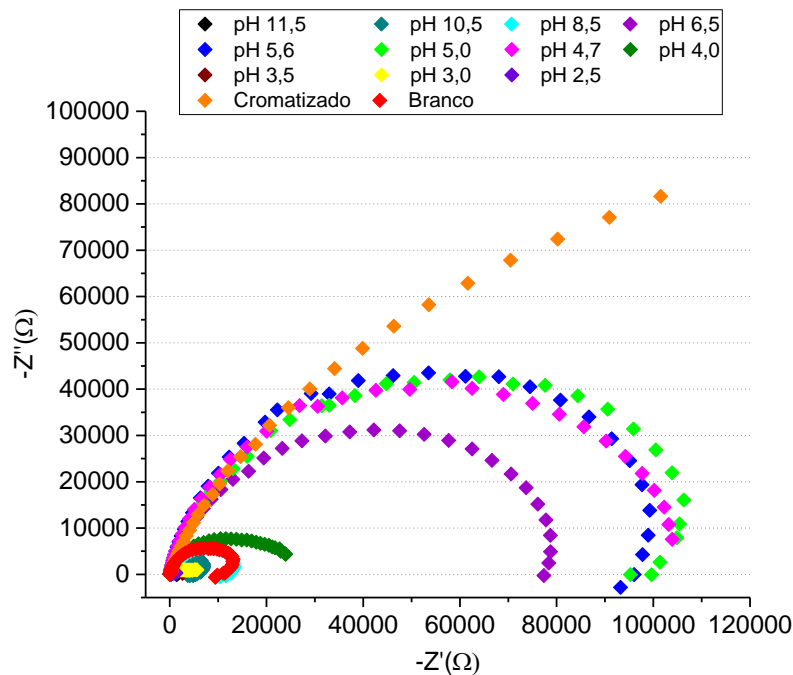


Figura 14 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para valores de pH variando de 2,5 até 11 comparadas com uma amostra branco (sem tratamento) e uma cromatizada, para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^2 , e amplitude de excitação de 0.01V.

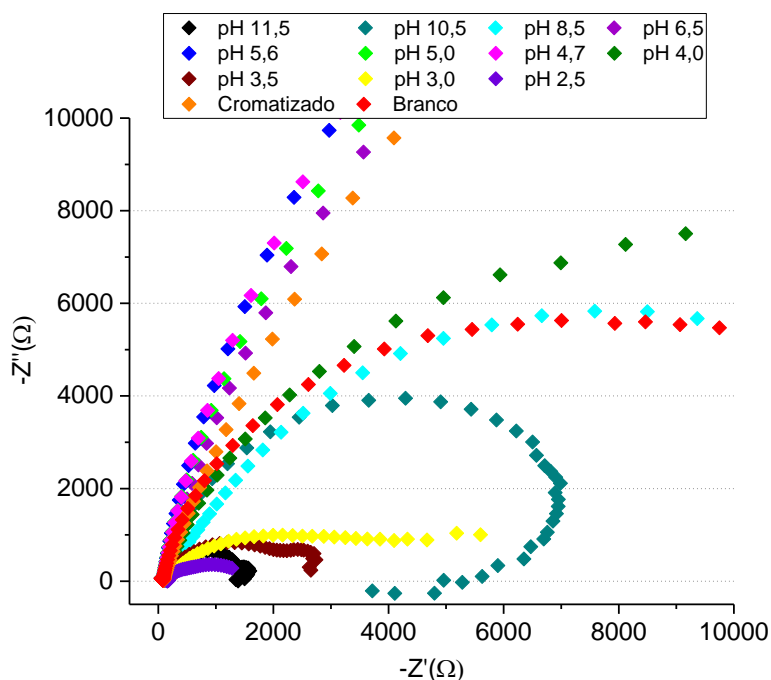


Figura 15 Diagrama ampliado de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para valores de pH variando de 2,5 até 11 comparadas com uma amostra branco (sem tratamento) e uma cromatizada para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^2 , e amplitude de excitação de 0.01V.

Como pode ser visto nas figuras 14 e 15, para todas as soluções de tratamento com pH alcalino e para as soluções de tratamento com pH ácidos, menores que 4, o desempenho das amostras, em relação à resistência real apresentada, é da mesma ordem de grandeza ou inferior que a amostra “branco”, sem nenhum tratamento. Já para os corpos de prova tratados em soluções com pH 4,7, 5, 5,6, e 6,5, para o mesmo critério, a resistência real foi maior do que a amostra sem tratamento e da mesma ordem de grandeza ou maior que a amostra cromatizada, que é nossa referência para um tratamento aceitável.

Como o objetivo do trabalho é buscar um substituto para a cromatização, as faixas de pH escolhidas para a sequência do trabalho foram: pH 4.5, pH 5.5, pH 6.5, sendo que a faixa de 5,5 é o pH natural da solução de TEOS + tanino encontrado.

Ainda, podemos visualizar que o pH 6.5 não ficou entre as 3 faixas de pH que conferiam maior proteção, entretanto, decidimos incorporá-lo ao grupo escolhido pois o estudo deste teria um valor maior que o pH natural da solução e perto da neutralidade, visto que as outras faixas, entre 4.7, 5.0, e 5.6, apresentavam proteção equivalente quando expostas em NaCl 0,1mol/L. O pH 5,5 é o pH natural da solução, portanto, avaliando-se o pH de 4,5 e 6,5 poderíamos inferir sobre resultados acima e abaixo do pH natural da solução.

5.2 Tempo de imersão e concentração de tanino

A partir da definição das faixas de pH que seriam estudadas em detalhe, que foram pH 4.5, 5.5 e 6.5, uma batelada de amostras foi preparada para se efetuarem testes adicionais. A intenção de se fixar apenas os resultados para três valores de pH foi com o objetivo de se variar outros dois parâmetros: concentração de tanino em solução e tempo de imersão das amostras em solução. Um maior número de valores de pH estudados dificultaria a pesquisa, uma vez que todas as análises foram feitas em triplicata, o que aumentaria em muito o tempo da pesquisa. Assim, todas as faixas de pH passaram pelas análises de polarização potenciodinâmica e EIE. Além destas, análises com MEV e EDS e ensaios de corrosão acelerada também foram efetuadas.

As análises realizadas nesta etapa tiveram como intuito avaliar a influência da variação da concentração de tanino, de 2g/L e 10g/L.

Já para a influência do tempo de imersão na solução de tratamento, avaliou-se tempos de 2 e 10 minutos.

Além destes parâmetros, analisou-se o desempenho dos tratamentos propostos após certo tempo de sua realização, uma vez que a aplicação deste tratamento não prevê um revestimento posterior no substrato, como pintura. Os tempos analisados foram 0 (zero), primeiro dia imediatamente depois de imersão e cura, 2 semanas, 1 mês e 3 meses pós tratamento. Todas as amostras ficaram expostas em condição natural em ambiente interno, no prédio da Universidade, Campus do Vale da UFRGS, uma vez que deveria ser um local onde houvesse gás carbônico para permitir a formação da pátina natural do aço galvanizado. Segue uma foto do local da exposição, figura 16.



Figura 16 Local onde as amostras ficaram expostas durante o período de 3 meses (Prédio 43426 do campus do Vale da UFRGS, Porto alegre, RS, com exposição iniciada em agosto de 2016).

Assim, segue a tabela 3, onde se apresenta todas as amostras ensaiadas durante este período de 3 meses.

Tabela 3 Amostras de um revestimento protetor utilizando-se TEOS e tanino mostrando os tempos aplicados de imersão, além dos tempos de exposição natural em ambiente interno, para avaliação do desempenho do tratamento realizado no decorrer do tempo.

pH	[] Tanino	Tempo de Imersão	Tempo de exposição
4.5	2g/L	2 min	tempo 0 (zero)
			2 semanas
		10 min	1 mês
			3 meses
4.5	10g/L	2 min	tempo 0 (zero)
			2 semanas
		10 min	1 mês
			3 meses

5.5	2g/L	2 min	tempo 0 (zero)
			2 semanas
		10 min	1 mês
			3 meses
5.5	10g/L	2 min	tempo 0 (zero)
			2 semanas
		10 min	1 mês
			3 meses
6.5	2g/L	2 min	tempo 0 (zero)
			2 semanas
		10 min	1 mês
			3 meses
6.5	10g/L	2 min	tempo 0 (zero)
			2 semanas
		10 min	1 mês
			3 meses

Para todas essas amostras foram realizados os ensaios de EIE, Polarização Potenciodinâmica, MEV e EDS.

Para os ensaios de corrosão acelerada, tanto de câmara úmida quanto de névoa salina, não foram realizados com amostras envelhecidas, somente as com tempo zero, só se avaliando, portanto, os parâmetros de pH, concentração de tanino e tempo de imersão.

A nomenclatura das amostras possui uma sequência intuitiva, como no exemplo que segue: pH 4.55 - 2g/L - 2min. Já os tempos de exposição ao ambiente externo após o tratamento (tempo de envelhecimento) são expostos sempre no topo de cada figura. Há de se enfatizar também que as soluções em que se imergiram as amostras eram todas clarificadas, não se utilizando de nenhuma com algum grau de turbidez, como nos casos de maior alcalinidade, onde se observou precipitação de taninos.

5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A fim de podermos fazer uma comparação do revestimento proposto com as alternativas do mercado, que são o aço galvanizado sem qualquer tratamento (Branco) e com um tratamento de cromatização, avaliamos também o comportamento destas (branco e cromatizado), também com amostras envelhecidas nas mesmas condições e no mesmo tempo das anteriores. Deste modo, segue os gráficos mostrados nas figuras 18 e 19, com os quatro tempos de envelhecimento:

tempo zero, 2 semanas, 1 mês e 3 meses depois do tratamento e para as duas condições usadas como parâmetro (sem tratamento e cromatização).

Analisando o comportamento gerado pelas 4 curvas referentes aos quatro tempos para a amostra branco mostrados na figura 17, podemos afirmar que com o passar do tempo as amostras tiveram um aumento do valor da resistência real, que pode ser explicado pela formação da camada de pátina com o decorrer do tempo. A formação da camada protetora pode ser proposta como explicação ao aumento da resistência real com o aumento do tempo de envelhecimento, pois as condições do ambiente onde as amostras foram deixadas não possibilitava a condensação de umidade, permitindo assim o surgimento da camada natural de pátina mesmo para uma amostra sem tratamento, resultado compatível com o esperado. Acompanhamento da amostra Branco nos 4 períodos de tempo de envelhecimento, com a EIE:

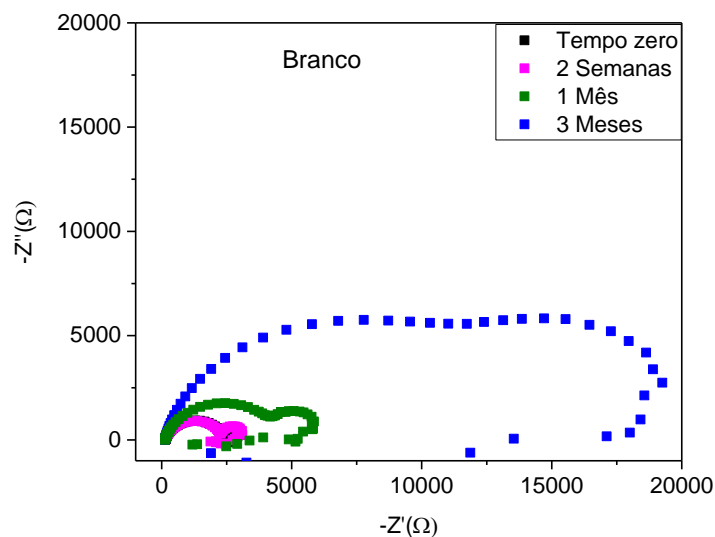


Figura 17 Diagramas de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo sem tratamento (Branco) obtidos em células eletroquímicas de 3 eletrodos, com eletrólito de NaCl 0,1M, para 4 diferentes períodos de tempo de exposição a ambiente interno, para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.

Já para os diagramas das amostras de aço galvanizado a fogo tratadas por cromatização, avaliadas para 4 diferentes períodos de tempo e mostradas na figura 18, ocorre o que indica a literatura em⁽²⁰⁾, pois a resistência real do período referente a 2 semanas é maior que no tempo zero, e isso se explica pois a proteção via cromatização alcança a sua maior proteção depois de um período de 48 horas do tratamento, quando há a liberação de água e formação do filme protetor. Depois desse período, a camada de proteção da cromatização vai sendo substituída aos poucos pela pátina do zinco, que tem menor capacidade de proteção, o que é

mostrado pela diminuição das resistências reais para os períodos de 1 mês e 3 meses de envelhecimento. Mesmo assim, com a diminuição da proteção com o tempo, a peça cromatizada comparada com a amostra branco para 3 meses de envelhecimento apresenta uma resistência real aproximadamente 4 vezes superior, indicando assim a sua proteção mais efetiva contra a corrosão quando comparada com uma amostra branco. Acompanhamento da amostra Cromatizada nos 4 períodos de tempo com a EIE:

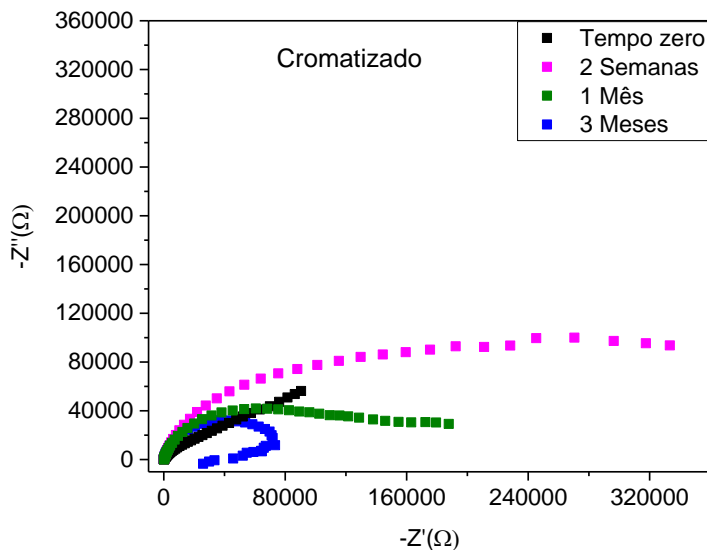


Figura 18 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo cromatizadas em laboratório, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para avaliação do comportamento da amostra cromatizada ao longo de 4 períodos de tempo diferentes para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} e amplitude de excitação de 0.01V.

Para realizar uma comparação entre a impedância de cada tratamento proposto com o cromatizado e o branco, optou-se por escolher somente uma condição de cromatizado e uma de branco, de modo a possibilitar uma visualização mais fácil e ter-se uma referência. Escolheu-se tanto para o branco como para o cromatizado a curva com maior valor de resistência real dos 4 períodos, que foram 3 meses para o branco e 2 semanas para o cromatizado. Assim seguem os gráficos com todas as amostras. Denominamos as amostras escolhidas para Branco e Cromatizado como Branco3M e Cromatizado2S, para se enfatizar que estas curvas e estes valores de referem a tempos de envelhecimento diferentes.

O ensaio de EIE é mostrado nas figuras 19,20, 21 e 22 para a faixa de pH 4,5.

Como pode se ver nos diagramas de Nyquist, para todas as diferentes concentrações e tempos de imersão, para este valor de pH da solução de

tratamento, a impedância real das amostras se situa acima do valor máximo da impedância da amostra sem tratamento (branco) e abaixo do valor máximo da amostra cromatizada, sendo que há uma tendência para um máximo de resistência para as amostras envelhecidas por 30 dias. Verificando o comportamento de todas as curvas das amostras tratadas em pH 4,5, percebemos que o tratamento aplicado oferece uma efetiva proteção/passivação para o aço galvanizado quando este é comparado com a amostra branco.

As variações dos valores de resistência real entre os quatro diferentes períodos de tempo seguem um comportamento que se repete na maior parte das curvas. Para qualquer tempo ou concentração, a amostra de tempo zero de envelhecimento apresenta uma resistência real maior que a amostra Branco, havendo um aumento dessa resistência até o período de 1 mês de envelhecimento e depois há um decréscimo da proteção, no período de 3 meses de envelhecimento.

É possível explicar este comportamento pela presença do TEOS, uma vez que ele cria uma barreira física sobre a superfície do aço galvanizado, e os taninos presentes na solução vão, com o tempo, formando uma camada de passivação (possivelmente tanatos de zinco e ou ferro) muito delgada e, como o que acontece com a cromatização, essa camada vai desaparecendo com o tempo, deixando uma camada de pátina que protege o aço. Além disso constata-se que não houve uma significativa diferença na proteção do aço galvanizado quando se utilizou de diferentes concentrações de tanino e tempos de imersão.

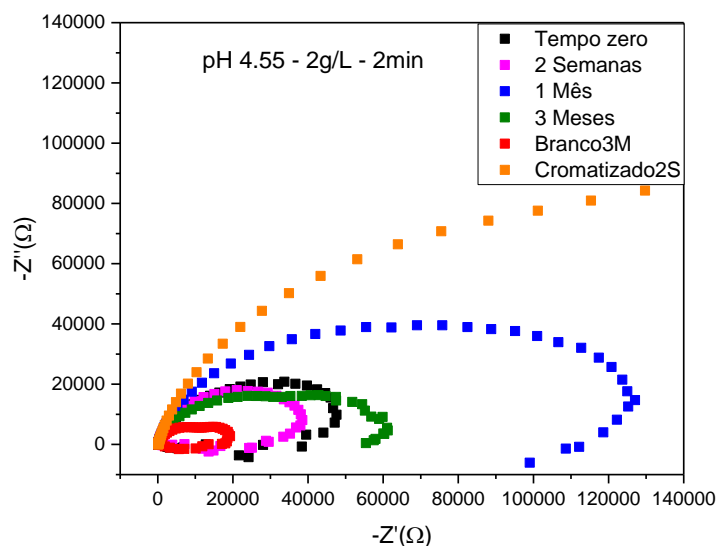


Figura 19 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4.5, 2g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.

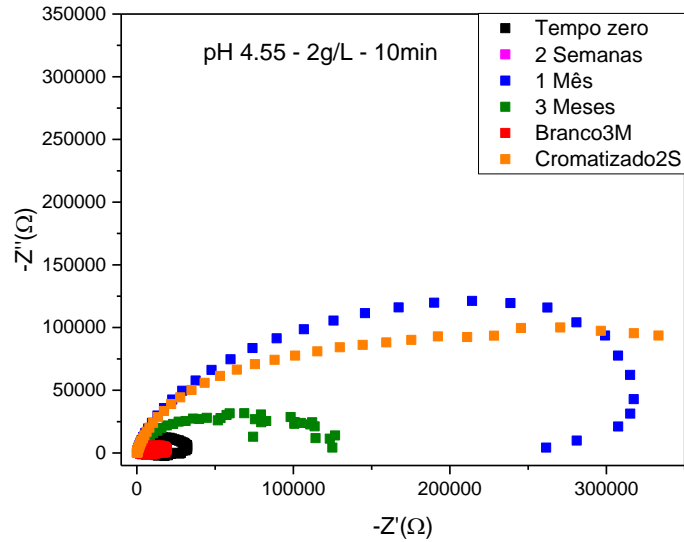


Figura 20 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4.55, 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^2 , e amplitude de excitação de 0.01V.

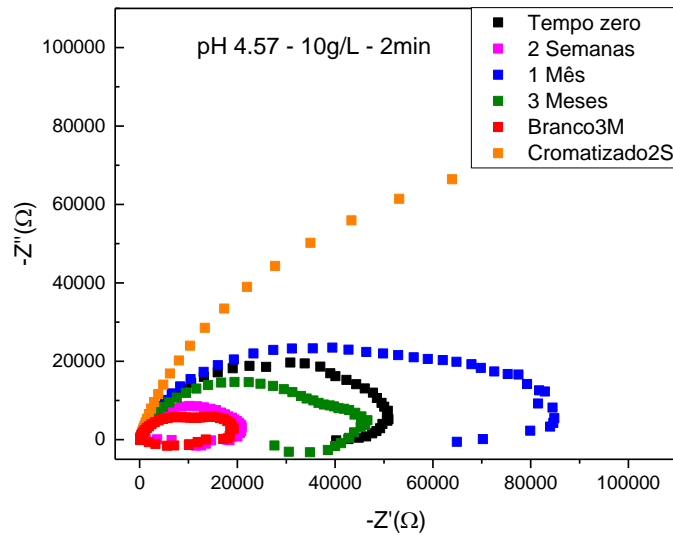


Figura 21 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4.57, 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^2 , e amplitude de excitação de 0.01V.

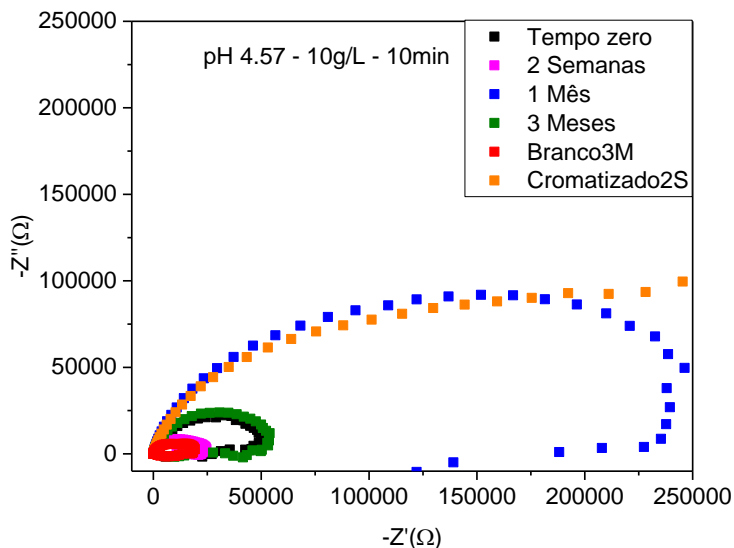


Figura 22 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4.57, 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^2 , e amplitude de excitação de 0.01V.

Para a faixa de pH 5,5, os ensaios de impedância são mostrados nas figuras 23, 24, 25 e 26. Aqui também são adicionados os diagramas de impedância para o branco e cromatizado, para comparação com os diagramas de Nyquist.

Assim como para o tratamento em pH 4,5, em pH 5,5 também as amostras apresentam diagramas de impedância maiores que o branco e menores ou equivalentes ao cromatizado. As variações dos valores de resistência real entre os quatro diferentes períodos de tempo seguem um comportamento que se repete na maior parte das curvas. A amostra de tempo zero apresenta uma resistência real maior que a amostra Branco e as amostras de 2 semanas, 1 mês e 3 meses apresentam um aumento contínuo de resistência real.

Constata-se que o tratamento neste pH também oferece proteção para o aço galvanizado, maior que na condição anterior de pH 4,5.

Novamente, este comportamento pode ser explicado pela possibilidade do TEOS criar uma barreira física sobre a superfície do aço galvanizado que vai sendo destruída com o passar do tempo e os taninos, com o passar do tempo, atuam na formação de uma camada de passivação (possivelmente tanatos de zinco e ou ferro), que consegue proteger o aço, pois a resistência real das peças tratadas chega a aumentar cerca de 5 vezes em relação à amostra branco.

Além disso constata-se que não houve uma diferença na proteção do aço galvanizado quando se utilizou de diferentes concentrações de tanino e do tempo de imersão em solução.

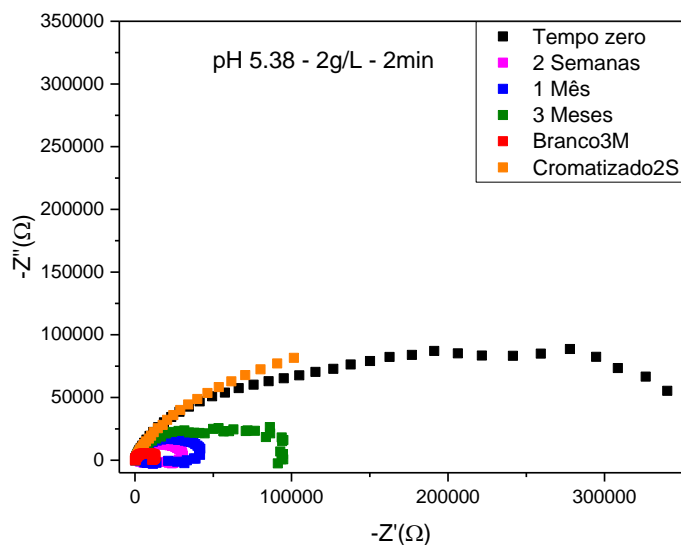


Figura 23 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38, 2g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.

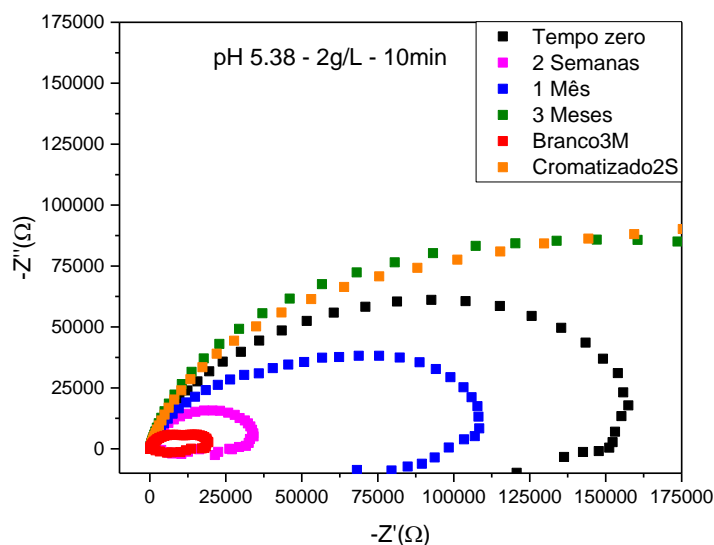


Figura 24 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38, 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.

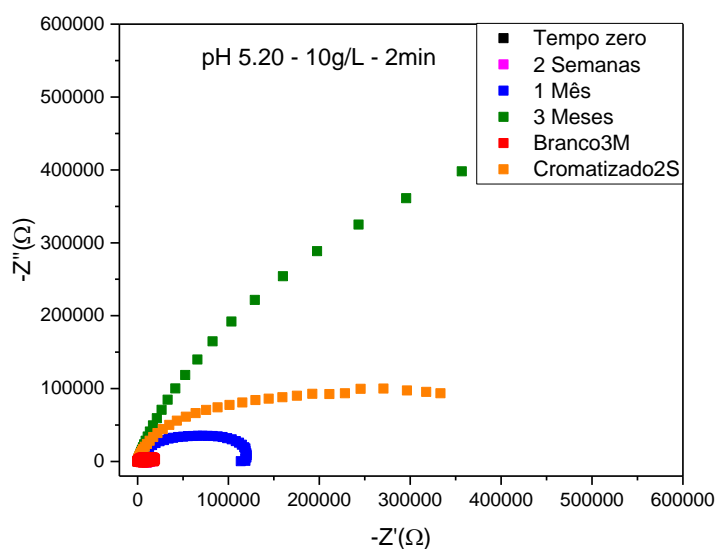


Figura 25 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38, 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.

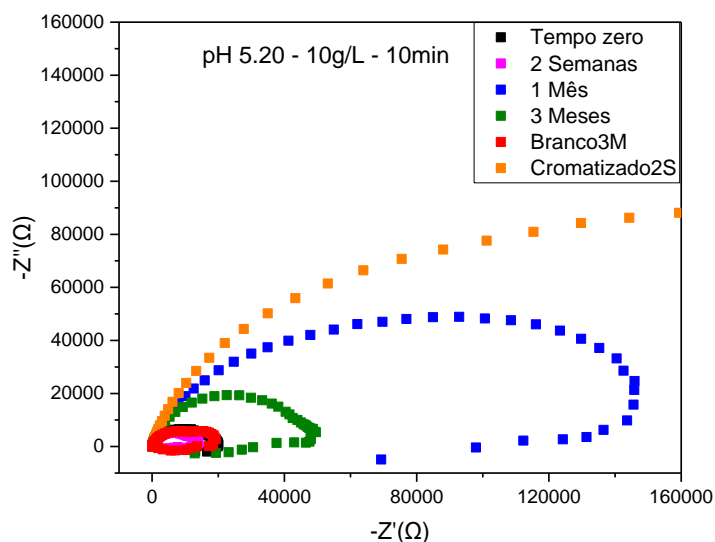


Figura 26 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38, 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.

Conforme observado nas figuras 27, 28, 29 e 30, para o pH 6,5, os diagramas de Nyquist possuem comportamento similar aos outros valores de pH. Porém, para este valor de pH, fica evidente uma influência tanto do aumento do

tempo de imersão como da concentração de taninos. Quanto maior o tempo de tratamento de imersão e da concentração de taninos, maior é a impedância real constatada no ensaio de EIE.

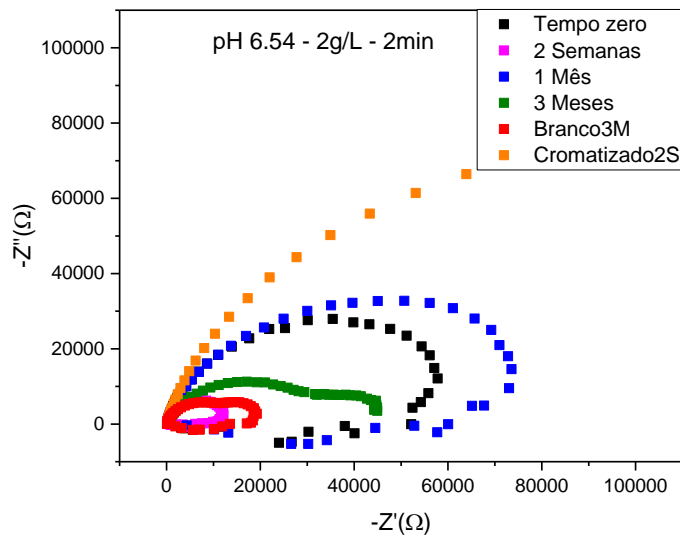


Figura 27 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54, 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.

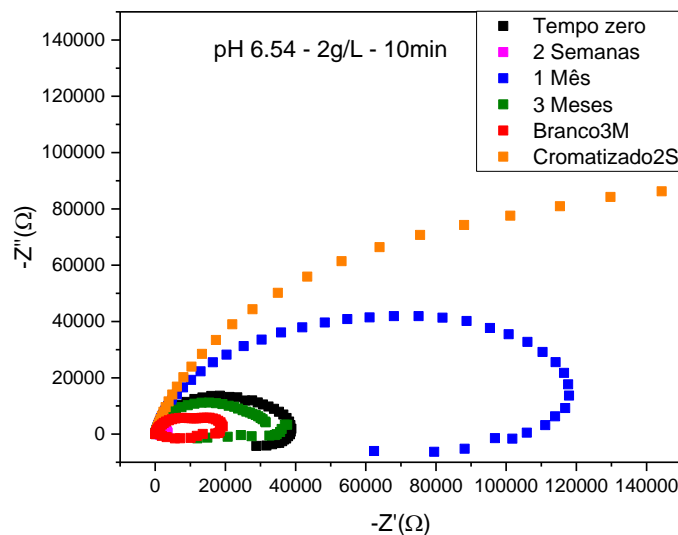


Figura 28 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54, 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^{-2} , e amplitude de excitação de 0.01V.

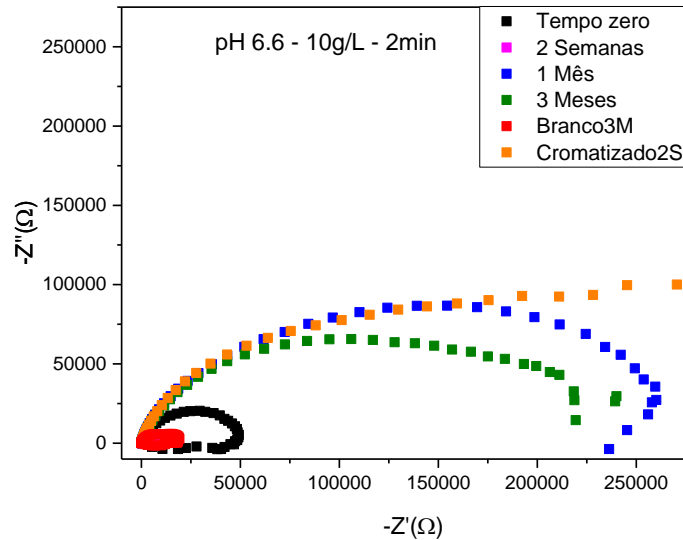


Figura 29 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,6, 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^2 , e amplitude de excitação de 0.01V.

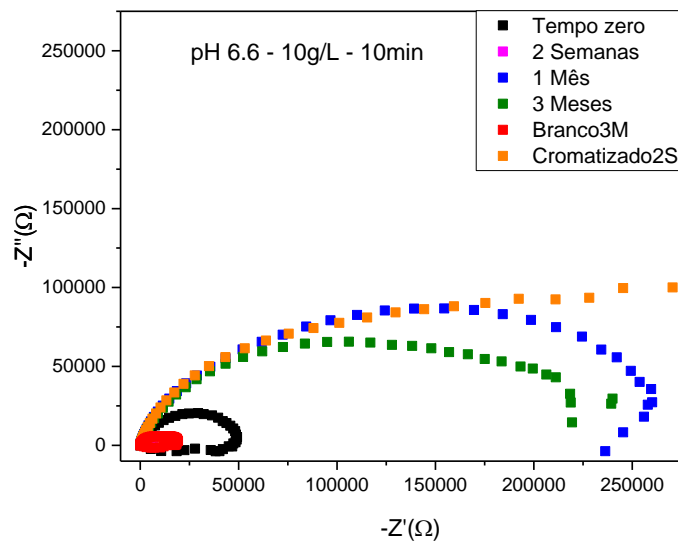


Figura 30 Diagrama de impedância na representação de Nyquist de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,6, 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado2S para uma faixa de frequências de 10^5 até 10^2 , e amplitude de excitação de 0.01V.

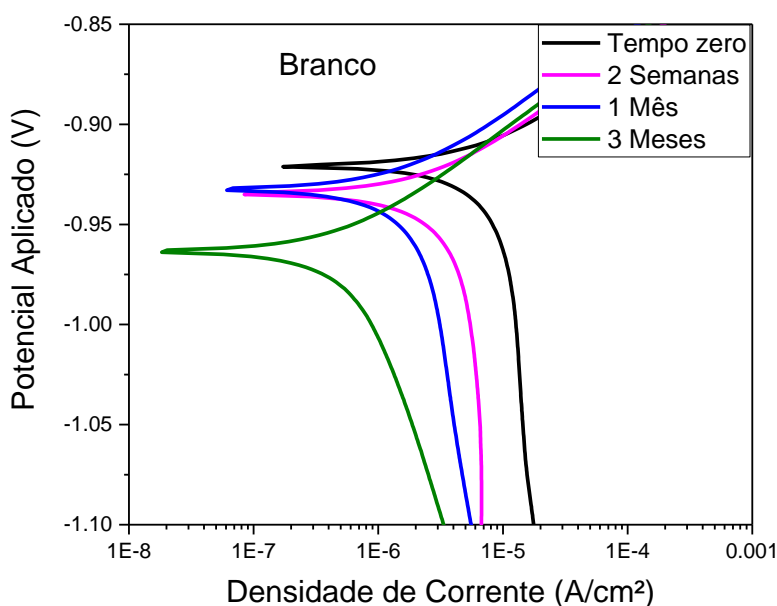
5.2.2 Polarização Potenciodinâmica

Do mesmo modo como se procedeu nas análises de EIE, comparamos o revestimento proposto com as alternativas do mercado: o aço galvanizado sem tratamento, somente desengraxado (Branco) e o aço galvanizado cromatizado,

avaliando o comportamento após diferentes períodos de envelhecimento. Nas figuras 31 e 32 são apresentadas as curvas de polarização do branco e do cromatizado para quatro diferentes tempos de envelhecimento das amostras após o tratamento.

Para tornar a visualização do comportamento de cada uma das curvas obtidas por este ensaio mais nítida, foi diminuída tanto a escala das ordenadas (E(V) (Vvs Ag/AgCl) quanto das abcissas (Densidade de Corrente (A/cm²)). Apesar disso, é importante frisar que todos os ensaios de polarização tiveram uma varredura de potenciais de -1,2V à -0,4V e nas figuras se observa apenas uma área desta varredura. Como pode ser visto na figura 31, para a amostra branco, apenas desengraxada, com o passar do tempo de envelhecimento há um leve decaimento do potencial de Tafel, de aproximadamente - 0,92 para - 0,96 V (em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl) e uma diminuição da corrente de corrosão de Tafel, de aproximadamente 10⁻⁵ para aproximadamente 10⁻⁷ A/cm².

Este comportamento da amostra branco apresenta coerência ao que é mostrado no ensaio de EIE, uma vez que as curvas apresentam um perfil de comportamento onde, com o aumento do período de tempo de envelhecimento, se vê uma diminuição da densidade de corrente, característico de uma proteção mais efetiva contra a corrosão. A partir disso pode-se dizer que a amostra Branco, ao longo do período analisado, deve formar uma camada de pátina em sua superfície.



Densidade de Corrente j _{corr} (A/cm ²)	
Tempo zero	1.13E-05
2 Semanas	3.90E-06
1 mês	2.25E-06
3 meses	6.04E-07

Figura 31 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para quatro diferentes tempos de exposição utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

A amostra Cromatizada, (figura 32) apresenta no ensaio de polarização um comportamento um pouco diferente do branco, mas também coerente com o ensaio de EIE. Aqui também há uma redução do potencial de Tafel com o envelhecimento das amostras, e a densidade de corrente de Tafel, diminui após 3 meses de envelhecimento, depois de apresentar um leve crescimento para 2 semanas e 1 mês de envelhecimento. Isso pode ser explicado pela mesma hipótese proposta na análise de EIE, uma vez que a camada protetora de cromatizado protege o aço galvanizado, tendo sua eficácia máxima atingida após 48 horas. Após isso a proteção via cromatização vai sendo substituída pela pátina natural originária da galvanização do zinco.

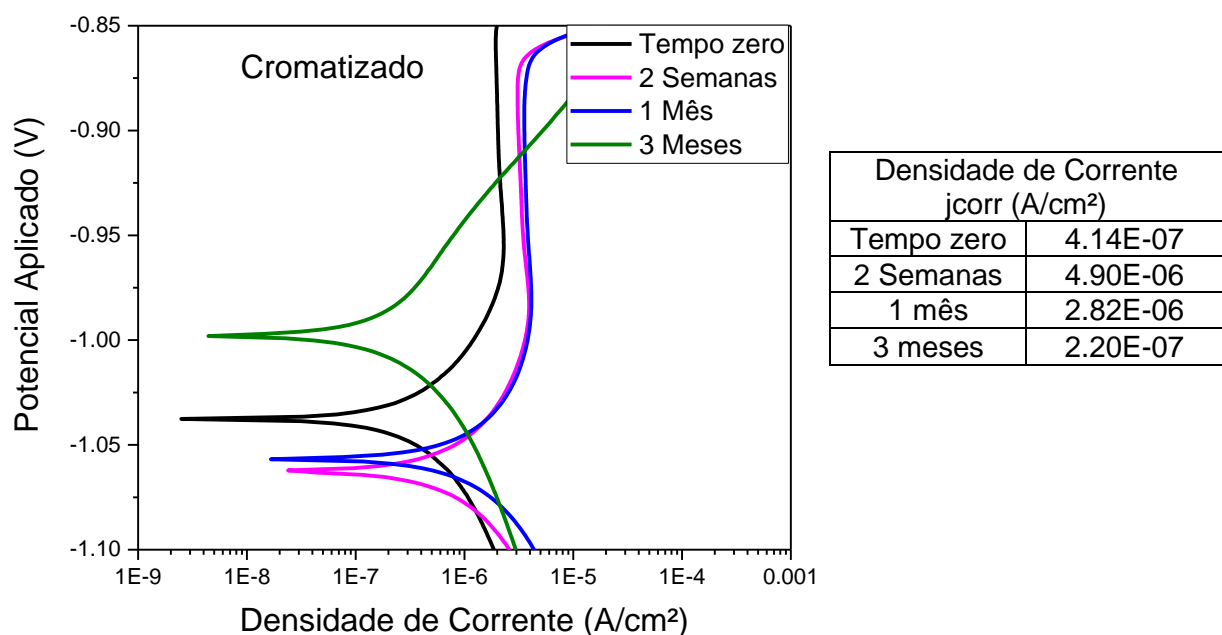


Figura 32 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo, cromatizadas em laboratório, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para quatro diferentes tempos de exposição utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

Novamente, na apresentação dos resultados e discussão das amostras tratadas com solução de taninos e silano, optou-se por escolher somente uma curva de cromatizado e uma de branco. Foi escolhido para isso as curvas com caráter mais protetor, com menor densidade de corrente para cada uma das amostras de branco e cromatizado, que foram os períodos de 3 meses para as duas amostras, como pode ser visto nas tabelas de densidade de corrente nas figuras 31 e 32. Assim, denominamos as amostras escolhidas para Branco e Cromatizado como Branco3M e Cromatizado3M, para se enfatizar que estas curvas e estes valores se referem a estes tempos de envelhecimento.

Assim, seguem os gráficos com as amostras revestidas e seus diferentes parâmetros, para a faixa de pH 4,5, figuras 33, 34, 35 e 36.

Como pode ser observado na figura 33, para pH 4,5, 2 g/l de tanino e 2 minutos de imersão, os potenciais de Tafel decresceram com o envelhecimento das amostras e ficaram quase todos entre os valores do branco e do cromatizado e a densidade de corrente de Tafel foi menor que a apresentada pelo branco e mesmo em alguns casos pelo cromatizado, indicando um efeito positivo do tratamento proposto. O mesmo é observado para as soluções de tratamento neste pH quando se aumenta a concentração do tanino para 10 g/L e/ou se aumenta o tempo de tratamento para 10 minutos, como pode ser visto nas figuras 34, 35 e 36.

Um dos parâmetros que se pode afirmar que pode gerar distorções nos resultados é a área exposta para a análise, que é de 0,636cm². Essa área pode não resultar em informações que sejam representativas do todo, como poderemos observar nas análises de MEV e EDS na seção 5.2.3.

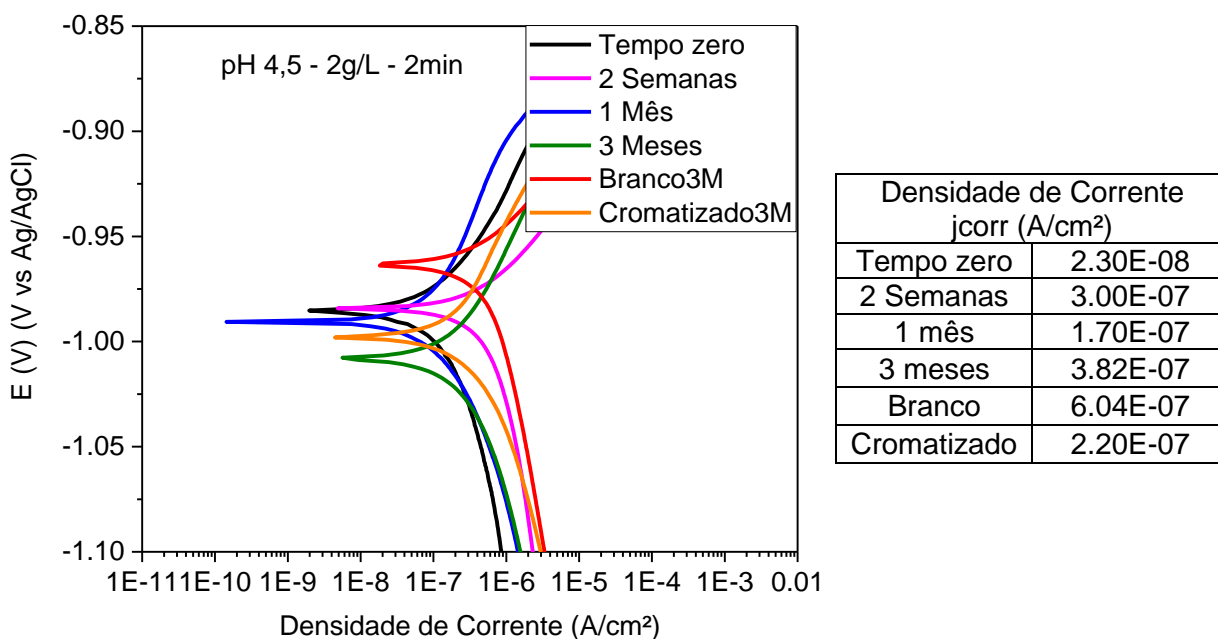


Figura 33 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4,5 2g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

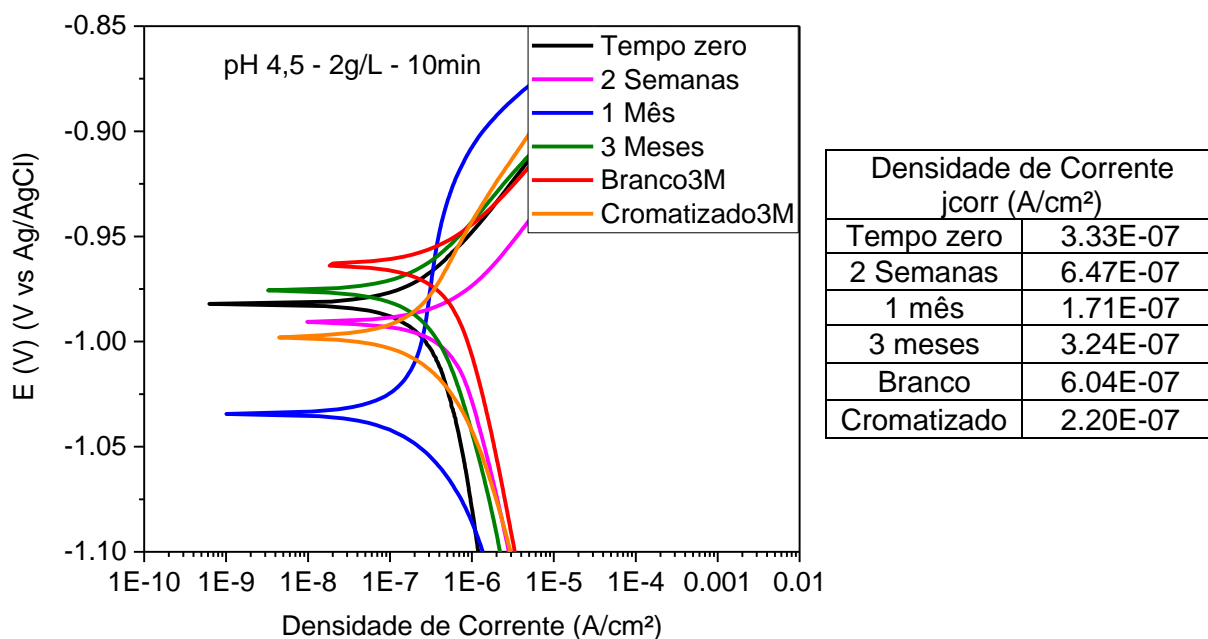


Figura 34 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4,5 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

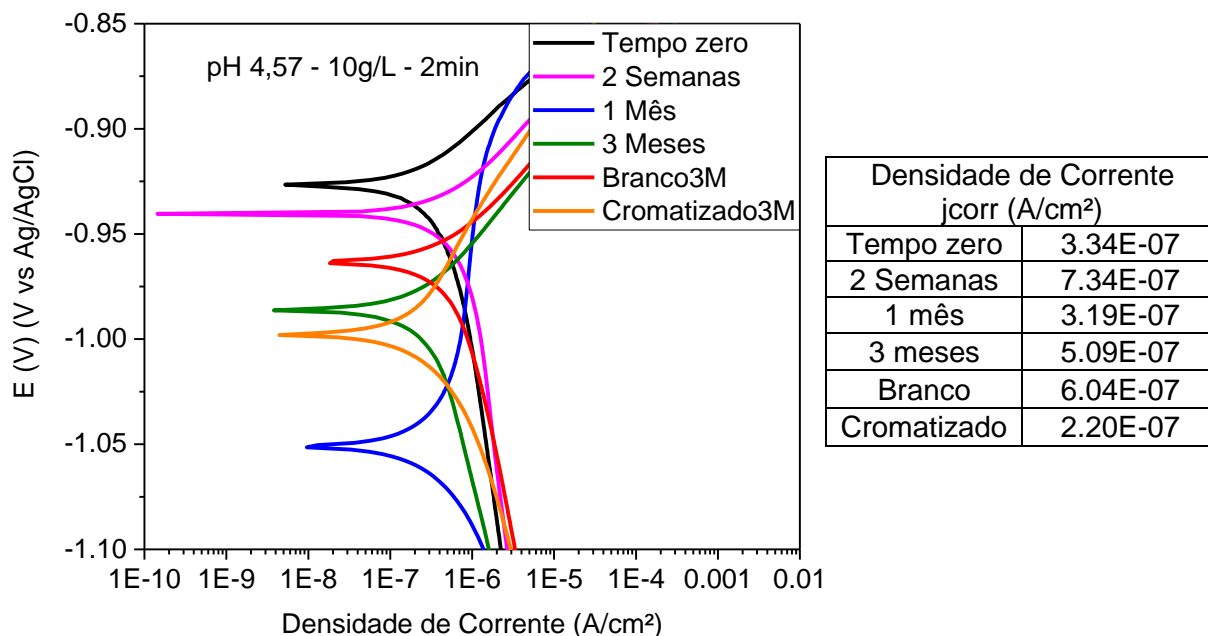


Figura 35 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4,5 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

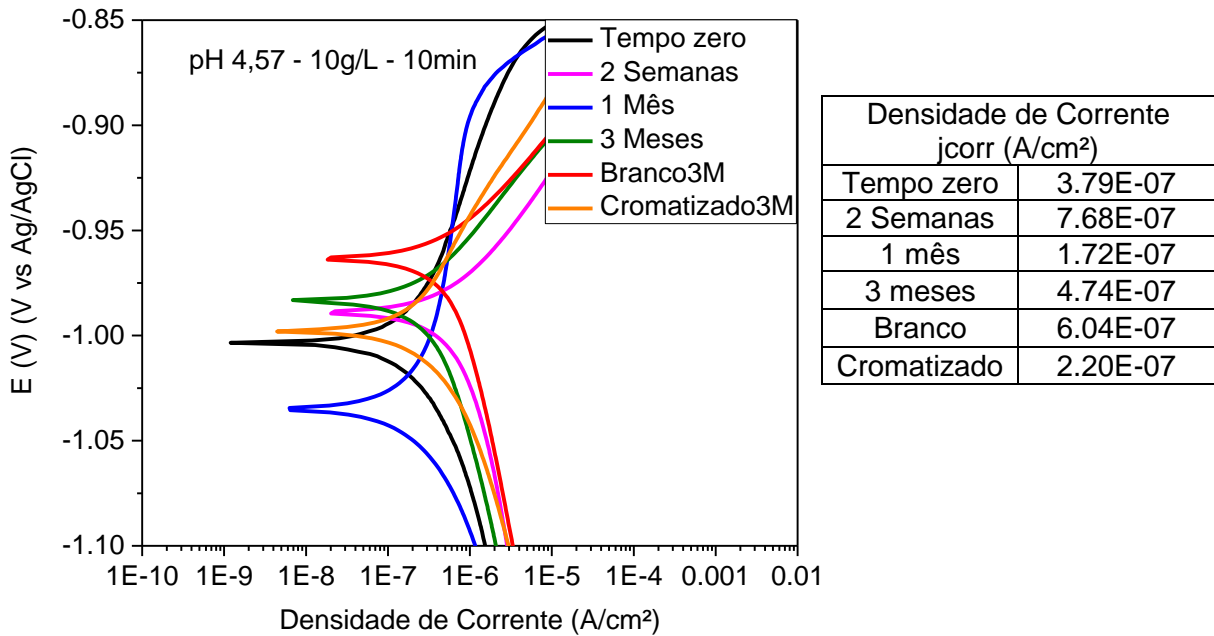


Figura 36 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 4,5 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

Como pode ser visto nas figuras 37, 38, 39 e 40, para o pH 5,5 da solução de tratamento e figuras 41, 42, 43 e 44, para solução de tratamento com pH 6,5, este comportamento das amostras no ensaio de polarização se repete, com uma diminuição do valor da densidade de corrente com o aumento do pH, indicando, assim como para a EIE, uma melhoria de eficiência com o aumento do pH da solução de tratamento:

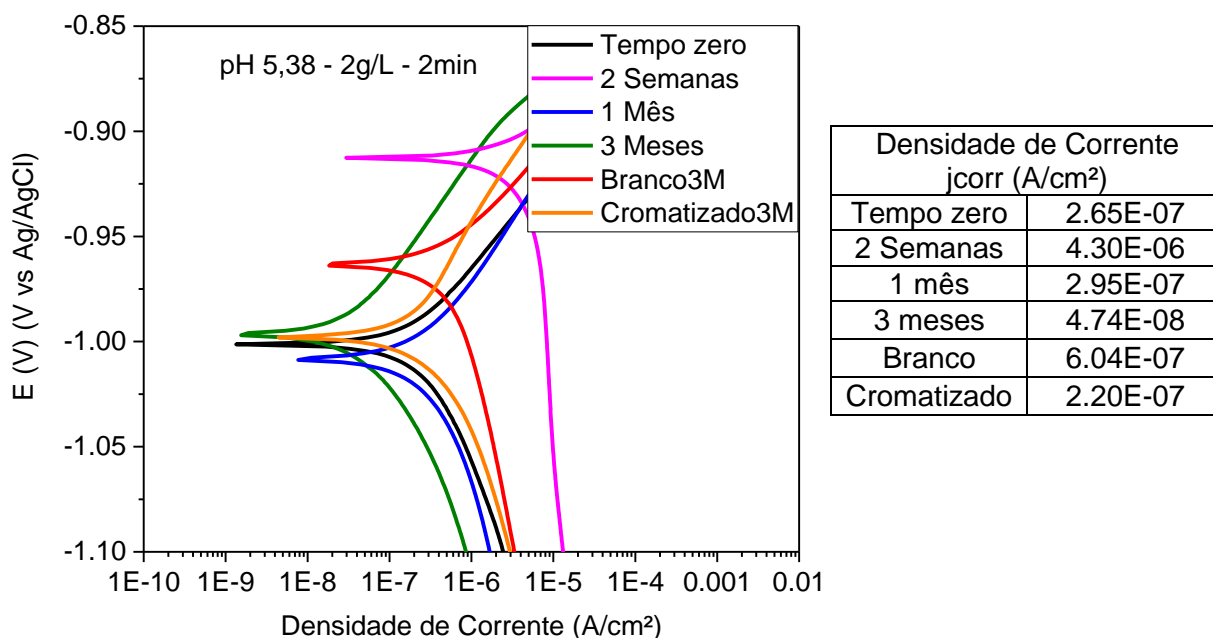


Figura 37 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38 2g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

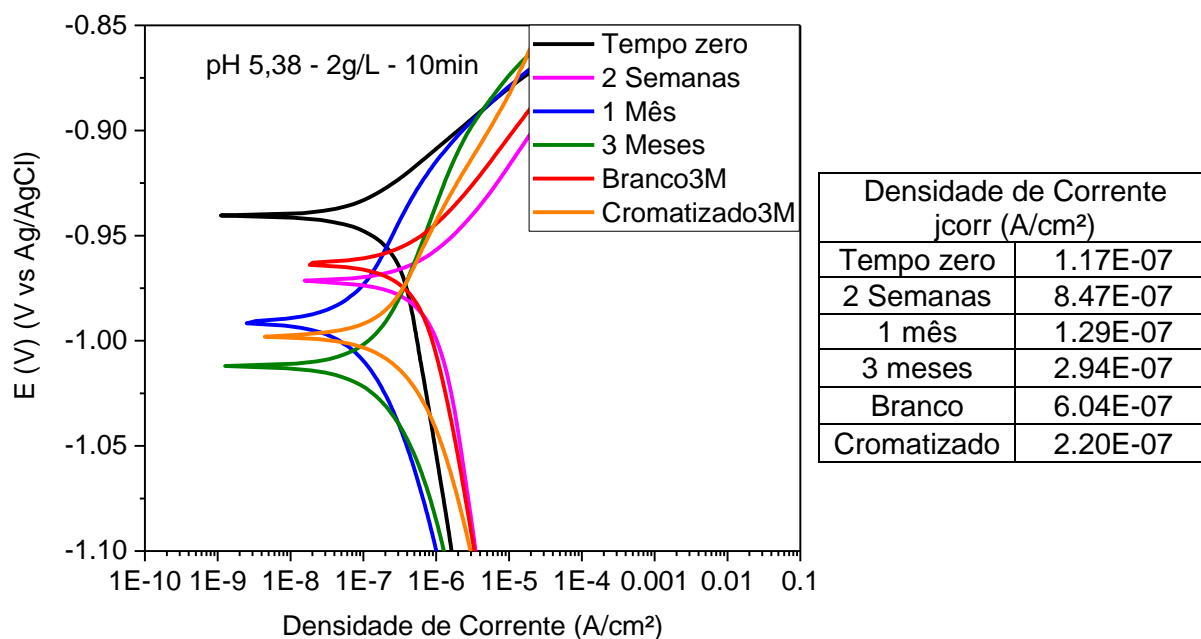


Figura 38 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,38 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

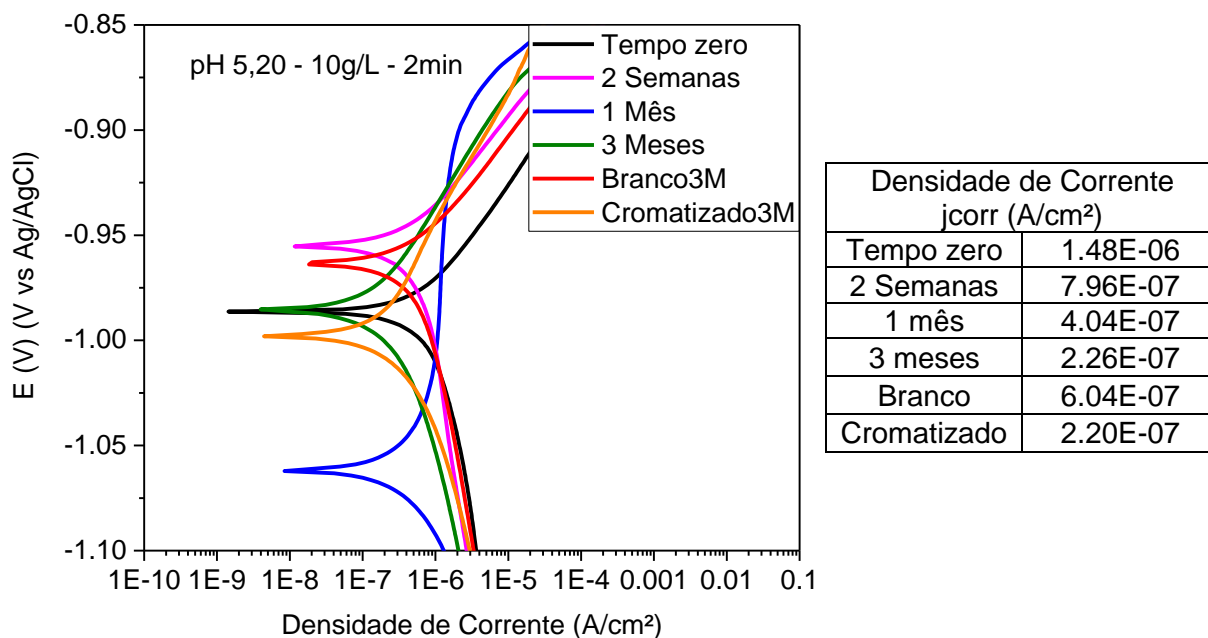


Figura 39 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,20 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

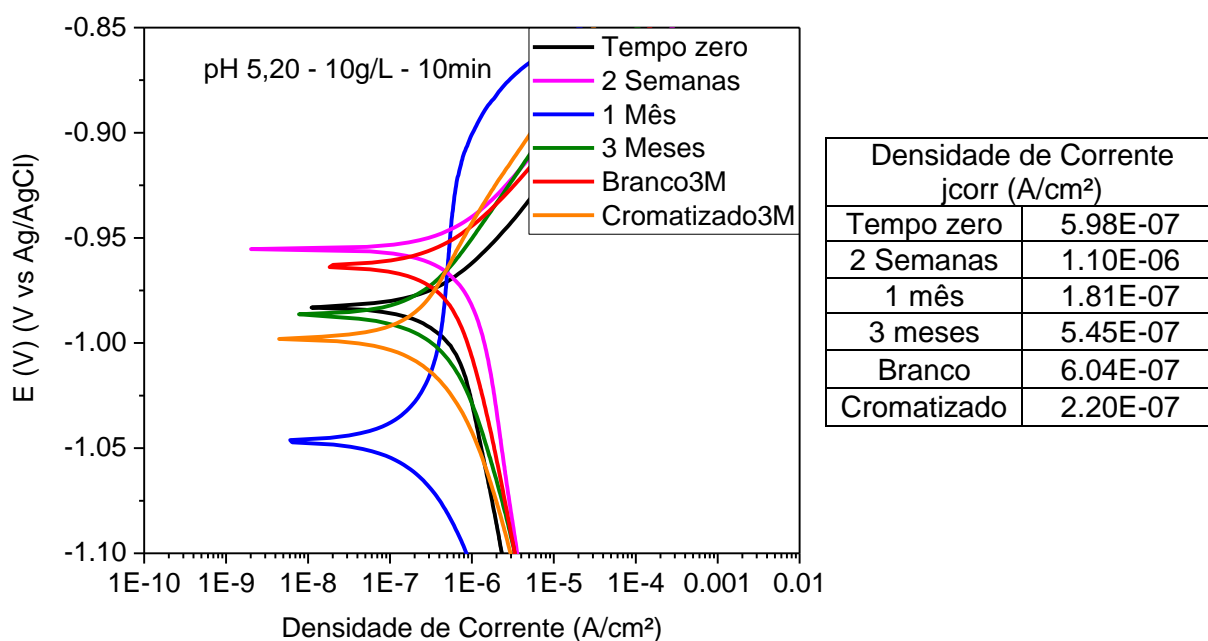


Figura 40 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 5,20 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

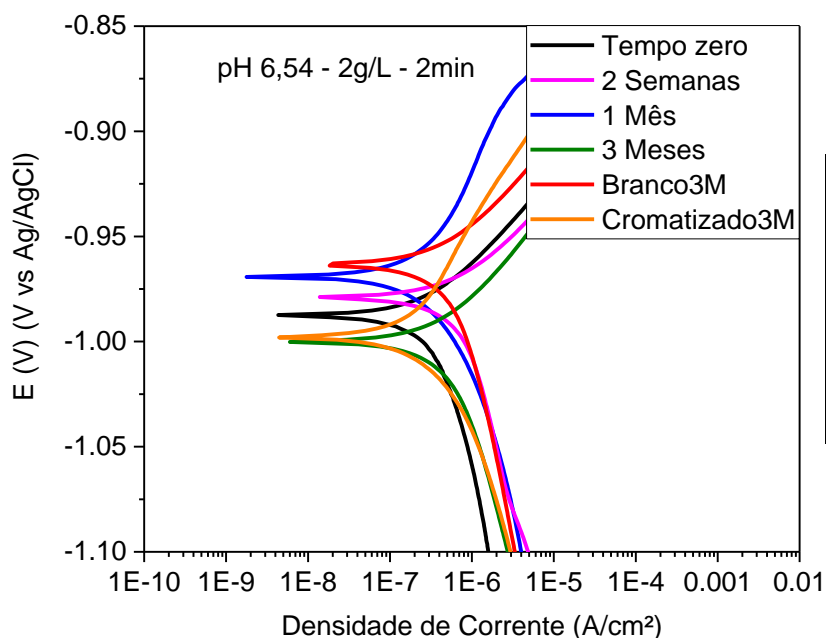


Figura 41 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54 2g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

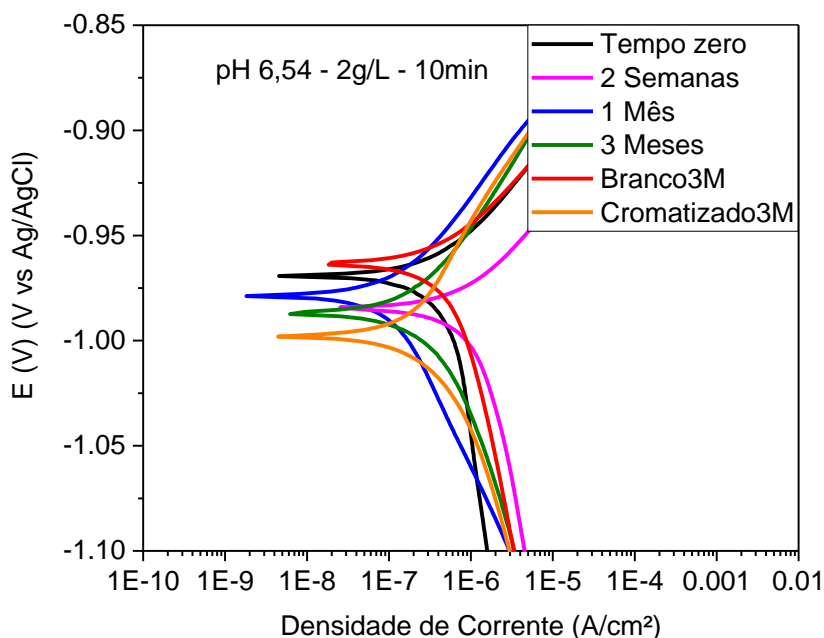


Figura 42 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54 2g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

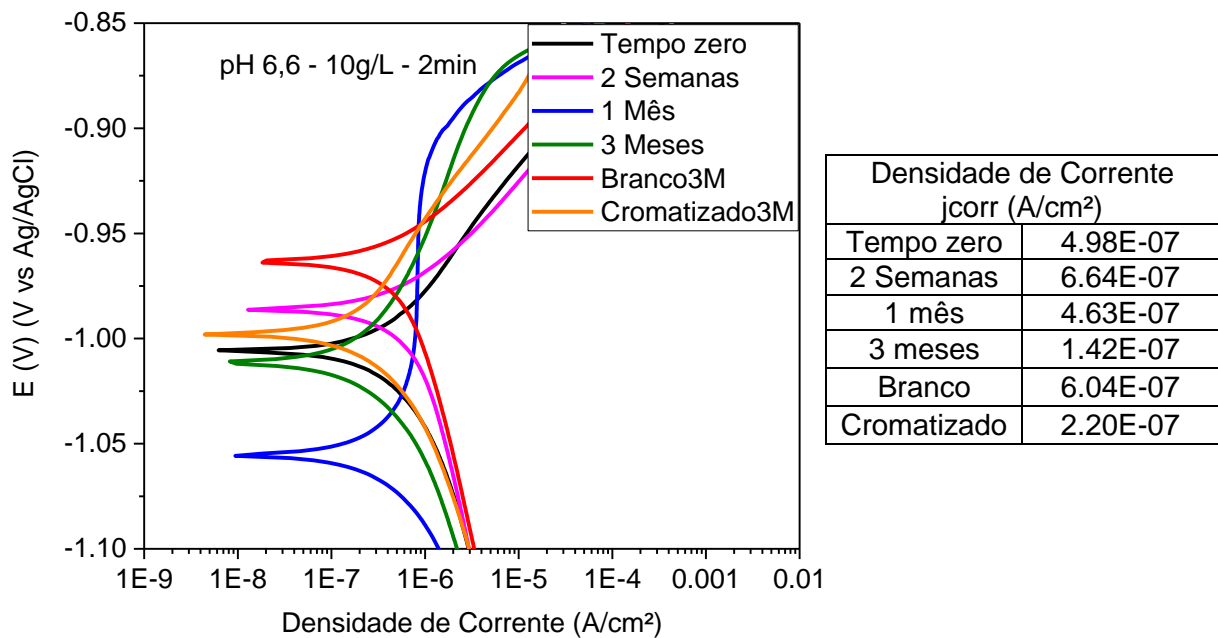


Figura 43 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54 10g/L de tanino e 2min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

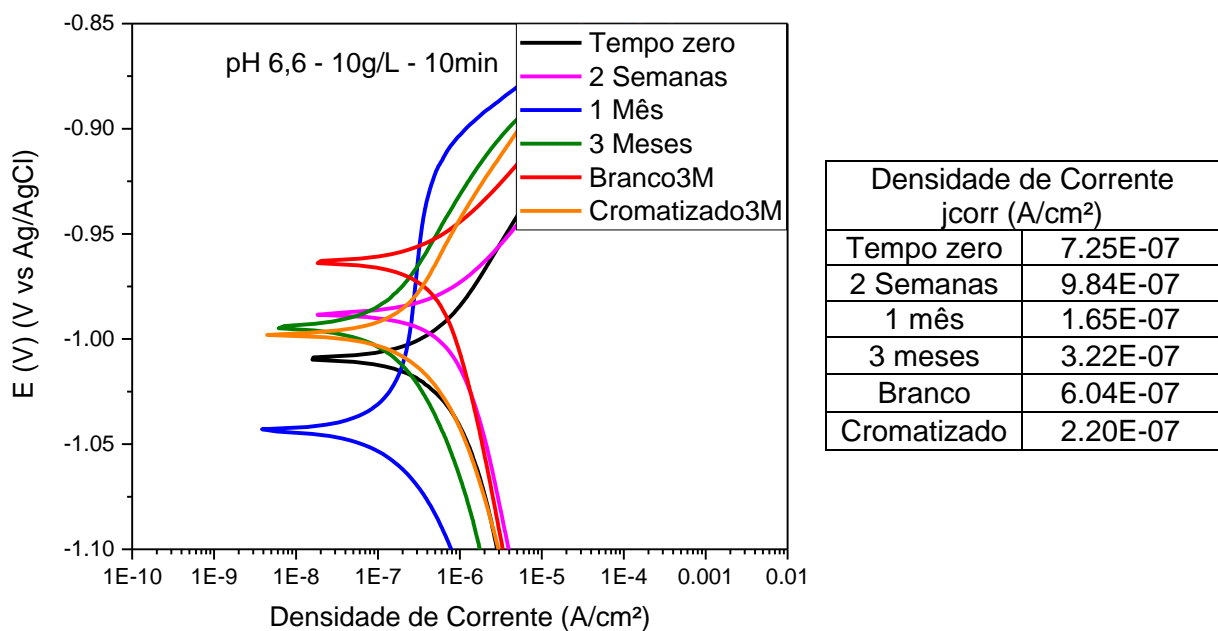
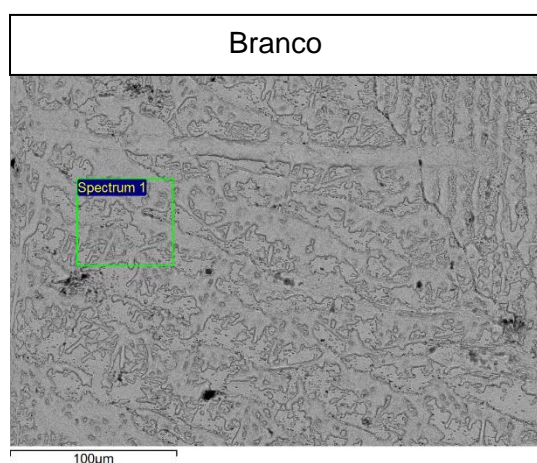


Figura 44 Diagrama de Polarização Potenciodinâmica de placas de aço galvanizado a fogo tratadas com solução de TEOS + tanino, obtidas por células eletroquímicas de 3 eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1M, para a condição de pH 6,54 10g/L de tanino e 10min de imersão para quatro tempos de exposição comparadas com amostras de Branco3M e Cromatizado3M utilizando-se uma varredura de potenciais a uma taxa de 0,004 V/s.

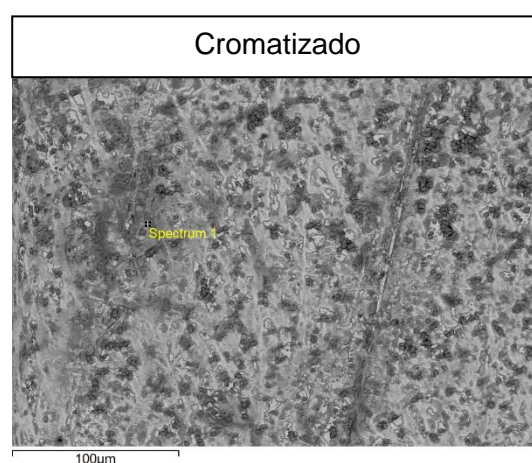
5.2.3 MEV e EDS

De modo a respeitar a sistemática realizada, optamos por realizar MEV e EDS das amostras de aço galvanizado puro (Branco) e de aço galvanizado cromatizado para que fosse possível a comparação com as amostras tratadas com TEOS e tanino. Assim as figuras 45 e 46 seguem para análise posterior.



Elemento	Massa Percentual
Alumínio	3.56
Zinco	53.4
Oxigênio	42.66

Figura 45 MEV e EDS para uma amostra de aço galvanizado sem revestimento protetor e sem exposição ao ambiente.



Elemento	Massa Percentual
Alumínio	2.1
Cromo	10.3
Zinco	65.8
Oxigênio	21.7

Figura 46 MEV e EDS para uma amostra de aço galvanizado com tratamento de cromatização sem exposição ao ambiente.

Como pode se ver nas imagens de MEV da figura 45, obtida da superfície das placas de aço galvanizado somente desengraxado, a superfície tem um aspecto bastante homogêneo. Já a análise de EDS da mesma amostra de Branco é característica de um substrato de aço com revestimento de zinco, uma vez que apresenta zinco e oxigênio, sendo este último proveniente da oxidação do zinco, e o alumínio, derivado do processo de galvanização. Já a morfologia da amostra cromatizada, figura 46, apresenta uma superfície diferente, aparecendo em sua face pequenas marcas escuras, possivelmente marcas do ataque da solução de cromatização. Da análise de EDS observa-se quantidades expressivas de zinco, alumínio e oxigênio, além do cromo, confirmando que a amostra possui uma camada de cromatos na superfície.

Ensaios de MEV e EDS resultaram nas micrografias seguintes (figura 47) para a faixa de pH 4,5, 2g/L 2min após o tratamento (tempo zero) e após envelhecidas por duas semanas, um mês e três meses, a, b, c e d respectivamente:

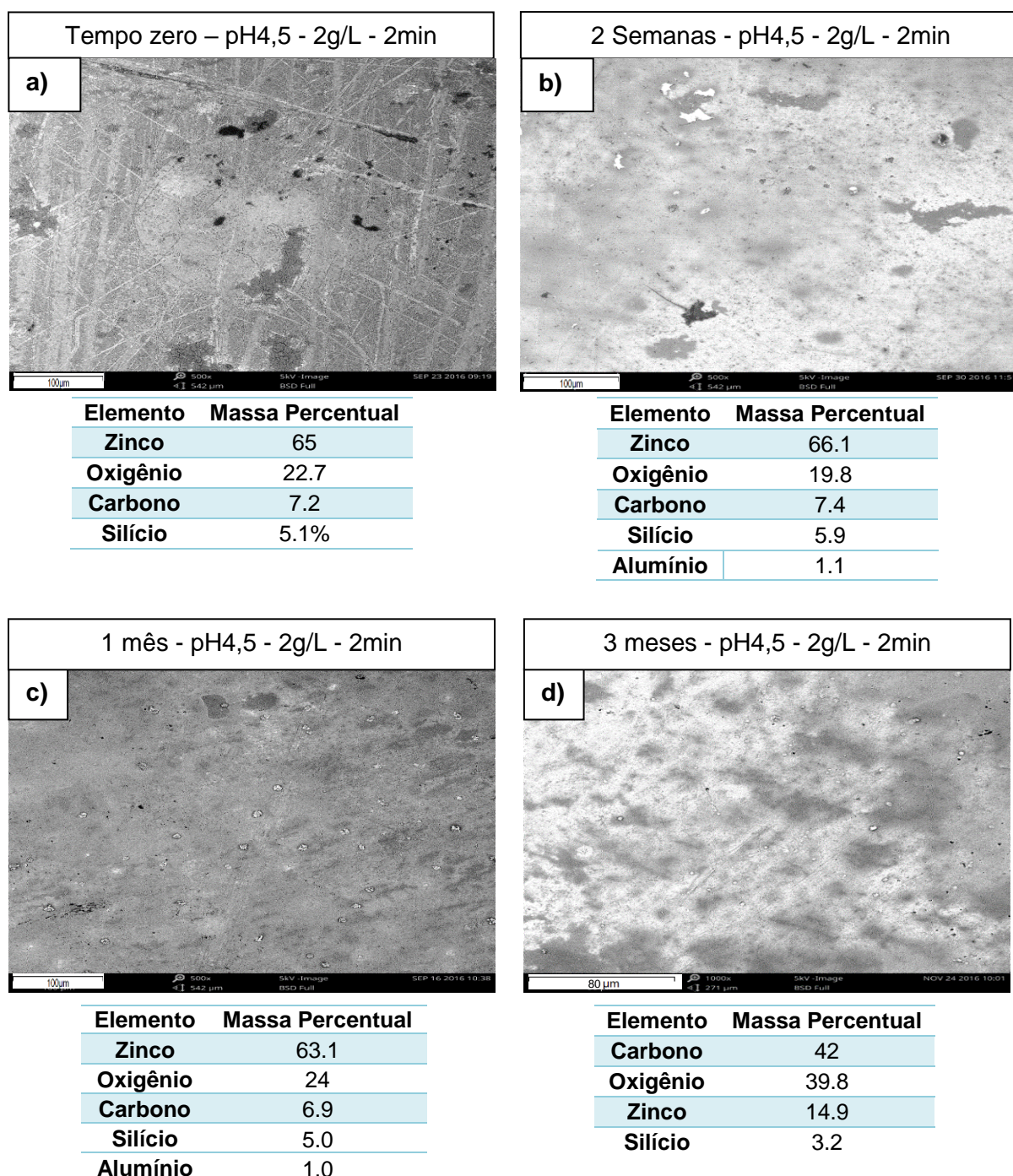


Figura 47 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 4,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 2min em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 2 meses de envelhecimento.

Analisando as micrografias acima, vemos que a superfície tem um aspecto liso no tempo zero, não sendo possível identificar diferença significativa de

morfologia dessa amostra à branco. Entretanto, com o passar do tempo de envelhecimento, figura 47 b, c e d, é possível identificar diferenças em comparação à amostra de branco sem revestimento, pois estas apresentam em sua superfície partes sombreadas, que são indícios da formação de produtos devido à presença de tanino e silano.

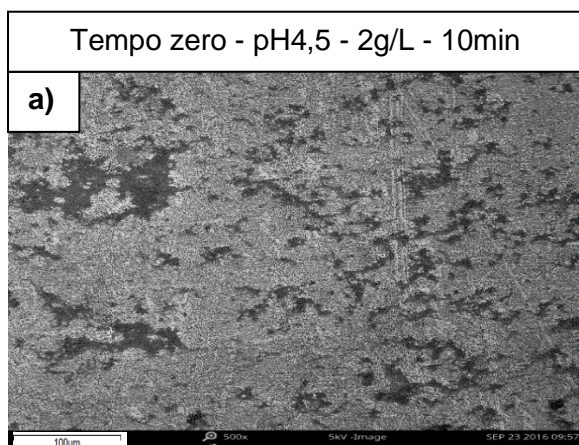
Das análises EDS se verifica para estas amostras a presença, além do zinco, de oxigênio, silício e carbono. O silício tem origem na silanização com TEOS e o carbono no tanino, indicando a eficiência do tratamento em formar uma camada com a presença destes dois elementos.

O oxigênio pode ser atribuído em parte ao silano e ao tanino ou seus produtos de reação e também à presença de óxidos, hidróxidos e/ou carbonatos, produtos da natural oxidação do aço galvanizado.

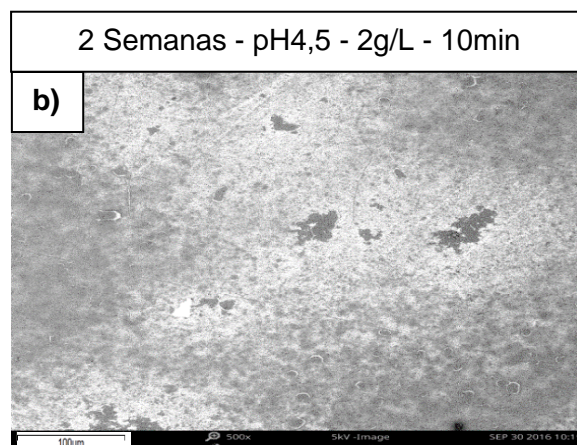
Como o passar do tempo, no processo de envelhecimento, observa-se uma diminuição da presença de silício, provavelmente pela degradação do silano com o passar do tempo, o que é esperado e um aumento da quantidade de oxigênio, pelo aumento progressivo da camada de óxidos hidróxidos e carbonatos. O mesmo se vê em relação ao carbono.

Como era de se esperar, teoricamente, as quantidades de carbono e oxigênio variam de forma que representam bem o que acontece possivelmente na superfície do substrato. Tanto as quantidades de Carbono quanto de Oxigênio aumentam com a passagem do tempo de 1 mês para 3 meses. Conforme o tempo avança, a camada de pátina, carbonato de zinco ($ZnCO_3$), substitui a camada protetora proveniente do revestimento proposto.

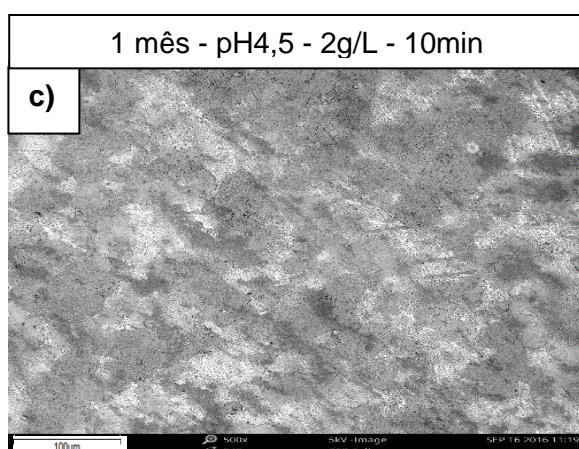
Os ensaios de MEV e EDS possibilitaram a obtenção dos gráficos (figura 48) para a faixa de pH 4,5, 2g/L 10min:



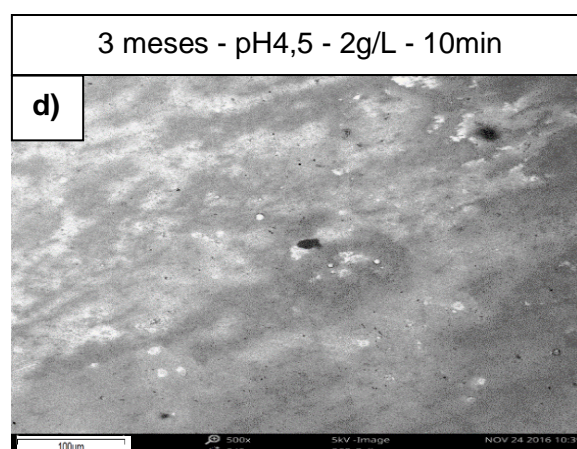
Elemento	Massa Percentual
Zinco	70.2
Oxigênio	16.7
Carbono	6.5
Silício	4.6
Alumínio	2



Elemento	Massa Percentual
Zinco	55.5
Oxigênio	27.1
Silício	10.5
Carbono	6.6



Elemento	Massa Percentual
Zinco	66.2
Oxigênio	23.4
Carbono	6.4
Silício	4



Elemento	Massa Percentual
Oxigênio	46.6
Zinco	28.6
Carbono	16.6
Silício	6.8
Alumínio	1.5

Figura 48 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 4,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.

Analisando as amostras referentes a solução de pH 4,5, que foram tratadas com solução de tanino 2g/L e tempo de imersão de 10 minutos encontramos na superfície do tempo zero de exposição uma condição diferente ao encontrado antes com a imersão de 2 minutos e com a amostra branca. Esta contém regiões mais impregnadas de tanino, possivelmente pelo maior tempo de imersão na solução,

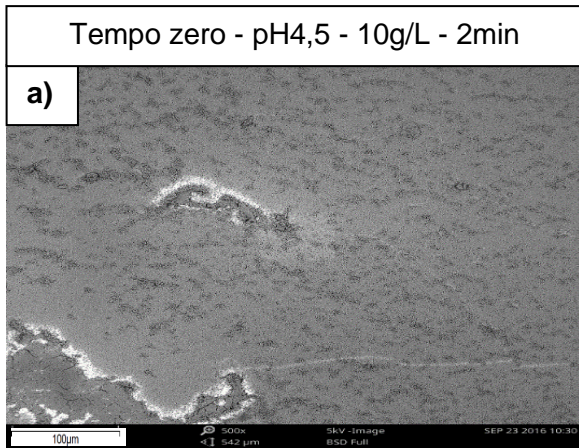
mesmo com somente 2g/L de tanino. Já para as amostras de 2 semanas e 1 mês se vê uma maior densificação do revestimento, quase não sendo possível enxergar a superfície do aço, pois uma camada de tanino e pátina aparece sobre a superfície alterando a sua morfologia. O tempo de 3 meses expõe uma superfície ainda mais fechada, não tendo em sua face nenhum ponto expondo o substrato e mantendo o perfil de morfologia encontrado nos dois tempos anteriores, possivelmente por algum tipo de barreira (pátina) em sua superfície que impede a livre interação do metal com o eletrólito.

O tanino é identificado pelas imagens de MEV, e o TEOS assegura a sua presença pelo EDS pelo elemento silício, aparecendo nas amostras em todos os períodos.

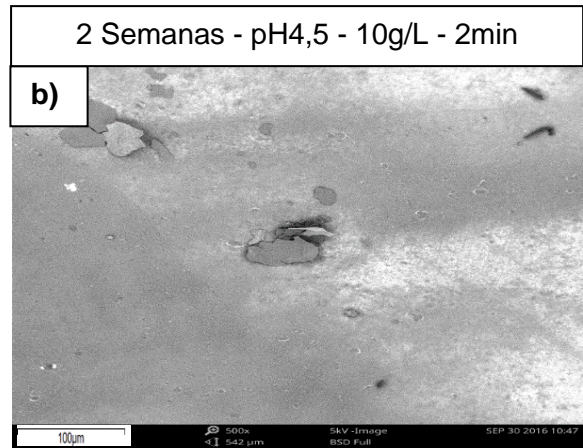
As quantidades de carbono e oxigênio variam, representando bem o que acontece possivelmente na superfície do substrato, como o ocorrido para a condição de 2 minutos de imersão. Carbono e Oxigênio aumentam significativamente quando da passagem do tempo de 1 mês para o tempo de 3 meses. O avanço do tempo faz com que a camada de pátina substitua a camada protetora proveniente do revestimento proposto, e estes aumentos podem ser originários da camada de pátina, sendo esta de carbonato de zinco ($ZnCO_3$). Aqui também se vê que a quantidade de zinco em 3 meses diminui, sendo este mais um fator que comprova que o zinco não está sozinho na superfície.

Em alguns casos se encontra alumínio, que podem ser provenientes do processo de obtenção do aço galvanizado, como integrantes do processo ou impurezas, por estarem presentes em quantidades muito pequenas. Além disso, pelo fato das regiões analisadas não serem cobertas homoganeamente com tanino, esses resultados podem ser diferentes dependendo da área analisada, sendo isso um problema insolúvel do método exposto, tanto de tratamento quanto de análise.

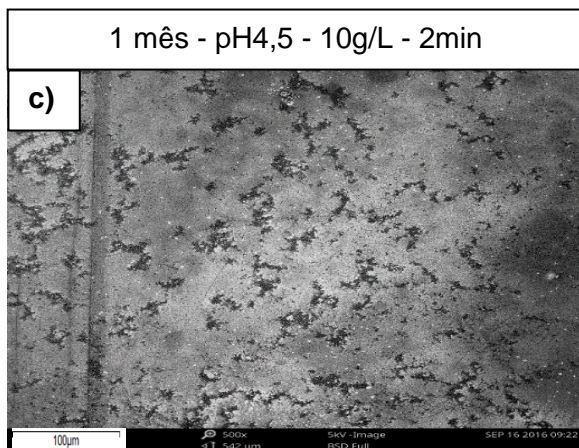
O mesmo comportamento é observado para as amostras que foram tratadas com solução mais concentrada em tanino e para mais tempo de imersão na solução de tratamento, figuras 49 e 50. As variações nas concentrações dos elementos observadas nas análises EDS podem ser atribuídas à característica do tratamento, que produz uma camada heterogênea, com áreas com mais taninos e com maior tendência à formação de camada de pátina mais espessa. Também a técnica de EDS acoplada ao MEV pode produzir esta variação, já que a análise é tomada em área micrométrica, mais suscetível a heterogeneidade.



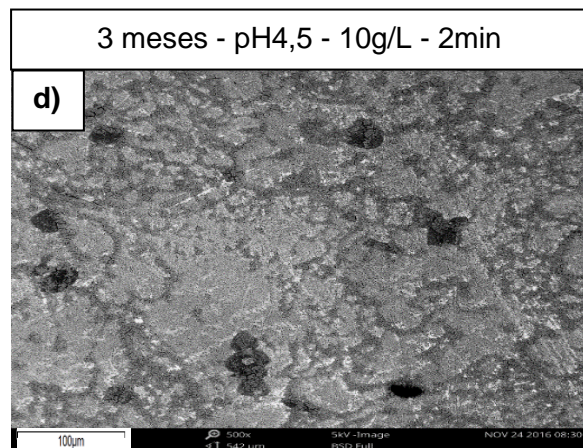
Elemento	Massa Percentual
Zinco	51.1
Oxigênio	27.5
Carbono	17
Silício	4.4



Elemento	Massa Percentual
Zinco	47.9
Oxigênio	27
Carbono	18.1
Silício	7.1

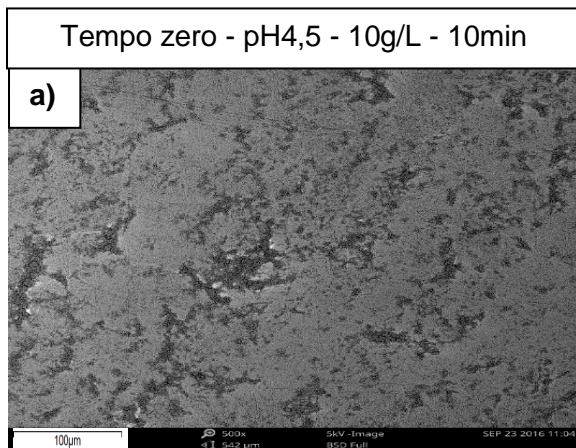


Elemento	Massa Percentual
Zinco	61.5
Oxigênio	21.6
Carbono	12.8
Silício	4.1

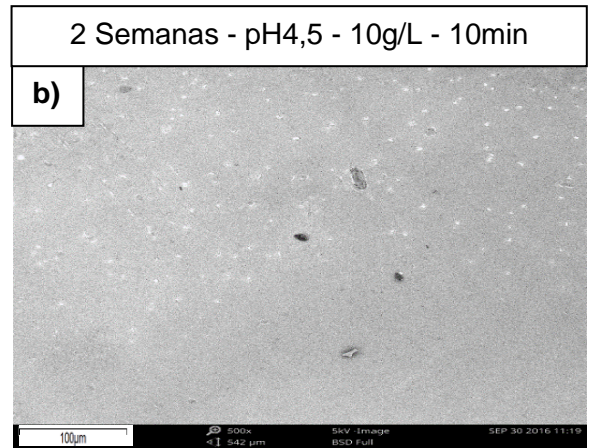


Elemento	Massa Percentual
Oxigênio	38.6
Carbono	33.1
Zinco	23.7
Silício	4.6

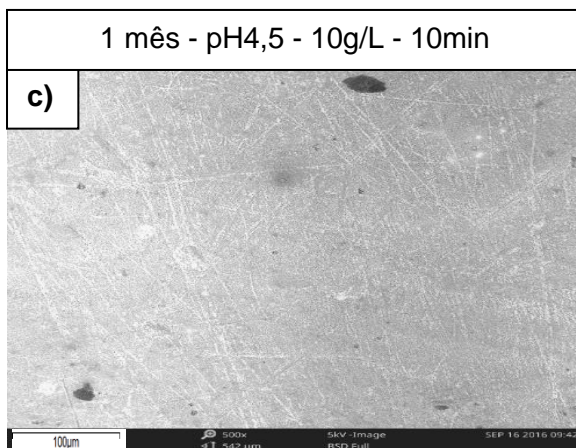
Figura 49 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 4,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.



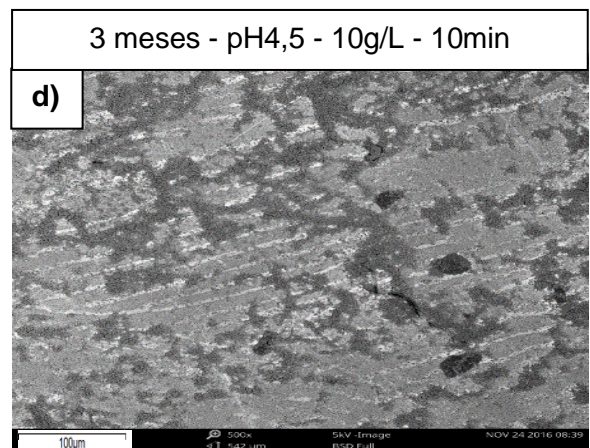
Elemento	Massa Percentual
Zinco	49.9
Oxigênio	26.7
Carbono	16.8
Silício	6.5



Elemento	Massa Percentual
Oxigênio	40.5
Zinco	37.2
Carbono	15.1
Silício	7.2



Elemento	Massa Percentual
Zinco	65.7
Oxigênio	17.9
Carbono	12.5
Silício	3.9



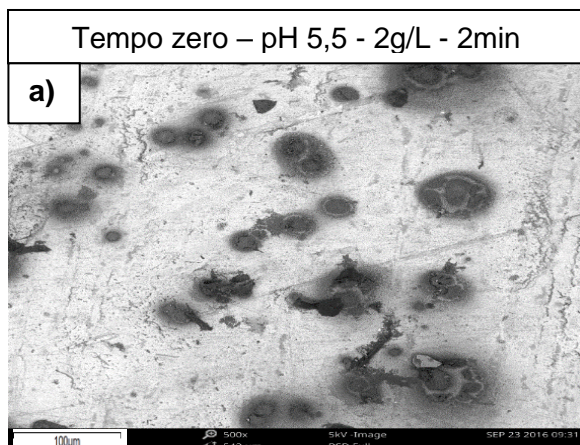
Elemento	Massa Percentual
Oxigênio	37.3
Carbono	34
Zinco	24.6
Silício	4.1

Figura 50 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 4,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.

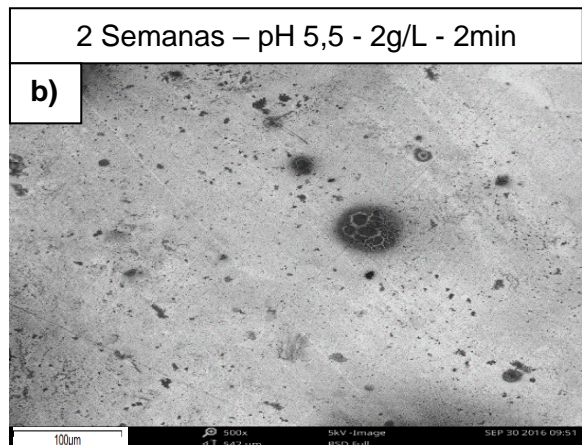
Para o tratamento em outros valores de pH, para todas as concentrações e tempos de tratamento (figuras 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, e 58) apresentaram imagens compatíveis com as anteriores para pH 4,5 e a evolução das superfícies para os vários tempos de envelhecimento avaliados produziram variação semelhante.

O aumento da quantidade de carbono e oxigênio na superfície das amostras, das análises EDS, é compatível com a formação de pátina com o decorrer do tempo de envelhecimento e mostra um aumento da quantidade compatível com os resultados de EIE e das curvas de polarização. Os melhores resultados de EIE e polarização tem relação direta com o aumento da quantidade de elementos presentes na pátina.

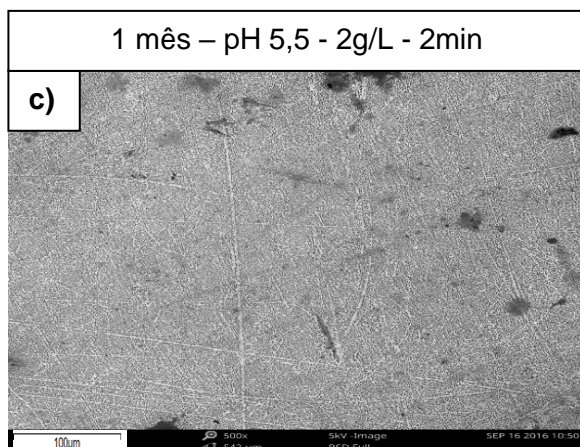
Também se pode observar nas imagens a presença de depósitos compatíveis com taninos ou produtos da reação dos taninos com o zinco, como reportado em ⁽⁹⁾. Estas imagens reforçam a ideia de que as camadas formadas, principalmente de taninos, não são homogêneas, o que justifica a heterogeneidade dos resultados obtidos por EDS.



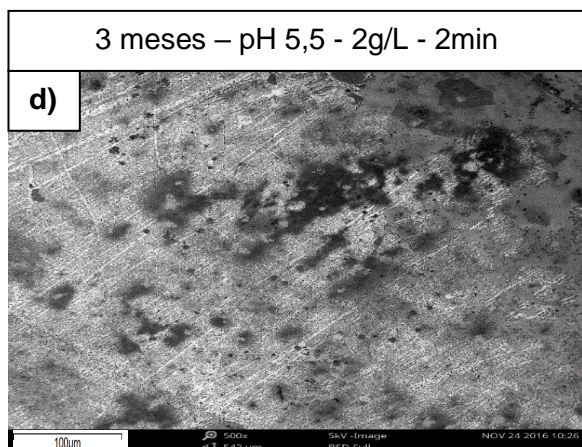
Elemento	Massa Percentual
Zinco	72.5
Oxigênio	13.3
Carbono	11.6
Silício	2.5



Elemento	Massa Percentual
Zinco	85.3
Oxigênio	9
Carbono	4
Silício	1.2
Alumínio	0.4

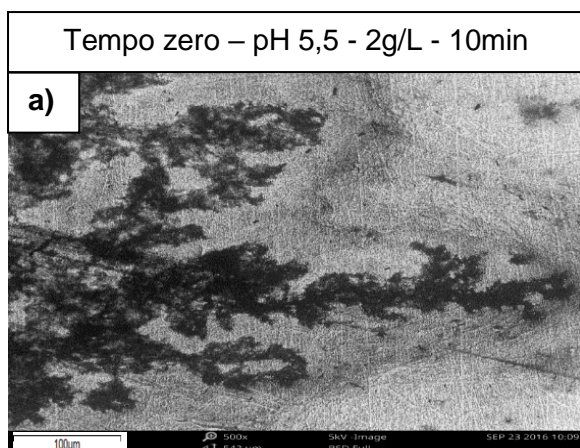


Elemento	Massa Percentual
Zinco	78.4
Oxigênio	13.3
Carbono	4.8
Silício	3.5

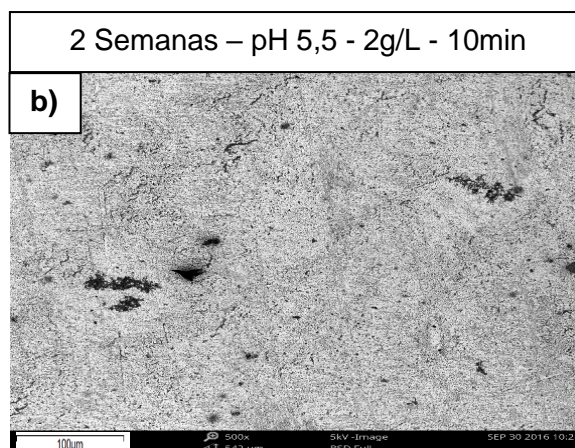


Elemento	Massa Percentual
Zinco	39.9
Oxigênio	36.5
Carbono	18.9
Silício	3.3
Alumínio	1.4

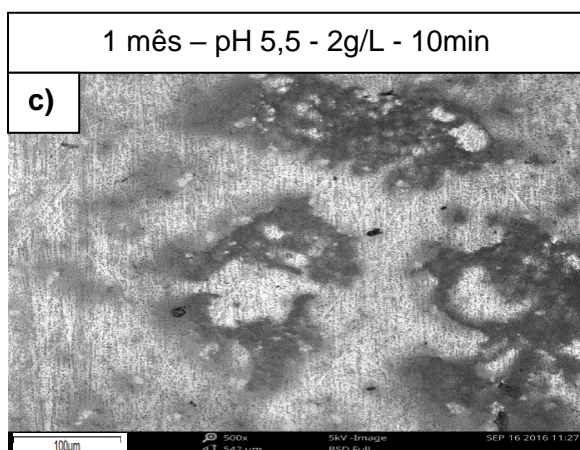
Figura 51 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 5,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.



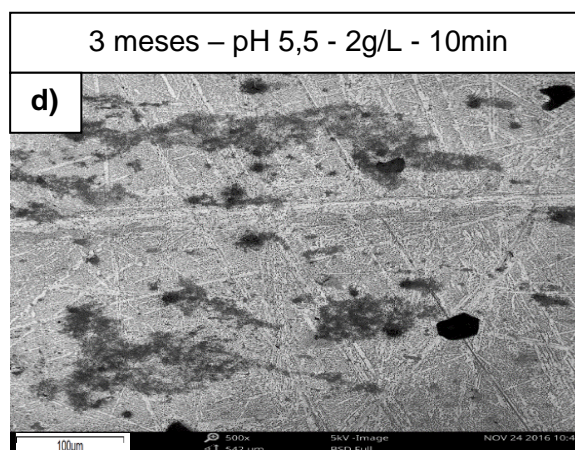
Elemento	Massa Percentual
Zinco	78
Carbono	11.5
Oxigênio	9.2
Silício	1.2



Elemento	Massa Percentual
Zinco	89.6
Oxigênio	7.2
Carbono	1.5
Alumínio	1
Silício	0.7



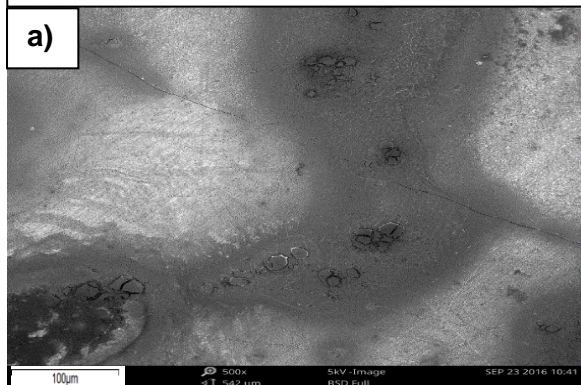
Elemento	Massa Percentual
Zinco	70.6
Oxigênio	16.3
Carbono	8.3
Silício	3.5
Alumínio	1.2



Elemento	Massa Percentual
Zinco	51.9
Oxigênio	25.9
Carbono	19.4
Silício	2.8

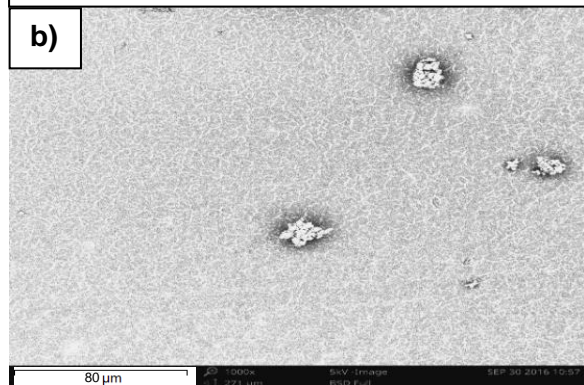
Figura 52 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 5,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.

Tempo zero – pH 5,5 - 10g/L - 2min



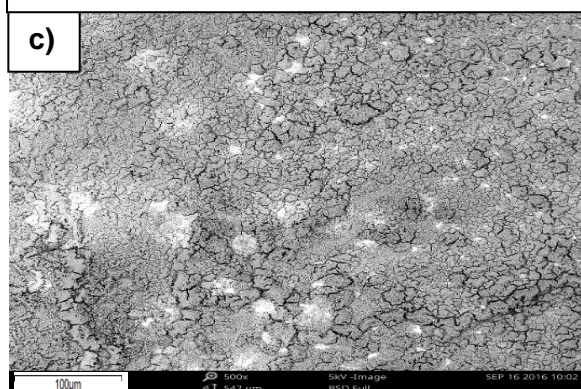
Elemento	Massa Percentual
Zinco	54.6
Oxigênio	21.4
Carbono	19.5
Silício	4.5

2 Semanas – pH 5,5 - 10g/L - 2min



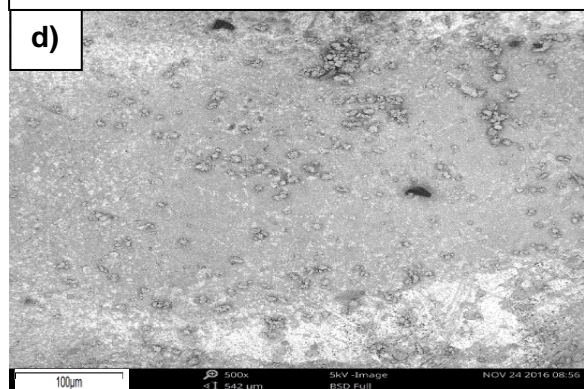
Elemento	Massa Percentual
Zinco	43.2
Oxigênio	28.2
Carbono	22.8
Silício	5.8

1 mês – pH 5,5 - 10g/L - 2min



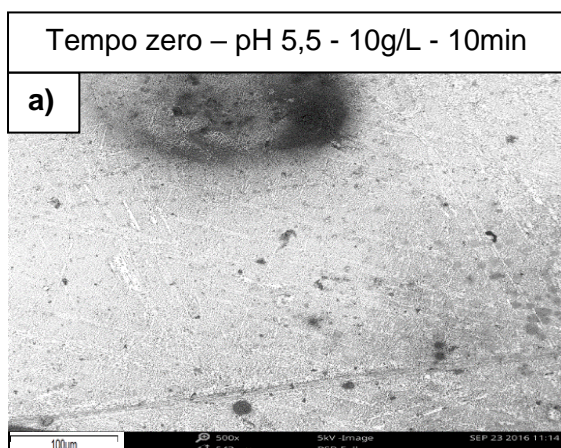
Elemento	Massa Percentual
Zinco	42.9
Oxigênio	33.8
Carbono	13.1
Silício	10.7

3 meses – pH 5,5 - 10g/L - 2min

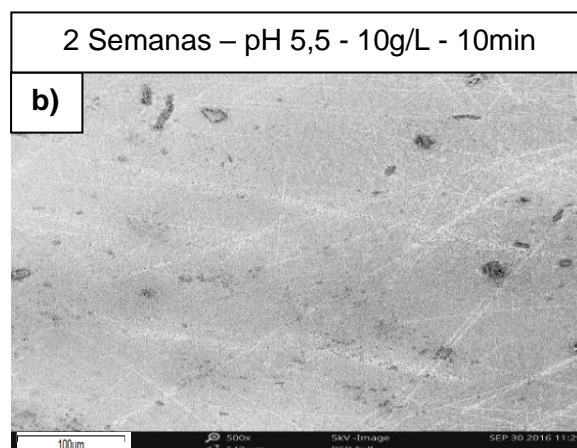


Elemento	Massa Percentual
Oxigênio	42
Zinco	31.9
Carbono	22.8
Silício	3.3

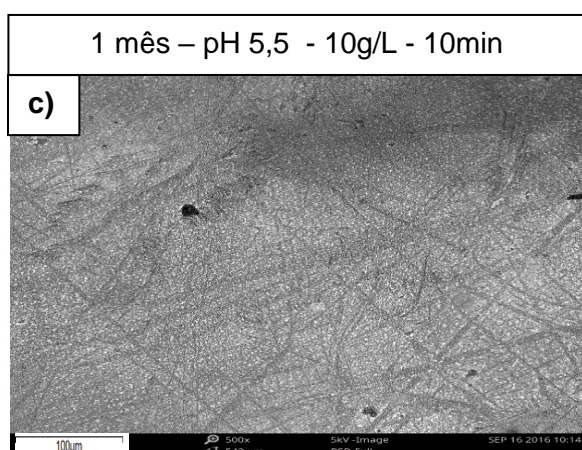
Figura 53 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 5,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.



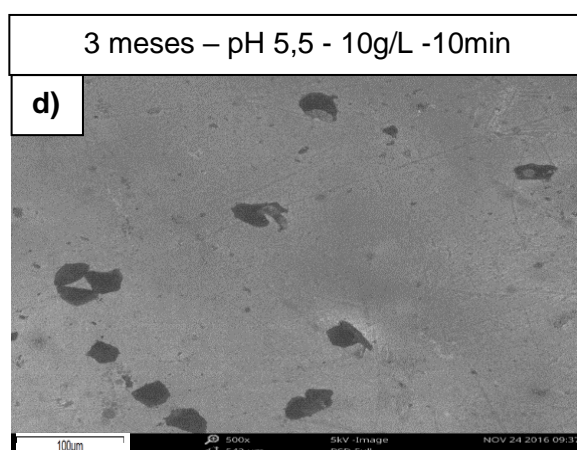
Elemento	Massa Percentual
Zinco	79
Oxigênio	10.2
Carbono	8.7
Silício	1.1
Alumínio	0.9



Elemento	Massa Percentual
Zinco	49
Oxigênio	24.3
Carbono	21.4
Silício	4.8
Alumínio	0.6

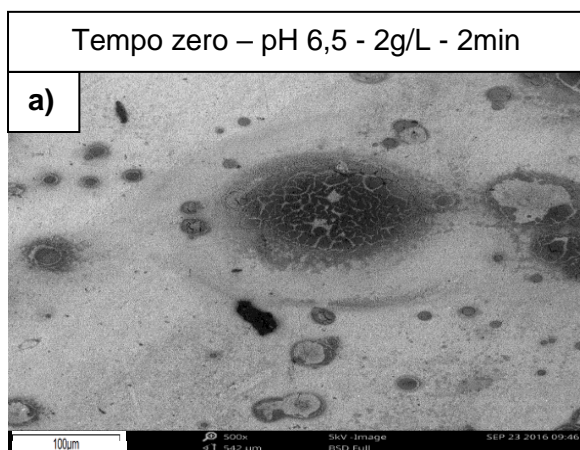


Elemento	Massa Percentual
Zinco	60.7
Oxigênio	19.4
Carbono	15.2
Silício	4.7

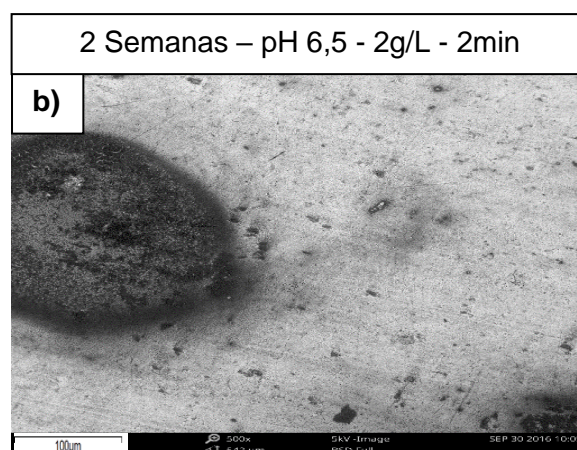


Elemento	Massa Percentual
Oxigênio	36.3
Carbono	34.8
Zinco	25.9
Silício	3

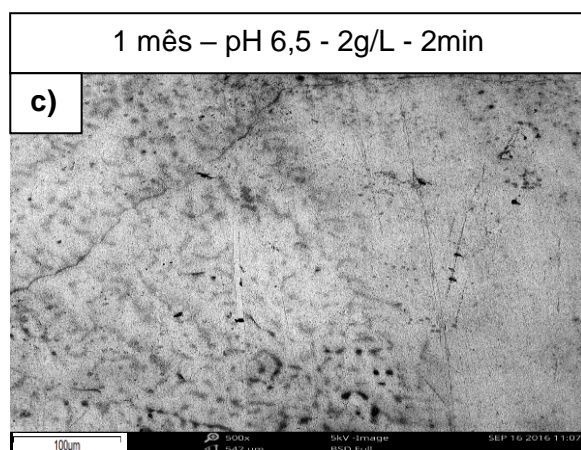
Figura 54 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 5,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.



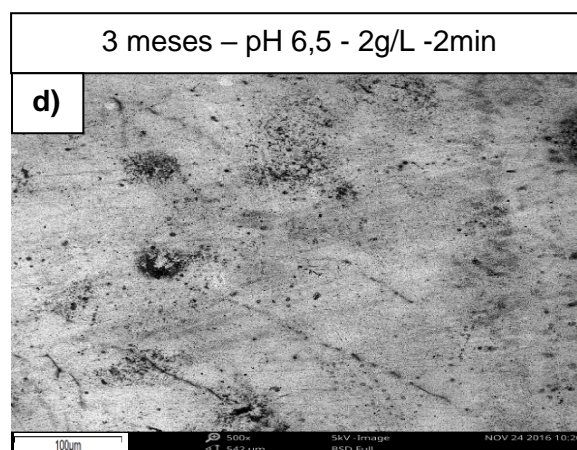
Elemento	Massa Percentual
Zinco	75
Oxigênio	15.1
Carbono	6.3
Alumínio	2.2
Silício	1.5



Elemento	Massa Percentual
Zinco	85.3
Oxigênio	9
Carbono	4
Silício	1.2
Alumínio	0.4

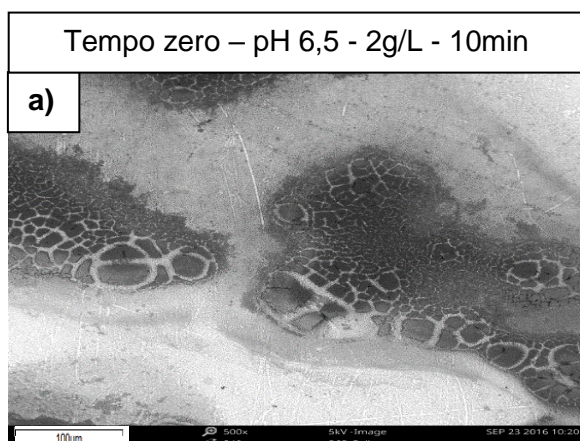


Elemento	Massa Percentual
Zinco	83.6
Oxigênio	9.7
Carbono	3.7
Alumínio	1.4
Silício	1.5

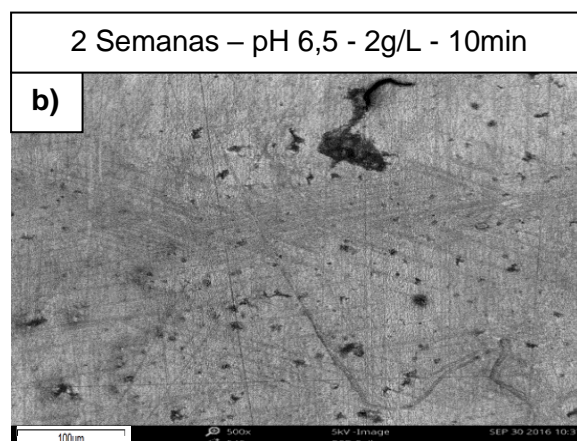


Elemento	Massa Percentual
Zinco	50.2
Oxigênio	30
Carbono	18.4
Silício	1.4

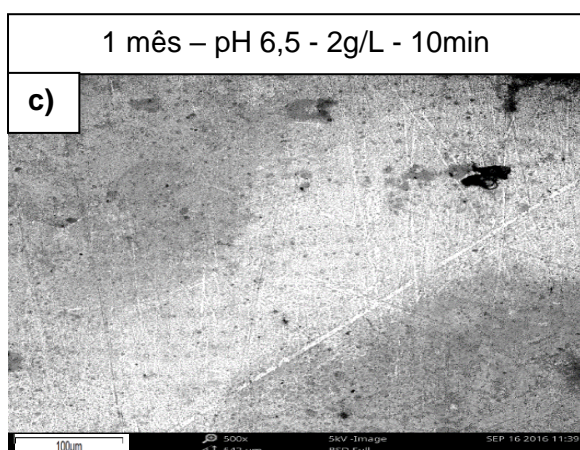
Figura 55 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 6,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.



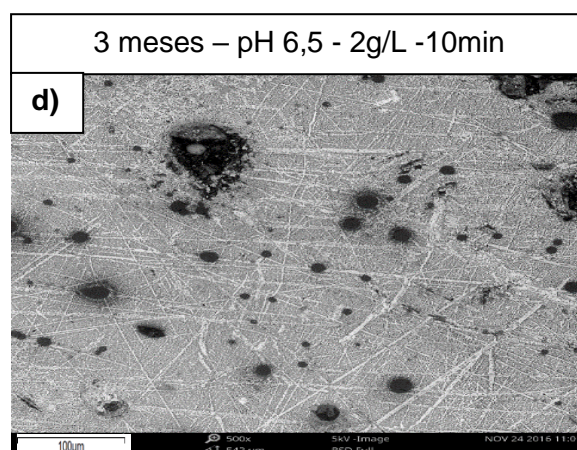
Elemento	Massa Percentual
Zinco	73.7
Oxigênio	12.9
Carbono	12.8
Silício	0.6



Elemento	Massa Percentual
Zinco	74.6
Oxigênio	14.2
Carbono	7.8
Silício	3.5

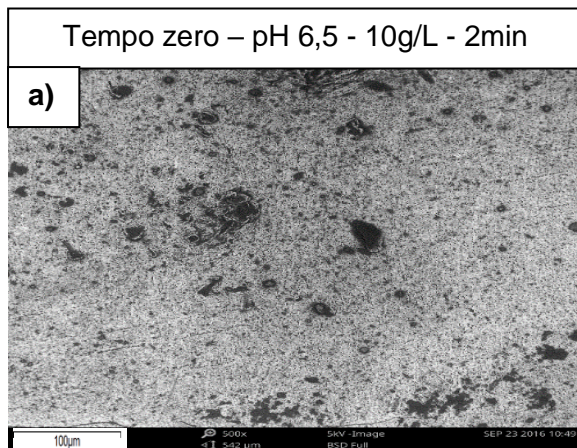


Elemento	Massa Percentual
Zinco	80
Oxigênio	12
Carbono	5.6

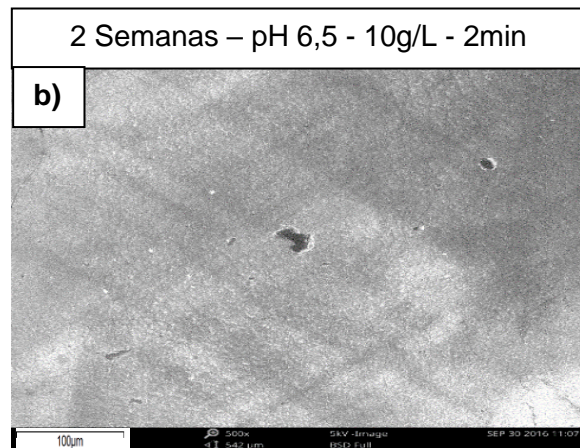


Elemento	Massa Percentual
Zinco	56.7
Oxigênio	21.2
Carbono	20.4

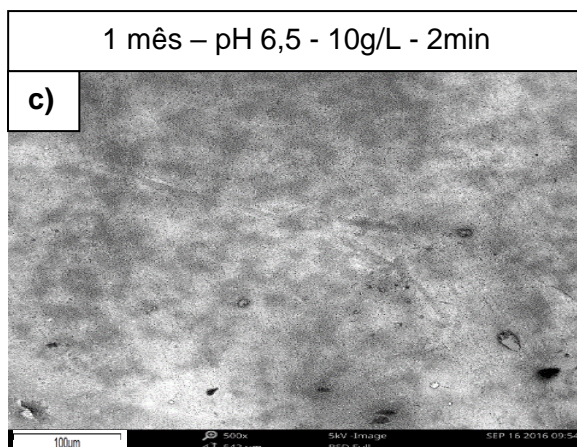
Figura 56 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 6,5, concentração de tanino de 2g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.



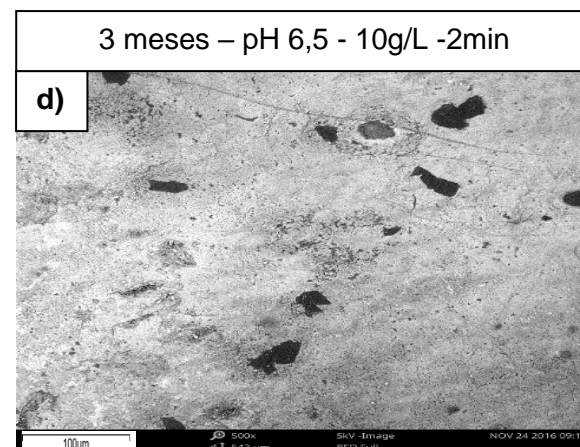
Elemento	Massa Percentual
Zinco	78.8
Oxigênio	10.8
Carbono	9.1
Alumínio	0.7
Silício	0.6



Elemento	Massa Percentual
Zinco	64.2
Carbono	21.1
Oxigênio	13.4
Alumínio	0.4

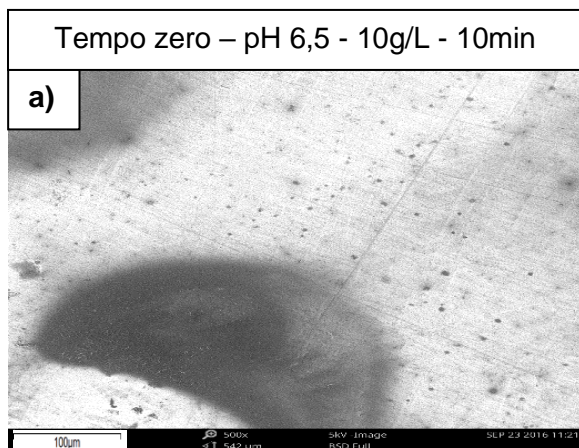


Elemento	Massa Percentual
Zinco	57.8
Oxigênio	20
Carbono	19.2
Silício	1.1

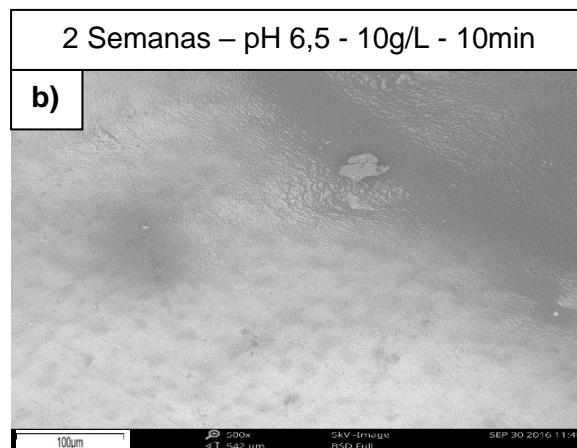


Elemento	Massa Percentual
Carbono	39.3
Oxigênio	32.6
Zinco	28.1

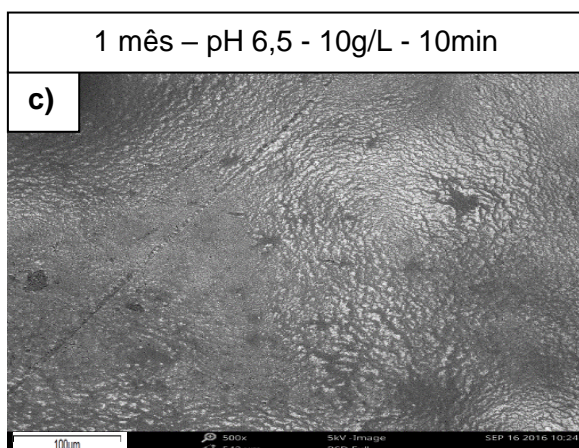
Figura 57 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 6,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 2 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.



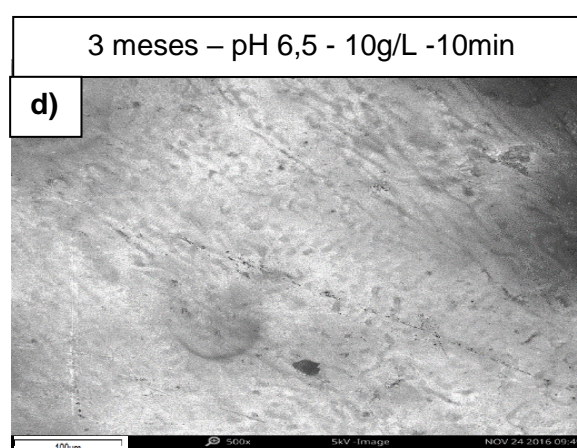
Elemento	Massa Percentual
Zinco	75
Carbono	13
Oxigênio	11.7
Silício	0.4



Elemento	Massa Percentual
Zinco	58
Carbono	23.1
Oxigênio	17.3
Silício	1.6



Elemento	Massa Percentual
Zinco	55.3
Carbono	23.5
Oxigênio	19.7
Silício	1
Alumínio	0.5



Elemento	Massa Percentual
Carbono	37.3
Oxigênio	32
Zinco	29.2
Silício	1.5

Figura 58 Micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS das amostras de aço galvanizado tratadas em solução com pH 6,5, concentração de tanino de 10g/L deixadas por 10 minutos em solução com diferentes tempos de exposição: a) tempo zero, b) após 2 semanas de envelhecimento, c) após 1 mês de envelhecimento, d) após 3 meses de envelhecimento.

5.2.4.1 Câmara Úmida

Abaixo é apresentado o gráfico referente à corrosão branca dentro da faixa de pH 4,5, figura 59.

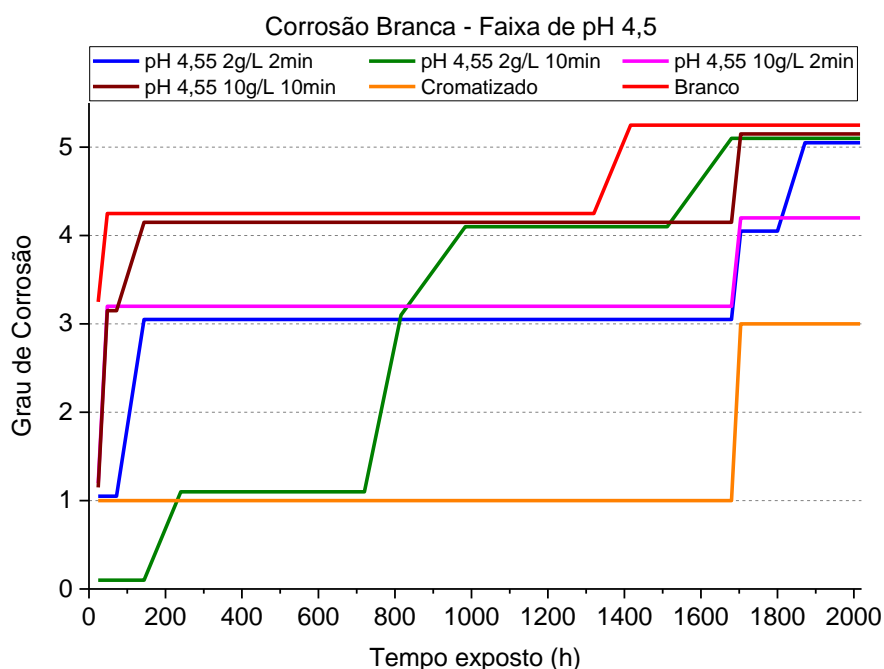


Figura 59 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em câmara úmida na faixa de pH 4,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.

Como pode ser observado na figura 59, para a amostra branco, se constata que em um curto período de tempo, menor que 100 horas, esta já se encontra em uma condição de corrosão de grau 4, muito elevado para um curto espaço de tempo, exibindo assim a sua pouca resistência dentro da câmara úmida. Depois de aproximadamente 1300 horas a amostra alcança a corrosão generalizada, atingindo o grau máximo de corrosão, de número 5.

Para a amostra cromatizada, diferente do que é observado para a amostra branco, se verifica uma grande capacidade de resistência nessa atmosfera, uma vez que a amostra se mantém no grau 1 de corrosão durante aproximadamente 1700 horas. Após esse tempo há um avanço da oxidação na superfície, atingindo o grau 3 de corrosão, permanecendo assim até o fim do experimento.

Já para as amostras de aço galvanizado que foram tratadas a pH 4,5, cada amostra demonstrou um comportamento diferente. A amostra indicada pela cor azul, referente à concentração de 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão, apresentou em 250 horas um grau de corrosão 3, permanecendo nessa condição até por volta de

1700 horas, onde avança para o grau 4 e em aproximadamente 100 horas salta para o grau 5. Já a amostra indicada pela cor verde, referente à concentração de 2g/L de tanino e 10 minutos de imersão, consegue se manter por aproximadamente 500 horas no grau de corrosão 1, tendo alcançado esse grau em cerca de 200 horas, atingindo o grau 3 depois de 750 horas de experimento e o grau 4, 200 horas depois. Esta amostra se mantém neste grau durante 1500 horas de análise, atingindo o grau máximo de corrosão, antes do término do experimento, em 1700 horas. A amostra indicada pela cor rosa, referente à concentração de 10g/L de tanino e 2 minutos de imersão em solução, permanece desde o início da análise no patamar de corrosão 3, terminando o experimento de 84 dias no grau de corrosão 4, este obtido depois de 1700 horas aproximadamente. Para a amostra indicada pela coloração marrom, referente a 10g/L e 10 minutos de imersão, em menos de 100 horas já avança para o grau 4 de corrosão, ficando menos de 48 horas no patamar referente ao grau 3. Permanece nesse grau até por volta de 1700 horas de análise onde alcança o grau 5 de corrosão generalizada.

De modo geral, nessa condição de tratamento, todas as amostras tiveram um desempenho superior à amostra Branco, tendo sempre um maior período de tempo em uma condição de oxidação inferior à da amostra sem tratamento, e atingindo a corrosão generalizada depois da amostra Branco.

Entretanto, confrontando com a amostra de cromatizado, essa tem um desempenho superior às tratadas nesta condição.

Esse resultado corrobora com o que foi encontrado nas outras análises já mostradas, de EIE e Polarização Potenciodinâmica, pois todas as amostras com o tratamento proposto tiveram um desempenho superior ao da amostra Branco, garantindo assim que o revestimento proposto define uma maior proteção para o aço galvanizado que não tem nenhuma proteção superficial.

Abaixo é apresentado o gráfico referente à corrosão branca dentro da faixa de pH 5,5, figura 60.

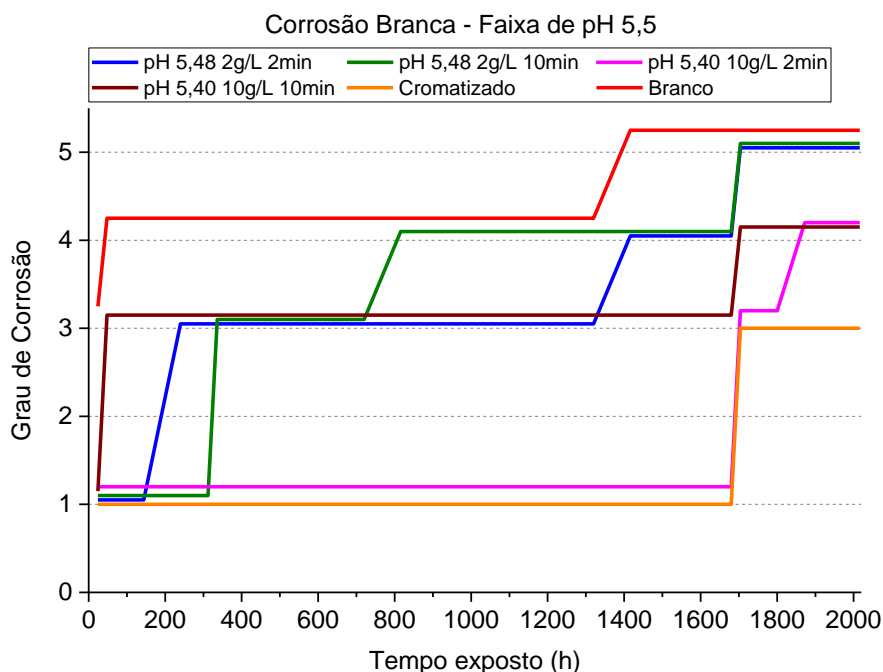


Figura 60 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em câmara úmida na faixa de pH 5,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10min de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.

Comparadas com as mesmas amostras Branco e Cromatizado, as amostras de aço galvanizado que foram tratadas a pH 5,5, cada amostra teve um comportamento único, mas que de certa forma respeitou o que já vinha sendo exposto em outras análises.

A amostra indicada pela cor azul, referente à concentração de 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão, se mantém por cerca de 100 horas no grau de corrosão 1, pulando para o grau 3 cerca de 100 horas depois. Após atingir esse grau, permanece nessa condição por até 1300 horas de análise, onde atinge o grau 4 em 1400 horas. No grau 4 permanece por mais 250 horas, quando alcança a corrosão generalizada.

Já a amostra indicada pela cor verde, referente à concentração de 2g/L de tanino e 10 minutos de imersão consegue se manter por aproximadamente 300 horas no grau de corrosão 1, avançando para o grau 3 e mantendo-se nessa condição por cerca de 400 horas. Depois de 700 horas de análise, avança para o grau 4 de corrosão, permanecendo assim até quase o fim da análise, quando em 1700 horas de exposição atinge a corrosão generalizada.

A amostra indicada pela cor rosa, referente à concentração de 10g/L de tanino e 2 minutos de imersão em solução permanece no patamar de corrosão 1 até

aproximadamente 1700 horas de análise, quando avança para o grau 3 e fica nesse patamar por cerca de 100 horas quando atinge o grau 4.

Para a amostra indicada pela coloração marrom, referente a 10g/L e 10 minutos de imersão, em menos de 100 horas já alcança o grau de corrosão 3, ficando neste nível de corrosão por 1700 horas aproximadamente. Depois desse tempo atinge o grau 4 mantendo-se assim até o fim do período de análise.

Nessas condições, para a faixa de pH 5,5, todas as amostras tiveram um desempenho superior à amostra Branco, pois apresentaram melhor desempenho no mesmo ambiente agressivo, tendo sempre um maior período de tempo em uma condição de oxidação inferior à da amostra em comparação sem tratamento, e atingindo a corrosão generalizada depois da amostra Branco, o mesmo ocorrido nas amostras com faixa de pH 4,5.

Novamente aqui a amostra de cromatizado exibiu uma performance superior às com o tratamento proposto.

Comparando-se o gráfico da figura 62 com o obtido para a faixa de pH 4,5, figura 61, conseguimos encontrar diferenças que indicam que as amostras da faixa de pH 5,5 possuem um desempenho melhor nesse tipo de ambiente. Nesta faixa encontramos perfis de comportamento com uma tendência maior de resistência no ambiente úmido, suportando por um período maior a condição corrosiva, pois todas as 4 amostras tratadas possuem grau de corrosão de no máximo 3 em 700 horas, tendo-se a amostra pH 5,40 10g/L 2min, um comportamento que por um longo período de análise se igualou à amostra cromatizada.

Esse resultado corrobora com o que foi encontrado nas outras análises já mostradas, de EIE e Polarização Potenciodinâmica, pois todas as amostras tiveram um desempenho superior ao da amostra Branco, garantindo assim que o revestimento proposto define uma maior proteção para o aço galvanizado que não tem nenhuma proteção superficial.

Abaixo é apresentado o gráfico referente à corrosão branca dentro da faixa de pH 6,5, figura 61:

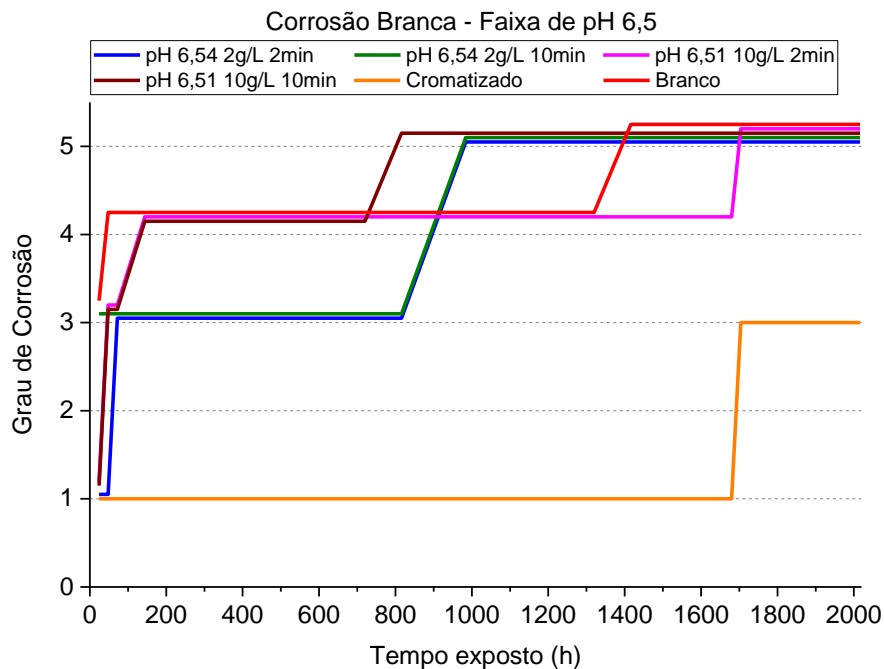


Figura 61 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em câmara úmida na faixa de pH 6,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.

As amostras de aço galvanizado que foram tratadas com pH 6,5 tiveram comportamentos diversos.

A amostra indicada pela cor azul, referente à concentração de 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão se mantém por menos de 100 horas no grau de corrosão 1, pulando para o grau 3 em 100 horas de experimento. Após atingir esse grau, permanece nessa condição por até 800 horas de análise, onde atinge o grau 4 depois de 1000 horas de análise. No grau 4, permanece até o fim da análise.

Já a amostra indicada pela cor verde, referente à concentração de 2g/L de tanino e 10 minutos de imersão consegue se manter por aproximadamente 800 horas no grau de corrosão 3, avançando para o grau de corrosão generalizada depois de 1000 horas de análise.

A amostra indicada pela cor rosa, referente à concentração de 10g/L de tanino e 2 minutos de imersão em solução, permanece no patamar de corrosão 1 durante menos de 50 horas, quando atinge o grau 3 de corrosão, novamente permanecendo por menos de 50 horas. Após esses avanços rápidos de corrosão a amostra atinge o grau 4 de corrosão em aproximadamente 200 horas de análise, permanecendo nesse patamar até cerca de 1700 horas de exposição. Após 1700 horas, esta atinge o grau 5.

Para a amostra indicada pela coloração marrom, referente a 10g/L de tanino e 10 minutos de imersão em solução, permanece no patamar de grau 1 de corrosão durante menos de 50 horas, quando atinge o grau 3 de corrosão, novamente permanecendo por menos de 50 horas. Após esses avanços consecutivos de corrosão a amostra atinge o grau 4 em aproximadamente 200 horas de análise, mantendo-se assim por até 700 horas onde avança para o grau 5, de corrosão generalizada.

A faixa de pH 6,5 foi a que demonstrou menos resistência contra a corrosão no ambiente úmido comparado às outras faixas de pH testadas. De modo geral todas as amostras não apresentaram uma resistência inicial à atmosfera, passando diretamente do estado de grau zero (inicial) ao estado de grau 3 (três) ou 4 (quatro) em um curto espaço de tempo. Esse desempenho permite afirmar que essa condição de pH produziu um revestimento menos protetor comparado com as outras faixas de pH analisadas. Diferente do mostrado anteriormente, aqui somente uma amostra alcançou o grau de corrosão máximo antes da amostra branco, mostrando que o revestimento com pH 6,5, independente dos parâmetros de concentração de tanino e tempo de imersão em solução, não foram suficientes para uma mudança considerável no desempenho frente a corrosão.

A amostra cromatizada foi a que mais bem comportou-se sob a condição do ambiente úmido como imaginado, mantendo-se durante um longo período com um grau de corrosão baixo, no valor de 1, estabelecido pelo LACOR.

Nenhuma amostra teve no período de 2016 horas o desgaste total da camada de zinco superficial que expusesse o aço, não tendo assim dados referentes a corrosão vermelha para câmara úmida em nenhuma das amostras.

5.2.4.2 Névoa Salina

Apesar de realizarmos todos os experimentos de corrosão acelerada em um período de 84 dias (2016 horas), neste primeiro item que aborda a corrosão branca dentro da câmara de névoa salina, foi reduzida a reta referente às horas (abcissa), de modo a facilitar o entendimento dos comportamentos de cada parâmetro utilizado, já que após 500 horas todas as amostras apresentaram grau máximo (5) para corrosão branca.

Abaixo é apresentado o gráfico referente à corrosão branca dentro da faixa de pH 4,5, figura 62, além do Branco e do Cromatizado.

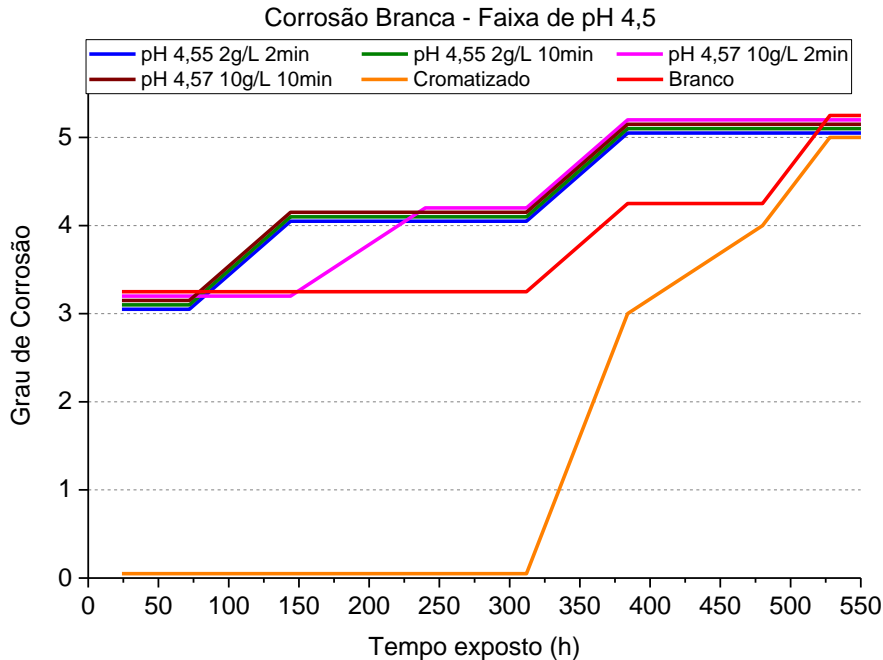


Figura 62 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 4,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.

Na figura 64 se observa em vermelho a amostra branco, que permanece durante aproximadamente 300 horas no patamar referido ao grau de corrosão 3. Após esse período a amostra avança para o grau 4 de corrosão, permanecendo nesse estágio até o tempo exposto de 475 horas, onde atinge a corrosão generalizada.

Já a amostra cromatizada se mantém no grau 0 de corrosão durante 300 horas aproximadamente. Após esse intervalo, há um avanço da oxidação na superfície, atingindo o grau 3 de corrosão em 375 horas, o grau 4 em 475 horas e o grau máximo em 550 horas. Já para as amostras de aço galvanizado que foram tratadas a pH 4,5, as amostras, de um modo geral, tiveram um comportamento que variou pouco.

A amostra indicada pela cor azul, referente à concentração de 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão, indicada pela cor verde, referente à concentração de 2g/L de tanino e 10 minutos de imersão, e a indicada pela coloração marrom, referente a 10g/L e 10 minutos de imersão, tiveram o mesmo comportamento. As três amostras iniciam seus comportamentos dentro da câmara úmida já no patamar de corrosão de nível 3, mantendo-se nesse estágio por aproximadamente 75 horas quando atingem o grau 4 de corrosão em 150 horas de exposição. Até aproximadamente

325 horas de análise estas permanecem nesse estágio quando a corrosão se intensifica e alcançam o grau 5, de corrosão generalizada, em 400 horas.

A amostra indicada pela cor rosa, referente à concentração de 10g/L de tanino e 2 minutos de imersão em solução apresenta uma pequena diferença em comparação às 3 amostras já citadas. Durante 150 horas mantém-se no grau de corrosão 3, alcançando o grau 4 de corrosão em 250 horas de análise. Este perfil de corrosão se conserva até aproximadamente 375 horas, onde avança para a corrosão generalizada, de grau 5.

Como já era esperado, a névoa salina, por ter íons cloreto (Cl^-), atuou de forma bem mais agressiva, tendo-se em todas as amostras um desempenho inferior ao de câmara úmida. Apesar disso, há de se destacar que a amostra Branco, depois da cromatizada, foi a que melhor se comportou nesse ambiente, demonstrando que tem melhor desempenho comparada com as amostras tratadas nesses parâmetros. A hipótese de um desempenho inferior do revestimento proposto em relação a amostra branco é de que os íons cloreto são muito mais agressivos ao silano e ao tanino do que o que é mostrado na câmara úmida, assim a camada de pátina natural do zinco apresenta uma maior resistência à corrosão nesse meio. Abaixo é apresentado o gráfico referente a corrosão branca dentro da faixa de pH 5,5, figura 63.

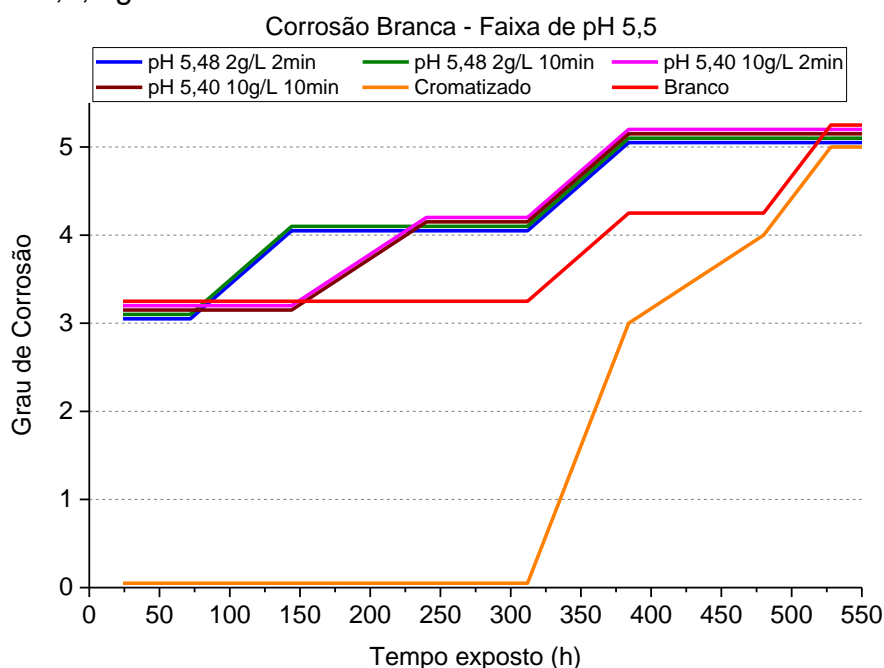


Figura 63 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 5,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.

As amostras de aço galvanizado que foram tratadas a pH 5,5, de um modo geral tiveram dois comportamentos distintos.

A amostra indicada pela cor azul, referente à concentração de 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão, e indicada pela cor verde, referente à concentração de 2g/L de tanino e 10 minutos de imersão, tiveram o mesmo comportamento. As duas amostras iniciam já no patamar de corrosão de nível 3, mantendo-se nesse estágio por aproximadamente 75 horas, quando atingem o grau 4 de corrosão em 150 horas de exposição. Até aproximadamente 325 horas de análise, estas permanecem nesse estágio, quando a corrosão se intensifica e alcançam o grau 5, de corrosão generalizada, em 400 horas.

Já as amostras indicadas pela cor marrom, referente a 10g/L e 10 minutos de imersão e a de cor rosa, referente à concentração de 10g/L de tanino e 2 minutos de imersão em solução permanecem durante 150 horas no grau de corrosão 3, alcançando o grau de corrosão 4 em 250 horas de análise. Este perfil de corrosão se conserva até aproximadamente 300 horas, onde as duas amostras avançam para a corrosão generalizada, de grau 5, por volta de 375 horas.

Nesta faixa de pH 5,5 as amostras que tiveram uma quantidade maior de tanino (10g/L) foram as que demonstraram uma maior resistência no ambiente corrosivo de névoa salina, permanecendo por mais tempo no grau de corrosão 3. Apesar disso, todos os diferentes parâmetros foram inferiores à amostra Branco, indicando que o aço galvanizado sem tratamento tem uma maior resistência no meio salino do que as amostras que sofreram esse tipo de tratamento, criando a hipótese de que os íons cloreto são mais agressivos ao revestimento proposto, não conseguindo desempenhar um comportamento satisfatório como o apresentado em câmara úmida. Já a amostra cromatizada apresentou a maior resistência contra a corrosão nessa atmosfera.

Abaixo é apresentado o gráfico de corrosão branca dentro da faixa de pH 6,5, figura 64:

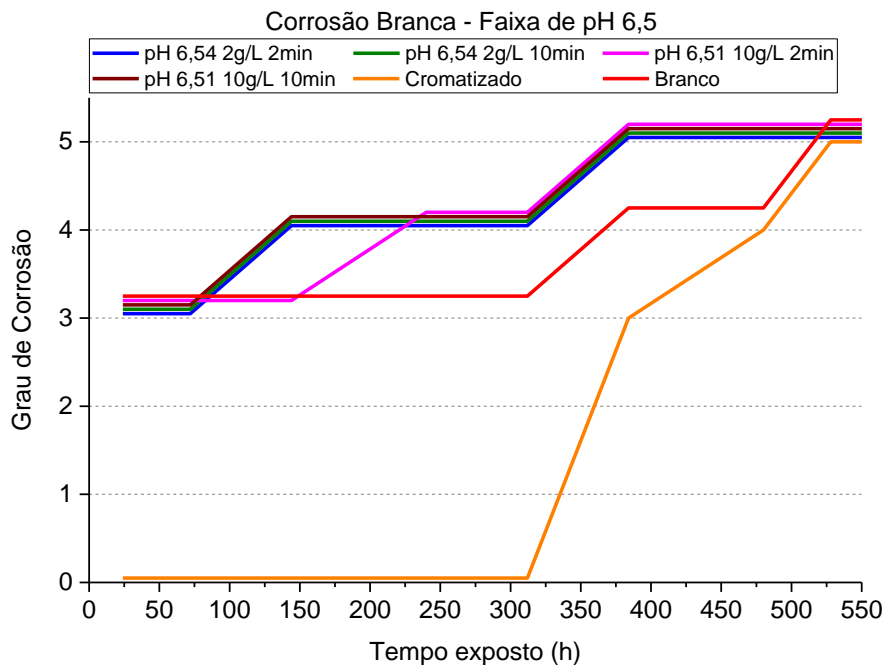


Figura 64 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 6,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.

Para as amostras de aço galvanizado que foram tratadas a pH 6,5, de um modo geral tiveram um comportamento que variou pouco, se assemelhando ao encontrado na faixa de pH 4,5.

A amostra indicada pela cor azul, referente à concentração de 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão, indicada pela cor verde, referente à concentração de 2g/L de tanino e 10 minutos de imersão, e a indicada pela coloração marrom, referente a 10g/L e 10 minutos de imersão, tiveram o mesmo comportamento que segue. As três amostras iniciam seus comportamentos já no patamar de corrosão de nível 3, mantendo-se nesse estágio por aproximadamente 75 horas, quando atingem o grau 4 de corrosão em 150 horas de exposição. Até aproximadamente 325 horas de análise estas permanecem nesse estágio quando a corrosão se intensifica e alcançam o grau 5, de corrosão generalizada, em 400 horas.

A amostra indicada pela cor rosa, referente à concentração de 10g/L de tanino e 2 minutos de imersão em solução apresenta uma pequena diferença em comparação às 3 amostras já citadas. Durante 150 horas mantém-se no grau de corrosão 3, alcançando o grau 4 de corrosão em 250 horas de análise. Este perfil de corrosão se conserva até aproximadamente 300 horas, onde avança para a corrosão generalizada, de grau 5.

A mesma hipótese para um comportamento inferior ao mostrado na câmara úmida aparece aqui, fundamentada na identificação dos íons cloreto como muito agressivos ao revestimento proposto. Assim este, não consegue se proteger de forma eficaz comparado a amostra branco no mesmo meio.

Abaixo é apresentado o gráfico referente a corrosão vermelha dentro da faixa de pH 4,5, figura 65.

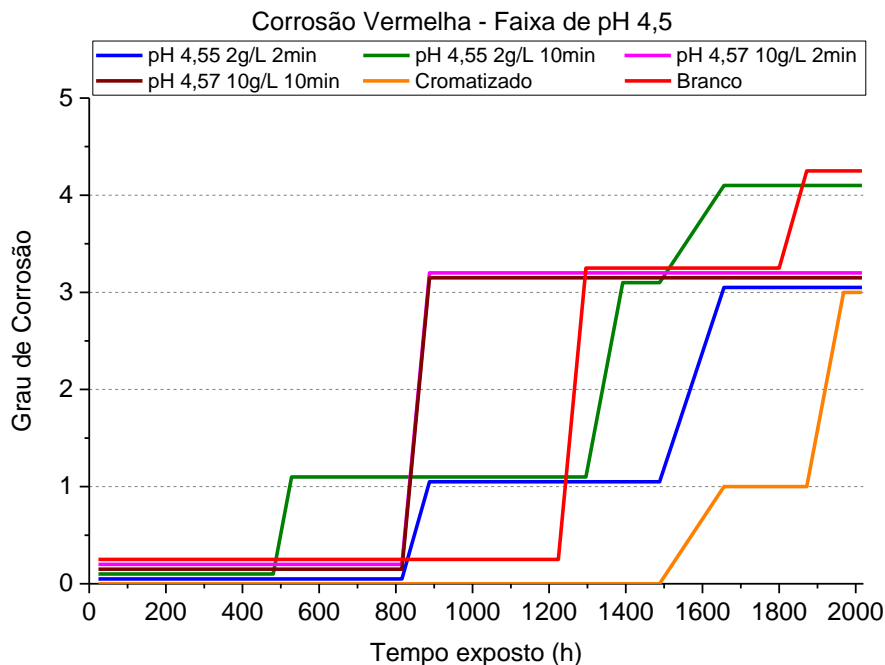


Figura 65 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 4,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.

Seguindo com as análises referentes à exposição de amostras em câmara salina, agora avaliamos os perfis de corrosão vermelha do aço galvanizado.

A amostra Branco permanece durante 1200 horas no patamar de corrosão zero, ou seja, não tendo nenhuma falha superficial que expusesse o aço. Depois de 1200 horas de exposição, a corrosão vermelha se inicia, alcançando o grau 3 em aproximadamente 1300 horas de exposição nessa atmosfera e permanecendo nesse patamar até um período equivalente a 1800 horas, onde a oxidação se generaliza e atinge o grau 5 de corrosão em 1900 horas de análise.

A amostra cromatizada exibe o melhor comportamento, resistindo durante 1500 horas sem nenhuma corrosão vermelha e se mantendo no grau zero. Após esse período a oxidação se dá início, e em 1700 horas alcança o grau 1 de corrosão, permanecendo nesse patamar durante 100 horas. Em 1900 horas

decorridas do início da análise, a corrosão vermelha avança para o grau 3 de oxidação permanecendo nesse patamar até o fim do experimento.

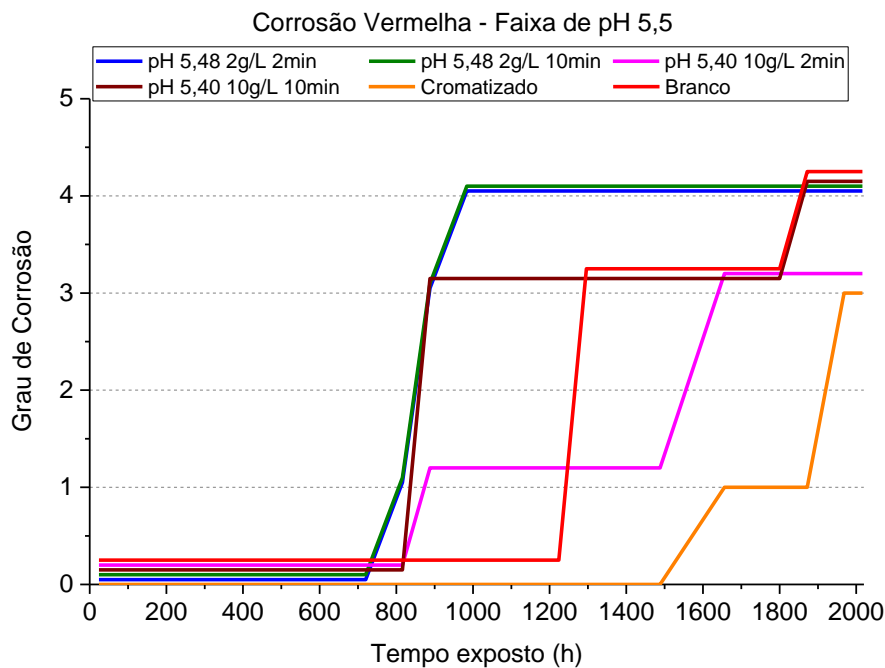
Indicada pela cor azul, a amostra de concentração de 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão resiste no estágio de grau zero até 800 horas de exposição, quando a oxidação se inicia alcançando o grau 1 em 900 horas. Mantém-se nesse estágio de oxidação até 1500 horas de exposição, quando a corrosão avança para o grau 3 depois de 1700 horas, conservando esse perfil até o final do experimento.

A amostra indicada pela cor verde, de concentração de 2g/L de tanino e 10 minutos de imersão, tem o seu grau de corrosão zero por menos tempos que as outras amostras, ficando nesse grau durante aproximadamente 500 horas e alcançando o grau 1 de corrosão vermelha após 600 horas de exposição em névoa salina. Neste grau se mantém por 1300 horas, quando a oxidação avança para o grau 3. Neste patamar fica por pouco tempo, cerca de 50 horas, atingindo o grau 4 de corrosão após 1400 horas de análise e ficando nesse nível até o término do experimento.

Duas amostras, as indicadas pelas cores rosa e marrom, concentração de 10g/L de tanino e 2 minutos de imersão e 10g/L de tanino e 10 minutos de imersão respectivamente, possuem o mesmo perfil nessa atmosfera quando se analisa a corrosão vermelha. As duas condições permanecem no nível zero de oxidação até o período de 800 horas de análise, quando a corrosão se inicia, alcançando o nível 3 de oxidação em 900 horas. Neste grau se mantem até o final da exposição nessa condição salina.

Avaliando-se os perfis de corrosão vermelha das amostras tratadas junto com as amostras Branco e Cromatizada, encontramos na amostra de pH 4,55 2g/L 2min o melhor desempenho depois da amostra cromatizada. Isso garante um comportamento mesmo em névoa salina superior à amostra Branco, diferente do encontrado quando se avaliou a corrosão branca na mesma atmosfera. Além disso, 3 das 4 amostras tiveram no mesmo período de análise uma corrosão de nível inferior à Branco, indicando um desempenho superior das amostras tratadas com esses parâmetros. Isso pode ter ocorrido pois o tanino, sendo inibidor e ainda presente na superfície do aço, garantiu que a superfície suportasse mais a agressividade do meio, aumentando assim a capacidade anticorrosiva da superfície do aço. A amostra cromatizada continuou como sendo a melhor resistência para o aço galvanizado comparado com as amostras tratadas.

Abaixo é apresentado o gráfico referente à corrosão vermelha dentro da faixa



de pH 5,5, figura 66.

Figura 66 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 5,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.

A amostra indicada pela cor azul, de concentração de 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão e a amostra indicada pela cor verde, de concentração de 2g/L de tanino e 10 minutos de imersão conservam-se no estágio de grau zero até 700 horas de exposição, quando a oxidação se inicia alcançando rapidamente o nível 4 de oxidação em 1000 horas. Neste patamar continuam até o fim do experimento.

A amostra indicada pela cor rosa, referente à concentração de 10g/L de tanino e 2 minutos de imersão e 10g/L de tanino se conserva durante aproximadamente 800 horas no grau zero de oxidação. Após esse período, a corrosão começa a aparecer, atingindo em 900 horas o grau 1 de corrosão. Nesse nível se prolonga até 1500 horas, quando a corrosão começa a se tornar mais efetiva, atingindo o nível 3 de oxidação vermelha em 1700 horas. A amostra suporta esse nível de oxidação até a conclusão do experimento.

Já a amostra indicada pela cor marrom, de concentração 10g/L e 10 minutos de imersão em solução apresenta o grau zero de oxidação até aproximadamente

800 horas, onde rapidamente avança para o grau 3 de corrosão em 900 horas, continuando nesse patamar por 900 horas. Passadas 1900 horas de exposição na névoa salina, a amostra atinge o nível 4 de oxidação, concluindo nesse nível o experimento.

Analisando os perfis de corrosão vermelha das amostras tratadas junto com as amostras Branco e Cromatizada, encontramos na amostra de pH 5,40 10g/L 2min, a única das com o tratamento proposto que apresenta desempenho superior, depois da amostra cromatizada. Isso pode ter ocorrido pois o tanino, sendo inibidor e ainda presente na superfície do aço, garantiu que a sua ação fosse postergada, aumentando assim a capacidade anticorrosiva da superfície do aço. A amostra de cromatizado continuou como sendo a melhor resistência para o aço galvanizado comparado com as amostras tratadas.

Abaixo é apresentado o gráfico referente a corrosão vermelha dentro da faixa de pH 6,5, figura 67.

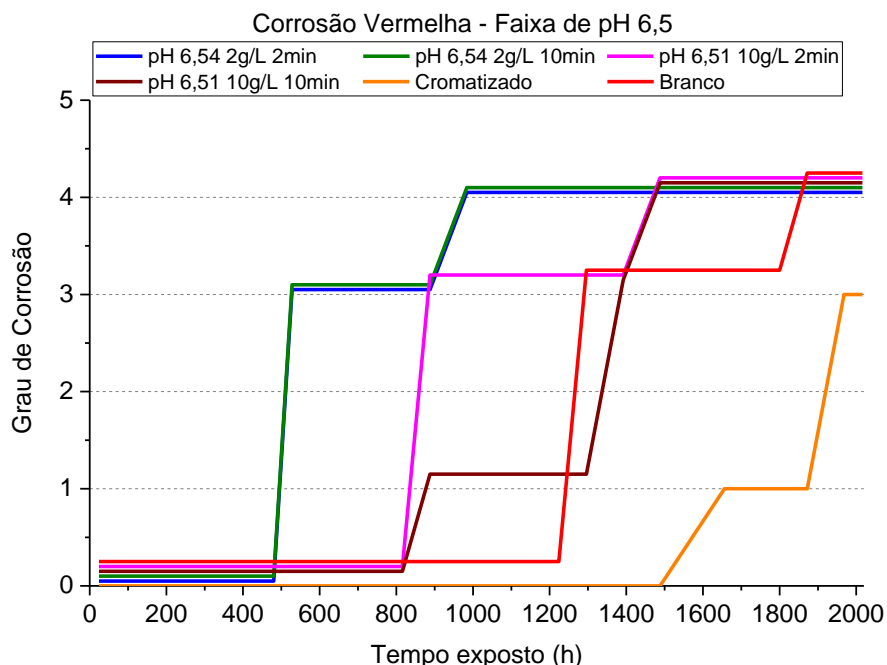


Figura 67 Perfis de corrosão branca de chapas de aço galvanizado a fogo tratadas com TEOS e tanino, em névoa salina na faixa de pH 6,5 para 2 e 20g/L de tanino e 2 e 10 minutos de imersão em solução, comparadas com amostras Branco e Cromatizada.

A amostra indicada pela cor azul, de concentração de 2g/L de tanino e 2 minutos de imersão e a amostra indicada pela cor verde, de concentração de 2g/L de tanino e 10 minutos de imersão demonstram comportamento igual durante todo o ensaio, conservando-se no estágio de grau zero até 500 horas de exposição, onde a

oxidação ocorre, alcançando rapidamente o nível 3 de oxidação e permanecendo nesse patamar durante aproximadamente 300 horas. Após 900 horas de ensaio as duas amostras avançam para o nível 4 de corrosão mantendo-se assim até o fim do experimento.

A amostra indicada pela cor rosa, referente à concentração de 10g/L de tanino e 2 minutos de imersão, se conserva durante aproximadamente 800 horas no grau zero de oxidação. Após esse período a corrosão começa a aparecer, atingindo em 900 horas o grau 3. Nesse nível se prolonga até 1400 horas, atingindo o nível 4 de oxidação vermelha em 1500 horas, suportando esse nível de oxidação até a conclusão do experimento.

Já a amostra indicada pela cor marrom, de concentração 10g/L e 10 minutos de imersão em solução apresenta o grau zero de oxidação até aproximadamente 800 horas, onde avança para o grau 1 de corrosão, continuando nesse patamar até 1300 horas de exposição. Passadas essas 1300 horas de exposição na névoa salina, a amostra salta para o nível 4 de oxidação, mantendo-se assim até o fim da análise.

Considerando todos os comportamentos assumidos nessa câmara de névoa salina, em que se avalia a corrosão vermelha, as amostras tratadas nessa faixa de pH demonstraram comportamento inferior à amostra Branco, apresentando corrosão vermelha em menor tempo de exposição. Além disso, essa condição de pH foi a que teve resultado inferior às demais, tendo como as amostras de pH na faixa de 5,5 a melhor performance frente a essa atmosfera. Conforme foi encontrado nas outras análises, a amostra de Cromatizado confirma seu melhor desempenho contra a corrosão, tendo mais uma vez a melhor resistência anticorrosiva.

6 CONCLUSÃO

As diferentes concentrações de tanino (2g/L e 10g/L) não resultaram em uma mudança significativa na proteção final do substrato, visto os resultados obtidos pelas técnicas escolhidas, indicando que a concentração de 2g/L deve ser a escolhida, por gerar menos efluentes e economizar reativos.

O tempo de imersão, do mesmo modo como as concentrações de tanino na solução, não apresentaram de forma consistente diferenças no resultado anticorrosivo do aço galvanizado. Mudanças em alguns casos são visíveis nos gráficos obtidos pelas técnicas utilizadas, mas não de maneira uniforme, não garantindo uma certeza quando avalia-se esse quesito. Aqui também se acredita na hipótese de se trabalhar com o menor tempo de imersão.

Comparando todas as faixas de pH que foram utilizadas e analisando todos os resultados, conclui-se que a condição de pH 5,5 foi a que gerou os melhores desempenhos, oferecendo ao substrato características muito mais resistentes comparadas as faixas de pH 4,5 e 6,5. Além disso, é animador enfatizar que esta é a condição onde há menor incorporação de substâncias.

Analisando os resultados obtidos tanto em câmara úmida quanto em câmara salina para substratos que não tiveram tempo de envelhecimento, observa-se que o revestimento de TEOS e tanino apresenta desempenho superior a amostra branco em câmara úmida, mas quando as condições se tornam mais agressivas, em um meio salino, o mesmo não ocorre.

O tratamento com tanino e TEOS resultou em uma proteção contra a corrosão superior ao aço não tratado na maioria dos casos, tendo um desempenho muito superior ao esperado, tendo potencial de no futuro tornar-se uma alternativa para o aço galvanizado em algumas aplicações.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando todos os resultados obtidos com a variação dos parâmetros propostos, apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o comportamento das amostras tratadas com TEOS e tanino após variados tempos de envelhecimento em câmara úmida e névoa salina, comparando os resultados obtidos com amostras também envelhecidas de amostras sem nenhum revestimento (branco) e cromatizadas;
- Incorporar à solução de tanino outros tipos de silano e vice-versa, analisando diferenças que podem ocorrer na mudança de algum dos componentes formadores da solução de revestimento;
- Estudar a possibilidade de interação entre dois tipos de tanino, hidrolisável e condensado, na formação de um revestimento protetor, com ou sem silano.
- Investigar qual o comportamento de amostras de aço galvanizado tem quando imersas durante um longo período em soluções saturadas de tanino.

8 BIBLIOGRAFIA

1. J. FERREIRA, R. S. T. **Revestimento a base tanino para substituição de cromatização em aço galvanizado**. In: 4º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE. Bento Gonçalves – RS, Brasil: **2014**
2. BASTOS, L. L. **Revestimento de silano com inibidor a base de tanino para o aço galvanizado**. Dissertação [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2013**.
3. ALMEIDA, M. E. . **Guia sobre proteção anticorrosiva na indústria automobilística**. Protap, , **2000**.
4. ZHANG, X. G. **Corrosion and Electrochemistry of Zinc**. Boston, MA: Springer US, 1996.
5. A.R. MARDER. The metallurgy of zinc-coated steel. **The metallurgy of zinc-coated steel, p. 191–271, 2000**.
6. VICENTE GENTIL. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
7. F.M. QUEIROZ, I. C. Electrochemical, chemical and morphological characterization of galvanized steel coating. **p. 7024–7035, 2007**.
8. CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007.
9. BASTOS, L. L. Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado. **2016**.
10. H. KAESCHE. THE PASSIVITY OF ZINC IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM CARBONATE AND SODIUM BICARBONATE. **p. 383–394, 1964**.
11. ABDELHAFID ABIBSI. **Electrodeposition of corrosion resistant zinc alloy coatings**. Inglaterra: Universidade de Aston em Birmingham, **1988**.
12. W. PMISCH, W. K. TRANSITION METAL EFFECTS IN THE CORROSION PROTECTION OF ELECTROPLATED ZINC ALLOY COATINGS. **TRANSITION METAL EFFECTS IN THE CORROSION PROTECTION OF ELECTROPLATED ZINC ALLOY COATINGS, p. 1151–1157, 1993**.
13. MAJID R. KALANTARY. Zinc Alloy Electrodeposition for Corrosion Protection. **Zinc Alloy Electrodeposition for Corrosion Protection, p. 80–88, 1994**.
14. KENIA BARROS BATISTA. **CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE AÇOS GALVANIZADOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**. Acadêmico [s.l.] Belo Horizonte, Brasil: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, **2013**.
15. SHEILA NATALIA LUMPP. **Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas**. Campinas, São Paulo: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, **2005**.
16. GANDHI, J. S. **Electrodeposition of Organofunctional Silanes for Improved Corrosion Protection of Metals**. [s.l.] University of Cincinnati, **2004**.

17. SCHWEITZER, P. A.; OTHERS. **Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring**. [s.l.] CRC press, 2006.
18. TWITE, R. L.; BIERWAGEN, G. P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. **Progress in organic coatings**, v. 33, n. 2, p. 91–100, 1998.
19. K.B. TATOR. **Conversion Coatings** ASM Handbooks, , 2015. Disponível em: <http://products.asminternational.org/hbk/do/section/content/V05B/D05/A06/s0602701.htm?anchor=_top&highlight=true&start=0>. Acesso em: 11 out. 2016
20. TENCER, M. Electrical conductivity of chromate conversion coating on electrodeposited zinc. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 23, p. 8229–8234, 2006.
21. TOWNSEND, H. E. Composition of Chromate Passivation Films on Aluminum-Zinc Alloy-Coated Sheet Steel. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 131, n. 6, p. 1345, 1984.
22. WHO | Water. Mundial Organizacional. Disponível em: <<http://www.who.int/topics/water/en/>>. Acesso em: 11 nov. 2016.
23. KIMBROUGH, D. E.; COHEN, Y.; WINER, A. M.; CREELMAN, L.; MABUNI, C. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 1–46, 1999.
24. FREITAS, T. C. M. DE; MELNIKOV, P. Usage and recycling of chromium at tanneries in Mato Grosso do Sul, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 305–310, 2006.
25. NICKENS, K. P.; PATIERNO, S. R.; CERYAK, S. Chromium genotoxicity: A double-edged sword. **Chemico-Biological Interactions**, v. 188, n. 2, p. 276–288, 2010.
26. LEONARD, A.; LAUWERYS, R. R. Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, v. 76, n. 3, p. 227–239, 1980.
27. STERN, A. H. A quantitative assessment of the carcinogenicity of hexavalent chromium by the oral route and its relevance to human exposure. **Environmental Research**, v. 110, n. 8, p. 798–807, 2010.
28. FO, T. L. P. O. F.; MONOXIDE, R. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2012.
29. LIU, C.; FIOL, N.; POCH, J.; VILLAESCUSA, I. A new technology for the treatment of chromium electroplating wastewater based on biosorption. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 143–151, 2016.
30. NOUVELLON, C.; BELCHI, R.; LIBRALESSO, L.; DOUHÉRET, O.; LAZZARONI, R.; SNYDERS, R.; THIRY, D. WC/C:H films synthesized by an hybrid reactive magnetron sputtering/Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition process: An alternative to Cr (VI) based hard chromium plating. **Thin Solid Films**, 2016.
31. ABDI, S.; LEBAILI, S. Alternative to chromium, a hard alloy powder NiCrBCSi (Fe) coatings thermally sprayed on 60CrMn4 steel. Phase and comportements. **Physica Procedia**, v. 2, n. 3, p. 1005–1014, 2009.

32. GUAN, X.; WANG, Y.; ZHANG, G.; JIANG, X.; WANG, L.; XUE, Q. Microstructures and properties of Zr/CrN multilayer coatings fabricated by multi-arc ion plating. ***Tribology International***, 2016.
33. KRUPA, A. N. D.; VIMALA, R. Evaluation of tetraethoxysilane (TEOS) sol-gel coatings, modified with green synthesized zinc oxide nanoparticles for combating microfouling. ***Materials Science and Engineering: C***, v. 61, p. 728–735, 2016.
34. KOUISNI, L.; AZZI, M.; ZERTOUBI, M.; DALARD, F.; MAXIMOVITCH, S. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate films. ***Surface and Coatings Technology***, v. 185, n. 1, p. 58–67, 2004.
35. TAKENAKA, T.; ONO, T.; NARAZAKI, Y.; NAKA, Y.; KAWAKAMI, M. Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements. ***Electrochimica Acta***, v. 53, n. 1, p. 117–121, 2007.
36. PARK, J. H.; KIM, J. S.; PARK, J. M. Electrophoretic deposition of nano-ceramics for the photo-generated cathodic corrosion protection of steel substrates. ***Surface and Coatings Technology***, v. 236, p. 172–181, 2013.
37. PALANIVEL, V.; ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. ***Progress in Organic Coatings***, v. 47, n. 3–4, p. 384–392, 2003.
38. SANG, J.; AISAWA, S.; MIURA, K.; HIRAHARA, H.; JAN, O.; JOZEF, P.; PAVOL, M. Adhesion of carbon steel and natural rubber by functionalized silane coupling agents. ***International Journal of Adhesion and Adhesives***, v. 72, p. 70–74, 2017.
39. YAN, H.; YUANHAO, W.; HONGXING, Y. TEOS/Silane-Coupling Agent Composed Double Layers Structure: A Novel Super-hydrophilic Surface. ***Energy Procedia***, v. 75, p. 349–354, 2015.
40. XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. ***Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***, v. 41, n. 7, p. 806–819, 2010.
41. BERA, S.; ROUT, T. K.; UDAYABHANU, G.; NARAYAN, R. Water-based & eco-friendly epoxy-silane hybrid coating for enhanced corrosion protection & adhesion on galvanized steel. ***Progress in Organic Coatings***, v. 101, p. 24–44, 2016.
42. WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. ***Progress in Organic Coatings***, v. 64, n. 4, p. 327–338, 2009.
43. ALINE D´AVILA GABBARDO. ***Revestimento Silano BTSE com adição de Inibidores (Ce e La) para substituição da Cromatização em Aço Galvanizado***. Trabalho de diplomação♦Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
44. TIAGO LEMOS MENEZES. ***Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão em aço galvanizado***. Porto Alegre: UFRGS, 2015.
45. AQUINO, I. P. ***Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas***. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.

46. DAIANA GUERRA SACILOTTO. **Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltrióxido de silano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2015**.
47. YUAN, W.; VAN OOIJ, W. J. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. **Journal of colloid and interface science**, v. **185**, n. **1**, p. **197–209**, **1997**.
48. BEXELL, U. **Surface characterisation using ToF-SIMS, AES and XPS of silane films and organic coatings deposited on metal substrates.** Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis : Univ.-bibl. [distributr], **2003**.
49. FRANÇOIS DE BUYL, T. M. **Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives** Dow Corning, , [s.d.]. Disponível em: <www.dowcorning.com/content/publishedlit/26-1402-01.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2016
50. KUNST, S. R. **Obtenção e caracterização de revestimentos híbridos à base de precursores alcoóxidos sobre o aço galvanizado.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, **2011**.
51. SCHMIDT, D. M. Obtenção e avaliação de revestimentos de silano e tanino para a substituição da cromatização em aços galvanizados. **2016**.
52. LONGHI, M.; KUNSTA, S. R.; BELTRAMI, L. V. R.; KERSTNER, E. K.; SILVA FILHO, C. I.; SARMENTO, V. H. V.; MALFATTI, C. Effect of Tetraethoxy-silane (TEOS) Amounts on the Corrosion Prevention Properties of Siloxane-PMMA Hybrid Coatings on Galvanized Steel Substrates. **Materials Research**, v. **18**, n. **6**, p. **1140–1155**, **2015**.
53. KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C. T.; SANTANA, J. A.; SARMENTO, V. H. V.; MULLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition. **Applied Surface Science**, v. **298**, p. **1–11**, **2014**.
54. SAKAI, R. T.; DA CRUZ, F. M. D. L.; DE MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V.; SANTILLI, C. V.; SUEGAMA, P. H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. **74**, n. **2**, p. **288–301**, **2012**.
55. KUNST, S. R.; DOS SANTOS, R. F.; VIEIRA, D.; TRINDADE OLIVEIRA, C.; HUGO VITORINO SARMENTO, V.; DE FRAGA MALFATTI, C. Elaboration and characterization of siloxane–PMMA hybrid films on tinplate substrates. p. **1610–1615**, **2012**.
56. YU, M.; LIANG, M.; LIU, J.; LI, S.; XUE, B.; ZHAO, H. Effect of chelating agent acetylacetone on corrosion protection properties of silane-zirconium sol–gel coatings. **Applied Surface Science**, v. **363**, p. **229–239**, **2016**.
57. SANTANA, I.; PEPE, A.; JIMENEZ-PIQUE, E.; PELLICE, S.; MILOŠEV, I.; CERÉ, S. Corrosion protection of carbon steel by silica-based hybrid coatings containing cerium salts: Effect of silica nanoparticle content. **Surface and Coatings Technology**, v. **265**, p. **106–116**, **2015**.
58. PENG, S.; ZHAO, W.; LI, H.; ZENG, Z.; XUE, Q.; WU, X. The enhancement of benzotriazole on epoxy functionalized silica sol–gel coating for copper protection. **Applied Surface Science**, v. **276**, p. **284–290**, **2013**.

59. ZHENG, S.; LI, J. Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 54, n. 2, p. 174–187, 2010.
60. G.S. FRAENKEL. The raison d'être of secondary plant substances. p. 1466–1470, 1959.
61. BACELO, H. A. M.; SANTOS, S. C. R.; BOTELHO, C. M. S. Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 303, p. 575–587, 2016.
62. ARBENZ, A.; AVÉROUS, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. *Green Chem.*, v. 17, n. 5, p. 2626–2646, 2015.
63. MARTINEZ, F. L. Taninos Vegetais e suas aplicações. 1996.
64. GURUNG, M.; ADHIKARI, B. B.; MORISADA, S.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; INOUE, K.; ALAM, S. N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution. *Bioresource Technology*, v. 129, p. 108–117, 2013.
65. E. SIENIAWSKA, T. B. *Pharmacognosy, Fundamentals, Applications and Strategies*. 2017. ed. Medical University of Lublin - Lublin, Polônia: [s.n.].
66. GURUNG, M.; ADHIKARI, B. B.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; INOUE, K.; ALAM, S. Recovery of Au(III) by using low cost adsorbent prepared from persimmon tannin extract. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, n. 2–3, p. 556–563, 2011.
67. NAKANO, Y.; TAKESHITA, K.; TSUTSUMI, T. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research*, v. 35, n. 2, p. 496–500, 2001.
68. TONDI, G.; ZHAO, W.; PIZZI, A.; DU, G.; FIERRO, V.; CELZARD, A. Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 21, p. 5162–5169, 2009.
69. TELMA SALES SANTANA DA SILVA. *Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto*. [s.l.] Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, 1999.
70. J. SÁNCHEZ-MARTÍN; J. BELTRÁN-HEREDIA; P. GIBELLO-PÉREZ. Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. p. 1241–1247, 2011.
71. G. MATAMALAA,; W. SMELTZER; G. DROGUETT. Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark. p. 1351–1362, 2000.
72. C. DELGADO-SÁNCHEZ; M. LETELLIER; V. FIERRO; H. CHAPUIS; C. GÉRARDIN; A. PIZZI. Hydrophobisation of tannin-based foams by covalent grafting of silanes. p. 116–126, 2016.
73. HUANG, X.; LI, L.; LIAO, X.; SHI, B. Preparation of platinum nanoparticles supported on bayberry tannin grafted silica bead and its catalytic properties in hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 320, n. 1–2, p. 40–46, 2010.

74. BINAELIAN, E.; TAYEBI, H.-A.; RAD, A. S.; PAYAB, M. Surface modification of mesoporous silicate by tannin for immobilization of TiO₂ nanoparticles: Study of photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics*, v. 185, p. 14–23, 2017.
75. MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P. DE A.; ARAÚJO, E. DE L. A.; AMORIM, E. L. C. DE. **Taninos: uma abordagem da química à ecologia** Química Nova, , 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000500029>. Acesso em: 12 jun. 2016
76. KÜES, U. (ED.). *Wood production, wood technology, and biotechnological impacts*. Göttingen: Univ.-Verl. Göttingen, 2007.
77. KHANBABAEE, K.; VAN REE, T. Tannins: classification and definition. *Natural product reports*, v. 18, n. 6, p. 641–649, 2001.
78. SILVA, T. S. S. DA. Estudo de trailidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto. 1999.
79. RAFAEL PERES. *Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020*. Dissertação de Mestrado♦Porto Alegre: [s.n.].
80. QUEIROZ, C. R. A. DOS A.; MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO. Characterization of aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*) wood tannins. *Revista Árvore*, v. 26, n. 4, p. 493–497, 2002.
81. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. p. 829–846, 2012.
82. ALINEJAD, S.; NADERI, R.; MAHDAVIAN, M. The effect of zinc cation on the anticorrosion behavior of an eco-friendly silane sol–gel coating applied on mild steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 101, p. 142–148, 2016.
83. MOREIRA, V. B. Deposição eletroassistida de organossilanos como pré-tratamento para a pintura de substratos metálicos. 2016.
84. FERON, G. L. Estudo do efluente de cozimento de Pinus visando o reaproveitamento de subprodutos. 2016.