

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais

PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE CAMADAS DE
CONVERSÃO À BASE DE TANINOS COMO PRÉ-TRATAMENTO
PARA O AÇO CARBONO 1020

Rafael Silveira Peres

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Abril de 2010

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais

PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE CAMADAS DE
CONVERSÃO À BASE DE TANINOS COMO PRÉ-TRATAMENTO
PARA O AÇO CARBONO 1020

Rafael Silveira Peres

Dissertação realizada sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Denise Schermann Azambuja apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2010

“Feliz o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento. Porque melhor é a sua mercadoria do que a mercadoria da prata, e a sua renda do que o ouro mais fino. Mais preciosa é do que os rubis; e tudo o que podes desejar não se pode comparar a ela.”

Provérbios 3:13

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todo zelo, força e amor incondicional.

A meus pais Décio de Oliveira Peres e Marilene Silveira Peres pelo carinho, amor e todas as palavras de ensinamento e incentivo.

Aos meus irmãos Débora Silveira Peres, Lucas Silveira Peres e Tiago Silveira Peres pelo companheirismo e amizade.

Ao meu amor Ariane Vanessa Zmozinski, pela dedicação, incentivo, amor, amizade e pelo novo rumo que deu na minha vida.

À prof^a Dr^a Denise Schermann Azambuja pela orientação, amizade e confiança neste desafio.

Aos Professores Eduardo Cassel e Marcus Seferim pelos ensinamentos e fornecimento das amostras de taninos.

Ao Centro de Microscopia da PUC-RS e seus técnicos pelas importantes análises de microscopia.

Ao Laboratório de Polímeros da Escola de Engenharia da UFRGS pelas valiosas análises de infravermelho.

Aos meus amigos, colegas de engenharia e todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores do PGCIMAT, PPGEM e PPGQ.

A CNPq pela bolsa de mestrado.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA COM ESTE TRABALHO

Capítulo de livro publicado

Livro: Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales: Nuevas Fuentes, Tecnología y Control de Calidad. 1ª Edição

Título do capítulo: Estudo do tanino de acácia como inibidor de corrosão de aço carbono.

Autoria: Rafael Silveira Peres, Eduardo Cassel, Denise Schermann Azambuja, Marcus Seferin.

Editora: EDIPUCRS, 2009

Páginas: 61-70

ISBN: 9788574308913

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XII
ABREVIATURAS.....	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 TANINOS	3
2.2.1 <i>Taninos Condensados</i>	4
2.2.2 <i>Taninos hidrolisáveis</i>	8
2.2 APLICAÇÕES DOS TANINOS	9
2.3 INIBIDORES DE CORROSÃO E FOSFATIZAÇÃO.....	11
2.3.1 <i>Inibidores de corrosão</i>	11
2.3.1.1 <i>Inibidores Anódicos</i>	11
2.3.1.2 <i>Inibidores Catódicos</i>	12
2.3.1.3 <i>Inibidores de adsorção</i>	13
2.3.2 <i>Cálculo da eficiência de inibição, parâmetros eletroquímicos e circuitos equivalentes</i>	14
2.3.2.1 <i>Cálculo das eficiências de inibição e dos parâmetros eletroquímicos</i>	14
2.3.2.2 <i>Circuitos equivalentes da espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	17
2.3.3 <i>Fosfatização</i>	20
2.3.3.1 <i>Camadas de fosfato de ferro II</i>	21
2.3.3.2 <i>Camadas de fosfato de zinco</i>	22
2.3.3.3 <i>Camadas de fosfato de Manganês</i>	23
2.4 APLICAÇÃO DO TANINOS NO ESTUDO DA CORROSÃO.....	23
2.4.1 <i>Aplicação dos Taninos como inibidores de corrosão</i>	25
2.4.2 <i>Aplicação dos taninos na fosfatização</i>	27
2.4.3 <i>Aplicação dos taninos na formulação de primers</i>	28
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	29
3.2 INSTRUMENTAÇÃO.....	29
3.2.1 <i>Medidas Eletroquímicas</i>	29
3.2.2 <i>Ajustes de pH</i>	30
3.2.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	31
3.2.4 <i>Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier</i>	31
3.3 PREPARAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	31
3.3.1 <i>Taninos como inibidores</i>	31
3.3.2 <i>Incorporação dos taninos no banho de fosfatização</i>	31
3.3.3 <i>Uso de taninos como selante das chapas fosfatizadas</i>	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 TANINOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO	33
4.1.1 <i>Definição da concentração de inibidor utilizado</i>	33
4.1.1.1 <i>Eletrólito pH 6</i>	33
4.1.2 <i>Estudo do comportamento dos taninos de acácia e pinheiro como inibidores de corrosão em pH 6</i>	35
4.1.2.1 <i>Polarização Potenciodinâmica</i>	35
4.1.2.2 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	38
4.1.2.3 <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	44

4.1.3 Estudo do comportamento dos taninos de acácia e pinheiro como inibidores de corrosão em pH 2,5.....	47
4.1.3.1 Polarização potenciodinâmica.....	47
4.1.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	49
4.1.4 Avaliação dos resultados dos taninos de acácia e pinheiro nos diferentes meios.	54
4.2 INCOPORAÇÃO DOS TANINOS NOS BANHOS DE FOSFATIZAÇÃO.....	56
4.2.1 Avaliação do efeito da concentração de tanino no banho de fosfatização.....	56
4.2.2 Estudo eletroquímico das chapas fosfatizadas com e sem adição de tanino.....	56
4.2.2.1 Polarização potenciodinâmica.....	56
4.2.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	57
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier.....	66
4.2.5 Avaliação dos resultados da adição dos taninos de acácia e pinheiro nos banhos de fosfatização.....	68
4.3 TANINOS COMO SELANTES DE CHAPAS PREVIAMENTE FOSFATIZADAS.....	69
4.3.1 Definição da concentração de tanino utilizado.....	69
4.3.2 Definição do tempo ideal de banho do aço fosfatizado no processo de selagem.....	69
4.3.3 Estudos eletroquímicos do processo de selagem.....	70
4.3.3.1 Polarização potenciodinâmica.....	70
4.3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	72
4.3.4 Avaliação dos resultados do processo de selagem das amostras.....	76
5. CONCLUSÃO	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: <i>Estrutura básica das unidades flavonóides</i>	4
Figura 2: <i>Unidades flavan-3,4-dióis: (a) (+) - leucofisetinidina e (b) (+) - leucorobinetidina.</i> ¹⁷	4
Figura 3: <i>Unidades flavan-3-óis: (a) (-) – fisetinidol, (b) (-) – robinetidinol, (c) (+) – catequina e (d) (+) – galocatequina.</i> ¹⁷	5
Figura 4: <i>Unidades dihidroflavonóis: (a) (+) – fustina e (b) (+) – dihidrorobinetina.</i> ¹⁷	5
Figura 5: <i>Unidades flavonóis: (a) fisetina e (b) robinetina.</i> ¹⁷	5
Figura 6: <i>Unidade flavanona denominada (+) – butina.</i> ¹⁷	6
Figura 7: <i>Unidades chalconas: (a) buteina e (b) robteina.</i> ¹⁷	6
Figura 8: <i>Esquema hipotético de condensação dos taninos extraídos da casca da acácia negra.</i> ¹⁴ (adaptado).....	7
Figura 9: <i>Caminho de condensação do tanino de pinheiro.</i> ¹⁷	8
Figura 10: <i>a) pirogalol e b) ácido elárgico.</i> ⁸	8
Figura 11: <i>a) ácido gálico e b) ácido digálico.</i> ⁸	9
Figura 12: <i>Estrutura típica de um tanino hidrolisável.</i> ¹⁶	9
Figura 13: <i>Diagrama de polarização da ação do inibidor anódico. (a) com inibidor e (b) sem inibidor.</i> ³⁸	12
Figura 14: <i>Diagrama de polarização da ação do inibidor catódico. (a) com inibidor e (b) sem inibidor.</i> ³⁸	13
Figura 15: <i>Representação da curva de polarização potenciodinâmica com as inclinações anódicas e catódicas de Tafel.</i>	14
Figura 16: <i>Curva de polarização $\Delta E \times \Delta i$ mostrando a inclinação correspondente ao valor da resistência de polarização.</i> ⁴¹	15
Figura 17: <i>Obtenção dos valores das resistências de polarização e solução através do diagrama de Nyquist.</i> ⁴¹	16
Figura 18: <i>Obtenção dos valores das resistências de polarização e solução através do diagrama de Bode.</i> ⁴¹	16
Figura 19: <i>(a) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito equivalente (b).</i> ⁴¹	18
Figura 20: <i>(a) Diagrama de Nyquist correspondente aos circuitos equivalentes (b) e (c) com duas constantes de tempo.</i> ⁴¹	18
Figura 21: <i>(a) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito equivalente (b) com um indutor.</i> ⁴¹	19
Figura 22: <i>(a) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito equivalente (b) com uma impedância difusional Warbug.</i> ⁴¹	19
Figura 23: <i>Estrutura cristalina de uma camada fosfatizada.</i> ⁴⁵	20

Figura 24: Complexos formados entre polifenóis e ferro: a) mono-complexo catecolado; b) mono-complexo salicilado; c) bis-complexo; e d) tris-complexo. R são os ligantes do polifenol. ⁶⁷	25
Figura 25: Esquema de montagem da célula de vidro com os respectivos eletrodos.....	30
Figura 26: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em meio Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , aerado, estático, pH = 6,0 e à temperatura ambiente para diferentes concentrações de tanino de acácia em 1 hora de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre -1,0 e -0,3 V.....	33
Figura 27: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em meio Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , aerado, estático, pH = 6,0 e à temperatura ambiente para diferentes concentrações de tanino de pinus em 1 hora de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre -1,0 e -0,3 V.....	34
Figura 28: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em meio Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , aerado, estático, pH = 6,0 e à temperatura ambiente em presença e ausência de 2 g L ⁻¹ de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão. a) 1 dia de imersão; b) 3 dias de imersão e c) 7 dias de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre -1,2 e -0,3 V.....	37
Figura 29: a) Diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode obtidos para o aço carbono 1020 em solução Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , aerada, estática, pH=6,0 e à temperatura ambiente com e sem adição de tanino de acácia 2 g L ⁻¹ em diferentes tempos de imersão.	39
Figura 30: a) Diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode obtidos para o aço carbono 1020 em solução Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , aerada, estática, pH=6,0 e à temperatura ambiente com e sem adição de tanino de pinheiro 2 g L ⁻¹ em diferentes tempos de imersão.....	40
Figura 31: a) Circuito equivalente para o ajuste dos dados experimentais do aço imerso em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ e solução de sulfato de sódio mais tanino de pinheiro. b) Circuito equivalente para ajuste dos dados do primeiro dia de imersão do aço em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ mais tanino de acácia 2 g L ⁻¹ . c) Circuito equivalente para ajuste dos dados do terceiro e sétimo dia de imersão do aço em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ mais tanino de acácia 2 g L ⁻¹	42
Figura 32: Espectros de infravermelho obtidos para os precipitados formados na imersão do aço carbono 1020 durante 24 horas em a) solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , b) 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ mais 2 g L ⁻¹ de tanino de acácia e c) 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ mais 2 g L ⁻¹ de tanino de pinheiro.	46
Figura 33: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em meio Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , aerado, estático, pH = 2,5 e à temperatura ambiente em presença e ausência de 2 g L ⁻¹ de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão. a) 1 dia de imersão; b) 3 dias de imersão e c) 7 dias de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre -1,2 e -0,2 V.	48
Figura 34: a) Diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode obtidos para o aço carbono 1020 em solução Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , aerada, estática, pH=2,5 à temperatura ambiente com e sem adição de tanino de acácia 2 g L ⁻¹ em diferentes tempos de imersão.....	50
Figura 35: a) Diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode obtidos para o aço carbono 1020 V em solução Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , aerada, estática, pH=2,5 e à temperatura ambiente com e sem adição de tanino de pinheiro 2 g L ⁻¹ em diferentes tempos de imersão.....	51

- Figura 36:** a) Circuito equivalente para o ajuste dos dados experimentais do aço imerso em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5), imerso 1, 3 e 7 dias em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) com a adição de 2 g L^{-1} de tanino acácia e para 1 e 3 dias de imersão em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) com a adição de 2 g L^{-1} de tanino pinheiro. b) Circuito equivalente para ajuste dos dados do sétimo dia de imersão do aço em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) e para o sétimo dia de imersão do aço em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) mais tanino de pinheiro 2 g L^{-1} 52
- Figura 37:** Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 fosfatizado (a partir de banhos com e sem a incorporação de taninos) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerado, estático, pH = 6,0 e à temperatura ambiente em 1 hora de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre $-1,0$ e $-0,3 \text{ V}$ 56
- Figura 38:** Diagramas de Nyquist para as chapas de aço carbono 1020 fosfatizadas em potencial de circuito aberto na presença e ausência de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão a) 1 hora b) 1 dia e c) 3 dias, em sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aerado, estático, pH=6,0 e à temperatura ambiente. 59
- Figura 39:** Micrografia no modo BSE com aumento de 100 vezes para a) chapa fosfatizada convencionalmente, b) chapa fosfatizada com a adição de tanino de acácia e c) fosfatizada com a adição de tanino de pinheiro. 61
- Figura 40:** Micrografia no modo BSE com aumento de 400 vezes para a) chapa fosfatizada convencionalmente, b) chapa fosfatizada com a adição de tanino de acácia e c) fosfatizada com a adição de tanino de pinheiro. 62
- Figura 41:** a) Micrografia no modo BSE com aumento de 1600 vezes para chapa fosfatizada convencionalmente. b) Espectro EDS para o ponto 1. c) Espectro EDS para o ponto 2. 63
- Figura 42:** a) Micrografia no modo BSE com aumento de 1600 vezes para chapa fosfatizada com a adição de tanino de acácia. b) Espectro EDS para o ponto 1. c) Espectro EDS para o ponto 2. 64
- Figura 43:** a) Micrografia no modo BSE com aumento de 1600 vezes para chapa fosfatizada com a adição de tanino de pinheiro. b) Espectro EDS para o ponto 1. c) Espectro EDS para o ponto 2. 65
- Figura 44:** Espectros de infravermelho obtidos para os precipitados formados nos banhos de fosfatização do aço carbono 1020 em a) banho convencional, b) banho contendo 2 g L^{-1} de tanino de acácia e c) banho contendo 2 g L^{-1} de tanino de pinheiro. 67
- Figura 45:** Diagrama de Nyquist para diferentes tempos de imersão das amostras de aço carbono 1020 fosfatizadas no banho de selagem com tanino de acácia. As curvas foram obtidas em solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerada, estática, pH=6,0 e à temperatura ambiente. 69
- Figura 46:** Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 fosfatizado (com e sem a selagem com taninos) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerado, estático, pH = 6,0 e à temperatura ambiente em 1 hora de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre $-1,0$ e $-0,3 \text{ V}$ 71
- Figura 47:** Diagramas de a) Nyquist e b) Bode das chapas de aço carbono 1020 fosfatizadas com e sem o tratamento de selagem do tanino de acácia para diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas foram obtidas em solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerada, estática, pH=6,0 e à temperatura ambiente. 73

Figura 48: Diagramas de a) Nyquist e b) Bode das chapas de aço carbono 1020 fosfatizadas com e sem o tratamento de selagem do tanino de pinheiro imersas em diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas foram obtidas em solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerada, estática, $\text{pH}=6,0$ e à temperatura ambiente. 74

Figura 49: Circuito equivalente para o ajuste dos dados experimentais do aço fosfatizado não selado e selado com tanino de acácia e pinheiro imersos em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 75

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Elementos dos circuitos equivalentes e as suas correlações entre os processos físicos. ⁴¹	17
Tabela II: Composição das chapas de aço carbono utilizadas nos experimentos. Determinação feita via Espectrometria de Emissão ótica de acordo com a norma ASTM 415.	29
Tabela III: Parâmetros obtidos em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ na presença e ausência de tanino de pinheiro e acácia em pH 6 das amostras de aço carbono 1020 através da polarização potenciodinâmica.	38
Tabela IV: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão do aço carbono em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes tempos de imersão.	43
Tabela V: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão do aço carbono em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ mais tanino de pinheiro 2 g L ⁻¹ em diferentes tempos de imersão.	43
Tabela VI: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para um dia imersão do aço carbono em solução Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ mais tanino de acácia 2 g L ⁻¹	43
Tabela VII: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão do aço carbono em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e tanino de acácia 2 g L ⁻¹	43
Tabela VIII: Comparação entre as eficiências de inibição obtidas pelo método da extrapolação de Tafel na polarização potenciodinâmica e pelas eficiências obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica.	44
Tabela IX: Parâmetros obtidos em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ na presença e ausência de tanino de pinheiro e acácia em meio ácido das amostras de aço carbono 1020 através da polarização potenciodinâmica.	49
Tabela X: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão de 1 a 3 dias do aço carbono em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 2,5), 1 a 7 dias em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 2,5) com adição de tanino de acácia e 1 a 3 dias em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 2,5) com adição de tanino de pinheiro.	53
Tabela XI: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão de 7 dias do aço carbono em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 2,5) e 7 dias em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 2,5) com adição de tanino de pinheiro.....	53
Tabela XII: Comparação entre as eficiências de inibição obtidas pelo método da extrapolação de tafel na polarização potenciodinâmica e pelas eficiências obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica.	54
Tabela XIII: Parâmetros obtidos para fosfatização convencional e fosfatização com a adição de tanino de acácia e pinheiro através da polarização potenciodinâmica.....	57
Tabela XIV: Valores de resistência de polarização obtidos pelos diagramas de Nyquist da 60	
Tabela XV: Valores de resistência de polarização obtidos pelos diagramas de Nyquist da Figura 45 para os diferentes tempos de selagem das chapas fosfatizadas.....	70
Tabela XVI: Parâmetros obtidos através da polarização potenciodinâmica para fosfatização sem tratamento e com selagem do tanino de pinheiro e acácia.....	72

Tabela XVII: *Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão do aço fosfatizado com e sem tratamento de selagem em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diferentes tempos de imersão. 76*

ABREVIATURAS

ASTM - Sociedade Americana para Teste e Materiais (do inglês *American Society for Testing and Materials*)

b_a - Inclinação anódica de Tafel

b_c - Inclinações catódicas de Tafel

BSE – Re-espalhamento de elétrons (*backscattering electrons*)

CPE - Elemento da constante de fase (do inglês *constant phase element*)

EC - Circuito equivalente (do inglês *equivalent circuit*)

E_{corr} - Potencial de corrosão

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

EDS - Espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (do inglês *Energy dispersive X-ray spectrometry*)

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared*)

i_{corr} - Corrente de corrosão

j_{corr} - Densidade de corrente de corrosão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

n – Expoente relacionado ao caráter capacitivo

$\eta_{\%}$ - Eficiência de inibição em porcentagem.

η_{pol} - Eficiência de inibição calculada através dos valores de R_p obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica pelo método da extrapolação de Tafel

η_{EIE} - Eficiência de inibição calculado através dos valores da resistência de polarização (R_p) obtidos por EIE

OCP – Potencial de circuito aberto (do inglês *open circuit potencial*)

pH - Potencial hidrogeniônico

Q - Impedância relacionada com o elemento de constante de fase

R_P - Resistência de polarização

R_{P0} - Resistência de polarização na ausência do inibidor

R_s - Resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho

SE - Elétrons secundários (do inglês *secondary electrons*)

ω - Frequência angular

W - Impedância difusional Warburg relacionada com o processo de transporte de massa

$Z_{r,f \rightarrow 0}$ - Impedância quando a frequência tende a zero

$Z_{r,f \rightarrow \infty}$ impedância quando a frequência tende ao infinito

RESUMO

Visando diminuir os impactos ambientais causados por substâncias químicas nocivas ao meio ambiente e à saúde humana, a procura por substitutos naturais destes compostos em diversas aplicações vem sendo intensificada. Taninos compreendem uma classe de compostos polifenólicos naturais extraídos de plantas podendo ser usados como inibidores de corrosão em meio aquoso.

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar as propriedades anticorrosivas dos taninos extraídos da casca da acácia negra e do pinheiro para o aço carbono 1020 através de ensaios de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de dispersão em energia (EDS) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Três aplicações destes taninos foram estudadas: como inibidores de corrosão em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,0 e 2,5; a adição de tanino em banhos de fosfatização e como selante para amostras previamente fosfatizadas.

Os resultados mostraram que os taninos quando utilizados como inibidores de corrosão são mais efetivos em pH ácido sendo a eficiência dependente da concentração de tanino. Quando adicionado aos banhos de fosfatização o tanino melhora a resistência à corrosão. Entretanto, a utilização dos taninos de acácia com maior concentração de taninos condensados e pinheiro com maior concentração de taninos hidrolisáveis em amostras previamente fosfatizadas propicia um significativo aumento da resistência à corrosão, se comparado a fosfatização em presença de tanino no banho.

ABSTRACT

In order to reduce the environmental impacts caused by chemical substances harmful to the environment and human health, the research for natural substitutes of these compounds in various applications has been intensified. Tannins comprise a class of natural polyphenolic compounds extracted from plants which can be used as corrosion inhibitors in aqueous medium.

The purpose of this study was evaluate the anticorrosive properties of tannins extracted from the bark of Black Wattle and Pine for application on 1020 carbon steel by using potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) and Fourier transform infrared (FTIR). Three applications of the tannins were studied: as corrosion inhibitors in the sodium sulfate 0.1 mol L⁻¹ at pH 6.0 and 2.5 medium; as an additive in phosphating baths and also as sealing agents for previously phosphatized samples.

The tannins when used as corrosion inhibitors are more effective in acidic pH, being their efficiency dependent on their concentration. Corrosion resistance of the phosphatized samples was improved when tannins are added to the phosphating baths. However, the use of tannins as sealing agents on previously phosphated steel allows a significative increase on the corrosion resistance when compared to the phosphated samples with tannins.

1. INTRODUÇÃO

O estudo da corrosão tem tido importância fundamental para a segurança e para a economia das indústrias. Um equipamento bem protegido contra agressões externas evita paradas desnecessárias para a sua manutenção e conseqüentemente evita prejuízos. Uma estrutura metálica não protegida pode ocasionar um grave acidente e a danificação de vários equipamentos.

A duração e a eficiência de um sistema de pintura anticorrosivo dependem principalmente do ambiente ao qual o substrato pintado será exposto e ao tratamento prévio da superfície. Estruturas metálicas expostas a ambientes altamente agressivos, tais como vapores ácidos e a maresia, requerem um tratamento de superfície eficiente, como o jateamento abrasivo, e um sistema de pintura, como a epóxi. Entretanto o jateamento abrasivo nem sempre é aplicável. Isto pode ocorrer quando o substrato não possuir uma espessura que permita este tratamento ou devido a estar em locais onde é impossível a utilização do equipamento.¹ Nestes casos são utilizados outros tipos de tratamentos de superfície, como a fosfatização e a aplicação de *primers*.

A fosfatização é a conversão de um metal em um fosfato do íon metálico. Este fosfato é insolúvel e deposita-se sobre a superfície do metal modificando as suas propriedades.² A camada fosfatizada, por ser muito porosa, requer um tratamento suplementar que em muitos casos utiliza compostos poluentes como o cromo hexavalente.² As formulações de *primers* anticorrosivos, geralmente utilizam o zinco, o qual é nocivos ao meio ambiente e à saúde humana.³

Desta forma, a procura por tintas e inibidores ambientalmente corretos vem sendo intensificada e o uso de compostos de origem vegetal como os taninos vem sendo estudado nas últimas décadas. O principal mecanismo da sua ação inibidora é a reação entre o óxido de ferro e o tanino formando o complexo ferro-tanato que é insolúvel⁴. Entretanto, sua eficiência vem sendo discutida por muitos autores. Entre as diversas aplicações dos taninos no estudo da corrosão encontramos formulação de *primers* anticorrosivos¹ e inibidores de corrosão⁴.

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades anticorrosivas dos taninos de acácia (*Acacia mearnsii*) e de pinheiro (*Pinus radiata*). Será estudada a utilização destes taninos como: inibidores de corrosão do aço carbono 1020 e sua aplicação no processo de fosfatização do aço carbono 1020.

A avaliação do efeito inibidor dos taninos de acácia e de pinheiro foi realizada em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6 e em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 ajustado com ácido sulfúrico concentrado. Numa segunda etapa foi investigada a ação protetora dos taninos de acácia e pinheiro adicionando-se $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de taninos ao banho de fosfatização contendo dihidrogênio fosfato de sódio monohidratado. Paralelamente foi avaliado o uso destes taninos como pós-tratamento, ou selantes, do aço carbono previamente fosfatizado. As chapas fosfatizadas foram imersas em um banho contendo 4 g L^{-1} de tanino em diferentes tempos de imersão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TANINOS

O termo tanino é originário do francês “tanin” que é utilizado para uma ampla faixa de compostos polifenólicos naturais. Desde a antiguidade, os taninos foram conhecidos pela sua capacidade de curtir a pele de animais transformando-a em couro, utilizado para a fabricação de selas, sapatos e outros.^{5,6} Os taninos estão associados aos mecanismos de defesa dos vegetais⁷ e são encontrados em grandes quantidades na casca, madeira, raízes e sementes de diversas famílias de plantas superiores como pinheiro, acácia, mimosa e carvalho.⁵ São conhecidos principalmente por seu elevado poder oxidante.⁶

A plantação de acácia negra iniciou no Brasil em 1928, com sementes trazidas da África do Sul. O cultivo destas árvores no Estado do Rio Grande do Sul começou no Vale do Taquari na cidade de Estrela.⁸ A principal empresa produtora no Brasil é a TANAC S. A., situada em Montenegro (RS), e exporta cerca de 8 % da sua produção (aproximadamente 30000 toneladas por ano) para mais de 70 países.⁹ O principal processo de extração dos taninos da casca da acácia negra é baseado na extração com água e vapor de água.¹⁰

As espécies de *Pinus radiata* foram introduzidas no Chile em 1885 com o propósito de serem utilizadas como ornamento e em 1910 foram utilizadas por cientistas chilenos para tentar minimizar problemas de erosão. Em 1940 começaram a surgir as primeiras plantações comerciais a uma taxa de plantação de 3000 ha anuais.¹¹ Os taninos extraídos das cascas de pinheiro são geralmente extraídos com uma solução aquosa de sulfito de sódio e hidróxido de sódio em uma temperatura entre 70 e 90°C ou em metanol.¹⁰

Algumas discordâncias quanto à nomenclatura dos taninos ainda são frequentes. Certas definições incluem os taninos como compostos de fenólicos solúveis em água e de massa molar entre 300 e 5000. Outra definição classifica os taninos como compostos com grupos fenólicos livres, com peso molecular entre 500 e 20000 e solúveis em água, com exceção de algumas estruturas com alto peso molecular.⁵

Geralmente o termo “tanino” vem sendo utilizado para definir duas classes de compostos polifenólicos: taninos condensados e taninos hidrolisáveis.

2.2.1 Taninos Condensados

Os taninos condensados são encontrados na madeira e casca de várias espécies de árvores, entre elas acácia negra (*Acacia mearnsii*). A maior proporção destes taninos é constituída de protoantocianidinas e seu peso molecular varia entre 500 até valores superiores a 20000.⁸ Eles são constituídos por unidades flavonóides como as monoflavonóides, diflavonóides, triflavonóides e tetraflavonóides.¹⁷ Os flavonóides são moléculas constituídas por unidades tricíclicas e hidroxiladas de 15 carbonos.⁶ Sua estrutura básica é apresentada na Figura 1.

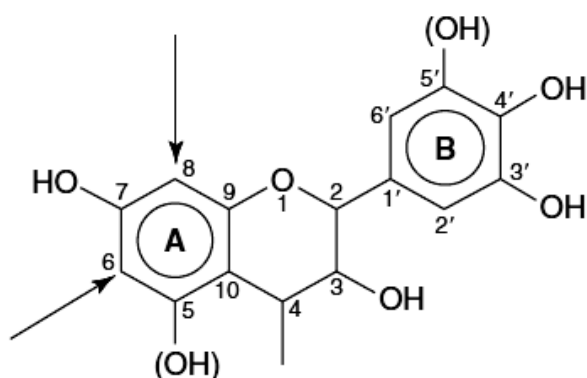


Figura 1: Estrutura básica das unidades flavonóides¹²

As unidades monoflavonóides, conhecidas como “não-taninos”, representam o grupo mais estudado dos taninos devido a sua simplicidade. Elas compreendem as seguintes classes de flavonóides: flavan-3,4-dióis (leucoantocianidinas), flavan-3-óis (catequinas), dihidroflavonóides (flavonóis), flavonas e chalconas. Estas estruturas químicas estão representadas nas Figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7.¹⁷

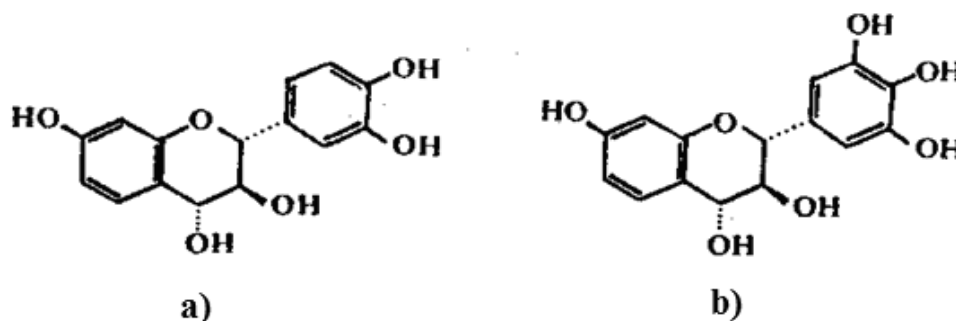


Figura 2: Unidades flavan-3,4-dióis: (a) (+) - leucofisetinidina e (b) (+) - leucorobinetidina.¹⁷

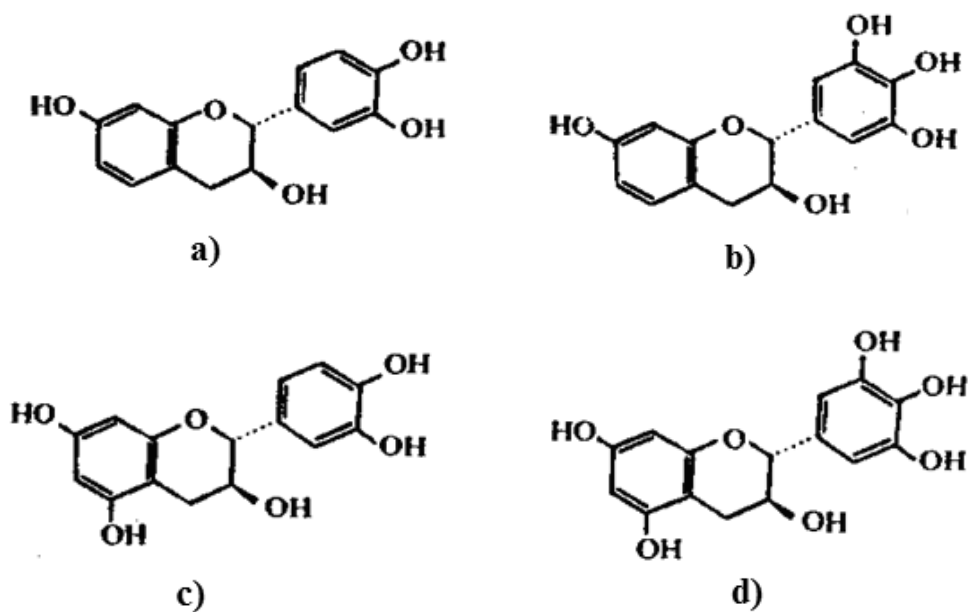


Figura 3: Unidades flavan-3-óis: (a) (-) – fisetinidol, (b) (-) – robinetinidol, (c) (+) – catequina e (d) (+) – galocatequina.¹⁷

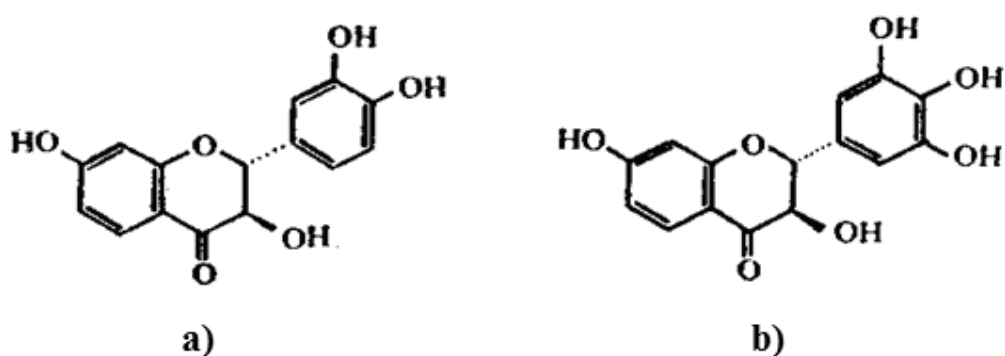


Figura 4: Unidades dihidroflavonóis: (a) (+) – fustina e (b) (+) – dihidrorobinetina.¹⁷

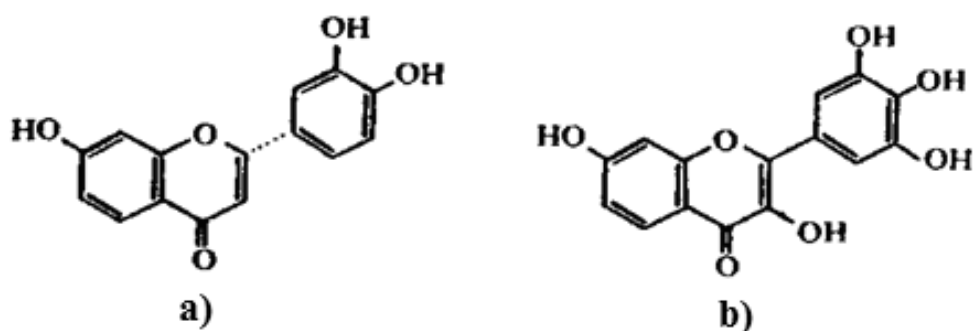


Figura 5: Unidades flavonóis: (a) fisetina e (b) robinetina.¹⁷

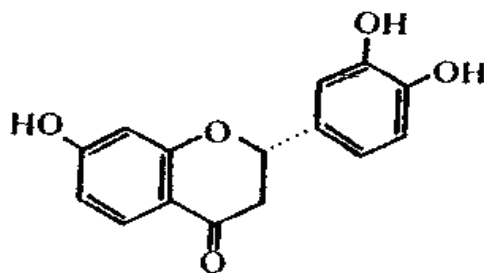


Figura 6: Unidade flavanona denominada (+) – butina.¹⁷

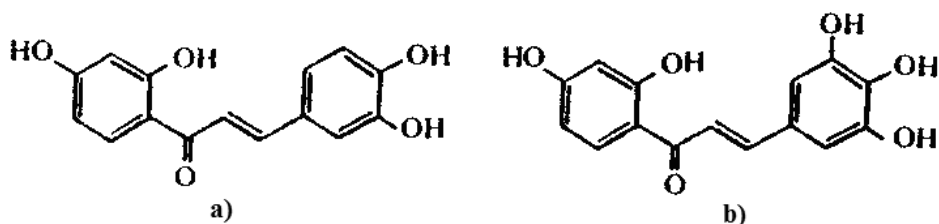


Figura 7: Unidades chalconas: (a) buteina e (b) robteina.¹⁷

A quantidade total destes monoflavonóides representa uma quantidade muito baixa da fração fenólica dos taninos. A (+) – catequina, (+) – galocatequina e o (-) – robinetidinol são os polifenóis monoméricos predominantes na casca da acácia negra.⁸ Entre os grupos de monoflavonóides mostrados nas figuras anteriores, apenas os flavan-3,4-dióis (Figura 2) e os flavan-3-óis (Figura 3) participam da formação dos taninos condensados, já que são os únicos com capacidade de sofrerem reações de polimerização, sendo portanto os precursores destes taninos.¹⁷ Estas reações de polimerização só são possíveis para estes grupos devido a eles não possuírem o grupo carbonila na posição 4. A carbonila elimina a possibilidade de autocondensação para biflavonóides e poliflavonóides por reduzir o caráter nucleofílico dos anéis A e por ocupar uma das posições por onde ocorreria a condensação natural. As ligações entre as unidades flavonóides ocorrem geralmente através dos centros fortemente nucleofílicos do anel A (C6 e C8) predominando ligações C4-C6 em taninos compostos primariamente por fisetidinol/robinetidinol (acácia) e ligações C4-C8 nos compostos correspondentes de catequina/galocatequina (pinheiro)¹³. A Figura 8 mostra um esquema hipotético de condensação dos taninos extraídos da casca da acácia negra.¹⁴

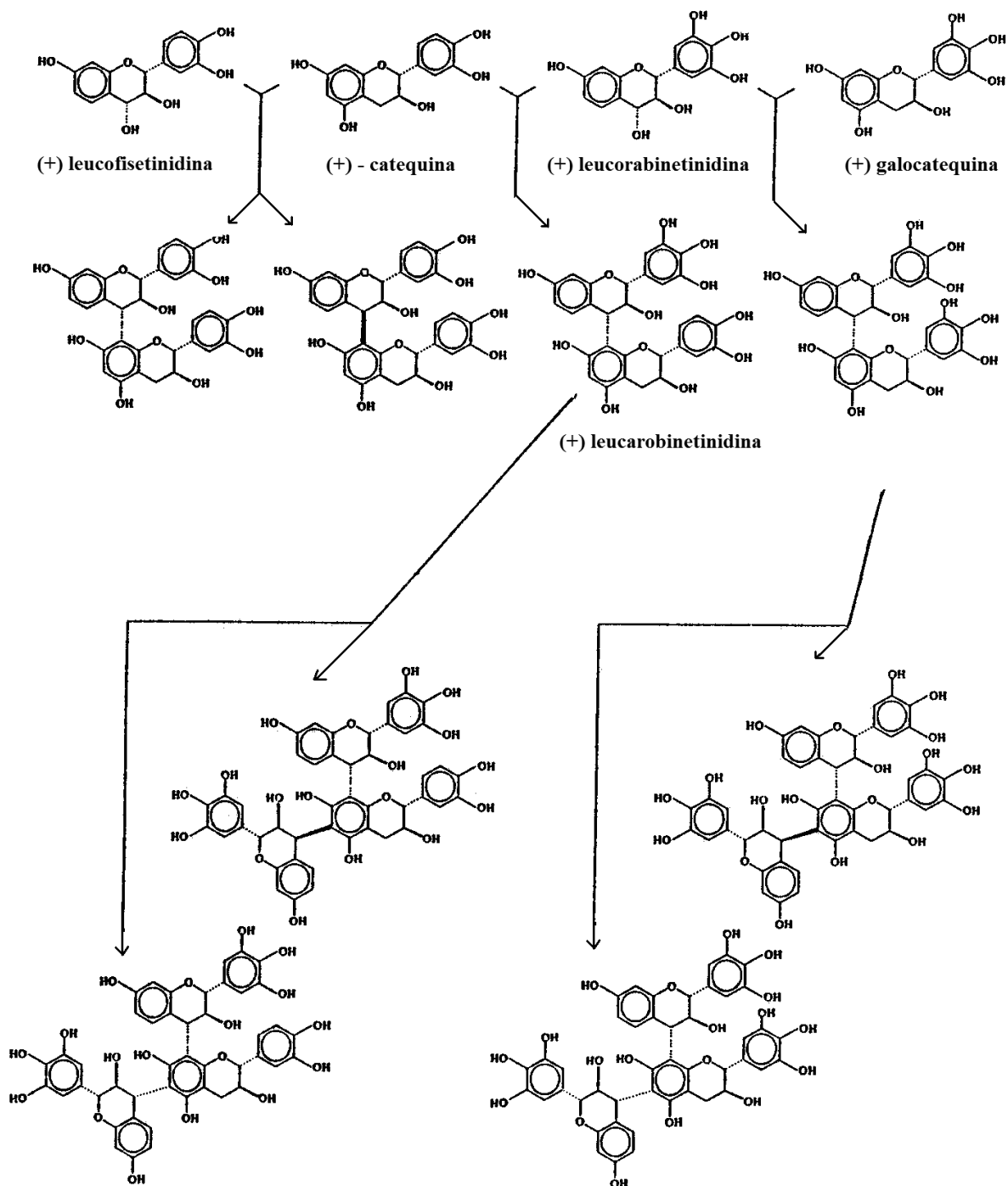


Figura 8: Esquema hipotético de condensação dos taninos extraídos da casca da acácia negra.¹⁴ (adaptado)

Os taninos floroglucínóis são extraídos do pinheiro¹⁵, têm um grupo hidroxila adicional no anel A da unidade flavonóide e são altamente reativos.¹⁷ A Figura 9 mostra as unidades floroglucínóis condensadas da estrutura do tanino de pinheiro.

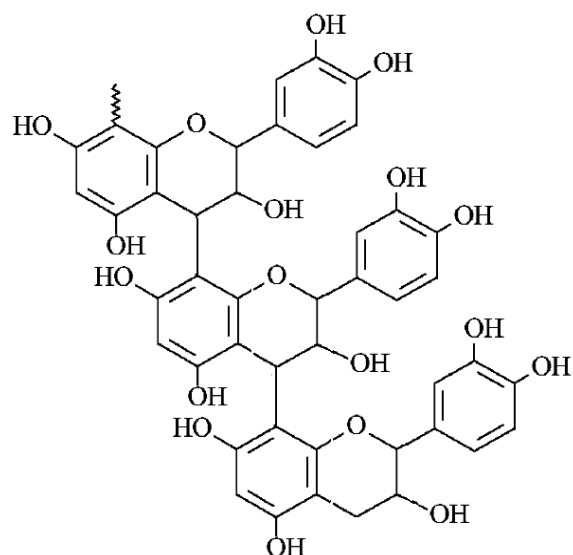


Figura 9: Caminho de condensação do tanino de pinheiro.¹⁷

Os taninos condensados apresentam estruturas muito complexas, que podem conter até mais de 50 unidades flavonóides polimerizadas. Dependendo do seu grau de polimerização os taninos podem ou não serem solúveis em solventes orgânicos ou aquosos.⁶

2.2.2 Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis são constituídos principalmente por ácido gálico e seus derivados, que estão frequentemente esterificados para polióis.¹⁶ São misturas de simples fenóis como o pirogalol e o ácido elárgico (Figura 10) e ésteres de açúcar como ácidos gálicos e digálicos (Figura 11).¹⁷ Apresentam em sua estrutura um poliol (geralmente D-glucose) como núcleo central.⁶ São facilmente hidrolisados por enzimas ou ácidos liberando açúcar e ácido carboxílico.⁷ A Figura 12 ilustra a estrutura típica de um tanino hidrolisável.

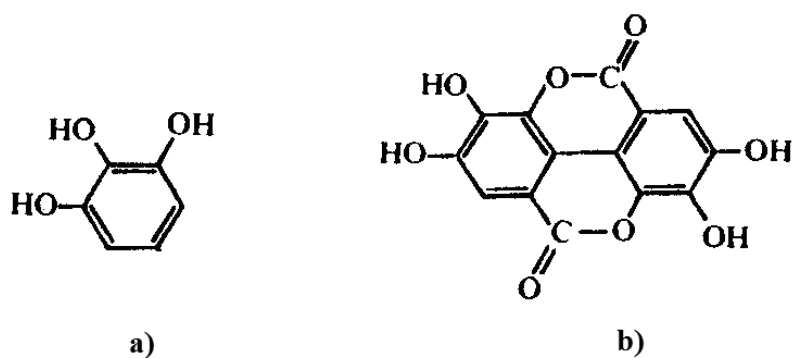


Figura 10: a) pirogalol e b) ácido elárgico.⁸

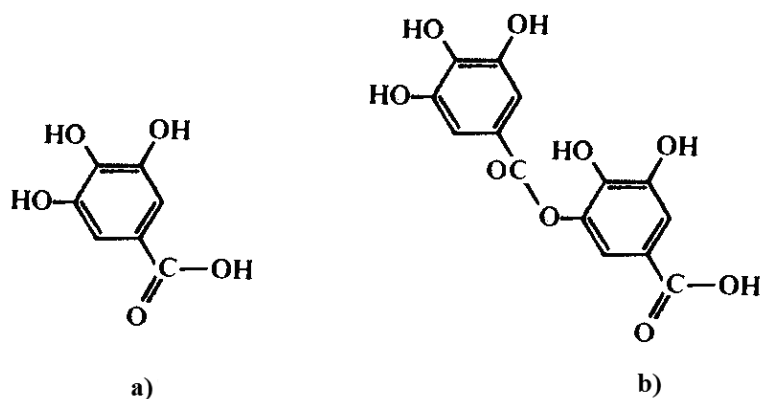


Figura 11: a) ácido gálico e b) ácido digálico.⁸

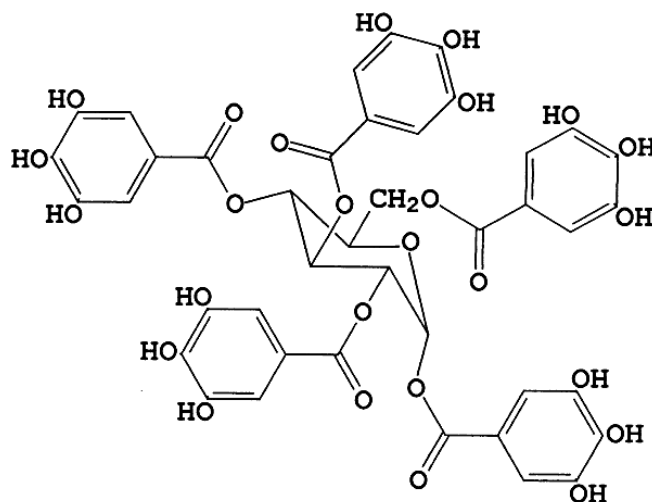


Figura 12: Estrutura típica de um tanino hidrolisável.¹⁶

Os taninos hidrolisáveis são encontrados em extratos de cascas e madeiras de diversas espécies vegetais como por exemplo *Pinus radiata*, *Terminalia chebula*,¹⁸ *Bixa orellana* L. (urucum),¹⁹ *Castanea valonea*⁸ entre outras como a *Caesalpinia*²⁰.

2.2 APLICAÇÕES DOS TANINOS

Os taninos são amplamente utilizados desde a antiguidade (1500 a.C.) nas mais diversas aplicações.⁸ Os taninos hidrolisáveis são os responsáveis pela defesa das plantas contra o ataque de herbívoros e os condensados contra os ataques de microorganismos.⁷

A sua aplicação mais antiga é no curtimento de pele de animais, devido a sua capacidade de complexação e polimerização com proteínas proporcionando a obtenção do couro. A tecnologia de curtimento, mesmo sendo muito antiga, ainda segue os mesmos

princípios básicos. A principal utilização dos taninos na indústria do couro é na fabricação de solas de sapato, cintos e outros implementos sujeitos a um alto desgaste. Os taninos fixam-se muito efetivamente na estrutura do colágeno proporcionando dureza e tocabilidade no couro curtido.²¹

Entre os taninos mais importantes economicamente na indústria do couro estão os extraídos da casca da acácia, castanheira e quebracho. Os taninos extraídos da casca de pinheiro possuem uma característica especial que confere uma cor avermelhada ao couro.⁶

Os taninos, por serem constituídos de polifenóis, são investigados na utilização como fontes naturais de fenóis em resinas tipo fenol-formaldeído para adesivos desde a década de 50.^{5,6} O princípio básico da formulação é a reação do formaldeído, através das ligações de pontes de metileno, com as unidades flavonóides do tanino, principalmente o anel A.⁵

Os taninos hidrolisáveis também podem ser usados como substitutos parciais do fenol na formulação das resinas. O comportamento químico é muito similar aos simples fenóis de baixa reatividade com o formaldeído. Entretanto a sua baixa reatividade e a sua estrutura polimérica reduzem a sua aplicabilidade industrial.²²

Os taninos condensados possuem características químicas e econômicas mais interessantes na produção de resinas. Eles possuem uma maior reatividade com aldeídos, principalmente o formaldeído, devido ao caráter fortemente nucleofílico do anel A, que lhe permite uma policondensação com esses aldeídos ou até mesmo uma autocondensação. Além disso, a sua disponibilidade na natureza é muito maior.²² O formaldeído reage mais rapidamente com o floroglucionol (pinheiro) por ser mais nucleofílico do que com o resorcinol (acácia).⁸

Muitos estudos sobre colas de madeira constituídas por taninos têm sido realizados nos últimos anos. Entre alguns, citamos os estudos de reologia^{23, 24, 25} e diagramas de cura.²⁶

Apesar de não se constituir um assunto novo, modificações nas formulações existentes e melhorias têm sido pesquisadas por diversos autores. Pizzi *et al.*²⁷ publicou uma patente em 1996 onde formulou um adesivo para madeira livre de formaldeído. Bisanda *et al.*²⁸ propôs uma mistura de taninos hidrolisáveis e resina ureia-formaldeído na fabricação de placas de madeira compensada (*particle board*) conseguindo melhorar as propriedades térmicas e mecânicas, a resistência a água e umidade e reduzir o uso de formaldeído. Li *et al.*²⁹ conseguiram uma mistura de tanino e polietilenimina onde foi produzido um adesivo também livre de formaldeído. Stefani *et al.*³⁰ desenvolveram uma resina que substitui parcialmente o fenol por tanino de mimosa em adesivos para madeira.

Como citado anteriormente os taninos têm capacidade de reagir com proteínas, o que também pode ocorrer com as proteínas das membranas de bactérias. Esta reação inibe a atividade destas bactérias.¹² Também foram reportadas atividades antivirais, efeitos antioxidativos, propriedades anti-mutagênicas e anti-tumorais³¹ Desta forma, foram criadas algumas patentes e estudos aplicando taninos contra a hipertensão,³² câncer^{33,34} e HIV (vírus da imunodeficiência humana).³⁵ A revisão de Okuda³⁶ e Pizzi¹² mostram a potencialidade e a grande aplicabilidade dos taninos nesta área.

2.3 INIBIDORES DE CORROSÃO E FOSFATIZAÇÃO

2.3.1 Inibidores de corrosão

Um inibidor de corrosão é uma substância que adicionada em pequenas concentrações no meio, reduz efetivamente a taxa de corrosão de um metal.⁵ Diversas técnicas são reportadas para a avaliação do comportamento dos inibidores de corrosão. Medidas de perda de massa, câmara de névoa salina (*salt spray*), polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas do potencial de eletrodo. Entretanto, medidas de perda de massa, polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica são os métodos mais utilizados.³⁷

Podemos encontrar diferentes classificações para os inibidores que são baseadas no seu comportamento ou composição. Entretanto, utilizaremos as principais classificações: anódicos, catódicos e de adsorção.³⁸

2.3.1.1 Inibidores Anódicos

Funcionam, na maioria dos casos, reagindo com o produto de corrosão inicial, formando um filme aderente e insolúvel.³⁸ Estes inibidores tem o comportamento típico apresentados no diagrama de polarização da Figura 13.

Os inibidores que modificam o potencial de corrosão na ordem de dezenas de volts para a direção nobre também são conhecidos como passivadores.³⁹ Geralmente são substâncias inorgânicas oxidadas (tais como cromatos e nitritos) que passivam o metal. Eles agem formando um filme protetor de óxido que cria uma barreira, evitando o contato do agente corrosivo com o metal.⁵

Como exemplos de inibidores anódicos se podem citar: silicatos, fosfatos terciários de metais alcalinos, carbonatos e boratos que reagem com os íons metálicos formados no ânodo, originando produtos insolúveis que têm ação inibidora.³⁸

Na aplicação do inibidor anódico deve-se ter cuidado com a concentração mínima requerida para que ele seja eficiente. Se esta concentração for baixa, o produto protetor insolúvel não se formará em toda extensão da superfície do metal, ocasionando corrosão localizada nas áreas não protegidas.³⁸

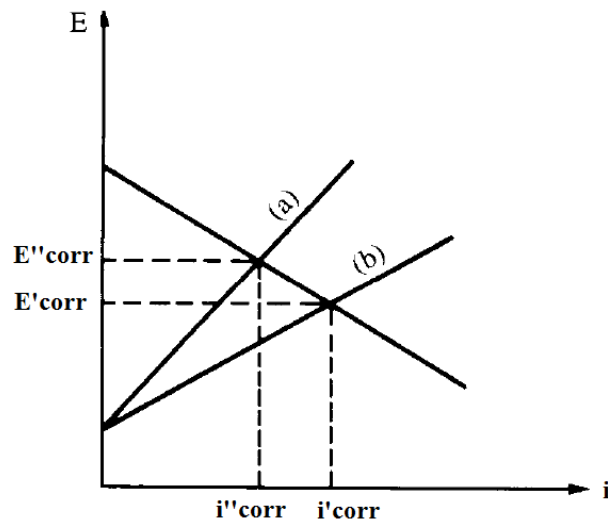


Figura 13: Diagrama de polarização da ação do inibidor anódico. (a) com inibidor e (b) sem inibidor.³⁸

2.3.1.2 Inibidores Catódicos

Os inibidores catódicos diminuem a corrente (reação) catódica através da formação de compostos insolúveis que precipitam sobre a área catódica impedindo a condução de elétrons e a difusão de oxigênio.³⁸ Estes inibidores têm o comportamento apresentado no diagrama de polarização da Figura 14.

Como exemplo desses inibidores cita-se o sulfato de magnésio, zinco e níquel. Os metais destes sulfatos formam hidróxidos insolúveis na área catódica, diminuindo ou cessando o processo corrosivo.³⁸

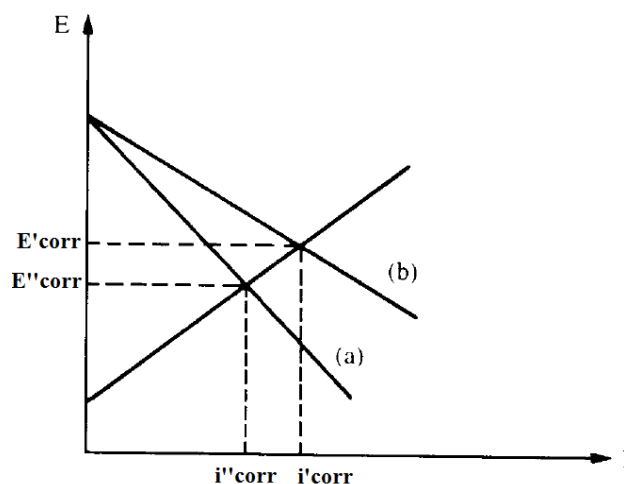


Figura 14: Diagrama de polarização da ação do inibidor catódico. (a) com inibidor e (b) sem inibidor.³⁸

2.3.1.3 Inibidores de adsorção

Os inibidores de adsorção são constituídos por compostos orgânicos com grupos polares que formam uma camada adsorvida na superfície do metal. Essa camada bloqueia a descarga de H^+ e a dissolução de íons metálicos. Alguns inibidores reduzem a reação catódica mais do que a reação anódica ou vice e versa. Entretanto, a adsorção parece ocorrer tanto em área anódica como em catódica. Desta forma, ambas as reações tendem a ser retardadas.³⁹

Os dois principais tipos de adsorção de um inibidor sobre a superfície de um metal são a física e a química (quimiosorção).⁵

A adsorção física ocorre devido à atração eletrostática entre os íons ou dipolos dos inibidores e a superfície eletricamente carregada do metal. As forças envolvidas neste tipo de adsorção são geralmente fracas podendo ocorrer facilmente a dessorção. Este processo tem baixa energia de ativação, é relativamente independente da temperatura e os íons não estão diretamente em contato com a superfície metálica (uma camada de água separa os íons do metal).⁵

Na adsorção química as espécies adsorvidas estão em contato com a superfície do metal. É uma das mais importantes interações entre a superfície do metal e as moléculas do inibidor. É um processo lento, dependente da temperatura, possui alta energia de ativação e não é um processo completamente reversível. A tendência de formar uma ligação forte e coordenada aumenta com o decréscimo da eletronegatividade das moléculas.⁴⁰

Entre alguns exemplos de inibidores de adsorção citam-se os aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos além de colóides de sabões de metais pesados.³⁸

2.3.2 Cálculo da eficiência de inibição, parâmetros eletroquímicos e circuitos equivalentes

2.3.2.1 Cálculo das eficiências de inibição e dos parâmetros eletroquímicos

As eficiências de inibição podem ser calculadas a partir de valores da resistência de polarização (R_p) ou corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos pelo do método de extrapolação de Tafel e dos valores de R_p obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica através das seguintes equações:⁴

$$\eta_{\%} = \frac{R_p - R_{p0}}{R_p} \cdot 100 \quad (1)$$

e

$$\eta_{\%} = \frac{i_{corr}^* - i_{corr}}{i_{corr}^*} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde R_p significa o valor da resistência de polarização na presença do inibidor, R_{p0} o valor na ausência do inibidor, i_{corr}^* é a densidade de corrente de corrosão na ausência do inibidor, i_{corr} na presença do inibidor e $\eta_{\%}$ é a eficiência do inibidor mostrada em porcentagem.

Os valores das correntes de corrosão são obtidos através dos diagramas de polarização da Figura 15.

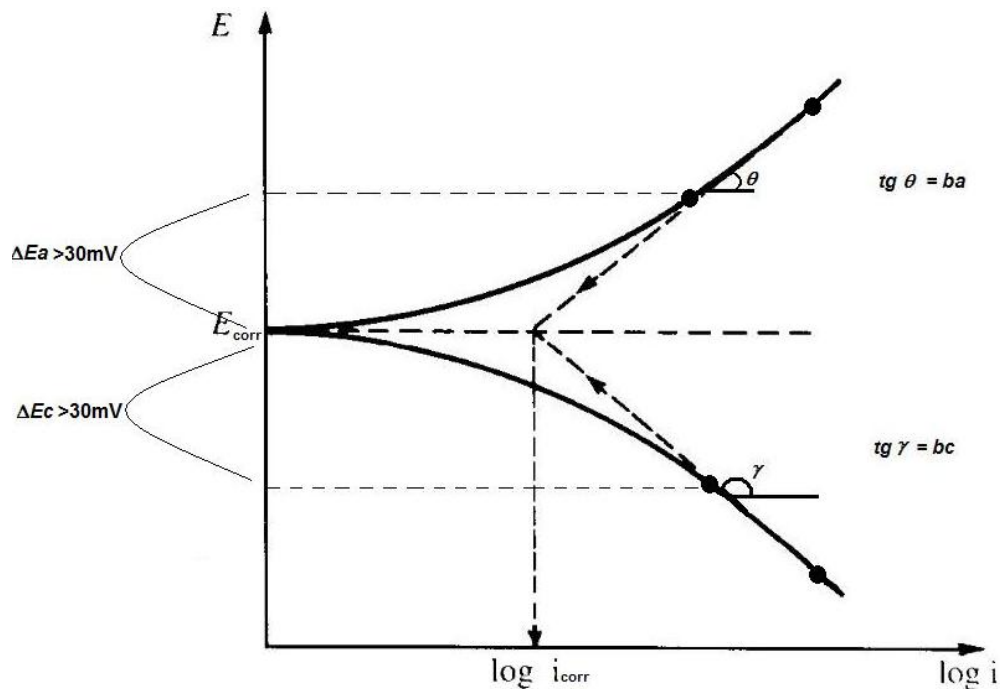


Figura 15: Representação da curva de polarização potenciodinâmica com as inclinações anódicas e catódicas de Tafel.

As retas são traçadas com pontos a partir de $|\Delta E| > 30$ mV e seus coeficientes angulares determinam as inclinações de Tafel (b_a e b_c). Desta forma a partir das equações 4 e 5 é possível determinar a corrente de corrosão.⁴¹

$$\Delta E_a = b_a \log \frac{\Delta i_a}{i^*} \quad (3)$$

e

$$\Delta E_c = b_c \log \frac{\Delta i_c}{i^*} \quad (4)$$

A resistência de polarização pode ser obtida traçando-se o gráfico $\Delta E \times \Delta i$ (Figura 16) através da seguinte relação:⁴¹

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (5)$$

Desta forma nota-se que o R_p é ao declive, no potencial de corrosão da tangente à curva traçada na Figura 16.⁴¹

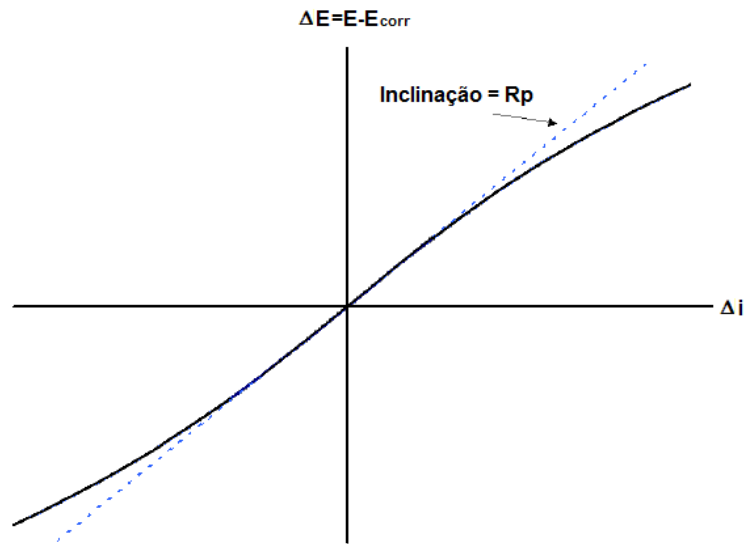


Figura 16: Curva de polarização $\Delta E \times \Delta i$ mostrando a inclinação correspondente ao valor da resistência de polarização.⁴¹

Na espectroscopia de impedância eletroquímica os valores das resistências de polarização são obtidos através dos diagramas de Nyquist (Figura 17) e Bode (Figura 18). Entretanto só é possível utilizar o diagrama de Bode para este fim, se os diagramas apresentarem patamares horizontais nas altas e baixas frequências.⁴¹

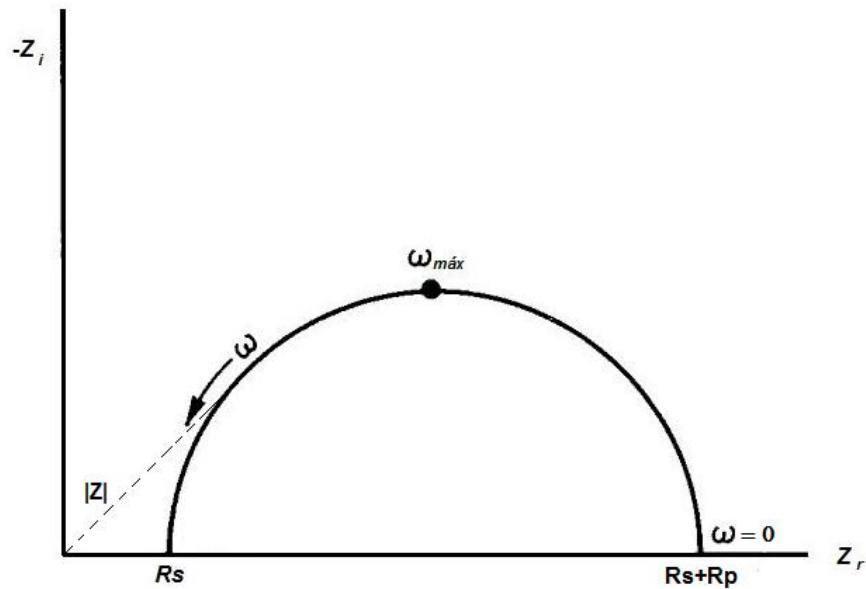


Figura 17: Obtenção dos valores das resistências de polarização e solução através do diagrama de Nyquist.⁴¹

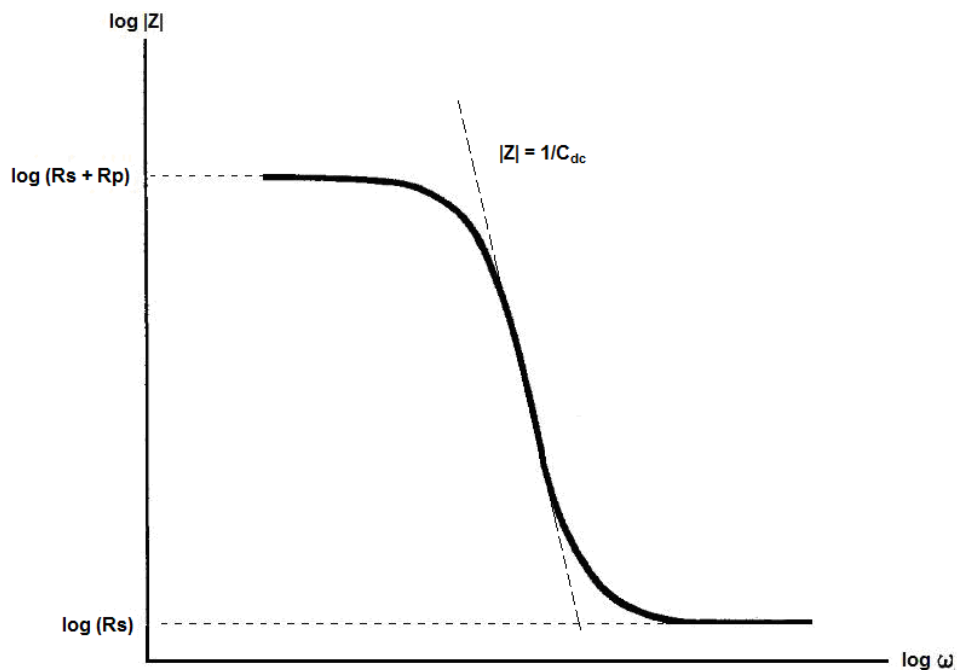


Figura 18: Obtenção dos valores das resistências de polarização e solução através do diagrama de Bode.⁴¹

2.3.2.2 Circuitos equivalentes da espectroscopia de impedância eletroquímica

Os sistemas eletroquímicos podem ser representados por circuitos equivalentes correspondentes. Estes circuitos possuem elementos comuns que estão associados a processos físicos (Tabela I).⁴¹

Tabela I: Elementos dos circuitos equivalentes e as suas correlações entre os processos físicos.⁴¹

<i>Elemento</i>	<i>Impedância</i>	<i>Processo Físico Correspondente</i>
R	R	R_s, R_p transferência de carga
C	$1/j\omega C$	(C) camada dielétrica, (C_{dc}) dupla camada elétrica
L	$j\omega L$	Adsorção específica na superfície do eletrodo ⁴²
W	$1/Q\sqrt{j\omega}$	Transporte de massa
CPE	$1/Q(j\omega)^n$	Elemento da constante de fase (CPE)

O elemento da constante de fase (CPE) é utilizado para sistemas reais, onde a curva do diagrama de Nyquist não é um exato semicírculo. Dificilmente teremos um capacitor ou um resistor ideal em sistemas eletroquímicos reais. A impedância CPE está associada à rugosidade e heterogeneidade da superfície como também a processos de difusão e se relaciona com a frequência de acordo com a equação 6:

$$1/Z_{CPE} = Q(j\omega)^n \quad (6)$$

Onde Z_{CPE} é a impedância, ω a frequência angular e n pode apresentar valores entre 0 e 1. A CPE representa um capacitor quando $n=1$, um resistor quando $n=0$ e um processo difusional quando $n=0,5$.

O circuito mais simples é representado pela Figura 19. Ele representa a interface metal-eletrólito de um eletrodo, entretanto ele geralmente não ocorre na prática.⁴¹

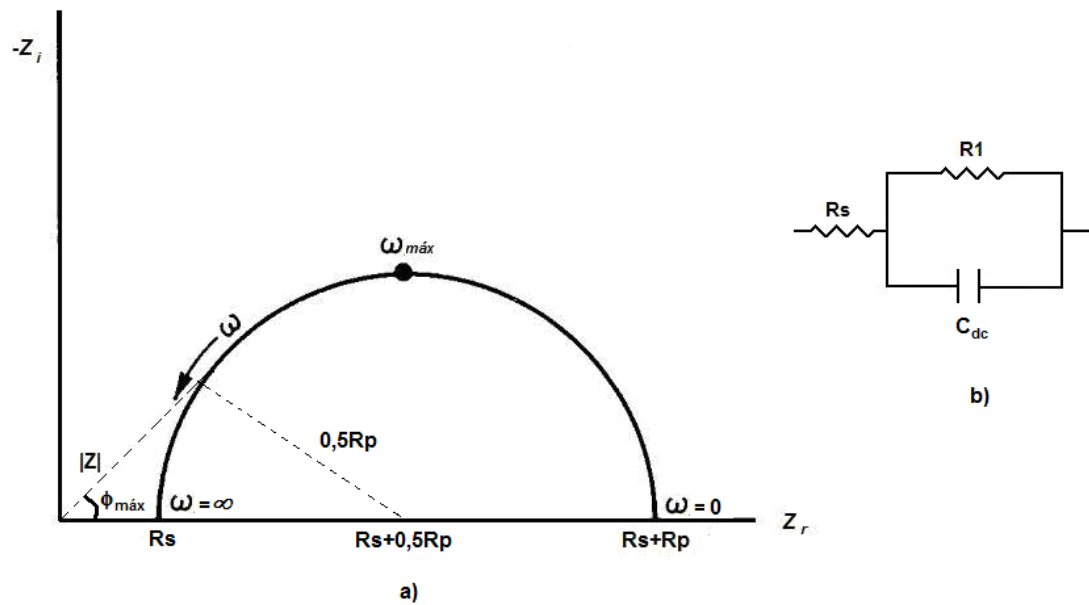


Figura 19: (a) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito equivalente (b).⁴¹

Quando temos uma reação eletroquímica em duas etapas os circuitos equivalentes estão mostrados na Figura 20. Desta forma o diagrama de Nyquist mostra duas constantes de tempo bem definidas, representadas por dois semicírculos.⁴¹

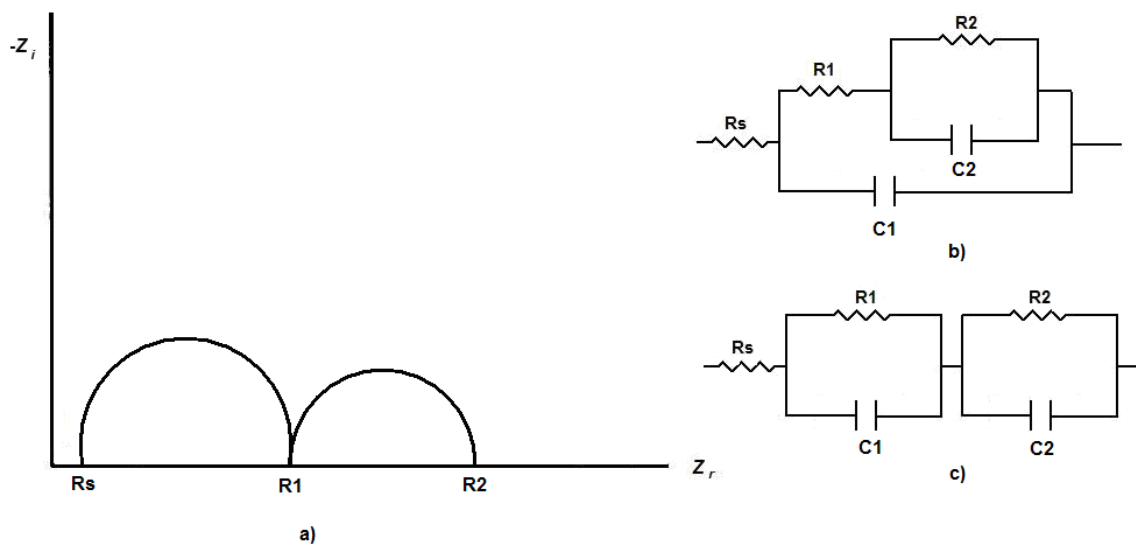


Figura 20: (a) Diagrama de Nyquist correspondente aos circuitos equivalentes (b) e (c) com duas constantes de tempo.⁴¹

Na presença de um indutor, o circuito equivalente e o diagrama de Nyquist geralmente são representados pela Figura 21.⁴¹

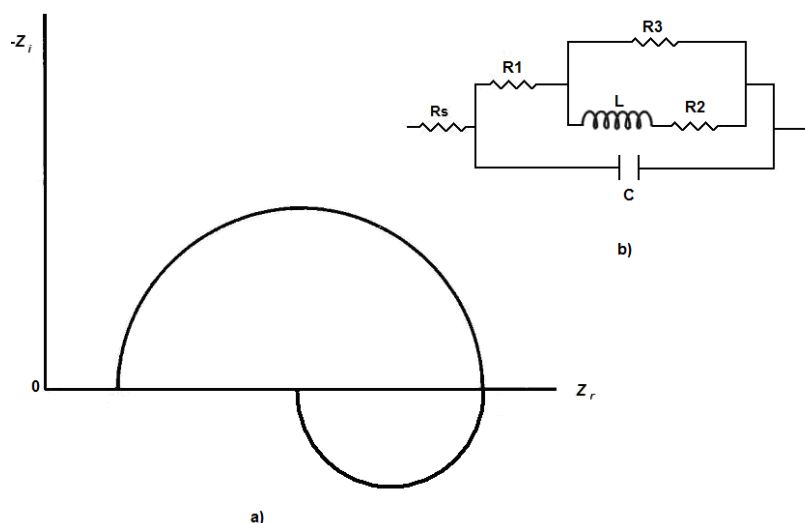


Figura 21: (a) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito equivalente (b) com um indutor.⁴¹

Observa-se através da Figura 21 um arco indutivo na baixa frequência, representado pelo arco traçado no eixo imaginário positivo.

Quando os processos corrosivos estão sobre o controle total ou parcial do transporte de massa, considera-se a impedância de Warburg (W). O diagrama de Nyquist característico e o circuito equivalente estão apresentados na Figura 22.⁴¹

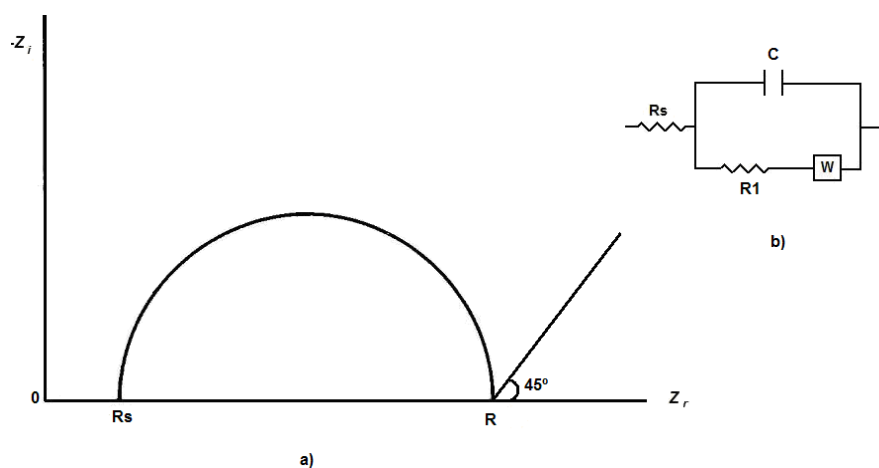


Figura 22: (a) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito equivalente (b) com uma impedância difusional Warburg.⁴¹

Como se percebe não há apenas um circuito equivalente que representa o diagrama de Nyquist. Entretanto, não se pode assumir que o circuito equivalente que ajusta com boa precisão os dados de impedância representa exatamente o modelo da célula.⁴²

2.3.3 Fosfatização

A fosfatização é um processo muito utilizado para o pré-tratamento de superfície de metais ferrosos e não ferrosos.⁴³ É um processo onde ocorre a conversão de um metal em um fosfato insolúvel do íon metálico que se deposita sobre a superfície metálica modificando as suas propriedades.⁴⁴ Parte da superfície metálica é oxidada, dissolvida e reprecipitada como cristais de fosfato.⁴⁵ A Figura 23 mostra a estrutura cristalina de uma camada fosfatizada.

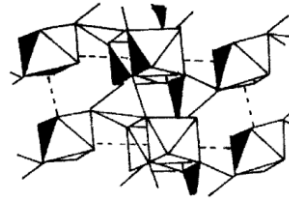


Figura 23: Estrutura cristalina de uma camada fosfatizada.⁴⁵

As primeiras peças fosfatizadas foram encontradas na Alemanha em ruínas de construções romanas. Estas ruínas com mais de 17 séculos possuíam utensílios ferrosos com extremo grau de conservação. Estes utensílios estavam cobertos com uma substância azul-escura, denominada vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). A formação desta camada protetora foi atribuída ao fósforo contido no solo.³⁸

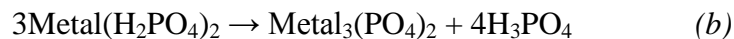
O processo comercial de fosfatização foi desenvolvido por Thomas Coslett no final do século 19 mais precisamente em 1906, quando publicou a sua primeira patente.^{46, 45} A primeira formulação da patente de Coslett era constituída de limalha de ferro, ácido fosfórico e água. Entretanto, Coslett também patenteou processos de fosfatização utilizando zinco e manganês.^{47, 48, 49, 50} Uma das primeiras aplicações em grande escala foi na indústria automobilística.⁵¹ Inúmeros processos e melhorias foram propostas a partir da idéia de Coslett.⁵² A fosfatização é um processo amplamente estudado, conforme mostra a revisão de Narayanan.⁵³ Entre as principais aplicações da fosfatização citamos:⁵⁴

1. Tratamento de superfície para aplicação de tintas;
2. Resistência ao desgaste;
3. Base para adesivos em laminações metal-plástico;

As etapas de formação das camadas de fosfato são divididas em quatro etapas.⁵⁵ A primeira etapa é o ataque do ácido que dissolve o metal, representado pela reação:



A segunda etapa é a precipitação extremamente fina de cristais de fosfato que é representada pela seguinte reação:



A terceira etapa corresponde à cristalização, onde um aumento dos constituintes da camada aumenta, passando de fosfato amorfo a cristalino.⁵⁵

Na quarta etapa os fosfatos da camada dissolvem-se e se reprecipitam muito rapidamente, o que ocasiona uma organização dos cristais diminuindo a porosidade da camada.⁵⁵

Os processos de fosfatização podem ser classificados quanto: a composição do banho (fosfatos de ferro, manganês, zinco, zinco-cálcio); a temperatura (é considerada fosfatização a quente acima de 80°C e fria abaixo de 50°C); ao tempo de imersão (é considerada normal acima de 30 minutos e rápida abaixo de 5 minutos) e modo de aplicação (imersão e jateamento).³⁸

2.3.3.1 Camadas de fosfato de ferro II

Foram as primeiras camadas utilizadas e inicialmente eram obtidas a partir de banhos de ácido fosfórico e fosfato diácido ferroso, sem aceleradores. Estas camadas possuem granulometria grosseira e coloração cinza escura. São constituídas principalmente de $\text{Fe}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe hereaulita) e são relativamente espessas (maiores que 5 g/m²).⁵⁴

Os banhos mais utilizados são os que contêm fosfato de metais alcalinos (fosfato diácido de sódio) ou de amônio (fosfato diácido de amônio). As camadas são constituídas de uma mistura de fosfato de ferro ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e cerca de 80% de óxido de ferro (Fe_3O_4 conhecida por magnetita) e são geralmente delgadas (menores que 1g/m²).⁵⁶ Isto comprova que ela não é uma camada formada unicamente por fosfatos.

Os processos de formação das camadas de fosfato de ferro obtidas a partir de banhos de metais alcalinos ou de amônio são mais versáteis que os outros tipos. Os banhos são constituídos principalmente por:⁵⁷

1. 2 a 20 g L⁻¹ de um fosfato diácido de metal alcalino (NaH₂PO₄ é o mais utilizado) ou de amônio;
2. pH entre 3,5 e 6 ajustado com a adição de ácido fosfórico;
3. Alguns aceleradores que aumentam a velocidade de formação da camada como, por exemplo, os boratos, nitratos, nitritos e molibdatos.
4. Agentes complexantes que complexam os íons ferrosos mantendo-os em solução, diminuindo a intervenção da lama na camada que se formará;
5. Surfactantes para limpeza da superfície;

O uso de aceleradores, complexantes e surfactantes são opcionais e depende da aplicação da camada fosfatizada. Este tipo de fosfatização, por formar camadas muito delgadas é indicado para substratos de pintura que não serão expostos a meios fortemente corrosivos.⁵⁶

Como as camadas são porosas é necessária a etapa de selagem, após a fosfatização, para que as características anticorrosivas sejam melhoradas⁵⁸. Geralmente aplica-se um banho de ácido crômico diluído.^{2, 52}

2.3.3.2 Camadas de fosfato de zinco

São obtidas a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido de zinco, além de aceleradores e outros constituintes que são opcionais. É o sistema mais utilizado devido a sua boa proteção contra corrosão.³⁸ Ela proporciona uma boa aderência para a pintura, redução das correntes de corrosão e uma barreira contra a difusão da água e oxigênio.⁵⁹

As camadas deste tipo, em sua maioria, são cristalinas e de coloração acinzentada.⁵⁴ São formadas por fosfato tetrahidratado de zinco (Zn₃(PO₄)₂·4H₂O, conhecido como hopeíta)⁵⁹ e fosfato duplo de ferro e de zinco tetrahidratado (Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O conhecido como fosfilita). A parte da camada mais próxima do substrato metálico é rica em ferro e a mais afastada ou é rica em zinco.⁶⁰

A espessura e o tamanho do cristal não dependem somente da composição do banho e sim do pré-tratamento ao qual o substrato metálico foi submetido. Tratamentos mecânicos como lixar e polir a superfície produz em uma camada mais refinada de cristais.⁵⁹

Camadas mais finas de até 10 g/m^2 são obtidas com banhos acelerados sendo utilizadas como base para pintura. As camadas mais espessas de até 43 g/m^2 são geralmente destinadas para conformação ou oleamento.⁵⁴

Outro tipo de banho muito utilizado para a pintura é o fosfato de zinco modificado com cálcio.⁶¹ As seguintes vantagens são encontradas com a adição de cálcio:

1. As camadas são mais uniformes e possuem uma baixa espessura permitindo seu uso em conjunto com tintas;
2. Reduz o grão da camada fosfatizada, permitindo uma camada menos porosa e com melhoras na adesão de tintas;
3. Reduzem a formação de lodo no processo da fosfatização;
4. Não é tóxico, tem ampla disponibilidade e é de fácil manuseio;

2.3.3.3 Camadas de fosfato de Manganês

Possui melhor resistência ao desgaste e a corrosão do que os outros tipos de fosfatização.⁶² São aplicadas geralmente em partes internas de motores à combustão e caixas de transmissão. A superfície fosfatizada apresenta coloração cinza escura e só é formada por imersão a altas temperaturas (90 a 95°C) da peça no banho. As espessuras variam entre $5,4$ e $32,3 \text{ g/m}^2$, mas podem ser maiores se for necessário.⁵⁴

As camadas tendem a apresentar granulação grosseira. Por esta razão, geralmente, na limpeza do substrato evita-se o uso de desengraxantes alcalinos que determinam a obtenção de cristais de granulação grosseira. Um pré-tratamento adequado é necessário para a redução do tamanho de grão destes cristais.⁵⁴

2.4 APLICAÇÃO DO TANINOS NO ESTUDO DA CORROSÃO

Por mais de cem anos os taninos vem sendo utilizados na formulação de águas de alimentação de caldeiras de baixa pressão para prevenir a corrosão das partes internas e por mais de quarenta anos nos sistemas de resfriamento a água.^{8,63} O tanino é responsável por reduzir a concentração de oxigênio em meios aquosos aerados⁶⁴ e produzir um filme protetor.

Jaén *et al.*⁶⁵ atribui o mecanismo da ação inibidora dos taninos a transformação de produtos de corrosão do ferro como a lepidocrocita (γ -FeOOH) e a goetita (α -FeOOH) em produtos inertes, estáveis e aderentes. Ross *et al.*⁶⁶ mostram que os taninos reduzem a lepidocrocita para magnetita (Fe_3O_4).

Quando íons Fe^{3+} e polifenóis provenientes do tanino que possuem o grupo hidroxila na posição orto reagem entre si na presença de oxigênio, ocorre à formação de um complexo altamente insolúvel de coloração violeta denominado ferro-tanato.⁶⁷ Se esta reação ocorrer na ausência de oxigênio os complexos formados são solúveis.⁶⁸ Devido a esses grupos vicinais do anel aromático os taninos têm a capacidade de formar quelatos com o ferro ou outros metais, como por exemplo o cobre.³ Yahya *et al.*⁶⁹ reporta a formação de complexos entre o ferro e ambos os tipos de taninos (hidrolisáveis e condensados). De acordo com Seavell *et al.*⁷⁰, este complexo férrico insolúvel age como uma barreira contra a difusão do oxigênio não sendo formado em meios fortemente ácidos. Desta forma, a reação dos produtos de corrosão do aço e os taninos foram estudados na aplicação de removedores de ferrugem do aço.

Encontram-se três estruturas possíveis para os complexos ferro-tanato que são apresentadas na Figura 24. Gust *et al.*⁶⁷ através da espectroscopia Mössbauer determinou que quando as reações ocorrem em um meio com 15% de compostos polifenólicos e pH entre 1 e 7, apenas mono e bis-complexos se formam enquanto os tris-complexos são formados em pH superior a 7. Se a reação dos taninos com a ferrugem ocorrer na superfície do aço, apenas mono-complexos são formados inicialmente, aumentando a resistência à corrosão.⁶⁷ Iglesias *et al.*⁷¹ identificou a formação de bis-complexos através do aumento do tempo de reação entre o tanino e a camada de ferrugem.

A aplicação dos taninos no estudo da corrosão, mesmo estudada por muitos autores, ainda tem a sua eficiência bastante discutida. Favre *et al.*^{3, 72} afirmam que o tanino não inibe a dissolução do ferro devido ao complexo formado entre o ferro e o tanino inibirem a reação de redução da lepidocrocita para a magnetita. A magnetita pode agir como cátodo na corrosão atmosférica tendo desta forma uma importante característica protetora.³ Galván *et al.*⁷³ através de testes de espectroscopia de impedância eletroquímica concluíram que o tanino não bloqueia efetivamente a atividade corrosiva em amostras de aço previamente oxidadas em meios aquosos.

Lahodny-Šarc *et al.*⁷⁴ e Barrero *et al.*⁷⁵ atribuem essas opiniões contraditórias da literatura a grande diversidade de materiais e condições experimentais utilizadas nos experimentos.

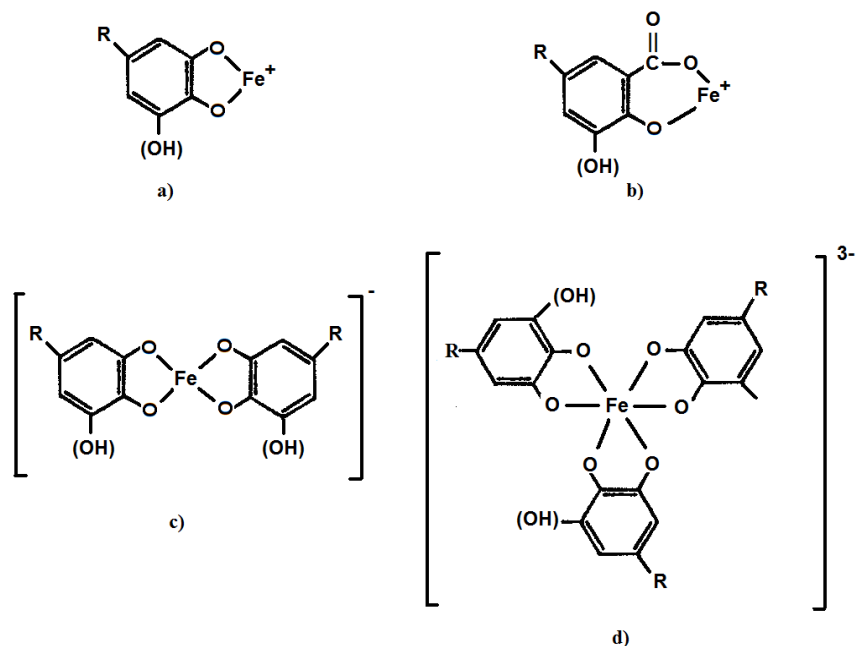


Figura 24: Complexos formados entre polifenóis e ferro: a) mono-complexo catecolado; b) mono-complexo salicilado; c) bis-complexo; e d) tris-complexo. R são os ligantes do polifenol.⁶⁷

2.4.1 Aplicação dos Taninos como inibidores de corrosão

Rahim *et al.*⁴ estudaram a inibição dos monômeros flavonóides do Mangrove em meio ácido para o aço carbono utilizado na indústria automotiva e em seguida compararam a eficiência da inibição com os taninos comerciais de mimosa, quebracho e castanheira. Os testes eletroquímicos mostraram que os monômeros agem principalmente como inibidores catódicos na corrosão do aço e a sua eficiência depende do pH do meio. Quanto maiores os valores de pH menos eficiente se tornam estes inibidores. Outro ponto interessante foi que o mecanismo atribuído ao inibidor em um pH muito baixo (pH 0,5) foi o de adsorção química devido à ausência de depósitos (complexos insolúveis) na superfície do metal.⁴

Outro trabalho proposto por Rahim *et al.*⁷⁶ testou a eficiência de inibição do tanino de Mangrove utilizado em conjunção com ácido fosfórico para amostras de aço pré-oxidadas em meio de cloreto de sódio. Na presença apenas de taninos de mangrove em meio neutro o E_{corr} muda para valores mais negativos e com a adição de ácido fosfórico para valores mais positivos. A adição de ácido e tanino reduziu ambas as correntes anódica e catódicas.⁷⁶ Novamente a eficiência de inibição é reduzida com um aumento no pH do meio. Em valores

de pH de 0,5 e 2,0 o uso isolado do tanino de mangrove obteve melhor resultado enquanto que em pH 5,5 a adição de ácido fosfórico aumentou a eficiência. Entretanto o uso isolado do ácido fosfórico neste pH 5,5 é mais eficiente que em conjunto com o tanino, devido às reações de competição entre o tanino e o ácido. Gust⁷⁷ e Nasrazadani⁷⁸ reportaram que a cinética de reação do tanino com o ferro é mais lenta que com o ácido fosfórico e conseqüentemente mais fosfatos são formados comparados com a quantidade dos complexos ferro-tanato também formados. O mecanismo de reação do ácido fosfórico com fases do ferro formando fosfato é encontrado na literatura.^{78, 79} A espectroscopia de infravermelho mostra que a lepidocrocita reage mais rapidamente com o ácido fosfórico, seguido pela magnetita e goetita.^{79,78}

Martinez *et al.*^{80, 81, 82, 83, 84} propôs estudos da caracterização do processo de adsorção do tanino de mimosa (condensado) e castanheira (hidrolisável) em aço baixo carbono e meio ácido através de funções termodinâmicas e modelos moleculares.

O primeiro destes artigos estuda o mecanismo de inibição do tanino de mimosa em aço de baixo carbono em solução de ácido sulfúrico em pH 1, 2 e 3.⁸⁰ Em valores de pH 1 e 2 o tanino de mimosa comportou-se como inibidor misto, reduzindo ambas correntes catódicas e anódicas e a eficiência de inibição aumentou com a concentração de inibidor. O mecanismo de adsorção foi aproximado pelas isotermas do tipo Temkim e Frumkim. Os valores da energia livre de adsorção sugerem um mecanismo baseado na adsorção química das moléculas do tanino na superfície do metal. Esta adsorção ocorre através do par livre de elétrons do oxigênio (do grupo OH⁻ ligados aos anéis aromáticos da molécula de tanino) e a superfície do metal.⁸¹ Nestes valores de pH não ocorreu à formação do complexo ferro-tanato conforme também mencionado por Seawell *et al.*⁷⁰ Em pH 3 ocorreu à formação do complexo de coloração escura que foi observado na superfície do metal e no eletrólito. A adsorção deste complexo ferro-tanato obedece à isoterma de adsorção de Freundlich. Os valores de energia livre de adsorção sugerem o mecanismo de adsorção física neste pH. Os valores negativos das energias livres de adsorção nos três valores de pH estudados indicam um processo espontâneo.⁸⁰

Outro estudo de Martinez *et al.*⁸³ utiliza as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica no estudo do comportamento do tanino de mimosa em meio acidificado com ácido clorídrico. Os resultados da polarização mostram os seguintes resultados de acordo com o aumento da concentração de inibidor: aumento na eficiência de inibição, diminuição da inclinação anódica de Tafel (b_a), redução na densidade de corrente de corrosão. Entretanto uma variação não significativa ocorre nas inclinações catódicas de Tafel (b_c) o que indica uma diminuição da evolução de hidrogênio devido ao

bloqueio da superfície metálica pelo inibidor. Os resultados mostram um aumento na eficiência de inibição como o aumento da concentração de tanino de mimosa.⁸³

A eficiência de inibição do tanino de castanheira em meio ácido também foi estudada por Martinez *et al.*⁸⁴ A principal diferença entre este tanino e o de mimosa é que o de castanheira possui taninos do tipo hidrolisável como componentes majoritários de sua composição.⁸⁵ Neste caso os constituintes do tanino de castanheira são adsorvidos através de forças eletrostáticas que agem entre os dipolos moleculares do tanino e a superfície carregada do metal.⁸⁴

No artigo escrito por Kuznetsov⁶⁸ podem-se encontrar diversos inibidores como, por exemplo, surfactantes que são utilizados em conjunto com os taninos. Lahodny-Šarc *et al.*⁷⁴ verificou a eficiência de inibição de uma mistura de tanino e gluconato de cálcio para o aço em meio neutro em água encanada (água dura) e destilada. O autor utilizou a polarização potenciodinâmica como técnica eletroquímica de análise. O tanino utilizado isoladamente não demonstrou ser um inibidor eficiente para o aço não oxidado, pois reduziu o pH das soluções e promoveu reações de dissolução do aço. A mistura mostrou-se eficiente tanto para água destilada como para água encanada. A adição de gluconato de cálcio aumenta o pH da solução e assegura a formação de um complexo de baixa solubilidade na superfície do metal.

Mabrou *et al.*⁸⁶ estudou a inibição da corrosão do cobre em meio NaCl na presença do tanino hidrolisado extraído das flores da *Tamarix articulata*. Os resultados mostram que o tanino age como inibidor anódico e seu efeito depende da concentração de tanino utilizado. Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica mostram uma similar eficiência de inibição. Os complexos formados entre o tanino e as espécies iônicas do cobre são insolúveis e se depositam sobre a superfície do cobre, bloqueando a sua superfície durante a polarização anódica.⁸⁶

2.4.2 Aplicação dos taninos na fosfatização

Os taninos são usados há muitos anos como inibidores de corrosão do aço durante a fosfatização.⁸⁷ Sheir⁸⁸ utilizou em sua formulação apenas ácido fosfórico, tanino hidrolisável, água e álcool. Emeric *et al.*⁸⁹ desenvolveu um tipo de fosfatização para o aço previamente oxidado, que leva componentes como tanino e agentes surfactantes em sua formulação, para ser aplicado em superfícies onde não é possível a utilização do jateamento abrasivo. Dodd *et al.*⁹⁰ propôs em sua patente a utilização de taninos (preferencialmente tanino de quebracho) em conjunto com compostos de molibdênio ou tungstênio para acelerar a formação da camada

fosfatizada e melhorar a sua qualidade. Pedrazzini⁹¹ utilizou em sua formulação além de formaldeído e alcoóis, tanino hidrolisável para a formação do quelato insolúvel.

Recentemente, Hsu *et al.*⁹² aplicou uma patente de um processo de fosfatização para ligas de magnésio que contém tanino em sua formulação, além de ácido fosfórico, carbamida, ácido nítrico e dihidrogênio fostato de magnésio.

2.4.3 Aplicação dos taninos na formulação de *primers*

Devido à capacidade já mencionada de reagir com produtos de corrosão e de reagir com formaldeídos, os taninos são amplamente utilizados na formulação de *primers* anticorrosivos. Ross *et al.*⁶⁶ formulou um *wash primer* utilizando uma solução aquosa de tanino de mimosa ajustado a um pH 2 com ácido fosfórico e uma pequena quantidade de agente umectante. Esta formulação foi desenvolvida para aplicação em superfícies que possuem apenas a ferrugem fortemente aderida que permanece mesmo após a remoção da ferrugem solta através de tratamento manual mecânico. Os autores reportaram que este *wash primer* retarda o aparecimento de novos pontos de corrosão e conseqüentemente melhora a durabilidade do filme de tinta aplicado posteriormente. Entretanto, o filme tem sua efetividade reduzida quando exposto a umidade excessiva.

Matamala *et al.*^{1, 93} desenvolveu *primers* anticorrosivos utilizando taninos de acácia e pinheiro. Nas suas formulações o autor utiliza extratos de taninos e o polivinil butiral (ligante). Os *primers* foram utilizados em conjunção com tintas de resinas alquídicas, vinílicas e epoxídicas. O sistema de pintura (*primer* mais a tinta protetora) obteve uma grande melhoria nas propriedades anticorrosivas comparado com a tinta protetora utilizada sozinha. O sistema *primer-epóxi* foi o que apresentou melhor desempenho, o que é esperado devido à grande qualidade da resina epoxídica. Uma comparação entre as duas formulações mostra que o constituído de tanino de pinheiro possui melhores características protetoras que o constituído de tanino de acácia.^{1, 93}

Kassim *et al.*⁹⁴ formulou um *wash primer* com o tanino de mimosa utilizando como agente ligante também o polivinil butiral. O *wash primer* desenvolvido apresentou propriedades corrosivas inferiores aos que contém fosfato e cromato, entretanto quando utilizado em conjunto com o formulado a base de fosfato de zinco apresentou propriedades superiores aos que contém cromato. Pardini *et al.*⁹⁵ formulou um *wash primer* com tanino de castanheira e também encontrou boas propriedades anticorrosivas. Sack *et al.*⁹⁶ desenvolveu um *primer* com este tanino que foi patenteado por seu grupo de pesquisa.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

As chapas de aço carbono 1020 utilizadas como eletrodo de trabalho em todos os experimentos têm a composição detalhada na Tabela II.

Tabela II: Composição das chapas de aço carbono utilizadas nos experimentos. Determinação feita via Espectrometria de Emissão ótica de acordo com a norma ASTM 415.

<i>Composição Química (% em massa)</i>						
Elementos	C	Mn	P	S	Cu	Cr
Média	0,103	0,46	0,013	0,096	0,01	0,18

Os eletrodos de trabalho foram lixados com lixas de granulometria de #150, #600 e #1200, respectivamente. Após foi feito o desengraxe com uma mistura de acetona e clorofórmio.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A água destilada foi preparada com um sistema de destilação Biomatic (Brasil) e a água desionizada por um sistema EASYpure LF (EUA).

Ácido fosfórico (Merck, Alemanha), dihidrogênio fosfato de sódio (Vetec, Brasil) e água destilada foram utilizados no preparo dos banhos de fosfatização. Ácido sulfúrico (Synth, Brasil) foi utilizado para ajuste de pH nos testes de inibição. Sulfato de sódio (VETEC, Brasil) foi utilizado para o preparo das soluções eletrolíticas.

Os taninos de acácia (condensado) e pinheiro (hidrolisável) foram cedidos pelo Laboratório de Operações Unitárias da PUC-RS.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

3.2.1 Medidas Eletroquímicas

As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas no AUTOLAB PG-STAT30. As curvas de polarização potenciodinâmica foram feitas com uma velocidade de varredura de 5 mV/s.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas no MICRO AUTOLAB. Todas as medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto (OCP), modo potenciostático sendo a amplitude de voltagem senoidal de 10 mV, e a faixa de frequência utilizada foi entre 10^5 e 10^{-2} Hz.

Em todos os testes eletroquímicos foi utilizada uma célula de vidro composta por três eletrodos, o eletrodo de trabalho foi o aço 1020, o de referência é o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo um fio de platina. O esquema de montagem da célula é mostrado na Figura 25. Os potenciais no texto são relativos ao ECS ($-0,24$ vs EP_H).

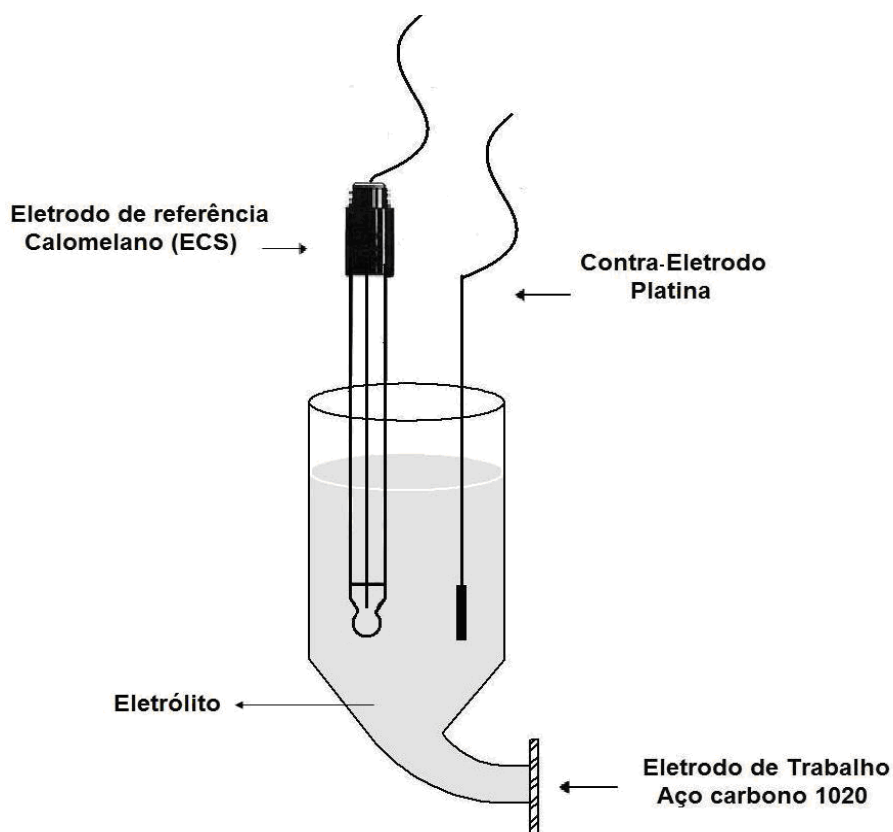


Figura 25: Esquema de montagem da célula de vidro com os respectivos eletrodos.

O eletrodo de trabalho foi fixado na célula de vidro com uma cola epóxi (Poxipol) e a sua área delimitada em $0,6 \text{ cm}^2$.

3.2.2 Ajustes de pH

As medidas de pH foram realizadas no potenciômetro DIGIMED DM 20. A calibração do potenciômetro foi realizada com soluções tampão da Synth.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 acoplado a um espectrômetro EDS da EDAX New XL30.

3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

As amostras foram preparadas através da formação de uma pastilha de 13 mm de diâmetro com KBr (suporte da amostra) em quantidade suficiente (qualitativa) para obter espectros numa faixa de transmitância de aproximadamente 10% a 90%. O equipamento é um espectrômetro FTIR da Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

3.3 PREPARAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

3.3.1 Taninos como inibidores

Diferentes tipos de eletrólitos foram preparados para testar a inibição dos taninos em meios com diferentes valores de pH: 6 e 2,5. O pH natural da solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ é 6. Nos testes com eletrólito pH 2,5 o eletrólito de concentração 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ foi acidificado até o pH 2,5 com a adição de ácido sulfúrico concentrado.

Para testar o efeito da inibição dos taninos foram preparadas soluções com o tanino de acácia e o de pinheiro na faixa de concentração de 0,1 até 2 g de tanino por litro de solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ de pH 2,5 e 6.

3.3.2 Incorporação dos taninos no banho de fosfatização

O processo de fosfatização consiste em imergir o eletrodo de trabalho (chapa de aço carbono 1020) durante 24 horas, em uma solução 10 g L⁻¹ de NaH₂PO₄ acidificada com H₃PO₄ até atingir o valor de pH 3,5. Após esse período de imersão a chapa fosfatizada foi retirada do banho, lavada com água destilada e seca com ar quente. Este processo de fosfatização é conhecido como fosfatização à frio.^{2, 97}

Para a verificação do comportamento do tanino de acácia no processo de fosfatização, formulou-se o seguinte banho: 0,5 g de tanino de acácia por litro de solução (10 g L⁻¹ de NaH₂PO₄ acidificada com H₃PO₄ até pH 3,5). A chapa de aço carbono, previamente lixada e

desengordurada, foi imersa neste banho também por 24 horas. Após esse período foi retirada do banho, limpa com água destilada e seca com ar quente. O mesmo processo foi feito para o tanino de pinheiro, apenas substituindo o tanino de acácia na formulação do banho por 0,5 g de tanino de pinheiro.

3.3.3 Uso de taninos como selante das chapas fosfatizadas

Nesta etapa foi verificada a eficiência dos taninos como selante das chapas fosfatizadas. Estas chapas foram obtidas por banhos de fosfatização sem a incorporação dos taninos. O processo de fosfatização utilizado foi o descrito no item anterior (3.3.2). Após as chapas previamente fosfatizadas e secas, foram imersas em um banho de selagem contendo o tanino. Dois banhos foram propostos: o primeiro consiste em uma solução de 4 g L⁻¹ de tanino de acácia em água desionizada e o segundo consiste em uma solução de 4 g L⁻¹ de tanino de pinheiro em água desionizada.

O tempo ideal de imersão da chapa fosfatizada no banho de selagem foi de 40 minutos. Após o banho, a chapa selada foi seca com ar quente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TANINOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

4.1.1 Definição da concentração de inibidor utilizado

4.1.1.1. Eletrólito pH 6

Nesta etapa foi determinada a concentração ideal de tanino de acácia e pinheiro que posteriormente será utilizada nos testes de inibição. Foram determinadas curvas de polarização potenciodinâmica, mostradas nas Figuras 26 e 27, para avaliação dos resultados de diferentes concentrações de taninos adicionados na solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6). O tempo de imersão nos eletrólitos foi de 1 hora.

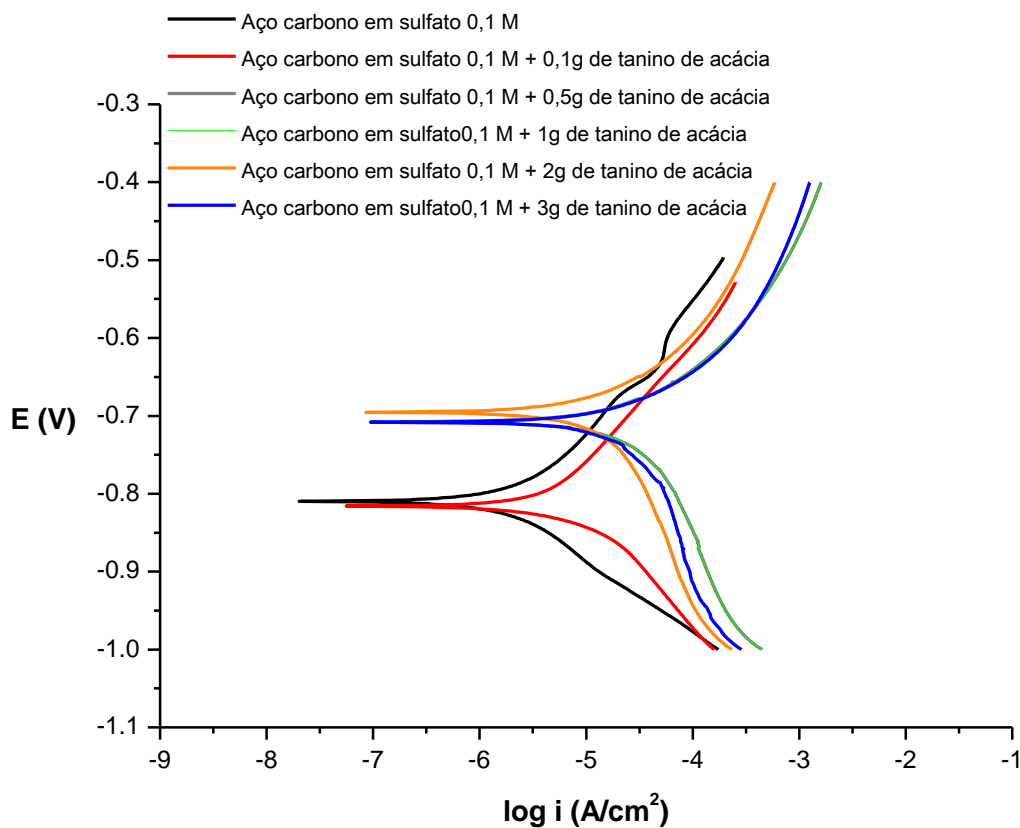


Figura 26: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em meio Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerado, estático, pH = 6,0 e à temperatura ambiente para diferentes concentrações de tanino de acácia em 1 hora de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre $-1,0$ e $-0,3 \text{ V}$.

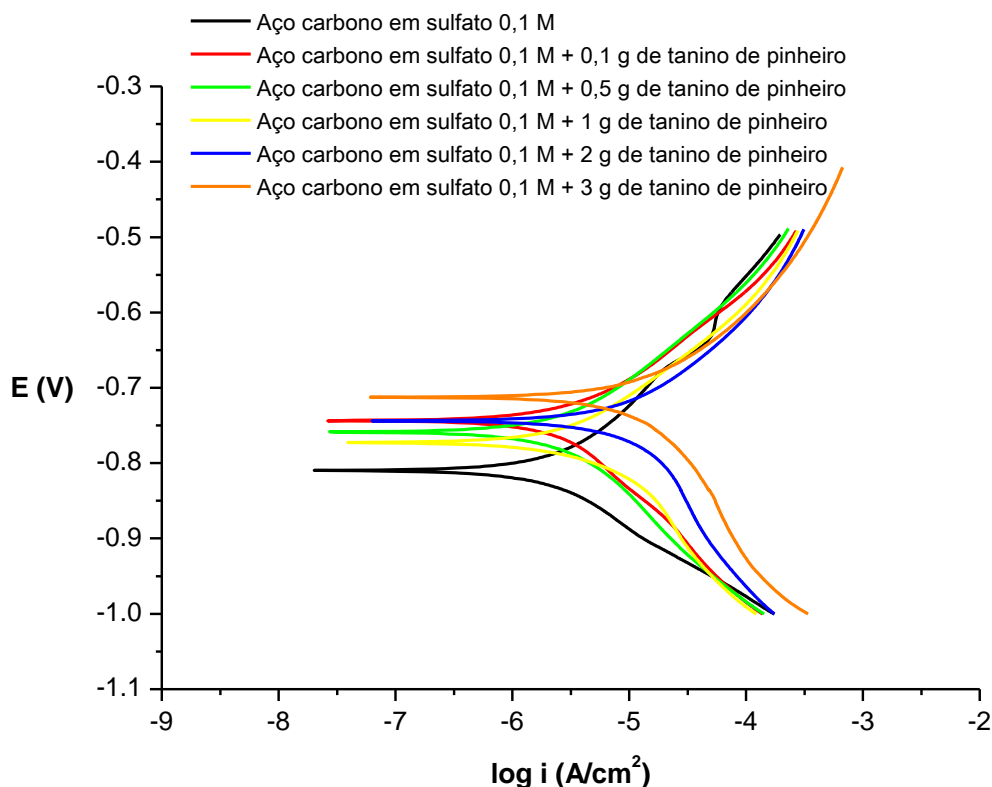


Figura 27: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em meio Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerado, estático, $\text{pH} = 6,0$ e à temperatura ambiente para diferentes concentrações de tanino de pinus em 1 hora de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre $-1,0$ e $-0,3 \text{ V}$.

Podemos observar através das curvas de polarização do tanino de acácia uma mudança significativa de comportamento a partir da adição de $0,5$ gramas de tanino, onde se verifica um deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) para valores mais positivos indicando o recobrimento do eletrodo por um filme. Nas curvas de polarização traçadas com a adição do tanino de pinheiro observamos uma diferença no comportamento a partir de $0,1$ gramas de tanino e também o deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) para valores mais positivos.

Para o tanino de acácia podemos notar um aumento mais acentuado nos valores de E_{corr} a partir da adição de 1 g L^{-1} do tanino. As densidades das correntes de corrosão aumentam com o aumento da concentração de tanino. Isto ocorre devido a dissolução do aço carbono para a formação dos complexos ferro-tanato neste pH que é próximo ao neutro ($\text{pH} 6$). Este fato foi reportado por Lahodny-Šarc *et al.*⁷⁴ que testou a inibição do ácido tânico para o aço carbono ($0,35\%$ de carbono em massa) em água encanada. O maior deslocamento de E_{corr} para um potencial mais nobre, ocorreu na adição de 2 g L^{-1} de tanino de acácia.

A partir das curvas de polarização do tanino de pinheiro, podemos observar um aumento significativo do valor do E_{corr} a partir da adição de 2 g L^{-1} de tanino. Entretanto adições maiores que 2 g L^{-1} do tanino de pinheiro não são dissolvidas totalmente na solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, o que pode prejudicar a avaliação dos resultados.

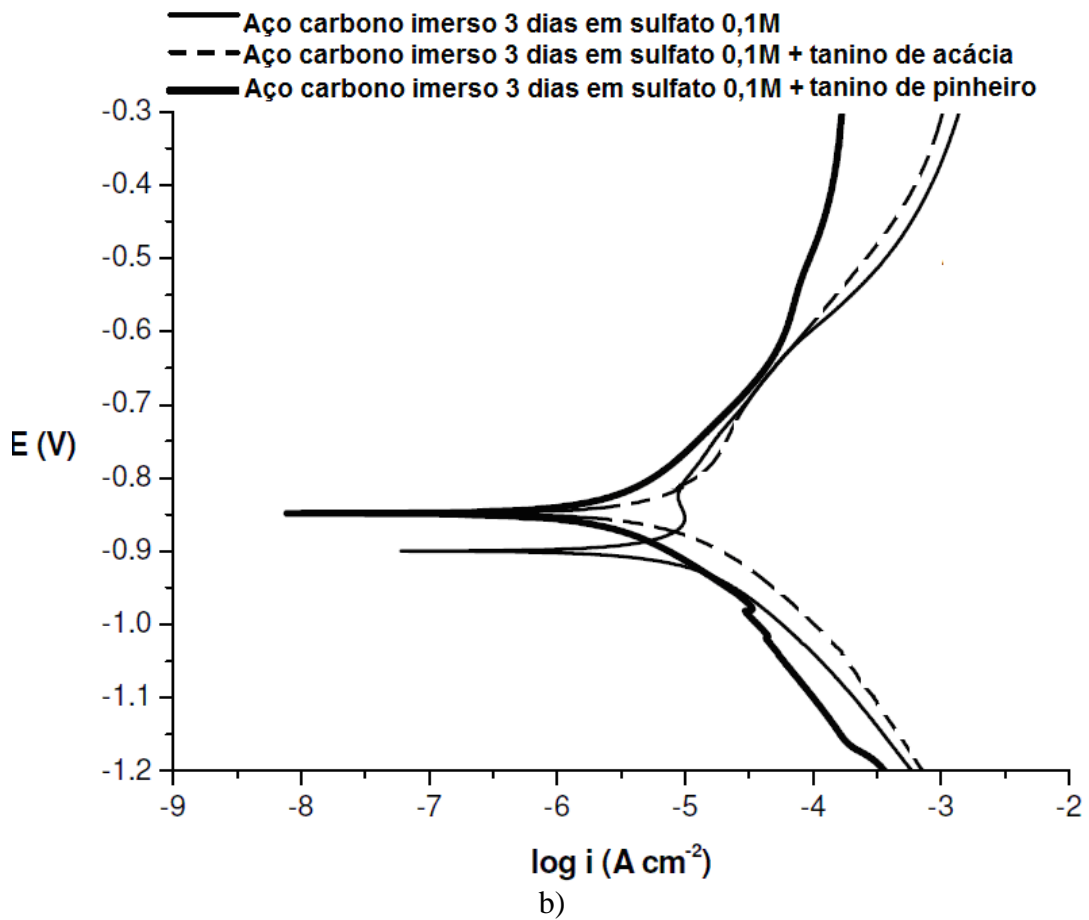
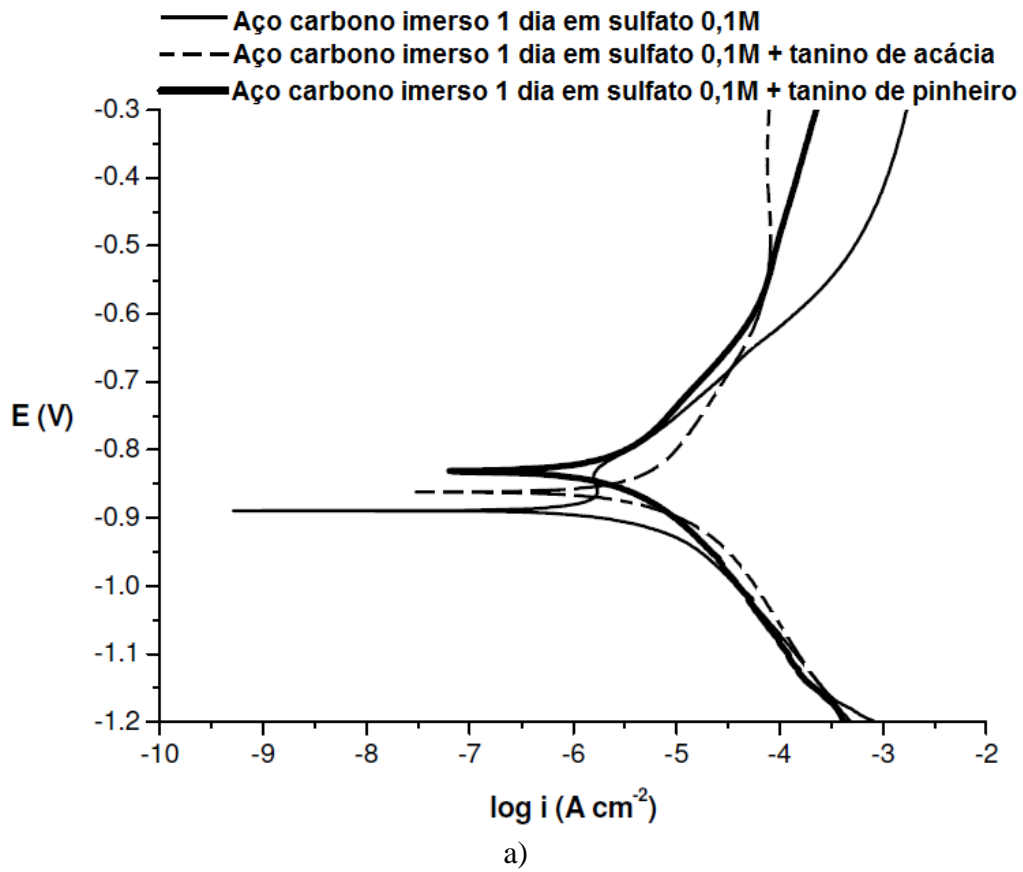
Desta forma, a fim de padronizar todos os experimentos, foi utilizada a concentração de 2 g L^{-1} de ambos os taninos nos testes de inibição, valor este que é muito próximo aos utilizados em experimentos de inibição por alguns autores.^{4, 76, 86} Rahim *et al.*⁴ obteve as melhores eficiências de inibição para os monômeros isolados de taninos em concentrações de 3 e 6 g L^{-1} em solução aerada de HCl, entretanto uma pequena diferença de eficiência foi obtida entre 3 e 6 g L^{-1} . Em seu outro trabalho⁷⁶ utilizou concentrações de 3 g L^{-1} de tanino de mangrove em solução 3,5% de NaCl em diversos valores de pH. Mabrouir *et al.*⁸⁶ obteve uma eficiência de inibição de 93,2 % utilizando uma concentração de 2 g L^{-1} de tanino de *Tamarix articulata* em estudos de inibição do cobre em meio NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.2 Estudo do comportamento dos taninos de acácia e pinheiro como inibidores de corrosão em pH 6

Visualmente após a primeira hora de imersão do aço carbono em uma solução 2 g L^{-1} de tanino, tanto de acácia como de pinheiro, ocorreu a formação de um precipitado de cor violácea no seio do eletrólito e na superfície do eletrodo de trabalho (aço carbono). Este fato foi reportado por Gust *et al.*⁶⁷ e foi atribuído à formação de um complexo, neste pH, entre os íons do ferro e o tanino de castanheira, denominado ferro-tanato. Entretanto, na solução do tanino de pinheiro a formação do precipitado foi menor, indicando uma menor quantidade formada de complexo.

4.1.2.1 Polarização Potenciodinâmica

A Figura 28 apresenta as curvas de polarização pontenciodinâmica do aço carbono em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6, em presença e ausência de 2 g L^{-1} de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão: 1, 3 e 7 dias de imersão.



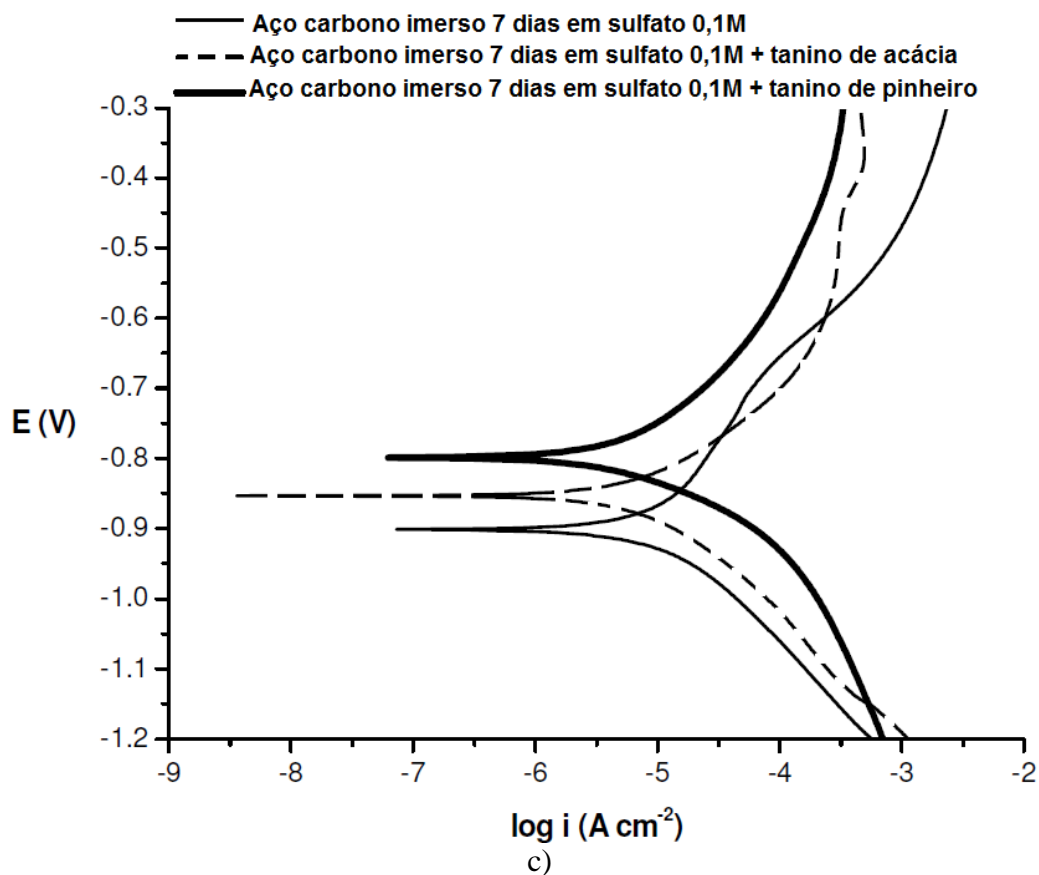


Figura 28: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em meio Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerado, estático, $\text{pH} = 6,0$ e à temperatura ambiente em presença e ausência de 2 g L^{-1} de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão. a) 1 dia de imersão; b) 3 dias de imersão e c) 7 dias de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre $-1,2$ e $-0,3 \text{ V}$.

Conforme observado através da Figura 28a e 28b há a presença de corrosão por pite quando o aço carbono 1020 foi imerso 1 e 3 dias em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem a presença de inibidor. Entretanto, na presença dos taninos a corrosão por pite não foi verificada.

A partir dos dados obtidos na Figura 28 foram calculados, usando a extrapolação de Tafel, o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) a resistência de polarização (R_p) e a eficiência de inibição (η_{pol}) das amostras de aço carbono 1020 imersas na solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com e sem 2 g de tanino de acácia e pinheiro para 1, 3 e 7 dias de imersão. O cálculo da eficiência de inibição foi realizado através das medidas de R_p obtidos pelo método de extrapolação de Tafel.

Tabela III: Parâmetros obtidos em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ na presença e ausência de tanino de pinheiro e acácia em pH 6 das amostras de aço carbono 1020 através da polarização potenciodinâmica.

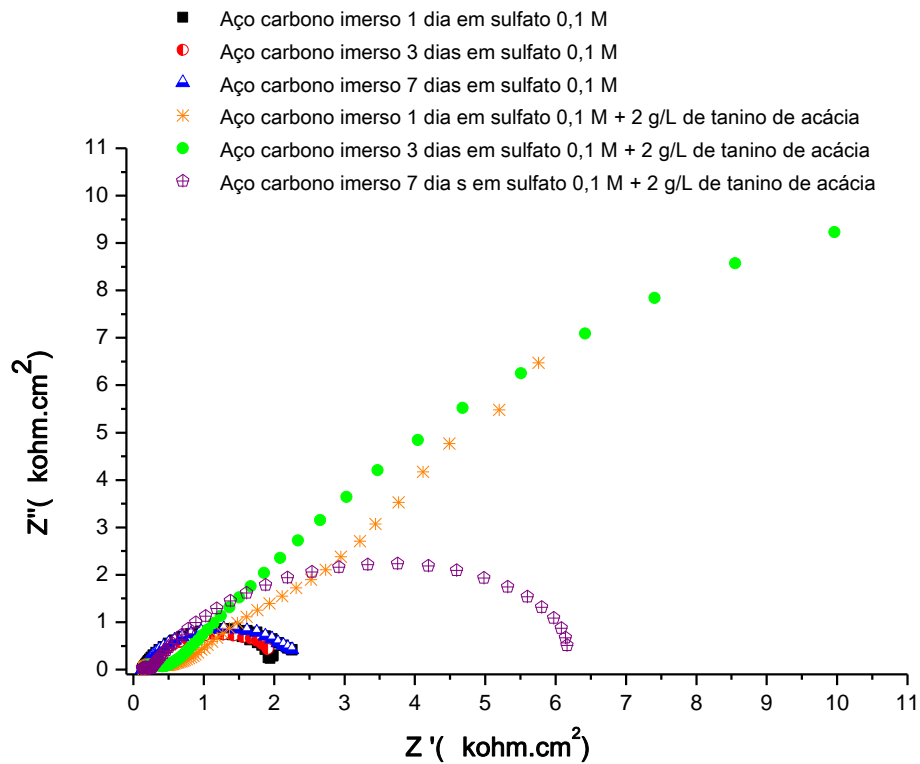
	i_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	E_{corr} (V)	R_p ($kohm.cm^2$)	η_{pol} (%)
<i>Aço imerso 1 dia em sulfato</i>	1,38	-0,89	6,60	-
<i>Aço imerso 1 dia em sulfato + Acácia</i>	3,40	-0,86	2,13	*
<i>Aço imerso 1 dia em sulfato + pinheiro</i>	3,79	-0,83	1,01	*
<i>Aço imerso 3 dias em sulfato</i>	4,99	0,90	1,17	-
<i>Aço imerso 3 dias em sulfato + acácia</i>	3,88	-0,85	1,34	13
<i>Aço imerso 3 dias em sulfato + pinheiro</i>	5,03	-0,85	1,04	-
<i>Aço imerso 7 dias em sulfato</i>	4,38	-0,90	1,17	-
<i>Aço imerso 7 dias em sulfato + acácia</i>	3,34	-0,85	1,21	4
<i>Aço imerso 7 dias em sulfato + pinheiro</i>	9,45	-0,80	0,534	*

* Eficiência de inibição menor que zero.

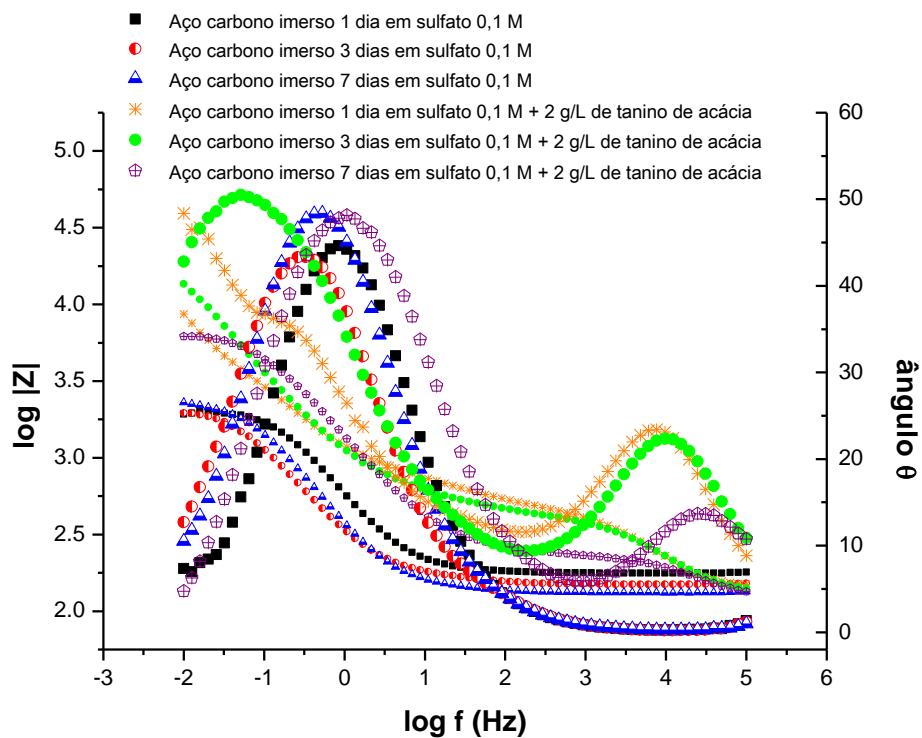
A partir dos parâmetros da Tabela III observa-se que o tanino de pinheiro não se mostrou eficiente em nenhum dia de imersão. O tanino de acácia, entretanto, apresentou melhor eficiência no terceiro dia de imersão da amostra de aço, sugerindo que a cinética de adsorção dos complexos com o tanino é lenta. As densidades de corrente de corrosão aumentaram para ambos os taninos no primeiro dia de imersão, isto devido a dissolução do metal para a formação do complexo ferro-tanato, conforme verificado por Lahodny-Šarc *et al.*⁷⁴ quando testou a eficiência do ácido tânico em água neste valor de pH. Este fato também é refletido na resistência de polarização que diminui na presença de ambos os taninos no mesmo período de imersão.

4.1.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas para amostras de aço carbono imersas em solução Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ pH 6 na presença e ausência de 2 g L⁻¹ de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão no OCP. As figuras 29 e 30 mostram os diagramas de Nyquist e Bode traçados na presença e na ausência dos taninos de acácia e pinheiro respectivamente.

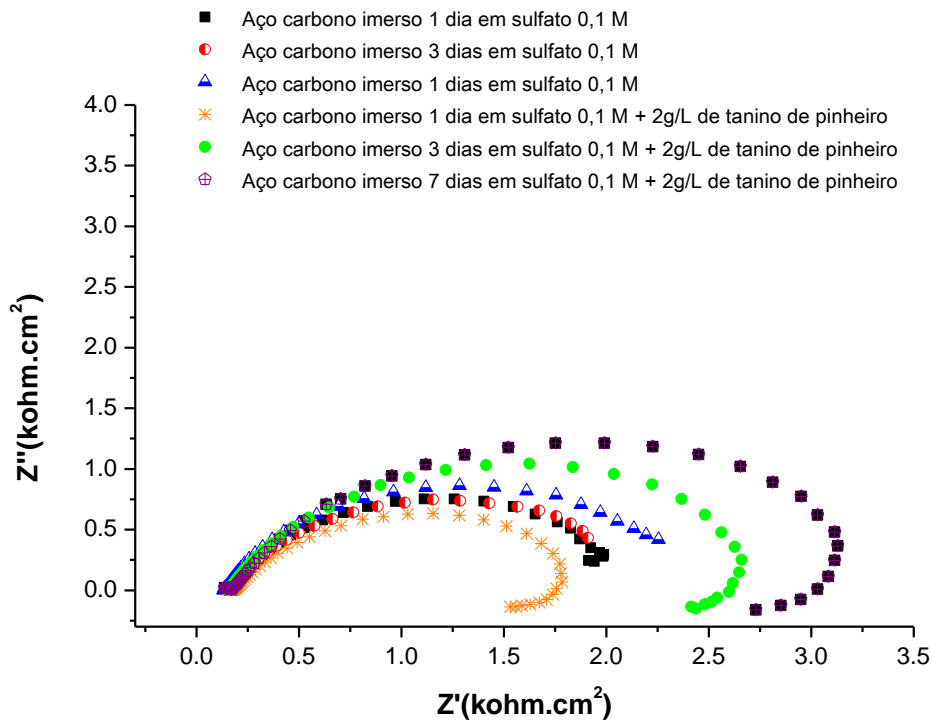


a)

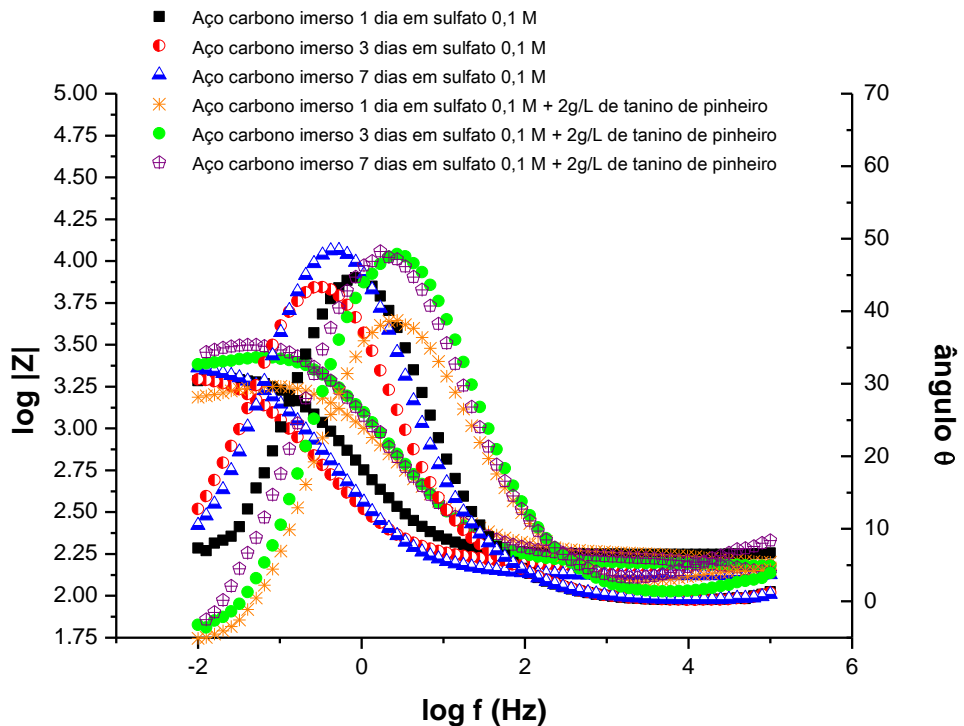


b)

Figura 29: a) Diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode obtidos para o aço carbono 1020 em solução Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , aerada, estática, $\text{pH}=6,0$ e à temperatura ambiente com e sem adição de tanino de acácia 2 g L^{-1} em diferentes tempos de imersão.



a)



b)

Figura 30: a) Diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode obtidos para o aço carbono 1020 em solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerada, estática, $\text{pH}=6,0$ e à temperatura ambiente com e sem adição de tanino de pinheiro 2 g L^{-1} em diferentes tempos de imersão.

Os diagramas de Nyquist (Figura 29a e 30a) mostram uma pequena variação na resistência de polarização obtida para a liga exposta somente a solução de sulfato de sódio. No sétimo dia há um pequeno aumento no valor da resistência o que pode ser atribuído a deposição de produtos de corrosão sobre a superfície metálica.

No diagrama de Nyquist (Figura 29a) obtido para um dia de imersão do aço carbono em solução de sulfato com tanino de acácia, observa-se que a resistência de polarização aumenta e a presença de uma constante de tempo na média frequência com um ângulo de fase máximo em torno de -45° atribuída à impedância difusional de Warburg, relacionada aos processos difusionais na interface metal/solução. Para três e sete dias os diagramas apresentam duas constantes de tempo, uma na alta frequência com um ângulo de fase máximo em torno de -20° e outra na baixa frequência em torno de -45° . Possivelmente a constante na alta frequência está relacionada à presença do complexo ferro-tanato, o qual se adsorve sobre a superfície metálica aumentando a resistência do aço.

Através do diagrama de Nyquist da Figura 30a, observa-se que com a adição do tanino de pinheiro ocorre um aumento na resistência de polarização, entretanto um arco indutivo aparece na baixa frequência para os três tempos de imersão analisados. O arco indutivo para o primeiro dia inicia na frequência de 40,62 mHz, para o terceiro dia em 32,15 mHz e para o sétimo dia em 15,96 mHz. Isto indica que com o aumento no tempo de imersão do aço carbono na solução contendo o tanino de pinheiro ocorre uma melhoria na sua característica protetora do filme. Uma segunda constante de tempo não muito bem definida aparece na alta frequência para o terceiro e sétimo dia de imersão em sulfato mais tanino de pinheiro (Figura 30b) com um ângulo de fase em torno de -5° e -10° respectivamente. Isto pode ser atribuído a adsorção do ferro-tanato, com o aumento no tempo de imersão, sobre a superfície do aço carbono.

Com o intuito de determinar os efeitos da adição dos taninos de acácia e pinheiro no comportamento corrosivo do aço, os dados de EIE foram avaliados utilizando três diferentes circuitos equivalentes (EC) mostrados na Figura 31.

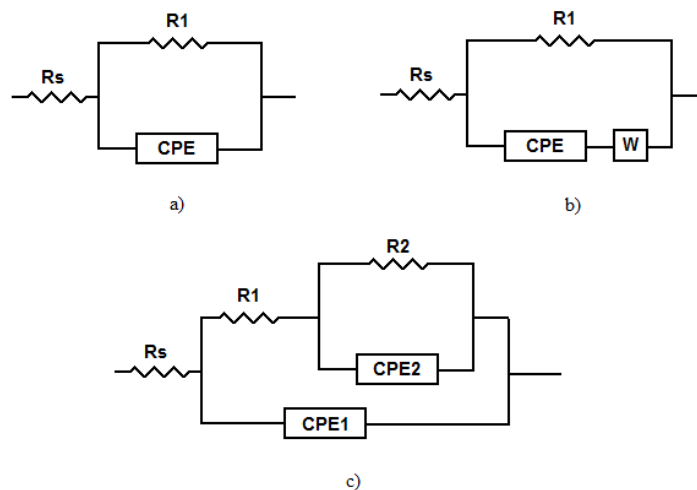


Figura 31: a) Circuito equivalente para o ajuste dos dados experimentais do aço imerso em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de sulfato de sódio mais tanino de pinheiro. b) Circuito equivalente para ajuste dos dados do primeiro dia de imersão do aço em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mais tanino de acácia 2 g L^{-1} . c) Circuito equivalente para ajuste dos dados do terceiro e sétimo dia de imersão do aço em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mais tanino de acácia 2 g L^{-1} .

Para o aço imerso em solução de sulfato e solução de sulfato mais tanino de pinheiro o circuito equivalente proposto (Figura 31a) apresenta uma constante de tempo $R_s(R_1Q_1)$ onde R_s representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, R_1 é a resistência de polarização e Q_1 é a impedância relacionada com o elemento de constante de fase (CPE_1). Observa-se que na simulação para os diferentes tempos de imersão do aço em solução de sulfato mais pinheiro não foram considerados os pontos indutivos. O elemento constante de fase CPE foi usado para substituir a capacitância.^{98,99}

Para o aço imerso em solução de sulfato de sódio na presença do tanino de acácia, no primeiro dia de imersão o circuito equivalente proposto foi o $R_s(Q_1[R_2W])$ onde W é a impedância difusional Warburg relacionada com o processo de transporte de massa.¹⁰⁰ Após três e sete dias de imersão a impedância de Warburg na baixa frequência é substituída por uma constante de tempo RQ e o circuito proposto é dado por $R_s(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$. Neste caso R_1 representa a resistência à transferência de carga, Q_1 substitui a capacitância da dupla camada e a constante de tempo da baixa frequência R_2 e Q_2 está relacionada com a impedância faradaica envolvendo os processos de oxi-redução dos produtos de corrosão.

Os parâmetros de ajuste utilizados estão nas tabelas IV, V, VI e VII. A qualidade do ajuste foi baseada no erro associado a cada elemento. Este erro deve ser inferior a 5%.

Tabela IV: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão do aço carbono em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes tempos de imersão.

<i>Tempo de imersão</i>	R_s (<i>ohm cm²</i>)	R_1 (<i>kohm cm²</i>)	Q_1 (<i>F cm⁻²</i>)	<i>N</i>
1 dia	178	1,96	$4,25 \cdot 10^{-4}$	0,80
3 dias	151	2,22	$6,78 \cdot 10^{-5}$	0,73
7 dias	133	2,38	$8,73 \cdot 10^{-5}$	0,78

Tabela V: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão do aço carbono em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mais tanino de pinheiro 2 g L^{-1} em diferentes tempos de imersão.

<i>Tempo de imersão</i>	R_s (<i>ohm cm²</i>)	R_1 (<i>kohm cm²</i>)	Q_1 (<i>F cm⁻²</i>)	<i>N</i>
<i>Pinheiro 1 dia</i>	170	1,75	$9,13 \cdot 10^{-5}$	0,75
<i>Pinheiro 3 dias</i>	160	2,66	$7,11 \cdot 10^{-5}$	0,79
<i>Pinheiro 7 dias</i>	160	3,13	$8,67 \cdot 10^{-5}$	0,77

Tabela VI: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para um dia imersão do aço carbono em solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mais tanino de acácia 2 g L^{-1} .

R_s (<i>ohm cm²</i>)	Q_1 (<i>F cm⁻²</i>)	<i>n</i>	R_1 (<i>kohm cm²</i>)	W (<i>kohm cm²</i>)
122	$1,75 \cdot 10^{-7}$	0,76	0,527	2,287

Tabela VII: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão do aço carbono em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e tanino de acácia 2 g L^{-1} .

<i>Tempo de Imersão</i>	R_s (<i>ohm cm²</i>)	Q_1 (<i>F cm⁻²</i>)	<i>n</i>	R_1 (<i>kohm cm²</i>)	Q_2 (<i>F cm⁻²</i>)	n_1	R_2 (<i>kohm cm²</i>)
3 dias	109	$3,05 \cdot 10^{-6}$	0,61	0,378	$3,91 \cdot 10^{-4}$	0,63	38,35
7 dias	103	$2,37 \cdot 10^{-6}$	0,62	0,145	$6,32 \cdot 10^{-6}$	0,73	6,67

Através dos valores da resistência de polarização (R_p) obtidos por EIE foram calculados as eficiências de inibição dos taninos (η_{EIE}) que foram comparadas com as eficiências de inibição obtidas pelo método da extrapolação de Tafel (η_{pol}). Isto é mostrado na Tabela VIII.

Tabela VIII: Comparação entre as eficiências de inibição obtidas pelo método da extrapolação de Tafel na polarização potenciodinâmica e pelas eficiências obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica.

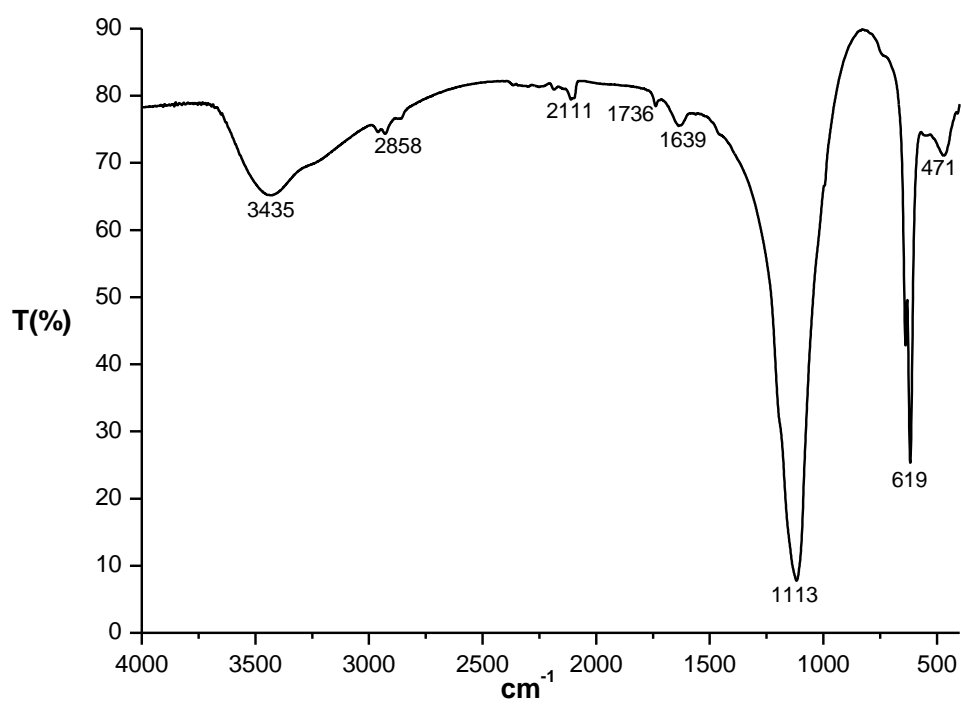
<i>Tempo de imersão</i>	$\eta_{EIE}(\%)$	$\eta_{pol}(\%)$
<i>Sem inibidor 1 dia</i>	-	-
<i>Acácia 1 dia</i>	14	*
<i>Pinheiro 1 dia</i>	*	*
<i>Sem inibidor 3 dias</i>	-	-
<i>Acácia 3 dias</i>	90	13
<i>Pinheiro 3 dias</i>	16	-
<i>Sem inibidor 7 dias</i>	-	-
<i>Acácia 7 dias</i>	65	4
<i>Pinheiro 7 dias</i>	24	*

Os resultados obtidos por EIE confirmam que o tanino de acácia apresenta melhor eficiência quando comparado com o de pinheiro, visto que não foi verificada a presença de processos indutivos em presença do mesmo e foi obtido um aumento de R_p .

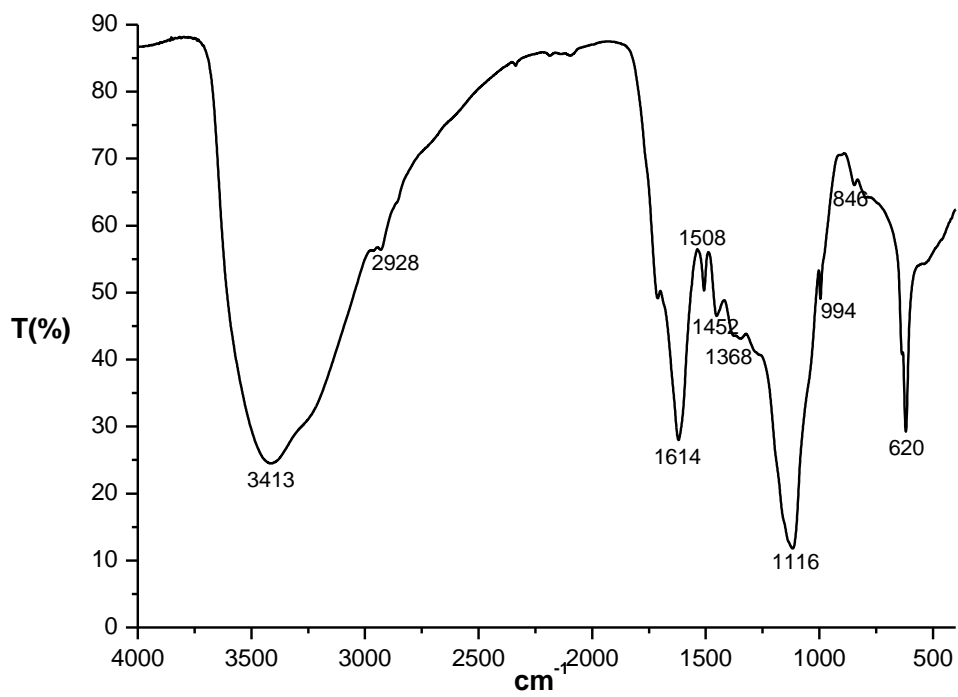
Os ensaios de EIE realizados no E_{corr} apresentaram valores maiores para resistência de polarização que os obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica. Este fato pode ser atribuído ao método de realização do experimento que iniciou uma varredura de potenciais desde valores mais negativos que o E_{corr} , passando pelo potencial de corrosão E_{corr} , até valores mais positivos que o E_{corr} . Este fato favorece a desorção do complexo na superfície metálica, reduzindo então a eficiência do método.

4.1.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

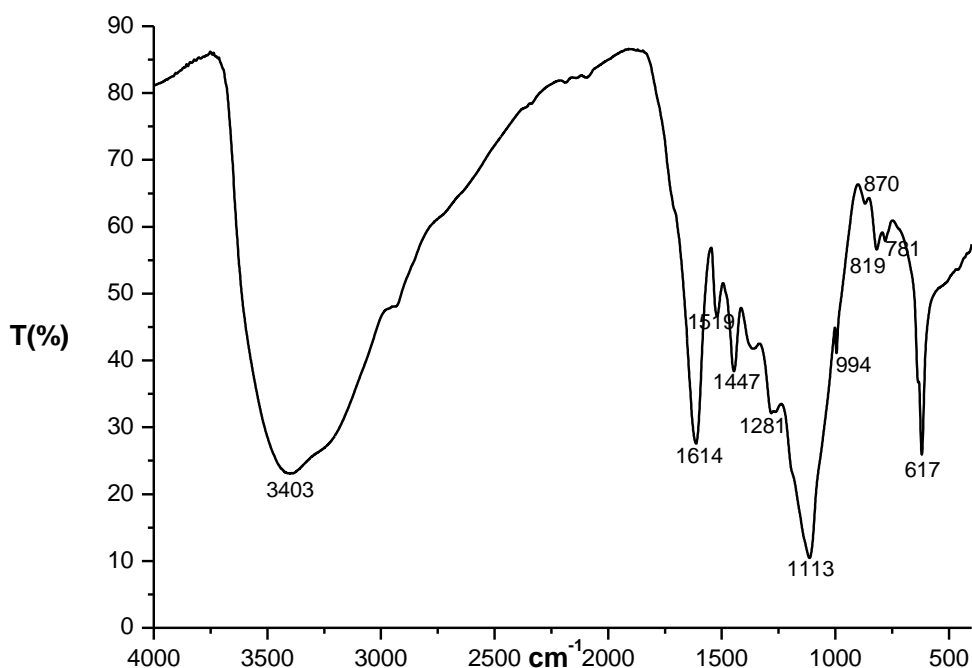
Após as chapas de aço serem imersas por 24 horas em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 na presença e ausência de 2 g L^{-1} de tanino de acácia e pinheiro, foram filtrados os precipitados depositados no fundo do bécker e analisados por FTIR. Os espectros obtidos estão representados na Figura 32.



a)



b)



c)

Figura 32: Espectros de infravermelho obtidos para os precipitados formados na imersão do aço carbono 1020 durante 24 horas em a) solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , b) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 mais 2 g L^{-1} de tanino de acácia e c) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 mais 2 g L^{-1} de tanino de pinheiro.

De acordo com os espectros obtidos na Figura 32, percebemos um estiramento comum nos três espectros com frequência de aproximadamente 1110 cm^{-1} . Segundo Bandekar *et al.*¹⁰¹ este valor de frequência equivale ao grupo sulfato provenientes do Na_2SO_4 presente no eletrólito.

No espectro que representa o precipitado sem a presença do tanino (Figura 32a) observamos estiramentos nas frequências de 471 e 619 cm^{-1} equivalentes aos óxidos de ferro (hematita e magemita respectivamente). O estiramento na frequência de 2858 cm^{-1} pode ser atribuído a lepidocrocita.¹⁰²

Na presença dos taninos em solução de sulfato há a ocorrência de um largo estiramento com máximos de absorvância de 3413 e 3403 cm^{-1} (Figura 32b e 32c) que é característico da presença dos grupos hidroxila que formam o complexo ferro-tanato.⁴ Os valores de estiramentos entre 1614 e 1368 cm^{-1} para a figura 32b e 1614 e 1281 cm^{-1} para a figura 32c, segundo Rahim *et al.*¹⁰³, representam a ocorrência do complexo férrico.

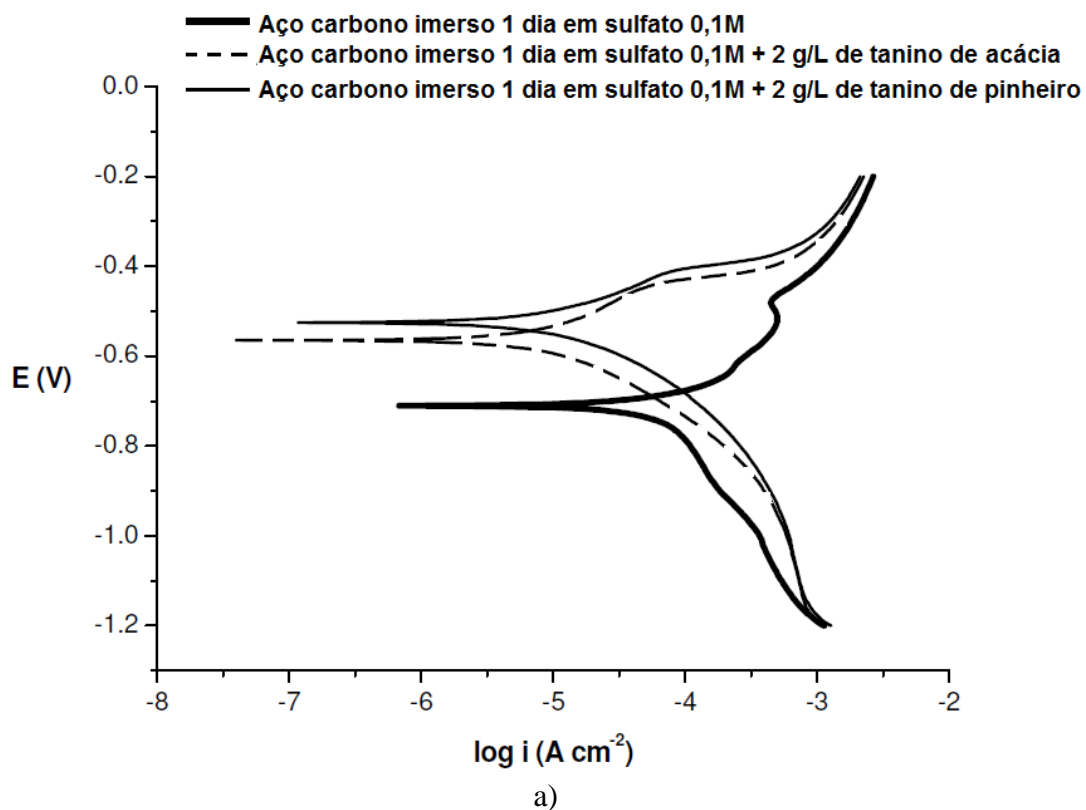
4.1.3 Estudo do comportamento dos taninos de acácia e pinheiro como inibidores de corrosão em pH 2,5

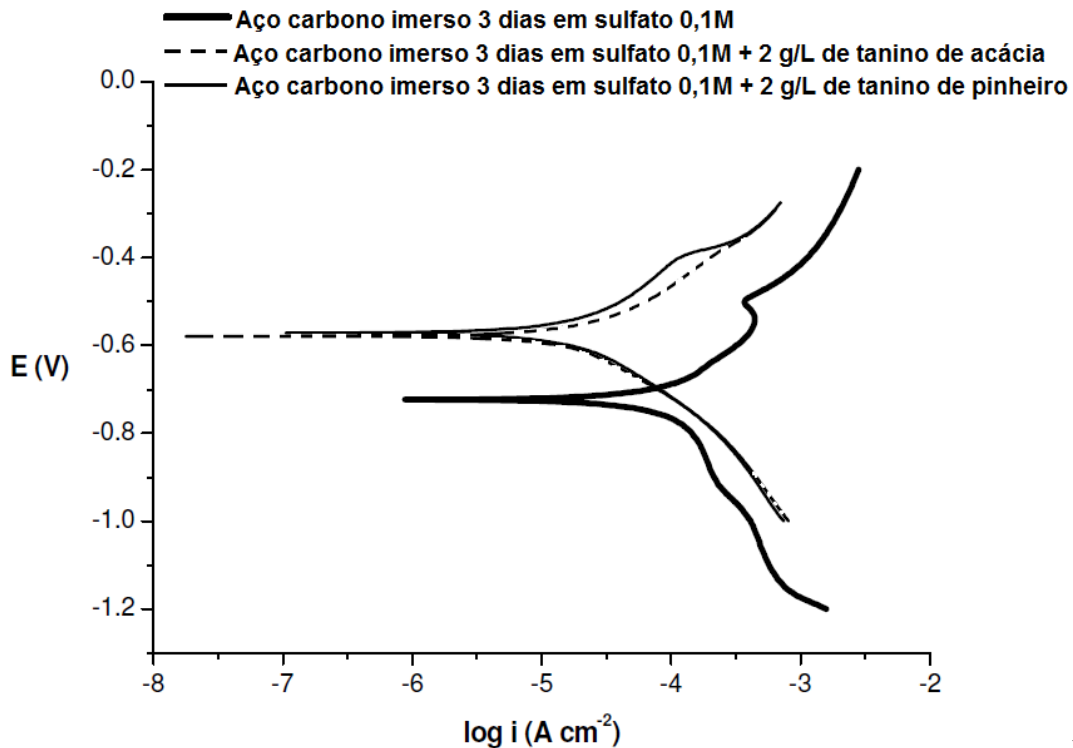
A fim de verificar o efeito do pH na eficiência de inibição dos taninos foram realizados ensaios de imersão das amostras de aço carbono 1020 em solução 0,1 mol L⁻¹ de sulfato de sódio pH de 2,5. Diferentemente do que foi verificado com a solução de pH 6, a imersão dos eletrodos de trabalho na solução de pH 2,5 não provocou a formação de um precipitado insolúvel de cor violácea.

4.1.3.1 Polarização potenciodinâmica

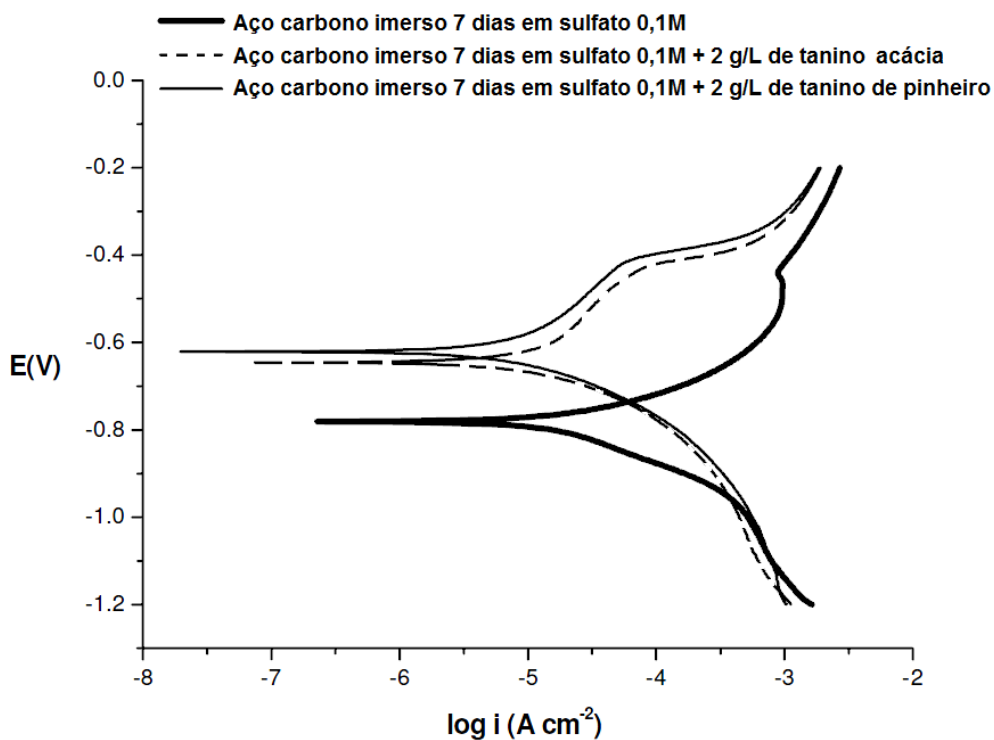
A Figura 33 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 2,5 em presença e ausência de 2 g L⁻¹ de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão.

O efeito protetor do tanino pode ser verificado através das curvas de polarização da Figura 33 no intervalo de potenciais entre o E_{corr} do aço em ausência e presença do tanino. Nesta faixa de potencial enquanto há predominância de corrente anódica para o aço em ausência de tanino, verifica-se que em presença de tanino o material fica protegido, pois as correntes detectadas são catódicas.





b)



c)

Figura 33: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em meio Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, aerado, estático, pH = 2,5 e à temperatura ambiente em presença e ausência de 2 g L⁻¹ de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão. a) 1 dia de imersão; b) 3 dias de imersão e c) 7 dias de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre -1,2 e -0,2 V.

Outro fato observado através das curvas da Figura 33 é que o valor de E_{corr} se desloca para valores mais positivos e a densidade de corrente diminui independente do tempo de imersão do eletrodo no eletrólito quando há adição dos taninos.

A partir dos dados obtidos na Figura 33 foram calculados usando a extrapolação de Tafel o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) a resistência de polarização (R_p), e a eficiência de inibição (η_{pol}) das amostras de aço carbono 1020 imersas na solução Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ com e sem 2 g L⁻¹ de tanino de acácia e pinheiro para 1, 3 e 7 dias de imersão (Tabela IX). O cálculo da eficiência de inibição foi realizado a partir de R_p .

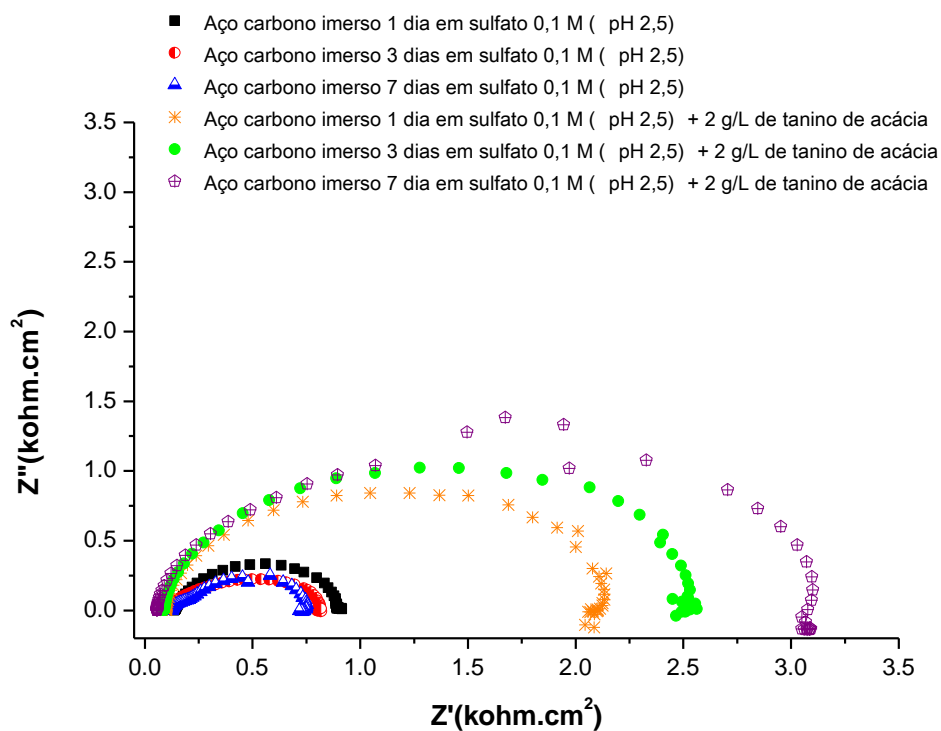
Tabela IX: Parâmetros obtidos em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ na presença e ausência de tanino de pinheiro e acácia em meio ácido das amostras de aço carbono 1020 através da polarização potenciodinâmica.

	j_{corr} (A cm ⁻²)	E_{corr} (V)	R_p (ohm)	η_{pol} (%)
<i>Aço imerso 1 dia em sulfato</i>	4,74.10 ⁻⁵	-0,71	337	-
<i>Aço imerso 1 dia em sulfato + Acácia</i>	5,37.10 ⁻⁶	-0,565	1430	76,4
<i>Aço imerso 1 dia em sulfato + pinheiro</i>	5,20.10 ⁻⁶	-0,525	975	65,4
<i>Aço imerso 3 dias em sulfato</i>	2,70.10 ⁻⁵	-0,724	102	-
<i>Aço imerso 3 dias em sulfato + acácia</i>	1,28.10 ⁻⁵	-0,58	298	65,8
<i>Aço imerso 3 dias em sulfato + pinheiro</i>	8,23.10 ⁻⁶	-0,57	241	57,7
<i>Aço imerso 7 dias em sulfato</i>	1,36.10 ⁻⁵	-0,78	425	-
<i>Aço imerso 7 dias em sulfato + acácia</i>	8,65.10 ⁻⁶	-0,64	726	41,5
<i>Aço imerso 7 dias em sulfato + pinheiro</i>	4,50.10 ⁻⁶	-0,62	900	52,8

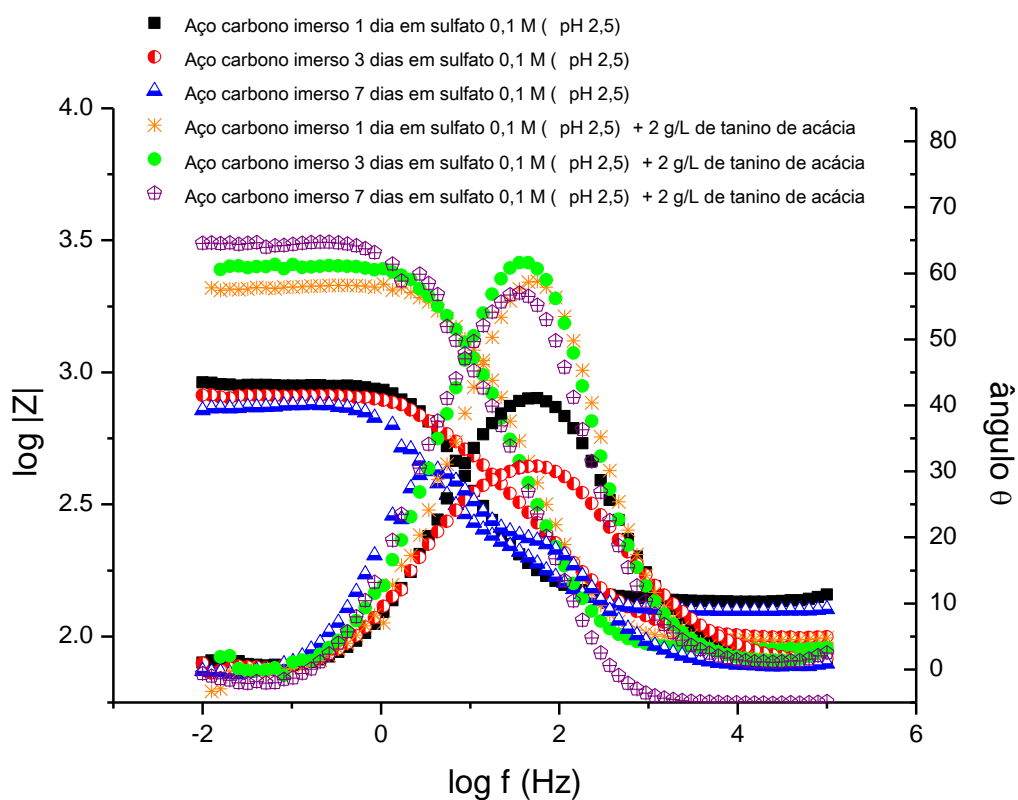
Verifica-se que a eficiência de inibição aumenta no pH 2,5 para ambos os taninos. Resultados semelhantes foram relatados por Rahim *et al.*^{4, 76} que observaram que tanino de mangrove adicionados em solução ácida apresentam maior efeito inibidor. Este comportamento foi atribuído à adsorção química do tanino que ocorre em pH ácido.

4.1.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas para amostras de aço carbono imersas em solução Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ pH 2,5 na presença e ausência de 2 g de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão no OCP. As figuras 34 e 35 mostram os diagramas de Nyquist e Bode obtidos para estes sistemas.

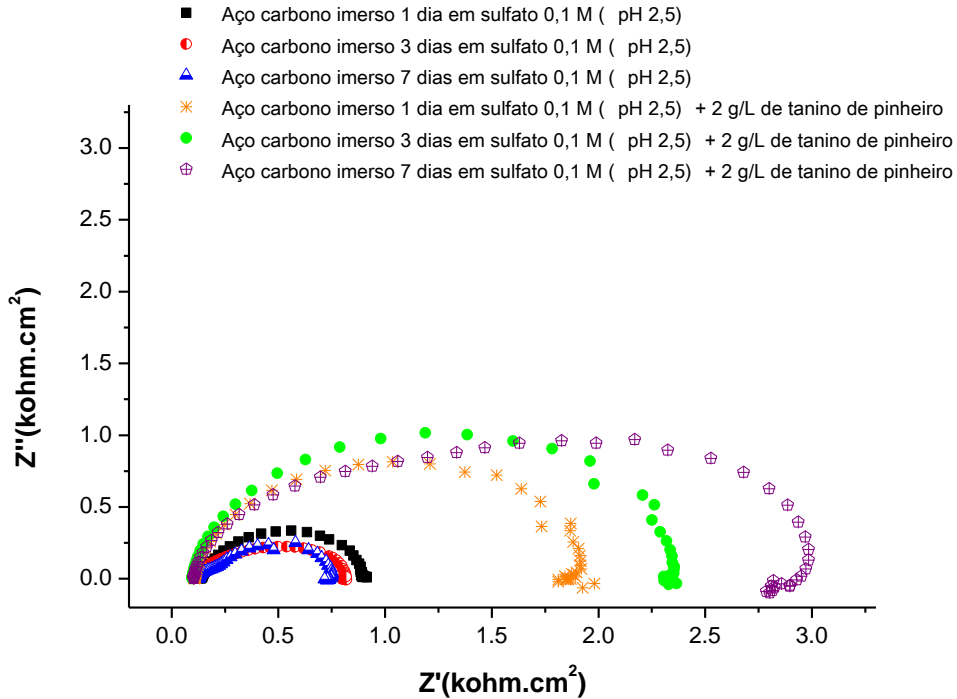


a)

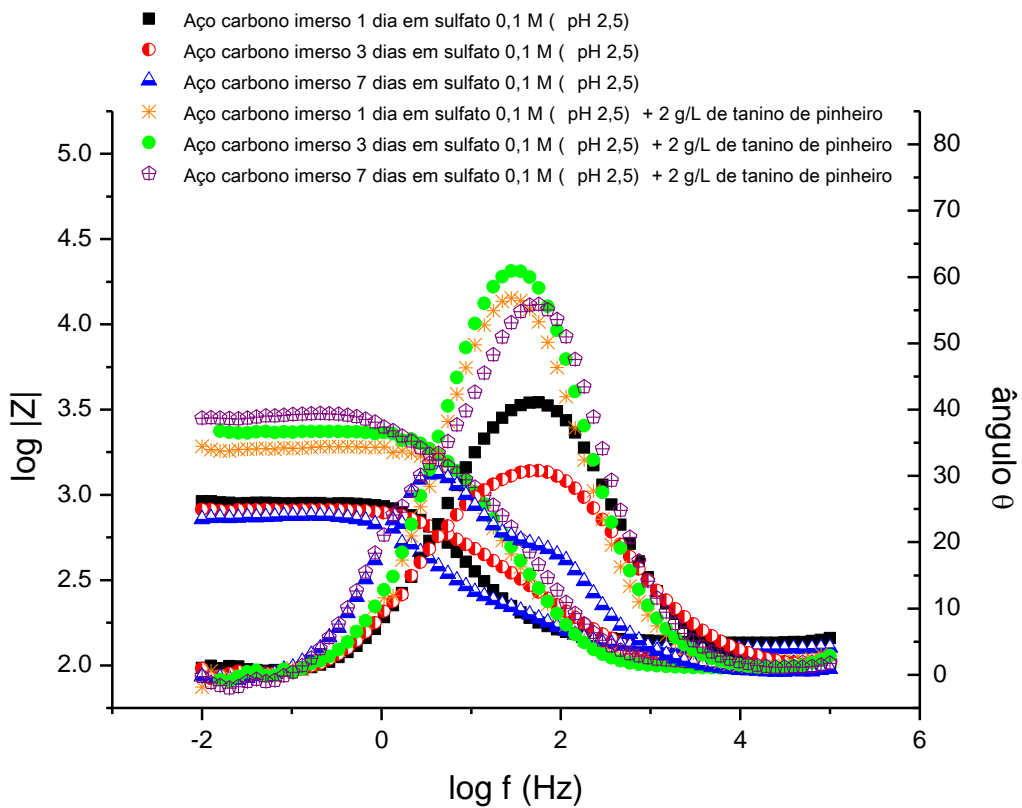


b)

Figura 34: a) Diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode obtidos para o aço carbono 1020 em solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerada, estática, $\text{pH}=2,5$ à temperatura ambiente com e sem adição de tanino de acácia 2 g L^{-1} em diferentes tempos de imersão.



a)



b)

Figura 35 a) Diagrama de Nyquist e b) Diagrama de Bode obtidos para o aço carbono 1020 V em solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerada, estática, $\text{pH}=2,5$ e à temperatura ambiente com e sem adição de tanino de pinheiro 2 g L^{-1} em diferentes tempos de imersão.

Os diagramas de Nyquist das figuras 34a e 35a mostram uma redução da resistência de polarização do aço com o aumento no tempo de imersão do aço carbono na solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificada. Em presença dos taninos verifica-se um comportamento oposto, ou seja, o aumento do tempo de imersão provoca um aumento da resistência de polarização. Isto pode ser atribuído a adsorção do tanino na superfície do metal e/ou a formação de produtos de corrosão do ferro com os taninos. Os ângulos de fase na presença dos taninos são superiores aos ângulos de fase na ausência de tanino e atingem um valor máximo de -65° indicando um aumento do caráter capacitivo dos filmes formados. Os dados de EIE foram analisados utilizando dois diferentes circuitos equivalentes (EC) mostrados na Figura 36:

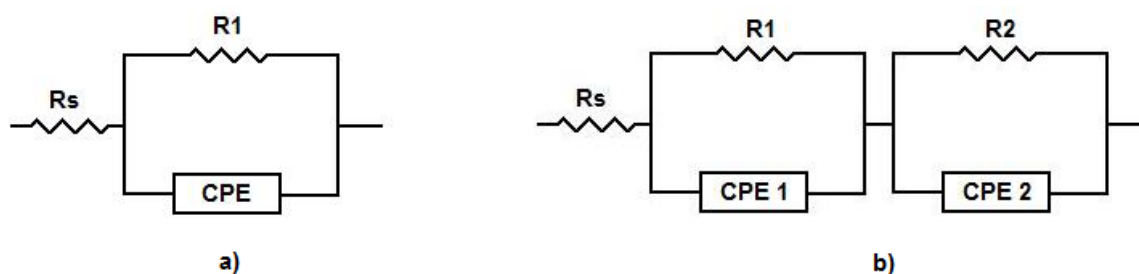


Figura 36: a) Circuito equivalente para o ajuste dos dados experimentais do aço imerso em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5), imerso 1, 3 e 7 dias em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) com a adição de 2 g L^{-1} de tanino acácia e para 1 e 3 dias de imersão em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) com a adição de 2 g L^{-1} de tanino pinheiro. b) Circuito equivalente para ajuste dos dados do sétimo dia de imersão do aço em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) e para o sétimo dia de imersão do aço em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) mais tanino de pinheiro 2 g L^{-1} .

A qualidade do ajuste foi baseada no erro associado a cada elemento que deve ser inferior a 5%.

Para o aço imerso 1 e 3 dias somente em solução de sulfato, 1, 3 e 7 dias em solução de sulfato mais tanino de acácia, 1 e 3 dias em solução de sulfato mais tanino de pinheiro o circuito equivalente proposto (Figura 36a) apresenta uma constante de tempo $R_s(R_1Q_1)$ onde R_s representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, R_1 é a resistência de polarização e Q_1 é a impedância relacionada com o elemento de constante de fase (CPE_1). Os dados são mostrados na Tabela X.

Tabela X: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão de 1 a 3 dias do aço carbono em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,5), 1 a 7 dias em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,5) com adição de tanino de acácia e 1 a 3 dias em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,5) com adição de tanino de pinheiro.

<i>Tempo de imersão</i>	R_s (ohm.cm ²)	R_1 (kohm.cm ²)	Q_1 (F.cm ²)	n
<i>Sem inibidor 1 dia</i>	138	0,773	2,80.10 ⁻⁵	0,86
<i>Acácia 1 dia</i>	96	2,023	4,73.10 ⁻⁶	0,91
<i>Pinheiro 1 dia</i>	106	1,805	5,65.10 ⁻⁶	0,92
<i>Sem inibidor 3 dias</i>	97	0,745	0,9.10 ⁻⁶	0,66
<i>Acácia 3 dias</i>	88	2,436	5,68.10 ⁻⁵	0,91
<i>Pinheiro 3 dias</i>	96	2,265	5,90.10 ⁻⁶	0,93
<i>Acácia 7 dias</i>	57	3,08	4,43.10 ⁻⁶	0,89

Para sete dias de imersão do aço carbono em solução de sulfato e solução de sulfato mais tanino de pinheiro o circuito proposto (Figura 36b) consta de duas constantes de tempo, sendo dado por $R_s(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$. A atribuição feita para as duas constantes de tempo uma da alta frequência (Q_1R_1) e outra da baixa frequência (Q_2R_2) são as mesma feitas no item 4.1.2.2. Os parâmetros de ajuste utilizados estão na Tabela XI.

Tabela XI: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão de 7 dias do aço carbono em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,5) e 7 dias em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,5) com adição de tanino de pinheiro.

Tempo de Imersão	R_s (ohm cm²)	Q_1 (F cm⁻²)	n	R_1 (kohm cm²)	Q_2 (F cm⁻²)	n_1	R_2 (kohm cm²)
<i>Sem inibidor 7 dias</i>	120	1,53.10 ⁻⁵	0,74	0,354	5,49.10 ⁻⁴	0,8	0,70
<i>Pinheiro 7 dias</i>	100	1,72.10 ⁻⁵	0,9	3,00	7,55.10 ⁻⁵	0,85	1,74

Através dos valores da resistência de polarização (R_p) obtidos por EIE foram calculados as eficiências de inibição dos taninos (η_{EIE}) que foram comparadas com as eficiências de inibição obtidas pelo método da extrapolação de Tafel (η_{pol}). Isto é mostrado na Tabela XII.

Tabela XII: Comparação entre as eficiências de inibição obtidas pelo método da extrapolação de Tafel na polarização potenciodinâmica e pelas eficiências obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica.

<i>Tempo de imersão</i>	$\eta_{EIE} (\%)$	$\eta_{pot} (\%)$
<i>Sem inibidor 1 dia</i>	-	-
<i>Acácia 1 dia</i>	61,8	76,4
<i>Pinheiro 1 dia</i>	57,2	65,4
<i>Sem inibidor 3 dias</i>	-	-
<i>Acácia 3 dias</i>	69,4	65,8
<i>Pinheiro 3 dias</i>	67,1	57,7
<i>Sem inibidor 7 dias</i>	-	-
<i>Acácia 7 dias</i>	77,3	41,5
<i>Pinheiro 7 dias</i>	76,7	52,8

Comparando as eficiências obtidas (Tabela XII) através de dois métodos eletroquímicos diferentes, observamos que a espectroscopia de impedância eletroquímica apresenta um aumento nos valores para os dois taninos com o aumento no tempo de imersão. A polarização potenciodinâmica, entretanto, apresenta uma diminuição na eficiência com o aumento no tempo de imersão. Isto pode ser devido à polarização realizar uma varredura de potenciais desde os mais negativos (comparados com o E_{corr}), passando pelo potencial de corrosão E_{corr} , até valores mais positivos (comparados com o E_{corr}). Este fato favorece a dessorção dos taninos na superfície metálica, reduzindo então a eficiência de inibição.

4.1.4 Avaliação dos resultados dos taninos de acácia e pinheiro nos diferentes meios.

Um dos primeiros resultados observados na avaliação do comportamento dos taninos em pH 6 na inibição do aço carbono 1020 foi a formação do complexo ferro-tanato de coloração violácea, comprovada pelas análises de infravermelho. Este fato foi relatado por Seawell *et al.*⁷⁰ e Martinez *et al.*⁸⁰ em seus estudos. Adsorção física foi relatada por Martinez *et al.*^{80,81} entre o complexo ferro-tanato e a superfície do metal. A adsorção física apresenta forças de adsorção fracas entre os íons ou dipolos dos inibidores e a superfície eletricamente carregada do metal podendo ocorrer facilmente a dessorção.⁵ Este fato poderia explicar porque quando utilizamos a polarização potenciodinâmica descrita no item 4.1.2.1, onde a dessorção é favorecida, obtemos uma eficiência de inibição muito menor comparada com a

encontrada utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica, medida esta que se realiza no OCP.

Quando o aço carbono 1020 foi imerso em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificada até o pH 2,5 na presença dos taninos, a formação do complexo não foi observada. Fato também relatado por Rahim *et al.*⁴, Seawell *et al.*⁷⁰ e Martinez *et al.*⁸⁰ Adsorção química do tanino com a superfície metálica foi descrita por Martinez *et al.*^{80,81} Este tipo de adsorção é um processo lento, possui alta energia de ativação e não é completamente reversível.⁵ Isto explica o fato da eficiência de inibição não variar tão acentuadamente, como observado em pH 6, na utilização da polarização potenciodinâmica descrita no item 4.1.2.2. Também explica o fato da eficiência de inibição aumentar com o tempo de imersão na EIE.

De forma geral, os taninos de acácia e pinheiro são melhores inibidores de corrosão em pH 2,5 do que em pH 6,0. Apresentam neste pH eficiências de inibição superiores a 60%. A formação do complexo ferro-tanato em pH 6 é importante no estudo de camadas de conversão de ferrugem e tintas anticorrosivas.

4.2 INCOPORAÇÃO DOS TANINOS NOS BANHOS DE FOSFATIZAÇÃO

4.2.1 Avaliação do efeito da concentração de tanino no banho de fosfatização

Com o objetivo de avaliar o efeito da adição dos taninos de acácia e pinheiro nos banhos de fosfatização diferentes concentrações foram testadas nos banhos. A concentração ideal encontrada foi a de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, pois valores maiores prejudicaram a formação da camada fosfatizada. Este fato pode ser verificado visualmente, tendo em vista que concentrações superiores a $0,5 \text{ g L}^{-1}$ inibem a formação dos cristais de fosfatização, expondo apenas o aço carbono 1020 não protegido.

4.2.2 Estudo eletroquímico das chapas fosfatizadas com e sem adição de tanino.

4.2.2.1 Polarização potenciodinâmica

A Figura 37 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das chapas de aço carbono 1020, fosfatizadas a partir de banhos com e sem a adição de tanino, imersas em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio.

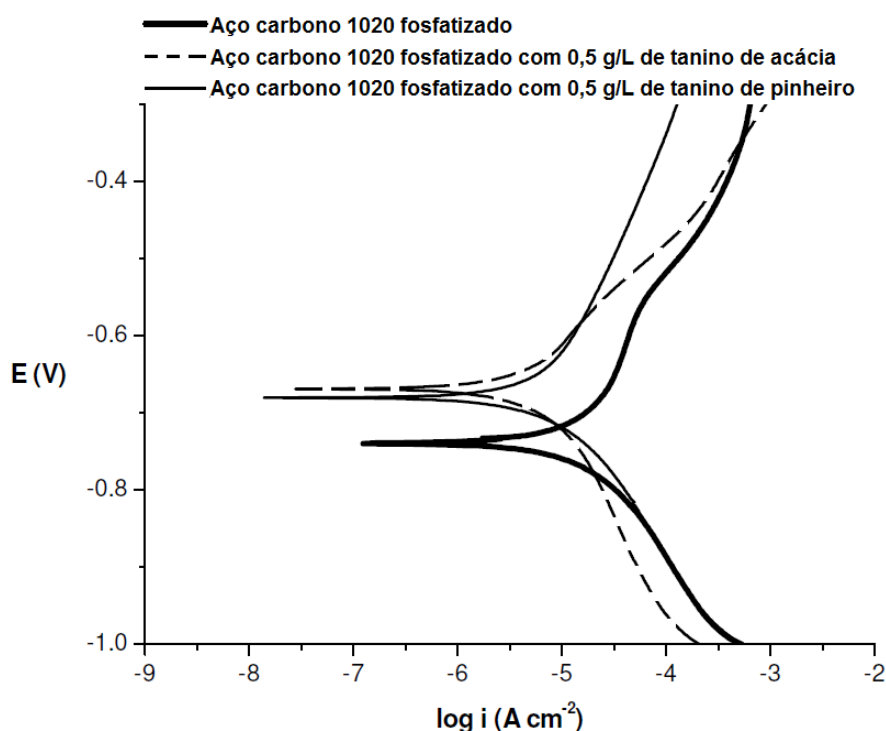


Figura 37: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 fosfatizado (a partir de banhos com e sem a incorporação de taninos) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerado, estático, $\text{pH} = 6,0$ e à temperatura ambiente em 1 hora de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre $-1,0$ e $-0,3 \text{ V}$.

Conforme a Figura 37, podemos observar que as chapas fosfatizadas em banhos com a presença de taninos deslocam o E_{corr} para valores mais positivos. A chapa fosfatizada com a adição de tanino de acácia apresenta diminuição nos valores de corrente anódica e catódica. A amostra fosfatizada com tanino de pinheiro reduz a corrente anódica e praticamente não altera a catódica comparativamente à chapa somente fosfatizada. A partir das curvas da Figura 37 foram calculados usando a extrapolação de Tafel, o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) das amostras de aço carbono 1020 fosfatizadas na presença e ausência de tanino imersas na solução Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹. Os valores obtidos são mostrados na Tabela XIII.

Tabela XIII: Parâmetros obtidos para fosfatização convencional e fosfatização com a adição de tanino de acácia e pinheiro através da polarização potenciodinâmica.

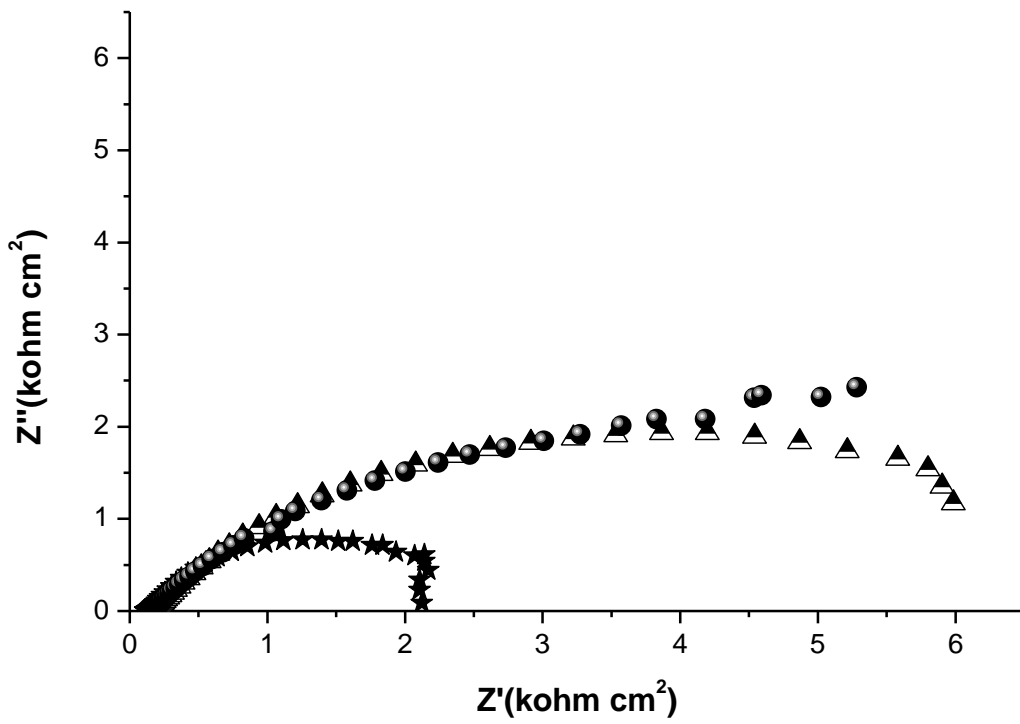
	j_{corr} (A cm ⁻²)	E_{corr} (V)	R_p (kohm.cm ²)
<i>Fosfatização Convencional</i>	8,81.10 ⁻⁶	-0,74	0,69
<i>Fosfatização com adição de tanino de acácia</i>	3,56.10 ⁻⁶	-0,66	1,82
<i>Fosfatização com adição de tanino de pinheiro</i>	3,83.10 ⁻⁶	-0,68	1,43

Através dos dados da Tabela XIII nota-se que com a adição do tanino nos banhos de fosfatização, a resistência de polarização aumenta, sendo este efeito mais significativo quando o tanino de acácia é utilizado.

4.2.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

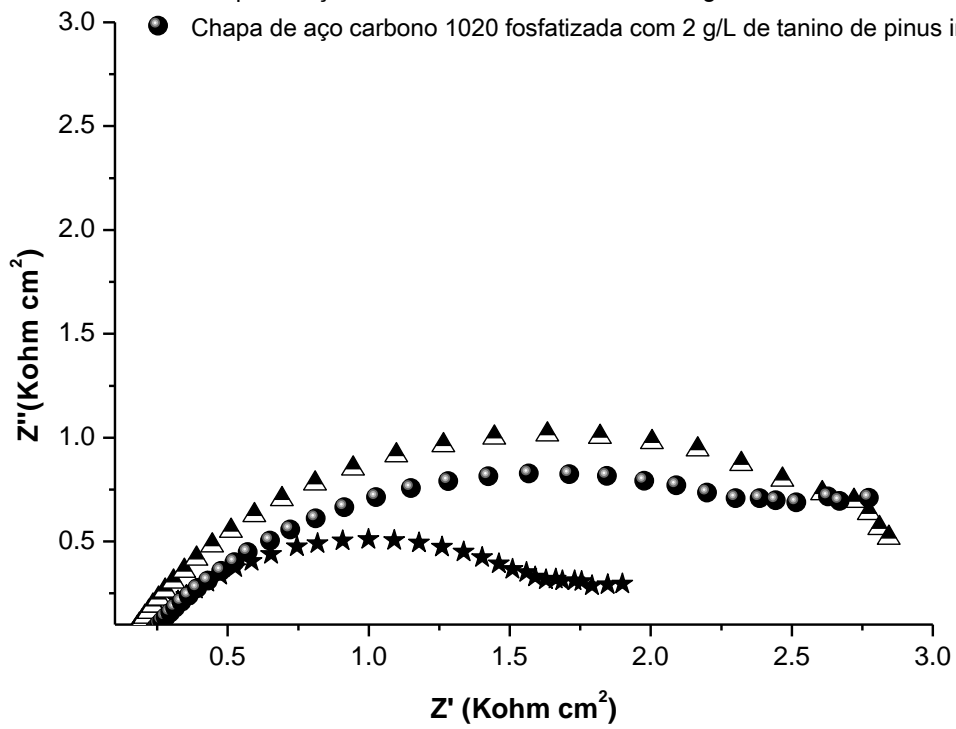
As medidas de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas para amostras de aço fosfatizadas com e sem a presença de tanino, imersas em solução Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em diferentes tempos de imersão no OCP. A Figura 38 mostra os diagramas de Nyquist para 1 hora, 1 e 3 dias de imersão em sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹.

- ★ Chapa de aço carbono 1020 fosfatizada com 1 hora de imersão em sulfato
- ▲ Chapa de aço carbono 1020 fosfatizada com 0,5 g/L de tanino de acácia imersa 1 hora
- Chapa de aço carbono 1020 fosfatizada com 0,5 g/L de tanino de pinheiro imersa 1 hora

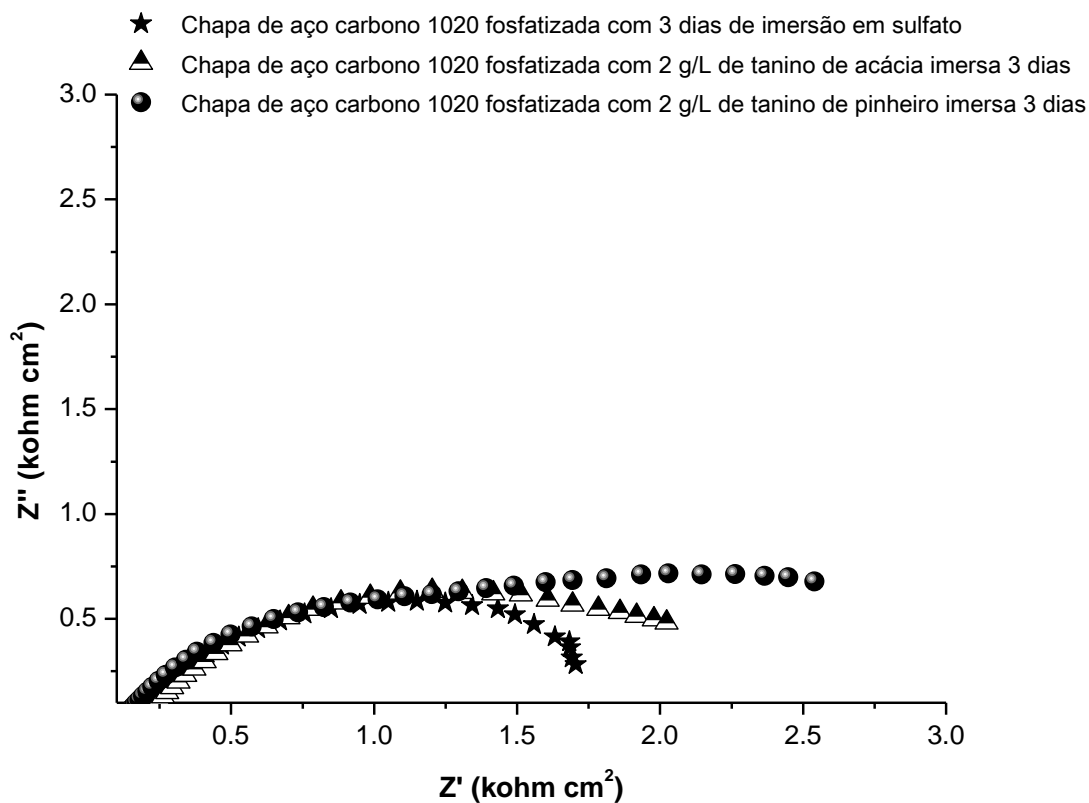


a)

- ★ Chapa de aço carbono 1020 fosfatizada com 1 dia de imersão em sulfato
- ▲ Chapa de aço carbono 1020 fosfatizada com 2 g/L de tanino de acácia imersa 1 dia
- Chapa de aço carbono 1020 fosfatizada com 2 g/L de tanino de pinus imersa 1 dia



b)



c)

Figura 38: Diagramas de Nyquist para as chapas de aço carbono 1020 fosfatizadas em potencial de circuito aberto na presença e ausência de tanino de acácia e pinheiro em diferentes tempos de imersão a) 1 hora b) 1 dia e c) 3 dias , em sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aerado, estático, $\text{pH}=6,0$ e à temperatura ambiente.

Através dos diagramas de Nyquist da Figura 38, obteve-se os valores da resistência de polarização pelo método da extrapolação do arco capacitivo a partir da relação:

$$R_p = Z_{r,\omega \rightarrow 0} - Z_{r,\omega \rightarrow \infty} \quad (7)$$

As resistências de polarização obtidas para os diferentes tempos de imersão são mostrado na Tabela XIV.

Tabela XIV: Valores de resistência de polarização obtidos pelos diagramas de Nyquist da Figura 38 para a fosfatização convencional e com a adição de tanino de pinheiro e acácia.

	<i>Valores de R_p (kohm.cm²) em diferentes tempos de imersão</i>		
	<i>1 hora</i>	<i>1 dia</i>	<i>3 dias</i>
	<i>R_p</i>	<i>R_p</i>	<i>R_p</i>
<i>Fosfatização Convencional</i>	2,39	1,71	1,83
<i>Fosfatização com adição de tanino de acácia</i>	7,21	3,17	2,33
<i>Fosfatização com adição de tanino de pinheiro</i>	6,99	3,07	3,36

Através dos dados da Tabela XIV percebe-se um maior valor na resistência de polarização (R_p) para as chapas fosfatizadas em banhos contendo taninos. Estes valores decrescem com o tempo de imersão em sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹. O aumento nos valores de R_p do primeiro para o terceiro dia de imersão das chapas fosfatizadas convencionalmente e com adição de tanino de pinheiro pode ser atribuído à deposição de produtos de corrosão sobre a superfície.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies das chapas de aço carbono fosfatizadas com e sem a adição de taninos nos banhos fosfatizantes foram analisadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) nos modos SE (*secondary electrons*) e no modo BSE (*backscattering electrons*). Também foram realizadas análises de EDS (*Electron Dispersive Spectroscopy*) em diversos pontos da superfície das chapas fosfatizadas.

Através do modo SE é possível obter imagens topográficas da superfície, enquanto o modo BSE demonstra as características baseadas no número atômico dos elementos que constituem a amostra. A análise de EDS nos fornece a composição química de determinado ponto na superfície da chapa fosfatizada.¹⁰ As figuras 39, 40, 41, 42 e 43 mostram a superfície das chapas fosfatizadas com e sem a adição de taninos em diferentes aumentos. As figuras 41, 42 e 43 também mostram os espectros EDS para diferentes pontos.

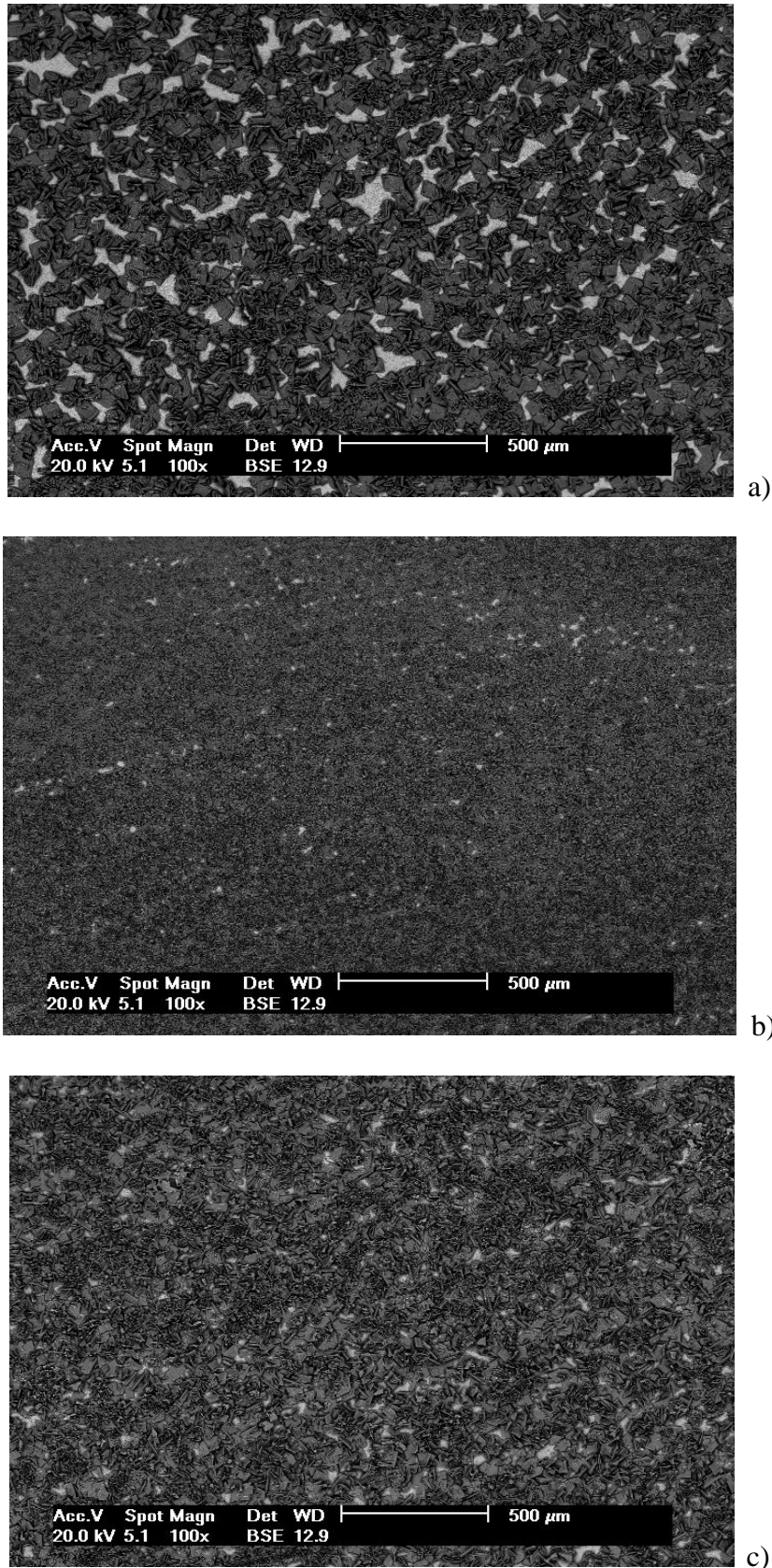
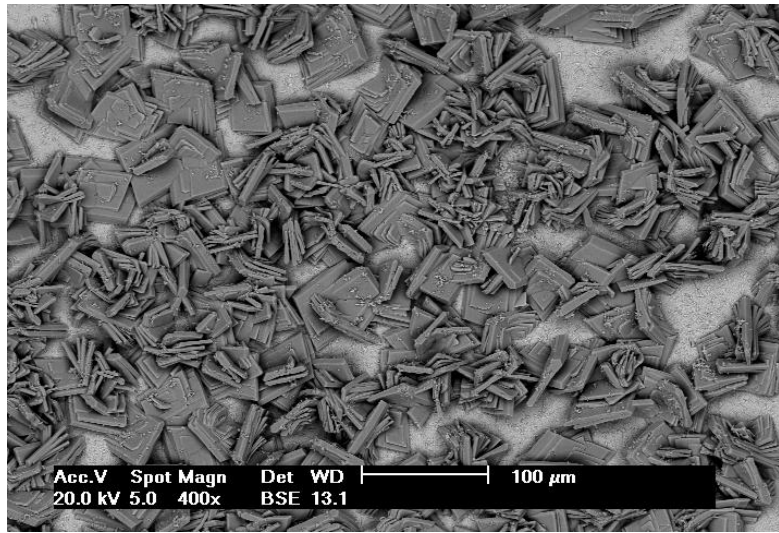
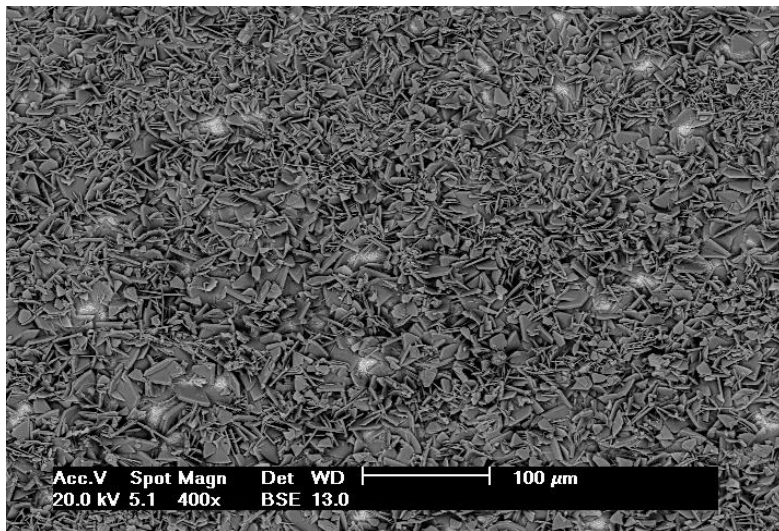


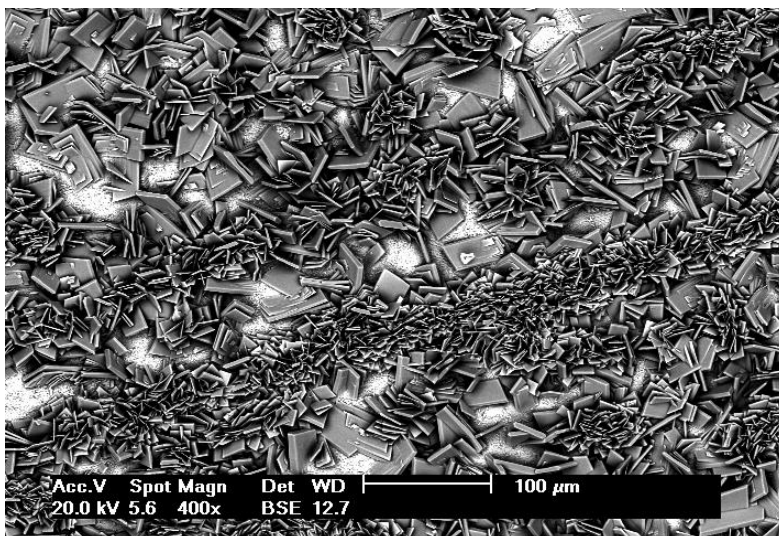
Figura 39: Micrografia no modo BSE com aumento de 100 vezes para a) chapa fosfatizada convencionalmente, b) chapa fosfatizada com a adição de tanino de acácia e c) fosfatizada com a adição de tanino de pinheiro.



a)



b)



c)

Figura 40: Micrografia no modo BSE com aumento de 400 vezes para a) chapa fosfatizada convencionalmente, b) chapa fosfatizada com a adição de tanino de acácia e c) fosfatizada com a adição de tanino de pinheiro.

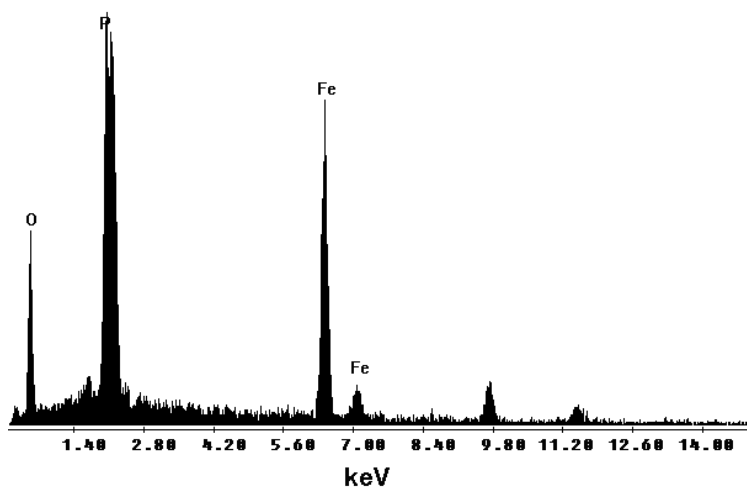
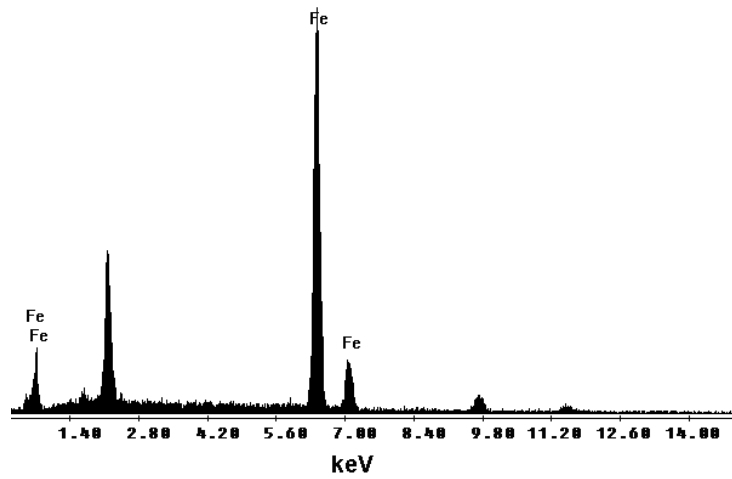
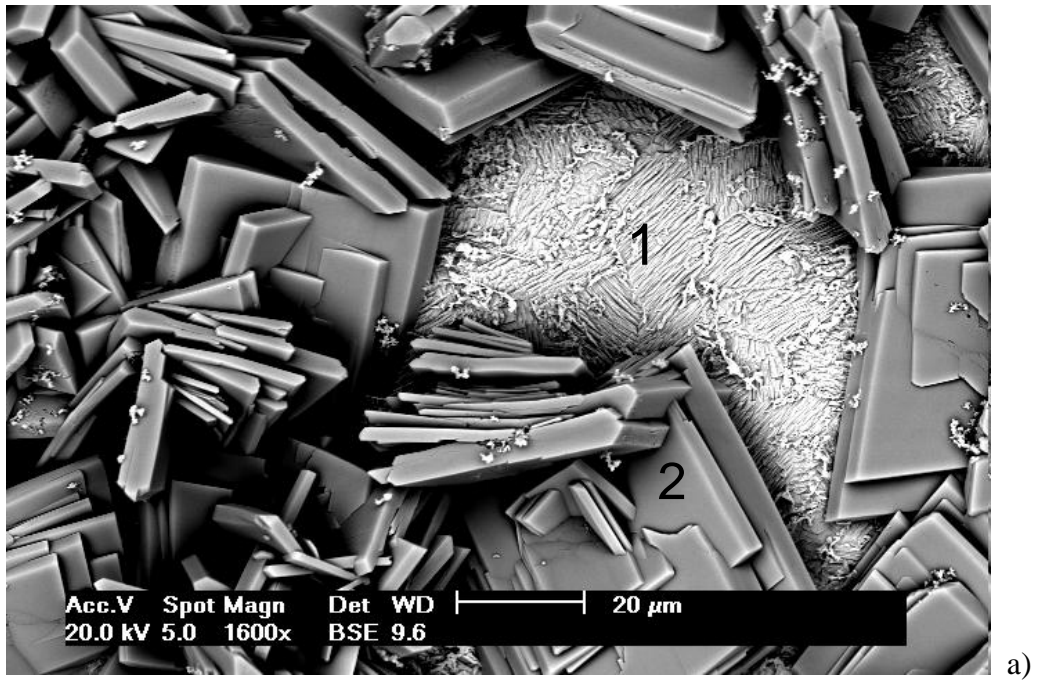
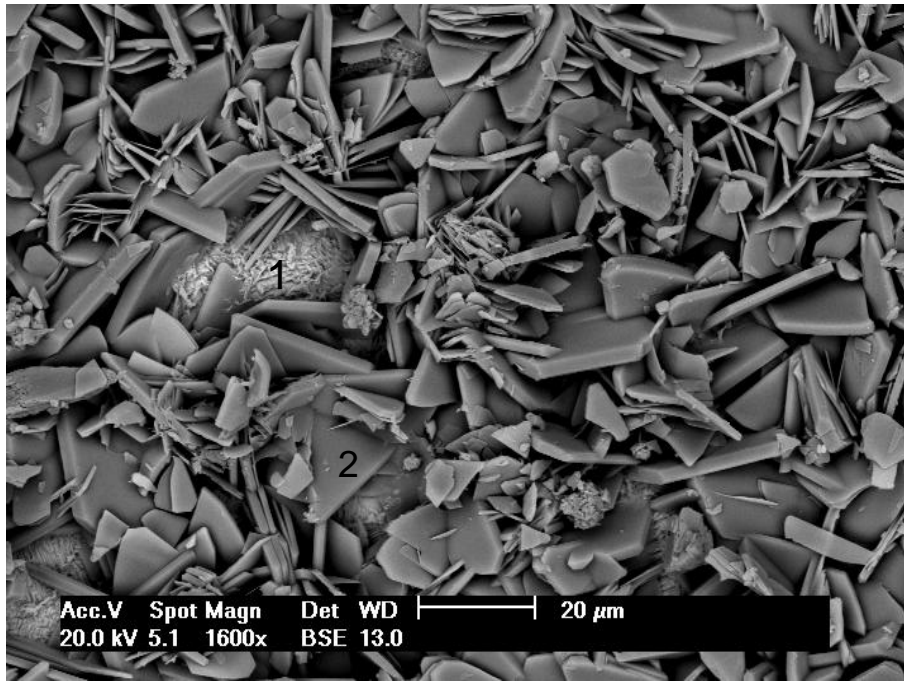
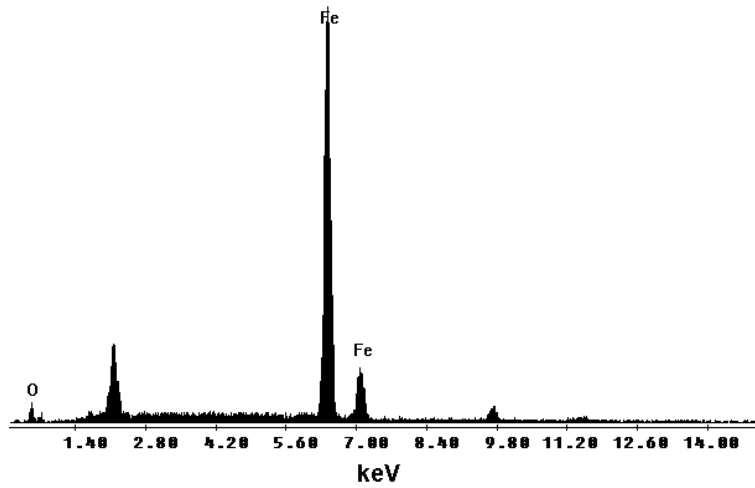


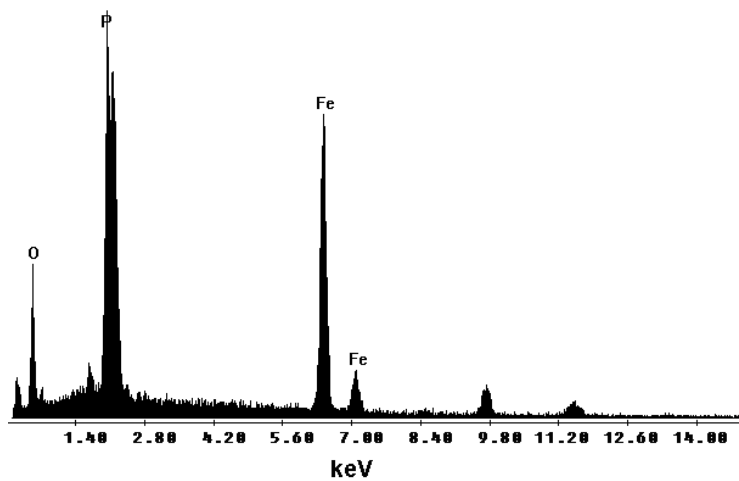
Figura 41: a) Micrografia no modo BSE com aumento de 1600 vezes para chapa fosfatizada convencionalmente. b) Espectro EDS para o ponto 1. c) Espectro EDS para o ponto 2.



a)



b)



c)

Figura 42: a) Micrografia no modo BSE com aumento de 1600 vezes para chapa fosfatizada com a adição de tanino de acácia. b) Espectro EDS para o ponto 1. c) Espectro EDS para o ponto 2.

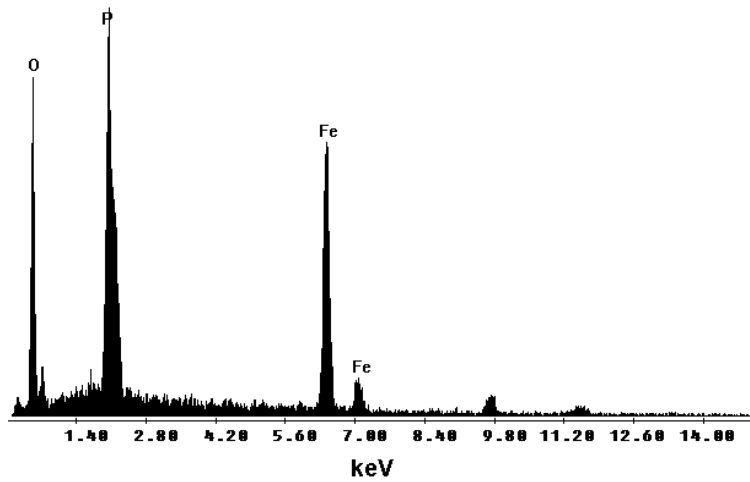
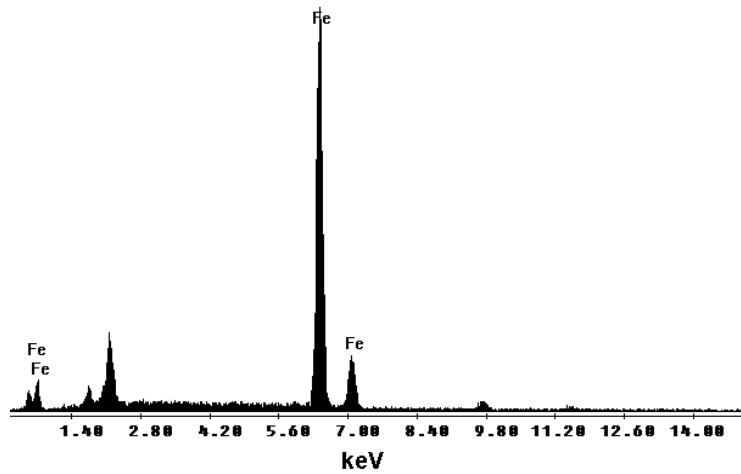
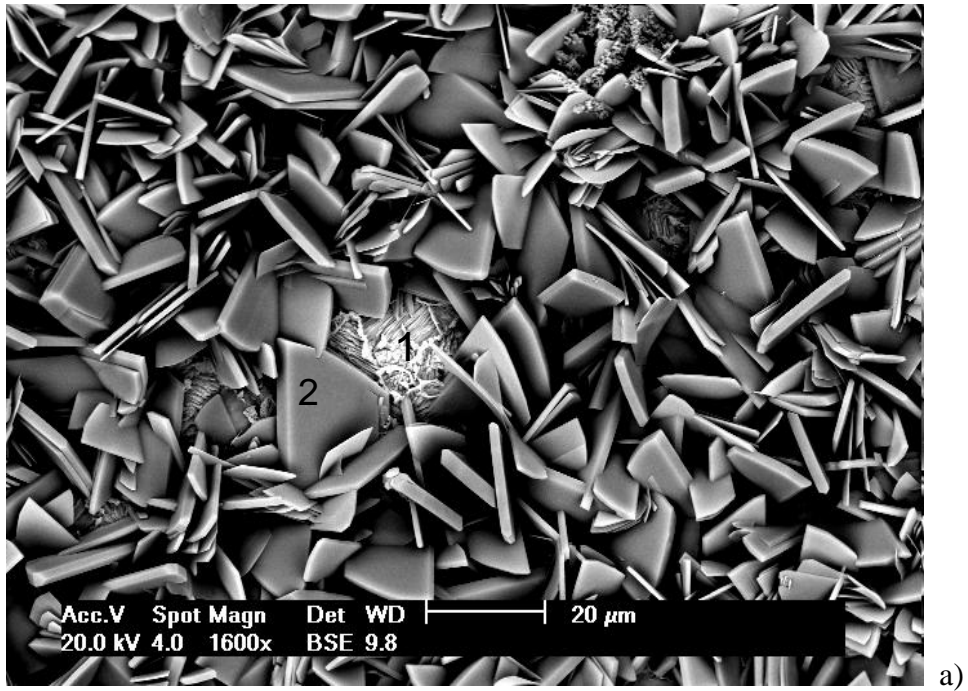
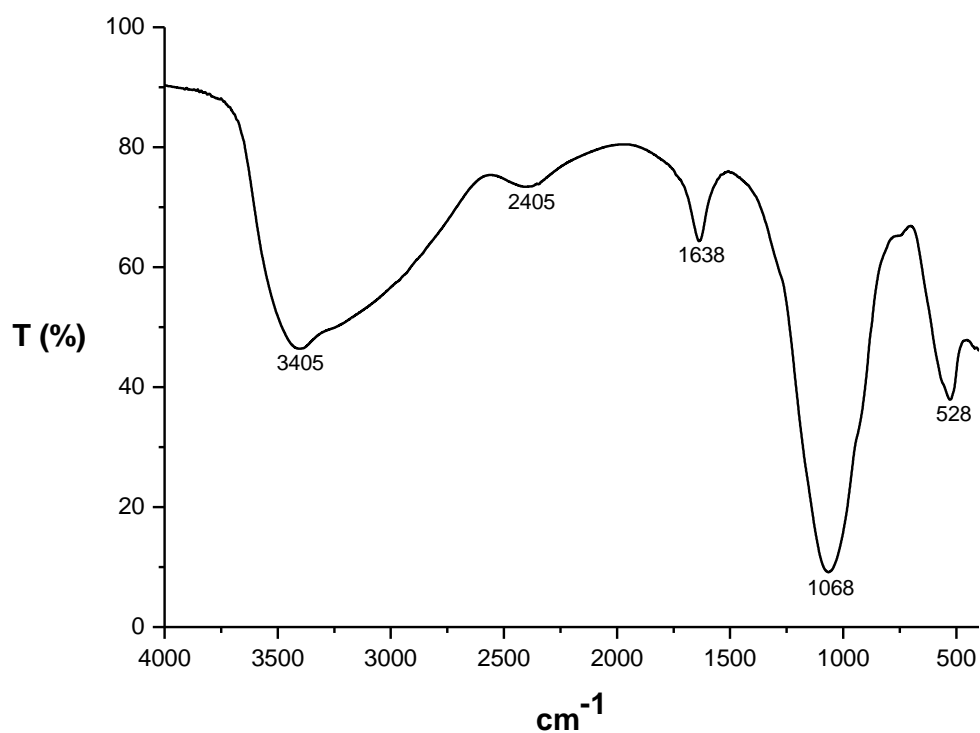


Figura 43: a) Micrografia no modo BSE com aumento de 1600 vezes para chapa fosfatizada com a adiao de tanino de pinheiro. b) Espectro EDS para o ponto 1. c) Espectro EDS para o ponto 2.

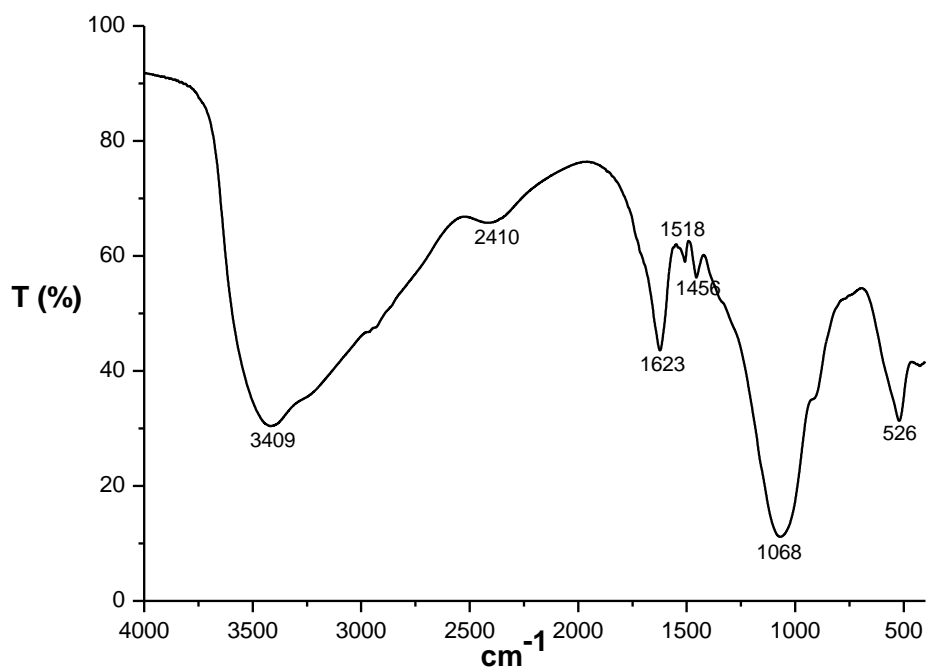
Através da observação das Figuras 39 e 40, pode-se perceber que as chapas fosfatizadas com a adição dos taninos de pinheiro e acácia nos banhos de fosfatização reduzem o tamanho do cristal e estes se distribuem uniformemente pela superfície da chapa. Todas as micrografias estão no modo BSE (*backscattering electrons*) e as áreas mais claras demonstram a superfície do aço carbono 1020 sem a camada fosfatizada, fato confirmado pelos espectros EDS das figuras 41, 42 e 43. Desta forma podemos perceber que os taninos quando adicionados nos banhos de fosfatização fazem com que essas áreas mais claras presentes nas imagens de microscopia se reduzam, melhorando a proteção contra corrosão.

4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

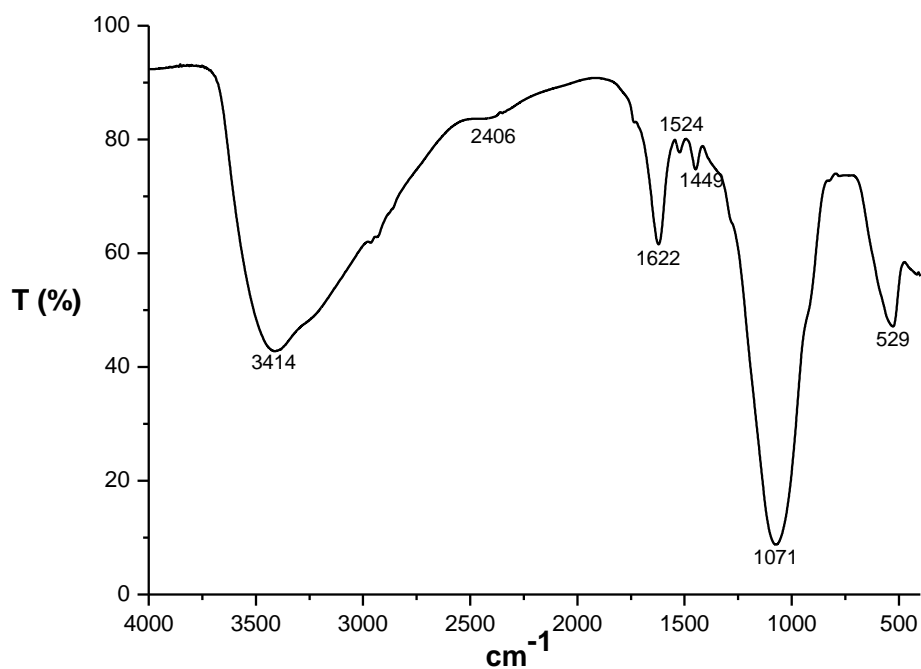
Durante o processo de fosfatização descrito no item 3.3.2 ocorre à formação de um precipitado que é constituído principalmente de fosfato férrico. Os espectros de infravermelho da Figura 44 foram obtidos a partir destes precipitados formados durante os diferentes banhos de fosfatização propostos neste trabalho.



a)



b)



c)

Figura 44: Espectros de infravermelho obtidos para os precipitados formados nos banhos de fosfatização do aço carbono 1020 em a) banho convencional, b) banho contendo 2 g L⁻¹ de tanino de acácia e c) banho contendo 2 g L⁻¹ de tanino de pinheiro.

Analisado os espectros da Figura 44, percebemos a presença de dois estiramentos nas frequências de 1456 e 1518 cm^{-1} para o precipitado obtido com a adição do tanino de acácia na fosfatização (Figura 44b) e 1449 e 1524 cm^{-1} para o obtido com a adição do tanino de pinheiro (Figura 44c). Estes estiramentos são característicos da presença do complexo ferrotanato,¹⁰³ evidenciando a sua formação no banho de fosfatização. No espectro da fosfatização convencional (Figura 44a) estes estiramentos não estão presentes.

4.2.5 Avaliação dos resultados da adição dos taninos de acácia e pinheiro nos banhos de fosfatização.

Concentrações muito elevadas de taninos prejudicaram a formação da camada fosfatizada e até mesmo inibiram a sua formação. Isto se deve as reações de competição entre o ácido fosfórico e o tanino, conforme observado por Rahim *et al.*⁷⁶ A concentração mais eficiente encontrada foi de 0,5 g de tanino por litro de solução de banho fosfatizante.

Através das curvas de polarização potenciodinâmica do item 4.2.2.1 e dos diagramas de EIS do item 4.2.2.2 nota-se um aumento nas características protetoras das chapas fosfatizadas com a adição dos taninos de pinheiro e acácia representada pelo aumento na resistência de polarização. O tanino de acácia mostrou-se mais eficiente que o tanino de pinheiro.

As microscopias (MEV) mostradas no item 4.2.3 revelam que quando se adiciona os taninos nos banhos de fosfatização uma superfície com cristais menores e bem distribuídos é formada sobre a superfície do aço carbono 1020, o que aumenta a taxa de recobrimento. Cristais menores são preferíveis em sistemas de pintura, pois neste caso a quantidade de tinta necessária para cobrir a área pintada é menor. O tanino de acácia apresentou a melhor distribuição dos cristais de fosfatização sobre a superfície do aço. Assim, a adição de taninos nos banhos de fosfatização melhora a performance do processo, pois se tem uma área menor de aço não fosfatizado.

4.3 TANINOS COMO SELANTES DE CHAPAS PREVIAMENTE FOSFATIZADAS

4.3.1 Definição da concentração de tanino utilizado

Na formulação dos banhos de selagem do aço fosfatizado foi utilizada uma concentração de 4 g de tanino por litro de água desionizada. Esta concentração foi escolhida porque mantém o pH da solução entre 5,5 e 6,0. Neste intervalo de pH, foi verificado anteriormente (item 4.1.2) que ocorre a formação do complexo ferro-tanato. Quando a chapa fosfatizada é imersa no banho de selagem, durante 40 minutos, observa-se a formação do complexo violáceo na solução do banho e sobre as áreas não recobertas da superfície do aço, ou seja, onde não foi detectada a presença de cristais de fosfatização.

4.3.2 Definição do tempo ideal de banho do aço fosfatizado no processo de selagem

Amostras de aço carbono 1020 previamente fosfatizadas foram imersas por diferentes tempos em uma solução 4 g L⁻¹ de tanino de acácia. Após a etapa de selagem foram secas e imersas em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ durante um dia para a realização do ensaio eletroquímico. A Figura 45 mostra o diagrama de Nyquist para diferentes tempos de imersão das amostras fosfatizadas nos banhos seladores com tanino de acácia.

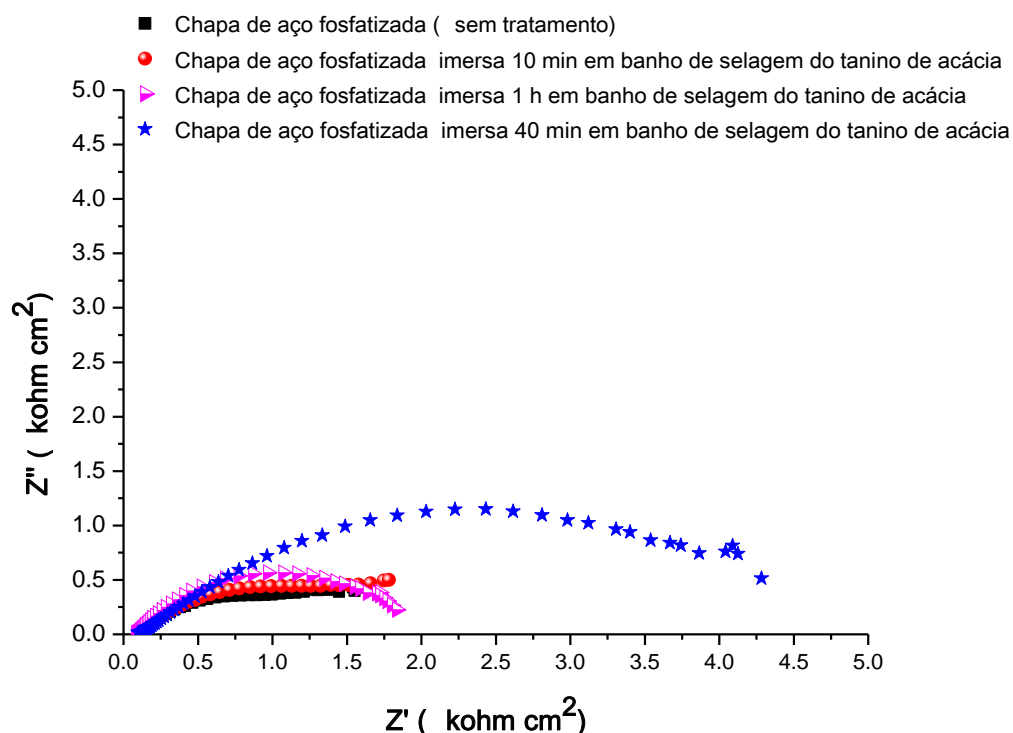


Figura 45: Diagrama de Nyquist para diferentes tempos de imersão das amostras de aço carbono 1020 fosfatizadas no banho de selagem com tanino de acácia. As curvas foram obtidas em solução Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, aerada, estática, pH=6,0 e à temperatura ambiente.

Através dos diagramas de Nyquist da Figura 45, obteve-se os valores da resistência de polarização pelo método da extrapolação do arco capacitivo a partir da equação .

As resistências de polarização obtidas para os diferentes tempos de imersão são mostrado na Tabela XV.

Tabela XV: Valores de resistência de polarização obtidos pelos diagramas de Nyquist da Figura 45 para os diferentes tempos de selagem das chapas fosfatizadas.

	<i>Valores de R_p ($kohm.cm^2$) para diferentes</i>		
	<i>tempos de imersão</i>		
	<i>10 min</i>	<i>40 min</i>	<i>60 min</i>
	<i>R_p</i>	<i>R_p</i>	<i>R_p</i>
<i>Fosfatização sem tratamento</i>	1,78	1,78	1,78
<i>Fosfatização selada com tanino de Acácia</i>	1,90	4,51	2,03

Através dos valores de R_p percebe-se que a selagem apresenta maior eficiência com 40 minutos de imersão da chapa fosfatizada em solução de tanino de acácia. Para fins de padronização este tempo de imersão será também utilizado no banho contendo tanino de pinheiro.

Esta diferença de resistência de polarização é devida ao tempo de formação do complexo ferro-tanato na superfície exposta do aço. Em 10 minutos de imersão não há tempo suficiente para a formação do complexo, pois esta formação é um processo de cinética lenta. Em 60 minutos o tanino já interfere nos equilíbrios que se estabelecem na interface camada fosfatizada/solução.

4.3.3 Estudos eletroquímicos do processo de selagem

4.3.3.1 Polarização potenciodinâmica

A

Figura 46 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono fosfatizado com e sem selagem dos taninos de acácia e pinheiro após 1 hora de imersão em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

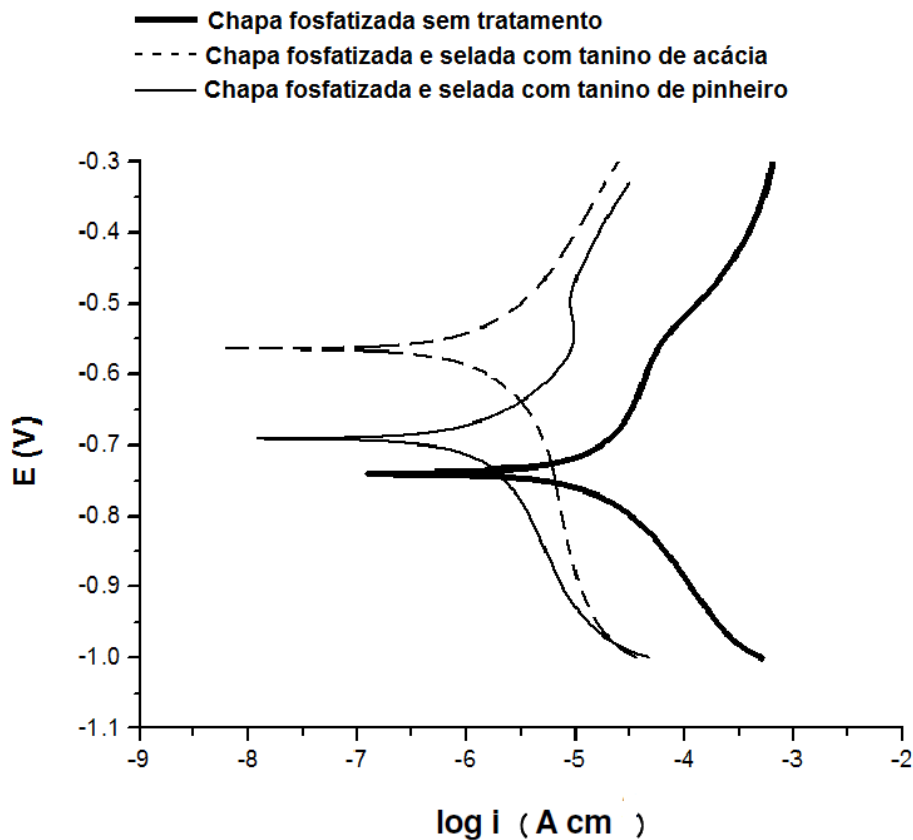


Figura 46: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 fosfatizado (com e sem a selagem com taninos) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerado, estático, $\text{pH} = 6,0$ e à temperatura ambiente em 1 hora de imersão. Velocidade de varredura de 5 mV/s entre $-1,0$ e $-0,3 \text{ V}$.

O efeito protetor da selagem pode ser verificado através das curvas de polarização da Figura 46 no intervalo de potenciais entre o E_{corr} do aço fosfatizado não selado e selado. Nesta faixa de potencial enquanto há predomínio de corrente anódica para o aço não selado, verifica-se que na selagem com tanino o material fica protegido, pois as correntes detectadas são catódicas. Desta forma, a selagem com os taninos conferem uma proteção completa do aço neste intervalo de potencial.

A partir dos dados obtidos na Figura 46 foram calculados usando a extrapolação de Tafel o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) das amostras imersas na solução Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹.

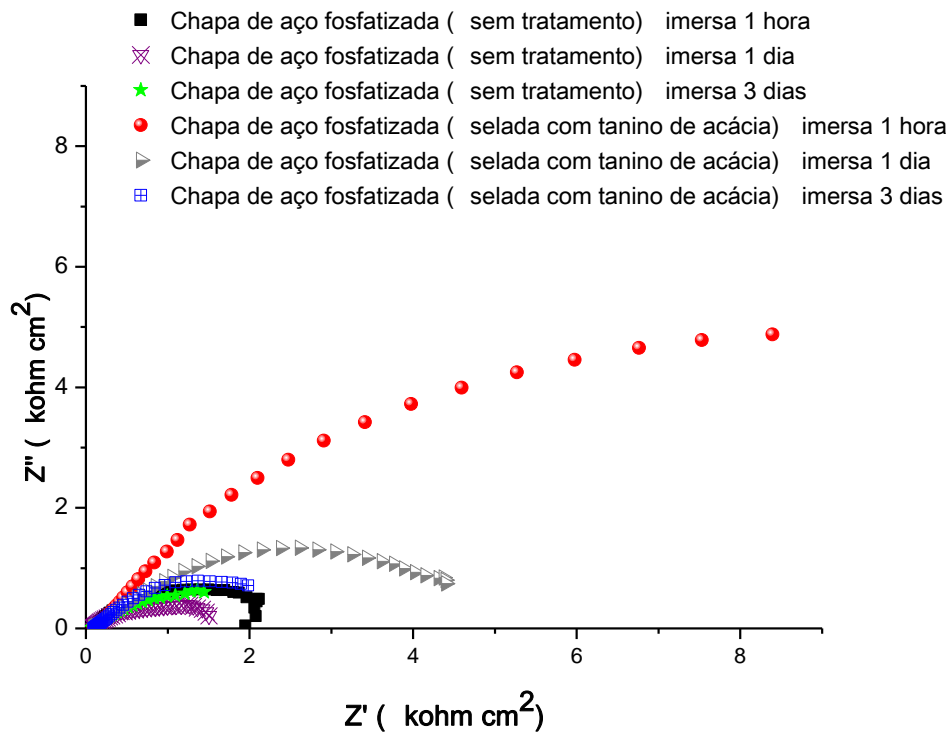
Tabela XVI: Parâmetros obtidos através da polarização potenciodinâmica para fosfatização sem tratamento e com selagem do tanino de pinheiro e acácia.

	j_{corr} (A cm ⁻²)	E_{corr} (V)	R_p (kohm.cm ²)
<i>Fosfatização sem tratamento</i>	1,36.10 ⁻⁵	-0,74	1,14
<i>Fosfatização selada com tanino de Acácia</i>	1,15.10 ⁻⁶	-0,56	15,6
<i>Fosfatização selada com tanino de Pinheiro</i>	1,16.10 ⁻⁶	-0,68	14,8

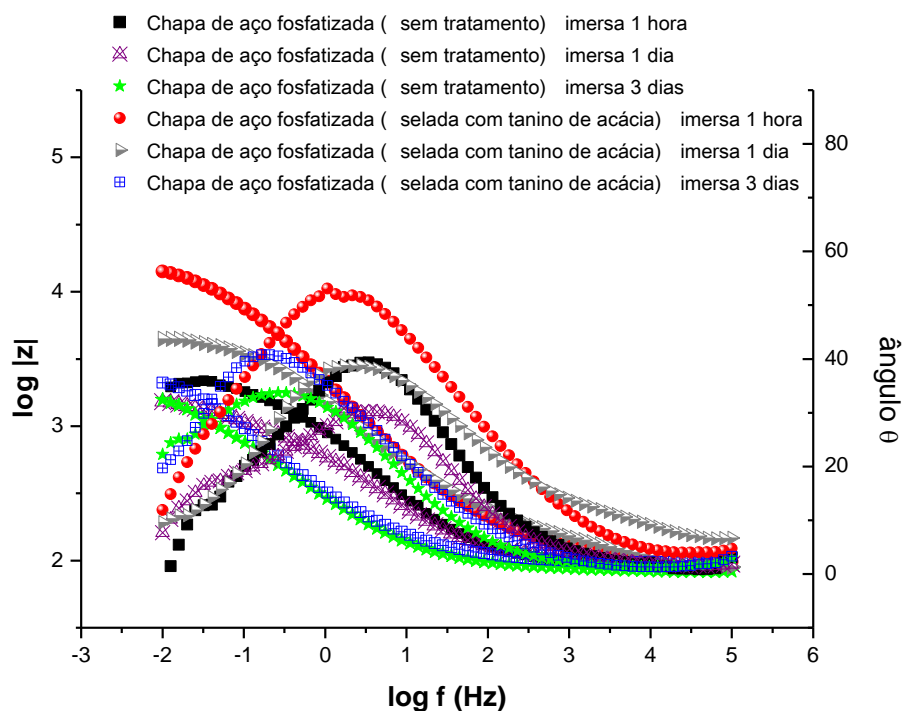
Através das curvas da Figura 46 percebemos que as chapas fosfatizadas seladas com tanino de acácia e pinheiro deslocaram o E_{corr} para valores mais positivos e reduzem as correntes catódicas e anódicas. Os parâmetros da Tabela XVI evidenciam a grande redução das densidades de corrente de corrosão das chapas seladas com tanino de acácia e pinheiro assim como o aumento da resistência de polarização.

4.3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 47 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode obtidos para as chapas de aço carbono fosfatizadas com e sem o tratamento de selagem dos taninos de acácia e pinheiro imersas em diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹

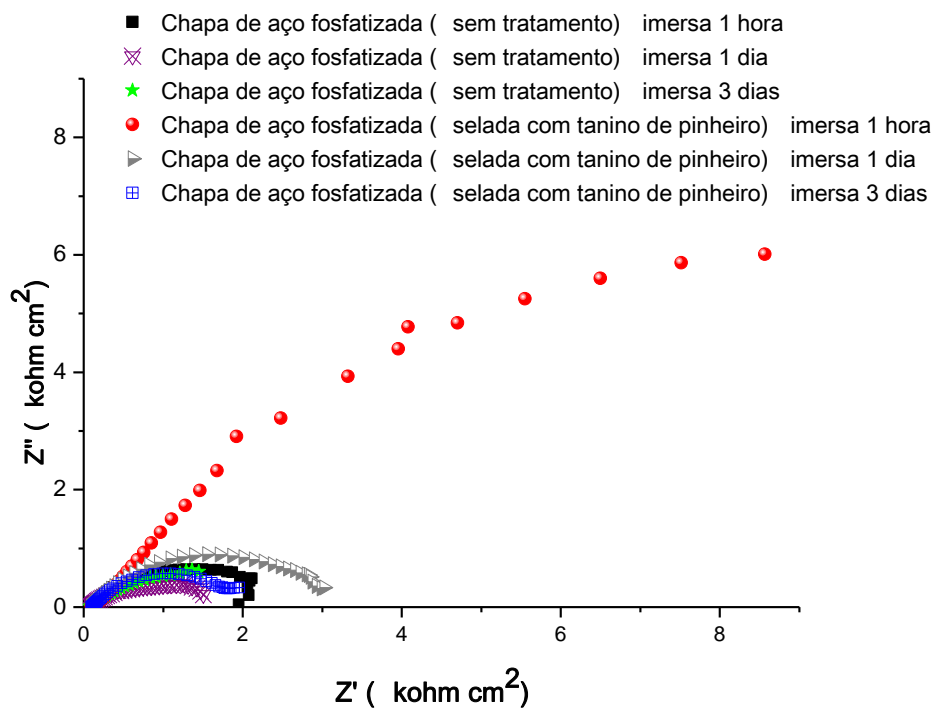


a)

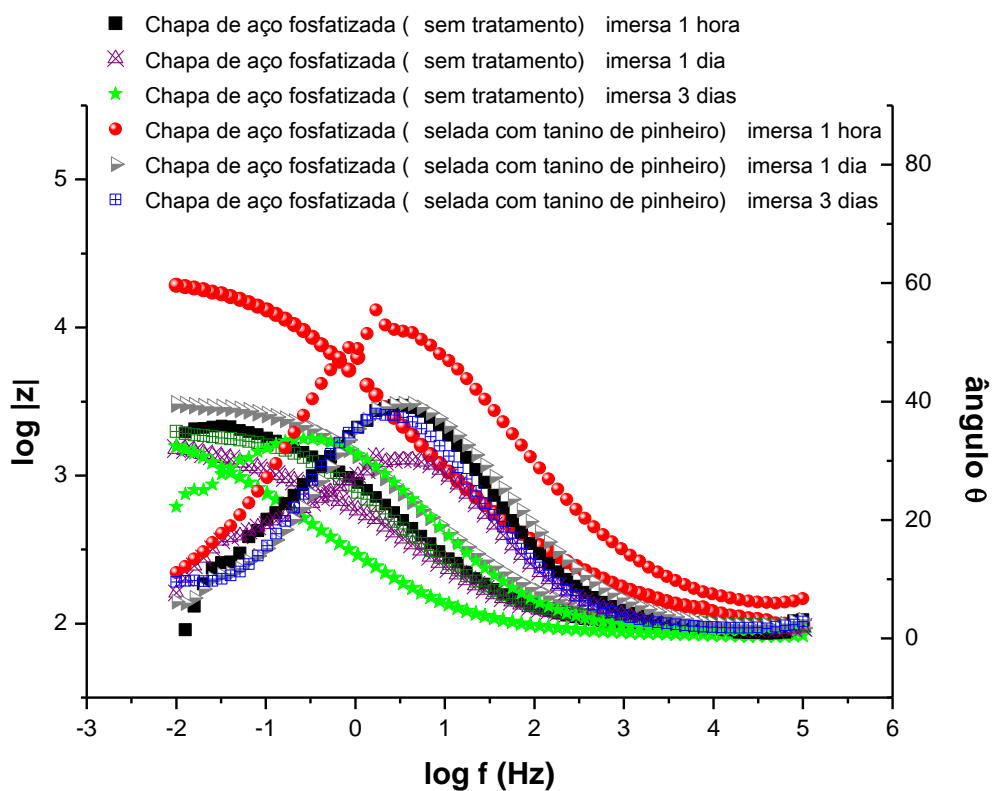


b)

Figura 47: Diagramas de a) Nyquist e b) Bode das chapas de aço carbono 1020 fosfatizadas com e sem o tratamento de selagem do tanino de acácia para diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas foram obtidas em solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerada, estática, $\text{pH}=6,0$ e à temperatura ambiente.



a)



b)

Figura 48: Diagramas de a) Nyquist e b) Bode das chapas de aço carbono 1020 fosfatizadas com e sem o tratamento de selagem do tanino de pinheiro imersas em diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas foram obtidas em solução Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aerada, estática, $\text{pH}=6,0$ e à temperatura ambiente.

Os diagramas de Nyquist (Figura 47 e 48) mostram uma resistência de polarização inicial muito grande para as chapas fosfatizadas seladas com os taninos de acácia e pinheiro em 1 hora de imersão em sulfato. Entretanto, o valor de R_p vai diminuindo com o aumento no tempo de imersão igualando-se ao do aço fosfatizado sem o tratamento de selagem após 3 dias.

Com o intuito de determinar os efeitos da adição dos taninos de acácia e pinheiro no comportamento corrosivo do aço, os dados de EIE foram avaliados utilizando o circuito equivalente (EC) mostrado na Figura 49.

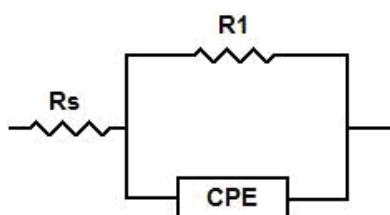


Figura 49: Circuito equivalente para o ajuste dos dados experimentais do aço fosfatizado não selado e selado com tanino de acácia e pinheiro imersos em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O circuito da Figura 49 apresenta uma constante de tempo $R_s(R_1Q_1)$ onde R_s representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, R_1 é a resistência de polarização e Q_1 é a impedância relacionada com o elemento de constante de fase (CPE_1) que substitui a capacitância do sistema. Os parâmetros de ajuste utilizados estão nas Tabelas XVIII. A qualidade do ajuste foi baseada no erro associado a cada elemento. Este erro deve ser inferior a 5%.

Tabela XVII: Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão do aço fosfatizado com e sem tratamento de selagem em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes tempos de imersão.

<i>Tempo de imersão</i>	R_s (ohm.cm^2)	R_1 (kohm.cm^2)	Q_1 (F.cm^2)	n
<i>Fosfatização sem tratamento 1 hora</i>	91	2,32	$8,26 \cdot 10^{-7}$	0,64
<i>Fosfatização selada com acácia 1 hora</i>	95	15,90	$2,61 \cdot 10^{-7}$	0,75
<i>Fosfatização selada com pinheiro 1 hora</i>	92	22,6	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,64
<i>Fosfatização sem tratamento 1 dia</i>	94	2,27	$4,21 \cdot 10^{-7}$	0,77
<i>Fosfatização selada com acácia 1 dia</i>	94	5,11	$6,24 \cdot 10^{-5}$	0,58
<i>Fosfatização selada com pinheiro 1 dia</i>	93	5,31	$3,28 \cdot 10^{-7}$	0,69
<i>Fosfatização sem tratamento 3 dias</i>	93	2,38	$1,67 \cdot 10^{-6}$	0,56
<i>Fosfatização selada com acácia 3 dias</i>	99	2,95	$4,03 \cdot 10^{-4}$	0,62
<i>Fosfatização selada com pinheiro 3 dias</i>	90	3,28	$1,29 \cdot 10^{-6}$	0,66

4.3.4 Avaliação dos resultados do processo de selagem das amostras

Os valores de resistência de polarização obtidos por polarização potenciodinâmica e EIE mostram que o processo de selagem é eficiente devido à redução da corrente de corrosão e ao aumento no valor de resistência de polarização. A EIE nos mostra que a superfície selada permanece com resistência superior até três dias de imersão em meio sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Além destas vantagens, o processo é simples, eficaz e de rápida preparação. Deve-se considerar que a fosfatização é um tratamento superficial prévio que antecede a pintura e, portanto, a adição do tanino como selante apresenta-se como uma alternativa viável. O tanino de pinheiro mostrou-se mais eficiente que o tanino de acácia.

5. CONCLUSÃO

Através do estudo realizado foi possível concluir que:

- ✓ No estudo de inibição nota-se que os taninos de acácia e pinheiro são eficazes em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH 2,5 chegando a valores de eficiência em torno de 60 % após 3 dias de imersão. Em pH 6 praticamente não há eficiência de inibição, ocorrendo a formação do complexo ferro-tanato que é insolúvel no eletrólito.
- ✓ A eficiência de inibição dos taninos de acácia e pinheiro mostrou-se dependente da concentração, verificando-se que a adição de 2 g L^{-1} de tanino à solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ apresentou melhores resultados.
- ✓ A adição de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de tanino de acácia e pinheiro nos banhos de fosfatização a base de Na_2HPO_4 mostrou-se uma boa alternativa para a melhoria deste pré-tratamento. Um aumento na resistência de polarização foi encontrado assim como a redução do tamanho de grão dos cristais de fosfatização e a sua melhor distribuição na superfície do aço. O tanino de acácia apresentou melhores resultados nestes testes.
- ✓ Outra forma de melhorar a fosfatização a base de Na_2HPO_4 foi através de banhos de selagem contendo os taninos de acácia e pinheiro. O desenvolvimento desta metodologia proporcionou uma diminuição da corrente de corrosão e um maior valor de resistência de polarização em sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, até três dias de imersão, Além destas vantagens o processo é simples e rápido. O tanino de pinheiro apresentou melhores resultados como selante, comparativamente ao de acácia.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Matamala, G.; Smeltzer, W.; Droguett, G.; *Corrosion* **1994**, 50, 270.
2. Takeuchi, S.M.T.; Azambuja, D.S.; Saliba-Silva, A.M.; Costa, I.; *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 6826.
3. Favre, M.; Landolt, D.; *Corros. Sci.* **1993**, 34, 1481.
4. Rahim, A.A.; Rocca, E.; Steinmetz, J.; Kassim, M.J.; Adnan, R.; Ibrahim, M.S; *Corros. Sci.* **2007**, 49, 402.
5. Rahim, A.A.; kassim, J.; *Recent Patents on Materials Science* **2008**, 1, 223.
6. Jorge, F.C.; Brito, P.; Pepino, L.; Portugal, A.; Gil, H.; Costa, R.P.; *Silva Lusitana* **2001**, 9, 225.
7. *Caracterização Química e Tecnológica de Taninos da Casca das Leguminosas Florestais Mora paraensis Ducke e Stryphnodendron guianense (Aubl.) Benth*, dos Santos, A. S.; **Dissertação de mestrado** - Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais e Ambientais (UFAM), 2008.
8. Brown, A.G.; Ko, H.C.; *Black Wattle and Its Utilisation*, Rural Industries Research and Development Corporation: Barton, 1997.
- 9 <http://www.tanac.com.br>, site acessado em fevereiro de 2010.
10. Cassel, E.; Vargas, R.M.F.; *Aplicaciones Industriales de los taninos vegetales: desarrollo y análisis de productos*, EDIPUC, Porto Alegre, **2008**.
11. Toro, J; Gessel, S.; *New Forests* **1999**, 18, 33.
12. Belgacem, M.N.; Gandini, A.; *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam, **2008**, p. 179.
13. Pizzi, A.; *Tannin-based wood adhesives. In Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, 1994, p. 149.

-
14. Roux, D.G.; Ferreira, D.; *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **1982**, 41, 47.
 15. Grigsby, W.; Warnes, J.; *Holz Roh Werkst* **2004**, 62, 433-438.
 16. Hernes, P.J.; Benner, R.; Cowie, G.L.; Goñi, M.A.; Bergamaschi, B.A.; Hedges, J.I.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, 65, 3109.
 17. Pizzi, A.; *Wood Adhesives: chemistry and technology*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1983.
 18. Kaur, S.; Grover, I. S.; Singh, M.; Kaur, S.; *Mutat. Res.* **1998**, 419, 169.
 19. Lima, R.J.C.; Moreno, A.J.D.; Castro, S.F.L.; Gonçalves, J.R.S.; Oliveira, A.B.; Sasaki, J.M.; Freire, P.T.C.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 507.
 20. Vital, B.R.; Carneiro, A.C.O.; Pimenta, A.S.; Lucia, R.M.D.; *Rev. Árvore* **2004**, 28, 571.
 21. Simon, C.; Pizzi, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 1889.
 22. Pizzi, A.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, 21, 359.
 23. Garnier, S.; Pizzi, A.; Vorster, O.C.; Halasz, L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81, 1634.
 24. Garnier, S.; Pizzi, A.; Vorster, O.C.; Halasz, L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 852.
 25. Garnier, S.; Pizzi, A.; Vorster, O.C.; Halasz, L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 864.
 26. Garnier, S.; Pizzi, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81, 3220.
 27. Pizzi, A.; *U.S. Patent N° 5532330*, **1996**.
 28. Bisanda, E.T.N.; Ogola, W.O.; Tesha, J.V.; *Cem. Concr. Compos.* **2003**, 25, 593.
 29. Li, k.; Geng, X.; Simonsen, J.; Karchesy, J.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2004**, 24, 327.
 30. Stefani, P.M.; Peña, C.; Ruseckaite, R.A.; Piter, J.C.; Mondragon, I.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 5977.
 31. Bryne, T.D.; Pieters, L.; Deelstra, H.; Vlietinck, A.; *Biochem. Syst. Ecol.* **1999**, 27, 445.

-
32. Thekkumkara, T.J.; *U. S. Patent N° US2009/0118202 A1*, **2009**.
33. Falcon, J.; *United States Patent, Patent N° 6,187,315 B1*, **2001**.
34. Yang, L.L.; Lee, C.Y.; Yen, K.Y.; *Cancer Lett.* **2000**, 157, 65.
35. Nakashima, H.; Murakami, T.; Yamamoto, N.; Sakagami, H.; Tanuma, S.; Tsutomu, H.; Yoshida, T.; Okuda, T.; *Antiviral Res.* **1992**, 18, 91.
36. Okuda, T.; *Phytochemistry* **2005**, 66, 2012.
37. Mercer, A.D.; *Brit. Corros. J.* **1985**, 20, 61.
38. Gentil, V.; *Corrosão*, LTC, Rio de Janeiro, 1996.
39. Revie, R.W.; Uhlig, H. H.; *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to Corrosion Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Nova Jersey, **2008**.
40. Mansfield, F.; *Corrosion mechanism*, Marcel Dekker Inc, New York, **1987**, p. 119-164.
41. Wolyneec, S.; *Técnicas Eletroquímicas de Corrosão*, Editora da USP, São Paulo, **2003**.
42. Orazem, M.E.; Tribollet, B.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2008**.
43. Narayanan T.S.N.S.; *Met. Finish.* **1996**, 94, 86.
44. Lorin, G.; *Phosphating of metals*, Finishing Publications, Inglaterra, 1974.
45. Almeida, E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3.
46. Coslett, T.W.; *British Patent 8667*, **1906**.
47. Coslett, T.W.; *British Patent 15628*, **1908**.
48. Coslett, T.W.; *British Patent 22743*, **1909**.
49. Coslett, T.W.; *British Patent 28131*, **1909**.

-
50. Coslett, T.W.; *U.S. Patent 1610362*, **1926**.
51. Darsey, V.M.; *Ind. Eng. Chem.* **1941**, 33, 222.
52. Restifo, C.M.; Bainter, J.C.; *Met. Finish.* **2000**, 98, 42.
53. Narayanan, T.S.N.S.; *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2005**, 9, 130.
54. ASM Metals Handbook, Surface Engineering, **1994**, volume 5, 1152-1232.
55. Ghali, E.I.; Potvin, R.J.A; *Corros. Sci.* **1972**, 12, 583.
56. Murphy, J.A.; *Surface preparation and finishes for metals*, McGraw-Hill, Nova Iorque 1971,. p.396-401.
57. Rausch, W.; *The phosphating of metals*, Redwood Press, Inglaterra, 1990,
58. Gruss, B.; *Met. Finish.* **2000**, 98, 52.
59. Donofrio, J.; *Met. Finish.* **2000**, 98, 57.
60. Rodzewich, E.A.; *Theory and practice of phosphating*, American Electroplater's Society, **1974**.
61. Nair, U.B.; *Met. Finish.* **1995**, 93, 40.
62. <http://www.phosphating.net/manganese-phosphating.html>, site acessado em 19 de fevereiro de 2010.
63. Troscinski, E.S.; Lawn, O.; Robertson, R.S.; Ellyn, G.; *U.S. Patent N° 3639263*, **1972**.
64. Berk, A.A.; Schroeder, W.C.; *Ind. Eng. Chem.* **1942**, 14, 456-459.
65. Jaén, J.A., Araúz, E.Y., Iglesias, J., Delgado, Y.; *Hyperfine Interact.* **2003**, 148, 199.
66. Ross, T.K.; Francis, R.A.; *Corros. Sci.* **1978**, 18, 351.
67. Gust, J.; Suwalski, J.; *Corros. Sci.* **1994**, 50, 355.

-
68. Kuznetsov, Y.I.; *Prot. Met.* **2000**, 36, 150.
69. Yahya, S.; Shah, A.M.; Rahim, A.A.; Aziz, N.H.A.; Roslan, R.; *J. Phys. Sci.* **2008**, 19, 31.
70. Seavell, A.J.; *J. Oil Col. Chem. Assoc.* **1978**, 61, 439.
71. Iglesias, J., Saldaña, E.G., Jaén, J.A.; *Hyperfine Interact.* **2001**, 134, 109.
72. Favre, M.; Landolt, D.; Hoffman, K.; Stratmann, M.; *Corros. Sci.* **1998**, 40, 793.
73. Galván, J.C.; Feliu jr., S.; Simancas, J.; Morcillo, M.; Bastidas, J.M.; Almeida, E.; Feliu, S.; *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1983.
74. Lahodny-Šarc, O.; Kapor, F.; *Mater. Corros.* **2002**, 53, 264.
75. Barrero, C.A.; Ocampo, L.M.; Arroyave, C.E.; *Corros. Sci.* 2001, 43, 1003.
76. Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J.; *Corros. Sci.* **2008**, 50, 1546.
77. Gust, J.; *Corrosion* **1991**, 47, 453.
78. Nasrazadani, S.; *Corros. Sci.* **1997**, 39, 1845.
79. Barrero, C.A.; Ocampo, L.M.; Arroyave, C.E.; *Corros. Sci.* **2001**, 43, 1003.
80. Martinez, S.; Štern, I.; *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 973.
81. Martinez, S.; *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 77, 97.
82. Martinez, S.; Štern, I.; *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 199, 83.
83. Martinez, S.; Metikoš-Huković, M.; *J. Appl. Electrochem.* **2003**, 33, 1137.
84. Martinez, S.; Štagljar, I.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, 640, 167.
85. Lampire, O.; Mila, I.; Raminosa, M.; Michon, V.; Herve Du Penhoat C., Faucheur, N.; Laprevote, O.; Scalbert, A.; *Phytochemistry* **1998**, 49, 623.

-
86. Mabrou, J.; Akssira, M.; Azzi, M.; Zertoubi, M.; Saib, N.; Messaoudi, A.; Albizane, A.; Tahiri, S.; *Corros. Sci.* **2004**, 46, 1833.
87. Kuznetsov, Y.I.; *Prot. Met.* **2001**, 37, 101.
88. Shreir, L.L.; *U. S. Patent 2854368*, **1958**.
89. Emeric, D.A., Miller C. E.; Westich, B., *U.S. Patent N° 5011551*, **1991**.
90. Dodd, S.R.; Caldwell, W.; Aires, R.F.; *U.S. Patent N° 2502441*, **1950**.
91. Pedrazzini, G.; *U. S. Patent N° 4293359*, **1981**.
92. Hsu, S; Liu, Y.; Li, F.; Jin, Z.; *U. S. Patent Application N° US2009/0159158A1*, **2009**.
93. Matamala, G; Smeltzer, W.; Droguett, G.; *Corros. Sci.* **2000**, 42, 1351.
94. Kassim, M.J.; Rahim, A.A.; Ismail, M.A.; *15th Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE)*, **2001**, 323.
95. Pardini, O.R.; Amalvy, J.I.; Di Sarli, A.R.; Romagnoli, R.; Vetere, V.F.; *J. Coat. Technol.* **2001**, 73, 99.
96. Sack, S.H.; Romagnoli, R.; Vetere, V.F.; Elsner, C.I.; Pardini, O.; Amalvy, J.I.; Di Sarli, A.R.; *J. Coat. Technol.* **2002**, 74, 63.
97. Takeuchi, S.M.T.; Azambuja, D.S.; Costa, I.; *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 201, 3670.
98. Metikos, M.; Hukovic, R.B.; Grubac, Z.; *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 32, 35.
99. Juttner, K.; *Electrochim. Acta* **1990**, 35, 1501.
100. Walter, G.W.; *Corros. Sci.* **1986**, 26, 681.
101. Bandekar, J.; Sethna, R.; Kirschner, M.; *Appl. Spectrosc.* **1995**, 49, 1577.
102. Cornell, R.M.; Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Occurences and Uses*, Wiley-VCH, Weinhein **2003**.

103. Rahim, A.A.; Kassim, M.J. Rocca, E.; Steinmetz, J.; *The European Corrosion Congress (EUROCORR)*, **2008**.