



# **INFLUÊNCIA DO BANHO ELETROLÍTICO NA CAMADA DE GALVANIZAÇÃO FORMADA SOBRE AÇO CARBONO E SUA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Caroline Côrtes Rodine

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Prof.<sup>a</sup> Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Prof. Ladimir José de Carvalho

Fevereiro de 2020

# **INFLUÊNCIA DO BANHO ELETROLÍTICO NA CAMADA DE GALVANIZAÇÃO FORMADA SOBRE AÇO CARBONO E SUA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

*Caroline Côrtes Rodine*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

---

Valéria Castro de Almeida, D. Sc.

---

Gabriel Batalha Leoni, M. Sc.

Orientado por:

---

Simone Louise Delarue C. Brasil, D. Sc.

---

Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2020

Rodine, Caroline Côrtes.

Influência do banho eletrólítico na camada de galvanização formada sobre aço carbono e sua resistência à corrosão / Caroline Côrtes Rodine, 2020.

x, 47 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Simone Louise Delarue César Brasil e Ladimir José de Carvalho.

1. Aço galvanizado 2. Corrosão 3. Eletrodeposição 4. Projeto de Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Simone Louise Delarue César Brasil e Ladimir José de Carvalho I. Título

Ao meu avô Joaquim e meu tio Altair (in memoriam),  
Que me ensinaram que a felicidade está nas coisas simples da vida.

Aos meus pais Almir e Simone e minha irmã Bruna,  
Que me amam e apoiam acima de qualquer coisa.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos que Ele conduziu em minha vida.

Aos meus pais, Simone e Almir, minha irmã, Bruna, meu namorado, André, e à minha grande família, por todo o apoio, amor, brincadeiras e conselhos. Obrigada por sempre prezarem pelo meu bem e me auxiliarem durante toda a minha jornada.

Aos meus orientadores queridos Simone e Ladimir, por todos os ensinamentos, apoio e confiança.

Aos meus queridos amigos do LabCP, especialmente ao Victor Hugo e à Larissa, mas também ao Gabriel e à Ana Laura, por toda a orientação, ajuda e carinho comigo durante todo este tempo. Aos técnicos do DPI da Escola de Química, Hélio e Maria Júlia, por toda a ajuda e orientação.

Aos meus queridos amigos mais antigos, Matheus e Karina, que sempre estiveram comigo, por todos os conselhos, amizade e carinho.

A todos os professores que passaram pela minha vida acadêmica e me ajudaram a trilhar este longo caminho.

A todos os amigos de graduação que caminharam comigo durante essa jornada, por todo o companheirismo e ajuda.

À Escola de Química e à UFRJ, pela possibilidade de cursar uma graduação de excelência, com professores competentes e infraestrutura de qualidade.

Ao Colégio Pedro II, por todos os ensinamentos e carinho.

A todos que me ajudaram a chegar onde estou hoje.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

## **INFLUÊNCIA DO BANHO ELETROLÍTICO NA CAMADA DE GALVANIZAÇÃO FORMADA SOBRE AÇO CARBONO E SUA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Caroline Côrtes Rodine

Fevereiro, 2020

Orientadores: Prof. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D. Sc.

Prof. Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

A obtenção de zinco por meio de lixiviação de sucata de aço galvanizado vem sendo estudada como uma alternativa à mineração. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da proteção contra corrosão de camada de galvanização obtida por diferentes métodos de deposição em aço carbono. Para tal, foram comparadas amostras de aço carbono revestidas pelo processo industrial de imersão a quente e pelo processo de eletrodeposição a partir de diferentes banhos eletrolíticos contendo zinco, sendo esse último realizado em laboratório. Foram feitas imersões em dois banhos: lixiviado ácido, obtido de sucata de aço galvanizado industrial, e solução de zinco, simulando banho industrial sem aditivos. As superfícies eletrodepósitos foram analisadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Foi feito um ensaio adaptado de imersão-emersão (ciclos de imersão e secagem) com todas as amostras em soluções de eletrólitos simulando condições de exposição a diferentes ambientes: salino, industrial e rural. A eficiência de proteção dos revestimentos foi avaliada através da microscopia óptica e por métodos eletroquímicos. A uniformidade dos revestimentos foi comparada através de ensaios de imersão em solução saturada de sulfato de cobre. As amostras de aço galvanizado por imersão a quente apresentaram melhor resistência à corrosão do que as demais. Através do presente estudo foi possível observar que o uso de lixiviado de sucata de aço galvanizado como banho eletrolítico no processo de eletrodeposição pode ser visto como uma promissora aplicação, substituindo o banho eletrolítico industrial.

Palavras chave: corrosão, eletrodeposição, galvanização, zinco, aço carbono.

## ÍNDICE

1. Introdução .....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1. Corrosão .....	3
2.2. Aço galvanizado .....	3
2.3. Imersão a quente .....	7
2.4. Eletrodeposição .....	9
2.4.1. Banho industrial .....	12
3. Objetivo .....	14
4. Metodologia .....	15
4.1. Preparo de superfície .....	15
4.2. Lixiviação .....	15
4.3. Banho industrial .....	16
4.4. Eletrodeposição .....	16
4.5. MEV e EDS .....	18
4.6. Ensaio de uniformidade de espessura .....	18
4.7. Curvas de polarização .....	19
4.8. Potencial x tempo .....	20
4.9. Ensaio de imersão-emersão adaptado .....	21
5. Resultados e Discussão .....	23
5.1. Preparo de Superfície .....	23
5.2. Condições de eletrodeposição .....	23
5.3. Ensaio de uniformidade de espessura .....	26
5.4. MEV e EDS .....	28
5.5. Curvas de polarização .....	35
5.6. Ensaio de imersão-emersão adaptado .....	37
5.7. Potencial x tempo .....	43
6. Conclusão .....	44
7. Perspectivas Futuras .....	46
8. Referências Bibliográficas .....	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo de galvanização a quente .....	8
Figura 2: Camadas de revestimento produzidas pelo processo de imersão a quente .....	9
Figura 3: Distribuição da camada galvanizada nos cantos de uma peça .....	9
Figura 4: Esquema do sistema de eletrodeposição .....	17
Figura 5: Ensaio de uniformidade de espessura .....	19
Figura 6: Esquema de uma célula eletroquímica .....	19
Figura 7: Esquema de medição do potencial x tempo .....	20
Figura 8: Ensaio de imersão-emersão adaptado .....	22
Figura 9: Eletrodepósito a partir de preparo de superfície utilizando lixas .....	23
Figura 10: Corpo de prova com as primeiras condições de deposição .....	24
Figura 11: Corpos de prova eletrodepositado antes do jateamento (direita) e após o jateamento (esquerda) .....	25
Figura 12: Triplicatas do ensaio de uniformidade do corpo de prova eletrodepositado com banho industrial .....	27
Figura 13: Triplicatas do ensaio de uniformidade do corpo de prova eletrodepositado com lixiviado .....	28
Figura 14: Análise de MEV do depositado com banho industrial (a) antes do jateamento e (b) depois do jateamento .....	29
Figura 15: Análise de MEV do depositado com lixiviado (a) antes do jateamento e (b) depois do jateamento .....	29
Figura 16: Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado ácido com densidade de corrente de 5 A/dm <sup>2</sup> .....	30
Figura 17: Análise de EDS do corpo de prova depositado com banho industrial antes do jateamento .....	31
Figura 18: Análise de EDS do corpo de prova depositado com banho industrial depois de jateado .....	32

Figura 19: Análise de EDS do corpo de prova depositado com banho lixiviado antes de jateado .....	33
Figura 20: Análise de EDS do corpo de prova depositado com banho lixiviado depois de jateado .....	34
Figura 21: Gráfico de comparação entre curvas de polarização de corpos de prova obtidos por diferentes métodos de galvanização .....	36
Figura 22: Corpos de prova de aço galvanizado a partir de eletrodeposição com banho industrial antes (a), (c) e (e) e depois (b), (d) e (f) do ensaio de imersão-emersão .....	39
Figura 23: Corpos de prova de aço galvanizado a partir de eletrodeposição com lixiviado antes (a), (c) e (e) e depois (b), (d) e (f) do ensaio de imersão-emersão. (a) e (b): L1; (c) e (d): L3; (e) e (f): L5 .....	40
Figura 24: Corpos de prova feitos a partir de galvanização industrial (por imersão a quente) antes (a), (c) e (e) e depois (b), (d) e (f) do ensaio de imersão-emersão. (a) e (b): Q1; (c) e (d): Q3; (e) e (f): Q5 .....	41
Figura 25: Corpos de prova durante o ensaio de imersão-emersão em meio de bissulfito de sódio .....	42
Figura 26: Gráfico de acompanhamento do potencial .....	43

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre os revestimentos de zinco .....	6
Tabela 2: Funções específicas dos componentes do banho eletrolítico .....	12
Tabela 3: Composição do banho industrial .....	16
Tabela 4: Identificação dos corpos de prova do ensaio de imersão-emersão .....	21
Tabela 5: Espessura do revestimento dos corpos de prova de galvanização a quente do ensaio de imersão-emersão .....	23
Tabela 6: Espessura (em $\mu\text{m}$ ) do corpo de prova eletrodepositado antes e após jateamento em uma amostra de eletrodepósito com solução lixiviada .....	26
Tabela 7: Taxas de corrosão obtidas por Tafel das amostras de diferentes tipos de aço galvanizado .....	37
Tabela 8: Média das espessuras dos corpos de prova obtidos por eletrodeposição utilizados no ensaio de imersão-emersão .....	37
Tabela 9: Potenciais dos corpos de prova depois da primeira imersão no ensaio de imersão-emersão ( $\text{Volts}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) .....	38

## 1. Introdução

Processos produtivos representam investimentos muitas vezes onerosos, de forma que os materiais empregados precisam ser inertes ou resistentes ao ambiente para evitar degradação e serem duráveis, evitando desta forma acidentes com danos pessoais e materiais. A essa degradação do material a partir de sua interação com o meio em que está inserido é dada o nome de corrosão. Com isso, a seleção de materiais para um determinado fim deve ser feita, principalmente, com base nas condições operacionais esperadas para sua aplicação.

A corrosão é um fenômeno espontâneo que atinge os materiais por meio da sua exposição ao ambiente em que se encontra, devido a interações físico-químicas. Diversos tipos de materiais são passíveis de degradação, como metais, polímeros, concreto, madeira, entre outros. No que diz respeito à corrosão de metais, há tendência natural do metal a interagir com o ambiente já que, na maioria dos casos, são encontrados na natureza como óxidos e sulfetos que são mais estáveis que suas formas metálicas, gerando assim tendência a voltar ao estado de menor energia.

O zinco é um elemento metálico que possui diversas propriedades e, dentre suas aplicações, destaca-se sua capacidade de proteger o aço contra a corrosão. Esse uso baseia-se, principalmente, na maior tendência de oxidação do zinco em relação ao ferro, constituinte elementar do aço carbono. Desta forma, o metal em questão pode ser aplicado como anodo de sacrifício ou como revestimento, gerando proteção por barreira e por proteção catódica. Também é empregado industrialmente, sob a forma de óxido de zinco, como vulcanização de borrachas e nas indústrias cerâmica, têxtil, de cosméticos, alimentícias e medicinais.

As reservas mundiais de zinco contabilizam mais de 480 milhões de toneladas de metal contido e estão concentradas na Austrália, China, Estados Unidos, Cazaquistão e Canadá. De acordo com o *International Lead and Zinc Study Group* (ILZSG), o mercado global de zinco metálico refinado estava em déficit em 134kt ao longo do primeiro semestre de 2019 com a produção das minas e uso do metal, apresentando quedas significativas quando comparados com 2014 (ILZSG, 2019). Desta forma, é necessário pensar em rotas de reciclagem de zinco.

Durante a reciclagem do aço, o zinco presente no aço galvanizado interfere negativamente, uma vez que contamina os fornos por ser um material particulado. Dessa forma, soluções de lixiviação têm sido estudadas para a retirada da camada de galvanização de sucatas de aço galvanizado, como uma forma de reciclagem de zinco.

O presente trabalho buscou comparar amostras de aço galvanizado obtidas por eletrodeposição em solução lixiviada com amostras obtidas por eletrodeposição em banho industrial e por galvanização por imersão a quente. Foram estudadas as diferentes condições de deposição e feitos ensaios eletroquímicos para avaliar uniformidade, morfologia e eficiência dos revestimentos.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Corrosão**

A corrosão é um processo espontâneo que provoca deterioração de propriedades que são fundamentais para a aplicação dos materiais. Apesar de ocorrer em diversos materiais, como madeira, borracha, plástico e cimento, o termo é mais comumente utilizado para metais. Nesse último, os principais mecanismos para a sua manifestação se dão por ação química ou eletroquímica, em função do ambiente onde estão inseridos, aliados ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011).

A corrosão eletroquímica metálica ocorre quando há elementos que vão formar uma pilha, sendo estes: catodo, anodo, um contato elétrico entre os dois, e um eletrólito, que é o meio onde os eletrodos estarão inseridos. Este processo normalmente se dá por meio de reações de oxirredução, onde o metal é oxidado formando íons, que vão gerar óxidos ou hidróxidos. A formação destes compostos sobre a superfície metálica pode formar uma camada de passivação, que protege o material de processos corrosivos por meio de uma alteração de potencial, tornando-o mais nobre. Quando coberto por esta camada, o metal adquire estabilidade termodinâmica. Com isso, o processo corrosivo pode ser interrompido, uma vez que o material deixa de ter contato com o eletrólito causador de sua oxidação. Quando essa camada de passivação não é formada ou não se adere à superfície do metal, esse continua a se deteriorar, podendo apresentar falhas. A passividade de um metal pode ser destruída de diferentes maneiras, como a utilização de substâncias redutoras ou íons halogenetos, além de técnicas como a proteção catódica (GENTIL, 2011).

### **2.2. Aço galvanizado**

O aço galvanizado tem como característica a presença de uma camada de zinco sobre o aço carbono, com o intuito de aumentar sua resistência à corrosão. Esse fato o torna um material muito utilizado em processos industriais e em diversos setores, como o de energia elétrica e o de construção civil. Os materiais galvanizados compreendem uma ampla faixa de aplicações como tubulações, estruturas, ferragens, cabos, entre

outros (SOBRAL; OLIVEIRA; LIMA, 2018). Atualmente, o conceito *light steel framing* encontra-se em evidência, consistindo de construções mais leves onde o principal material utilizado na estrutura é o aço galvanizado (ANTUNES, 2016). Com isso, é possível observar que seu uso vem aumentando no mundo e é preciso que a obtenção de zinco acompanhe essa demanda.

A utilização da galvanização como meio de proteção contra corrosão confere duplo mecanismo de resistência, sendo esta por barreira e por proteção catódica. Ao revestir o aço carbono com zinco é adicionada uma camada metálica sobre o metal, exercendo a função de barreira contra o meio corrosivo, inibindo seu contato (AGA, 2010). A proteção catódica, por galvanização, ocorre por conta da diferença entre os potenciais padrão de redução do zinco ( $E^\circ = -0,763 \text{ V}$ ) e do ferro ( $E^\circ = -0,440 \text{ V}$ ). O potencial de oxidação é dado pelo oposto do potencial de redução, ou seja, quanto menor o potencial de redução de determinado elemento, maior sua tendência à oxidação. Com isso, o potencial padrão de oxidação do zinco é  $E^\circ = 0,763 \text{ V}$  e o do ferro é  $E^\circ = 0,440 \text{ V}$ . Devido ao fato de ser mais propenso à oxidação do que o ferro, o zinco consegue proteger o aço, mesmo que o revestimento apresente pequenas falhas, expondo a superfície do ferro ao ambiente. Conforme ocorre a oxidação do revestimento, pode haver a formação de óxido de zinco como produto de corrosão. Esse depósito, por ser aderente, é capaz de proteger a superfície metálica por passivação, formando mais uma barreira que impede o eletrólito de chegar ao substrato metálico (GENTIL, 2011).

Há formas distintas de se produzir aço galvanizado e sua escolha depende da aplicação requerida, sendo o mais utilizado industrialmente a imersão a quente (ou galvanização a fogo) (CABRAL; MANNHEIMER, 1979). No entanto, outros métodos são importantes e competitivos, sendo eles: eletrodeposição (ou galvanização a frio), metalização por projeção, *sherardização* e a aplicação de tintas ricas em zinco (CABRAL; MANNHEIMER, 1979; TOMACHUK; COSTA, 2015).

A aspensão, ou metalização por projeção, é um processo de formação de revestimentos a partir da utilização de um jato de partículas de zinco fundidas ou semifundidas na superfície do substrato. Não há praticamente nenhuma difusão de um elemento no outro e permite a obtenção de revestimentos mais espessos. No entanto, sua uniformidade não é regular (CABRAL; MANNHEIMER, 1979).

A *sherardização* é um processo fundamentado no fenômeno da difusão, onde o pó de zinco é aquecido a uma temperatura próxima ao seu ponto de fusão e posto em contato com a superfície do aço para a formação de um revestimento ferro-zinco (CABRAL; MANNHEIMER, 1979).

As tintas ricas em zinco seguem o mesmo procedimento de aplicação de tintas normais, sendo um método utilizado geralmente junto a outros mecanismos de proteção contra corrosão, conferindo resistência extra à peça. Esse método gera camadas de revestimento mais finas nas bordas, conferindo pontos de fragilidade na peça que se quer proteger (CABRAL; MANNHEIMER, 1979).

Os processos de imersão a quente e eletrodeposição são discutidos com mais detalhes nos itens 2.3 e 2.4. A tabela 1 apresenta uma comparação dos revestimentos de zinco obtidos por estas duas técnicas, principais métodos discutidos neste trabalho.

Tabela 1: Comparação entre os revestimentos de zinco.

Características do revestimento e considerações sobre o processo	Imersão a quente	Eletrodeposição
<b>Considerações sobre o processo</b>	Dimensões limitadas pelo tamanho da cuba. Requer cuidados especiais na fase de projeto. Possibilidade de processo contínuo em chapas e arames.	As dimensões das peças estão limitadas pelo tamanho das cubas. O processo é normalmente utilizado para componentes de formato simples e de dimensões pequenas. Também é utilizado em processo contínuo em chapas e arames. Não envolve aquecimento.
<b>Aderência</b>	O processo produz camadas de ligas ferro-zinco sendo a última de zinco. Resulta em revestimento integrado no aço base.	Boa, comparável com outros revestimentos depositados eletroliticamente.
<b>Espessura e uniformidade</b>	Espessura normalmente entre 75 e 125 $\mu\text{m}$ em peças e 25 $\mu\text{m}$ em chapas. Por jateamento abrasivo consegue-se até 250 $\mu\text{m}$ . Boa uniformidade. Quaisquer descontinuidades devidas a uma má preparação do aço são facilmente identificáveis pelo aparecimento de “manchas negras”.	Espessura controlável, em geral de 2 a 25 $\mu\text{m}$ . Espessuras maiores são possíveis, mas, em geral, anti-econômicas. Espessuras uniformes. Os poros não constituem problema, uma vez que o zinco adjacente protege o aço exposto.
<b>Conformabilidade e soldabilidade</b>	O revestimento aplicado em peças acabadas não é conformável. A camada de liga é resistente à abrasão, porém frágil ao dobramento. As chapas, tendo pouca ou nenhuma camada de liga, são conformáveis. Qualquer revestimento galvanizado pode ser soldado a arco ou por resistência.	O aço zincado por eletrodeposição tem excelente formabilidade e pode ser soldado por resistência elétrica (por pontos).
<b>Tratamentos especiais</b>	Revestimento de conversão: os cromatos são utilizados para evitar manchas de armazenamento em chapas novas; os fosfatos, como base para tintas (algumas tintas são aplicadas diretamente a revestimentos novos). Revestimentos que devam sofrer exposição atmosférica com durações longas frequentemente são pintados.	Utiliza-se a cromatização para evitar a formação de manchas por armazenagem em ambiente úmido. Também pode ser aplicada como base para tintas.

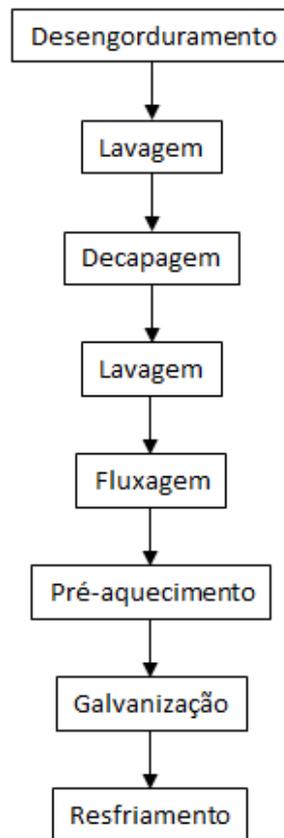
Fonte: CABRAL; MANNHEIMER, 1979 (adaptado).

### **2.3. Imersão a quente**

A galvanização a fogo, também conhecida por galvanização por imersão a quente, consiste em uma série de etapas de pré-tratamento da peça, seguidas de sua imersão em um banho de zinco fundido. A etapa de preparação de superfície é muito importante, pois a aderência da camada de zinco dependerá das condições superficiais da peça a ser recoberta (CABRAL; MANNHEIMER, 1979). No caso da galvanização, a preparação da superfície consiste em desengorduramento, decapagem e fluxagem. O primeiro processo tem o objetivo de retirar sujeira, gorduras, óleos e resquícios de pintura da superfície do aço carbono e pode ser feito com soluções básicas quentes, soluções ácidas ou tratamento biológico do material. A etapa de decapagem é realizada com soluções de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico e visa a retirar óxidos de ferro formados sobre a superfície do metal. Na fluxagem, que pode ser úmida ou seca, a peça de aço carbono recebe um pré-tratamento com solução aquosa de cloreto de zinco amoniacal, com o objetivo de retirar qualquer óxido, impureza ou umidade restante e formar uma película protetora contra a formação de óxidos antes que o material seja imerso no zinco fundido (AGA, 2010; CABRAL; MANNHEIMER, 1979).

A imersão da peça no banho de zinco fundido ocorre em temperaturas na faixa de 440°C a 470°C, uma vez que a temperatura de fusão do zinco puro é de 419,5°C (CABRAL; MANNHEIMER, 1979). Posteriormente, ocorre o resfriamento da peça, feito com circulação de ar e, para peças com seções muito grandes o resfriamento pode ser forçado por imersão e água. A etapa de resfriamento é importante para o processo, pois o resfriamento pode continuar a se difundir sob altas temperaturas, mesmo após a solidificação da camada superficial de zinco (AGA, 2010; CABRAL; MANNHEIMER, 1979). Com isso, a camada de zinco pura formada na superfície do revestimento pode ser convertida em liga de zinco-ferro, provocando a descoloração da superfície e modificando suas propriedades (CABRAL; MANNHEIMER, 1979). O fluxograma do processo de galvanização a fogo se encontra na figura 1.

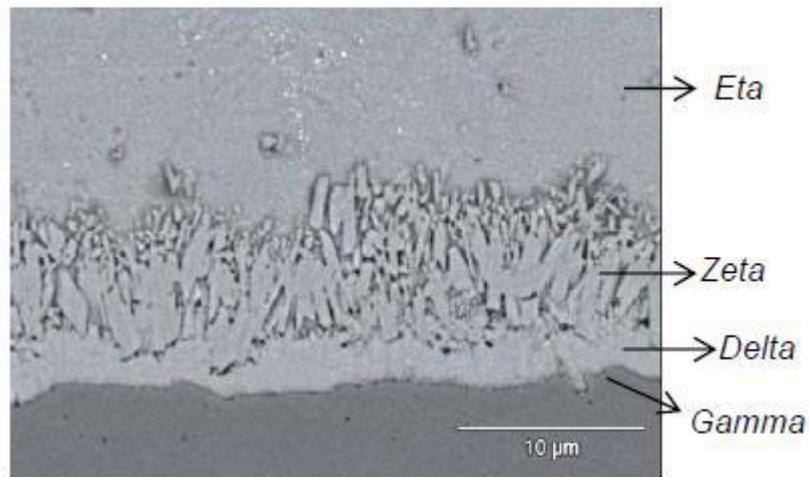
Figura 1: Esquema do processo de galvanização a quente.



Fonte: CABRAL; MANNHEIMER, 1979.

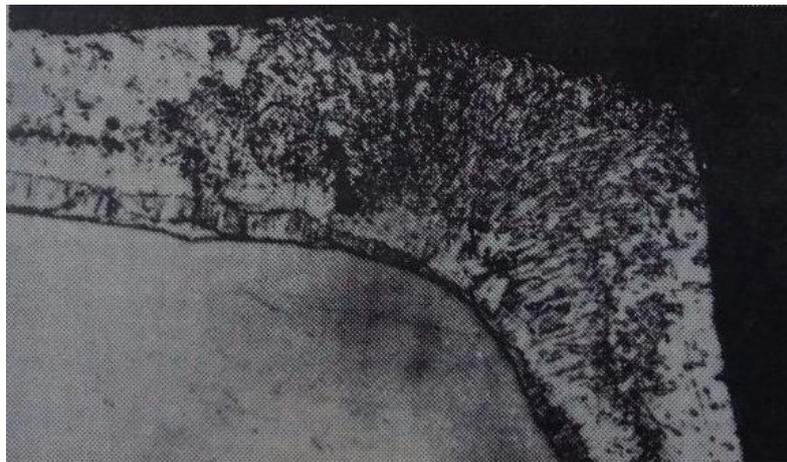
Esse tipo de técnica gera revestimentos mais espessos, com camadas de diferentes composições, formadas por ligas ferro-zinco, sendo a camada mais externa de zinco puro (figura 2) (SANTOS, 2016; TOMACHUK; COSTA, 2015). Além disso, o revestimento é formado perpendicularmente à superfície do metal e gera uma ligeira diferença de espessura nas áreas de bordas das peças, onde o revestimento é mais espesso (figura 3). Essa diferença de espessura entre superfícies lisas e bordas da peça por este método contrasta com os revestimentos à base de tinta rica em zinco, onde as bordas são mais finas. Outra característica importante desta técnica é a adição de outros tipos de elementos no banho de zinco fundido, como alumínio, chumbo, ferro e estanho. Essa formulação do meio permite modificar as características físicas do revestimento, como a molhabilidade do aço pelo zinco fundido, o aumento de brilho do revestimento e diminuição da ductilidade do revestimento (CABRAL; MANNHEIMER, 1979).

Figura 2: Camadas de revestimento produzidas pelo processo de imersão a quente.



Fonte: SANTOS, 2016.

Figura 3: Distribuição da camada galvanizada nos cantos de uma peça.



Fonte: CABRAL; MANNHEIMER, 1979.

#### 2.4. Eletrodeposição

Eletrodeposição é o nome dado ao processo de deposição de um metal sobre um eletrodo através de um processo eletrolítico. O metal a ser depositado encontra-se na forma de cátions em uma solução denominada de banho eletrolítico e por meio do

fornecimento de elétrons o metal passa para sua forma reduzida na superfície do catodo. Diferentemente da imersão a quente, no processo de eletrodeposição de zinco são utilizadas células eletrolíticas, constituídas de 4 componentes principais: anodo, catodo, fonte de corrente e o banho eletrolítico. Este último pode apresentar várias composições, no entanto, deve conter íons de zinco em abundância, para que seja possível ocorrer sua deposição na superfície do aço.

Dentre suas vantagens, destacam-se a possibilidade de aplicação de tintas sobre a camada depositada e a utilização de ferro fundido como substrato. Além disso, esse procedimento gera camadas de revestimento mais finas e brilhantes, compostas de zinco puro se o banho eletrolítico não tiver aditivos. Adicionando aditivos e outros elementos à solução utilizada como banho, é possível também depositar outros metais junto ao zinco ou mudar as características do depósito, controlando os parâmetros operacionais. A eletrodeposição permite o maior controle de espessura por meio da densidade de corrente e do tempo de imersão no banho eletrolítico, não necessitando de aquecimento ou resfriamento e o revestimento eletrodepositado possui maior ductilidade (CABRAL; MANNHEIMER, 1979; GENTIL, 2011; TOMACHUK; COSTA, 2015).

A eletrólise, que ocorre nesse método, é o processo inverso à corrosão eletroquímica, ou seja, precisa de uma fonte de energia para ocorrer. Quando se junta materiais distintos, como o zinco e o ferro, há interação entre os dois devido à diferença de potencial eletroquímico. Por meio de reações de oxirredução espontâneas, o zinco, por possuir menor potencial de redução, irá se oxidar enquanto o outro se reduzirá. Na eletrólise é possível alterar o caminho espontâneo da corrente entre os metais, gerando oxidação do ferro no anodo e redução do zinco no catodo. A fonte de corrente inverte o sentido da corrente, invertendo também os polos da célula eletrolítica. No caso da galvanização a frio, é necessária a redução do zinco sobre o aço e, dessa forma, é preciso conectar o aço ao polo negativo (catodo), utilizando um eletrodo inerte ou um material a base de zinco ao polo positivo (anodo). Para o caso do eletrodo inerte, reação de oxidação da água irão ocorrer. Por outro lado, um eletrodo de zinco ligado ao anodo, irá se oxidar gerando íons zinco, que irão alimentar constantemente a solução, impedindo a redução da concentração de zinco durante o processo de deposição no aço. (GENTIL, 2011).

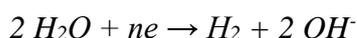
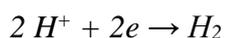
Há diversos fatores que podem influenciar o processo de eletrodeposição, como temperatura, densidade de corrente, nucleação e evolução de hidrogênio (MUNFORD,

1998). Estes fatores irão interferir na qualidade do revestimento formado, em parâmetros como espessura, rugosidade e grau de cristalinidade.

O aumento de temperatura pode levar à diminuição da viscosidade e ao aumento de condutividade, o que por sua vez pode aumentar a transferência de massa, aumentando a espessura do depósito. No entanto, a temperatura também pode influenciar negativamente o processo de eletrodeposição, uma vez que pode causar a degradação de aditivos presentes no banho eletrolítico e gerar perda de cristalinidade do depósito (YU et al., 2013).

No processo de eletrodeposição, há duas etapas que competem durante a formação do depósito sobre o substrato metálico: o crescimento de grãos e a nucleação. Ambos os fenômenos precisam de determinada energia para sobrepor a energia de ativação de cristalização, o que é alcançado com um excesso de potencial durante o processo de eletrodeposição. O aumento da densidade de corrente aumenta a energia livre para formar novos núcleos de deposição, o que resulta em uma taxa de nucleação mais alta (DAI et al., 2013). Com uma taxa de nucleação mais alta a velocidade de eletrodeposição aumenta e uma área maior do corpo de prova é depositada com menos tempo, aumentando a espessura do revestimento.

Durante a eletrodeposição há a possibilidade de ocorrerem reações paralelas nos anodos. Essas reações paralelas diminuem a eficiência do processo, uma vez que a corrente fornecida à célula eletroquímica é dividida entre as reações, de modo que a corrente elétrica fornecida não é mesma que a utilizada na redução do metal de interesse na superfície do catodo. No caso da eletrodeposição em meio aquoso ácido, uma condição paralela que ocorre quando a densidade de corrente é elevada é a geração de gás hidrogênio, que pode acontecer por meio de duas reações:



Esse gás gerado forma bolhas na superfície do eletrodo de trabalho, comprometendo a eletrodeposição, e gerando um filme com imperfeições (DAI et al., 2013).

### 2.4.1. Banho Industrial

A seleção do melhor tipo de banho eletrolítico, que pode ser alcalino ou ácido, depende de propriedades como espessura, aderência e uniformidade do revestimento, além do acabamento superficial, como abrillhantamento e nivelamento. Em muitos casos, para melhorar estas características, são utilizados aditivos nos banhos eletrolíticos, de forma que se obtenha, ao final da eletrodeposição, um revestimento o mais próximo do ideal para a sua aplicação. Dessa forma, a composição do banho é de suma importância no processo e representa grande influência no revestimento formado (MARTINS, 2009). O papel de cada componente do banho eletrolítico pode ser visto na tabela 2.

Tabela 2: Funções específicas dos componentes do banho eletrolítico.

Componentes do banho eletrolítico	Função específica dos componentes
<b>Sais simples</b>	O íon do metal que se quer depositar é o componente essencial de um banho. Meio ácido → íons como cátions hidratados. Meio alcalino → íons se precipitam na forma de óxidos, a não ser que estejam complexados.
<b>Complexantes</b>	Em meio alcalino, os íons de metais eletrodepositáveis são solúveis apenas complexados. O íon metálico fica envolto em uma nuvem ligante, mudando muitas vezes sua valência e com isso dificultando sua migração e redução no catodo, logo, a eficiência catódica.
<b>Tampões de pH</b>	É fundamental principalmente em banhos ácidos. Uma solução normalmente usada como solução tampão é o ácido bórico ( $H_3BO_3$ ).
<b>Tensoativos</b>	São substâncias orgânicas que devido à elevada adsorção pelo eletrodo baixam a tensão interfacial entre o eletrodo e a solução, aumentando a “molhabilidade” do eletrodo pela solução. Aplicados normalmente em soluções ácidas, são fortemente adsorvidos pelo catodo e assim favorecem o desprendimento de bolhas de hidrogênio que poderiam ficar ocluídas do eletrodepósito, provocando porosidades.
<b>Agentes de corrosão anódica</b>	São substâncias usadas com a finalidade de dissolver filmes anódicos, especialmente os maus condutores elétricos, que se formam em alta densidade de corrente. A presença destes filmes polariza o anodo, reduz o potencial anódico a um valor capaz de passiva-lo, sendo que a reação dominante passa a ser a descarga de oxigênio.

<p style="text-align: center;"><b>Aditivos para brilho</b></p>	<p>São espécies químicas adicionadas em pequenas quantidades aos banhos, com a finalidade de obter eletrodepósitos com brilho especular, pela formação de cristais pequenos. Possuem elementos que favorecem a nucleação e o crescimento aleatório dos cristais, e não somente em sítios ativos que formariam cristais grandes. Em geral estes aditivos foram descobertos empiricamente e são muito específicos, variando com o tipo de metal e de banho e atuando sob condições operacionais definidas (temperatura, densidade de corrente).</p>
--	---

Fonte: MARTINS, 2009 (adaptado).

### **3. Objetivo**

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a capacidade de resistência à corrosão de amostras de aço galvanizado preparadas por eletrodeposição, em banho lixiviado ácido e banho industrial, e por imersão a quente.

Os seguintes objetivos específicos podem ser destacados:

- Determinar as condições que permitem a eletrodeposição de espessuras iguais a da imersão a quente;
- Avaliar da formação de produtos de corrosão nas amostras através de ensaio de imersão-emersão adaptado;
- Analisar a uniformidade das amostras por meio de teste utilizando solução de  $\text{CuSO}_4$ ;
- Avaliar a morfologia da camada gerada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Avaliar a resistência à corrosão através do monitoramento do potencial em circuito aberto (OCP);

## **4. Metodologia**

### **4.1. Preparação de Superfície**

Os corpos de prova de galvanização por imersão a quente que foram utilizados nos ensaios eletroquímicos foram obtidos a partir de uma chapa de tubulação industrial nova. Esta chapa foi cortada para confecção das amostras utilizadas na pesquisa e usinada para retirada de arestas e rebarbas. A medição de espessura foi feita por um medidor de espessura com uma sonda, o qual foi calibrado na superfície sem revestimento do aço utilizado nos experimentos.

A eletrodeposição foi testada em uma área de 16 cm<sup>2</sup> a partir de dois métodos de preparação de superfície: com jateamento abrasivo e com utilização de lixas de diferentes grãos, de 100 até 1.200. Nesse método de preparação de superfície, os corpos de prova de aço carbono foram tratados em uma politriz, tornando a superfície mais homogênea e livre de arranhões e ranhuras.

### **4.2. Lixiviação**

As peças de aço galvanizado utilizadas no processo de lixiviação da sucata foram obtidas a partir de diferentes chapas de tubulação descartadas, que foi cortada e usinada para a retirada de arestas e rebarbas.

De acordo com estudos anteriores, a solução lixiviante de ácido sulfúrico 0,5 M demonstrou ser a que apresenta melhores resultados (CARVALHO, 2019). Dessa forma, foram preparados três litros da solução ácida com essa concentração.

Foram utilizadas 10 peças de sucata, que ficaram imersas na solução ácida até que praticamente todo o zinco fosse retirado das chapas e transferido para o meio líquido. A avaliação da transferência do zinco para a solução foi feita por meio do acompanhamento da formação de bolhas da solução, visto que enquanto o ataque à camada galvanizada ocorre a formação de bolhas é bastante expressiva e à medida que o revestimento metálico do aço é retirado a geração de bolhas diminui de intensidade. Este processo foi comprovado pela medição do potencial antes e depois da lixiviação,

constatando-se a transferência do zinco. Dessa forma, quando se observou que a formação de bolhas diminuiu, as peças de sucata foram retiradas do meio, formando uma solução ácida rica em íons  $Zn^{2+}$ , que foi transferida para frascos de 1 L e guardada para posterior deposição.

#### 4.3. Banho industrial

A solução de banho industrial foi preparada com base na literatura, utilizando sulfato de zinco, como fonte de zinco na solução, sulfato de sódio, para balancear a relação cátion/ânion com os íons sulfato e ácido bórico, para controle de pH. A composição da solução de banho industrial utilizada no trabalho encontra-se na tabela 3.

Foi preparado 1 L da solução de banho industrial para utilização no processo de galvanização por eletrodeposição. A composição do banho industrial foi retirada da literatura e nenhum aditivo foi utilizado (KUMAR; SRIVASTAVA, 2014).

Tabela 3: Composição do banho industrial.

Constituintes	Concentração (g/L)
<b>ZnSO<sub>4</sub></b>	220
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	11
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	9

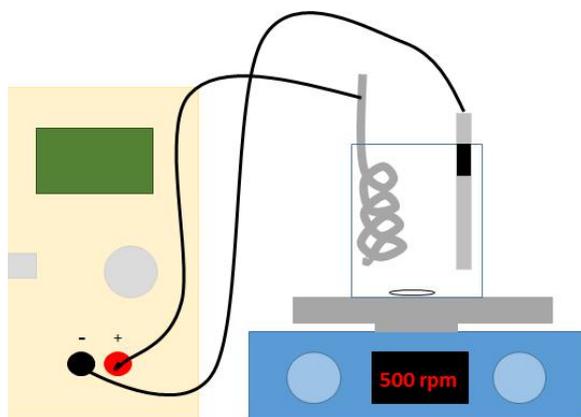
#### 4.4. Eletrodeposição

Após preparação da superfície, foi procedida a eletrodeposição, encontrando-se as melhores condições experimentais para obtenção de espessura próxima ao corpo de prova galvanizado por imersão a quente.

Foi montada uma célula eletrolítica para a eletrodeposição (figura 4), utilizando como catodo o corpo de prova de aço carbono, como anodo um fio de zinco, para repor

os íons de zinco perdidos durante a deposição, as soluções lixiviada e industrial como o banho eletrolítico e uma fonte de corrente e para fornecimento de elétrons.

Figura 4: Esquema do sistema de eletrodeposição.



Fonte: Elaboração própria.

As condições de eletrodeposição foram testadas, com base em trabalhos anteriores (CARVALHO, 2019), variando a densidade de corrente, entre 5 e 15 A/dm<sup>2</sup> do corpo de prova, e o tempo de deposição. A influência da evolução de hidrogênio e da nucleação também foi avaliada, gerando uma condição melhorada de deposição (MUNFORD, 1998). O estudo dos melhores parâmetros de eletrodeposição foi feito para uma área delimitada de 16 cm<sup>2</sup> do corpo de prova de trabalho e área do contra eletrodo de 20 cm e 2,5 mm.

O efeito da evolução de hidrogênio foi amenizado, principalmente para o banho de solução lixiviada, com o uso de uma placa de agitação (500 rpm), de forma que as bolhas não aderissem à superfície do corpo de prova e não atrapalhassem a deposição.

A corrente utilizada na eletrodeposição variou durante o processo, sendo inicialmente fornecidos 3,0 A por 20 segundos, reduzindo esse valor em seguida para 0,8 A por 10 minutos. Foi utilizada a câmara de jateamento para retirada da camada escura formada na superfície do revestimento.

Depois que a camada de zinco foi exposta, foi utilizado um medidor de espessura com sonda para avaliar a espessura em diferentes pontos do corpo de prova,

fazendo a média dos valores obtidos como um valor final da espessura daquela peça. O corpo de prova foi jateado rapidamente, de forma a retirar a camada escura, até se obter uma espessura comparável às peças de tubulação por imersão a quente.

#### **4.5. MEV e EDS**

Para análise e caracterização da camada escura formada sobre o revestimento, foi utilizado microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Foram eletrodepositadas camadas de revestimento em uma área de 16 cm<sup>2</sup> dos corpos de prova utilizando solução lixiviada e solução de banho industrial, depois foram jateadas metade das peças, expondo-se o revestimento mais claro, e os cupons foram levados para análise.

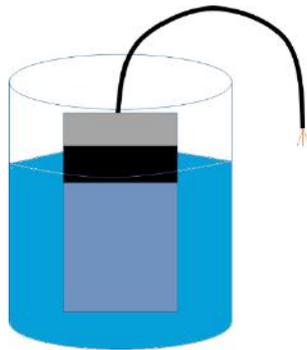
As análises foram feitas na camada escura e na mais clara, fornecendo uma ideia da morfologia e da composição de cada tipo de revestimento.

#### **4.6. Ensaio de uniformidade de espessura**

O teste de uniformidade de espessura foi feito por imersão dos corpos de prova em solução de CuSO<sub>4</sub> saturada por um minuto, de acordo com a norma ABNT NBR 7400, depois foram retiradas, lavadas com água corrente e esfregadas com uma escova. O ensaio foi conduzido de acordo com o esquema da figura 5.

Nesta técnica, a solução reage com o revestimento formando um precipitado escuro, que sai facilmente após lavado com água corrente e o auxílio de uma escova de cerdas macias. À medida que o revestimento de zinco é retirado e a superfície do aço carbono é exposta, o cobre precipita na superfície da peça de maneira aderente, indicando a retirada do revestimento.

Figura 5: Ensaio de uniformidade de espessura.

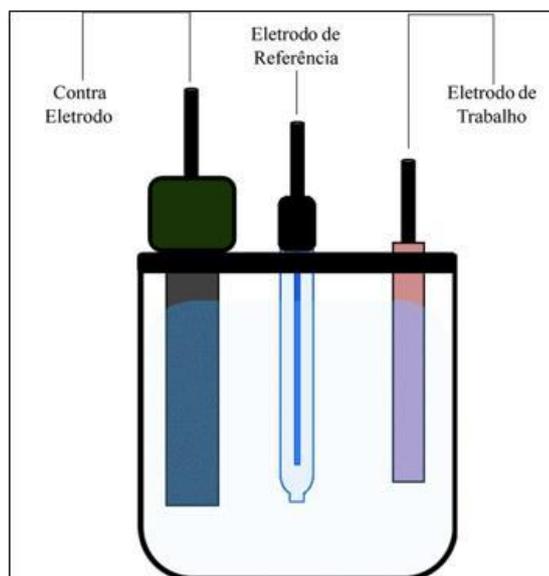


Fonte: Elaboração própria.

#### 4.7. Curvas de polarização

As curvas de polarização foram feitas no potenciostato PGSTAT302N da Metrohm. Foi montada uma célula eletroquímica para a realização do experimento dentro da gaiola de Faraday de acordo com a figura 6.

Figura 6: Esquema de uma célula eletroquímica.



Fonte: CARVALHO, 2019.

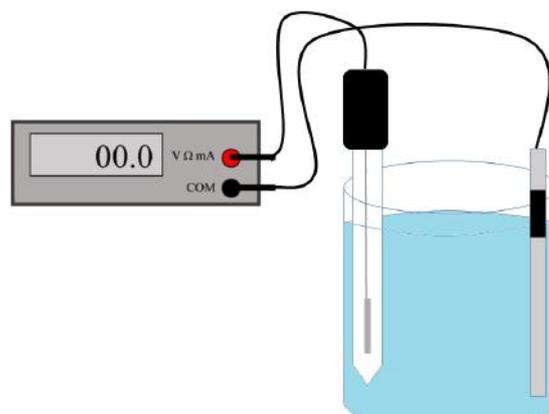
As curvas foram feitas variando-se o potencial de -0,05 V a 0,5 V em relação ao potencial de circuito aberto, a uma taxa de 0,00033 V/s, solução de NaCl 3,5%, eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de titânio (área de 12,936 cm<sup>2</sup>). Depois de obtidos os resultados, foram construídas retas de Tafel no próprio equipamento, sendo possível obter a taxa de corrosão. As retas de Tafel são construídas a partir de uma extrapolação das curvas anódicas e catódicas da polarização, sendo o ponto de encontro entre as retas o que define a taxa de corrosão.

#### 4.8. Potencial x tempo

Foram feitos ensaios de potencial x tempo utilizando um multímetro digital da Agilent, solução eletrolítica de NaCl 3,5% e eletrodo de referência de Ag/AgCl, com o intuito de se obter a evolução do potencial dos diferentes aços galvanizados com o tempo.

O sistema para medição foi montado de acordo com a figura 7 e permaneceu em funcionamento até que o potencial se aproximasse de - 500 mV com todas as amostras de aço galvanizado.

Figura 7: Esquema de medição do potencial x tempo.



Fonte: Elaboração própria.

#### 4.9. Ensaio de imersão-emersão adaptado

Foi feito um teste adaptado de imersão-emersão utilizando os três tipos de aço galvanizado estudados no presente trabalho, com o objetivo de analisar a resistência à corrosão em diferentes eletrólitos. O ensaio proporciona a avaliação desses parâmetros condições que simulem uma condição de exposição real à atmosfera, com sol para secagem e imersão em eletrólito.

Foram separados 6 corpos de prova para o ensaio de aço galvanizado por imersão a quente, nomeando-os de Q1 a Q6.

Foram separados 12 corpos de prova de aço carbono, sendo metade eletrodepositada com banho industrial (identificados como I1 a I6) e a outra metade depositada com banho lixiviado (identificados como L1 a L6), todos apresentando uma área de 16 cm<sup>2</sup>. Os cupons foram então jateados, expondo a camada de zinco, de forma que o revestimento apresentasse média de espessura próxima a 6,5 µm, a fim de comparar com os corpos de prova previamente obtidos.

Foram utilizadas três soluções aquosas no ensaio, sendo elas cloreto de sódio (NaCl) 3,5%, bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>) na concentração de 10<sup>-4</sup> M e água destilada. As três soluções foram utilizadas para representar eletrólitos de ambientes diferentes, sendo o cloreto de sódio para meio marinho, o bissulfito de sódio para ambiente industrial e a água destilada para ambiente rural. As soluções foram colocadas em recipientes diferentes e o ensaio foi feito em duplicata para cada amostra de aço galvanizado. A distribuição dos cupons nas soluções é mostrada na tabela 4.

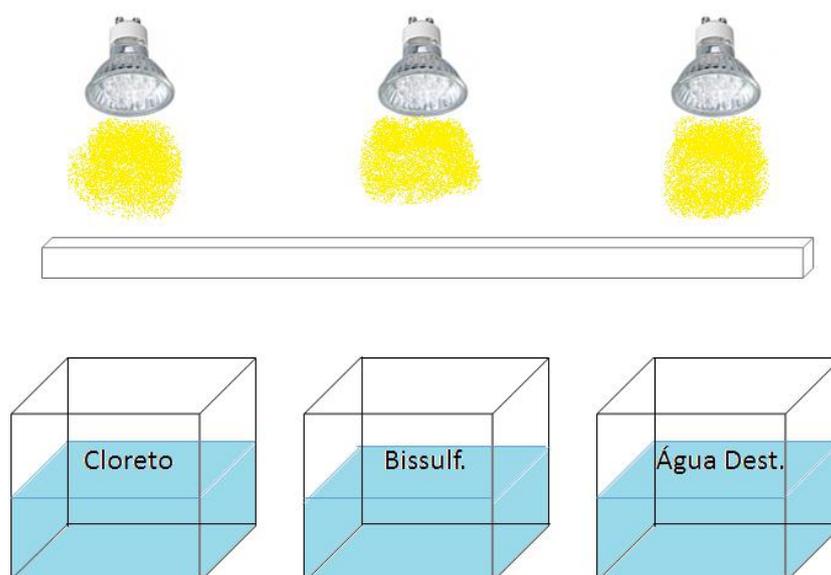
Tabela 4: Identificação dos corpos de prova do ensaio de imersão-emersão.

	NaCl 3,5%	NaHSO <sub>3</sub> 10 <sup>-4</sup> M	Água destilada
<b>CP banho industrial</b>	I1 e I2	I3 e I4	I5 e I6
<b>CP lixiviado</b>	L1 e L2	L3 e L4	L5 e L6
<b>CP imersão a quente</b>	Q1 e Q2	Q3 e Q4	Q5 e Q6

O ensaio foi feito de acordo com o esquema representado na figura 8. Os corpos de prova ficaram imersos nas soluções por cerca de 17 horas, sendo a seguir retirados e

expostos à luz de lâmpadas de aquecimento para que secassem, por cerca de 7 horas, sendo imersos nas soluções novamente após esse período. Os corpos de prova permaneceram imersos nas soluções durante os fins de semana. Esse procedimento foi repetido até que o fosse visto que a corrosão estava acentuada nas três soluções, com todo o ensaio durando cerca de 2 meses. O avanço da corrosão foi acompanhado por meio de inspeção visual dos corpos de prova, além de medidas dos potenciais iniciais utilizando eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Figura 8: Ensaio de imersão-emersão adaptado.



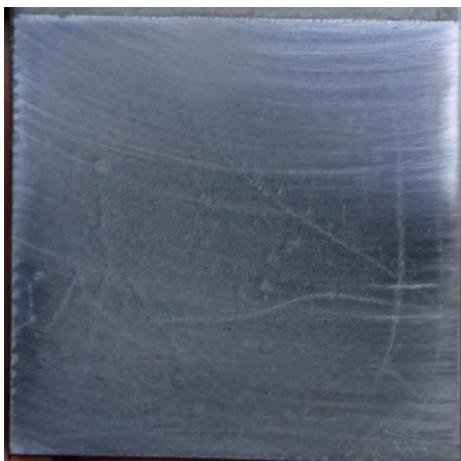
Fonte: Elaboração própria.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Preparo de Superfície

Em relação ao preparo de superfície, o revestimento eletrodepositado sobre o corpo de prova submetido ao tratamento com lixas de 100 a 1.200 grãos não se mostrou satisfatório. O corpo de prova apresentou falhas, devido às bolhas da evolução de hidrogênio, gerando regiões de exposição do aço carbono (figura 9). O resultado foi o mesmo quando a eletrodeposição era conduzida sob agitação.

Figura 9: Eletrodepósito a partir de preparo de superfície utilizando lixas.



### 5.2. Condições de eletrodeposição

As espessuras dos revestimentos dos corpos de prova utilizados no ensaio de imersão-emersão foram medidas e encontram-se na tabela 5.

Tabela 5: Espessura do revestimento dos corpos de prova de galvanização a quente do ensaio de imersão-emersão.

CP	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Média
<b>Espessura (em <math>\mu\text{m}</math>)</b>	7,1	6,6	6,2	5,8	6,5	6,7	<b>6,5</b>

Após preparadas as soluções eletrolíticas utilizadas como banho para a eletrodeposição, foram feitos testes para conseguir espessura semelhante à das chapas de aço galvanizado por imersão a quente.

Os resultados obtidos durante a eletrodeposição, onde foram testadas as variações nas condições operacionais, não foram satisfatórios, uma vez que os efeitos de borda eram muito expressivos e a camada de zinco depositada era não uniforme e não suficiente para cobrir toda a área necessária. Observa-se, na figura 10, que o revestimento de zinco ocorreu apenas na borda do eletrodo de trabalho (região indicada pelas setas vermelhas) e que grande parte do corpo de prova ficou exposta.

Figura 10: Corpo de prova com as primeiras condições de deposição.



Para solucionar o problema, foram buscadas na literatura informações que pudessem auxiliar o trabalho. Assim, foi investigado o efeito da evolução de hidrogênio e da nucleação (MUNFORD, 1998). Visando diminuir o efeito do primeiro fator, a eletrodeposição foi feita sobre placa de agitação, de forma que o fluxo da solução ajudasse a desprender as bolhas formadas na superfície do catodo. Em relação à nucleação, que consiste em formar pontos onde o eletrodepósito começará a se formar e expandir no eletrodo, foi verificado que, ao fornecer uma densidade de corrente mais elevada por um curto período de tempo, toda a superfície do aço era coberta por zinco.

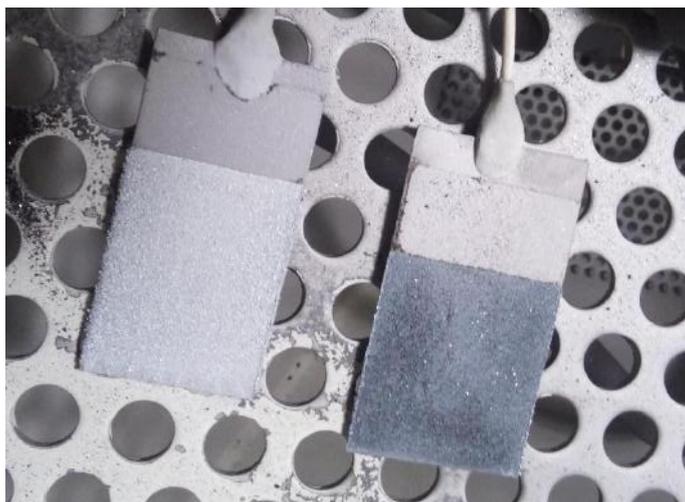
Dessa forma, para promover uma deposição mais uniforme por toda a superfície de trabalho, foi fornecido um alto valor de corrente ( $18,75 \text{ A/dm}^2$ ) por um tempo curto

(20 s), em seguida diminuindo para 0,8 A por 10 minutos, de forma a obter uma espessura maior do que o necessário.

Após as mudanças no método de deposição, foram obtidos revestimentos uniformes que cobriam toda a superfície do corpo de prova. As melhores condições operacionais encontradas para a eletrodeposição com lixiviado foram as mesmas encontradas para a eletrodeposição com banho industrial, sendo as mesmas obtidas para a eletrodeposição com lixiviado.

Foi observada também a formação de uma camada escura sobre a peça, sendo posteriormente analisada. O corpo de prova foi jateado rapidamente, de forma a retirar apenas a camada escura, expondo um revestimento brilhoso e metálico por baixo (figura 11). O potencial desta camada brilhosa foi medido com eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, obtendo-se cerca de -1000 mV, indicando a presença de zinco.

Figura 11: Corpos de prova eletrodepositado antes do jateamento (direita) e após o jateamento (esquerda).



Os resultados da diminuição de espessura após rápido jateamento da peça eletrodepositada encontram-se na tabela 6. Os valores foram medidos em 9 pontos diferentes do corpo de prova e foi calculada a média ao final.

Tabela 6: Espessura (em  $\mu\text{m}$ ) do corpo de prova eletrodepositado antes e após jateamento em uma amostra de eletrodepósito com solução lixiviada.

	Antes do jateamento	Após o jateamento
<b>Medidas</b>	8,1	5,6
	6,1	7,6
	12,2	8,5
	12,8	5,7
	8,8	7,1
	12,6	5,2
	14,1	13,9
	12,6	13,6
	15,9	13,4
<b>Média</b>	11,5	9,0
<b>Desvio Padrão</b>	3,1	3,7

### 5.3. Ensaio de uniformidade de espessura

O ensaio de uniformidade de espessura foi feito em triplicata tanto para o aço galvanizado eletrodepositado com banho industrial quanto para com o lixiviado. Os resultados estão apresentados nas figuras 12 e 13.

De acordo com os resultados, é possível concluir que o revestimento obtido a partir do banho industrial mostrou maior uniformidade quando comparado ao obtido pelo lixiviado. Visto que a retirada do zinco é feita de maneira igual durante as imersões na solução de  $\text{CuSO}_4$  e até a quarta imersão todo o zinco já havia sido retirado da superfície, deixando o aço carbono exposto.

No caso do aço galvanizado obtido por meio da solução lixiviada, é perceptível que o revestimento reage de maneira não uniforme com a solução utilizada no ensaio. Dessa forma, até a quarta imersão ainda há zinco sobre a superfície em alguns locais do corpo de prova em todas as réplicas do ensaio.

Figura 12: Triplicatas do ensaio de uniformidade do corpo de prova eletrodepositado com banho industrial.



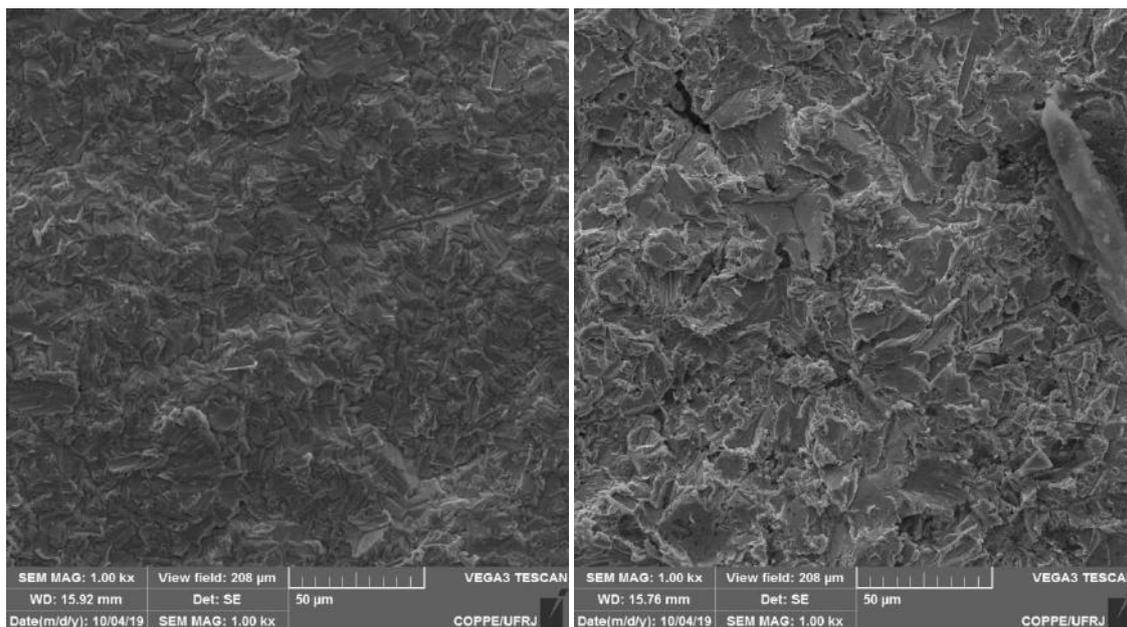
Figura 13: Triplicatas do ensaio de uniformidade do corpo de prova eletrodepositado com lixiviado.



#### 5.4. MEV e EDS

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram a morfologia das superfícies depositadas antes e depois do jateamento, como pode ser observado nas figuras 14 e 15.

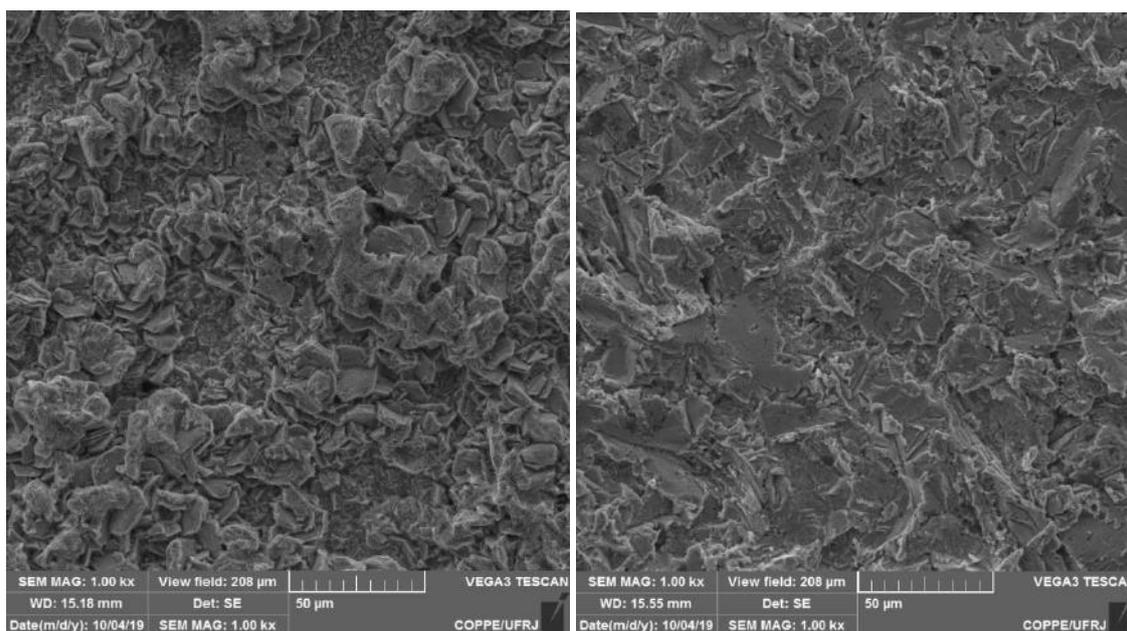
Figura 14: Análise de MEV do depositado com banho industrial (a) antes do jateamento e (b) depois do jateamento.



(a)

(b)

Figura 15: Análise de MEV do depositado com lixiviado (a) antes do jateamento e (b) depois do jateamento.



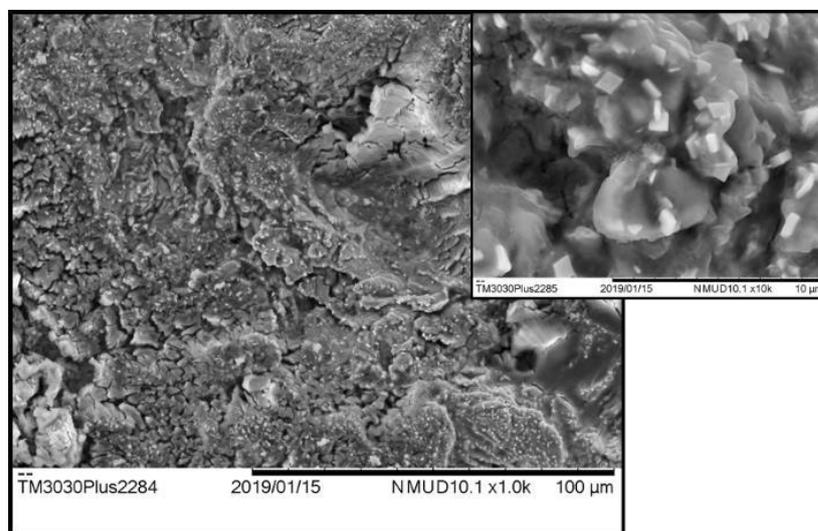
(a)

(b)

De acordo com as análises de MEV, é possível notar que os depósitos antes de serem jateados, tanto com o banho industrial quanto com o banho lixiviado, apresentaram estruturas morfológicas mais cristalinas. Ao observar as figuras 14(a) e 15(a), vemos que a eletrodeposição com lixiviado ácido promoveu a formação de cristais com camadas mais definidas. As análises das peças depois de jateadas se encontram nas figuras 14(b) e 15(b), onde é possível que o aço galvanizado obtido por solução lixiviada apresentou estrutura mais plana. Depois de jateados pode-se observar que ambas as estruturas ficam menos uniformes e apresentam mais falhas nos revestimentos.

Ao compararmos os resultados do MEV obtidos no presente trabalho com o trabalho anterior produzido no laboratório (CARVALHO, 2019) (figura 16), observamos um resultado diferente. É importante ressaltar que embora a densidade de corrente e a solução lixiviante utilizadas em ambos os processos tenham sido as mesmas, a área depositada foi diferente e a geometria do corpo também, além de ter sido utilizado o método de nucleação no presente trabalho para auxiliar na eletrodeposição. A partir das análises de MEV é possível notar que a nucleação promoveu a formação de um revestimento mais uniforme e com características morfológicas diferentes.

Figura 16: Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado ácido com densidade de corrente de 5 A/dm<sup>2</sup>.



Fonte: CARVALHO, 2019.

Outro ponto importante a ser notado é a menor uniformidade do depósito de lixiviado ácido antes do jateamento da superfície. Isso se deve ao fato da maior formação de bolhas durante o processo de eletrodeposição por conta da maior concentração de  $H^+$ . Este resultado corrobora com o resultado obtido no ensaio de uniformidade de espessura utilizando sulfato de cobre saturado.

As análises de sistema de energia dispersiva encontram-se nas figuras 17 a 20.

Figura 17: Análise de EDS do corpo de prova depositado com banho industrial antes do jateamento.

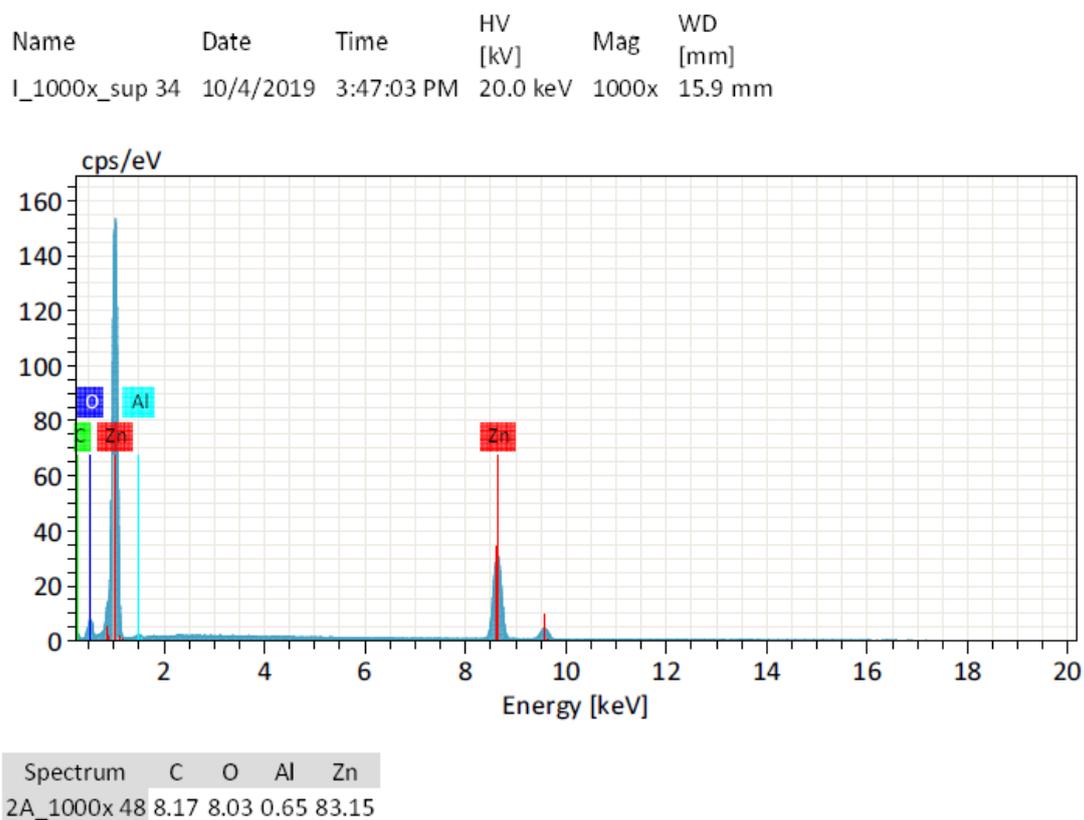
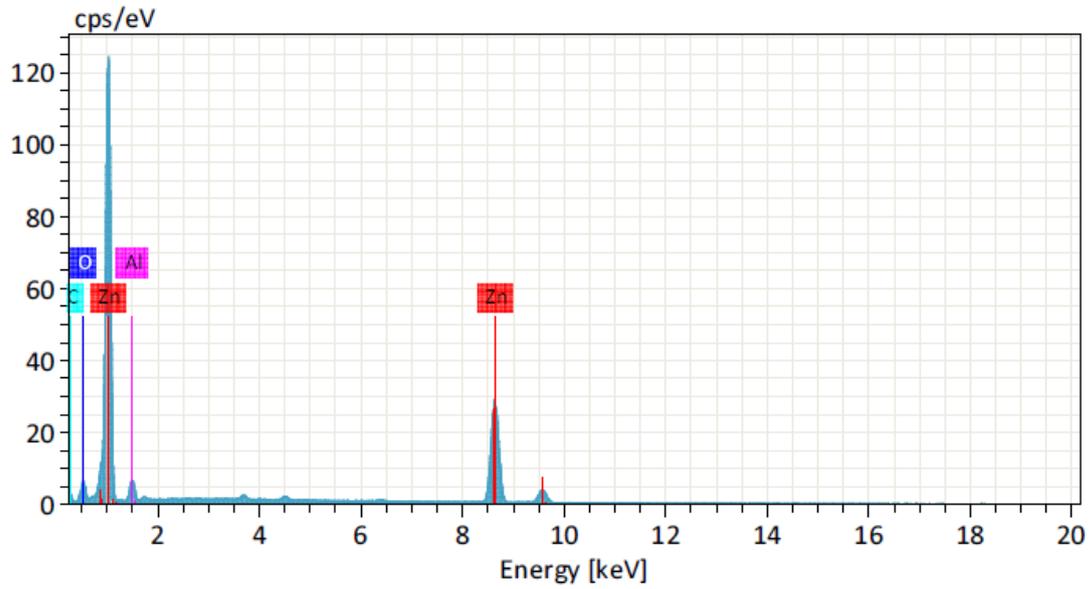


Figura 18: Análise de EDS do corpo de prova depositado com banho industrial depois de jateado.

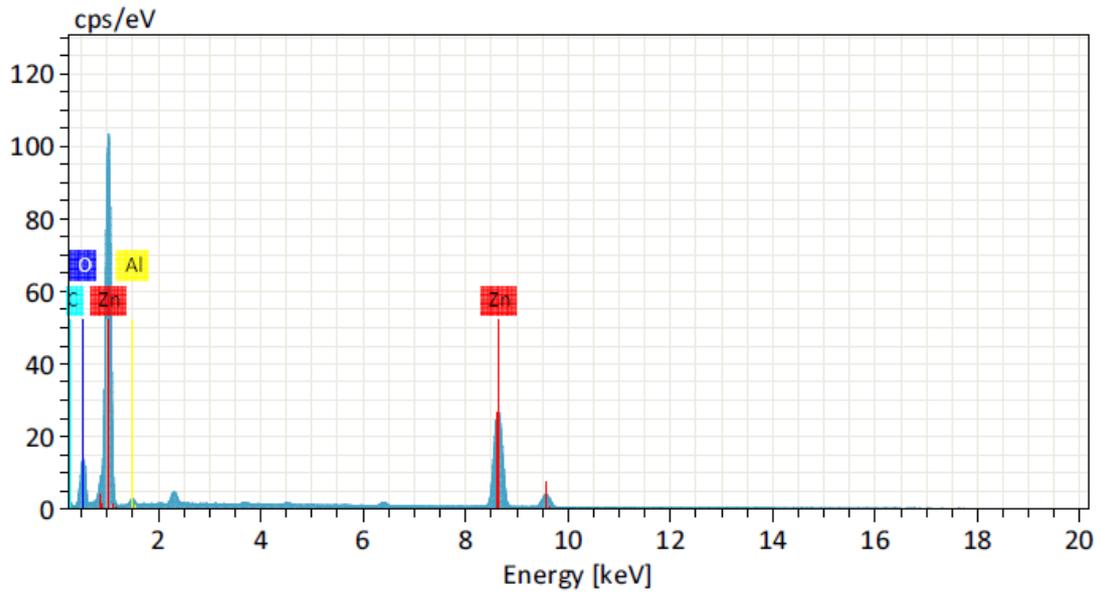
Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
I_1000x_inf 35	10/4/2019	3:49:33 PM	20.0 keV	1000x	15.8 mm



Spectrum	C	O	Al	Zn
2A_1000x 48	8.34	7.13	5.22	79.31

Figura 19: Análise de EDS do corpo de prova depositado com banho lixiviado antes de jateado.

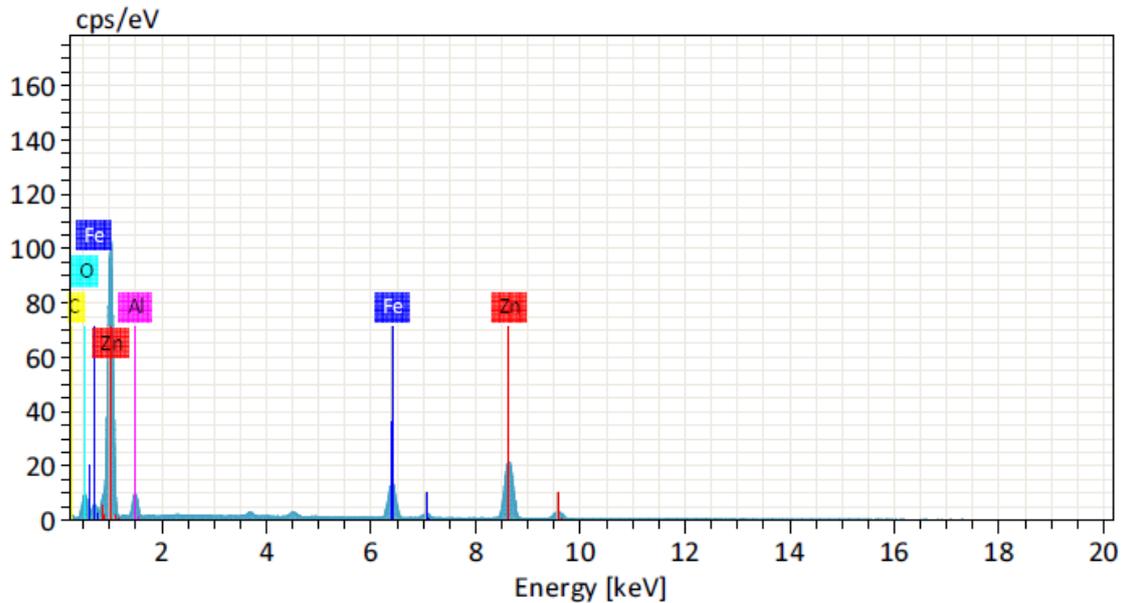
Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
L_1000x_sup 36	10/4/2019	3:59:03 PM	20.0 keV	1000x	15.2 mm



Spectrum	C	O	Al	Zn
2A_1000x 48	5.20	15.33	1.61	77.85

Figura 20: Análise de EDS do corpo de prova depositado com banho lixiviado depois de jateado.

Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
L_1000x_inf 37	10/4/2019	4:04:09 PM	20.0 keV	1000x	15.5 mm



Spectrum	C	O	Al	Fe	Zn
2A_1000x 48	5.93	9.88	6.82	15.10	62.28

Com as análises do EDS é possível observar quais elementos estavam presentes nas superfícies dos revestimentos. De acordo com os resultados obtidos no revestimento eletrodepositado utilizando banho industrial (figuras 17 e 18), é possível notar que há presença expressiva de zinco, alumínio, carbono e oxigênio, além do ferro.

No caso da amostra antes do jateamento (figura 17), o elemento presente em maior quantidade é o zinco, seguido pelo carbono, oxigênio e alumínio. A granalha utilizada na câmara de jateamento é o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), justificando a presença deste em pequena quantidade após o jateamento. No entanto, quando comparamos a porcentagem de alumínio (0,65%) e oxigênio (8,63%) obtidas durante a análise antes do jateamento, observa-se que são muito diferentes, o que significa que o oxigênio não está presente apenas por conta da granalha da câmara. Uma grande parte deste elemento aparece então devido a outro motivo. Dessa forma, é possível supor que

a camada que recobre a superfície assim que o processo de eletrodeposição termina se trata de óxido de zinco.

Estudando os resultados da análise do eletrodepositado depois do jateamento (figura 18), percebe-se que a porcentagem de presença dos elementos é alterada e passamos a observar menos zinco e uma maior quantidade de alumínio, comparativamente com o resultado anterior. As porcentagens mássicas encontram-se normalizadas, logo, o aumento de um elemento significa a diminuição de outro. Nesse caso, observamos que a proporção de alumínio e a de oxigênio estão próximas, o que indica que houve transferência de massa da granalha para a superfície do corpo de prova e que o zinco observado estava, em sua maioria, sob a forma de zinco metálico  $Zn^0$ .

Analisando o EDS do corpo de prova eletrodepositado com lixiviado ácido antes do jateamento (figura 19), observamos o mesmo caráter da análise do aço galvanizado formado com a solução de banho industrial sob a mesma condição. Dessa forma, chega-se às mesmas conclusões, de que a camada superficial contém óxido de zinco.

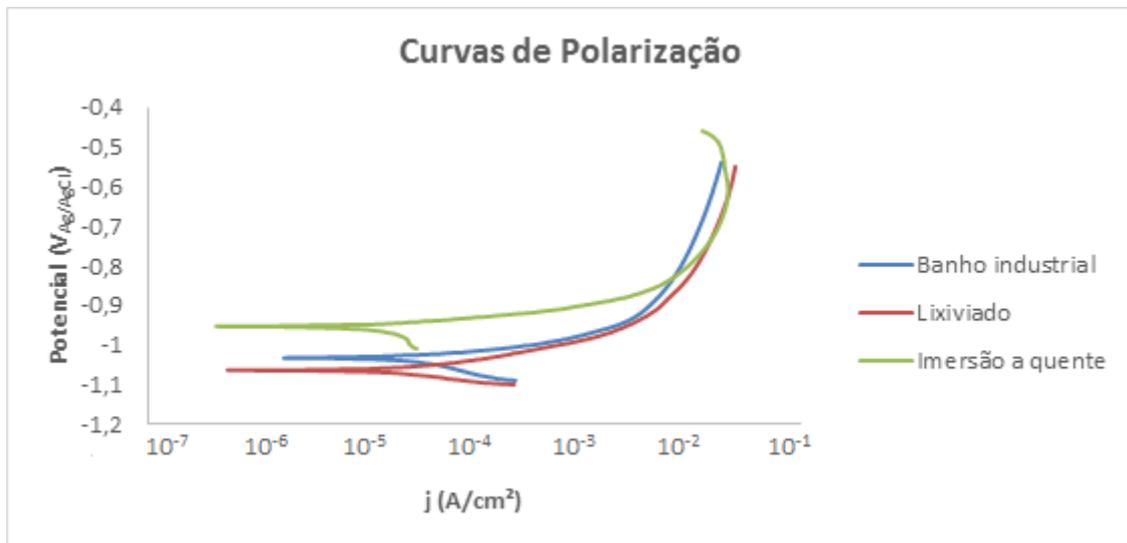
No caso do corpo de prova eletrodepositado a partir de solução lixiviada, depois do jateamento (figura 20), é possível notar que a presença do oxigênio indica a contaminação pela granalha da câmara. Outro ponto importante a ser observado é a presença de ferro, indicando que o jateamento expôs a superfície do corpo de prova, retirando uma parte significativa do revestimento formado. Como foi analisado a menor uniformidade do revestimento depositado com lixiviado, supõe-se que a área escolhida para análise do EDS possuía menor espessura, e que, após o jateamento, a superfície do aço ficou exposta.

### **5.5. Curvas de polarização**

As curvas de polarização são apresentadas na figura 21, onde é possível observar que as amostras de aço galvanizado apresentam valores de potencial entre -0,95 e -1,05V. Tais valores indicam o caráter anódico desse material em relação ao aço carbono. Com a dissolução da camada de galvanização (demonstrada na curva anódica), o potencial tende a valores menos negativos. Dentre as amostras, o tipo de aço que apresentou maior potencial de corrosão foi o obtido por meio da galvanização por imersão a quente. Comparando os aços galvanizados obtidos por eletrodeposição,

verifica-se que ambos apresentam praticamente a mesma relação entre potencial e densidade de corrente.

Figura 21: Gráfico de comparação entre curvas de polarização de corpos de prova obtidos por diferentes métodos de galvanização.



As taxas de corrosão, apresentadas na tabela 7, foram automaticamente calculadas a partir da inclinação das retas de Tafel, ao início da polarização. A partir dos resultados obtidos, foi possível confirmar que a menor taxa corresponde ao aço galvanizado por imersão a quente, seguido pelo eletrodepositado com lixiviado ácido e por último, apresentando a maior taxa de corrosão, o eletrodepositado com banho industrial.

Estes resultados preliminares demonstram conclusões promissoras para a pesquisa, uma vez que o aço galvanizado de interesse, o eletrodepositado com lixiviado ácido, apresentou menor taxa de corrosão do que o com banho industrial.

Tabela 7: Taxas de corrosão obtidas por Tafel das amostras de diferentes tipos de aço galvanizado.

Taxas de Corrosão calculadas por Tafel (mm/ano)	
<b>Imersão a quente</b>	0,126
<b>Lixiviado</b>	0,239
<b>Banho industrial</b>	0,303

### 5.6. Ensaio de imersão-emersão adaptado

Foi medida a espessura dos corpos de prova obtidos por galvanização a quente, obtendo uma média de 6,5  $\mu\text{m}$ . Os corpos de prova de aço galvanizado por eletrodeposição foram jateados de forma a possuírem espessura semelhante à das amostras de imersão a quente. Os resultados das médias das espessuras encontram-se na tabela 8.

Tabela 8: Média das espessuras dos corpos de prova obtidos por eletrodeposição utilizados no ensaio de imersão-emersão.

Corpos de prova	Espessura	Corpos de prova	Espessura
<b>L1</b>	7,3	<b>I1</b>	5,0
<b>L2</b>	6,4	<b>I2</b>	7,0
<b>L3</b>	6,3	<b>I3</b>	6,6
<b>L4</b>	7,3	<b>I4</b>	7,1
<b>L5</b>	6,4	<b>I5</b>	5,7
<b>L6</b>	6,9	<b>I6</b>	7,5

Durante o ensaio, foi observado que os corpos de prova imersos em solução salina apresentaram corrosão acentuada e, dessa forma, o ensaio para este meio foi finalizado em cerca de um mês. Durante o ensaio, os potenciais foram medidos, obtendo-se valores diferentes para os corpos de prova imersos nos diferentes eletrólitos, mesmo no tempo inicial (tabela 9). Isso se deve ao fato da medição do potencial

dependem da resistência do eletrólito e da distância entre o eletrodo de referência e o corpo de prova. No entanto, devido à exposição prolongada do material, a solução utilizada no ensaio passava a possuir, com o tempo, características diferentes. Esses fatores também influenciaram o potencial e levaram à inconstância nas medidas. Logo, os valores de potenciais medidos não foram satisfatórios e não apresentavam resultados possíveis de serem utilizados no trabalho.

Tabela 9: Potenciais dos corpos de prova depois da primeira imersão no ensaio de imersão-emersão ( $\text{Volts}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ).

CP	Cloreto de sódio	Bissulfito de sódio	Água destilada
<b>Quente 1</b>	-0,99	-0,79	-0,73
<b>Quente 2</b>	-0,98	-0,80	-0,71
<b>Banho industrial 1</b>	-1,04	-0,87	-0,82
<b>Banho industrial 2</b>	-1,05	-0,87	-0,82
<b>Lixiviado 1</b>	-1,05	-0,87	-0,82
<b>Lixiviado 2</b>	-1,04	-0,87	-0,86

Dessa forma, a formação de produtos de corrosão foi acompanhada por meio de fotos (figuras 22, 23 e 24) durante o ensaio e análise de morfologia no microscópio digital antes e ao fim do experimento.

No entanto, é possível notar que em todos os meios as amostras obtidas por eletrodeposição apresentaram valores de potencial menores (mais negativos) do que as de imersão a quente. Isso provavelmente ocorre devido à composição do revestimento, que quando obtido por galvanização a quente apresenta ferro difundido na camada de zinco, enquanto o processo de eletrodeposição gera camada de zinco pura.

Outro ponto interessante a ser analisado é a diferença na medição dos valores de potencial, onde o cloreto de sódio apresenta os valores mais negativos, seguido pelo bissulfito de sódio e, em seguida, pela água destilada. Este fato pode ser explicado pela concentração de íons nas soluções, que influencia na medição do potencial.

Figura 22: Corpos de prova de aço galvanizado a partir de eletrodeposição com banho industrial antes (a), (c) e (e) e depois (b), (d) e (f) do ensaio de imersão-emersão.

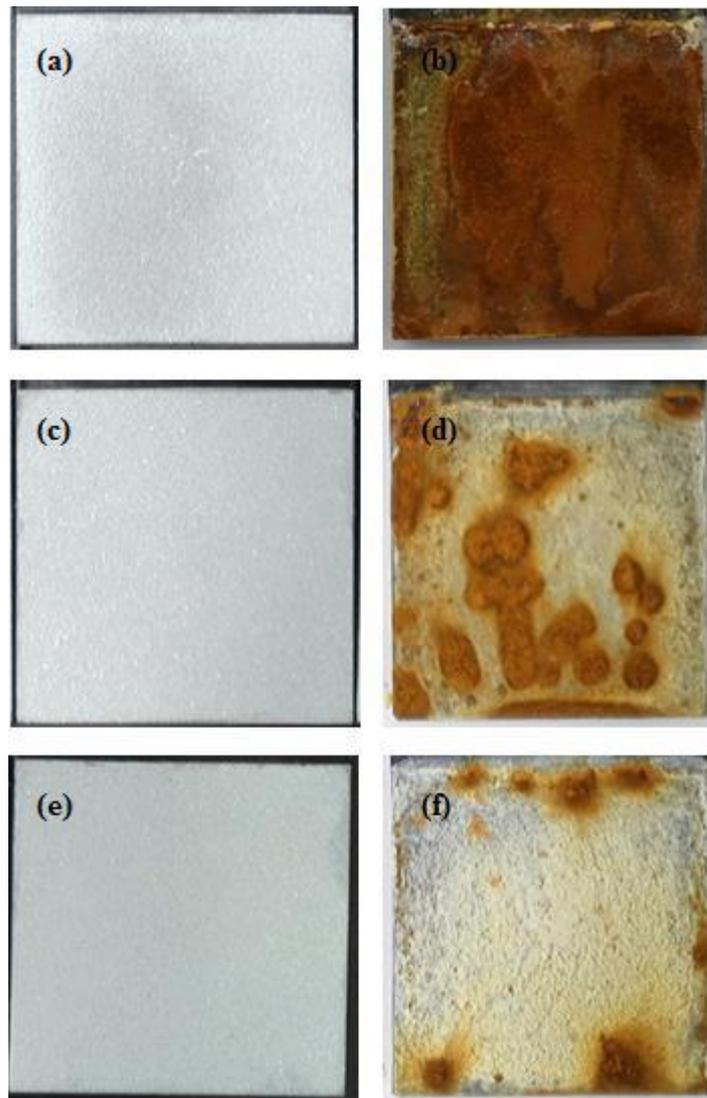


Figura 23: Corpos de prova de aço galvanizado a partir de eletrodeposição com lixiviado antes (a), (c) e (e) e depois (b), (d) e (f) do ensaio de imersão-emersão. (a) e (b): L1; (c) e (d): L3; (e) e (f): L5.

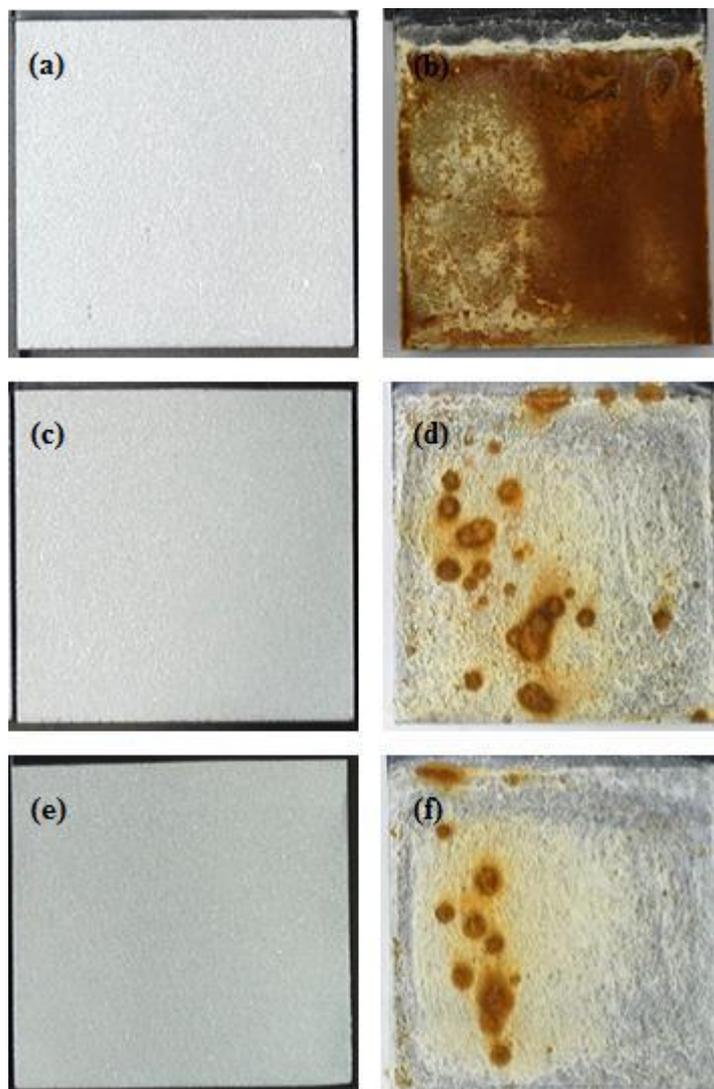
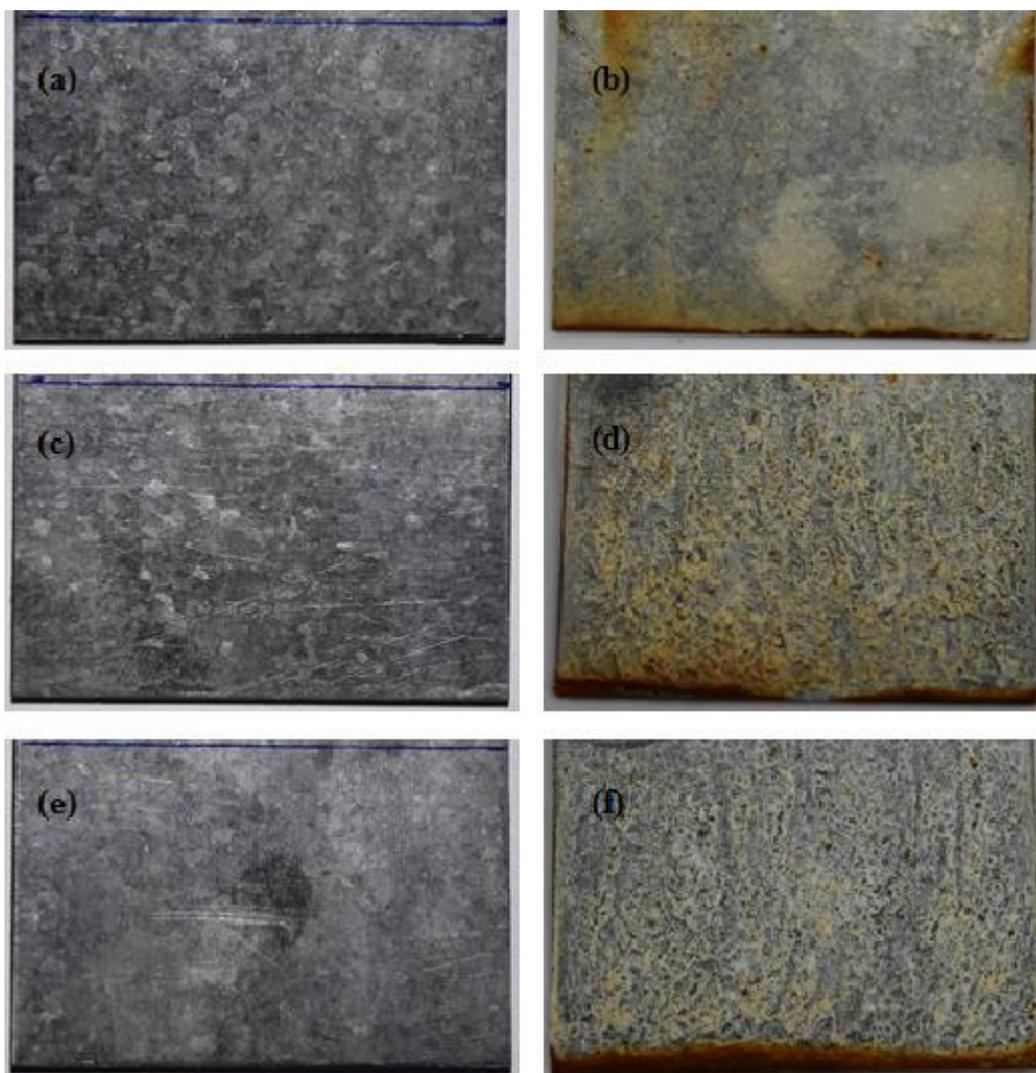


Figura 24: Corpos de prova feitos a partir de galvanização industrial (por imersão a quente) antes (a), (c) e (e) e depois (b), (d) e (f) do ensaio de imersão-emersão. (a) e (b): Q1; (c) e (d): Q3; (e) e (f): Q5.

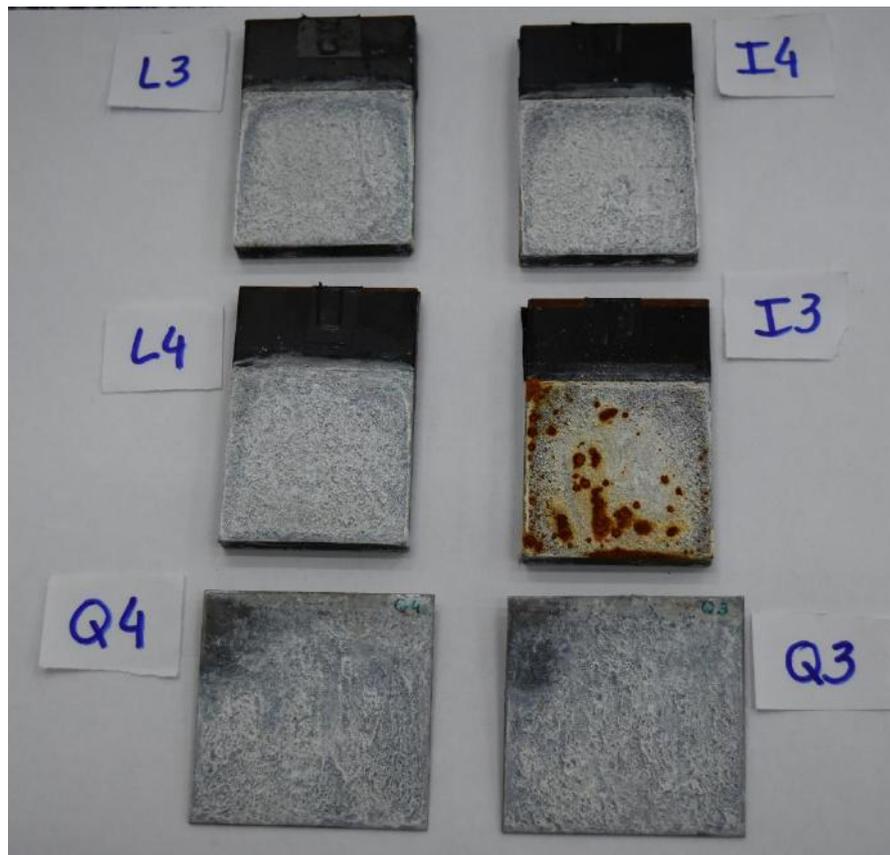


Com os resultados obtidos, é possível observar que a solução de cloreto de sódio foi a que apresentou maior caráter corrosivo para o aço galvanizado, independentemente da metodologia de obtenção (por eletrodeposição ou por imersão a quente). Por conta da corrosão avançada os corpos de prova precisaram ser retirados desta solução antes do fim do ensaio. Os corpos de prova imersos em meios de bissulfito de sódio e água destilada apresentaram tempos de corrosão parecidos. Isso pode ser explicado por meio da baixa concentração de bissulfito de sódio no eletrólito de caráter industrial ( $10^{-4}$  mol/L), fazendo com que as soluções apresentassem composição química parecida e o efeito fosse observado durante o ensaio.

É importante ressaltar que o corpo de prova I1 apresentou formação de produtos de corrosão mais rapidamente por conta de um erro experimental na etapa de jateamento feita para expor o revestimento de zinco e diminuir a espessura do material para que chegasse à mesma do corpo de prova do aço galvanizado por imersão a quente. O corpo de prova foi jateado de maneira que o revestimento de zinco ficou pouco espesso, tornando a proteção menos eficiente. Por conta disso o óxido de ferro foi formado na parte de menor espessura de revestimento.

Também foi possível notar que houve uma ordem de resistência à corrosão, sendo os corpos de prova mais resistentes os de imersão a quente, seguidos pelos eletrodepositados com banho lixiviado e os menos resistentes os eletrodepositados com o banho industrial (figura 25). Essa ordem foi a mesma em todos os eletrólitos do ensaio e esse resultado corrobora com os obtidos no ensaio de polarização.

Figura 25: Corpos de prova durante o ensaio de imersão-emersão em meio de bissulfito de sódio.

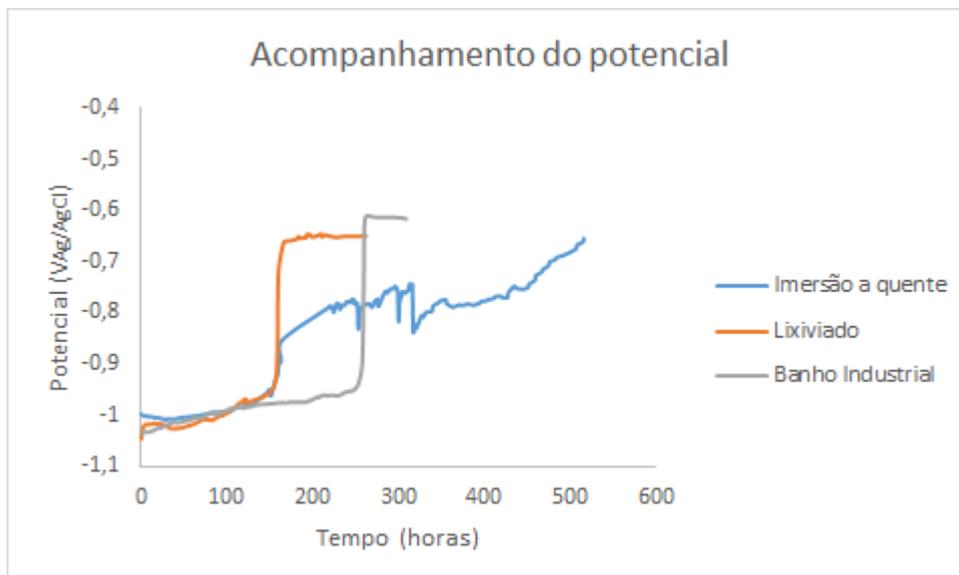


## 5.7. Potencial x tempo

O ensaio de acompanhamento de potencial parte do potencial característico do zinco, cerca de  $-1000 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  até o potencial onde percebe-se que o aço carbono está exposto, cerca de  $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Quando as amostras apresentaram esse valor foi considerado que o aço galvanizado não possuía a mesma eficiência de proteção, uma vez que o substrato havia sido exposto.

Os resultados do acompanhamento do potencial se encontram na figura 26. A partir dos gráficos é possível observar que o aço galvanizado por eletrodeposição com solução de lixiviação ácida foi o que apresentou pior resultado, uma vez que seu potencial subiu com um tempo menor de ensaio. O corpo de prova obtido por imersão a quente foi o que apresentou maior tempo para chegar no potencial final do ensaio, o que corrobora com a taxa de corrosão calculada pelas retas de Tafel no ensaio de polarização. Dessa forma, a amostra de aço galvanizado por imersão a quente foi a que apresentou maior resistência à corrosão. Comparando as amostras obtidas por eletrodeposição, a produzida a partir de banho industrial foi a que apresentou resistência à corrosão durante maior tempo, embora o tempo entre elas tenha sido relativamente próximo. Generalizando, pode-se considerar que as amostras apresentaram resultados parecidos, uma vez que o ensaio apresentou problemas externos durante a sua execução.

Figura 26: Gráfico de acompanhamento do potencial.



## 6. Conclusão

De acordo com os ensaios realizados, nota-se a importância da nucleação e da agitação em peças de aço carbono onde a eletrodeposição ocorrerá em áreas extensas do substrato. A densidade de corrente de 5 A/dm<sup>2</sup> não foi suficiente para promover eletrodeposição satisfatória, quando aplicada sobre os corpos de prova imersos em banhos eletrolíticos durante toda a eletrodeposição (10 minutos). A aplicação de maior densidade de corrente durante os 20 segundos iniciais mostrou melhor resultado, promovendo a formação de revestimento mais uniforme e com espessura superior à necessária (6,5 µm medidos nos corpos de prova de aço galvanizado por imersão a quente).

Os ensaios de uniformidade dos revestimentos e as análises de MEV e EDS indicaram que a eletrodeposição a partir da solução de banho industrial promoveu a formação de um revestimento de zinco mais uniforme. Além disso, também se observa um resultado parcial da composição da camada escura formada sobre o revestimento de zinco, indicando a possibilidade de que seja óxido de zinco.

O ensaio de acompanhamento do potencial demonstrou resultados contrários ao resto da pesquisa, uma vez que neste a amostra que demonstrou menor resistência foi a eletrodepositada com lixiviado, embora a diferença de resistência entre as duas amostras eletrodepositadas tenha sido de aproximadamente 50 horas, ou seja, cerca de 2 dias. É importante ressaltar que este tipo de ensaio apresentou momentos em que as medições tiveram que ser reiniciadas por conta de problemas externos.

O ensaio de imersão-emersão adaptado demonstrou que o revestimento obtido por eletrodeposição a partir de solução lixiviada, embora não tenha apresentado o mesmo desempenho que o obtido por galvanização a quente, apresentou maior resistência à corrosão que o eletrodepositado a partir de solução de banho industrial. Esse é um resultado promissor que corrobora com os resultados das taxas de corrosão calculadas a partir das retas de Tafel nas curvas de polarização, onde foi observado que o mais resistente é o aço galvanizado por imersão a quente e o menos resistente é o aço galvanizado por eletrodeposição com banho industrial. Foi observado que, dentre as amostras obtidas por eletrodeposição, aquelas produzidas em banho lixiviado apresentaram menor taxa de corrosão, embora ainda maiores do que as amostras obtidas

por imersão a quente. Esse resultado indica a possibilidade de uso de sucata para produção de banho eletrolítico para galvanização.

No entanto, é importante atentar para o fato de que não foram utilizados aditivos no banho industrial, de forma que a qualidade do revestimento pode não ter sido tão alta quanto os obtidos em algumas indústrias.

## **7. Perspectivas futuras**

Estudar uma maneira mais efetiva de retirada da camada escura do que provavelmente é óxido de zinco.

Caracterizar melhor a camada escura formada no processo de eletrodeposição através da análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x (XPS).

Análise e comparação dos resultados para banhos aditivados.

## 8. Referências bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). Zinco. [S. l.], 2009. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/4-6-zinco/view>>. Acesso em: 25 out. 2019.

AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION (AGA). **Performance of Hot-Dip Galvanized Steel Products: In the Atmosphere, Soil, Water, Concrete, and More.** [S. l.], 2010. Disponível em: <[http://www.arquitecturaenacero.org/sites/default/files/adjuntos/performance\\_of\\_galvanized\\_steel\\_products.pdf](http://www.arquitecturaenacero.org/sites/default/files/adjuntos/performance_of_galvanized_steel_products.pdf)>. Acesso em: 06 jan. 2020.

ANTUNES, Thiago Romeu. **Light Steel Frame: um sistema construtivo alternativo.** 2016. Disponível em: <<http://pet.ecv.ufsc.br/2016/09/light-steel-frame-um-sistema-construtivo-alternativo/>>. Acesso em: 06 jan. 2019.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 1026 p.

CABRAL, Eva Raimann; MANNHEIMER, Walter Arno. **Galvanização: sua aplicação em equipamento elétrico.** Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S/a, 1979. 221 p.

CARVALHO, Larissa Araújo. **Recuperação de zinco de sucatas de aço galvanizado.** 2019. 58 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

DAI, J F et al. Influence of pulse wave forms on electrodeposition of Zn coating. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 29, n. 7, p.500-506, ago. 2013. Informa UK

Limited. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1179/1743294413y.0000000144>>. Acesso em 12 jan. 2020.

FURQUIM, Nelson Roberto. **Dinâmica competitiva e estratégias no segmento do zinco**. 2007. 199 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Administração de Empresas, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://tede.mackenzie.br/jspui/handle/tede/562>>. Acesso em: 13 jul. 2019.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: GEN, 2011.

INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP (ILZSG). Press Release. [S.l.], 2019. Disponível em: <[http://www.ilzsg.org/pages/document/p1/list.aspx?ff\\_aa\\_document\\_type=R&from=1](http://www.ilzsg.org/pages/document/p1/list.aspx?ff_aa_document_type=R&from=1)>. Acesso em: 25 out. 2019.

KUMAR, M. K. Punith; SRIVASTAVA, Chandan. Enhancement of Corrosion Resistance of Zinc Coatings Using Green Additives. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, [s.l.], v. 23, n. 10, p.3418-3424, 10 jul. 2014. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1007/s11665-014-1141-2>>. Acesso em: 06 ago. 2019.

MARTINS, Douglas Fróes. **Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/18587/000730291.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 12 mar. 2019.

MUNFORD, Maximiliano Luis. **Eletr deposição de filmes finos de cobalto tipo-n monocristalino em Silício**. 1998. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/77585>>. Acesso em: 24 jul. 2019.

SANTOS, Fabiano Raymundo dos. **Estudo comparativo da resistência à corrosão de eletr depositos de zinco obtidos em banho de cloreto com aditivos e em banho de sulfato/cloreto sem aditivos**. 2016. 156 f. Tese (Doutorado) - Curso de Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/82299241-Instituto-de-pesquisas-tecnologicas-do-estado-de-sao-paulo-fabiano-raymundo-dos-santos.html>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

SOBRAL, Luis Gonzaga Santos; OLIVEIRA, Débora Monteiro de; LIMA, Ana Maria Garcia. **Recuperação de Zinco de Sucata de Aço Galvanizado**. Rio de Janeiro: Cetem, 2018. 54 p. (Tecnologia Ambiental, 100). Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2224>>. Acesso em: 30 out. 2019.

TOMACHUK, Célia R.; COSTA, Isolda. Revestimento de zinco sobre aços e suas aplicações. **Corrosão & Proteção**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 59, p.26-33, dez. 2015.

YU, y D et al. Influence of bath temperature on zinc plating and passivation process. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 29, n. 3, p.234-239, abr. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/1743294412y.0000000102>>. Acesso em : 12 jan. 2020.