



## Revestimento a base tanino para substituição de cromatização em aço galvanizado

**R. S. Trindade<sup>1\*</sup>, A. Gabbardo<sup>1</sup>, L. Bastos<sup>1</sup>, A. Meneguzzi<sup>1</sup>, J. Ferreira<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Corrosão e Reciclagem de Materiais (LACOR) – UFRGS

\*rafastrindade@gmail.com

### Resumo

O aço galvanizado usualmente recebe camadas de conversão a base de cromatos visando uma proteção contra corrosão. Apesar das camadas de conversão obtidas através da cromatização serem conhecidas por sua eficiência, os íons Cr<sup>6+</sup> na solução são tóxicos e carcinogênicos. A partir disso, alternativas a esse tratamento são necessárias e vem sendo buscados materiais menos agressivos, naturais e amigáveis ambientalmente. Tanino é um inibidor de corrosão natural, extraído de plantas, atóxico, biodegradável e bem conhecido. Os usos mais recentes incluem: adesivos, floculantes, modificadores de viscosidade, inibidores e conversores de corrosão. Neste trabalho, o efeito do tanino como formador de camada de conversão (filme) sobre aço galvanizado foi avaliado, bem como o efeito do tempo de imersão da peça na solução de tanino. Os resultados de EIS mostraram que uma camada foi efetivamente formada sobre a superfície do aço galvanizado e, além disso, houve melhora nas propriedades anticorrosivas do revestimento. O revestimento de tanino foi avaliado por MEV/EDS e seus resultados foram confirmados pelos resultados obtidos por câmara úmida.

*Palavras-chave:* Tannin, Galvanized steel, Corrosion inhibitor.

*Tema:* Área 6 – Tecnologias ambientais



## 1. Introdução

Em muitas indústrias, efeitos de corrosão podem complicar seriamente a seleção de materiais adequados a determinadas aplicações. Usualmente, melhorar a resistência a corrosão somente é alcançado através de um aumento no custo. Entretanto, o custo real relativo aos materiais gerados no projeto irá depender da corrosividade do ambiente. Com isso, o uso de inibidores de corrosão é uma alternativa prática e econômica (RAHIM, 2007).

O aço galvanizado é amplamente utilizado nas indústrias de construção civil, automotiva, transmissão de energia e no mobiliário urbano. Para muitas das suas aplicações, utiliza um ou mais revestimentos de proteção contra a corrosão. Geralmente, a primeira camada consiste de um revestimento de conversão de fosfato e/ou cromato para melhorar a resistência à corrosão e a aderência do substrato com a camada orgânica subsequente. A eficiência do revestimento de conversão de cromato, bem como as suas formulações, é bem conhecida e aceita pela indústria. O principal problema é que a preparação da solução que forma o revestimento tem íons de Cr<sup>6+</sup>, o qual é tóxico e carcinogênico. Em alguns países, leis ambientais limitam a utilização e regulam a disposição final destas soluções (ZHAO, 2001).

Soluções baseadas em cromo trivalente são utilizados, ainda que não promovam uma resistência à corrosão comparável àquela provida por soluções que utilizam cromo hexavalente. O revestimento de conversão de cromato é obtido a partir de um pré-tratamento que utilzia soluções contendo ácido crômico ou cromatos. A formação desse revestimento envolve reações redox na superfície do metal, com a dissolução do mesmo e a precipitação de uma camada que contém hidróxido de cromo e cromatos. Uma vantagem dos filmes cromato é que o cromato restante atua como um inibidor de corrosão permitindo a reparação de defeitos e falhas do revestimento pela passivação da superfície exposta (GENTIL, 2011).

Taninos são compostos naturais (polifenóis) que ocorrem em várias partes de plantas vasculares, como por exemplo nas folhas, espinhos, casca, sementes, flores e no caule (tronco). Podem ser encontrados na forma condensada e hidrolisável. Taninos obtidos de algumas árvores do mangue consistem principalmente de taninos condensados ou protocianidina (BASTOS, 2013).

Extratos naturais de tanino tem sido empregados desde o inicio dos anos 90 na indústria do couro. Os usos mais recentes incluem: adesivos, floculantes, modificadores de viscosidade, inibidores e conversores de corrosão. São também inibidores de corrosão orgânicos amplamente utilizados dissolvidos em eletrólitos em contato com ferro ou aço para controle de corrosão. Taninos vem sendo denominados conversores de corrosão porque eles podem converter produtos de corrosão (ferrugem) realmente em ferro-tanatos (MATAMALA, SMELTZER & DROGUETT, 2000).

A eficiência protetiva dos ferro-tanatos contra o avanço da corrosão não é universalmente aceita devido à diversidade dos materiais utilizados nos diferentes estudos. Estudos mostram que taninos extraídos da casca de árvores de manguezais são excelentes inibidores de corrosão de aço em meio ácido. Além disso, a eficiência da proteção decresce com o aumento do pH. O mecanismo de inibição em baixos pH resulta da adsorção química de moléculas de tanino, enquanto que em pH mais alto a inibição ocorre pela formação de ferro-tanatos (RAHIM, 2011).

Estudos recentes relatam o uso de tanino para selagem de camadas de conversão de fosfatos sobre substratos ferrosos. Além disso, podem ser inibidores de corrosão efetivos para diferentes metais em determinadas situações e ambientes (PERES, 2010).

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a possibilidade de utilização de soluções de tanino para formação de uma camada de conversão baseada nestes componentes visando aumentar a resistência a corrosão do substrato de aço galvanizado.



## 2. Procedimento experimental

O tanino utilizado neste trabalho foi obtido a partir de casca de acácia negra e foi fornecida pela TANAC S.A. A amostra sem tratamento foi chamada de “branco” e foi abreviada como BR, enquanto as amostras tratadas foram chamadas de TAN2 e TAN8 conforme o tempo de imersão, 2 e 8 minutos, respectivamente. Também se realizou ensaios em que o tanino ficava dissolvido no eletrólito de ensaio.

Para a preparação das soluções, primeiramente o pH da água deionizada foi ajustado para aproximadamente 4 com ácido acético. Em seguida, o tanino foi adicionado à água até concentração de 2 g/L. A mistura foi armazenada por 24 horas.

Foram utilizadas placas de aço galvanizado a fogo, com dimensões de 40x50x2 mm com 22 µm de espessura da camada de zinco. Visando a preparação que antecederam a aplicação do revestimento, as placas de aço galvanizado foram desengraxadas com estopa embebida em acetona, seguida por 10 min em desengraxante alcalino a 60°C.

Então, as folhas foram lavadas com água deionizada e imersas nas soluções de tanino, utilizando um equipamento de imersão (*dip-coating*) para atingir uma taxa constante de imersão. Os tempos de imersão utilizados neste trabalho foram 2 e 8 min. Após a aplicação do revestimento, as folhas foram secas em forno durante 40 min a 150°C.

Os testes eletroquímicos foram conduzidos em uma célula de três eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1 M e pH próximo a 5.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi medida na faixa de  $10^{-3}$  a  $10^5$  Hz com 7 pontos por década. As medidas foram tomadas a 3, 24, 48, 72, 96 e 168 horas após imersão. A polarização potenciodinâmica foi realizada com passo de 0,3 mV/s e após 90 minutos de estabilização.

O teste de câmara úmida foi realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais na Universidade Federal do Rio Grande do Sul segundo a norma NBR 8095:1983. Essa avaliação foi realizada segundo os seguintes critérios: B0 – perfeito; B1 – pontos de corrosão localizados (pontos, sítios); B2 – pontos de corrosão distribuídos; B3 – áreas localizadas; B4 - parcial: pontos e áreas; B5 – total. A morfologia do revestimento, bem como sua composição, foi analizada por microscópio eletrônico de varredura (MEV) associado a análise por raios-x dispersivos (EDS).

## 3. Resultados e discussão

Inicialmente apresentamos os resultados do ensaio com tanino adicionado na solução de ensaio (eletrólito). Em seguida, discutimos os resultados obtidos pelos ensaios realizados nas amostras nas quais as camadas de tanino foram produzidas sobre o metal, segundo um tempo de imersão de 2 ou 8 minutos.

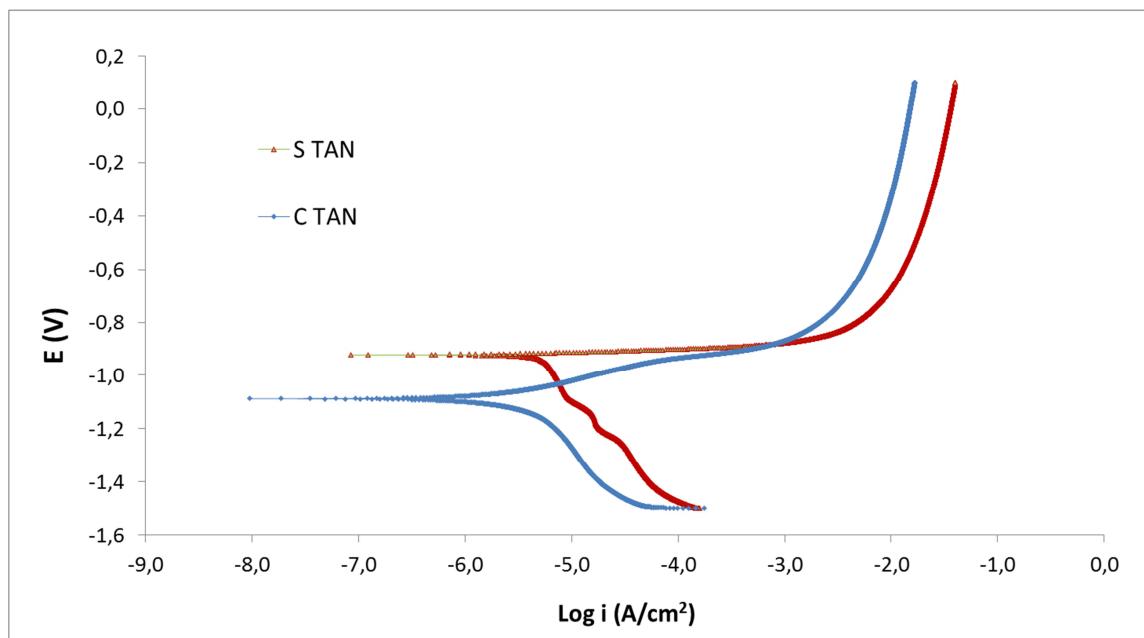
O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica para as amostras com tanino dissolvido no eletrólito permite avaliar o poder de inibição do tanino em solução. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos após imersão de placas de aço galvanizado não tratado em uma solução de NaCl 0,1M (S TAN) e em outra solução de NaCl 0,1M com adição de 0,2% de tanino (C TAN).



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

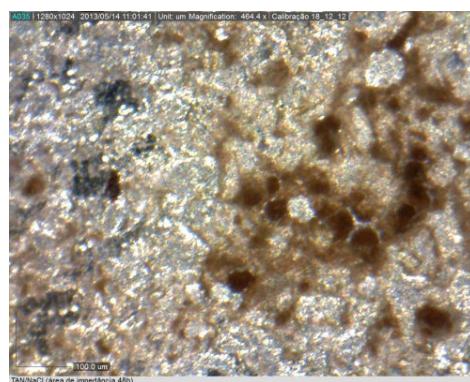
**Figura 1 – Curvas de polarização de duas placas de aço galvanizado em eletrólito de : NaCl 0,1m (S TAN) e NaCl 0,1M + 0,2% de Tanino (C TAN).**



Por esta análise, podemos perceber que a placa de aço galvanizado na solução com tanino apresentou menor valor de corrente do que na solução sem este componente. Sendo assim, podemos dizer que o tratamento com tanino reduziu a taxa de corrosão da amostra, confirmando seu efeito como inibidor de corrosão.

A Figura 2 apresenta uma fotografia obtida através de microscópio ótico, em que se buscava confirmar a formação de uma camada de deposição de partículas de tanino, bem como a formação ou não de filme homogêneo e contínuo.

**Figura 2 – Fotografia através de microscópio ótico da amostra C-TAN após o ensaio.**



Podemos perceber que há extensa deposição de partículas de tanino, evidenciada pela coloração marrom da imagem. Contudo, notamos também que a camada formada não é homogênea e nem contínua ao longo da superfície do metal.

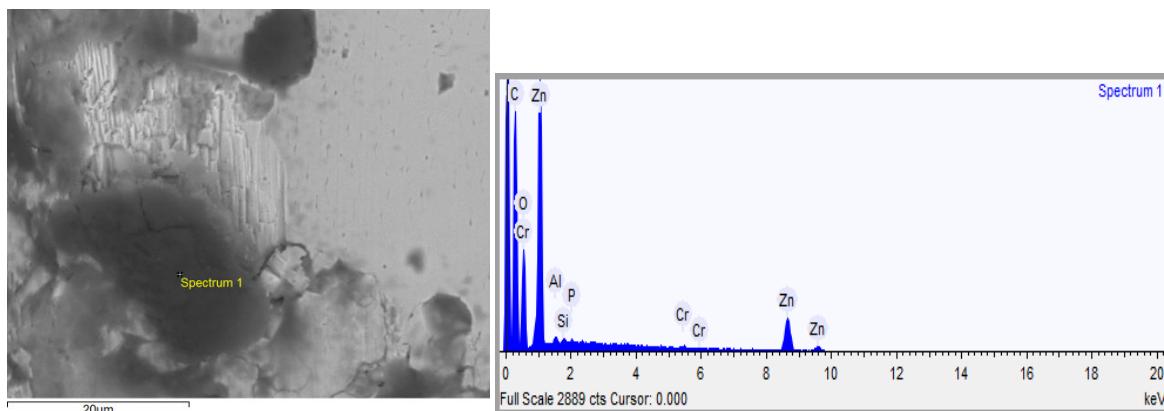
A Figura 3 apresenta a imagem obtida por MEV da amostra ensaiada na presença de tanino, bem como do resultado obtido pela análise por EDS. A partir disso, buscamos informação da composição do depósito formado sobre a superfície do substrato, visando confirmar a deposição de tanino.



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

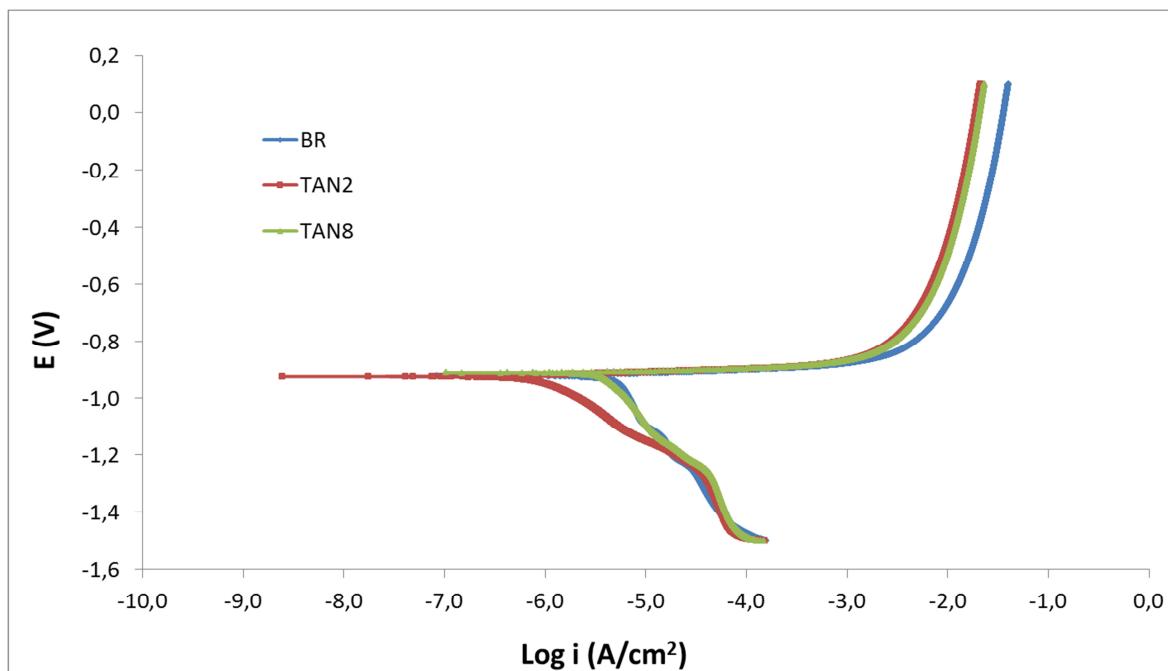
Figura 3 – Resultado da análise por MEV associado a EDS da amostra C-TAN após o ensaio.



Podemos observar novamente que o depósito de partículas não foi contínuo ao longo da superfície do metal. A análise por EDS foi realizada exatamente sobre uma região em que, aparentemente, houve um depósito significativo de partículas. Encontramos uma elevada concentração de zinco, já esperado, uma vez que o substrato é aço galvanizado. Além disso, observamos uma elevada concentração de carbono, que indica a presença de material orgânico, neste caso, tanino. Dessa forma, podemos confirmar a deposição de tanino sobre o substrato.

Já para as placas de aço galvanizado que sofreram o processo de tratamento em solução aquosa de 0,2% de tanino por 2 e 8 minutos, e secas a 150°C por 40 minutos, os resultados de polarização são mostrados na Figura 4. Este ensaio eletroquímico permite avaliar a corrente de corrosão de cada uma das amostras. Com isso, podemos identificar quais delas tem maior resistência à corrosão.

Figura 4 – Curvas de Polarização das amostras BR, TAN-2 e TAN-8 em NaCl 0,1M.



Através deste ensaio, percebemos que a amostra TAN-2 apresentou valores menores de corrente de corrosão e, portanto, uma maior resistência à corrosão. Por outro lado, um resultado inesperado foi a proximidade das curvas obtidas pela amostra sem tratamento (BR) e por aquela com maior tempo de imersão (TAN-8). Apesar deste resultado anômalo,



podemos notar uma melhora nas propriedades anti-corrosivas dos substratos metálicos quanto tratados ou em presença de taninos.

A **Error! Reference source not found.** apresenta os resultados obtidos no ensaio de câmara úmida para as amostras BR, TAN-2 e TAN-8.

**Tabela 1 - Resultados da análise de corrosão acelerada em câmara úmida das placas tratadas e não tratadas para vários tempos de exposição segundo a norma NBR 8095:1983.**

	48 horas	72 horas	168 horas	336 horas	360 horas
BR	B1	B3	B4	B4	B4
TAN 2	B0	B1	B1	B3	B3
TAN 8	B0	B0	B1	B3	B4

Segundo o ensaio de câmara úmida, as duas amostras tratadas apresentaram resultados melhores do que a amostra sem tratamento. Além disso, a amostra TAN-2 teve o inicio do processo de corrosão em um tempo menor do que a amostra TAN-8, contudo, não atingiu graus de corrosão tão elevados ao fim das 360 horas de ensaio.

#### 4. Conclusão

Neste trabalho, buscamos compreender o comportamento do tanino em solução para inibição de corrosão, bem como seu comportamento na formação de uma camada protetiva anterior a aplicação da peça.

Um inibidor de corrosão natural, o tanino, se apresenta com uma alternativa para ser aplicado sobre substratos de aço galvanizado, visando melhorar a resistência à corrosão. Os resultados apresentados por esse material são positivos tanto para aplicações em solução, quanto para formação de camadas de conversão.

Os resultados de EIE indicam que a amostra TAN-2 apresenta um comportamento mais apropriado como formador de camada de conversão para proteção contra a corrosão. Somando-se a isso, os resultados de câmara úmida também apontam para o mesmo comportamento, ainda que a amostra TAN-8 tenha bons resultados nessa análise.

A análise destas amostras por MEV associado a EDS confirma a presença de áreas escuras com elevada concentração de carbono. A partir disso, concluimos que tais regiões são formadas por depósitos de partículas de material orgânico, neste caso tanino ou produto da reação deste com o zinco, sobre o substrato.

#### Referências

**BASTOS, L. L., et al.**, Revestimento de silano com inibidor a base de tanino para o aço galvanizado, Trabalho de diplomação, UFRGS, 2013.

**GABBARDO, A. D., et al.**, Revestimento Bis-Silano (BTSE) com adição de inibidor lantâno para substituição da cromatização em aço galvanizado, CBECIMAT, 2012.

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



**MATAMALA, G., SMELTZER, & DROGUETT, G.**, Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark. *Corrosion Science*. 2000.

**PERES, R. S.**, Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : UFRGS, 2010.

**RAHIM, A. A., et al.**, Mangrove (*Rhizophora apiculata*) tannins: an eco-friendly rust converter. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2011.

**ZHAO, J., et al.**, Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. *Surface and Coatings Technology*. 2001.