

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE
BACHARELADO EM QUÍMICA

MIOGRIDI GERTRUDES DE ABREU SEBEN

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO À CORROSÃO DO REVESTIMENTO DE ZINCO
COM VERNIZ POLIURETANO E PASSIVADORES EM SUBSTITUIÇÃO AO
NÍQUEL BRILHANTE EM UMA INDÚSTRIA DE ACESSÓRIOS PARA MODA**

CAXIAS DO SUL

2020

MIOGRIDI GERTRUDES ABREU SEBEN

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO À CORROSÃO DO REVESTIMENTO DE ZINCO
COM VERNIZ POLIURETANO E PASSIVADORES EM SUBSTITUIÇÃO AO
NÍQUEL BRILHANTE EM UMA INDÚSTRIA DE ACESSÓRIOS PARA MODA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Química bacharelado, sob a orientação do prof. Dr^a. Eliena Jonko.

CAXIAS DO SUL

2020

MIOGRIDI GERTRUDES ABREU SEBEN

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO À CORROSÃO DO REVESTIMENTO DE ZINCO
COM VERNIZ POLIURETANO E PASSIVADORES EM SUBSTITUIÇÃO AO
NÍQUEL BRILHANTE EM UMA INDÚSTRIA DE ACESSÓRIOS PARA MODA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química da Universidade de Caxias do Sul, área de ciências exatas e das engenharias.

Aprovado em 04/12/2020.

Banca Examinadora

Prof. Dr^a. Eliena Jonko, orientadora
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Me. Roberto Itacyr Mandelli
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva
Universidade de Caxias do Sul – UCS

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar aos meus pais, Roseli e Otacir, que em todos os momentos da graduação estiveram ao meu lado apoiando, incentivando, compreendendo e acreditando no meu sonho.

Ao meu companheiro de vida, João Paulo, por estar ao meu lado em todos os momentos difíceis, me incentivando a continuar e mostrando que eu era capaz.

Ao Pandolfo, que me trouxe calma nos momentos de estresse e ficando ao meu lado dia e noite.

A professora Eliena Jonko pela orientação, contribuição e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

À empresa Metalúrgica Dallmac pela disponibilização do tempo e recursos para a realização da pesquisa, fundamental para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas de trabalho pela orientação, apoio e incentivo na realização deste e outros trabalhos junto à empresa.

Por fim, agradeço a todos meus amigos e colegas, que ao longo desses anos pudemos aprender e compartilhar muitas histórias e aprendizados, em especial a minha amiga e colega de curso Larissa Dutra, que durante esse semestre pudemos compartilhar a orientação do TCC, todo aprendizado, dúvidas, momentos de tristeza e sem dúvida alegrias e realizações de um sonho.

*Cada pessoa deve trabalhar para
o seu aperfeiçoamento e, ao
mesmo tempo, participar da
responsabilidade coletiva por toda
a humanidade.*

Marie Curie

RESUMO

Os revestimentos metálicos possuem diversas aplicações, dentre elas, o uso em bijuterias e acessórios para a moda. O revestimento de níquel (Ni) brilhante tem grande uso como acabamento final devido à sua proteção e brilho, no entanto, em algumas pessoas, o contato da pele diretamente com o Ni pode causar alergias. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi de avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos metálicos eletrodepositados de Ni brilhante, zinco (Zn) com passivador, Zn com passivador mais selante e Zn com passivador mais verniz poliuretano (PU), com a finalidade de substituir o Ni brilhante eliminando os problemas alergênicos. Para tanto realizou-se avaliação visual dos revestimentos metálicos, ensaio de névoa salina, ensaio de umidade saturada, ensaio de imersão em solução com detergente branqueador, análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG), espectroscopia por dispersão em energia (EDS) e monitoramento do potencial de corrosão de circuito aberto (OCP). Pela avaliação visual os revestimentos metálicos apresentaram aspectos diferentes quanto a cor, porém o revestimento de Zn com passivador mais verniz PU apresentou alto brilho. No ensaio de névoa salina o revestimento de Ni brilhante apresentou corrosão vermelha em 24 horas de ensaio, os revestimentos de Zn com passivador e Zn com passivador mais selante apresentaram início de corrosão branca com 24 horas de ensaio e o revestimento de Zn com passivador mais verniz PU obteve o melhor resultado, começando corrosão com 48 horas de ensaio. No ensaio de umidade saturada o revestimento de Zn com passivador mais verniz PU apresentou bolhas na superfície, em contrapartida o revestimento de Ni brilhante não apresentou alteração visual após 360 horas. No ensaio de imersão em detergente branqueador nenhum revestimento metálico apresentou corrosão ao longo de 48 horas. Nas análises de MEV/FEG verificou-se que o revestimento de Ni brilhante possui menor quantidade de falhas e defeitos, enquanto os outros revestimentos com Zn apresentaram algumas falhas ao longo da superfície. As análises de EDS mostraram maior incidência do elemento químico Zn para os revestimentos de Zn com passivador e Zn com passivador mais selante, observando a falha na proteção do revestimento de Zn, já no revestimento de Zn com passivador mais verniz PU obteve-se maior incidência do elemento químico de carbono (C) referente à deposição de uma alta camada de verniz PU sobre o revestimento de Zn. No ensaio de monitoramento de potencial de circuito aberto o revestimento de Ni brilhante apresentou potencial de -204,5 mV no início e estabilizando com a redução do potencial em -428,3 mV, apresentando corrosão vermelha ao fim do ensaio, nos outros revestimentos de Zn com passivador, Zn com passivador mais selante e Zn com passivador mais verniz PU apresentaram potenciais próximos entre si em torno de -1,010 V, observando-se que os revestimentos não apresentaram resistência à corrosão ao longo do ensaio. Portanto, nos resultados apresentados o revestimento de Zn com passivador mais verniz PU apresentou os melhores resultados, demonstrando potencial para substituir o revestimento de Ni brilhante, no entanto, não é indicada a troca do processo de Ni brilhante antes de novos estudos, para garantir a utilização do revestimento de Zn com maior segurança em relação ao desempenho à corrosão.

Palavras-chave: níquel brilhante, alergia, zinco, selante, verniz poliuretano, corrosão.

ABSTRACT

Metallic coatings have several applications, among them, the use in jewelry and accessories for fashion. The bright nickel (Ni) coating has great use as a final finish due to its protection and bright, however, in some people, skin contact directly with Ni can cause allergies. In this context, the objective of this work was to evaluate the corrosion resistance of electroplated metallic coatings of bright Ni, zinc (Zn) with passivator, Zn with passivator plus sealant and Zn with passivator plus polyurethane varnish (PU), with the purpose to replace the bright Ni eliminating allergenic problems. For this purpose, a visual evaluation of the metallic coatings was carried out, salt spray test, saturated moisture test, immersion test in solution with bleaching detergent, scanning electron microscopy analysis by field emission (MEV/FEG), dispersion spectroscopy in (EDS) and monitoring of open circuit corrosion potential (OCP). By visual assessment, metallic coatings showed different aspects in terms of color, but the Zn coating with passivator plus PU varnish showed high gloss. In the salt spray test the bright Ni coating showed red corrosion in 24 hours of testing, the Zn coatings with passivator and Zn with more sealant passivator showed white corrosion with 24 hours of testing and the Zn coating with passivator plus varnish PU obtained the best result, starting corrosion with 48 test gardens. In the saturated moisture test, the Zn coating with a passivator plus PU varnish showed bubbles on the surface, in contrast, the bright Ni coating showed no visual change after 360 hours. In the bleach detergent immersion test, no metallic coating showed corrosion over 48 hours. In the MEV/FEG analyzes it was found that the bright Ni coating has less flaws and defects, while the other coatings with Zn showed some flaws along the surface. The EDS analyzes showed a higher incidence of the chemical element Zn for Zn coatings with passivator and Zn with more sealant passivator, observing the failure to protect the Zn coating, whereas in the Zn coating with passivator plus PU varnish, a higher incidence was obtained of the chemical element of carbon (C) related to the deposition of a high layer of PU varnish on the Zn coating. In the open circuit potential monitoring test, the bright Ni coating showed a potential of -204,5 mV at the beginning and stabilizing with the reduction of the potential by -428,3 mV, showing red corrosion at the end of the test, in the other coatings of Zn with passivator, Zn with passivator plus sealant and Zn with passivator plus PU varnish showed potential close to each other around -1,010 V, observing that the coatings did not show resistance to corrosion throughout the test. Therefore, in the results presented, the Zn coating with passivator plus PU varnish showed the best results, demonstrating the potential to replace the bright Ni coating, however, changing the bright Ni process is not indicated before further studies, to guarantee the use of the Zn coating with greater safety in relation to corrosion performance.

Keywords: bright nickel, allergy, zinc, sealant, polyurethane varnish, corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formas de corrosão	16
Figura 2 – Corrosão puntiforme (pite)	17
Figura 3 – Corrosão intergranular	18
Figura 4 – Corrosão seletiva	18
Figura 5 – Processo de eletrodeposição	19
Figura 6 – Proteção anódica de Zn sobre aço	21
Figura 7 - Representação esquemática do revestimento catódico	21
Figura 8 – Reações no desengraxe eletrolítico anódico e catódico	24
Figura 9 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu/água	25
Figura 10 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn/água	29
Figura 11 – Curvas de polarização anódica de um material passivo e um material ativo	31
Figura 12 – Exemplo da reação de formação do Poliuretano alifático	33
Figura 13 – Exemplo da reação de formação do Poliuretano aromático	33
Figura 14 – Reações alérgicas provocadas pelo Ni	35
Figura 15 – Desenho com as dimensões do corpo de prova para as amostras	37
Figura 16 – Fluxograma do processo de eletrodeposição de Ni	38
Figura 17 – Fluxograma do processo de eletrodeposição de Zn	39
Figura 18 – Equipamento MEV/FEG e EDS	44
Figura 19 – Amostras de molho no detergente em um Becker de 1L	47
Figura 20 – Sistema de medição de OCP	49
Figura 21 – Corpos de prova das Amostras 1, 2, 3 e 4	50
Figura 22 – Amostras aplicadas em tecidos jeans após imersão em detergente	58
Figura 23 – Microscopia obtida por MEV da Amostra 1 antes e após ensaio de névoa	59

Figura 24 - Microscopia obtida por MEV/FEG e EDS Linescan da seção transversal da Amostra 1	61
Figura 25 – EDS da Amostra 1	62
Figura 26 – Microscopia obtida por MEV/FEG da Amostra 2 antes e após ensaio de névoa salina	63
Figura 27 – Microscopia obtida por MEV/FEG da seção transversal da Amostra 2	64
Figura 28 – EDS da Amostra 2	65
Figura 29 – Microscopia obtida por MEV da Amostra 3 antes e após e ensaio de névoa salina.	66
Figura 30 – Microscopia obtida por MEV da seção transversal da Amostra 3	67
Figura 31 – EDS Amostra 3	68
Figura 32 – Microscopia obtida por MEV/FEG da Amostra 4 antes e após ensaio de névoa salina	69
Figura 33 – Microscopia obtida por MEV/FEG da seção transversal da Amostra 4	70
Figura 34 – EDS Amostra 4	71
Figura 35 – Monitoramento do potencial de circuito aberto para Amostra 1	73
Figura 36 – Monitoramento do potencial de circuito aberto para Amostras 2, 3 e 4	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potenciais de redução padrão	22
Tabela 2 – Composição química do aço	36

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Reações de eletrodeposição de um metal M	20
Quadro 2 – Exemplo de formulação para o banho de Cu alcalino	26
Quadro 3 – Exemplo de formulação para o banho de Ni	27
Quadro 4 – Exemplo de formulação para o banho de Zn ácido	30
Quadro 5 – Identificação dos corpos de prova	37
Quadro 6 – Parâmetros químicos e operacionais do processo de eletrodeposição Ni	40
Quadro 7 – Parâmetros químicos e operacionais do processo de eletrodeposição Zn	41
Quadro 8 – Parâmetros do processo de aplicação do Verniz Poliuretano	43
Quadro 9 – Condições do ensaio de névoa salina	45
Quadro 10 – Condições do ensaio de umidade saturada	46
Quadro 11 – Composição química do detergente em pó	47
Quadro 12 – Resultados do ensaio de névoa salina	51
Quadro 13 – Resultados do ensaio de umidade saturada	56

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO GERAL	14
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	CORROSÃO	15
2.1.1	Formas de corrosão	16
2.2	REVESTIMENTOS METÁLICOS	19
2.2.1	Revestimentos metálicos anódicos e catódicos	20
2.2.2	Revestimentos não metálicos orgânicos - Tintas e Vernizes	22
2.3	ETAPAS DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS	23
2.3.1	Pré-tratamento	23
2.3.2	Revestimento metálico de Cobre	24
2.3.3	Revestimento metálico de Níquel brilhante	26
2.3.4	Revestimento metálico de Zinco	28
2.3.5	Pós Tratamento	30
2.3.5.1	Passivação	30
2.3.5.2	Selante	32
2.3.5.3	Verniz poliuretano	33
2.4	PROBLEMAS ALERGÊNICOS CAUSADOS PELO NÍQUEL	34
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	MATERIAIS	36
3.1.1	Substrato metálico	36
3.1.2	Processo de eletrodeposição metálica	37
3.1.3	Aplicação do Verniz PU	43

1.1.1	3.1.4	Embutimento dos corpos de prova para análise de MEV/FEG e EDS	43
	3.2	MÉTODOS	43
	3.2.1	Avaliação visual das amostras após a eletrodeposição	43
	3.2.2	Ensaio Morfológicos	44
	3.2.2.1	Microscopia eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV/FEG)	44
	3.2.2.2	Espectroscopia por dispersão em energia (EDS)	45
	3.2.3	Ensaio de corrosão	45
	3.2.3.1	Ensaio de Névoa Salina	45
	3.2.3.2	Ensaio de Umidade Saturada	46
	3.2.3.3	Ensaio Imersão em Detergente Branqueador	46
	3.2.4	Ensaio eletroquímicos	48
	3.2.4.1	Potencial de circuito aberto (OCP)	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO		50
4.1	AVALIAÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS APÓS A ELETRODEPOSIÇÃO		50
4.2	ENSAIOS DE CORROSÃO		51
4.2.1	Ensaio de Névoa Salina		51
4.2.2	Ensaio de Umidade saturada		55
4.2.3	Ensaio Imersão em Detergente Branqueador		58
4.3	ENSAIOS MORFOLÓGICOS		59
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV/FEG) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)		59
4.4	ENSAIO ELETROQUÍMICO		72
4.4.1	Potencial de Circuito Aberto (OCP)		72
5.	CONCLUSÃO		76
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		78
	REFERÊNCIAS		79

2. INTRODUÇÃO

O processo de galvanoplastia tem por objetivo a deposição de camadas metálicas sobre um substrato, sendo ele metálico ou não, através de princípios químicos de reações de oxidação-redução. A importância deste processo se deve a necessidade de resistência à corrosão, maior durabilidade, aumentar a condutividade elétrica ou para fins estéticos e decorativos.

O surgimento da galvanoplastia se deve ao italiano Luigi Valentino Brugnatelli em colaboração a Alessandro Volta, que já havia desenvolvido a pilha. Eles comprovaram em 1802 o método por meio da eletrodeposição de ouro através da pilha voltaica. Em 1865 ocorre a primeira aplicação industrial, Isaac Adams niquelou materiais ferrosos contendo sulfato de níquel e amônia. No ano de 1934 se iniciam os modernos processos de niquelagem, firmando-se no mercado por possuir grande resistência a corrosão, conferir aspecto brilhoso, nítido e de fácil manipulação (BERTORELLE, 1974).

O banho de níquel atualmente é um dos processos mais difundidos em galvanoplastia, por sua facilidade de operação, dureza e resistência à corrosão, porém é classificado como metal pesado e altamente tóxico, sendo danoso tanto para o meio ambiente quanto para o ser humano.

O níquel possui efeito alergênico em algumas pessoas, causando dermatites pela exposição externa da pele com o metal. Essa é uma doença inflamatória classificada como reação de hipersensibilidade. Geralmente os humanos entram em contato com o níquel através do uso de bijuterias ou até em aparelhos odontológicos.

Cerca de 10 % a 15% da população mundial sofre de hipersensibilidade de contato a metais, sendo a maior frequência nas mulheres devido ao uso de bijuterias, na Europa 15% a 20% das mulheres possuem sensibilidade ao níquel. A União Europeia em 1994 definiu restrições quanto à utilização de revestimentos metálicos de níquel em peças que entram em contato com a pele.

Hoje todos possuem um olhar mais crítico perante a indústria exigindo uma maior responsabilidade social, fazendo com que as indústrias galvânicas aumentem seus esforços e procurem alternativas perante esses problemas. Como alternativa em substituição do revestimento de níquel brilhante apresenta-se o estudo com zinco ácido nas peças que entram em contato com a pele, surgindo cada vez mais processos para uso em revestimentos decorativos pelo seu alto brilho e deposição direta sobre o aço.

Tendo em vista que o níquel metálico pode afetar a saúde das pessoas que apresentam sensibilidade causando dermatites de contato, pretende-se avaliar por ensaios de corrosão o desempenho dos revestimentos do zinco ácido e do níquel brilhante, destacando as características semelhantes ao níquel, e com a vantagem de não ser alergênico.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a possibilidade de substituição do revestimento de níquel brilhante pelo revestimento de zinco com passivador, zinco com passivador mais selante ou zinco com passivador mais verniz poliuretano, comparando o desempenho dos revestimentos em relação a suas características, principalmente a resistência à corrosão.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- comparar o aspecto visual quanto à cor e aparência dos revestimentos estudados;
- avaliar o desempenho à corrosão por meio de ensaios físico químicos dos revestimentos estudados;
- analisar por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV/FEG - Field Emission Gun) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS) a morfologia dos revestimentos estudados;
- monitorar o comportamento eletroquímico dos revestimentos estudados, por meio do ensaio de potencial de circuito aberto (OCP).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como uma reação que afeta o metal ou liga metálica em seu meio, fazendo com que deteriore suas propriedades essenciais como a resistência mecânica, desgastes e modificações estruturais. A corrosão metálica é um processo que ocorre por ação química (seca) ou eletroquímica (aquosa) ocorrendo na superfície entre o metal e o meio corrosivo (RAMANATHAN, 1988).

A corrosão química é frequente em ambientes industriais, expondo o metal a temperaturas elevadas, pode ocorrer por meio de uma reação de gás com o metal, sendo uma corrosão lenta pois depende do clima atmosférico onde o metal está exposto (PANOSSIAN, 1993).

A corrosão eletroquímica é o processo mais frequente na natureza, e ocorre por meio de solução aquosa (eletrólito) conduzindo eletricidade por meio dos íons liberados de um metal, o chamado ânodo, ocorrendo a oxidação ou corrosão para outro metal, o cátodo, através do eletrólito, provocando reações de redução ou reações catódicas, sendo observado de forma geral nas Equações (1) e (2) (GEMELLI, 2001).



Na corrosão eletroquímica o oxigênio (O₂) afeta diretamente a velocidade de corrosão, em meio aerado pode-se observar sendo um acelerador da corrosão como pode ser um protetor da superfície do metal. O Cobre (Cu) é um exemplo de reação de corrosão lenta, mas em presença de O₂ torna-se uma corrosão acelerada, oxidando o Cu e permitindo o ataque até de ácidos não oxidantes como o ácido clorídrico (HCl) diluído, como é visto nas Equações (3) e (4) (GENTIL, 2012).



Os processos corrosivos na forma eletroquímica apresentam mecanismos sempre semelhantes, possuindo áreas anódicas e catódicas, onde circula corrente de elétrons e corrente de íons (GEMELLI, 2001).

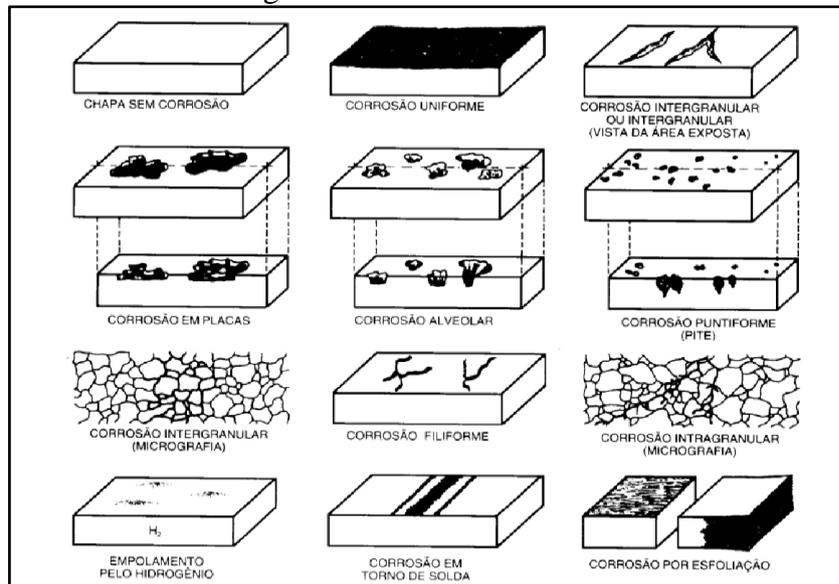
3.1.1 Formas de corrosão

Existem diversas formas de corrosão, dentre as quais se destacam a corrosão uniforme e corrosão localizada. Na corrosão uniforme, ocorre ataque a toda superfície metálica em contato com o meio corrosivo, diminuindo a espessura da camada protetora. Ocorre em estruturas expostas à atmosfera, sendo comum em equipamentos e instalações, podendo limitar a vida útil dos mesmos (PANOSSIAN, 1993)

A corrosão localizada se caracteriza pela remoção seletiva do metal em pequenas áreas sobre a superfície do metal, não ocorrendo grande perda de massa, quando seu ataque é localizado gera grande concentração de tensões, levando à perda de propriedades de forma mais rápida que na corrosão uniforme. A corrosão localizada pode ser classificada em: frestas; puntiforme ou por “pites”; seletiva; intergranular; galvânica; filiforme; por esfoliação; gráfica; dezincificação e empolamento pelo hidrogênio (H) (CALLISTER, 2018).

As formas de corrosão podem ser caracterizadas segundo sua morfologia e aparência como vistas na Figura 1(GENTIL, 2012).

Figura 1- Formas de corrosão.



Fonte: Gentil (2012).

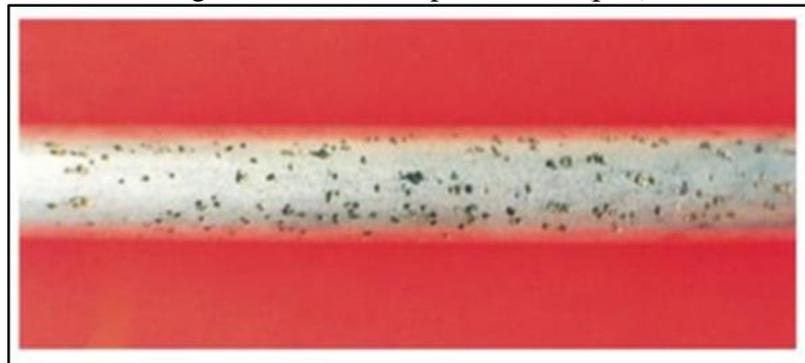
Dentre as diversas formas de corrosão podemos salientar a ocorrência das corrosões por pite, intergranular e seletiva, sendo visualizado seus aspectos nas Figuras 2, 3 e 4.

Para Gentil (2012) quando dois metais com diferentes potenciais elétricos são imersos em um eletrólito, ocorre um fluxo de corrente entre esses dois metais, onde o metal mais eletropositivo (mais nobre) torna-se o cátodo e o metal mais eletronegativo (menos nobre)

torna-se o ânodo tendo sua corrosão intensificada, esta corrosão é então chamada de corrosão galvânica ou bimetálica.

A corrosão por pites é de forma localizada, formando cavidades a partir da superfície, geralmente imersas em soluções ou solos, dentre os diversos problemas que podem ocorrer os principais são trincas e redução da resistência. Os pites ocorrem geralmente em revestimentos metálicos cujas camadas são muito finas, e por meios corrosivos em soluções contendo íons cloreto, brometo ou iodeto no eletrólito, sendo determinadas pelas características microscópicas, onde metais que passivam tendem a apresentar pites. A corrosão por pites pode ser prevenida por soluções eletrolíticas com agitação e pela proteção catódica por meio do revestimento da superfície metálica com um metal mais anódico (CALLISTER, 2018).

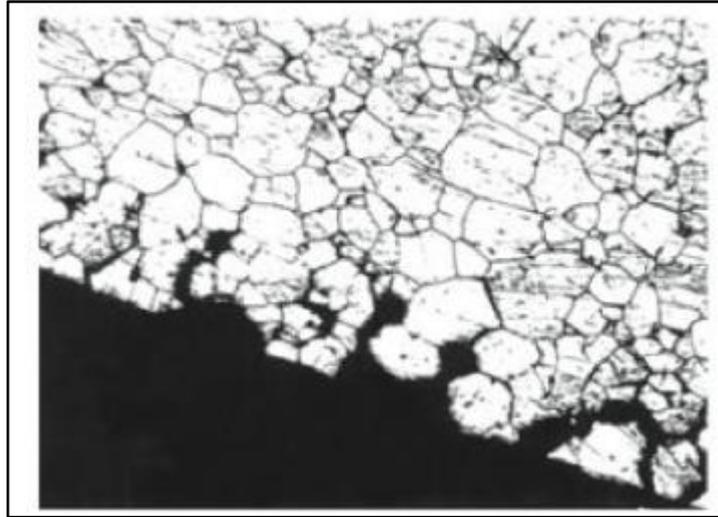
Figura 2 – Corrosão puntiforme (pite).



Fonte: Gentil (2012).

A corrosão intergranular ocorre através da diferença de potencial de corrosão entre uma zona fina do contorno de grão e o volume de grãos adjacentes, esta diferença ocorre devido a composição de liga. Esta corrosão é mais comum em aços inoxidáveis austeníticos, ligas de Cu e de alumínio (Al). Em casos severos pode levar a perda das propriedades mecânicas mesmo tendo apenas uma pequena parte do metal corroído (GEMELLI, 2001).

Figura 3 – Corrosão intergranular



Fonte: Gentil (2012).

A corrosão seletiva ocorre quando há remoção ou corrosão de um dos elementos da liga, o metal removido é o mais anódico ou o menos nobre, sendo assim é removido de forma seletiva onde a superfície parece intacta, mas o metal torna-se frágil e perde suas propriedades mecânicas. O mais comum é a dezincificação dos latões com teor de zinco (Zn) a cima de 15 %, onde é corroído o Zn ($E^\circ -0,763 \text{ V}$) preferencialmente e permanece o Cu ($E^\circ -0,337 \text{ V}$) de forma porosa e frágil, com uma coloração avermelhada (PANOSSIAN,1993).

Figura 4 – Corrosão seletiva.



Fonte: Gentil (2012).

Entretanto, uma das formas de prevenir os diversos tipos de corrosão é por meio da proteção superficial utilizando-se os revestimentos metálicos.

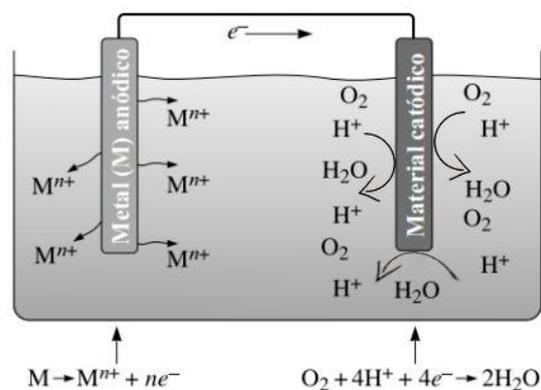
3.2 REVESTIMENTOS METÁLICOS

A proteção superficial tem por finalidade melhorar as propriedades dos materiais metálicos, tais como a resistência à corrosão, condutividade elétrica e alto brilho para fins decorativos. O uso de revestimentos metálicos como proteção superficial vêm crescendo graças a sua versatilidade e a gama de materiais que necessitam de tais aprimoramentos (BURAKOWSKI; WIERZCHÓN, 1999).

A aplicação dos revestimentos metálicos pode ocorrer por diversos métodos, tais como, cladização, imersão a quente, metalização, cementação, redução química e eletrodeposição. Este último é largamente utilizado por ser economicamente viável, depositando uma camada fina de metal e promovendo uma proteção adequada ao substrato (GENTIL, 2012)

Na eletrodeposição é utilizado uma solução aquosa chamada de eletrólito, onde podem ser adicionados sais do metal que deseja ser depositado sob o substrato, este geralmente sendo metálico. O processo consiste em imergir o substrato limpo em um eletrólito contendo um ânodo, o substrato torna-se o cátodo no sistema, ao se passar corrente os íons na solução se reduzem no cátodo formando um revestimento fino sobre o substrato, lembrando que é necessário um pré tratamento consistindo em desengraxe e ativação ácida, sendo visualizada de forma simples como ocorre o processo de eletrodeposição na Figura 5 e no Quadro 1 de reações químicas (ASKELAND; WRIGHT,2019).

Figura 5 – Processo de eletrodeposição.



Fonte: Askeland; Wright (2019).

Quadro 1 – Reações de eletrodeposição de um metal M.

Reação anódica-oxidação do metal M	$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
Reação catódica-redução do íon hidrogênio (H⁺) (meio ácido)	$nH^{+} + ne^{-} \rightarrow n/2H_2$
Reação catódica-redução de oxigênio (O₂) dissolvido (meio ácido)	$n/4O_2 + nH^{+} + ne^{-} \rightarrow n/2H_2O$
Reação catódica-redução O₂ dissolvido (meio básico)	$n/4O_2 + n/2H_2O + ne^{-} \rightarrow nOH^{-}$
Reação catódica do O₂ – forma intermediário de Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) se decompondo rapidamente com calor.	$n/2H_2O_2 + ne^{-} \rightarrow nOH^{-}$ (meio básico) $n/2H_2O_2 + nH^{+} + ne^{-} \rightarrow nH_2O$ (meio ácido)

Fonte: Adaptado de Gentil (2012).

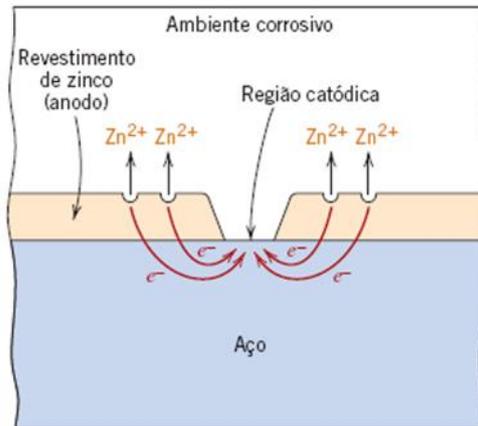
3.2.1 Revestimentos metálicos anódicos e catódicos

A classificação dos revestimentos metálicos se dá de duas formas: anódicos e catódicos em relação ao substrato metálico. Os revestimentos anódicos, ou também chamados metais de sacrifício, consistem em um depósito de metal ou liga metálica mais eletronegativo ou menos nobre que o substrato, protegendo de forma a se corroer primeiro, um bom exemplo é o revestimento de Zn sobre o aço, observa-se este processo pelas equações (5) e (6) a seguir (ASKELAND; WRIGHT,2019).



Este método é aplicado quando se deseja manter a integridade do substrato, pois em contato com a atmosfera onde ocorre descontinuidades ou poros do revestimento irá ocorrer a corrosão primeiro do metal de sacrifício, como visto na Figura 6 (ATKINS; JONES,2012).

Figura 6 – Proteção anódica de Zn sobre aço.



Fonte: Callister (2018).

Revestimentos catódicos constituem os metais ou ligas metálicas mais nobres que o substrato metálico sendo mais eletropositivos, além de seu uso contra a corrosão também são muito utilizados para aspectos decorativos e para manter a condutividade. Na proteção catódica a corrosão acontece primeiro no substrato, sendo necessário um controle na deposição para não haver poros, alguns exemplos de revestimentos catódicos são o níquel (Ni) sobre o aço e Cu sobre o aço, neste caso como é o aço que sofre a corrosão pode-se observar nas equações (7) e (8) a seguir e pela Figura 7 (GENTIL, 2012; PANOSSIAN, 1993).

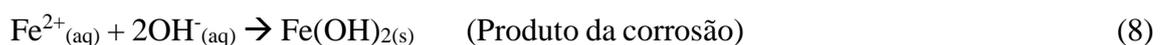
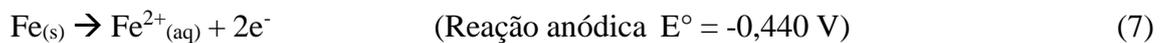
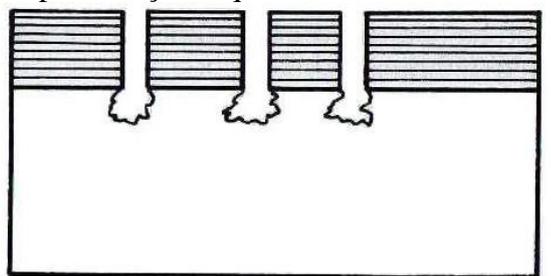


Figura 7 - Representação esquemática do revestimento catódico.



Fonte: Panossian (1993).

Pode-se evidenciar que ocorrem reações anódicas e catódicas através do potencial de redução (E°), sabendo-se que quanto mais negativo for o valor do potencial de redução maior é a probabilidade de ocorrer a oxidação do metal, têm-se como referência o H^+ , mas neste caso podemos comparar em relação ao ferro (Fe), conforme Tabela 1 de potenciais de redução padrão (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2010).

Tabela 1 – Potenciais de redução padrão.

Semirreação de redução	E° (V)
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0,337
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	- 0,250
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	- 0,440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	- 0,763

Fonte: Adaptado de Kotz; Treichel; Weaver (2010).

3.2.2 Revestimentos não metálicos orgânicos - Tintas e Vernizes

Os revestimentos orgânicos consistem na aplicação de uma camada fina de compostos orgânicos como plásticos, tintas ou elastômeros sobre a superfície metálica para proteção anticorrosiva, oferecer maior valor estético e melhoria de propriedades como impermeabilidade, flexibilidade ou dureza, aderência, dentre outros (FAZENDA, 2009).

Tinta é definida como um produto líquido ou em pó, sendo aplicado sobre um substrato, onde forma-se uma película opaca com características protetoras e decorativas, sendo composta basicamente pelas matérias primas como o solvente, resina, pigmento e aditivos. Verniz quando aplicado sobre um substrato forma uma película protetora transparente sendo opaca ou brilhante. A tinta quando não contém pigmentos é chamada de verniz, já a tinta, por ter pigmento, cobre a cor natural do substrato (ISO 4618; GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003).

As tintas conferem proteção anódica e catódica em relação ao substrato, a proteção anódica se dá pelas tintas com pigmentos anticorrosivos de inibição anódica, isto é, forma uma camada isolante junto ao metal protegendo o substrato da corrosão do ambiente, por exemplo o fosfato de zinco ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$). Na proteção catódica, é muito utilizado tintas ricas em Zn e deve possuir uma boa camada para dar a proteção necessária (FAZENDA, 2009).

3.3 ETAPAS DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS

O processo de eletrodeposição começa pelo pré tratamento do substrato metálico, consistindo de desengraxe, lavagem e ativação ácida, seguindo para a eletrodeposição, que é o tratamento de revestimento metálico como cobre, níquel zinco, dentre outros, terminando nos pós tratamentos dependendo do que se deseja como revestimento final.

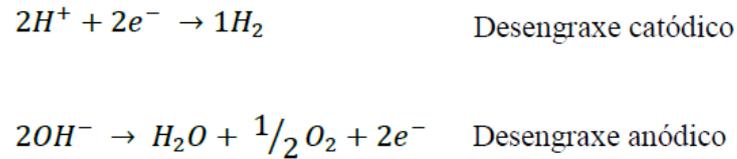
3.3.1 Pré-tratamento

Para se definir o método correto de pré tratamento, deve-se observar a condição do substrato metálico, do processo de revestimento e da finalidade do material revestido. A limpeza e preparação da superfície do substrato é a etapa mais importante do processo de revestimento de um metal, para que proporcione um bom desempenho. Esta etapa visa a remoção dos contaminantes da superfície como produtos de corrosão, sais, óleos e graxas, criando assim, uma melhor condição para a aderência do revestimento. O pré tratamento mecânico consiste no tamboreamento abrasivo ou o polimento das mais diversas peças para retirar rebarbas, deixá-las totalmente uniformes e com brilho. Os materiais utilizados no polimento são: óxido de alumínio, óxido de cromo, óxido de cálcio e magnésio (RAMANATHAN, 1988; GENTIL, 2012).

O pré tratamento químico é subdividido em químico e eletrolítico, compreendendo no desengraxe da peça, proporcionando a melhor deposição nos tratamentos posteriores, esta limpeza visa remover sujeiras ou materiais estranhos das superfícies. Peças estampadas por exemplo requerem uso de lubrificantes e óleos para facilitar o processo de fabricação e evitar corrosão. Nos desengraxantes químicos são utilizados solventes orgânicos, emulsificantes e produtos alcalinos como hidróxidos, carbonatos, silicatos detergentes, tensoativos e sabões (GENTIL, 2012).

O desengraxe eletrolítico consiste na aplicação de corrente elétrica às peças com a finalidade de ajudar o desengraxante químico na remoção das sujidades. No desengraxe químico é feita a limpeza da sujeira mais pesada enquanto no eletrolítico é a limpeza fina das superfícies metálicas. O desengraxe eletrolítico pode ser catódico onde é ligado no polo negativo e ocorre a formação de H_2 sobre a superfície, ou pode ser anódico sendo ligado no polo positivo formando O_2 . O desprendimento de H_2 é o dobro do O_2 sendo então mais eficaz o desengraxe catódico como pode ser visto na Figura 8 (REIMBERG, 2014).

Figura 8 – Reações no desengraxe eletrolítico anódico e catódico.



Fonte: Reimberg, 2014.

Ativação ácida consiste na remoção de camadas de óxidos, carepas e ferrugem e na neutralização da peça pós desengraxe com uma solução ácida de baixa concentração, na qual são utilizados os HCl, ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄) ou ácido nítrico (HNO₃) (PACHECO; YAMANAKA; SANTOS, 2005).

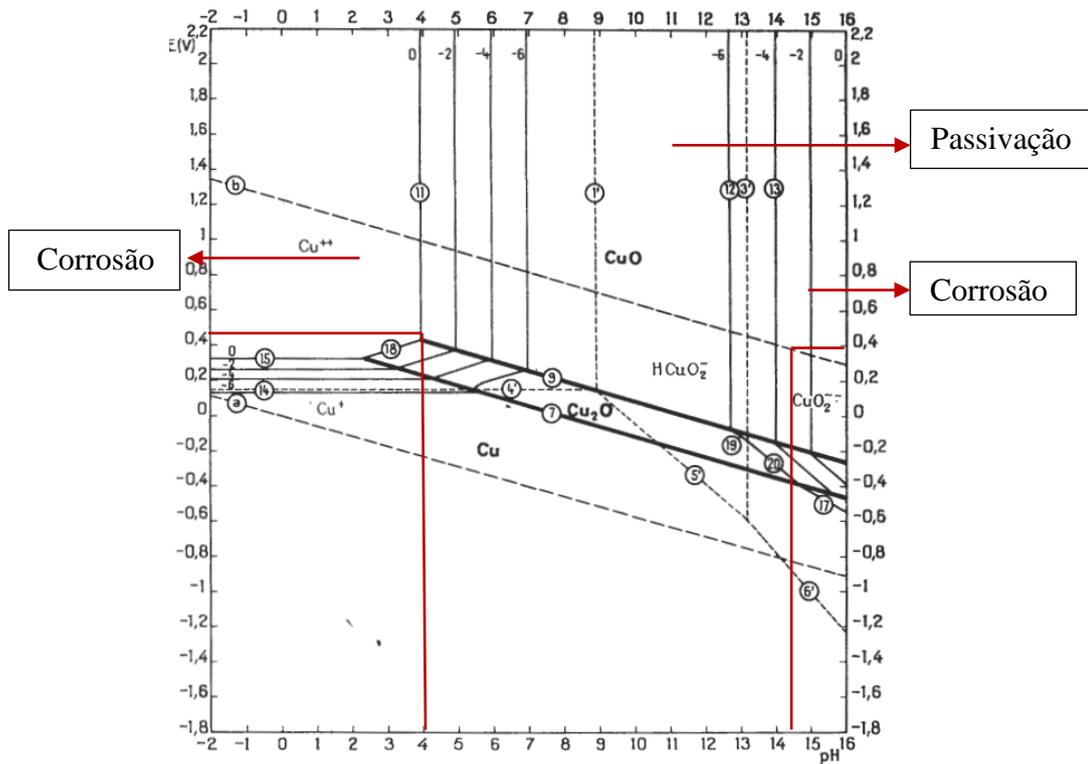
3.3.2 Revestimento metálico de Cobre

O Cu é um metal vermelho-pálido, macio, maleável e dúctil, funde-se a 1038°C e bom condutor para o calor e eletricidade, número atômico 29 e de massa atômica 63,54 u, pertence ao grupo 11 da Tabela Periódica e é um dos metais mais importantes na indústria. O processo de revestimento de cobre é largamente utilizado como camada intermediária na douração, prateação e niquelagem ajudando a proporcionar aderência da camada de Ni sobre o metal base (VOGEL,2002; ATKINS; JONES, 2012).

O Cu possui propriedades muito importantes e necessárias para a indústria como resistência à corrosão, boa condutividade elétrica e térmica, muito utilizado para cabos elétricos, tubulações e na indústria eletrônica. O Cu é resistente a água do mar e água doce, mas reage lentamente com o O₂ atmosférico, formando uma camada marrom escura de óxido de cobre I e cobre II (CuO e Cu₂O) (COUTINHO, 1992; PANOSSIAN, 1993).

Existe eletrólitos de eletrodeposição de Cu alcalinos ou ácidos, isso pode ser explicado através dos diagramas de Pourbaix. O diagrama apresenta a relação potencial de equilíbrio-pH, representando as condições de equilíbrio das reações químicas e eletroquímicas possíveis num determinado sistema metal/meio. Na Figura 9 está apresentado o diagrama de Pourbaix para o Cu em meio aquoso, podendo ser visualizado que tanto na região de pH ácido como pH alcalino pode haver íons de Cu dissolvidos na solução eletrolítica (POURBAIX, 1974).

Figura 9 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu/água.



Fonte: Adaptado Pourbaix, 1974.

Um exemplo de banho de Cu é o alcalino cianídrico, seus componentes mais importantes são o cianeto de cobre (CuCN) e o cianeto de sódio ou potássio (NaCN ou KCN), o CuCN é um sal que após ser complexado em NaCN ou KCN, é o principal fornecedor de íons cobre, sendo a fonte metálica. Cianeto livre é a concentração de cianeto que está no eletrólito excedente da necessária para promover a formação do complexo de cobre (Na₂Cu(CN)₃). O excesso influencia diretamente na penetração, aparência e na dureza do metal depositado, proporcionando também uma corrosão uniforme dos ânodos (SPIER, 2014).

No Quadro 2 observa-se um exemplo típico da formulação para o banho de Cu alcalino.

Quadro 2 - Exemplo de formulação para o banho de Cu alcalino.

Componente	Composição
CuCN	48 – 65 g/L
NaCN/ KCN (livre)	20 – 35 g/L
pH	10 – 13
Temperatura	40 – 50 °C
Densidade de corrente	0,6 – 1,5 A/dm ²

Fonte: o autor (2020).

3.3.3 Revestimento metálico de Níquel brilhante

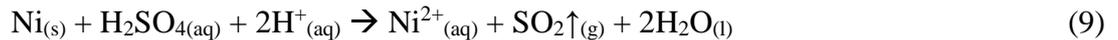
O Ni é um metal duro, de cor branco prateado, dúctil, maleável e tenaz, ele funde a temperatura de 1455 °C, seu número atômico 28 e de massa atômica 58,7 u, situa-se no grupo 10 da Tabela Periódica (VOGEL, 2002).

Existem vários tipos de banhos de Ni, destacam-se: Ni Fosco (Watts), Ni brilhante e Semi-Brilhante, Ni alto cloreto, Ni Sulfamato, Ni químico e Ni preto. O Ni e suas ligas são altamente resistentes à corrosão são frequentemente empregados como revestimento de metais pelo processo de eletrodeposição para conferir proteção contra corrosão e pelo seu aspecto. O Ni é um dos principais elementos utilizados nos aços inoxidáveis e constitui as chamadas superligas pela sua dureza (CALLISTER, 2018; PANOSSIAN, 1993).

O Ni apresenta boa resistência a soluções neutras e pouco ácidas, sendo muito utilizado na indústria alimentícia, possuindo resistência a temperaturas elevadas devido ao fato de formar uma película de óxido em sua superfície, e pouco resistente à água do mar, hipocloritos e hidróxido de amônio (NH₄OH) (COUTINHO, 1992).

Os sais de Ni são de extrema importância para que a proteção superficial não seja comprometida. Os principais componentes do banho de Ni brilhante são: sulfato de níquel (NiSO₄); cloreto de níquel (NiCl₂); ácido bórico (H₃BO₃); abrillantador e umectante. O NiSO₄ é o que proporciona o metal na solução que irá ser depositado sobre o substrato, o NiCl₂ promove a corrosão anódica e favorece a passagem de corrente, já o H₃BO₃ mantém o pH por mais tempo. O abrillantador é um produto orgânico que fornece o brilho desejado no depósito do metal e o umectante é necessário para evitar a quebra e para que as peças não fiquem grudadas umas nas outras no caso de uso do tambor rotativo (ATOTECH, 2013; JR; SILVA, 2014).

O H_2SO_4 diluído dissolve o Ni com formação de H_2 , sendo uma reação acelerada com o aquecimento da solução, formando dióxido de enxofre (SO_2) conforme é observada na Equação 9, os sais de Ni possuem uma coloração verde devido ao complexo hexaquoniquelato (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, derivado do óxido de Ni (II) estável (NiO), sendo considerados apenas como íons de Ni (II), Ni^{2+} (VOGEL, 2002).



De acordo com o Quadro 3 tem-se um exemplo típico de uma formulação para o banho de Ni.

Quadro 3 - Exemplo de formulação para o banho de Ni.

Componente	Composição
NiSO ₄	200 – 280 g/L
NiCl ₂	50 – 110 g/L
H ₃ BO ₃	30 – 50 g/L
Temperatura	45 – 65 °C
pH	3,8 – 5,2
Densidade de corrente	0,2 – 1 A/dm ²

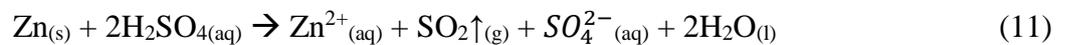
Fonte: o autor (2020).

Apesar do revestimento de Ni ser utilizado em diversas aplicações, atualmente tem-se uma preocupação grande a respeito deste metal por compreender-se no aspecto ambiental que o Ni pode ser considerado um metal pesado, sendo definido como um elemento que em determinadas concentrações e tempo de exposição a ele, oferece risco à saúde e ao meio ambiente, prejudicando os organismos vivos (INEA,2014).

Segundo a diretiva EU [94/27/CE] o nível máximo de aceitação de liberação de Ni proveniente pelo contato seja inferior a 0,5 microgramas por centímetro quadrado por semana (0,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$). Sendo, então necessária a redução ao máximo do uso deste metal em peças que terão contato direto com a pele, e devido a estes problemas recorrentes estão crescendo estudos de revestimentos metálicos que possam substituir o Ni por outro que não seja tóxico para o ser humano e o meio ambiente.

3.3.4 Revestimento metálico de Zinco

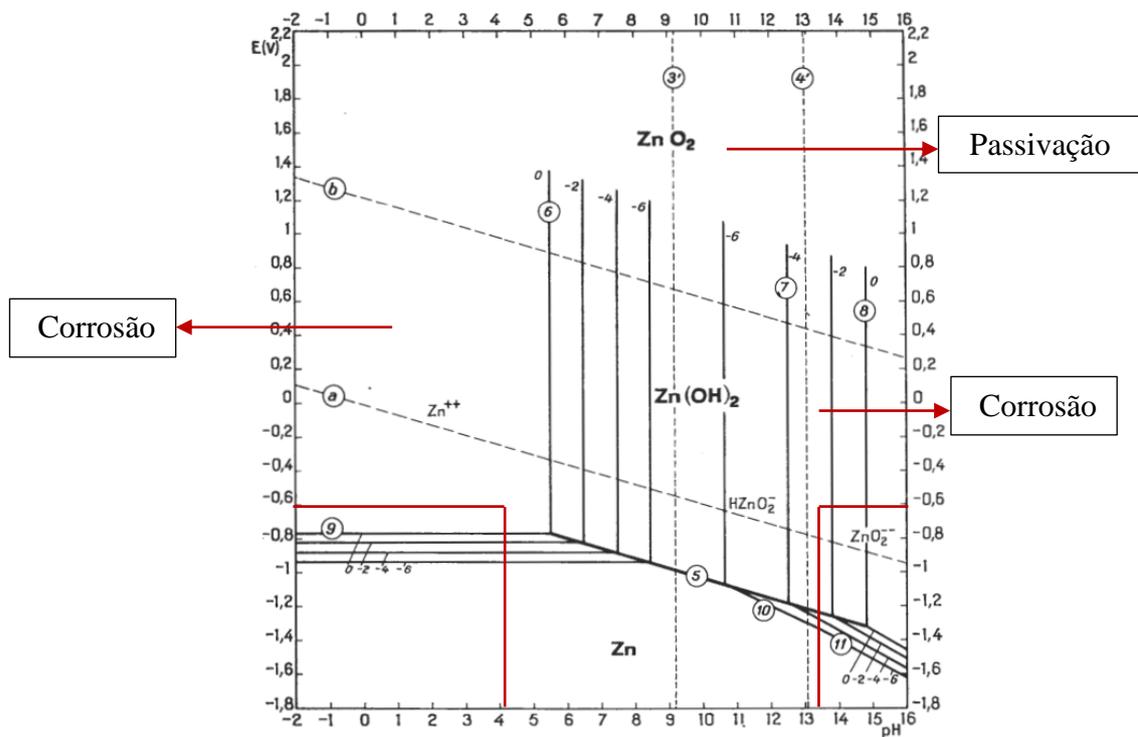
O Zn é um metal branco azulado, moderadamente maleável e dúctil, funde a 410 °C, é encontrado principalmente na forma de sulfeto, ZnS, na esfarelita. Possui número atômico 30, com massa atômica 65,4 u e encontra-se no grupo 12 da Tabela Periódica. O Zn se dissolve facilmente em HCl diluído e H₂SO₄ diluído, liberando H₂ e com aquecimento da solução desprende-se SO₂ proveniente do H₂SO₄, como visto na Equação (10) e (11). (VOGEL, 2002; ATKINS; JONES, 2012).



A característica mais importante dos revestimentos de Zn é o seu comportamento quando exposto a ambientes corrosivos. É muito empregado como revestimento sobre o aço, por possuir potencial de oxirredução maior que o Fe ($E^\circ -0,440 \text{ V}$), protegendo como anodo de sacrifício, seu sucesso se deve a fácil aplicação e baixo custo além de sua grande proteção. A forma de aplicação do Zn se dá por: imersão a quente, metalização, eletrodeposição, sherardização e pintura com tintas ricas em zinco (PANOSSIAN, 1993).

Existe eletrólitos de eletrodeposição de Zn alcalinos ou ácidos, isso pode ser explicado através dos diagramas de Pourbaix. Na Figura 10 está apresentado o diagrama de Pourbaix para o Zn em meio aquoso, podendo ser visualizado que tanto na região de pH ácido como pH alcalino pode haver íons de Zn dissolvidos na solução eletrolítica (POURBAIX, 1974).

Figura 10 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn/água.



Fonte: Adaptado Pourbaix, 1974.

Nos últimos anos estão sendo desenvolvidos banhos de Zn ácido com processos de melhores tecnologias e produtos que melhoram a aparência do depósito deixando extremamente brilhante e com boa proteção, podendo ser usado como revestimento decorativo. O processo mais utilizado para fins decorativos é a base de cloretos de Zn, pois dão a vantagem de deposição direta sobre o Fe, maior aproveitamento de corrente, maior velocidade de deposição devido à alta eficiência catódica (92 – 95%) e alto brilho juntamente com aditivos abrilhantadores. O sal de Cloreto de potássio (KCl) é utilizado para aumentar a condutividade do banho e melhorar o poder de penetração e o H₃BO₃ tem a mesma função que no banho de Ni, consiste em um tampão, fazendo com que o pH se mantenha (PORTER, 1994; MACDERMID ENTHONE, 2018).

Pode-se visualizar no Quadro 4 um exemplo típico de uma formulação para o banho de Zn.

Quadro 4 - Exemplo de formulação para o banho de Zn ácido.

Componente	Composição
ZnCl ₂ (Cloreto de Zn)	50 - 70 g/L
KCl	200 - 220 g/L
H ₃ BO ₃	23 - 34 g/L
Temperatura	20 - 30 °C
pH	5,0 - 5,5
Densidade de corrente	0,05 - 1,5 A/dm ²

Fonte: o autor (2020).

As passivações (cromatizações), tem como função a de melhorar a aparência dos depósitos e aumentar a proteção contra a corrosão, o Zn quando reage com o cromato forma uma película insolúvel, as cores das passivações podem variar do azul quase incolor, amarelo, verde e até preto, depende do aspecto que se deseja no revestimento (MIRANDA, 1995).

3.3.5 Pós Tratamento

O procedimento de pós tratamento dependerá das características da peça que foi tratada, dentre os pós tratamentos de maior utilização na indústria, pode-se citar: a lavagem com água quente ou fria, seguida ou não de aplicação de óleo protetivo, passivação à base de cromo (Cr⁺³ ou Cr⁺⁶), aplicação de verniz, secagem por jatos de ar, secagem em estufa e pintura.

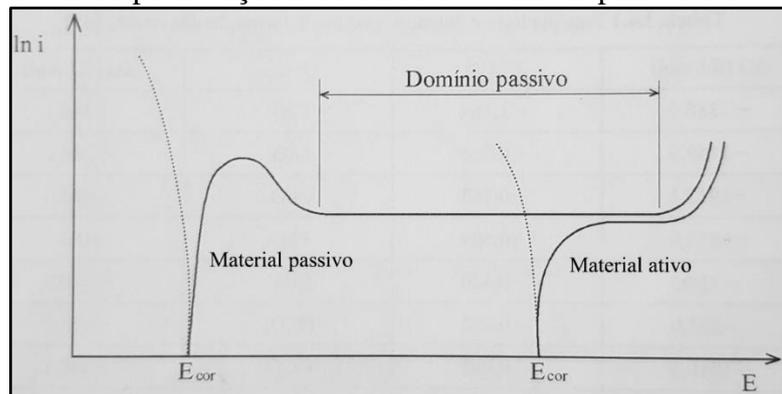
3.3.5.1 Passivação

Os tratamentos de passivação são empregados como forma de proteção para superfícies metálicas expostas a ambientes agressivos. Pode-se dizer que o metal é passivo quando se tem uma fina camada de óxido, ou hidróxido em sua superfície. Este filme compacto e aderente é como uma barreira entre o metal e o ambiente, implicando na redução da velocidade de corrosão. A passivação pode ser imposta devido a polarização anódica ou pode ser espontânea pela reação de um oxidante como por exemplo o Cromo, pode-se analisar a passivação nas curvas de polarização anódica, nos metais ativos a densidade de corrente aumenta constantemente com o potencial, já os metais passivos têm um potencial mais nobre. Devido a presença do filme passivo, a dissolução equivale a um potencial mais lento que a

dissolução ativa e depende das propriedades do filme e da solubilidade no eletrólito (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2012).

Na Figura 11 é possível visualizar as curvas de polarização anódica de um material ativo e um material passivo na presença de um oxidante.

Figura 11 - Curvas de polarização anódica de um material passivo e um material ativo.



Fonte: Adaptado Gemelli (2001).

O Cr é um metal de transição, sua coloração é cinza metálico, na natureza ele é encontrado na sua forma trivalente, em geral associado ao Fe, formando o minério cromita (FeCr_2O_4). Íons trivalente (3+) e hexavalente (6+) são os estados de oxidação mais estáveis desse metal. Apresenta resistência à corrosão devido ao óxido de Cr_2O_3 espontaneamente formado na presença do ar (RUSSELL, 1994).

Em função da espessura da camada, têm-se diferentes colorações, como incolor, azulada, amarela e verde oliva. Essas cores podem aparecer em conjunto, apresentando-se a superfície cromatizada com aspecto iridescente. O tempo de tratamento varia de segundos a alguns minutos, podendo ser aplicado por imersão ou jateamento, pode-se visualizar as prováveis reações ocorridas neste processo de forma genérica (GENTIL, 2012).



O Cr tem excelente resistência à corrosão porque o metal não reage quimicamente com a umidade, O₂ ou concentrações normais de contaminantes na atmosfera (BOS, 2019).

O estado Cr³⁺ é a forma mais estável sob condições de redução, um metal não pesado e de baixa toxicidade. Há mais de 35 anos, os processos de Cr³⁺ são empregados em substituição ao Cr⁶⁺ nas mais diversas aplicações. Inúmeras são suas vantagens e características, entretanto, seu emprego ainda é limitado a poucas aplicações na indústria (BOS, 2013b).

3.3.5.2 Selante

Selante é um organo-mineral utilizado em aplicações sobre o Zn e suas ligas, usados em conjunto com passivadores a base de Cr³⁺, com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão e fornecer um novo acabamento livre de Ni. Seus principais componentes são polisilicones que preservam a camada protetiva e inibem a corrosão típica do Zn e polímeros orgânicos que auxiliam na aderência sobre o metal, o tempo de tratamento é de poucos segundos em imersão, após é necessário apenas uma secagem para curar em torno de 80°C (COVENTYA, 2012).

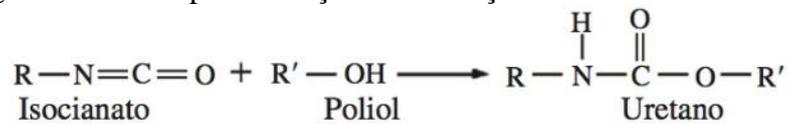
As camadas de selante têm normalmente até 2 µm de espessura e consistem em compostos de Cr⁶⁺ Free orgânicos e/ou inorgânicos. Um selante é usado para formar uma camada protetora inerte em uma peça de trabalho para protegê-la de influências externas, assim impedindo que o meio corrosivo alcance as camadas subjacentes e, portanto, aumentando o nível de proteção contra corrosão. Essas propriedades de superfície modificadas podem incluir um certo nível de coloração, condutividade ou ainda um nível elevado de resistência à corrosão induzida por inibidores de proteção contra corrosão (STREITBERGER; GOLDSCHIMIDT, 2018).

Com as restrições ambientais em torno do Cr⁶⁺ e CN está sendo necessária a substituição destes para revestimentos e passivações chamadas de Free, os quais estão ganhando notoriedade e tendo sucesso na tentativa de alcançar a proteção contra corrosão dos revestimentos de cromato em uma maneira mais sustentável, os revestimentos de Zn passivados podem ser protegidos com selantes à base de água, conferindo resistência à corrosão, e conferindo um aspecto brilhante desejado (STREITBERGER; GOLDSCHIMIDT, 2018; INEA,2014).

3.3.5.3 Verniz poliuretano

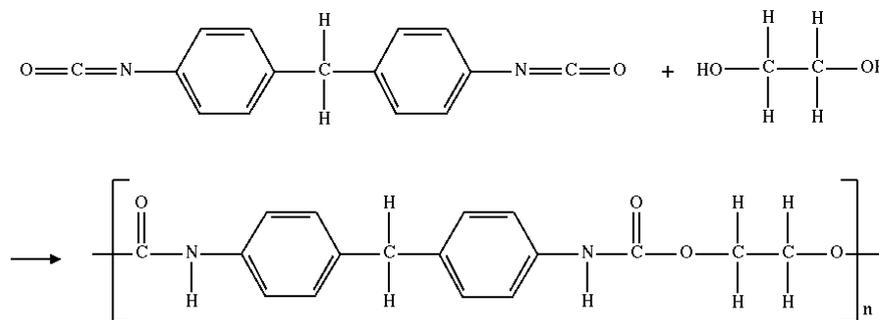
O Verniz PU compreende nas resinas à base de polímeros poliuretanos obtidos a partir da reação de compostos poli-hidroxilados (polióis) em poli-isocianatos, abrangendo desde elastômeros, fibras, espumas, adesivos até revestimentos de superfície. As resinas alifáticas (cadeia aberta), possuem excelente resistência aos raios ultravioleta, mas nem tanto a resistência mecânica, as resinas aromáticas são mais indicadas em ambientes internos por possuírem baixa resistência aos raios ultravioleta e alta resistência mecânica (FAZENDA, 2009).

Figura 12 - Exemplo da reação de formação do Poliuretano alifático.



Fonte: Fazenda (2009).

Figura 13 - Exemplo da reação de formação do Poliuretano aromático.



Fonte: Vilar (1993).

O verniz PU é formado pelo aglutinante (veículo), responsável pela formação do revestimento, pelo solvente (líquido volátil) que promove a viscosidade adequada para estocagem e aplicação e também formados por aditivos. Os aglutinantes são formados por óleos vegetais como de linhaça, soja, mamona ou por resinas sintéticas. As resinas sintéticas são polímeros de baixa ou alta massa molecular. Os vernizes são formados por cadeias de alto peso molecular, e podem ou não ser reticulados e formam um filme contínuo sobre o substrato (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003; VILAR, 1993).

3.4 PROBLEMAS ALERGÊNICOS CAUSADOS PELO NÍQUEL

A exposição ocupacional ao Ni metálico sempre foi um grande problema podendo ocorrer através de operações metalúrgicas e seus efeitos observados na saúde dos trabalhadores expostos acarreta no comprometimento no sistema respiratório como a asma e fibrose (OLLER, 2002).

Nas últimas décadas começaram a aparecer com maior frequência a dermatite de contato alérgica (CAD) em países industrializados, sendo justificada pela popularização da utilização de equipamentos eletrônicos portáteis e pela incorporação cada vez maior no mundo da moda com produtos como zíperes, bijuterias, botões e demais acessórios metálicos, o que contribuiu para a exposição direta ao Ni (MOLLER; et al., 2013).

Devido a esses problemas em 1994, a União Europeia regulamentou a diretiva EU [94/27/CE], determinando que os produtos que entram em contato direto e prolongado com a pele, como brincos, colares, pulseiras, rebite de botões, fivelas e zíper devem possuir em termos de massa no máximo 0,05% de Ni. Estabelece também que a taxa de liberação de Ni proveniente pelo contato seja inferior a $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$ (UNIÃO EUROPEIA, 1994).

As dermatites são caracterizadas pela presença de: eritema vivo, edema, vesículas, eczema agudo e eczema crônico. Os eczemas causados por agentes exógenos são chamados de dermatites de contato (DC). A DC pode ser causada por irritações ou reações alérgicas, a DCA decorre de uma reação imunológica específica contra o contatante em pessoas previamente sensibilizadas. A reação imune contra o antígeno é gerada para destruí-lo, assim, provocando o dano tecidual, a DCA é reportada frequentemente em pacientes expostos ao Ni (SUZUKI et al., 2017; MOLLER; et al., 2013).

É possível visualizar na Figura 14 algumas reações após a exposição a objetos que possuem revestimentos que contém Ni.

Figura 14 – Reações alérgicas provocadas pelo Ni.



Fonte: Moller; et al. (2013) e Menezes; Freitas; Gonçalves (2009).

O Ni penetra rapidamente na pele através dos dutos das glândulas sudoríparas e dos folículos pilosos onde se liga à queratina e se acumula na epiderme, a velocidade com que o Ni penetra na pele é determinada por fatores como suor, solventes, detergentes e oclusão, por possuir baixa massa molar (58,69 g/mol), é capaz de atravessar a pele com facilidade e conjugar-se com proteínas (SUZUKI et al., 2017).

O mecanismo de sensibilização é bastante complexo mesmo sendo objeto de estudo a anos, é medido através de linfócitos T, esses representam 65-75% dos linfócitos sanguíneos, formam-se no timo e sua função é a imunidade celular. Essa é desencadeada por células T CD4 e a citotoxicidade celular direta medida por células T CD8. O metal Ni induz o linfócito T a liberar várias citocinas e estimula a proliferação celular. A dermatite de contato caracteriza-se pelo acúmulo de células mononucleares ao redor de pequenas veias e vênulas, produzindo um infiltrado de linfócitos. A reação apresenta duas fases distintas à fase de sensibilização, que é o contato inicial com o metal até que o linfócito T reconheça e responda ao mesmo, e a fase de indução que se dá quando ocorre uma nova exposição ao metal. O Ni estimula essa reação quando em contato direto com a pele ou mucosa (MARTINS; REIS, 2011).

O Ni só é considerado tóxico ao homem quando ingerido em doses acima de 50 mg/Kg, mas quando liberado por processos corrosivos e posteriormente entra em contato com a pele ou mucosas, pode agir como um antígeno podendo provocar reações alérgicas (MOLLER; et al., 2013).

Tendo em vista este problema recorrente na população mundial, observa-se a necessidade urgente de um revestimento metálico que substitua o Ni.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão descritos os materiais utilizados compreendendo o substrato e a sequência dos processos de eletrodeposição e composição das soluções eletrolíticas. Além dos métodos utilizados para a realização da avaliação visual, análises de MEV/FEG, EDS, ensaios de névoa salina, umidade saturada, OCP e ensaio adaptado da ISO 105 – C06 referente à solidez da cor em têxteis.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Substrato metálico

O substrato metálico utilizado para os ensaios deste estudo foi o aço relaminado de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 5007:06/2020, onde estabelece os requisitos de fabricação e fornecimento para as tiras relaminadas de aço de baixo teor de carbono para estampagem. São obtidas por laminação a frio para alcançar a espessura requerida de 7 mm.

O aço usado para estampagem das amostras deste estudo foi de código G2 L290 como descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química do aço.

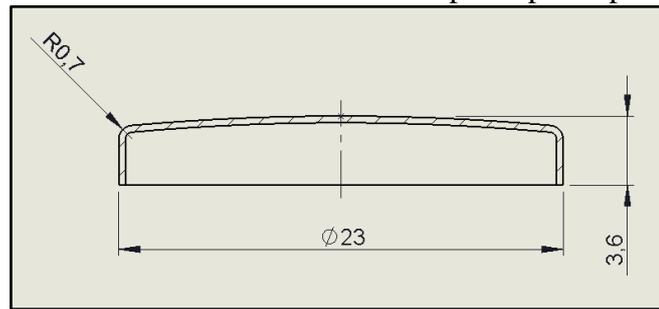
Grau G2	Fe	C	Mn	P	S	Al
%	99,17	0,12	0,6	0,04	0,05	0,02

Fonte: ABNT NBR 5007 (2020).

- L290 significa laminação a frio, possui resistência à tração de 290 a 430 Mpa.

Os corpos de prova utilizados para as amostras são uma calota de 2,3 cm de diâmetro com as bordas 0,36 cm, totalizando a área superficial de 12,18 cm², como pode ser visualizada na Figura 15, sendo só um dos lados usado como objeto de estudo.

Figura 15 – Desenho com as dimensões do corpo de prova para as amostras.



Fonte: o autor (2020).

A identificação dos corpos de prova foi realizada conforme descrito no Quadro 5.

Quadro 5 – Identificação dos corpos de prova.

Revestimento metálico	Identificação
Níquel brilhante	Amostra 1
Zinco + passivador azul	Amostra 2
Zinco + passivador azul + selante	Amostra 3
Zinco + passivador azul + verniz PU	Amostra 4

Fonte: o autor (2020).

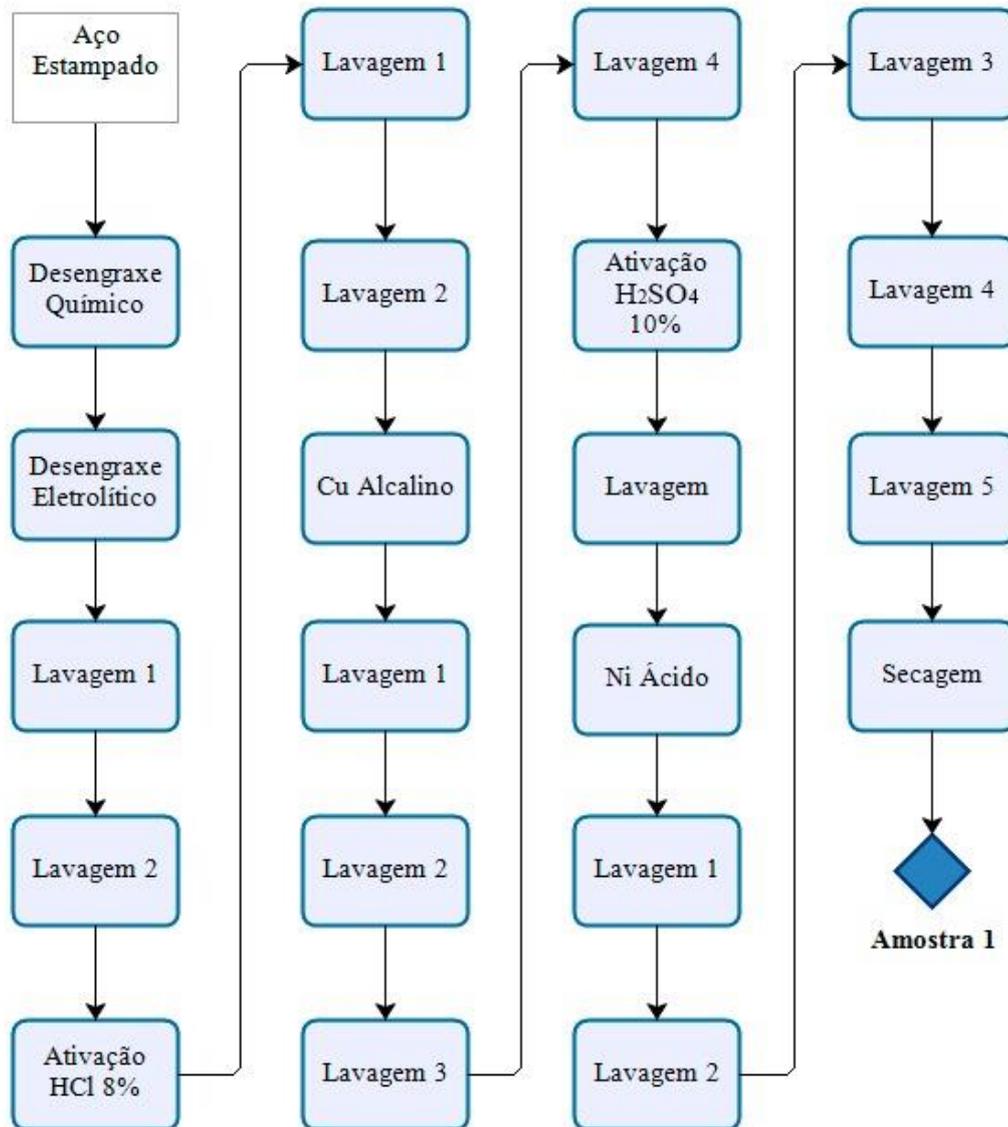
O aço G2 L290 utilizado como matéria prima para os processos de eletrodeposição, chega em formato de bobinas e segue para prensa de estampagem e corte automática da marca Setrema modelo AHR-70, previamente programadas para fabricação das calotas. Após é encaminhado para a galvânica e inicia-se o processo de eletrodeposição, sendo uma parte destinada para eletrodeposição de Ni brilhante e outra parte para eletrodeposição de Zn ácido.

4.1.2 Processo de eletrodeposição metálica

O processo de eletrodeposição metálica dos corpos de prova foi realizado na linha galvânica automática da empresa Metalúrgica Dallmac. Todo o processo de eletrodeposição foi realizado em tambores rotativos.

Na Figura 16 apresenta o fluxograma do processo de eletrodeposição de Ni brilhante, recebendo a identificação de Amostra 1 ao final.

Figura 16 - Fluxograma do processo de eletrodeposição de Ni.

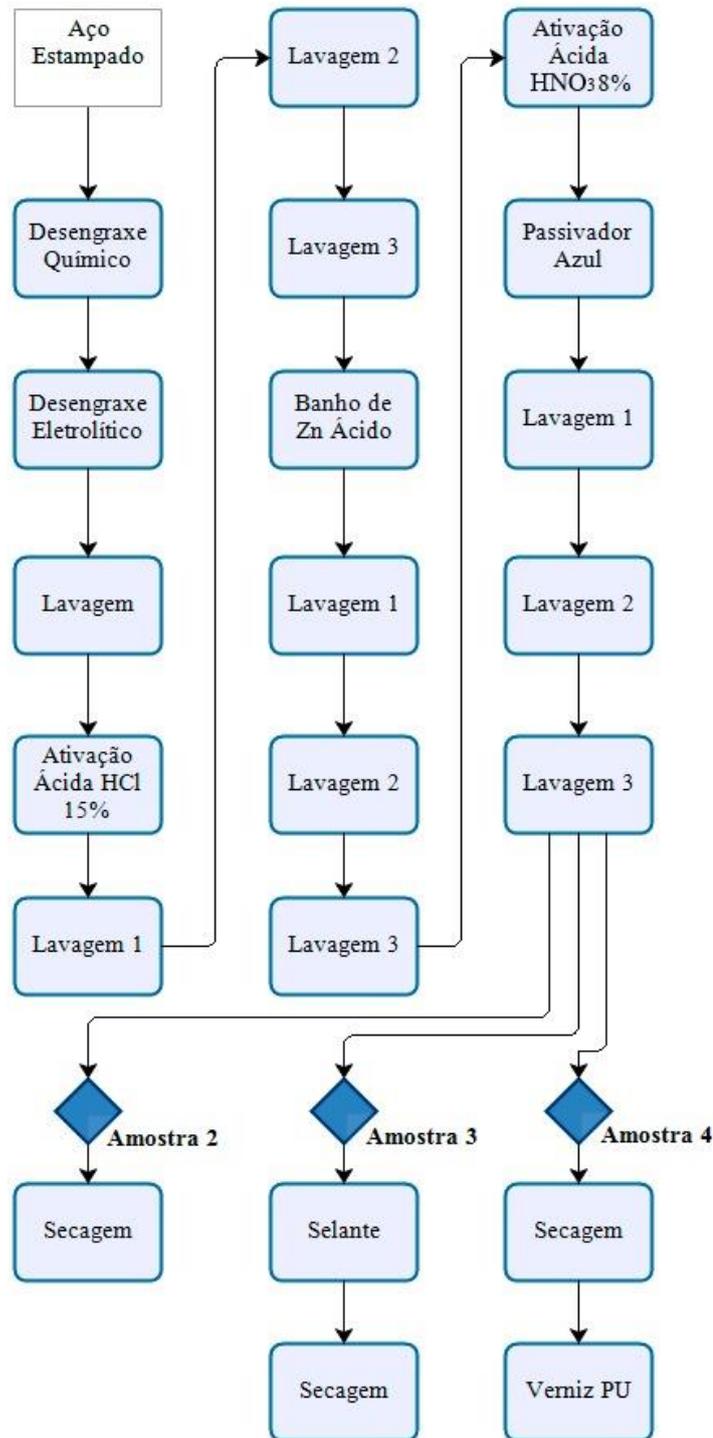


Fonte: o autor (2020).

Na Figura 17 é apresentado o fluxograma do processo de eletrodeposição do Zn.

Após a aplicação do passivador azul e 3 lavagens é subdividido em Amostra 2, apenas com passivador azul, Amostra 3 tendo como revestimento final o selante e Amostra 4, com aplicação de Verniz PU como revestimento final.

Figura 17 – Fluxograma do processo de eletrodeposição de Zn.



Fonte: o autor (2020).

Os parâmetros químicos e operacionais do processo de eletrodeposição do Ni estão descritos no Quadro 6 e o processo de eletrodeposição do Zn estão descritos no Quadro 7. A água corrente é constantemente renovada por água que passa por uma coluna de troca iônica. O ânodo de Cu alcalino, Ni brilhante e Zn ácido são do metal a ser depositado.

Quadro 6 – Parâmetros químicos e operacionais do processo de eletrodeposição Ni.
(continua)

Processo	Composição	Tempo	Tensão	T (°C)
Desengraxe químico	Presol Q-198 6%	5 min	-	60 °C
Desengraxe eletrolítico	Dexoclean AZ 25 10 %	5 min	5 V	60 °C
Água de lavagem	Água deionizada e arraste da solução eletrolítica anterior	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	1 min	-	Ambiente
Ativação ácida	HCl 8%	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	1 min	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente
Cu alcalino	Cu ^o = 45 g/L CuCN = 63,62 g/L KCN = 25 g/L Cuprostar = 5 mL/L pH = 12,5	30 min	7 V	45 °C
Água de lavagem	Água deionizada e arraste da solução eletrolítica anterior	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem	Água deionizada e arraste da solução anterior	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem	Água deionizada e arraste da solução anterior	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	1 min	-	Ambiente
Ativação ácida	H ₂ SO ₄ 10 %	1 min	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente

(conclusão)

Ni brilhante	Ni° = 74,7 g/L NiCl ₂ = 100 g/L NiSO ₄ = 240 g/L H ₃ BO ₃ = 45 g/L Abrilhantador Trolume = 0,6m/L Nivelador A5 = 54 mL/L Umectante = 4 mL/L pH= 4,6	1h e 30 min	6,5 V	55 °C
Água de lavagem	Água deionizada e arraste da solução eletrolítica anterior	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem	Água deionizada e arraste da solução anterior	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem	Água deionizada e arraste da solução anterior	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem	Água deionizada e arraste da solução anterior	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	1 min	-	Ambiente
Secagem em Centrifuga	-	15 min	-	45 °C

Fonte: o autor (2020).

Quadro 7 – Parâmetros químicos e operacionais do processo de eletrodeposição Zn.
(continua)

Processo	Composição	Tempo	Tensão	T (°C)
Desengraxe químico	Presol Q-198 6%	5 min	-	60 °C
Desengraxe eletrolítico	Dexoclean AZ 25	5 min	5 V	60 °C
Água de lavagem corrente	Água deionizada	1 min	-	Ambiente
Ativação ácida	HCl 15%	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente

(conclusão)

Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente
Zn ácido	Zn° = 24,2 g/L ZnCl ₂ = 50 g/L KCl = 220 g/L H ₃ BO ₃ = 25 g/L Carrier 019 = 40 mL/L Brightener 019 = 2mL/L pH 5,2	1h e 30 min	6,5 V	22 °C
Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	1 min	-	Ambiente
Ativação ácida	HNO ₃ = 8%	30 s	-	Ambiente
Passivador azul	Finidip 145 100 mL/L pH 2,8	1 min e 20 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente
Água de lavagem corrente	Água deionizada	30 s	-	Ambiente
Selante (Amostra 3)	Finigard 460 25% pH 8,8	1 min	-	Ambiente
Secagem em centrífuga	-	15 min	-	45 °C

Fonte: o autor (2020).

4.1.3 Aplicação do Verniz PU

A aplicação do Verniz PU foi realizada em empresa terceirizada. No Quadro 8 pode-se visualizar os parâmetros do processo.

Quadro 8 - Parâmetros do processo de aplicação do Verniz Poliuretano.

Componente	Composição
Verniz PU	Resina acrílica Poliuretânica, solventes orgânicos e aditivos
Processo	Pistola
Temperatura	45 °C
Tempo de cura	40 min
Temperatura de cura	60 °C

Fonte: o autor (2020).

4.1.4 Embutimento dos corpos de prova para análise de MEV/FEG e EDS

Para a realização das análises da seção transversal das amostras foi necessário realizar o embutimento dos mesmos em resina acrílica condutora, em seguida foram polidas com pasta de diamante e submetidas ao ataque químico com solução de Nital 5% (5% ácido nítrico e 95% etanol).

Para a análise da superfície das amostras foi realizada a deposição de uma fina camada de ouro pelo processo magnetron sputtering a plasma, por meio da metalizadora Denton Vacuum, modelo Desk V.

4.2 MÉTODOS

Nesse item serão descritos os métodos utilizados para a realização dos ensaios.

4.2.1 Avaliação visual das amostras após a eletrodeposição

As amostras foram avaliadas visualmente após a eletrodeposição de NiB, Zn com passivador azul, Zn com selante e Zn com verniz PU. O intuito é avaliar o aspecto visual das amostras, verificando brilho, manchas e cor.

4.2.2 Ensaios Morfológicos

4.2.2.1 Microscopia eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV/FEG)

A técnica de análise do MEV/FEG tem a área a ser examinada irradiada por um feixe de elétrons finamente focado obtido através de um filamento de Tungstênio (2400 °C a 2600 °C), por meio de aplicação de alta voltagem o feixe é acelerado colidindo com o alvo. Formam-se diferentes espectros pelo alvo excitado sendo analisado os elétrons secundários produzidos pelo material analisado, as dimensões dependem da intensidade e do diâmetro do feixe de elétrons incidentes e da composição química do material irradiado, formando ao fim uma imagem da superfície do material (GEMELLI, 2001).

O ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC), da Universidade de Caxias do Sul, por meio do equipamento microscópio eletrônico de varredura, marca Tescan, modelo Mira 3, o qual pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18 – Equipamento MEV/FEG e EDS.



Fonte: o autor (2020).

4.2.2.2 Espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

Para realização do EDS a amostra é irradiada com comprimento de onda curto. Assim que incide um feixe de elétrons sobre a amostra, os elétrons mais externos mudam de níveis energéticos, onde ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, emitindo um comprimento de onda com o qual pode-se identificar quais os elementos estão presentes na amostra (MANNHEIMER, 2002).

A análise de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) é feita juntamente com o ensaio de MEV/FEG com o intuito de identificar os elementos obtidos em cada seção do revestimento. Na Amostra 4 foi necessário o uso do método linescan, o qual consiste em detectar os elementos químicos em uma linha pré-determinada na amostra por meio da análise do EDS, onde os raios-X em cada posição fornecem gráficos da concentração elementar relativa para cada elemento químico em comparação com a posição ao longo da linha.

Os ensaios foram realizados no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC), da Universidade de Caxias do Sul, por meio do equipamento microscópio eletrônico de varredura, marca Tescan, modelo Mira 3.

4.2.3 Ensaio de corrosão

4.2.3.1 Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de névoa salina é conduzido de acordo com a norma American Society for Testing and Materials (ASTM) B117-18. Realizou-se o ensaio no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), seguindo o Procedimento de Ensaio interno LCOR - PE 001 Rev. 14, em uma câmara fechada da marca Bass modelo USX-6000/2012, a avaliação foi feita a cada 24 horas onde foi observado mudanças nas Amostras. No Quadro 9 têm-se as condições do ensaio.

O teste de névoa salina proporciona um ambiente corrosivo controlado, porém os seus resultados não são correlacionados com ambientes naturais. Devido a isto, esse ensaio pode servir como base para a comparação entre revestimentos.

Quadro 9 – Condições do ensaio de névoa salina.

Componente	Composição
Solução	Cloreto de sódio 5% ± 1%
Temperatura	35 °C ± 2 °C
pH	6,5 à 7,2
Umidade Relativa	100%
Ângulo	Entre 15° e 30° em relação à vertical

Fonte: o autor (2020).

4.2.3.2 Ensaio de Umidade Saturada

O ensaio de Umidade Saturada é realizado conforme norma American Society for Testing and Materials (ASTM) D2247-15, seguindo o Procedimento de Ensaio interno LCOR-PE 003, onde foi conduzido em uma câmara fechada da marca Bass, modelo UK-MPi-01/2009. No Quadro 10 têm-se as condições do ensaio.

Quadro 10 – Condições do ensaio de umidade saturada.

Componente	Composição
Condutividade da água	≤ 5 µS/cm
Temperatura	38 °C ± 2 °C
Umidade Relativa	100%
Ângulo	15° em relação à vertical

Fonte: o autor (2020).

4.2.3.3 Ensaio Imersão em Detergente Branqueador

Este ensaio é adaptado da International Organization for Standardization (ISO) 105-C06:2010, especifica para métodos destinados à determinação da resistência da cor de têxteis de todos os tipos, e em todas as formas, aos procedimentos de lavagens doméstica ou comercial usados para artigos domésticos usando um detergente ou sabão em pó de uso comercial. A parte C06: especifica a Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial.

Emprega-se na empresa onde foi realizado o estudo em questão, como um teste extra antes de enviar-se as peças prontas para o cliente. Devido ao desgaste da extremidade das peças ao aplicá-las no tecido é importante realizar o ensaio de imersão em detergente, a fim de

visualizar se há pequenas fissuras na região de borda, e caso tenha, é visualizado após algum tempo de imersão o aparecimento de corrosão.

A preparação consistiu em dissolver em um Becker, 4 g de detergente em pó em 1 L de água, em seguida aquecido até 60 °C, deixado resfriar a temperatura ambiente, sendo medido o pH da solução antes de pôr as amostras, obtendo o valor de pH 10,8. Em seguida, foram imersas as Amostras previamente aplicadas em tecidos jeans, deixando-as submersas de molho no total de 48 horas, após sendo enxaguadas com água corrente e deixadas para secar, a avaliação das mesmas foi visual.

Figura 19 - Amostras de molho no detergente em um Becker de 1L.



Fonte: o autor (2020).

O Quadro 11 mostra a composição química requerida no detergente em pó a ser utilizado no ensaio.

Quadro 11 – Composição química do detergente em pó.

Composição	Fração mássica (%)
Linear alquilbenzeno sulfonato de sódio	18
Sólidos de aluminossilicato de sódio	25
Carbonato de sódio	18
Sólidos de silicatos de sódio	0,50
Sulfato de sódio	22,13
Polietilenoglicol	2,76
Poliacrilato de sódio	3,50
Silicone, supressor de espuma	0,04
Água	10
Outros	0,07

Fonte: ISO 105-C06 (2010).

4.2.4 Ensaios eletroquímicos

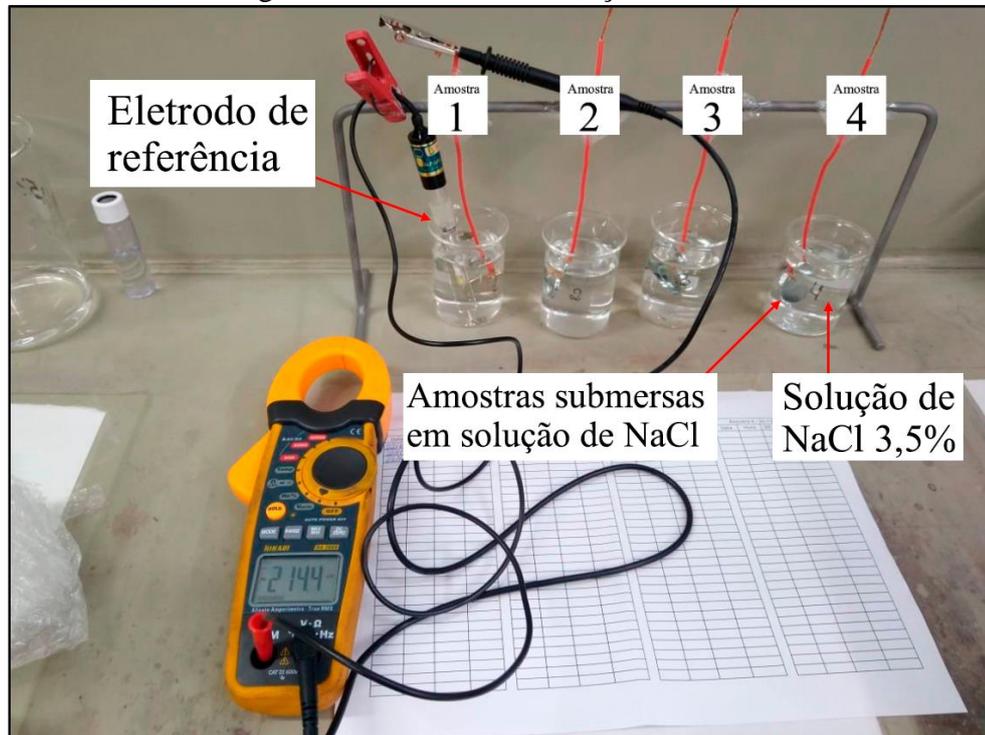
4.2.4.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

O potencial de circuito aberto consiste em monitorar o potencial de corrosão ao longo do tempo, verificando a estabilidade ou possíveis alterações. As alterações podem ocorrer devido a diversos fatores como dissolução da película de óxido, formação da película de óxido por precipitação e alteração da área anódica ativa (WOLYNEC, 2003).

Foram realizadas medidas de OCP, a fim de monitorar a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão em solução de NaCl a 3,5% (m/m). O ensaio foi realizado no Laboratório da empresa Dallmac, sendo utilizado para o ensaio o multímetro da marca HIKARI, modelo HA-3660 para a medição dos potenciais, o eletrodo de referência utilizado foi de calomelano, da marca Analyser, modelo 3A41 e o eletrodo de trabalho sendo as Amostras imersas na solução, o ensaio foi realizado em duplicata das Amostras, para obter uma média dos mesmos.

Na Figura 20, pode ser vista o sistema montado para o potencial de circuito aberto, durante a realização dos ensaios

Figura 20 – Sistema de medição de OCP.



Fonte: o autor (2020).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão provenientes da realização da avaliação visual, dos ensaios de corrosão, morfológicos e eletroquímico nas amostras dos revestimentos de Ni brilhante, Zn com passivador azul, Zn com Selante e Zn com Verniz PU.

5.1 AVALIAÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS APÓS A ELETRODEPOSIÇÃO

Na Figura 21 pode ser visualizado as Amostras 1, 2, 3 e 4 com a descrição dos seus respectivos revestimentos. Como pode-se observar os quatro revestimentos apresentam aparência uniforme, sem porosidades e sem defeitos visíveis.

Figura 21 - Corpos de prova das Amostras 1, 2, 3 e 4.



Fonte: o autor (2020).

A cor da Amostra 1 contendo revestimento de Ni possui aspecto amarelado enquanto que as Amostras 2, 3 e 4 possuem um aspecto mais azulado devido a aplicação do passivador azul após o revestimento de Zn. Podemos destacar que a Amostra 4 possui alto brilho, muito próximo da Amostra 1, porém a cor é necessária alguns ajustes para que fique mais próximo do revestimento de Ni brilhante, sendo um dos objetivos de chegar o mais próximo do aspecto do revestimento de Ni.

5.2 ENSAIOS DE CORROSÃO

5.2.1 Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de névoa salina foi realizado com 3 corpos de prova de cada revestimento. No Quadro 12, estão apresentadas todas as alterações ocorridas nos revestimentos metálicos separados por Amostra 1, 2, 3 e 4.

Quadro 12 - Resultados do ensaio de névoa salina.

(continua)

Amostras	Tempo (horas)	Aparência das Amostras	Características
Amostra 1	24		Observou-se corrosão vermelha evidente com escorrimento de produto de corrosão vermelha proveniente da região de borda das 3 peças. Após 48 horas de ensaio sem alteração visual.
	72		Corrosão vermelha evidente com acúmulo e escorrimento evidente de produto de corrosão vermelha proveniente da região de borda das 3 peças. Após 96 horas sem alteração visual.
Amostra 2	24		Observou-se pontos escuros e corrosão branca com escorrimento sutil de produto de corrosão branca proveniente da região de borda das 3 peças.

(continua)

Amostra 2	48		Observou-se pontos e manchas escuras, bem como corrosão branca com escorrimento de produto de corrosão branca proveniente da região de borda das 3 peças. Após 72 horas sem alteração visual.
	96		Visualizou-se pontos e manchas escuras, bem como corrosão branca evidente com acúmulo e escorrimento de produto de corrosão branca na região de borda e em grande parte da superfície.
Amostra 3	24		Observou-se pontos escuros e corrosão branca com escorrimento sutil de produto de corrosão branca proveniente da região de borda das 3 peças. Após 48 horas de ensaio sem alteração visual.
	72		Visualizou-se pontos e manchas escuras, bem como corrosão branca com escorrimento de produto de corrosão branca proveniente da região de borda das 3 peças. Após 96 horas sem alteração visual.

(conclusão)

Amostra 4	48		Observou-se um ponto escuro na região de borda de 1 das peças, conforme destaque em vermelho na figura. Após 72 horas de ensaio sem alteração visual.
	96		Visualizou-se alguns pontos e manchas escuras na região de borda de 2 peças, conforme figura com destaque em vermelho.
	168		Manchas escuras e manchas de coloração esbranquiçada na região de borda das 3 peças. Após 192 horas sem alteração visual em relação à avaliação realizada após 168 horas.

Fonte: adaptado Taís S. Pertile (LCOR-UCS) (2020).

Conforme é observado na Quadro 12, a Amostra 1 referente ao revestimento de Ni brilhante apresentou corrosão vermelha com escorrimento do produto da corrosão, sendo os óxidos de Fe (II) Fe_2O_3 , hidróxidos de Fe no estado (II) e (III) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ provenientes da borda já nas primeiras 24 horas de exposição à névoa salina. Isto se deve ao fato de que, segundo Coutinho (1992), o Ni é pouco resistente a água do mar, o ensaio de névoa salina sendo uma simulação da água do mar contendo 5% de NaCl faz com que ele corra de forma rápida.

Sidegum et. Al. (2020) demonstra que mesmo com revestimento de Ni semi-brilhante e Ni brilhante, o chamado Ni Duplex apresentou no ensaio de névoa salina pontos de corrosão vermelha com 4 horas de exposição, e com 24 horas de ensaio formou produto de corrosão vermelha proveniente do substrato em toda a superfície dos corpos de prova.

Como o Ni atua de forma catódica em relação ao substrato, ou seja, irá corroer primeiro o substrato, que neste caso é o aço, apresentará então a corrosão vermelha proveniente do Fe (GENTIL, 2012).

A Amostra 2 referente ao revestimento de Zn com passivador azul, apresentou pontos escuros e começo de corrosão branca nas primeiras 24 horas de ensaio nas 3 peças na região de borda, e ao final do ensaio com 96 horas apresentou corrosão branca por toda a parte superficial das 3 peças, não apresentando corrosão vermelha.

Büsemayer (2013) mostra em seu estudo que os corpos de prova de peças zincadas, após 3 dias de exposição à névoa salina, começaram a apresentar oxidação branca ao longo da superfície, demonstrando então que o Zn e o aço formaram uma pilha galvânica, onde o aço agiu como cátodo e o Zn como ânodo, formando produtos da corrosão branca.

Segundo Mertens (2008) a passivação do Zn eleva a resistência à corrosão, produzindo uma camada sobre o revestimento de Zn por meio de reações químicas paralelas. É possível observar algumas Reações (16) e (17) típicas simplificadas do que pode ocorrer sobre a superfície do revestimento. A interface mais reativa será a barreira Zn/ZnO, onde o oxigênio reagirá diretamente com o Zn para formar novos óxidos compactos. O oxigênio penetra na camada de passivação e os ZnO começarão a crescer sobre a interface do Zn metálico, conforme é observado na Reação (18). Tipicamente, passivações trivalentes mostram o desenvolvimento de corrosão branca no Zn.



A Amostra 3 referente ao revestimento de Zn com Selante, apresentou em 24 horas começo de corrosão branca e alguns pontos escuros na região de borda das 3 peças, ao final do ensaio com 96 horas observou-se um aumento da corrosão branca para toda a superfície da peça, mas não apresentando corrosão vermelha proveniente do substrato de aço.

Conforme relata Mertens (2008) o efeito da formação da névoa branca é ainda mais evidenciado com o uso de um selante. Os hidróxidos livres ficam presos entre a passivação e o selante, podendo ficar de cor branca opaca em contato com os hidróxidos.

A Amostra 4, referente ao revestimento de Zn com Verniz PU, como pode ser observado no Quadro 12, apresentou um ponto escuro em apenas 1 peça após 48 horas de ensaio de névoa salina, com 168 horas de ensaio, começaram a aparecer manchas escuras e começo de corrosão branca na região de borda das 3 peças. O ensaio foi finalizando com 192 horas. Para o ensaio de névoa salina a Amostra 4 se mostrou mais resistente quanto à corrosão em relação as outras amostras, pois teve alteração somente após 48 horas.

Em seu estudo Bruno (2018) comparou diversos revestimentos orgânicos em ensaios de corrosão acelerada, demonstrando que o Verniz PU possui uma boa resistência no ensaio de névoa salina, apresentando corrosão a partir de 500 horas de ensaio.

Visualizou-se nas Amostras 2, 3 e 4, contendo revestimento de Zn, surgimento de pontos escuros sobre a superfície, Mertens (2008) explica que os pontos pretos podem ser melhor observados imediatamente antes de os sais brancos volumosos de corrosão ocorrerem. O ponto preto é um local onde os íons de Zn são removidos da superfície. Se apresentar um elemento do grupo do Fe ou algum sal de Cr trivalente, depósitos de óxidos pretos poderão ser formados, estudos feitos demonstram que na superfície onde há ponto preto é a única região que retém os íons cloreto (Cl^-).

A oxidação apresentada está associada à presença de íons Cl^- na solução da névoa salina, pois esse íon aumenta a condutividade e proporciona um meio favorável para que ocorra a corrosão (GENTIL 2012).

5.2.2 Ensaio de Umidade saturada

O ensaio de umidade saturada foi realizado com 3 corpos de prova de cada revestimento. No Quadro 13, estão apresentadas todas as alterações ocorridas nos revestimentos metálicos separados por Amostra 1, 2, 3 e 4.

Quadro 13 - Resultados do ensaio de umidade saturada.

Amostras	Tempo (horas)	Aparência das Amostras	Características
Amostra 1	360		Após 360 horas de ensaio sem alteração visual em relação à condição inicial
Amostra 2	336		Observou-se alguns pequenos pontos escuros na superfície das peças. Empolamento grau oito médio (8M) na superfície de uma das peças, destaque em vermelho na figura. Após 360 horas de ensaio sem alteração visual.
Amostra 3	360		Visualizou-se alguns pequenos pontos escuros na superfície das três peças.
Amostra 4	264		Observou-se o surgimento de imperfeições (no formato de bolhas) em grande parte da superfície das três peças. Após 360 horas de ensaio sem alteração visual.

Fonte: adaptado Taís S. Pertile (LCOR- UCS) (2020).

No Quadro 13, é possível observar que na Amostra 1, após 360 horas de ensaio, não houve alteração visual na superfície do revestimento de Ni, mostrando que para este ensaio obteve-se uma boa resistência à corrosão, tendo o melhor resultado dentre as amostras neste ensaio.

Na Amostra 2, referente ao revestimento de Zn com passivação azul, surgiram alguns pontos escuros e empolamento de grau 8 (médio), conforme identificação em vermelho na imagem do Quadro 13, com 336 horas de exposição a umidade saturada.

Na norma ASTM D-714 (2002), o grau de empolamento é avaliado comparando corpos de prova sem incisão, com padrões fotográficos que permitem quantificar o tamanho e a frequência de bolhas. O tamanho das bolhas grau 8 representa bolhas pequenas com diâmetros menores que 1 mm.

A Amostra 3, referente ao revestimento de Zn com selante, foi observada que após 360 horas de ensaio pequenos pontos escuros sobre surgiram sobre a superfície das 3 peças, como observado no ensaio de névoa salina também foi constatado os pontos escuros, sendo essa a primeira etapa da corrosão.

Na Amostra 4 foi possível observar que, após 264 horas de exposição a umidade saturada, surgiram pequenas bolhas formadas sobre a superfície das 3 peças. Conforme visto nos ensaios de MEV/FEG é observado a menor adesão do verniz PU ao revestimento de Zn. Este aspecto também foi observado por Ferrari (2006), onde constatou o desenvolvimento de bolhas na superfície dos corpos de prova com pintura sobre o aço galvanizado, mas não prejudicando na aderência da tinta ao revestimento.

Bruno (2018) em seu estudo utilizando o ensaio de umidade saturada, demonstrou que o revestimento com Verniz PU foi um dos melhores resultados, começando a aparecer sinais de corrosão somente após 2000 horas de ensaio.

Segundo Narayanan (2005) pode ser considerada uma falha ocasionada pela falta de aderência do verniz no revestimento, caracterizado pelo surgimento de bolhas na superfície da peça.

Segundo Gentil (2012) na corrosão atmosférica molhada, a umidade está perto de 100%, ocorrendo condensação na superfície metálica. A influência da umidade na ação corrosiva é acentuada, pois sabe-se que o Fe, por exemplo, em presença de umidade acima de 70% a corrosão acontece de forma acelerada.

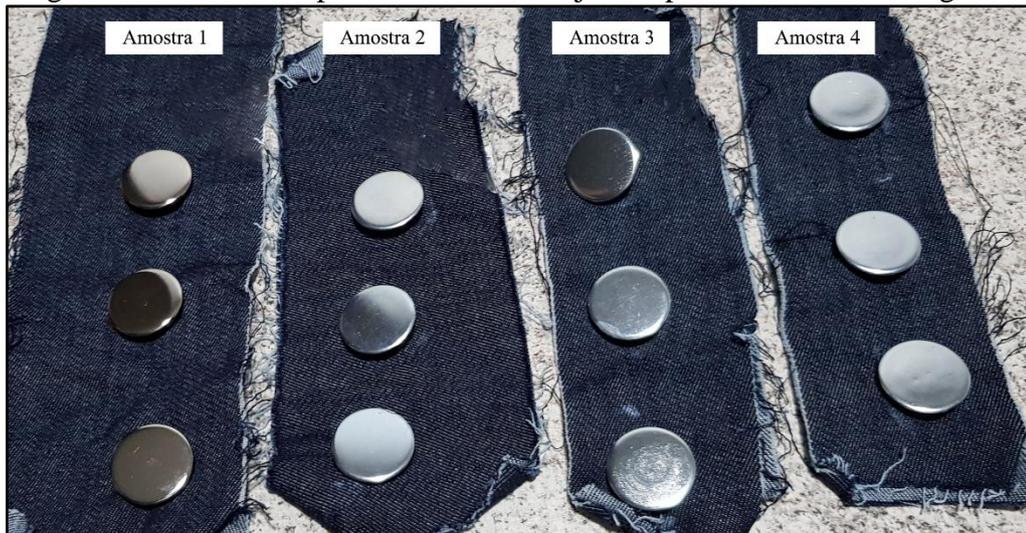
Ainda segundo Gentil (2012), no aço galvanizado a corrosão se torna acentuada quando o pH da água se torna muito ácido ou muito alcalino, como o Zn é anfótero, ele sofre ação de meio alcalino ou ácido, sendo mais acelerada em pH abaixo de 6 ou maior que 10.

Os principais efeitos do ensaio de umidade saturada são formações de bolhas sob o revestimento, alterações na tonalidade da pintura ou ainda a corrosão dos substratos. Os ensaios de umidade saturada são mais críticos ao revestimento do que ensaios de névoa salina. Isso se deve em parte pelo efeito osmose, a água é forçada para dentro do revestimento procurando igualar a diferença de concentração salina entre os dois meios, interno e externo do revestimento (BASS, 2016).

5.2.3 Ensaio Imersão em Detergente Branqueador

O ensaio de imersão no detergente foi realizado com 3 corpos de prova de cada revestimento. Na Figura 22, estão apresentadas as Amostras 1, 2, 3 e 4, aplicadas em tecidos jeans após o ensaio.

Figura 22 - Amostras aplicadas em tecidos jeans após imersão em detergente.



Fonte: o autor (2020).

Neste estudo fez-se o ensaio como uma forma complementar aos ensaios de corrosão, como pode ser observado na Figura 22, todas as Amostras em 48 horas de imersão ao detergente não apresentaram nenhuma forma de corrosão em sua superfície, demonstrando que possuem resistência em solução com alcalinidade alta.

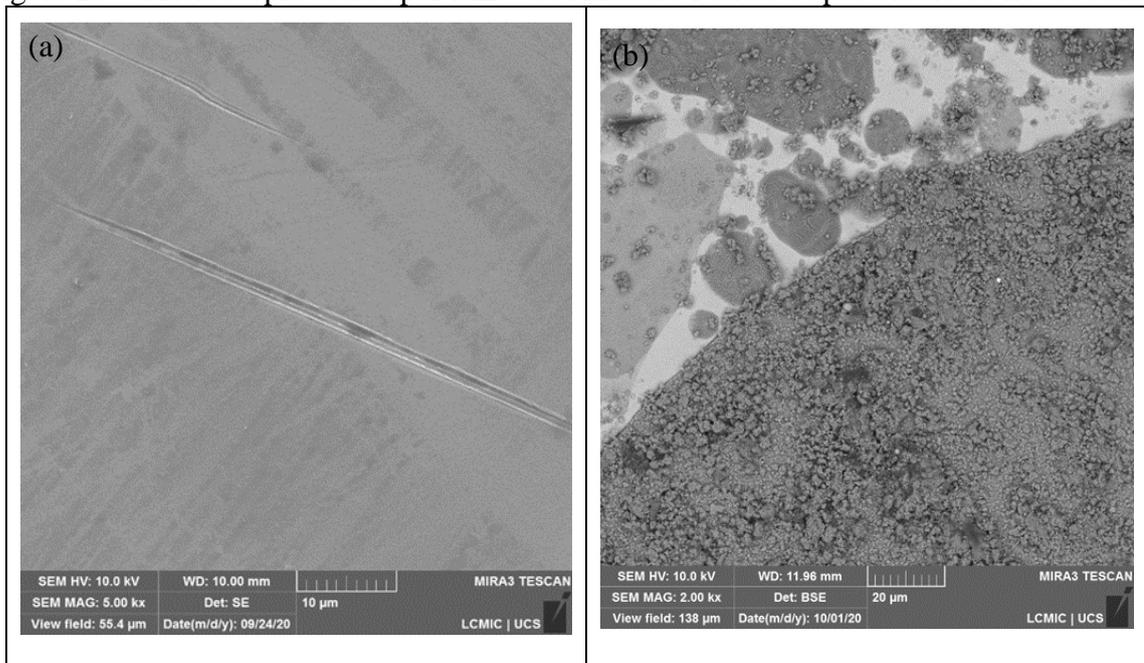
5.3 ENSAIOS MORFOLÓGICOS

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV/FEG) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)

As análises de MEV/FEG e EDS foram realizadas com o intuito de identificar e comparar os revestimentos estudados quanto a sua morfologia, aparência física e composição química, antes e após o ensaio de névoa salina.

Na Figura 23 estão apresentadas as imagens da superfície da Amostra 1, antes e após ensaio de névoa salina.

Figura 23 - Microscopia obtida por MEV da Amostra 1 antes e após ensaio de névoa salina.



Fonte: LCMIC UCS (2020).

Notas: (a) amostra 1- superfície com 5000 vezes de aumento. (b) amostra 1- após ensaio de névoa salina com 2000 vezes de aumento.

Observa-se na Figura 23 (a) a Amostra 1 referente ao revestimento de Ni brilhante, com 5000 vezes de aumento, onde apresenta uma superfície lisa e homogênea, com alguns riscos ao longo da superfície, provenientes de falha no depósito ou devido ao manuseio dos corpos de prova. Na Figura 23 (b) observa-se a superfície do revestimento de Ni após ensaio de névoa salina, é visualizado a superfície em boa parte comprometida com produto de corrosão vermelha.

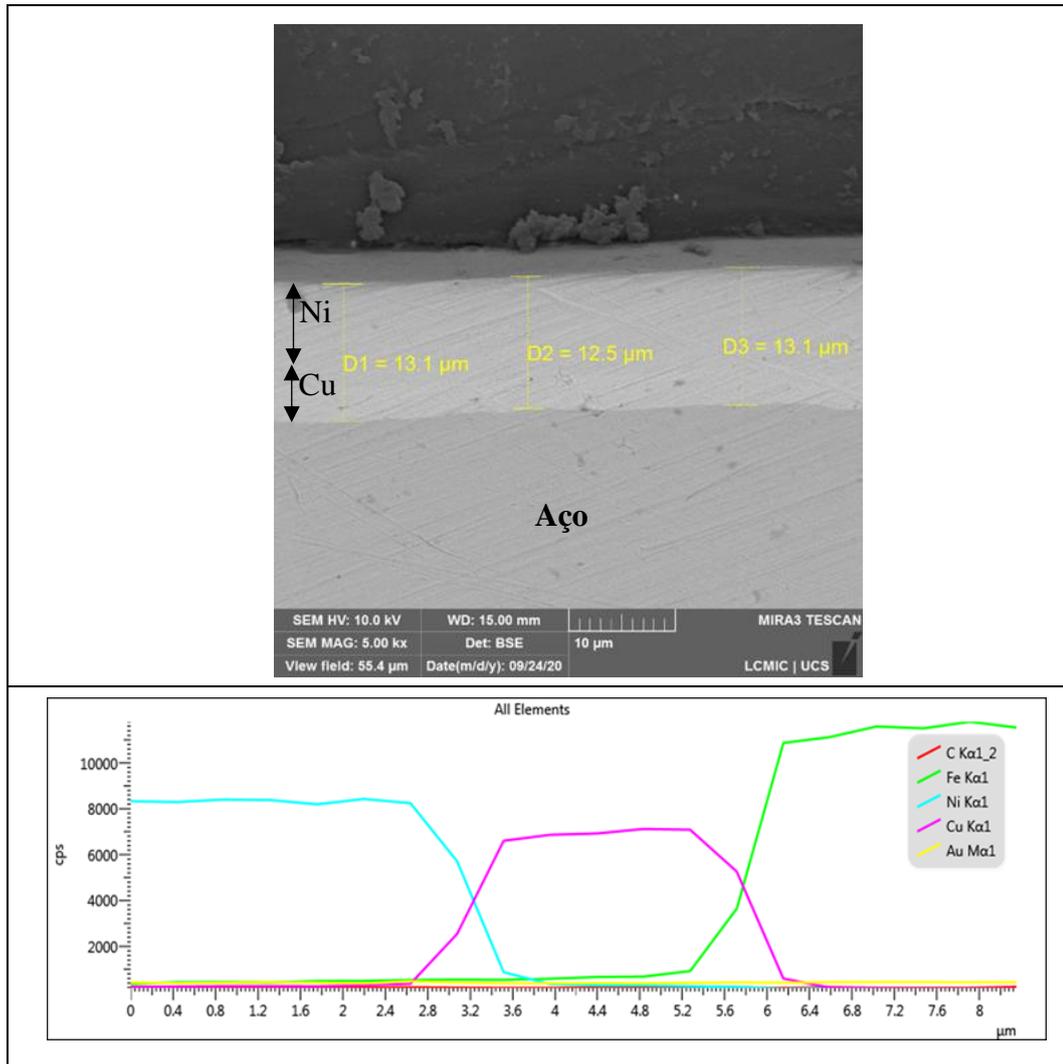
Pode-se evidenciar pela análise de MEV/FEG, que uma das possíveis causas da formação de corrosão vermelha, nas primeiras 24 horas, foram os riscos ao longo da superfície, os quais podem ter comprometido a eficácia do revestimento.

Os defeitos na superfície do revestimento de Ni também são observados por Santos (2011), onde destaca que estão presentes pequenas irregularidades no revestimento, as quais podem atuar como regiões de início do processo de corrosão, ainda apresenta que o Ni ao sofrer corrosão, gera íons que em contato com a pele causam reações alérgicas, as chamadas dermatites de contato. A camada do Ni ao sofrer corrosão, pode resultar na exposição da camada intermediária de Cu e criar pilhas galvânicas, as quais, por sua vez, aceleram o processo corrosivo.

Como já descrito na fundamentação teórica, o Ni atua como revestimento catódico em relação ao substrato, tendo algum defeito ao longo do revestimento é possível chegar no substrato, começando a corrosão do mesmo preferencialmente (GENTIL, 2012).

Na Figura 24 é visualizada a imagem resultante do MEV/FEG da seção transversal e o Linescan, para visualização da camada dos revestimentos de Cu e Ni presentes na Amostra 1.

Figura 24 - Microscopia obtida por MEV/FEG e EDS Linescan da seção transversal da Amostra 1.



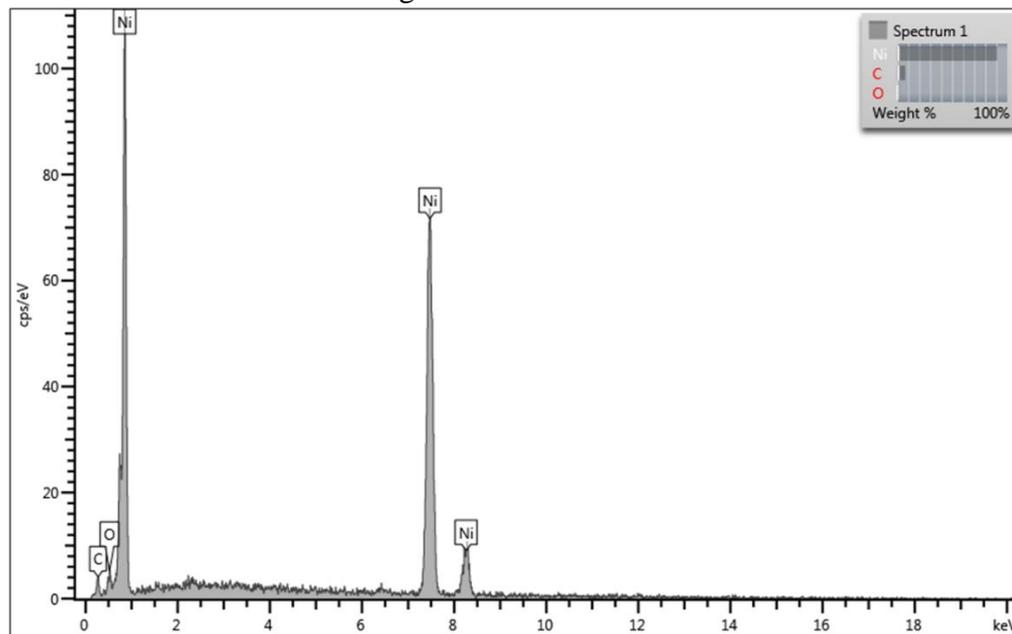
Fonte: LCMIC UCS (2020).

Na Figura 24 observa-se que a camada de Cu e Ni não se diferenciam, sendo necessário o uso do Linescan para identificar a região de espessura de cada um, respectivamente.

Observa-se que a camada de Cu, revestimento intermediário, apresenta uma espessura média de 3,3 µm, enquanto que o Ni apresentou uma espessura média de 7 µm. Isto ocorre devido aos metais Cu e Ni possuírem peso atômico muito próximos entre si, sendo 63,55 u para o Cu e 58,69 u para o Ni, podendo ser visualizado na Tabela Periódica (VOGEL, 2002; ATKINS; JONES, 2012).

Na Figura 25 é visualizado a imagem obtida por EDS da superfície da Amostra 1.

Figura 25 - EDS da Amostra 1.



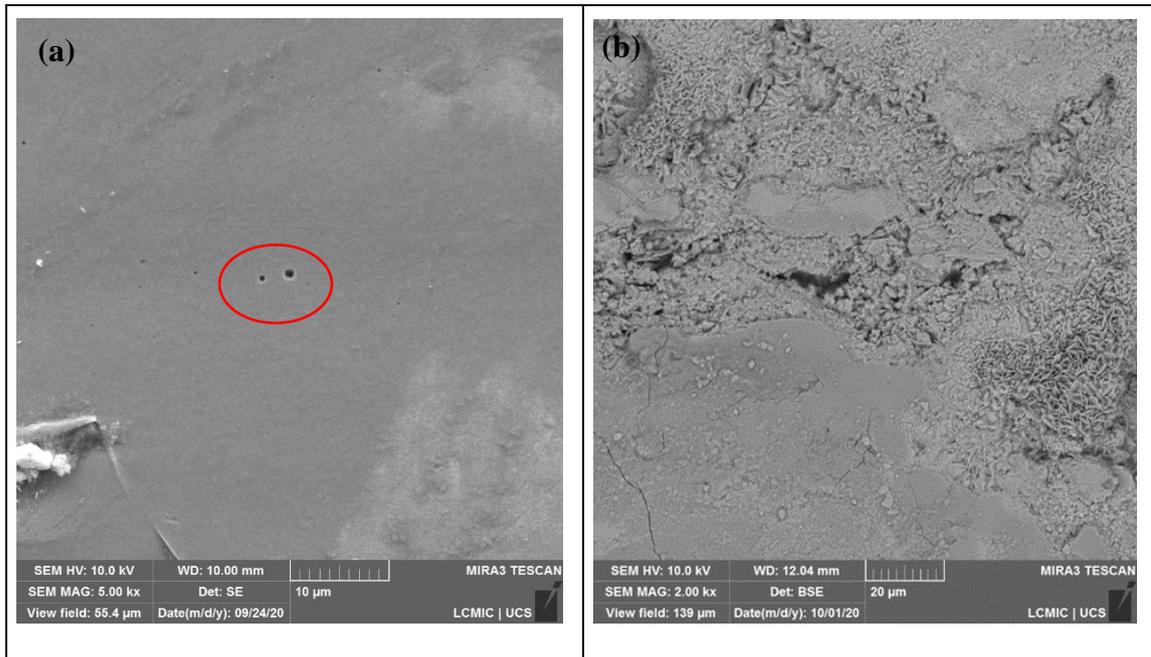
Fonte: LCMIC UCS (2020).

Na Figura 25 está apresentado o EDS da Amostra 1, referente ao revestimento de Ni brilhante, no qual pode-se ver a incidência dos elementos químicos Ni, O e C. A maior intensidade foi para o elemento químico Ni, com mais de 90%, mostrando então que não houve surgimento de Cu, referente ao revestimento intermediário e nem o elemento Fe, referente ao substrato metálico.

A presença do elemento carbono na estrutura dos revestimentos metálicos favorece o aparecimento de estruturas amorfas, podendo aumentar a resistência à corrosão do material (CALLISTER, 2008)

Na Figura 26 é visualizado a imagem obtida por MEV/FEG da Amostra 2 antes e após o ensaio de névoa salina.

Figura 26 - Microscopia obtida por MEV/FEG da Amostra 2 antes e após ensaio de névoa salina.



Fonte: LCMIC UCS (2020).

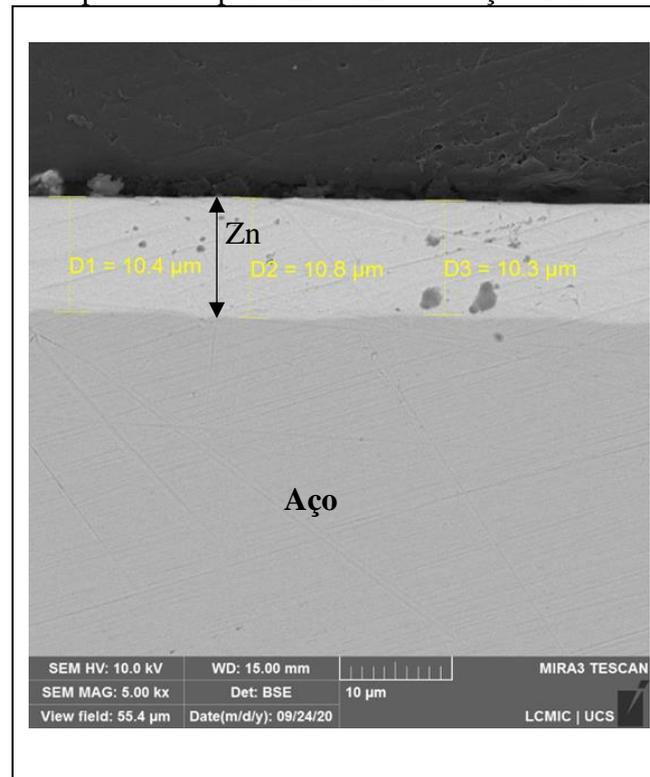
Notas: (a) amostra 2- superfície com 5000 vezes de aumento. (b) amostra 2- após ensaio de névoa salina com 2000 vezes de aumento.

Na Figura 26 (a) é possível observar conforme destacado em vermelho, que surgiram pequenas falhas no revestimento de Zn, conforme visto no ensaio de névoa salina. Na Figura 26 (b) pode-se observar que estas falhas na superfície podem auxiliar na aceleração da corrosão. Devido ao Zn ser um revestimento anódico em relação ao substrato do aço, ele irá formar produtos de corrosão branca preferencialmente como forma de proteção do substrato metálico.

Em sua tese, Dutra (2010) observou que em revestimentos de Zn com passivação sobre o aço apresentaram deformações na superfície do revestimento, proveniente do aço, e constatou com análise de EDS o aparecimento de Fe em alguns pontos, demonstrando então algumas falhas características do revestimento eletrodepositado de Zn, facilitando a corrosão do Zn.

Na Figura 27 é visualizada a seção transversal obtida por MEV/FEG para identificar a camada do revestimento de Zn da Amostra 2.

Figura 27 - Microscopia obtida por MEV/FEG da seção transversal da Amostra 2.



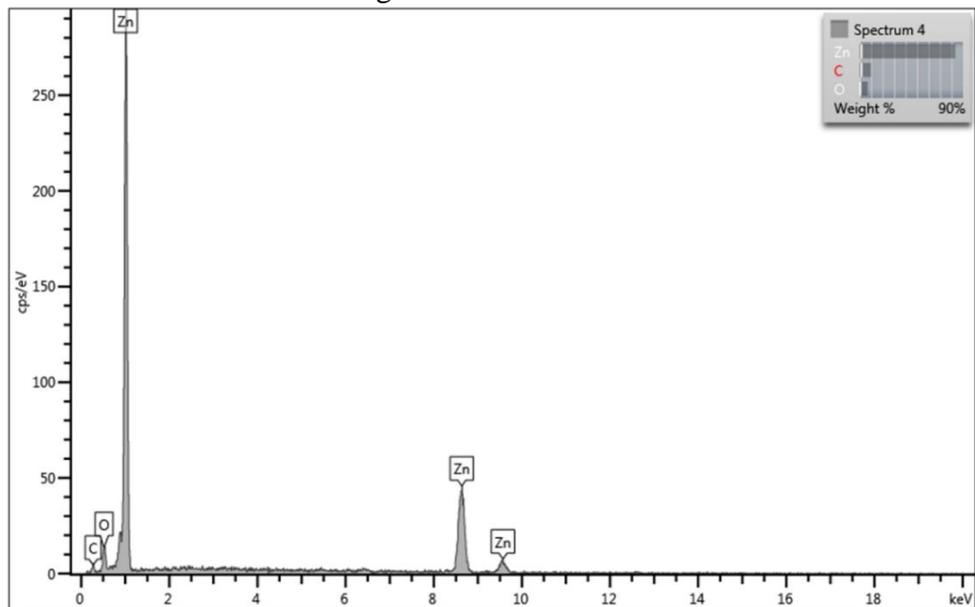
Fonte: LCMIC UCS (2020).

Na Figura 27, observou-se através da imagem obtida por análise de MEV/FEG que o revestimento de Zn possui uma camada média de 10,5 µm de espessura. Podendo ser comparado ao estudo de Dutra (2010), onde as camadas de seus corpos de prova deram em média 10 µm de espessura, mas apresentaram na análise de EDS a presença de Fe.

Na sessão transversal não foi possível observar a camada do passivador sobre o revestimento de Zn, devido ser muito baixa, em sua deposição o tempo de imersão foi de apenas 1 minuto e 20 segundos, fornecendo a proteção e coloração necessária para o acabamento (COVENTYA, 2012).

Na Figura 28 é visualizado a imagem obtida por EDS da superfície da Amostra 2.

Figura 28 - EDS da Amostra 2.



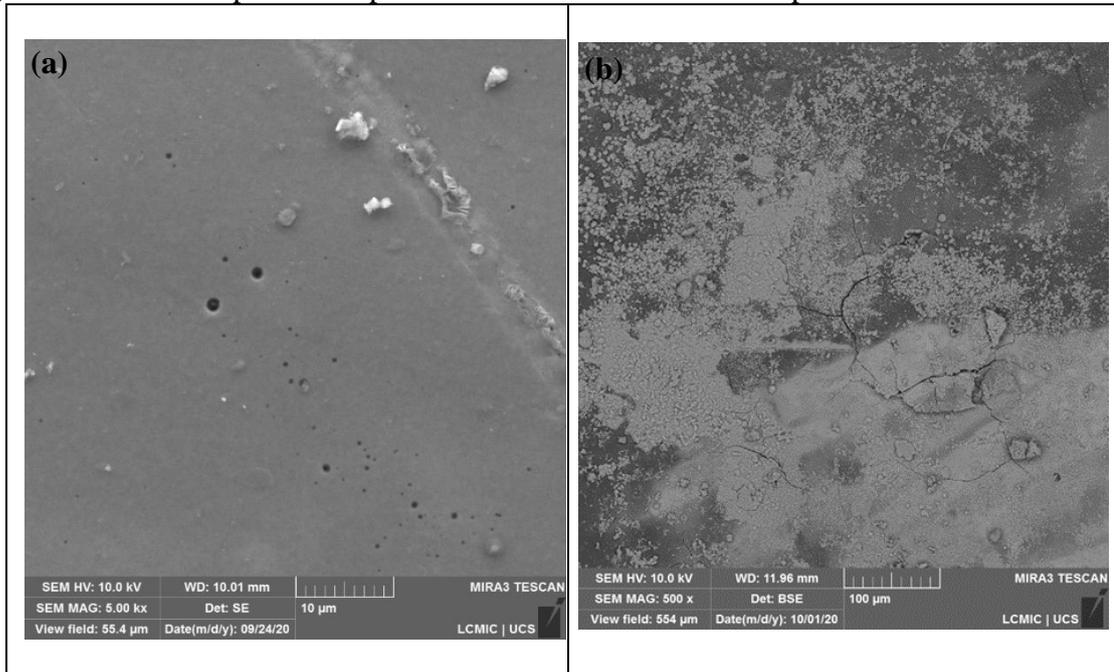
Fonte: LCMIC UCS (2020).

Observou-se na Figura 28 a presença dos elementos químicos de Zn, O e C, em maior quantidade o elemento de Zn, mostrando que a superfície não apresentava nenhum sinal da presença de Fe.

Não foi observado a incidência do elemento químico de Cr, pelo uso da passivação à base de Cr^{3+} , mostrando juntamente com o MEV/FEG que a camada foi baixa, não sendo possível a visualização.

Na Figura 29 é visualizada imagem da Amostra 3 antes e após ensaio de névoa salina obtida por meio de análise de MEV/FEG.

Figura 29 - Microscopia obtida por MEV da Amostra 3 antes e após e ensaio de névoa salina.



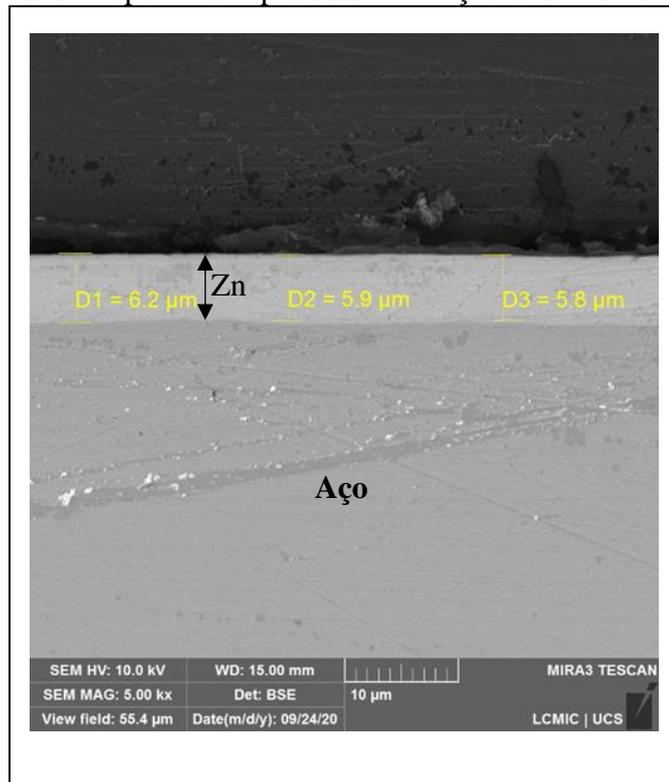
Fonte: LCMIC UCS (2020).

Notas: (a) amostra 3- superfície com 5000 vezes de aumento. (b) amostra 3- após ensaio de névoa salina com 500 vezes de aumento.

Observou-se na Figura 29 (a) a presença de furos ou falhas em algumas partes da superfície, como também observado na Amostra 2, devido as falhas de eletrodeposição característica do Zn. Estas falhas podem ocasionar a aceleração da corrosão do revestimento, como pode ser visualizado na Figura 29 (b), indicado pela presença de corrosão branca praticamente sobre toda a superfície.

Na Figura 30 é visualizado imagem da seção transversal proveniente da análise de MEV/FEG.

Figura 30 - Microscopia obtida por MEV da seção transversal da Amostra 3.



Fonte: LCMIC UCS (2020).

Pode ser observado na Figura 30 a espessura do revestimento de Zn com média de 5,9 μm , podendo ser comparado a Amostra 2, que possui revestimento de Zn e passivador com a espessura do Zn maior, em torno de 10,5 μm , demonstrando assim uma perda de espessura significativa. É possível ainda observar que não aparece a camada de passivador nem do selante, revestimentos que foram adicionados após a deposição de Zn, pois são camadas muito pequenas, onde a imersão do passivador durou 1 minuto e 20 segundos e do selante 1 minuto, fornecendo a cor desejada final, mas deixando a proteção a cargo do Zn.

A quantidade de metal eletrodepositado determina a massa e as dimensões finais das peças tratadas. Sob qualquer condição, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição. Com uma fina camada de metal depositado se consegue uma proteção adequada, o que torna economicamente importante (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2012).

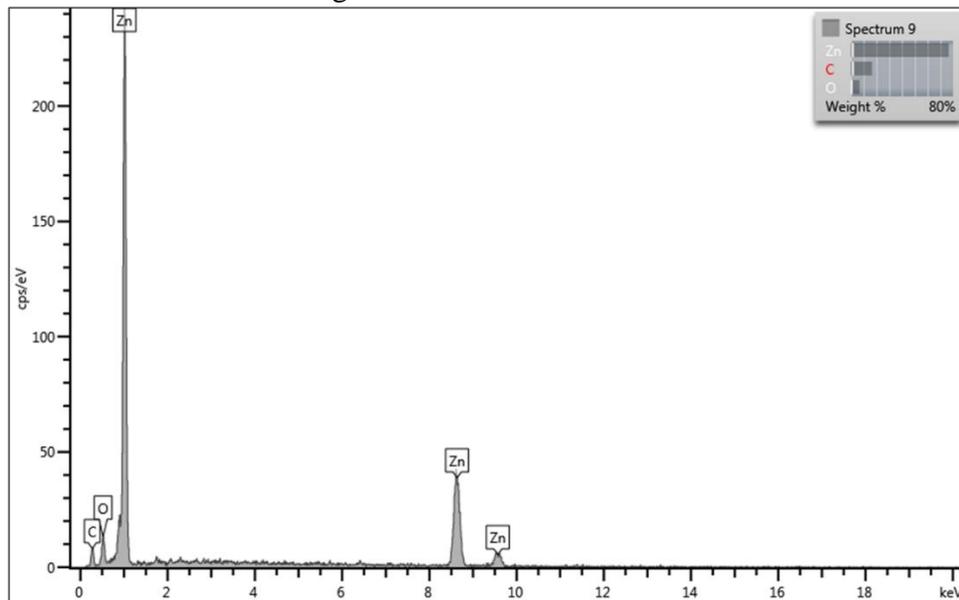
Pode-se identificar que através dos ensaios de névoa salina e sendo comprovado por imagem do MEV/FEG, que as Amostras 2 e 3 tiveram praticamente mesmo desempenho e proteção contra a corrosão, mesmo a Amostra 3 tendo uma espessura menor de Zn, mas havendo o selante como uma camada extra de proteção.

Segundo Alvarenga et. Al (2007) a camada de Zn exerce papel importante na resistência à corrosão dos aços eletro galvanizados, fosfatizados e pintados. A redução da

camada de Zn não é uma boa opção, pois a resistência à corrosão dos aços revestidos com Zn começa a cair conforme menor for a camada existente.

Na Figura 31 é visualizado a imagem obtida por EDS da superfície da Amostra 3.

Figura 31 - EDS Amostra 3.

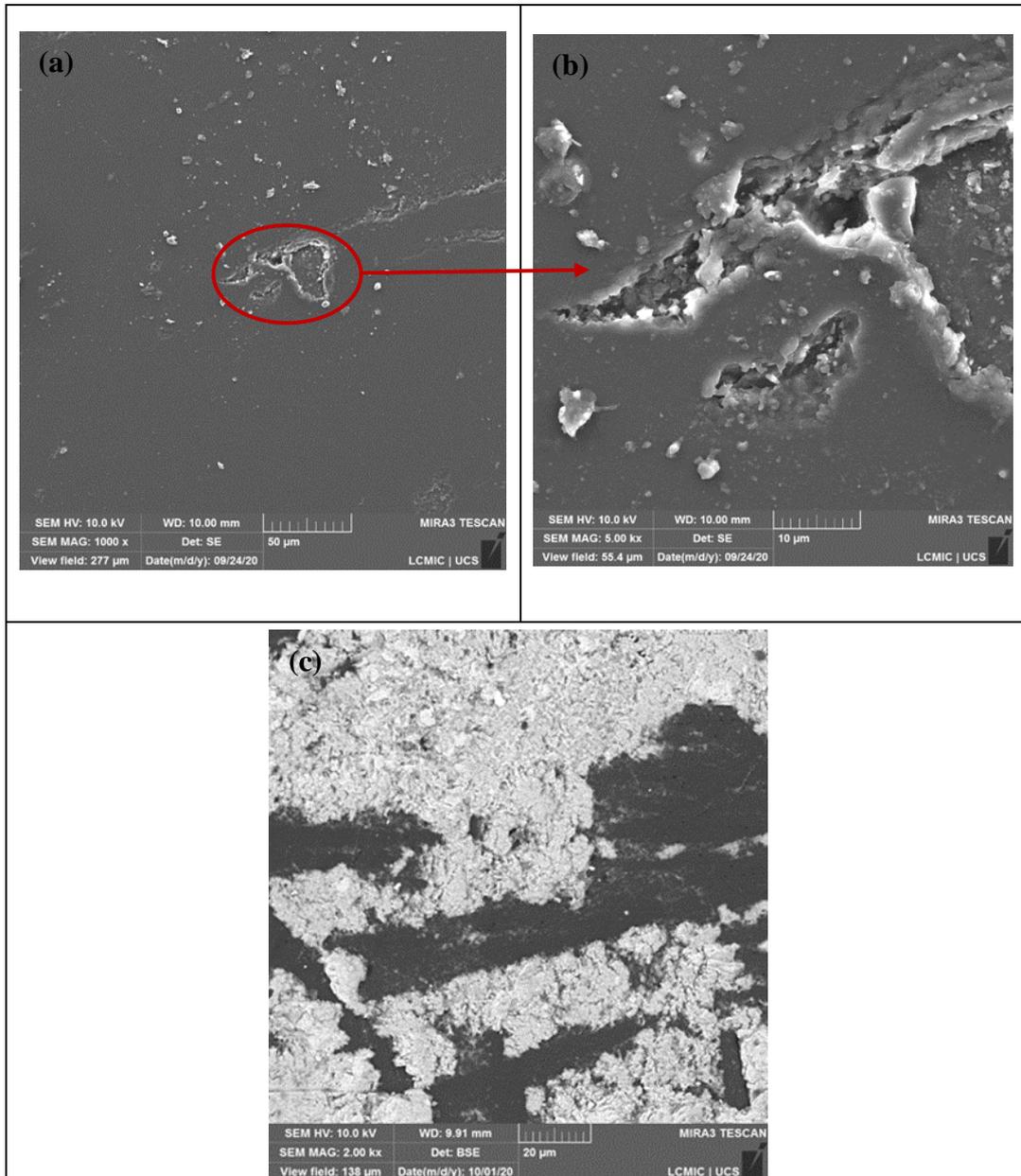


Fonte: LCMIC UCS (2020).

Visualizou-se na Figura 31 o espectro da Amostra 3, referente ao revestimento de Zn com Selante, surgindo os elementos de Zn, O e C. O Zn com maior frequência no espectro seguido do elemento C, devido a existência do Selante sobre o revestimento de Zn, demonstrando que houve uma proteção do revestimento do Selante mesmo com pouca camada.

Na Figura 32 é visualizada imagens obtidas por MEV/FEG da Amostra 4 antes e após ensaio de névoa salina.

Figura 32 - Microscopia obtida por MEV/FEG da Amostra 4 antes e após ensaio de névoa salina.



Fonte: LCMIC UCS (2020).

Notas: (a) amostra 4- superfície com 1000 vezes de aumento. (b) amostra 4- mesma superfície da (a) com 5000 vezes de aumento. (c) amostra 4- após ensaio de névoa salina com 2000 vezes de aumento.

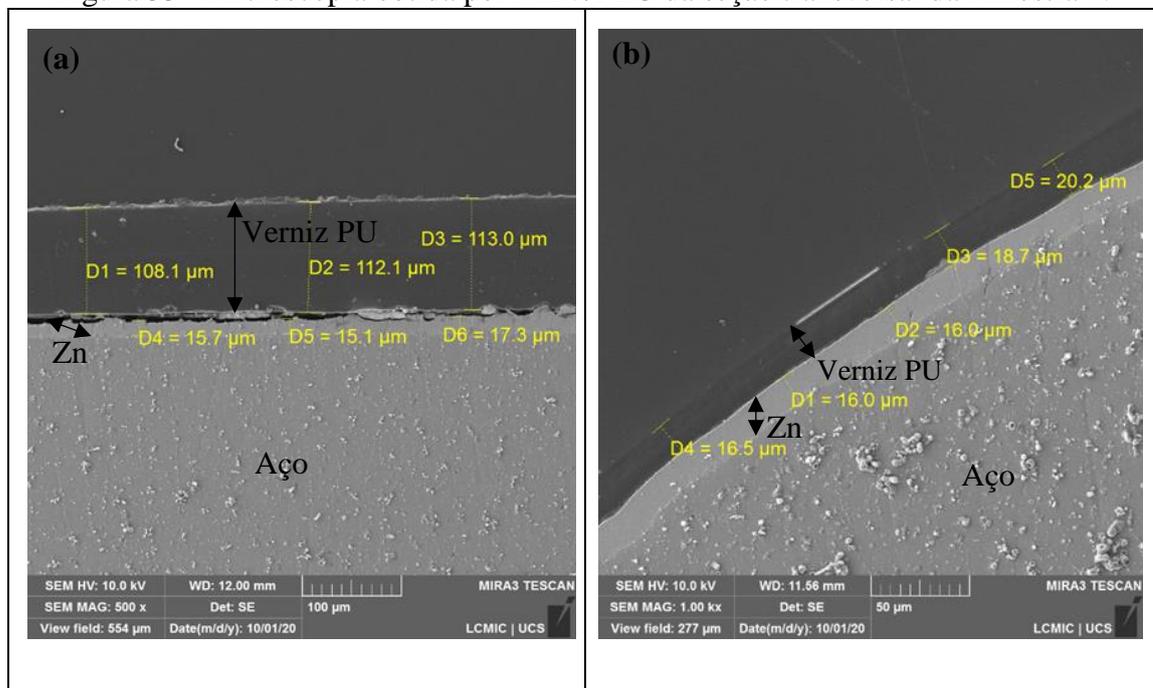
Observou-se na Figura 32 (a) e (b) com ampliação de 5000 vezes uma falha na deposição do Zn bem na região destacada em vermelho, como é visto nas Amostras 2 e 3, esta falha é proveniente da deposição do Zn.

Na Figura 32 (c) é possível visualizar exatamente onde há corrosão branca e onde está intacto o revestimento de Verniz PU, na imagem do Quadro 12 da Amostra 4, com 168 horas de ensaio, foram observadas as manchas brancas, provenientes do início da corrosão branca da borda das Amostras.

Segundo Bruno (2018) o revestimento de Verniz PU nas imagens de MEV/FEG não evidenciam mudanças aparentes para a amostra degradada de forma acelerada, porém, na degradação natural ao longo do tempo, observou-se o surgimento de pontos escuros, os quais indicam uma forma pontual e mais profunda de degradação. Ao longo da degradação, os revestimentos apresentam uma modificação na sua composição superficial. Considerando a superfície da tinta em termos de C e O (oxidações), constatou-se que houve uma tendência, como esperado (YAO PENG, 2014).

Na Figura 33 é visualizada seção transversal obtida por MEV/FEG da amostra 4.

Figura 33 - Microscopia obtida por MEV/FEG da seção transversal da Amostra 4.



Fonte: LCMIC UCS (2020).

Notas: (a) camada de verniz PU, parte superior da amostra. (b) camada de verniz PU. Parte lateral da amostra.

Observou-se nas imagens obtidas pela análise de MEV/FEG uma diferença de camada na superfície superior em relação a área de borda da Amostra, na Figura 33 (a) a camada de Verniz PU possui em média 111,06 μm de espessura, e da camada de Zn possui em média 16 μm. Enquanto que na imagem da Figura 33 (b) a espessura do Verniz foi de 18,5 μm e do revestimento de Zn foi de 16 μm, mostrando que manteve a mesma camada de Zn ao longo da superfície da Amostra.

Acredita-se que a espessura de Verniz PU diminuiu na região de borda das Amostras devido a aplicação do Verniz ser por pistola, ficando concentrada em maior parte na região

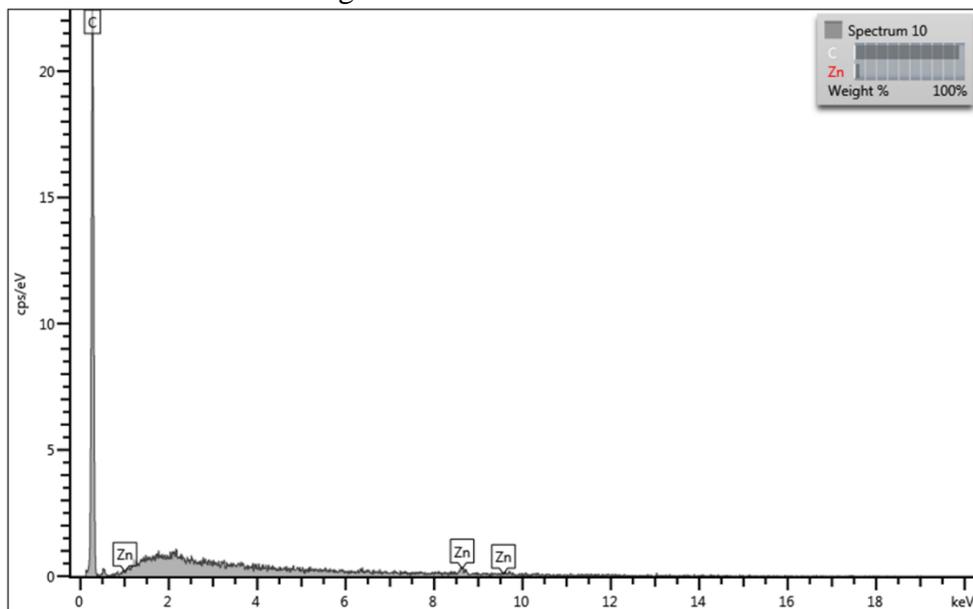
superior central. Outro defeito visualizado na análise de MEV/FEG, foi de aparentar pouca aderência do Verniz PU sobre o revestimento de Zn na região superior da Amostra 4.

Os defeitos, segundo Panossian (1993), podem ocorrer devido à formação de bolhas de gás H, essas são originadas devido à ligação entre átomos de H e nitrogênio (N). Essa reação é uma interação altamente eletronegativa, originando dipolos acentuados, devido à força de repulsão entre as cargas dos átomos, fazendo com que apresente uma estrutura descontínua no filme formado. Outros motivos que podem ocasionar defeitos são a presença de inclusões ou poros no substrato metálico, adsorção temporária de partículas e formação de hidróxidos coloidais.

Mesmo apresentando pouca aderência do Verniz PU com o revestimento de Zn, a Amostra 4 foi a que obteve o melhor resultado no ensaio de névoa salina, apresentando começo de corrosão após 168 horas de exposição à névoa salina. Já no ensaio de umidade saturada começou a apresentar bolhas ao longo da superfície com 264 horas de ensaio.

Na Figura 34 é visualizado a imagem obtida por EDS da superfície da Amostra 4.

Figura 34 - EDS Amostra 4.



Fonte: LCMIC UCS (2020).

Na Figura 34 está apresentado o espectro de EDS da Amostra 4, referente ao revestimento de Zn com Verniz PU, no qual pode-se ver a incidência dos elementos químicos C e Zn. Com uma incidência maior, acima de 90%, do elemento C, o qual aparece proveniente de compostos orgânicos existentes na formulação do Verniz e devido ao revestimento de Verniz PU estar com uma camada alta, como mostrado na seção transversal do MEV/FEG da Amostra

4. Em menor quantidade é observado a incidência de Zn, devido a algumas falhas no revestimento na superfície.

5.4 ENSAIO ELETROQUÍMICO

5.4.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

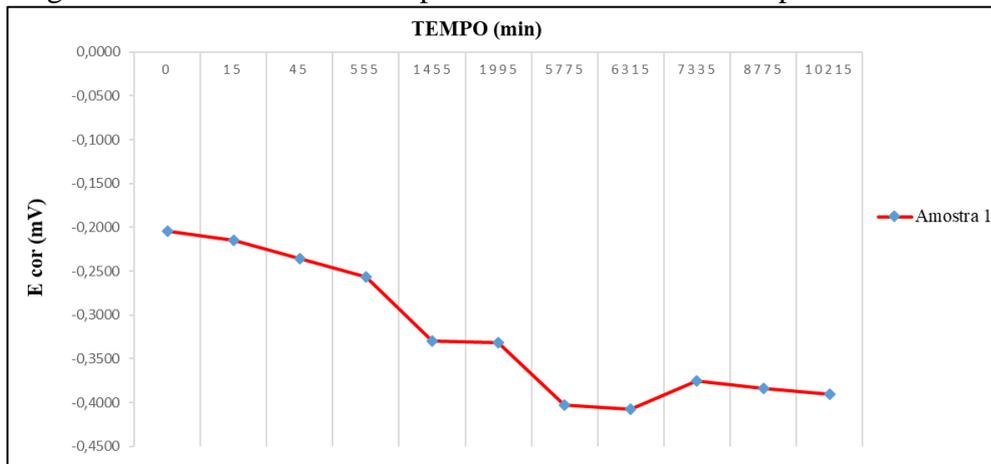
O potencial de circuito aberto (OCP) ou potencial de corrosão (E_{cor}) é assumido por um metal quando o mesmo sofre corrosão em um meio de baixa resistência elétrica. Pode-se obter a medida do E_{cor} diretamente ou acompanhar o seu valor ao longo do tempo. Quando é obtido com relação a um eletrodo de referência, tem-se o nome de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003).

Segundo Gentil (2012), o Cl_2 proveniente do sal de NaCl, quando solubilizado na água, diminui o valor de pH tornando o meio ácido, devido à formação de HCl, podendo ser visualizado de forma geral na Reação (19), tornando um eletrólito corrosivo.



Na Figura 35 é visualizado o gráfico gerado da Amostra 1 do ensaio de OCP em relação ao tempo.

Figura 35 - Monitoramento do potencial de circuito aberto para Amostra 1.



Fonte: o autor (2020).

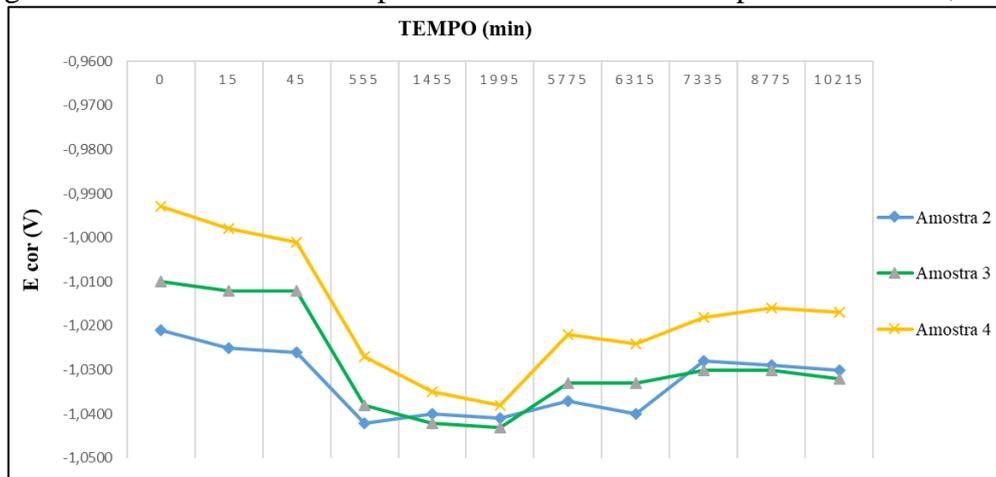
Observou-se no gráfico da Amostra 1 que o potencial começou em -204,5 mV, valor este muito próximo do E° - 250,0 mV do Ni, ao fim do ensaio com E cor -428,3 mV. Sendo visualizado que ao final do ensaio, a Amostra 1 apresentou produto de corrosão vermelha, proveniente do aço na região de bordas das 2 amostras.

Analisou-se que o potencial tendeu a diminuir ao longo do tempo mostrando uma estabilização ao final, esta observação foi feita também por Santos (2011), demonstrando a estabilização do potencial aproximadamente em -470 mV, observando a variação do potencial ao longo do tempo de imersão, o potencial do Ni tendeu a diminuir durante certos períodos, o que sugere ataque com dissolução parcial do filme de óxido superficial nestes períodos.

Segundo Cardoso (2006), no início da imersão ocorre dissolução do filme passivo formado em contato do ar, visualizando assim a tendência de queda do potencial.

Na Figura 36 é visualizado o gráfico de OCP gerado das Amostras 2, 3 e 4, imersas em solução de NaCl 3,5 %.

Figura 36 - Monitoramento do potencial de circuito aberto para Amostras 2, 3 e 4.



Fonte: o autor (2020).

Na Figura 36 é observado o padrão parecido das 3 amostras, para a Amostra 2, em azul no gráfico, começou o E -1,021 V estabilizando em E -1,032 V, demonstrando que diminuiu o E ao longo do tempo.

Na Amostra 3, em verde no gráfico, observou-se o início do E -1,010 V e estabilizando com E -1,028 V. Na Amostra 4, em amarelo no gráfico, visualizou-se no começo do ensaio o E -0,993 V e estabilizando em E -1,015 V.

Observou-se que em todas as Amostras houve queda no E cor ao longo do tempo, sendo observado também por Dutra (2010), esclarecendo que as curvas que apresentam inicialmente uma redução e posterior estabilização do E, são relacionadas com a dissolução seletiva dos constituintes menos nobres do material e também dos óxidos formados na superfície, até que se atinja o estado estacionário.

Dutra (2010) visualizou que o E do revestimento de Zn sem tratamento possuía E cor -1,06 V e com a cromatização posterior passou a ser E cor -0,84 V, demonstrando um enobrecimento do revestimento em relação a imersão em solução de NaCl à 3,5 %.

Relacionando no ensaio do presente estudo, notou-se que os valores ficaram próximos do E de referência de Dutra (2010) do Zn sem passivação, como visto anteriormente com as análises de MEV/FEG não foi possível observar a camada do passivador sobre o revestimento de Zn.

Na Amostra 4, referente ao revestimento de Zn com Verniz PU, em um corpo de prova não foi observado após o ensaio corrosão aparente, e no outro corpo de prova foi possível ver algumas áreas na região de borda o surgimento de pontos pretos, como explicado anteriormente, estes pontos demonstram o início da corrosão do Zn. A mesma observação foi feita em relação a Amostra 3, referente ao revestimento de Zn com Selante (sendo ele um revestimento

orgânico), era esperado apresentar um E com valores próximos de 0, no entanto, obteve valores bem próximos da Amostra 2 e da Amostra 4. Demonstrando pouca resistência em solução de NaCl à 3,5 %.

Para Barbosa et. Al (2012), o revestimento de tinta à base de epóxi fosfato de Zn apresentou uma proteção superior, o E cor da tinta sem falha apresentou valor de -0,120 V, demonstrando que no estudo em questão houve falhas no revestimento de Verniz PU, podendo ser explicado pelas imagens resultantes de MEV/FEG, onde mostra que houve falha na aderência do filme sobre o revestimento de Zn.

Conforme explica Vergés (2005), o monitoramento de OCP permite avaliar os fenômenos que ocorrem na superfície do revestimento, seja ele metálico ou orgânico, no entanto, pode gerar interpretações ambíguas, por exemplo, um aumento do E poderia estar associado a um processo de passivação ou ao aumento da delaminação do revestimento. Concluindo que é necessário o uso de outras técnicas que permitam uma compreensão dos fenômenos observados na superfície.

6. CONCLUSÃO

Após os resultados obtidos na avaliação visual, ensaios de corrosão, análises de MEV/FEG e EDS, e ensaio eletroquímico, conclui-se que:

- a) diante da avaliação visual das amostras, verificou-se uma diferença de coloração do revestimento de Ni brilhante para os demais revestimentos, sendo o revestimento de Zn com passivador mais verniz PU o que apresentou uma maior semelhança com o Ni referente ao brilho que o acabamento requer;

A partir dos ensaios de corrosão podem-se chegar às seguintes considerações:

- b) no ensaio de névoa salina constatou-se que o revestimento de Zn com Verniz PU apresentou melhor desempenho de resistência à corrosão, pois surgiu a primeira alteração em 48 horas, com um ponto preto em uma peça, ficando em exposição à névoa salina por 192 horas. Em contrapartida o revestimento de Ni apresentou corrosão vermelha em 24 horas;
- c) no ensaio de umidade saturada verificou-se que o revestimento de Ni apresentou o melhor resultado, não apresentando corrosão aparente durante as 360 horas de ensaio.
- d) no ensaio de imersão em detergente branqueador, observou-se que todas as amostras foram resistentes à corrosão em solução de detergente com pH alcalino.

A partir dos ensaios de caracterização morfológica conclui-se que:

- e) nas análises de MEV/FEG, verificou-se que o revestimento de Ni possui uma superfície com textura mais homogênea. As amostras 2, 3 e 4 referentes ao revestimento metálico de Zn, apresentaram algumas falhas no depósito, podendo acelerar a corrosão nos revestimentos.
- f) ao avaliar a seção transversal no MEV/FEG, observou-se que a espessura de Zn para as Amostras 2, 3 e 4 diferem umas das outras, demonstrando que ao passivar o revestimento de Zn, ele retira uma pequena quantidade do revestimento nesse processo. Tornando o revestimento de Zn mais propício à corrosão, já que não foi identificada camada de passivador e de selante nas amostras. A Amostra 4 demonstrou falha na aderência do Verniz PU com o Zn, tornando mais frágil este revestimento.
- g) por meio das análises de EDS, constatou-se o esperado da Amostra 1, aparecendo Ni em maior quantidade em sua superfície. Na mostra 2 observou-se incidência maior do elemento Zn, não surgindo o Cr referente ao passivador, demonstrando que teve pouca camada. Na Amostra 3 apresentou o espectro semelhante com a Amostra 2, com maior incidência de Zn, sendo esperado aparecer o elemento C, por possuir selante sobre o Zn. Na Amostra 4 visualizou-se uma incidência maior do elemento C, como esperado, por possuir uma espessura maior de 100 μm de Verniz PU.

No ensaio eletroquímico constatou-se que:

- h) nas medidas de OCP a Amostra 1 apresentou ser mais nobre que as outras amostras, começando com potencial próximo do padrão em E cor -204,5 mV e tendendo a diminuir ao longo do ensaio, apresentando corrosão vermelha. As Amostras 2, 3 e 4 demonstraram valores muito próximos entre si, em torno de E cor -1,010 V, observando-se que os revestimentos não apresentaram resistência à corrosão ao longo do ensaio. Nas Amostras 3 e 4 era esperado que apresentassem potenciais próximos a zero, concluindo-se que não alcançaram camada suficiente para proteger o revestimento de Zn.

Neste estudo foi proposto avaliar um revestimento substituto do revestimento de Ni brilhante, devido aos problemas alergênicos que algumas pessoas apresentam a esse elemento químico. Os resultados mostraram que os revestimentos de Zn com passivador e Zn com selante apresentaram, de forma geral, menor resistência à corrosão que o Ni brilhante. Visto que o revestimento de Zn com Verniz PU demonstrou ter potencial para substituir o revestimento de Ni brilhante, propõem-se continuar os estudos fazendo melhorias na composição da solução eletrolítica utilizada na deposição ou alteração dos parâmetros operacionais. Assim, não é indicada a troca do processo de Ni brilhante antes de novos estudos, para que não ocorra problemas em relação ao desempenho à corrosão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar ensaios de impedância eletroquímica e curva de polarização, com a melhoria nos parâmetros de deposição do revestimento de Zn.

Testar o revestimento de Zn com outros passivadores, em outras condições operacionais de temperatura e concentração.

Aplicar sobre o revestimento de Zn camadas de verniz cataforese, verniz epóxi (ou outro revestimento protetivo) para avaliar o desempenho à corrosão.

REFERÊNCIAS

ALVARENGA, Evandro de Azevedo; MOREIRA, José Geraldo, BUONO, Vicente Tadeu Lopes. **Resistência à corrosão de aços eletro galvanizados, fosfatizados e pintados.**

Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n.2, p. 21-26, out.-dez. 2007. doi: 10.4322/tmm.00402005. Disponível em:

<https://tecnologiammm.com.br/doi/10.4322/tmm.00402005>. Acesso em: 10 nov. 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) B 117 - 18: Standard practice for operation Salt Spray apparatus. USA, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D 2247-15: Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity. USA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D 714 - 02: Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. USA, 2002.

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P. **Ciência e engenharia dos materiais.** São Paulo: Cengage Learning, 2011.

ASKELAND, Donald R.; WRIGHT, Wendelin J. **Ciência e engenharia dos materiais.** 4. ed. São Paulo, SP: Cengage, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5007: Tiras relaminadas de aço de baixo teor de carbono para estampagem- Requisitos. Rio de Janeiro, 2020.

ATKINS, PETER; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

ATOTECH DO BRASIL. Boletim técnico: SUPREME PLUS. São Paulo: Atotech do Brasil, 2013.

BASS, Equipamentos Ltda. Principais ensaios acelerados de atmosferas: corrosão e intemperismo. Barueri- SP. 2016.

BERTORELLE, Eugenio. **Trattato Di Galvanotecnica.** Milano, Itália: UlricoHoepli, 1974.

BOS, Anderson. Cromo Trivalente como alternativa ao cromo hexavalente decorativo: uma promessa ou uma realidade? **Tratamento de Superfície.** São Paulo, ano XXXII, no 178, p. 22-25, julho 2013b.

BOS, Anderson. O banimento do cromo hexavalente na europa. **Tratamento de Superfície.** São Paulo, n° 217, p. 36- 42, novembro 2019.

BRANDÃO M.H., GONTIJO B, GIRUNDI M. A, de CASTRO M. C. Ear piercing as a risk factor for contact allergy to nickel. J Pediatr. Rio de Janeiro. 2010;86(2):149-154.

BRUNO, Giovanni Urruth. **Avaliação de degradação natural e acelerada de revestimentos orgânicos**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre- RS, 2018.

BURAKOWSKI, T.; WIERZCHÓN, T. **Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies**. Florida: CRC Press, 1999.

BÜSEMAYER, Alessandro José. **Estudo de proteção anticorrosiva em estruturas de aço galvanizado de carrocerias de ônibus para uso em ambientes agressivos**. Revista ciências exatas e tecnologia. V 8. n 8. 2013. P 141-158. Disponível em: <https://revista.pgsskroton.com/index.php/rcext/article/view/2252>. Acesso em: 08 nov. 2020.

CALLISTER, Jr., Willian D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC 2018.

CARDOSO, Cristiano. **Revestimento de níquel químico para proteção contra corrosão**. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo – Escola Politécnica. São Paulo, 2006.

COUTINHO, Bottrel C. **Materiais metálicos para engenharia**. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1992.

COVENTYA QUÍMICA LTDA.. Boletim técnico: Finigard 460. Caxias do sul: Coventya Química, 2012.

DUTRA, Conceição Aparecida Matsumoto. **Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco e ligas de zinco em solução de NaCl e na presença de oxi-ânions do grupo VIB**. Tese de Doutorado – área de materiais (Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2010.

FAZENDA, Jorge Manuel Rodrigues. **Tintas: ciência e tecnologia**. 4.ed. rev. e ampl. São Paulo: Blucher, 2009.
Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

FERRARI, Jean Vicente. **Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície de aço zincado no processo não- contínuo de zincagem por imersão a quente: influência no desempenho de tintas e determinação de pré-tratamentos para pintura adequados**. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo – Escola Politécnica. São Paulo, 2006.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª edição: LTC, Rio de Janeiro, 2012.

GNECCO, Celso; MARIANO, Roberto; FERNANDES, Fernando. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Siderurgia, 2003. 94 p. (Manual de construção em aço).

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. Galvanoplastia- Orientações para o controle ambiental. 2. ed. Rio de Janeiro: INEA, 2014.

INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS INTERCORR, 2012, Salvador, BA: **Avaliação de revestimentos orgânicos anticorrosivos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica**. ABRACO maio 2012. Disponível em: https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2012/INTERCORR2012_264.pdf. Acesso em: 10 nov. 2020.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) 105-C06:2010: Tests for colour fastness to domestic and commercial laundering. USA, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) 4618: Tintas e vernizes - Termos e definições. 2014.

JR., Wady Millen; SILVA, Márcio A.. **Banho para a eletrodeposição de níquel**. Curso Modular de Tratamentos de Superfície (Eletrodeposição), Associação Brasileira de Tratamento de Superfície, abr.2014. Apostila.

KOTZ, John C.; TREICHEL, Paul M.; WEAVER, Gabriela C. **Química geral e reações químicas**. vol. 1. 6. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

MACDERMID ENTHONE. Boletim técnico: Kenlevel 019 LF. São Paulo: Macdermid Enthone, 2018.

MANNHEIMER, Walter A. Microscopia dos Materiais. Rio de Janeiro: E-papers, 2002.

MARTINS, Lean, REIS, V.M.S. Imunopatologia da dermatite de contato alérgica. An Bras Dermatol. 2011;86(3):419-33.

MERTENS, Sc. Marc L.A.D. **Degradação visual da superfície do zinco no ensaio de névoa salina: pontos pretos e névoa branca**. Tratamento de superfície. São Paulo: ABTS, jan/fev-2008, p. 40-48, ISSN 1980-9204. Disponível em: http://www.abts.org.br/images/img-publicacoes/tratamento_de_superficie-147/rts-147.pdf. Acesso em: 07 nov.2020.

MIRANDA, M. G. **Eletrodeposição de Zinco e suas Ligas – Curso de Galvanoplastia**. Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície, 9º Ed., São Paulo, 1995.

MOLER, P. et al. Electroplated Tin-Nickel Coatings as a Replacement for Nickel to Eliminate Nickel Dermatitis. Nasf Surface Technology White Papers, v. 78, p. 15-24, dez. 2013.

NARAYANAN, T.S.N.S. Surface Pre treatment by Phosphate Conversion Coatings – A Review. **Revista Advanced Materials Science**, Volume 9, p. 130-177, 2005.

OLLER, A. R. Respiratory carcinogenicity assesement of soluble nickel compounds. Environ. Health. Perspect, v. 110, suppl 5, p. 841-4. 2002.

PACHECO, C. E.; YAMANAKA, H. T.; SANTOS, M. S. **Bijuterias série P+L**. São Paulo: CETESB, 2005.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. V.1. 1.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

PORTER, Frank C. **Corrosion resistance of zinc and zinc alloys**. 1 ed. New York (N.Y.): CRC Press, 1994.

POURBAIX, Marcel. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2.ed. National Association of Corrosion engineers, 1974.

RAMANATHAN, Langudi V. **Corrosão e seu controle**. 1.ed. Hemus livraria, distribuidora e editora, 1988.

REIMBERG, Adolfo. **Pré-tratamento químico e eletrolítico**. Curso Modular de Tratamentos de Superfície (Eletródeposição), Associação Brasileira de Tratamento de Superfície, abr.2014. Apostila.

RUSSELL, John Blair. **Química geral**. 2.ed. São Paulo: Pearson, 1994. 2 v.

SANTOS, Wilma Yako Tairo dos. **Investigação da citotoxicidade e resistência à corrosão de revestimentos eletródeposados de cobre, níquel e bronze branco, com e sem camada de ouro, utilizados em aplicações decorativas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear- Materiais) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

SIDEGUM et al. **Avaliação da influência do tempo de deposição na resistência à corrosão de ferramentas de aço revestidas com níquel duplex**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo. v. 17, n. 1, p. 45-52, jan./mar. 2020. Disponível em: <https://www.tecnologiammm.com.br/doi/10.4322/2176-1523.20201958>. Acesso em: 10 nov. 2020.

SPIER, Ludwig Rudolph. **Eletródeposição de cobre e suas ligas**. Curso Modular de Tratamentos de Superfície (Eletródeposição), Associação Brasileira de Tratamento de Superfície, abr. 2014. Apostila.

STREITBERGER, Hans-Joachim; GOLDSCHIMIDT, Artur. **BASF Handbook Basics of Coating Technology**, 3rd ed. Vincentz Network, 2018.

SUZUKI NM, Duarte IAG, Hafner M, Lazzarini R. Nickel exposure from keys: a Brazilian issue. *An Bras Dermatol*. 2017;92(5):734-5.

UNIÃO EUROPEIA. Constituição (1994). Directiva nº 94/27/CE, de 30 de junho de 1994. Limitação do uso de Níquel.

VERGÉS, G. R. Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas. Dissertação de Mestrado –

Setor de Tecnologia (Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2005.

VILAR, W.D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Editado pelo Grupo PRONOR. Bahia, Brasil (1993).

VOGEL, Arthur Israel. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. rev. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

YAO PENG, R. L. (2014). Effects of UV weathering on surface properties of polypropylenecomposites reinforced with wood flour, lignin, and cellulose. *Applied Surface Science* 317 , 385-392.