

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

### **Efeito da adição da glicerina na resistência à corrosão e na estrutura de um depósito de zinco obtido através de eletrodeposição.**

Michele D. Jesus<sup>a</sup>, Carlos A. C. Souza<sup>b</sup>, Graziella A. G. Pedroza<sup>c</sup>, Daniel V. Ribeiro<sup>d</sup>

#### **Abstract**

The process of galvanizing by zinc is widely used by industries in the corrosion protection of ferrous alloys. The zinc deposit has a low cost compared to other coatings with the same purpose, however, its corrosion resistance is much lower. Testing of corrosion resistance of the Zn-Ni alloy using glycerin as an additive in the electrodeposition bath showed increase in the corrosion resistance and the deposition efficiency. This study aims to evaluate the effect of the same additive, corrosion resistance and morphology of zinc deposit, obtained by electrodeposition through trials Mass Loss in 0.5 M NaCl corrosive medium, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Linear Polarization. The results showed promising be the addition of glycerin bath deposition of zinc deposit.

**Keywords:** corrosion, zinc, glycerin.

#### **Resumo**

O processo de galvanização por meio do zinco é bastante utilizado pelas indústrias na proteção contra corrosão de ligas ferrosas. O depósito de zinco tem um custo baixo comparado a outros revestimentos com esta mesma finalidade, no entanto, sua resistência à corrosão é muito inferior. Ensaios de resistência contra corrosão da liga de Zn-Ni utilizando a glicerina como aditivo no banho de eletrodeposição, mostraram elevação na resistência à corrosão e na eficiência de deposição. Este trabalho tem por finalidade avaliar o efeito do mesmo aditivo, na resistência à corrosão, na morfologia e composição química do depósito de zinco, obtido por eletrodeposição, através de ensaios de Perda de Massa no meio corrosivo NaCl 0,5 M, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Polarização Linear. Os resultados obtidos mostraram ser promissora a adição da glicerina no banho de deposição do depósito de zinco.

**Palavras-chave:** corrosão, zinco, glicerina.

<sup>a</sup>Mestranda, Engenheira Química – Universidade Federal da Bahia.

<sup>b</sup>Doutor, Professor - Engenharia de Materiais e Metalúrgica - Universidade Federal da Bahia.

<sup>c</sup>Doutora, Química Industrial - Universidade Federal da Bahia.

<sup>d</sup>Doutor, Professor - Engenharia de Materiais e Metalúrgica - Universidade Federal da Bahia.

---

## Introdução

---

A corrosão é responsável por muitos prejuízos mundiais não só no âmbito financeiro, mas também causando acidentes de grandes proporções. Ocorre nas atividades da indústria naval, química, de construção civil, automobilística, de transporte, dos meios de comunicação, medicina e arquitetura (1).

Nos tempos atuais, o ferro e o aço se fazem presentes em praticamente todos os ramos das atividades que movem o mundo. Contudo, sozinho estes materiais apresentam pouca resistência à ação das intempéries, que causa uma rápida degradação devida à corrosão. Diante deste problema, faz-se necessário, e muitas vezes imprescindível, o uso de uma proteção contra a ação da natureza nestes materiais. É daí a importância dos revestimentos de zinco, que nestes casos se comporta como uma proteção catódica, impedindo ou retardando a ação da corrosão nas peças metálicas. O revestimento de zinco sofre uma corrosão ambiental mínima, o que proporciona uma vida longa aos materiais, e vem ganhando espaço na indústria por ser um método eficaz e de baixo custo. O zinco proporciona uma proteção de sacrifício ao aço e ao ferro, o que significa que se ocorrer alguma imperfeição ou rachadura no revestimento expondo o metal, a corrosão se concentrará preferencialmente na camada de zinco circundante, proporcionando assim uma proteção eletroquímica da parte exposta do substrato de aço.

Em trabalhos anteriores com a liga Zn-10%Ni, o uso da glicerina como aditivo mostrou que este aditivo elevou a eficiência de deposição potenciodinâmica e elevou a resistência à corrosão do depósito (2), resultando num refino dos grãos, formando um depósito mais compacto. No entanto, este estudo ainda não foi realizado com o depósito de zinco e o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento do depósito de zinco obtido a partir de um eletrólito contendo cloreto de zinco, cloreto de potássio, ácido bórico e diferentes concentrações de glicerina.

---

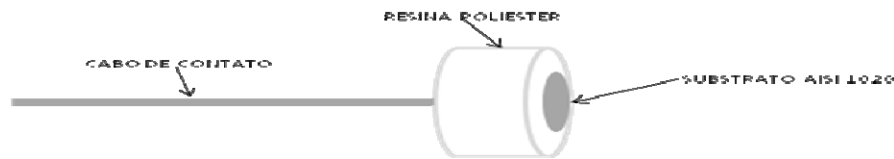
## Metodologia

---

Será apresentada neste item uma breve descrição da metodologia e dos materiais, destacando os parâmetros mais relevantes das etapas de preparo do substrato, solução eletrolítica, eletrodeposição e dos ensaios utilizados para avaliação da resistência à corrosão e da morfologia do depósito de zinco.

### Preparo do Substrato

Os eletrodos de trabalho de aço carbono (AISI 1020) que foram utilizados têm uma geometria circular plana, com diâmetro 1,60 cm, ou retangulares de duas faces expostas com área em torno de 4,00 cm<sup>2</sup> cada face. Antes da eletrodeposição os eletrodos de trabalho passaram por processo de embutimento em resina de poliéster, o de geometria circular e em resina epoxi, o retangular representados pelas Figuras 1 e 2. Por fim, os eletrodos de trabalho foram polidos com lixas de carbetto de silício, com granulometria variando de 400 a 1200, lavados com água destilada, álcool (para análise) P.A. e secados com papel toalha (2).



**Figura 1 - Esquema do eletrodo de trabalho utilizado no ensaio para avaliar a morfologia do depósito**



**Figura 2 - Esquema do eletrodo de trabalho utilizado no ensaio para avaliar a resistência à corrosão**

### Banho Eletrolítico

A solução eletrolítica utilizada para obtenção do depósito de zinco é composta de cloreto de potássio – 208,8 g/L; ácido bórico – 19,8 g/L; cloreto de zinco – 13,63 g/L (3). Todos os reagentes citados foram da marca Synth com grau de pureza analítica. Cada reagente presente na solução eletrolítica desempenhou um papel importante - o cloreto de potássio aumentou a condutividade do banho, ácido bórico atuou como um tampão e o cloreto de zinco disponibilizou os íons de Zn. O pH do banho permaneceu em torno de 5, à temperatura ambiente.

Para avaliar o efeito da glicerina na morfologia e na resistência à corrosão do revestimento de zinco, utilizaram-se diferentes concentrações de glicerina no banho. A Tabela 1 mostra os diferentes teores deste aditivo nos banhos.

**Tabela 1 - Teores de glicerina utilizados no banho eletrolítico.**

BANHO	TEOR DE GLICERINA
1	0
2	2,5 mL/L
3	5,0 mL/L
4	10,0 mL/L
5	20,0 mL/L
6	40,0 mL/L

## Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição foi realizado utilizando o mesmo esquema de uma célula eletrolítica. Onde uma fonte HP (6181C) de tensão ajustável atua promovendo o fluxo de corrente elétrica pelo circuito. Esta fonte se conecta a um multímetro modelo Minipa (ET-2082B), utilizado para ajuste da corrente, que por sua vez se conecta ao catodo - substrato de aço-carbono e ao anodo - eletrodo de grafite, os quais estão imersos no banho eletrolítico, fechando o circuito e, assim, permitindo a deposição do Zn no substrato de aço-carbono. Uma densidade de  $10 \text{ mA/cm}^2$  de corrente foi utilizada para se obter um depósito com  $5 \mu\text{m}$  de espessura, num período de 17 min e 34 s (4).

A Figura 3 mostra um esquema da célula eletrolítica que serviu para obtenção do revestimento de zinco sobre o aço-carbono.



Figura 3 - Representação da célula eletrolítica.

## Avaliação da Resistência à Corrosão

O estudo deste parâmetro no revestimento de zinco foi realizado através de duas técnicas, Polarização Linear e Taxa de Corrosão, comparando os revestimentos obtidos em banhos contendo diferentes teores da glicerina com o depósito obtido sem este aditivo no banho.

As medições da resistência à polarização ( $R_p$ ) e da densidade de corrente ( $i_{\text{corr}}$ ) dos depósitos foram obtidas através das Curvas de Polarização Potenciodinâmica, por meio do método de Polarização Linear, realizadas num Potenciostato/Galvanostato, modelo PGSTAT 100 e controlado pelo *software* NOVA 1.7. Utilizou-se um intervalo de tempo de 30 s, para estabilização do sistema, sendo o potencial inicial de  $-1,5 \text{ V}$  e a velocidade de varredura de  $10 \text{ mV/s}$ . As medições foram realizadas em meio corrosivo  $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol/L}$ , à temperatura ambiente (2). A célula utilizada foi composta por um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um contraeletrodo de grafite e o eletrodo de trabalho contendo o depósito de zinco.

Para obter os valores da taxa de corrosão utilizou-se a técnica de Perda de Massa. Neste ensaio os depósitos com diferentes teores de glicerina foram submetidos ao meio corrosivo  $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol/L}$  durante 14 h (5). Após imersão foi calculada a diferença entre a massa do eletrodo de trabalho antes e após imersão. A equação 1 mostra como foi realizado o cálculo para obtenção da taxa de corrosão através do ensaio de perda de massa.

$$\text{Taxa de Corrosão (mm / ano)} = (K \times W) / (A \times T \times D) - \text{Equação 1 (5)}$$

Onde

$$K = 8,76 \times 10^4,$$

W = diferença de massa antes e após o meio corrosivo (g),

A = área exposta ao meio corrosivo (cm<sup>2</sup>),

T = tempo de exposição (h),

D = densidade do revestimento (g/cm<sup>3</sup>).

### Avaliação da Morfologia do Depósito

O aspecto morfológico do revestimento de zinco contendo a glicerina foi analisado a partir da técnica de MEV com ampliações de 500X, 1000X e 3000X, utilizando o espectrômetro modelo JSM-6610LV, Scanning Electron Microscope, marca JEOL. As micrografias foram feitas sem que as amostra sofressem por qualquer tipo de tratamento (6).

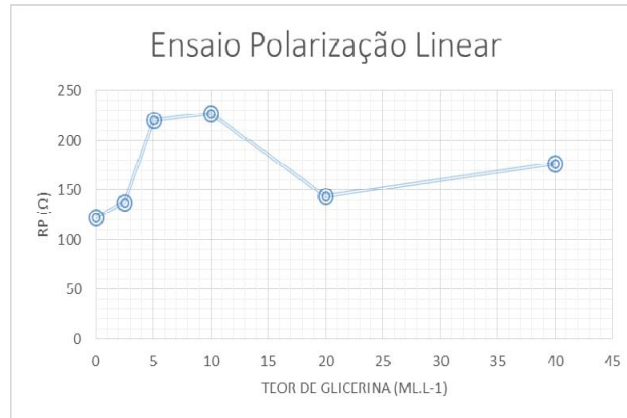
## Resultados e discussão

### Polarização Linear – Dados de Rp

As análises de Rp através das curvas de Polarização Linear foram realizadas em triplicata. Na Tabela 2 encontra-se um resumo dos valores obtidos deste parâmetro. Houve um crescente aumento destes valores com o incremento do aditivo, a glicerina. Este parâmetro indica o quanto o revestimento resiste à polarização, significando que a resistência à corrosão melhora à medida que este parâmetro aumenta (7,8). Nos depósitos avaliados, o de melhor desempenho foi o obtido com 10 mL.L<sup>-1</sup> de glicerina, e todos os revestimentos mostraram desempenho maior quando comparado ao depósito sem glicerina. A figura 4 expõe graficamente o mesmo resultado mostrado na tabela 2, onde pode-se ver com nitidez a maior Rp dos depósitos com 5 mL.L<sup>-1</sup> e 10 mL.L<sup>-1</sup> de glicerina.

**Tabela 2 – Dados das médias dos valores de resistência à Polarização, Rp e das densidades de corrente, icorr**

Banho / Teor de glicerina	Média das Rp (Ω)	Média das icorr (μA)
1 / 0 mL.L-1	122,56	88,12
2 / 2,5 mL.L-1	137,44	121,97
3 / 5,0 mL.L-1	220,44	64,73
4 / 10,0 mL.L-1	227,10	53,70
5 / 20,0 mL.L-1	143,65	76,75
6 / 40,0 mL.L-1	176,25	67,78



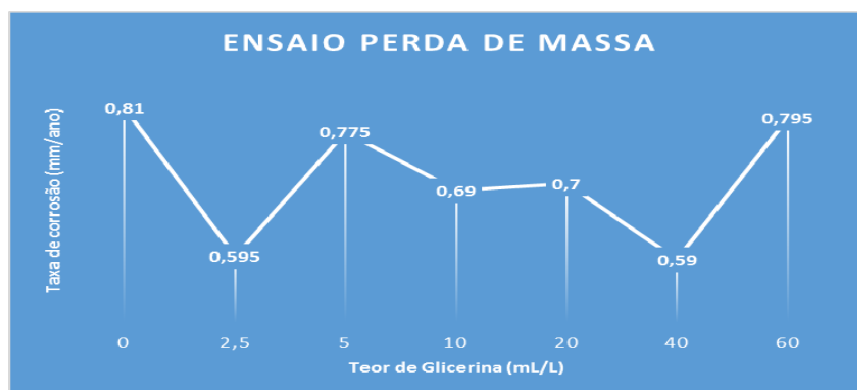
**Figura 4 – Curva do Rp em função da variação do teor de glicerina no banho eletrolítico**

#### Perda de Massa – Dados de Taxa de Corrosão

Na Tabela 3 encontram-se as médias das taxas de corrosão, dadas em milímetro por ano – mm/ano, encontradas em cada depósito, este ensaio também foi realizado em triplicata. Como era de se esperar, a taxa de corrosão foi diminuída com a presença do aditivo, glicerina. A menor taxa de corrosão encontrada foi para a liga obtida com o banho contendo 2,5 mL.L<sup>-1</sup> e 40 mL.L<sup>-1</sup>. Nos outros depósitos também encontraram-se menores resultados para a taxa de corrosão, comparados com a liga obtida sem a glicerina. A Figura 5 mostra graficamente o comportamento deste parâmetro em função da concentração do aditivo no banho.

**Tabela 3 – Dados das médias das taxas de corrosão para os diferentes banhos**

Banho / Teor de glicerina	Média das Taxas de Corrosão - mm/ ano
1 / 0 mL.L-1	0,810
2 / 2,5 mL.L-1	0,595
3 / 5,0 mL.L-1	0,775
4 / 10,0 mL.L-1	0,690
5 / 20,0 mL.L-1	0,700
6 / 40,0 mL.L-1	0,590



**Figura 5 – Curvas dos dados da taxa de corrosão em função dos teores de glicerina no banho eletrolítico**

## Microscopia Eletrônica de Varredura – Perfil Morfológico

Nas Figuras 6, 7 e 8 que seguem estão representadas as micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos depósitos obtidos nas concentrações de 0 mL/L; 2,5 mL/L; 10 mL/L e 40 mL/L, ampliado de 500X, 1000X e 3000X. Como pode ser observado na Figura 6, com o teor mais alto da glicerina aumentou o número de trincas no depósito e na Figura 8 observa-se que com teor mais alto da glicerina houve uma compactação e as partículas formadas foram maiores. No entanto, só o perfil morfológico não é suficiente para explicar os resultados obtidos, o qual sugere a existência de outros efeitos.

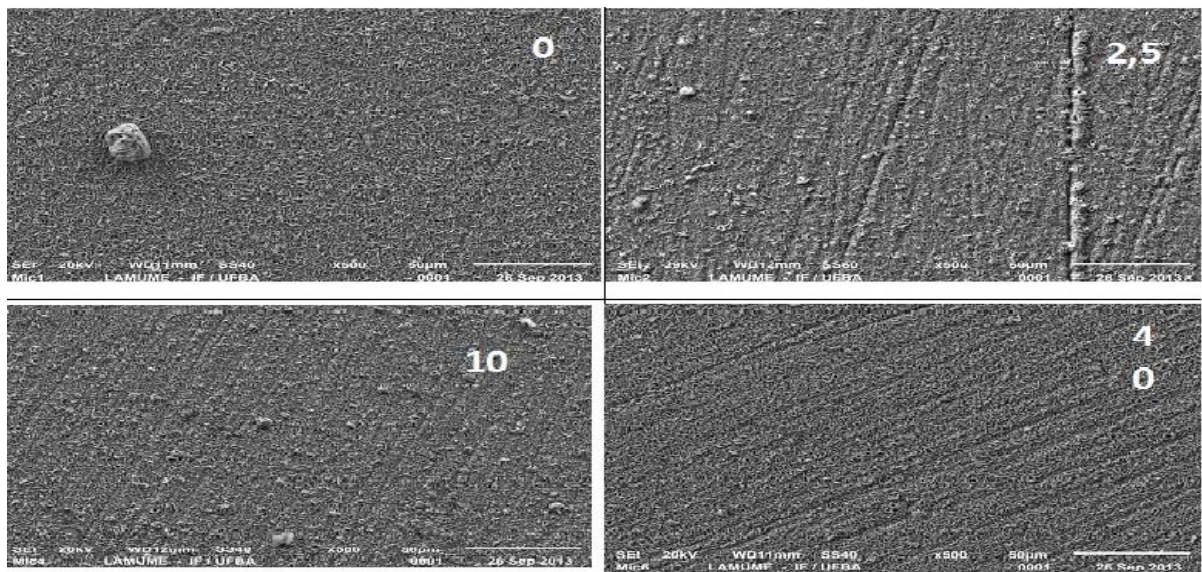


Figura 6 – MEV dos depósitos de Zn + glicerina nas concentrações de 0 mL/L; 2,5 mL/L; 10 mL/L e 40 mL/L, ampliação de 500X

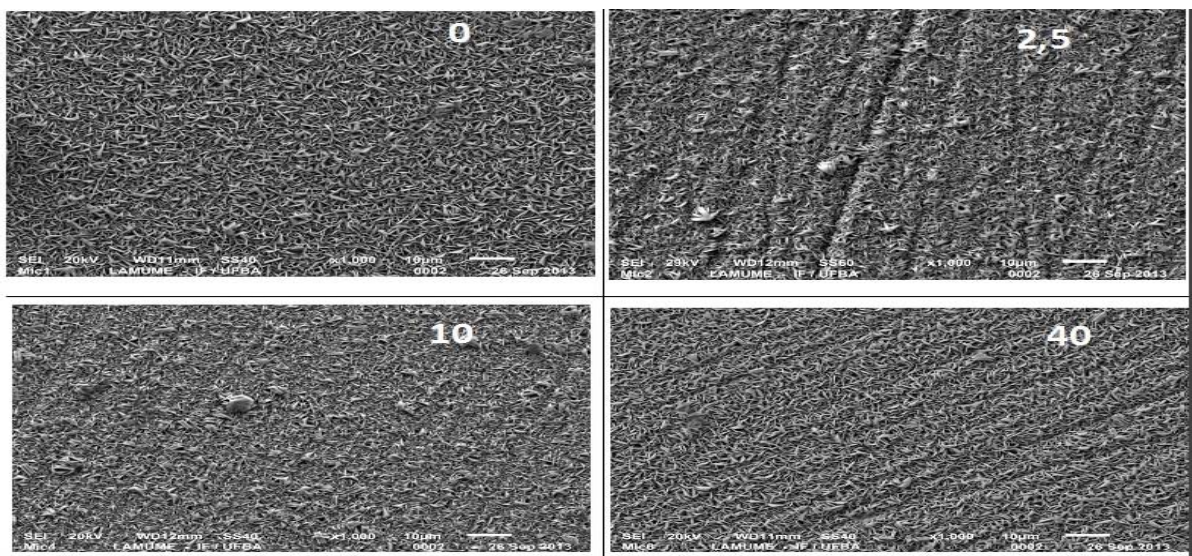
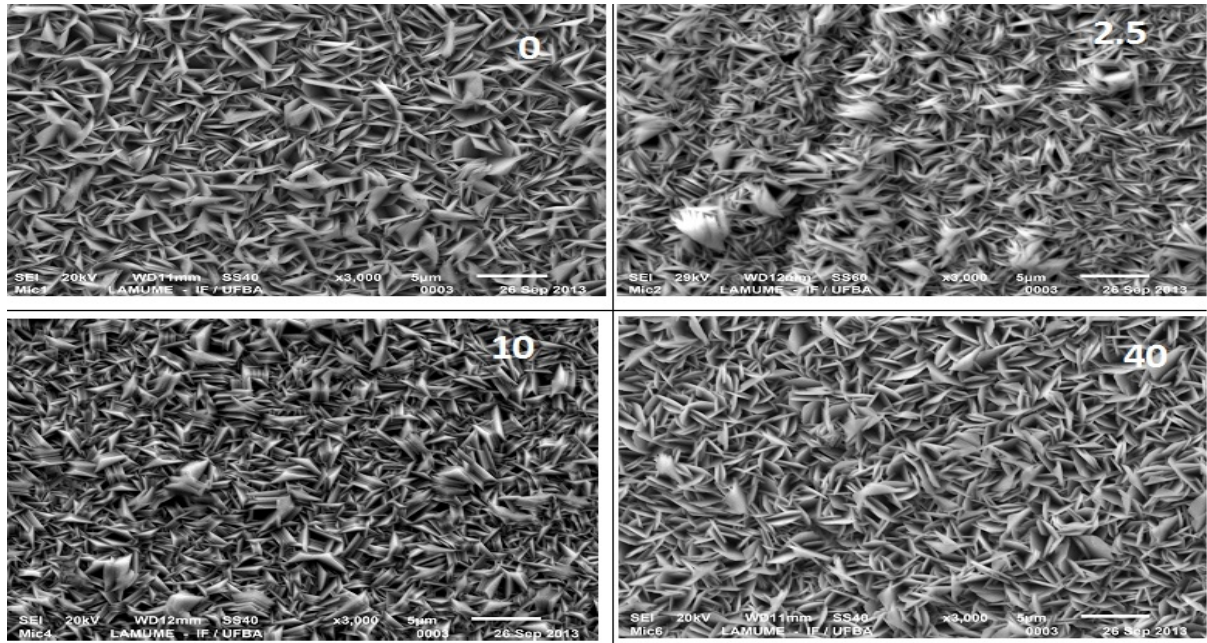


Figura 7 – MEV dos depósitos de Zn + glicerina nas concentrações de 0 mL/L; 2,5 mL/L; 10 mL/L e 40 mL/L, ampliação de 1000X



**Figura 8 – MEV dos depósitos de Zn + glicerina nas concentrações de 0 mL/L; 2,5 mL/L; 10 mL/L e 40 mL/L, ampliação de 3000X**

## Conclusões

Os resultados mostraram um efeito levemente positivo em relação à adição da glicerina ao banho eletrolítico. Todos os ensaios compararam os depósitos obtidos com a glicerina com o depósito sem a adição da mesma e percebe-se que a adição deste aditivo ao banho pode ser promissor.

Nas análises de resistência à polarização e densidade de corrente, obteve-se os melhores resultados para os banhos contendo  $5 \text{ mL.L}^{-1}$  e  $10 \text{ mL.L}^{-1}$ .

Já o ensaio de perda de massa indicou que a menor taxa de corrosão está no depósito obtido com o banho contendo  $2,5 \text{ mL.L}^{-1}$  e  $40 \text{ mL.L}^{-1}$ .

Nas micrografias obtidas observou-se a presença de trincas quando adicionou o aditivo e houve um leve aumento no tamanho dos grãos.



---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) Gentil, V., “Corrosão”, 5ª edição. Rio de Janeiro, LTC (2007) pág 1-7.
- (2) Pedroza G. A. G., Souza C.A.C., Andrade Lima L. R. P., Carlos I. A., “Efeito do Glicerol como Aditivo na Resistência à Corrosão de um Depósito de Zinco-Níquel, Obtido por Eletrodeposição”, **Surf. Coat. Technol.** 206 (2012) 2927.
- (3) Morón L.E., Alia Méndez, F. Castañeda, J.G. Flores, L. Ortiz-Frade, Y. Meas, G. Trejo, “Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zn Coatings Formed Using as Brighteners Arene Additives of Different Structure”, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, A.P. 064. C.P. 76703, Mexico, 1998.
- (4) Gemelli, E., “Corrosão de Materiais Metálicos e suas Caracterizações”. Editora LTC – 1ª Edição (2001), pág. 197.
- (5) Baboian, R. “Nace Corrosion Engineer’s Reference Book”, Third Edition, 2002, pag 1111.
- (6) Perez, N. “**Electrochemistry and Corrocion Science**”, Department of Mechanical Engineering University of Puerto Rico, 90-97, 2004.
- (7) Mcintyre, J.M. e Pham, H.Q. “Progress in Organic Coattings”, **Journal of Electroanalytical Chemistry** 27 201 (1996).
- (8) Navarro-Laboulais, J. e Trijueque, J.e García-Jareño, J.J. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 44 173 (1998).