

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).

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

Rafael Scheer Trindade<sup>a</sup>, Aline d'Avila Gabbardo<sup>b</sup>, Lorenzo Liguori Bastos<sup>b</sup>, Álvaro Meneguzzi<sup>c</sup>, Jane Zoppas Ferreira<sup>c</sup>

### **Abstract**

Galvanized steel is usually covered with conversion layers based on chromates or phosphates in order to protect it against corrosion. Even if the layers obtained by chromatinization are known for their efficiency, the Cr<sup>6+</sup> ions in the solution are toxic and carcinogenic. From this point, alternatives to this treatment are necessary and less aggressive, natural and friendly materials are being researched. Tannin is a natural, non toxic, biodegradable and well known corrosion inhibitor and, besides that, is extracted from plants. Recent uses include: adhesives, flocculants, viscosity modifiers, inhibitors and corrosion converters. In this paper, the effect of tannin as a former of conversion layer (film) over galvanized steel has been studied, as well as effect of the immersion time of the sample in the tannin solution. The polarization results show that the layer has been effectively deposited on the galvanized steel surface and, besides that, it provided an improvement in the anti-corrosion properties of the coating. The tannin coating has been analysed by SEM/EDS and the results have been confirmed by experiments on moist chamber.

Keywords: tannin, galvanized, corrosion, coating.

### **Resumo**

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

**Palavras-chave:** tanino, galvanizado, corrosão, revestimento.

<sup>a</sup> Mestre, Engenheiro de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>b</sup> Engenheiro de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>c</sup> Professor Doutor – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

## Introdução

---

O aço galvanizado é amplamente utilizado nas indústrias de construção civil e automotiva. Para muitas das suas aplicações, utiliza um ou mais revestimentos de proteção à corrosão. Geralmente, a primeira camada consiste de um revestimento de conversão de fosfato e/ou cromato para melhorar a resistência à corrosão e a aderência do substrato com a camada orgânica subsequente. O principal problema é que a preparação da solução que forma o revestimento tem íons de  $\text{Cr}^{6+}$ , o qual é tóxico e cancerígeno. Em alguns países, leis ambientais limitam a utilização e regulam a disposição final destas soluções (1).

Taninos são compostos naturais (polifenóis) que ocorrem em várias partes de plantas vasculares, como por exemplo, nas folhas, espinhos, casca, sementes, flores e no caule (tronco). Podem ser encontrados na forma condensada e hidrolisável. Mangrove consiste principalmente de taninos condensados ou protocianidina (2).

Extratos naturais de tanino têm sido empregados desde o início dos anos 90 na indústria do couro. Os usos mais recentes incluem: adesivos, flocculantes, modificadores de viscosidade, inibidores e conversores de corrosão. São também inibidores de corrosão orgânicos amplamente utilizados dissolvidos em eletrólitos em contato com ferro ou aço para controle de corrosão. Taninos vem sendo denominados conversores de corrosão porque eles podem converter produtos de corrosão (ferrugem) realmente em ferro-tanatos (3).

A eficiência protetiva dos ferro-tanatos contra o avanço da corrosão não é universalmente aceita devido a diversidade dos materiais utilizados nos diferentes estudos. Estudos mostram que taninos extraídos da casca de árvores de manguezais são excelentes inibidores de corrosão de aço em meio ácido. Além disso, a eficiência da proteção decresce com o aumento do pH. O mecanismo de inibição em baixos pH resulta da adsorção química de moléculas de tanino, enquanto que em pH mais alto a inibição ocorre segundo a formação de ferro-tanatos (4).

Estudos recentes relatam o uso de tanino para selagem de camadas de conversão de fosfatos sobre substratos ferrosos. Além disso, podem ser inibidores de corrosão efetivos para diferentes metais em determinadas situações e ambientes (5).

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

---

## Metodologia

---

O tanino utilizado neste trabalho foi obtido a partir de casca de acácia negra e foi fornecida pela TANAC S.A. A amostra sem tratamento foi chamada de “branco” e foi abreviada como BR enquanto as amostras tratadas foram chamadas de TAN2 e TAN8 conforme o tempo de imersão, 2 e 8 minutos, respectivamente.

O processo de preparação das soluções foi mantido o mesmo. Primeiramente, o pH da água deionizada foi ajustado para aproximadamente 4 com ácido acético. Em seguida, o tanino foi adicionado à água até concentração de 2 g/L. A mistura foi guardada por 24 horas.

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

Então, as folhas foram lavadas com água deionizada e imersas nas soluções de tanino utilizando um equipamento de imersão (*dip-coating*) para atingir uma taxa constante de

imersão. Os tempos de imersão utilizados neste trabalho foram 2 e 8 min. Após a aplicação do revestimento, as folhas foram curadas em forno durante 40 min a 150°C.

Os testes eletroquímicos foram conduzidos em uma célula de três eletrodos com eletrólito de NaCl 0,1 M e pH próximo a 5. A polarização potenciodinâmica foi realizada com passo de 0,3 mV/s e após 90 minutos de potencial de estabilização.

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

## Resultados e discussão

A seguir serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Inicialmente apresentamos os resultados do ensaio do tanino adicionado na solução de ensaio. Em seguida, discutimos os resultados obtidos pelos ensaios realizados nas amostras nas quais as camadas de tanino foram produzidas segundo um tempo de imersão de 2 ou 8 minutos.

O ensaio de polarização potenciodinâmica para as amostras com tanino na solução do ensaio. Este ensaio eletroquímico permite avaliar a corrente de corrosão de cada uma das amostras. Com isso, podemos identificar quais delas tem menor resistência a corrosão. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos pelas amostras sem tratamento (BR) e ensaiadas com uma solução de NaCl com adição de tanino (TAN). Com isso, é possível comparar ao desempenho delas entre si e avaliar o efeito de inibição do tanino.

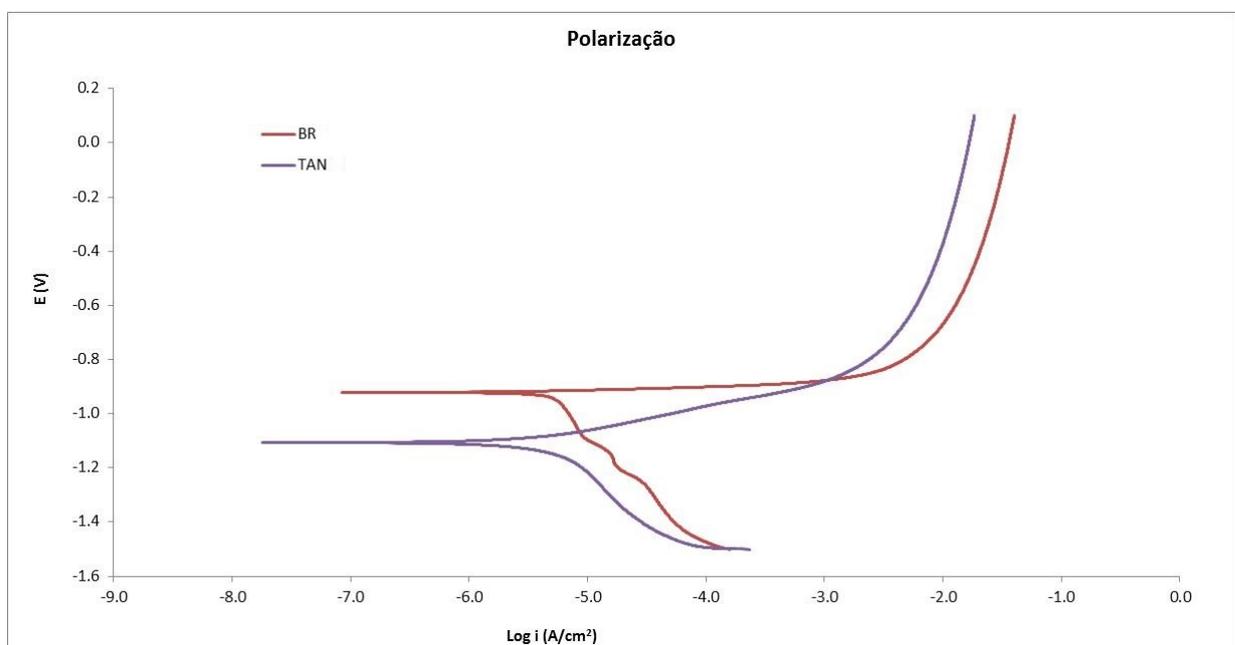
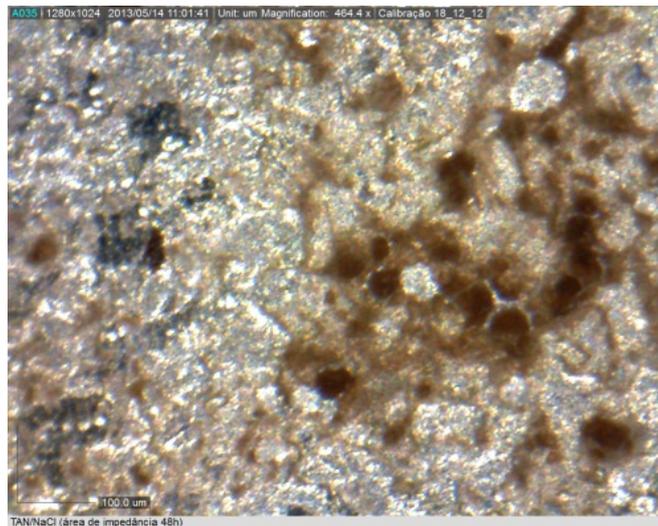


Figura 1 - Comparação entre amostras BR e TAN2.

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

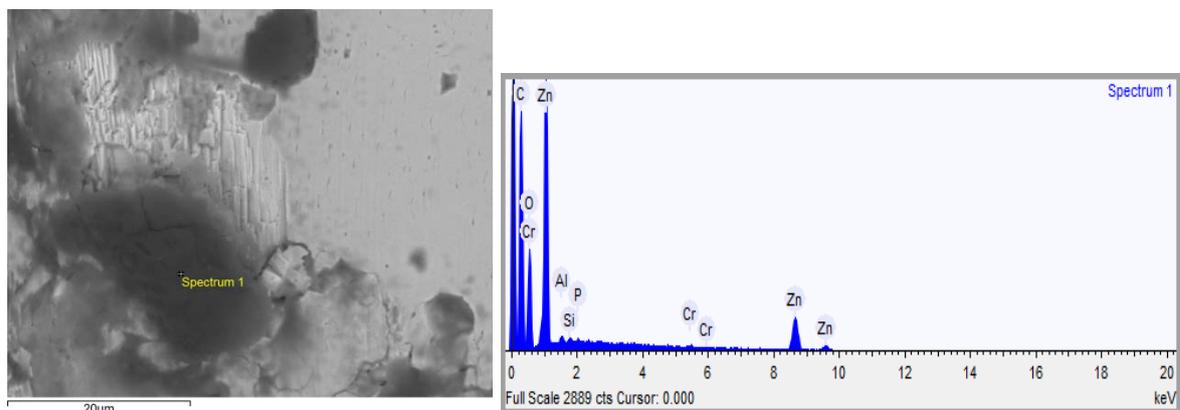
A Figura 2 apresenta uma fotografia obtida através de microscópio ótico em que se buscava confirmar a formação de uma camada de deposição de partículas de tanino, bem como a formação ou não de filme homogêneo e contínuo.



**Figura 2 - Fotografia através de microscópio ótico da amostra ensaiada em presença de tanino.**

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

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



**Figura 3 - Resultado da análise por MEV associado a EDS.**

Podemos observar novamente que o depósito de partículas não foi contínuo ao longo da superfície do metal. A análise por EDS foi realizada exatamente sobre uma região em que

aparente houve um depósito significativo de partículas. Encontramos uma elevada concentração de zinco, esperado uma vez que o substrato é aço galvanizado. Além disso, observamos uma elevada concentração de carbono o qual indica a presença de material orgânico que, neste caso, é o tanino. Dessa forma, podemos confirmar a deposição de tanino sobre o substrato.

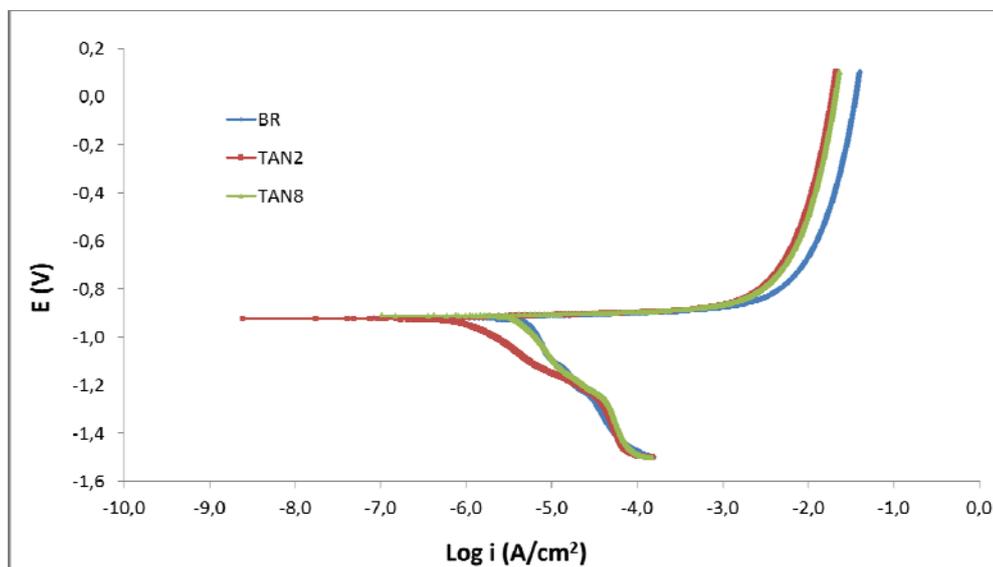
A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos no ensaio de câmara úmida para as amostras BR, TAN2 e TAN8.

**Tabela 1 - Resultados da análise por câmara úmida.**

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

Segundo o ensaio de câmara úmida, as duas amostras tratadas apresentaram resultados melhores do que a amostra sem tratamento. Além disso, a amostra TAN2 teve o início do processo de corrosão em um tempo menor do que a amostra TAN8, contudo, não atingiu graus de corrosão tão elevados ao fim das 360 horas de ensaio.

A Figura 4 apresenta o ensaio de polarização potenciodinâmica de todas as amostras estudadas. Este ensaio eletroquímico permite avaliar a corrente de corrosão de cada uma das amostras. Com isso, podemos identificar quais delas tem menor resistência a corrosão.



**Figura 4 - Polarização amostras BR, TAN-2 e TAN-8.**

Através deste ensaio, percebemos que a amostra TAN2 apresentou valores menores de corrente de corrosão e, portanto, uma maior resistência a corrosão. Por outro lado, um resultado inesperado foi a proximidade dos resultados obtidos pela amostra sem tratamento (BR) e por aquela com maior tempo de imersão (TAN8). Apesar deste resultado anômalo,

---

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

### Conclusões

---

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

Os resultados de polarização indicam que a amostra TAN2 apresenta um comportamento mais apropriado como formador de camada de conversão para proteção contra corrosão. Somando-se a isso, os resultados de câmara úmida também apontam para o mesmo comportamento, ainda que a amostra TAN8 tenha bons resultados nessa análise.

A análise dessa amostra por MEV associado a um EDS confirma a presença de áreas escuras com elevada concentração de carbono. A partir disso, concluímos que tais regiões são formadas por depósitos de partículas de material orgânico, neste caso tanino, sobre o substrato.

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

### Referências bibliográficas

---

- (1) ZHAO, J., et al., Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. **Surface and Coatings Technology**. 2001.
- (2) BASTOS, L. L., et al., **Revestimento de silano com inibidor a base de tanino para o aço galvanizado**, Trabalho de diplomação, UFRGS, 2013.
- (3) MATAMALA, G., SMELTZER, & DROGUETT, G., Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark. **Corrosion Science**. 2000.
- (4) RAHIM, A. A., et al., Mangrove (*Rhizophora apiculata*) tannins: an eco-friendly rust converter. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. 2011.
- (5) PERES, R. S., Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. **Dissertação de Mestrado**. Porto Alegre : UFRGS, 2010.