

---

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

## **Otimização das variáveis do processo de conversão de revestimento nanocerâmico à base de Titânio sobre aço galvanizado.**

Julia B. Saldanha<sup>a</sup>; Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso<sup>b</sup>; Jane Zoppas Ferreira<sup>c</sup>

### **Abstract**

---

Treatments such as chromatization are used aiming at increasing corrosion resistance of metal surfaces. However, it presents environmental problems. For this reason, new Technologies, such as nano ceramic coating, have been studied. They can be obtained by the immersion of metal pieces in solutions containing titanium, zirconium or cerium ions. This paper presents a study on the influence of the variable process: solutions pH, immersion timed, concentration of the reagents and use of oxidant over the corrosion resistance of layers converted based on hexafluorotitanic acid in the galvanized steel. The electrochemical behavior was investigated aiming at evaluating the protection against coating corrosion. The optimum parameters of the variables were also analyzed. The performance of the nano ceramic coating of Ti was compared with the trivalent chromatization in the galvanized steel. Finally, it was observed that the nano ceramic coating based on Ti holds anticorrosive properties initially superior, while the trivalent chromatization keeps the properties for a longer time. The nano ceramic coating presented an increase in the resistance to the galvanized steel corrosion when prepared within the optimum conditions found in the present study without the use of oxidant in the conversion solution.

**Keywords:** nano ceramic, corrosion, hexafluorotitanic, galvanized steel, coating.

### **Resumo**

---

Visando aumentar a resistência à corrosão de superfícies metálicas, são empregados tratamentos como a cromatização. Entretanto, esta apresenta problemas ambientais. Por este motivo novas tecnologias vêm sendo estudadas, como os revestimentos nanocerâmicos, que podem ser obtidos pela imersão de peças metálicas em soluções contendo íons de titânio, zircônio ou cério. Este trabalho apresenta um estudo da influência das variáveis de processo: pH da solução, tempo de imersão, concentração dos reagentes e utilização de oxidante sobre a resistência à corrosão de camadas convertidas à base de ácido hexafluorotitânico no aço galvanizado. Foi investigado o comportamento eletroquímico, visando avaliar a proteção contra a corrosão do revestimento. Também foram analisados os parâmetros ótimos das variáveis. O desempenho do revestimento nanocerâmico de Ti foi comparado ao da cromatização trivalente no aço galvanizado. Foi observado, finalmente, que o revestimento nanocerâmico à base de Ti possui propriedades anticorrosivas superiores inicialmente, enquanto a cromatização trivalente mantém as propriedades por mais tempo. O revestimento nanocerâmico apresentou um aumento na

---

<sup>a</sup> Graduando em Engenharia de Materiais – Laboratório de Corrosão e Reciclagem de Materiais (LACOR) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>b</sup> Mestre em Ciência dos Materiais – Laboratório de Corrosão e Reciclagem de Materiais (LACOR) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>c</sup> Professora e Doutora de Engenharia de Materiais – Laboratório de Corrosão e Reciclagem de Materiais (LACOR) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

resistência à corrosão do aço galvanizado quando preparado dentro das condições ótimas encontradas no presente estudo e sem a utilização de oxidante na solução de conversão.

**Palavras-chave:** corrosão, revestimento, nanocerâmico, aço galvanizado, hexafluortitânio.

## **Introdução**

---

Um dos metais mais utilizados mundialmente, devido ao seu baixo custo e propriedades mecânicas, é o aço. Porém este é um material que sofre com a corrosão, provocando assim a procura por novas técnicas para diminuição deste fenômeno. Estima-se que um quinto da produção mundial de aço é destinado a repor perdas causadas pela corrosão [1].

Os revestimentos galvanizados têm sido vastamente utilizados para proteger o aço, atuando como um ânodo de sacrifício, proporcionando assim uma proteção galvânica excelente. Entretanto esta proteção acaba sofrendo processos de corrosão quando submetida a meios mais agressivos, incentivando assim a utilização de revestimentos de conversão [2][3].

Entre os revestimentos de conversão um dos mais conhecidos, utilizado e eficaz é a cromatização hexavalente. Contudo este processo gera resíduos como o cromo hexavalente que, além de poluente, é a forma mais perigosa do cromo, sendo considerado carcinogênico e tóxico, fazendo com que seja banido em muitos países [4][5][6].

Várias técnicas vêm sendo estudadas como substitutas para este processo de cromatização e algumas inclusive já estão sendo utilizadas na indústria. Visando processos livre de cromo ou que utilizam o cromo trivalente, o tratamento de superfícies com nanocerâmicos está entre estas novas tecnologias desenvolvidas, já que possui menor consumo de energia, é apropriado para diversos metais, gera resíduos de fácil tratamento e menor quantidade efluentes. Os processos nanocerâmicos utilizam uma composição à base de flúor e zircônio e/ou titânio para produzir uma camada nanocerâmica sobre substratos metálicos, isenta de metais tóxicos e componentes orgânicos [7][8].

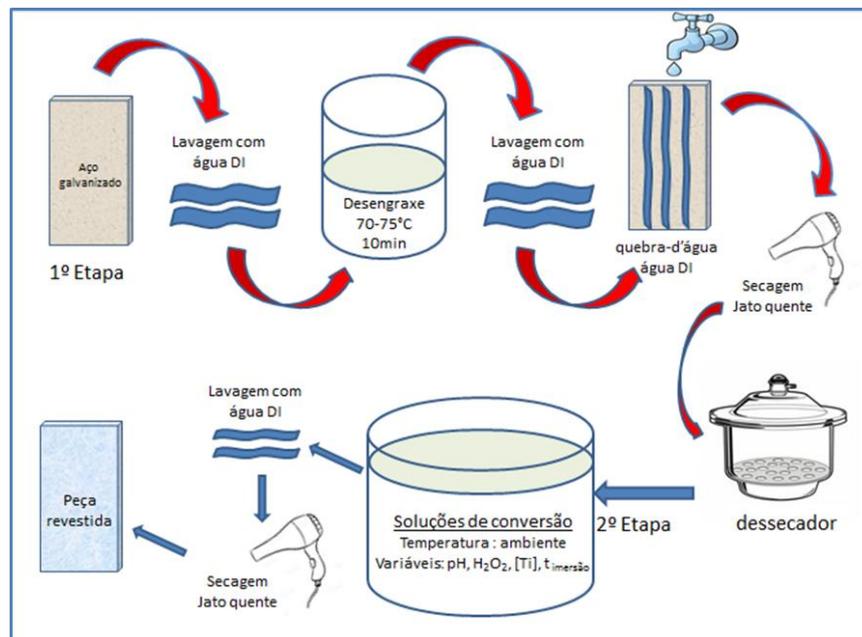
O presente trabalho visa especialmente à análise de variáveis que influenciam o processo de conversão com revestimento nanocerâmico à base de titânio, sobre um substrato de aço galvanizado. Também foi realizada a comparação dos revestimentos com uma peça revestida com cromo trivalente.

Para o estudo foi empregado um projeto experimental fatorial, onde se observou como as variáveis, e a interação das mesmas, influenciam as respostas do sistema na análise da resistência à corrosão desempenhada pelo revestimento em cada peça. Esta resistência à corrosão foi analisada através de testes de potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e névoa salina, além da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar por energia dispersiva (EDS).

## **Metodologia**

---

Utilizaram-se amostras cromatizadas (cromo trivalente), revestidos com nanocerâmico de titânio e sem revestimento, ou seja, de aço galvanizado. Utilizou-se o reagente  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  (ácido hexafluortitânico) como revestimento nanocerâmico. É possível observar na Figura 1 o tratamento inicial ao qual foram submetidas as peças de aço galvanizado.



**Figura 1. Diagrama de produção das amostras. Processos de preparação de superfície (etapa 1) e de revestimento de conversão com nanocerâmico (etapa 2).**

Na etapa de obtenção do revestimento de nanocerâmico foi utilizada uma solução de ácido hexafluorotitânico com diferentes concentrações de titânio. Para ajustar o pH da mesma foi utilizado  $\text{NaOH}$  1 mol/L. Em alguns casos foi adicionado  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20 ml/L) à solução, tornando necessário um novo ajuste do pH.

As peças, logo da preparação superficial, foram imersas na solução de conversão através do método de dip-coating (proporcionando maior exatidão no tempo de imersão e livre de tremores ou movimento das peças) com velocidade de entrada e retirada de imersão de  $7 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Foram variados alguns parâmetros na solução de titânio, como a concentração (entre 2,0 mmol e 6,0 mmol), o pH (2,5 a 5,0) e a presença ou não de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O tempo de imersão no dip-coating também foi uma variável considerada (60s a 600s). Para o caso de utilização de peróxido de hidrogênio, utilizou-se uma quantidade de 2mL/100mL de água para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% Vol.

A cromatização trivalente, foi realizada a uma temperatura de  $60^\circ\text{C}$  e as peças eram imersas durante 60 segundos. As condições de uso e o preparo da solução foram realizados conforme

ficha técnica do fornecedor. O revestimento obtido produz camadas verde-claras, com leve iridescência sobre zinco puro.

Foi utilizado um projeto experimento utilizando ferramentas de estatística através de uma metodologia que organiza experimentos, reduzindo assim o tempo e a quantidade de matéria-prima necessária, mantendo a significância e confiança do experimento. Este método otimiza um sistema, onde se obtém resultados diferentes ao modificar os parâmetros do processo.

Existem três tipos diferentes de parâmetros de entrada: parâmetros que se deseja alterar, parâmetro constante e o ruído (não pode ser controlado já que é uma resposta do sistema).

Este projeto ocorre em quatro etapas: planejamento de experimento, execução, análise dos resultados e otimização do sistema, com o intuito de maximizar o desempenho do mesmo [9].

Na realização do projeto foram escolhidos três fatores contínuos (pH, concentração de titânio e tempo de imersão) e um fator categórico (peróxido de hidrogênio). Os níveis escolhidos para cada fator tiveram como base a literatura consultada, trabalhos anteriormente realizados pelo grupo de pesquisa e alguns estudos preliminares. A tabela 1 possui os fatores e respectivos níveis empregados.

**Tabela 1 - Fatores utilizados e seus níveis**

Fatores	Nível baixo	Nível alto	Tipo de fator
pH	2,5	5,0	Contínuo
[Ti]	2 mmol	6 mmol	Contínuo
t <sub>imersão</sub>	60 s	600 s	Contínuo
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Com	Sem	Categórico

Optou-se pela blocagem do experimento devido à impossibilidade de realização de todos os ensaios sob as mesmas condições experimentais, separando então em três blocos. Os blocos são usados para reduzir vícios e erros oriundos de influências externas no experimento (Tabela 2).

**Tabela 2 - Número de amostras propostas com seus respectivos valores de pH, concentração de Titânio, tempo de imersão e uso ou não H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Assim como também o bloco de cada amostra**

Order	Run	Block	pH	Tempo de Imersão (s)	Concentração de Ti (mmol)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
5	1	1	3,75	330	4,00	Não
6	2	1	3,75	330	4,00	Não
1	3	1	2,98	165	2,78	Não
10	4	1	2,98	495	5,22	Sim
3	5	1	4,52	165	5,22	Não
2	6	1	4,52	495	2,78	Não
7	7	1	2,98	165	2,78	Sim
8	8	1	4,52	495	2,78	Sim
11	9	1	3,75	330	4,00	Sim
9	10	1	4,52	165	5,22	Sim
12	11	1	3,75	330	4,00	Sim
4	12	1	2,98	495	5,22	Não
37	13	3	3,75	330	2,00	Sim
30	14	3	3,75	330	6,00	Não
28	15	3	3,75	600	4,00	Não
25	16	3	2,50	330	4,00	Não
40	17	3	3,75	330	4,00	Sim
38	18	3	3,75	330	6,00	Sim
29	19	3	3,75	330	2,00	Não
36	20	3	3,75	600	4,00	Sim
32	21	3	3,75	330	4,00	Não
39	22	3	3,75	330	4,00	Sim
33	23	3	2,75	330	4,00	Sim
27	24	3	3,75	60	4,00	Não
35	25	3	3,75	60	4,00	Sim
31	26	3	3,75	330	4,00	Não
34	27	3	5,00	330	4,00	Sim

26	28	3	5,00	330	4,00	Não
13	29	2	4,42	165	2,78	Não
19	30	2	3,5	165	2,78	Sim
16	31	2	2,58	495	5,22	Não
22	32	2	4,42	495	5,22	Sim
20	33	2	4,42	495	2,78	Sim
23	34	2	2,58	330	4,00	Sim
14	35	2	3,5	495	2,78	Não
15	36	2	3,5	165	5,22	Não
24	37	2	3,5	330	4,00	Sim
17	38	2	2,58	330	4,00	Não
18	39	2	2,58	330	4,00	Não
21	40	2	4,42	165	5,22	Sim

Foram realizados três ensaios eletroquímicos: potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. As medidas foram todas realizadas em solução de NaCl 0,1M e pH 5. O OCP foi medido durante 1 h de imersão com intervalo de medida de 1s.

O ensaio de polarização foi realizado após o ensaio de OCP, ou seja, após 1 h de imersão na solução para estabilização do potencial. O intervalo de varredura foi de -150 mV até +600 mV (em relação ao OCP), com velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup> e intervalos de 0,5 mV.

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os ensaios de névoa salina foram realizados com o objetivo acelerar as condições encontradas em ambiente marinho, altamente corrosivo.

## Resultados e discussão

Cada parâmetro foi avaliado separadamente. Os parâmetros ótimos foram comparados com a cromatização trivalente e o branco (peça sem revestimento). Na Tabela 3 é possível observar os valores numéricos obtidos para cada amostra, assim como também para uma amostra de aço galvanizado (branco) e três amostras que receberam cromatização trivalente, e seu respectivo ensaio. Estes valores foram utilizados no projeto de experimento.

**Tabela 3 - Valores numéricos obtidos em cada ensaio para cada amostra analisada. OCP = Potencial de circuito aberto, Icorr = Corrente de corrosão, Z = Impedância, N.S. = Névoa Salina.**

amostras	OCP (V) 1 h	Icorr (nA/cm <sup>2</sup> )	Z (Ω) 1 h	Z (Ω) 72 h	N.S. (h)
1	-0,8	683.600	5700,82	4930,40	24
2	-0,806	368.170	14179,90	1229,52	24
3	-0,811	548.470	4651,37	2044,72	5
4	-0,816	2.901.100	10407,70	11076,50	8
5	-0,79	346.010	27711,60	4968,56	24
6	-0,806	430.220	29537,20	3348,45	26
7	-0,815	507.190	23558,20	8245,54	8
8	-0,819	425.430	21630,80	5779,85	5
9	-0,826	913.910	8192,65	2015,00	24
10	-0,828	2.798.600	7483,66	2414,09	7
11	-0,823	625.470	7964,25	1480,38	25
12	-0,813	842.760	1190,28	1530,79	5
13	-0,818	494.330	6214,59	1273,66	7
14	-0,821	1.339.400	11486,60	2163,97	8
15	-0,811	758.340	5817,44	1901,10	48
16	-0,812	512.090	2075,87	2352,50	7
17	-0,854	112	18177,80	22782,6	5
18	-0,811	2.340.300	4738,19	1721,16	7
19	-0,802	1.486.100	2862,41	1453,23	24
20	-0,822	992.520	12263,10	6021,10	24
21	-0,811	466.410	13482,80	1975,48	24
22	-0,837	674.620	9880,25	2011,83	3
23	-0,851	8.693.400	3969,25	2734,24	2
24	-0,831	32.480.000	5794,77	1651,25	2
25	-0,826	4.633.000	20086,30	1635,27	5
26	-0,846	1.713.000	12608,20	1900,27	7
27	-0,838	39	20644,40	2168,68	5

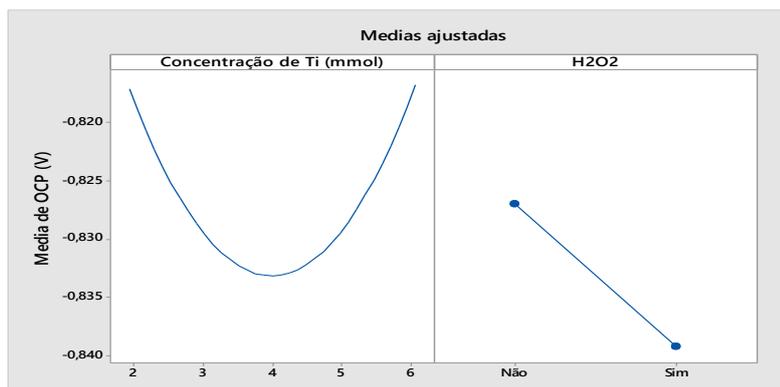
28	-0,831	1.887.500	20460,40	1754,60	2
29	-0,842	6.461.100	13314,40	2221,67	5
30	-0,861	1.208.800	19144,00	1906,30	5
31	-0,843	12.795.000	4908,83	1463,76	24
32	-0,857	728.570	5222,78	2637,82	2
33	-0,855	6.795.800	14480,70	6483,86	3
34	-0,854	4.770.800	7428,30	1937,78	5
35	-0,846	5.437.900	3569,12	1188,96	3
36	-0,832	31.767.000	5690,19	1951,09	3
37	-0,839	12.125.000	4347,63	1189,89	5
38	-0,851	12.520.000	11423,20	1963,26	5
39	-0,855	16.994.000	6083,56	1110,37	7
40	-0,854	2.425.100	13252,80	1890,61	7
Aço Gal.	-0,852	4.427.800	1920,44	1732,33	3
Cr III <sup>1</sup>	-0,841	913.040	46971,10	38665,20	48
Cr III <sup>2</sup>	-0,843	143.300	22178,10	30842,70	24
Cr III <sup>3</sup>	-0,841	100.280	278,96	28810,60	48

A análise foi realizada sobre a variância dos resultados (DOE) para as variáveis de resposta analisadas. O P valor está relacionado com o Teste F e pode ser utilizado para verificar se um fator possui efeito significativo sobre a resposta do sistema. Se o P Valor de um determinado fator for menor que o nível de significância utilizado, então ele tem efeito significativo. Neste caso o nível de significância adotado foi de 0,05 para o p Valor (50).

### **Potencial de circuito aberto.**

Neste ensaio foram obtidos dois P Valores abaixo de 0,05. Para o peróxido de hidrogênio (0,003) e para a concentração de titânio ao quadrado ( $[Ti]^2$ ) (0,020).

Ao avaliar os efeitos principais para este ensaio, evidencia-se uma relação quadrática da concentração de titânio com o OCP, assim como também é possível observar que os melhores resultados foram obtidos quando não foi utilizado o peróxido de hidrogênio (Figura 2)



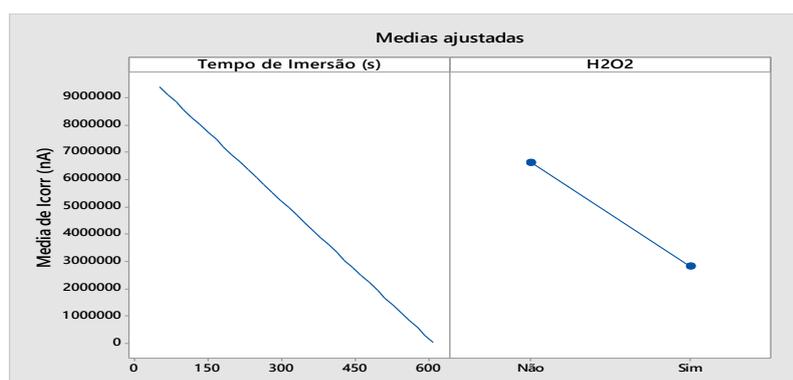
**Figura 2 - Gráfico dos efeitos principais (concentração de titânio e peróxido de hidrogênio) para o Potencial de circuito aberto (OCP).**

### **Polarização Potenciodinâmica.**

Nesta análise foi utilizado o valor de  $I_{corr}$  (nA) obtido no ensaio (Tabela 3). O valor de  $I_{corr}$  foi obtido através do método de extrapolação das linhas de Tafel.

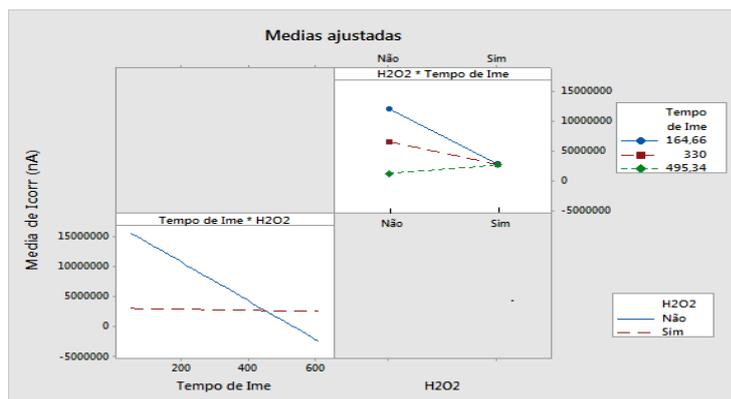
Os p Valores obtidos para o tempo de imersão ( $t_{imersão}$ ) e a interação entre este e o peróxido de hidrogênio ( $t_{imersão} * H_2O_2$ ) foram: 0,028 e 0,037, respectivamente.

Na figura 3 estão representados os principais efeitos para o ensaio de polarização mostrando uma forte relação do tempo de imersão com a medida de  $I_{corr}$  do ensaio.



**Figura 3. Gráfico com os principais efeitos sobre a polarização, medição feita através da corrente de corrosão.**

Também é possível observar uma melhora quando foi empregado o peróxido de hidrogênio na solução de conversão, de forma oposta aos resultados obtidos pelo ensaio de OCP. Entretanto o p Valor obtido é relacionado com a interação do peróxido de hidrogênio e o tempo de imersão. A figura 4 mostra a interação entre ambas variáveis.



**Figura 4. Interação entre variáveis: peróxido de hidrogênio e tempo de imersão.**

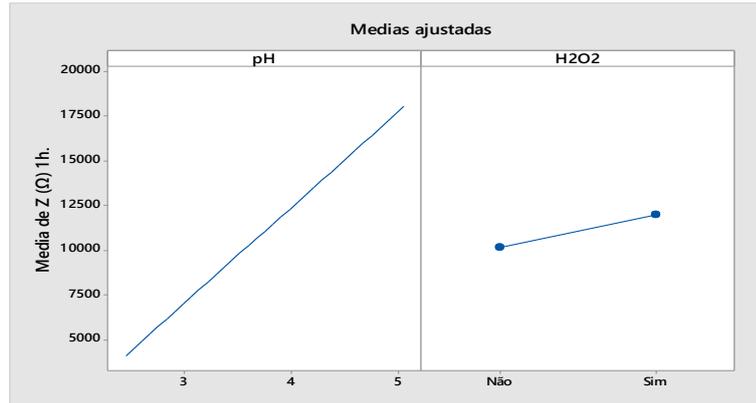
Ao estudar o comportamento da interação das variáveis, obtém-se um comportamento quase constante do tempo de imersão sobre a corrente de corrosão quando é utilizado peróxido de hidrogênio. Desta forma, quando o peróxido é empregado, o tempo de imersão deixa de ser uma variável significativa, já que para diversos tempos de imersão a corrente de corrosão não muda significativamente. Entretanto, se o peróxido de hidrogênio não é utilizado verifica-se uma menor corrente de corrosão quando os tempos de imersão são maiores.

### **Espectroscopia de impedância eletroquímica.**

Para o ensaio de impedância foram analisados dois valores, a impedância  $Z(\Omega)$  para 1 h e para 72 h em contato com o eletrólito.

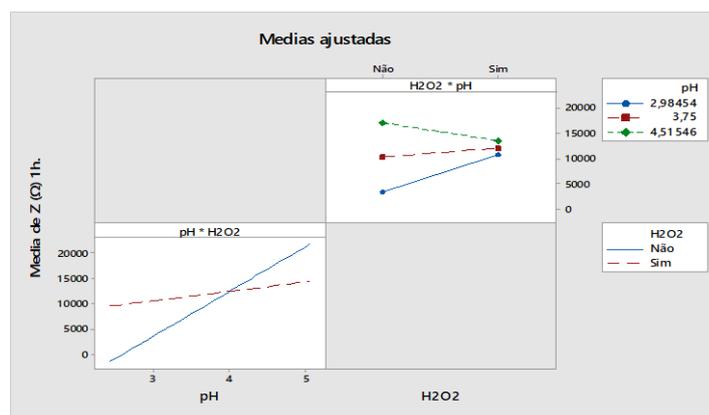
Foram obtidos dois p Valores significativos para o ensaio em 1 hora, porém no ensaio a 72 horas isto não foi possível. O pH apresentou um p Valor de 0,001 e a interação do pH com o peróxido de hidrogênio um p Valor de 0,026. Ambos os valores foram avaliados estatisticamente pelas gráficas fatoriais da superfície de resposta.

Na figura 5 estão representados os efeitos principais (pH e  $H_2O_2$ ) sobre a impedância. O pH possui um forte efeito sobre a impedância, quando este aumenta provoca o aumento da medida  $Z$  e assim uma maior resistência a passagem de corrente pela área analisada. Do mesmo modo quando foi utilizado o peróxido, foram obtidos maiores valores de impedância, porém este aumento não foi tão pronunciado.



**Figura 5 - Principais efeitos, pH e peróxido de hidrogênio, sobre a impedância.**

Ao analisar a interação entre pH e peróxido de hidrogênio, observa-se que a solução de conversão contendo peróxido provoca uma leve melhoria na resistência à corrosão quando o pH aumenta. Entretanto para soluções sem o peróxido ocorre uma melhoria mais pronunciada com o aumento do pH e a impedância obtém valores maiores, justificando assim que na presença do peróxido a variável pH possui uma menor influência sobre a resistência a corrosão, mesmo provocando um pequeno aumento. Quando este não está presente, a impedância obtém valores muito baixos ou muito altos dependendo do pH, como pode ser observado nos gráficos da Figura 6. Esse resultado torna o uso de peróxido importante quando o pH não pode ser controlado, já que ao variá-lo os valores de impedância não se alteram de forma muito acentuada.

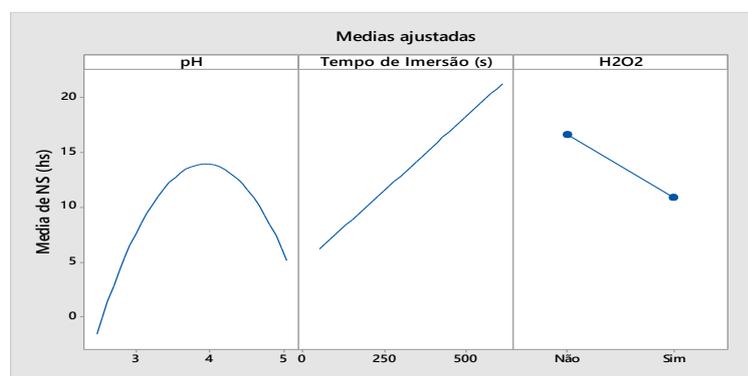


**Figura 6 - Gráficos de interação entre pH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a análise de impedância após uma hora de repouso na solução salina de NaCl 0,1M.**

## Névoa Salina

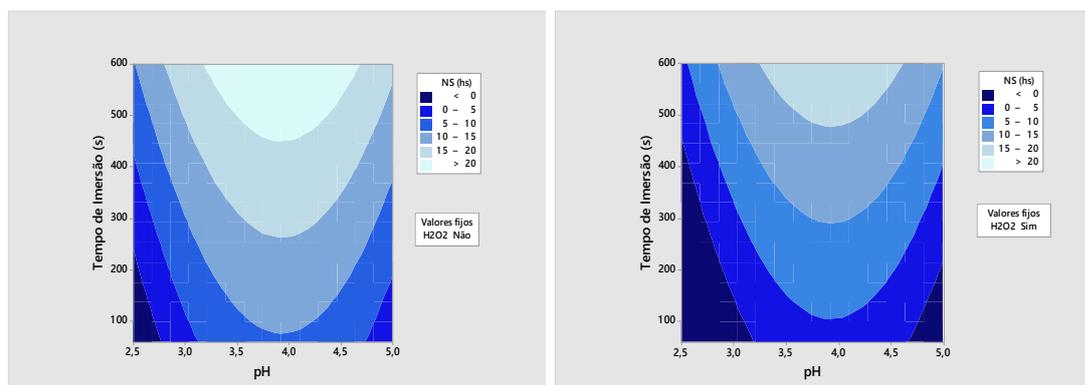
Os p Valores obtidos para este ensaio utilizando o método estatístico de superfície de resposta, foram significativos ( $<0,05$ ) para o tempo de imersão (0,014), o peróxido de hidrogênio (0,047) e o quadrado do pH (0,023).

Na figura 7 são representados os efeitos principais sobre o ensaio de névoa salina. Pode-se observar uma tendência a aumentar o tempo sem corrosão na névoa salina quando aumenta o tempo de imersão e quando não é utilizado o peróxido de hidrogênio. Evidencia-se o aumento da resistência em um pH intermediário ao intervalo utilizado.



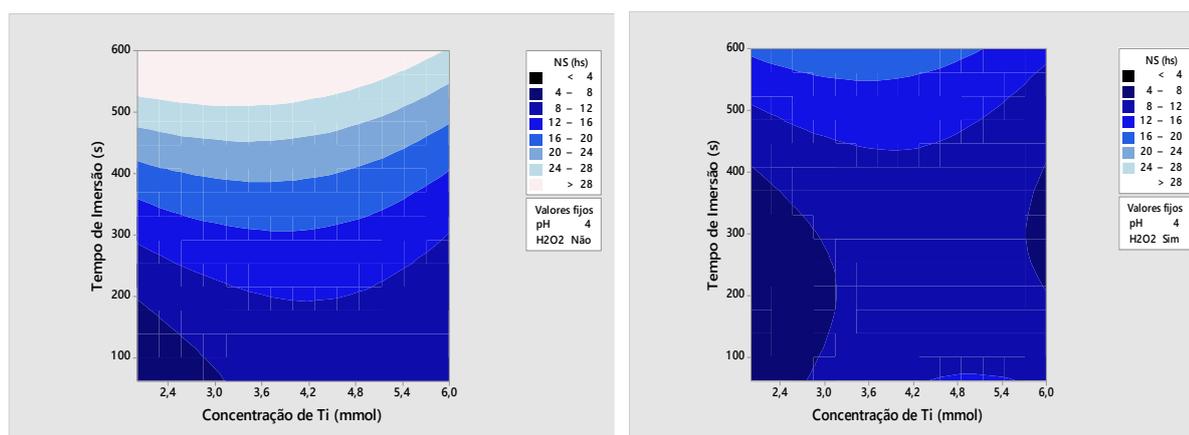
**Figura 7. Principais fatores de influência (pH,  $t_{imersão}$ ,  $H_2O_2$ ) sobre o ensaio de nevoa salina.**

Nos ensaios com e sem peróxido de hidrogênio, pode-se observar uma tendência similar em ambos os ensaios (figura 8), porém fica evidente a melhoria na resistência à corrosão quando não é utilizado o oxidante. As regiões mais claras correspondentes a tempos maiores em névoa salina são maiores no gráfico da esquerda na figura 8, sem a utilização de peróxido de hidrogênio.



**Figura 8 - Gráficos de contorno para o ensaio de névoa salina em relação ao tempo de imersão e ao pH, para amostras onde não foi utilizado o peróxido de hidrogênio (esquerda) e amostras onde foi utilizado o peróxido de hidrogênio (direita).**

Quando o valor de pH é fixado em 4,0 pode-se observar um novo comportamento em relação a concentração de titânio e o tempo de imersão. Quando não é usado o oxidante na solução de conversão foi possível perceber uma maior resistência à corrosão na névoa salina quando o tempo de imersão é elevado e os valores de concentração estão próximos de 3,6 (gráfico esquerdo, figura 9). Por outro lado, se o peróxido de hidrogênio é colocado na solução de conversão (gráfico direito, figura 9) os melhores resultados são obtidos em altos tempos de imersão para uma concentração similar à análise anterior (aproximadamente 3,6), entretanto, quando os tempos de imersão são menores, foi observada uma melhoria na névoa salina para concentrações de titânio intermediárias, contradizendo os resultados obtidos no OCP.



**Figura 9 - Gráficos de contorno para o ensaio de névoa salina em relação às variáveis: concentração de titânio e tempo de imersão, com valores fixos de pH (4,0) e livre de peróxido de hidrogênio (esquerda) e utilizando peróxido de hidrogênio (direita).**

### Otimização de resposta

A otimização de resposta foi obtida usando somente 3 ensaios, deixando assim de lado o ensaio de impedância em 72 horas onde nenhuma variável possui uma relevância significativa para a análise estatística e o OCP devido à pouca confiabilidade, pela alta interferência de fatores externos e ao pouco tempo (1 h) utilizado para medi-lo, o que não permite a devida estabilização do potencial de corrosão. Dentro destes ensaios foram considerados os parâmetros relevantes de cada um e em seguida interligados (Figura 10). Os valores ótimos são: pH 4,62,  $t_{\text{imersão}} = 600\text{s}$  e sem utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Dentre as 40 peças analisadas, 3 destas se aproximam consideravelmente às condições ótimas (pH= 4,62,  $t_{\text{imersão}} = 600\text{s}$  e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), justificando assim a análise das mesmas. As amostras selecionadas foram: 6, 15 e 31 (Tabela 4).

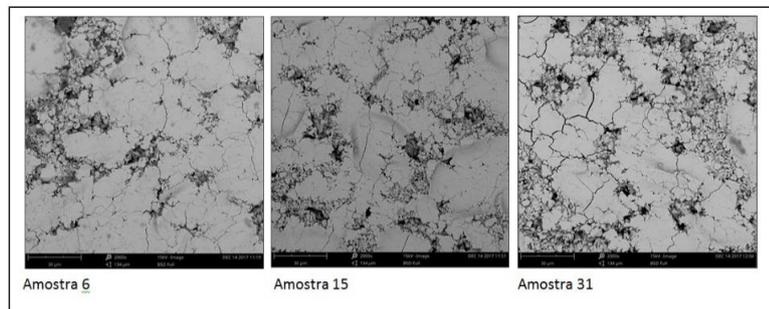
Tabela 4. Amostras para análise, com suas variáveis próximas aos valores ótimos.

Peça	pH	t <sub>imersão</sub> (s)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[Ti] (mmol)
6	4,5	495	Sem	2,78
15	3,8	600	Sem	4,00
31	4,5	495	Sem	5,22
Ótimo	4,62	600	Sem	-----

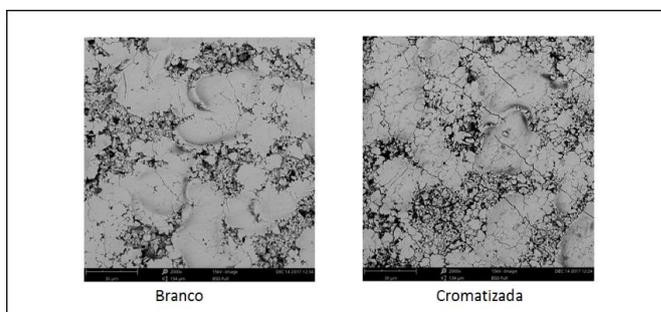
### MEV/EDS

A análise da superfície foi realizada com dois aumentos diferentes (2000x e 10000x) e duas tensões diferentes (5kV e 15kV). Estas tensões permitem analisar regiões diferentes, em que a menor tensão analisa a região mais próxima à superfície do revestimento.

As três peças juntamente com o branco e a cromatizada foram analisadas no aumento de 2000x (tensão=15kV) e foi observada uma superfície muito similar entre todas elas (Figuras 10 e 11). Regiões grandes e claras com algumas regiões mais escuras distribuídas pela peça, apresentando variação de relevos.



**Figura 10 - Análise da superfície (MEV) para as amostras 6, 15 e 31 no aumento de 2000x com tensão de 15kV.**



**Figura 11 - Análise da superfície (MEV) para o branco e a amostra cromatizada (Cr III) no aumento de 2000x com tensão de 15kV.**

Quando foram analisados qualitativamente (EDS na tensão 15 kV) os elementos de cada amostra, ficou demonstrada a presença de titânio nas três primeiras peças (6, 15 e 31), revestidas com hexafluorotitânio. Assim como também ficou evidente a presença de cromo unicamente na amostra cromatizada. Provando então que ocorreu o depósito de interesse nas peças revestidas (Figura 12).

	amostra 6		amostra 15		amostra 31		Cromatizada		Branco	
	% atômica	%massica	% atômica	%massica	% atômica	%massica	% atômica	%massica	% atômica	%massica
Zn	38.91	69.82	54.23	78.36	51.42	77.30	34.08	66.47	67.09	84.83
C	35.31	11.64	18.89	5.01	22.33	6.17	37.54	13.45	16.94	3.94
O	17.29	7.59	16.63	5.88	17.00	6.25	21.29	10.16	7.79	2.41
Ti	0.72	0.95	0.94	1.00	0.65	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	5.39	8.26	6.58	8.12	6.40	8.21	4.42	7.36	8.17	8.83
Al	0.90	0.67	1.70	1.01	1.24	0.77	1.06	0.86	0.00	0.00
Mg	0.68	0.45	0.30	0.16	0.37	0.21	0.54	0.39	0.00	0.00
Si	0.80	0.62	0.73	0.46	0.58	0.37	0.49	0.41	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.58	0.90	0.00	0.00

**Figura 12 - Porcentagem mássico dos principais elementos para as 5 amostras analisadas (tensão= 15kV).**

Observando a Figura 13, ao comparar as amostras 6 e 15 (ambas sem peróxido de hidrogênio), verifica-se que o pH é uma variável importante. Na amostra 6 a concentração de titânio e o tempo de imersão foram menores que na peça 15, entretanto esta apresentou maior porcentagem atômica de titânio no revestimento. Observa-se então que o pH 4,5 favorece o depósito de óxido na superfície.

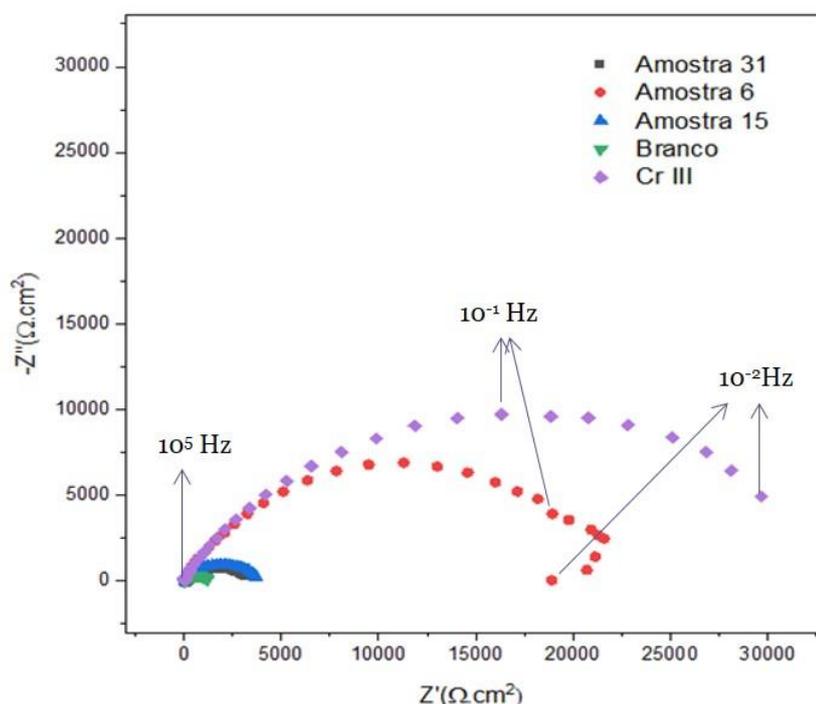
Ao analisar as três amostras, foi possível notar um menor depósito de óxido de titânio (porcentual atômico) na peça 15 onde o pH utilizado na solução de conversão foi 3,5. Já quando o pH aumenta para 4,5 (amostras 6 e 31) observa-se um maior depósito, justificando desta forma que ao aumentar o pH, próximo do valor ótimo de 4,62, a camada aumenta e favorece a resistência a corrosão dentro dos parâmetros analisados.

	amostra 6		amostra 15		amostra 31		Cromatizada		Branco	
	% atômica	%massica	% atômica	%massica	% atômica	%massica	% atômica	%massica	% atômica	%massica
Zn	29.83	53.93	42.25	63.90	38.30	60.53	26.92	58.07	52.80	76.70
C	25.85	8.59	16.11	4.47	17.68	5.13	32.14	12.74	21.67	5.78
O	23.07	10.21	19.27	7.13	21.12	8.17	32.27	17.03	12.05	4.29
Ti	12.98	17.19	12.37	13.70	13.51	15.63	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	4.96	7.66	6.86	8.86	6.38	8.61	4.72	8.70	8.11	10.06
Al	1.39	1.04	1.52	0.95	1.60	1.04	1.89	1.68	2.53	1.52
Mg	0.99	0.66	0.71	0.40	0.76	0.45	0.95	0.76	1.38	0.75
Si	0.93	0.72	0.92	0.60	0.64	0.44	1.10	1.02	1.45	0.91
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

**Figura 13 - Porcentagem mássico dos principais elementos para as 5 amostras analisadas (tensão= 5kV).**

### Espectroscopia de Impedância Eletrônica

Quando comparadas as três amostras com uma amostra revestida com cromatização trivalente e outra sem revestimento, observa-se um destaque para a peça 6, em que a concentração de titânio foi menor. Já nas outras amostras a impedância foi maior se comparada à peça sem revestimento (Branco), porém são inferiores à peça cromatizada (Figura 14).



**Figura 14 - Diagrama de Nyquist do aço galvanizado, após uma hora em contato com solução de NaCl 0,1M, em 5 amostras diferentes: revestidas com nanocerâmico de titânio, cromatizada (Cr III) e sem revestimento (branco).**

### Névoa Salina

Quando observadas as três amostras (6, 15 e 31) na Tabela 4, pode-se notar que estas estão entre os maiores tempos dentro da névoa salina; 26, 48 e 24 horas respectivamente. Quando compradas as três peças cromatizadas (CrIII), as quais ficaram na névoa salina entre 24 e 48 horas, com as revestidas com titânio torna-se evidente a melhora das mesmas, já que o aço galvanizado somente resistiu 3 horas à névoa salina.

### Conclusões

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho foi possível concluir que a camada de conversão obtida com o emprego de ácido hexafluorotitânico como pré-tratamento protetor é eficiente contra a corrosão e apresenta valores muito superiores ao aço galvanizado sem tratamento. Os parâmetros ótimos foram obtidos para uma solução de conversão com um pH de 4,62, um tempo de imersão de 600 segundos (podendo ser maior, já que este foi o maior tempo analisado) e sem a utilização de peróxido de hidrogênio.

A utilização de peróxido de hidrogênio não favoreceu a proteção à corrosão por parte do revestimento. Porém quando este está presente na solução ocorre menor influência das outras variáveis na análise contra a corrosão do revestimento protetor.

As camadas nanocerâmicas de Ti apresentaram uma resistência similar ou até superior à cromatização trivalente nas primeiras horas de ensaio, contudo podem perder as propriedades com o tempo de imersão.

**Agradecimentos:** os autores agradecem as agências de fomento CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro à pesquisa.

### Referências Bibliográficas

---

- [1] A. Groysman, “Humanitarian Aspects of Corrosion Science and Technology”, in Corrosion for everybody, Dordrecht ; New York: Springer, 2010, p. 231–286.
- [2] Nunes, L.P. e LOBO, A.C.O. Pintura industrial na proteção anticorrosiva. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1990.
- [3] Zinc and Lead Statistics. London, U.K.: International Lead Zinc Study Group, 1996.
- [4] Sreekanth, R., Pattabhi, V. e Rajan, S. S. Molecular basis of chromium insulin interactions. Biochemical and Biophysical Research Communications. 2008, Vol. 369, pp. 725-729.
- [5] Tocchetto, Marta R.L. Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, PPGE3M-UFRGS. Porto Alegre: s.n., 2004.
- [6] Júnior, Ruben B. e Carrara, Silvia M.C.M. Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental: s.n.
- [7] Brito, Edivaldo. Saiba o que é nanotecnologia e como ela pode mudar o futuro. Techtudo, 2015. <http://www.techtudo.com.br/artigos/noticia/2013/03/saiba-o-que-e-nanotecnologia-e-como-ela-pode-mudar-o-futuro.html> [Online]
- [8] Nanotecnologia. [Online] Instituto de Inovação. [http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao\\_set05.pdf](http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf)
- [9] Bernard Moody ; Comparative Inorganic Chemistry. Third Edition