

ESTUDO DE REVESTIMENTO DE CONVERSÃO QUÍMICA SOBRE
SUPERFÍCIES ZINCADAS – MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS FILMES DE
CROMATIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS À BASE DE
MOLIBDATO.

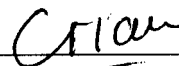
Alvaro Augusto Oliveira Magalhães

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

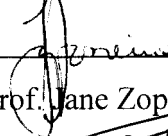
Aprovada por:



Prof. Oscar Rosa Mattos, Dr.



Prof. Christian Fiaud, Dr.



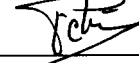
Prof. Jane Zoppas Ferreira, Dr.



Bernard Tribollet, Dr.



Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.



Nadine Pebere, Dr.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2002

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

**Specialité:
ÉLECTROCHIMIE**

**présentée par:
Alvaro Augusto OLIVEIRA MAGALHÃES**

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

le sujet de la thèse est:

**ÉTUDE DE COUCHES DE CONVERSION CHIMIQUES SUR LES SURFACES
ZINGUÉES - MÉCANISME DE LA FORMATION DES COUCHES DE
CHROMATATION ET ÉVALUATION DE COUCHES DE CONVERSION
ALTERNATIVES À BASE DE MOLYBDATE.**

Soutenue le 27 mars 2002, devant le jury composé de:

M. Christian FIAUD	Président
Mlle. Nadine PEBERE	Rapporteur
Mme. Jane Z. FERREIRA	Rapporteur
M. Oswaldo E. BARCIA	Examineur
M. Oscar R. MATTOS	Examineur
M. Bernard TRIBOLLET	Examineur

MAGALHÃES, ALVARO AUGUSTO
OLIVEIRA

Estudo de Revestimento de Conversão
Química sobre Superfícies Zincadas:
Mecanismo de Formação dos Filmes de
Cromatização e Avaliação de Alternativas à base
de Molibdato. [Rio de Janeiro] 2002

XIX, 132 p., 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2002)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Revestimento de conversão química
2. Técnicas eletroquímicas
3. Mecanismo Reacional
4. Corrosão

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A minha eterna namorada Dri

AGRADECIMENTOS

Este trabalho de tese foi realizado dentro de um acordo de cooperação entre o Laboratório de Corrosão “Prof. Manoel de Castro” do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ – Brasil e a Universidade Paris VI – França.

Eu tenho a agradecer enormemente aos meus orientadores Prof. Oscar Rosa Mattos e Prof. Isabel Cristina Margarit, não só pela dedicada orientação, mas também pela amizade, respeito e todo o carinho recebido durante os anos de realização deste trabalho.

Eu gostaria de exprimir meu profundo agradecimento ao Dr. Bernard Tribollet pela dedicação e interesse com que dirigiu este trabalho na França, tornando possível sua realização. Eu gostaria de agradecer-lhe também pela acolhida e por todo seu apoio e ajuda durante a minha estadia em Paris.

Agradeço particularmente o Prof. Oswaldo Esteves Barcia por sua colaboração neste trabalho, mas, sobretudo por nossas discussões relacionadas ou não à tese, e também pelo carinho e atenção que me dispensou.

Gostaria de agradecer aos Dr. Christian Fiaud, Dra. Nadine Pebere e Dra. Jane Zoppas Ferreira por terem aceitado o convite de participar da banca de tese, contribuindo com seus conhecimentos e experiências na análise deste trabalho.

Agradeço aos colegas do laboratório “Prof. Manoel de Castro” pela alegria da convivência, apoio e constante ajuda, em especial à amizade de Susana, Walney, Jorge, Luz Marina e Ediléia sem as quais não teria sido possível superar as dificuldades encontradas e concluir este trabalho.

Na França a tese foi desenvolvida no laboratório U.P.R. 15 do CNRS “Physique des Liquides et Electrochimie”, associado a Université Pierre et Marie Curie – Paris VI. Este laboratório é dirigido pelo Dr. Michel Keddam, a quem gostaria de agradecer

minha acolhida. Agradeço também, aos Dr. Hubert Perrot e Claude Gabrielli pela ajuda indispensável e colaboração na realização dos ensaios com a Microbalança e nas medidas Admitância Eletroacústica, e a Françoise Hubert pela valiosa ajuda na elaboração do programa de simulação.

Agradeço a todos os colegas do laboratório U.P.R. 15 do CNRS “Physique des Liquides et Electrochimie” pela acolhida e simpatia com que me receberam, e em especial à amizade de Olivier, Judith, René, Mohamed, Bouchra, David e Peter com os quais eu passei ótimos momentos que ficarão para sempre em minhas lembranças.

Eu tenho a agradecer a Usiminas, na pessoa do Eng. Fabiano Fabri de Miranda, por ceder as amostras e permitir a utilização de equipamentos e laboratórios.

Agradeço a CAPES, ao CNPq, a FAPERJ e a FUJB pelo suporte financeiro.

Agradeço a minha família que sempre me encorajou durante esses anos de estudo, e em particular a meu pai que sempre me fez ver o quanto era importante pra mim a realização deste trabalho.

Agradeço também à família de minha esposa por todo o apoio e incentivo.

Finalmente, exprimo meu mais profundo agradecimento a Adriana por ter consagrado um ano de sua vida profissional à nossa estadia em Paris, e, sobretudo por seu incentivo e paciência, principalmente nestas últimas semanas.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

ESTUDO DE REVESTIMENTO DE CONVERSÃO QUÍMICA SOBRE
SUPERFÍCIES ZINCADAS – MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS FILMES DE
CROMATIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS À BASE DE
MOLIBDATO.

Alvaro Augusto Oliveira Magalhães

Março/2002

Orientadores: Prof. Oscar Rosa Mattos

Prof. Isabel Cristina Pereira Margarit

Dr. Bernard Tribollet

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho desenvolve um modelo reacional para o mecanismo de formação de filmes de cromatização sobre o zinco e faz uma avaliação e caracterização eletroquímica e morfológica de revestimentos de conversão alternativos à base de molibdato. O modelo para a formação das camadas de cromatização baseia-se em resultados experimentais obtidos com as técnicas de cronopotenciometria, impedância eletroquímica e eletrohidrodinâmica, microbalança a cristal de quartzo, admitância eletroacústica e medida de pH interfacial. Simulações dos resultados de impedância eletroquímica e eletrohidrodinâmica corroboram o modelo proposto. As propriedades eletroquímicas e anticorrosivas, caracterizadas por cronopotenciometria e impedância eletroquímica, de revestimentos formados a partir de banhos ácidos de molibdato aplicados sobre superfícies zincadas foram comparadas ao filme de cromatização. Dentre as condições testadas, o tratamento por 10 minutos com a solução de molibdato em pH 3 acidificado com ácido fosfórico, foi o que proporcionou a formação de um filme com o melhor desempenho nos testes de imersão em meio sulfato e com um mecanismo de proteção similar ao filme de cromatização, apesar do desempenho inferior. Verifica-se, também, que a morfologia, a estrutura, as propriedades anticorrosivas e o processo de formação dos revestimentos são extremamente dependentes do tipo de ácido utilizado para acidificar as soluções de molibdato.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF CHEMICAL CONVERSION COATINGS ON ZINC SURFACES -
FORMATION MECHANISM OF CHROMATING FILMS AND EVALUATION OF
MOLYBDATE-BASED ALTERNATIVES CONVERSION COATINGS.

Alvaro Augusto Oliveira Magalhães

March/2002

Advisors: Prof. Oscar Rosa Mattos

Prof. Isabel Cristina Pereira Margarit

Dr. Bernard Tribollet

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work develops a physical model based on kinetic reactions for the chromate layer formation mechanism on zinc and makes an electrochemical and morphological evaluation and characterization of molybdate-based alternatives conversion coatings. The model for the chromate layer formation is supported by experimental results obtained with chronopotentiometric, electrochemical and electrohydrodynamical impedances, quartz crystal microbalance, electroacoustic admittance and interfacial pH measurements. Simulations of the electrochemical and electrohydrodynamical impedances experimental results corroborate the proposed model. The electrochemical and anticorrosive properties of films formed on zinc surfaces from different treatments conditions in molybdate acid baths were characterized by chronopotentiometric and electrochemical impedance measurements and compared to chromate layers. Among the conditions tested, a treatment with molybdate solution at pH 3 acidified with phosphoric acid during 10 minutes was the one that provided a film with the best performance in the sulfate medium immersion tests and has a similar protection mechanism of chromating films, in spite of a quite inferior performance. It is also verified that the morphology, the structure, the anticorrosive properties and the formation process of molybdate coatings are extremely dependent on the acid type used to acidify the solutions.

Résumé de la thèse présentée à COPPE/UFRJ comme requise pour l'obtention du titre de Docteur en Science (D.Sc.)

ÉTUDE DE COUCHES DE CONVERSION CHIMIQUES SUR LES SURFACES
ZINGUÉES - MÉCANISME DE LA FORMATION DES COUCHES DE
CHROMATATION ET ÉVALUATION DE COUCHES DE CONVERSION
ALTERNATIVES À BASE DE MOLYBDATE.

Alvaro Augusto Oliveira Magalhães
Mars/2002

Directeurs de Recherche: Prof. Oscar Rosa Mattos
Prof. Isabel Cristina Pereira Margarit
Dr Bernard Tribollet

Département: Ingénierie Métallurgique et des Matériaux

Cette thèse concerne les couches de conversion chimiques. Dans une première partie, la cinétique et le mécanisme de formation des couches de conversion de chromate formés sur des surfaces zinguées ont été étudiés à partir d'un processus de chromatisation par immersion simple utilisé par une société qui fabrique des aciers galvanisés pour l'industrie automobile et l'électroménager.

La formation de couches de conversion de chromate sur le zinc a été étudiée par chronopotentiometrie, impédances électrochimique et électrohydrodynamique, microbalance à cristal de quartz, admittance électroacoustique et mesures de pH interfacial. Les mesures électrochimiques ont été exécutées avec une électrode à disque tournant de zinc pur, les mesures de pH interfacial ont été obtenues avec un dépôt de zinc sur une grille d'or dans une cellule à jet et les mesures avec microbalance et admittance électroacoustique ont été obtenues avec un dépôt du zinc sur une électrode de cristal de quartz. Les résultats expérimentaux ont été obtenus en fonction du temps d'immersion, de la température de la solution, et de la vitesse de rotation de l'électrode.

Un modèle physique mettant en jeu différentes réactions cinétiques pour la formation des couches de chromate sur le zinc a été proposé. Le modèle que nous proposons conduit à une simulation des impédances électrochimique et électrohydrodynamique théorique qui représente correctement les impédances mesurées expérimentalement et les principaux phénomènes observés.

La proposition d'un tel modèle a comme but de mieux comprendre le mécanisme de formation de ce type de couche de conversion, afin de faciliter l'étude des couches de conversion alternatives, en raison de la toxicité et des effets cancéreux des bains de chromate. Suite aux législations récentes de protection de l'environnement il y a actuellement une recherche importante à propos des alternatives possibles à ces bains.

Par suite de ce besoin de substituer les couches de chromate par des couches à base de substances non-toxiques qui fournissent une protection anticorrosive équivalente, nous pouvons trouver déjà dans la littérature un bon nombre de travaux qui suggèrent des alternatives. Parmi ces alternatives, il y a la simple substitution des sels de chromate par des sels de molybdate dans le processus d'application de couche de conversion chimique sur aluminium, acier et zinc.

Comme la littérature est encore restreinte en ce qui concerne la caractérisation, les applications et les propriétés anticorrosives de ce nouveau type de couche de conversion, dans ce travail, nous avons décidé d'évaluer et de caractériser les possibilités de conditions différentes d'application de couches de conversion à base de molybdate sur l'acier électroaluminisé.

Dans la deuxième partie du travail, le but principal est de caractériser la morphologie et les propriétés électrochimiques de surfaces zinguées converties par immersion simple dans des bains acides de molybdate de sodium. La concentration de molybdate, l'acide pour ajuster le pH, le pH lui-même, le temps de traitement et les additifs dans le bain ont été changés systématiquement. Les performances de ces couches ont été suivies par le potentiel de circuit ouvert et par des mesures d'impédance électrochimiques en fonction du temps d'immersion dans une solution de sulfate. La formation des couches a été aussi suivie par des mesures de masse avec la microbalance à cristal de quartz.

Les résultats montrent que la morphologie, les propriétés anticorrosives et processus de formation des couches de molybdate sont très sensibles à l'acide qui ajustait le pH du bain. Les couches obtenues à partir des solutions acidifiées avec des acides sulfuriques et nitriques sont hétérogènes, noirs, fêlées et ont une efficacité de protection très faible. Par contre, l'acide phosphorique conduit à la formation de couches plus homogènes et protectrices. Les résultats d'impédance montrent que le mécanisme protecteur qui s'approche le plus du mécanisme des couches de chromatisation sur zinc vient des couches formées dans les bains qui contiennent de l'acide phosphorique.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
I.1 – Estudo Do Mecanismo De Cromatização Sobre Superfícies Zincadas	5
I.1.1 - Aplicação da Cromatização	5
I.1.2 - Tecnologia dos Processos de Cromatização	6
I.1.3 - O Processo de Cromatização	8
I.1.4 - Propriedades dos Revestimentos de Cromatização	11
I.1.5 - Mecanismos de Formação dos Filmes de Cromatização	16
I.2 – Revestimentos de Conversão Química à base de Molibdato	20
CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS	29
II.1 –Experimental Empregado no Estudo do Mecanismo de Formação dos Filmes de Cromatização	29
II.1.1 - Medidas Eletroquímicas	29
II.1.2 - Medidas de pH Local	31
II.1.3 - Medidas Piezoelétricas	33
II.1.4 – Eletrólitos	44
II.2 –Experimental Empregado na Avaliação e Caracterização dos Tratamentos de Conversão à base de Molibdato	45
II.2.1 - Procedimento dos Tratamentos de Conversão	45
II.2.2 - Testes de Imersão	47
II.2.3 - Medidas de Variação de Massa com a Microbalança a Cristal de Quartzo	48
II.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
II.4 - Análise Química por EDS	50
CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
III.1 - Estudo do Mecanismo da Cromatização	51
III.1.1 – Evolução do Potencial de circuito aberto	51
III.1.2 – Medidas de Impedância Eletroquímica	52

III.1.3 – Medidas de Impedância Eletrohidrodinâmica	57
III.1.4 – Medidas de pH local	58
III.1.5 – Medidas com a Microbalança a Cristal de Quartzo	60
III.1.6 – Medidas de Admitância Eletroacústica	67
III.1.7– Modelo do Mecanismo de Cromatização	69
III.2 - Avaliação de Alternativas à Base de Molibdato	90
III.2.1 – Pré-Seleção de Tratamentos de Conversão à Base de Molibdato Acidificados com Ácido Fosfórico	90
III.2.2 – Seleção de Tratamentos de Conversão à Base de Molibdato Acidificados com Ácidos Diferentes	97
III.2.3 – Monitoramento da Corrosão dos Tratamentos Seleccionados.	102
III.2.4 – Caracterização dos Filmes de Molibdato por Medidas de Massa com Microbalança a Cristal de Quartzo.	114
 CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	 121
 CAPÍTULO V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 123

ÍNDICE DAS FIGURAS

CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura I.1: Peso do filme formado e do zinco dissolvido em função da concentração de sulfato na solução de cromatização[22].	9
Figura I.2: Quantidade de cromo no filme em função do tempo de imersão [5].	10
Figura I.3: Cromo total vs. tempo de imersão no banho de cromatização a 47°C e a temperatura ambiente [9].	10
Figura I.4: Peso de cromo total na camada de cromatização medido por fluorescência de raios X em função do tempo de imersão do aço eletro galvanizado no banho de cromatização [9].	11
Figura I.5: Polímero de cromo III hidratado [46].	14
Figura I.6: Gráficos da perda de zinco e da espessura do filme de cromatização em função do tempo de imersão[5].	17
Figura I.7: Microscopias eletrônicas de varredura de revestimentos de molibdato sobre zinco: (A) imersão simples em Na ₂ MoO ₄ 30 g/l, pH 5, 17°C (804x); (B) polarização catódica em Na ₂ MoO ₄ 10 g/l, pH 3, 17°C, 320mV (804x); (C) polarização catódica em Na ₂ MoO ₄ 30 g/l, pH 3, 60°C, 320mV (804x) [50].	23
Figura I.8: Relação entre pH e potencial do aço tratado nos banhos de molibdato imerso em Na ₂ SO ₄ 0,1M a 22°C após: 30 minutos (o–o) e 60 minutos (Δ- Δ) [37].	25
Figura I.9: Peso dos filmes de molibdato obtidos a partir da imersão do aço por 10 min em banhos de Na ₂ MoO ₄ 0,1M acidificados com H ₃ PO ₄ [37].	25
Figura I.10: Diagramas de impedância de amostras de aço eletro galvanizado com revestimento de molibdato(A) e sem tratamento (B) imersos em NaCl 3,5%[39].	28

CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS

Figura II.1: Célula eletroquímica de 3 eletrodos	31
Figura II.2: Esquema da montagem da medida de pH local	32
Figura II.3: Esquema do princípio de um oscilador de Miller [67].	35
Figura II.4: Pastilhas de Cristal de Quartzo com eletrodos de ouro	37

Figura II.5: Montagem da pastilha sobre o suporte em resina epóxi.	38
Figura II.6: Esquema da montagem experimental da microbalança.	39
Figura II.7: Circuito de Butterworth-van Dyke [62].	41
Figura II.8: Representação do diagrama da admitância de um quartzo em Nyquist.	42
Figura II.9: Esquema da montagem experimental de admitância eletroacústica.	44
Figura II.10: Células eletroquímicas de 3 eletrodos utilizadas nos testes de imersão.	48

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura III.1: Evolução do potencial do eletrodo de zinco rotatório imerso no banho de cromatização à 47°C.	51
Figura III.2: Evolução do potencial do eletrodo de zinco rotatório imerso no banho de cromatização à 25°C.	52
Figura III.3: Diagramas de Impedância do eletrodo de zinco com rotações de 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de cromatização na solução à temperatura de 47°C. (Frequências em Hertz)	53
Figura III.4: Diagramas de Impedância do eletrodo de zinco após 30 minutos imerso no banho de cromatização a 47°C em função da velocidade de rotação. (Frequências em Hertz)	55
Figura III.5: Diagramas de Impedância do eletrodo de zinco com rotações de 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de cromatização na solução à temperatura de 25°C. (Frequências em Hertz)	56
Figura III.6: Diagramas de Impedância Eletrohidrodinâmica para diferentes velocidades de rotação do eletrodo de zinco após 15 minutos de imersão nos banhos de cromatização a 25 e 47°C.	58
Figura III.7: Evolução do pH e do potencial de circuito aberto do zinco depositado sobre uma grade de ouro imerso na solução de cromatização durante: 60 minutos (a) e os 10 primeiros minutos (b).	59
Figura III.8: Massa de zinco depositada sobre o eletrodo de quartzo em função do tempo de deposição.	60
Figura III.9: Imagem de MEV do depósito de zinco.	61
Figura III.10: Análise química do depósito de zinco feita por EDS.	61

Figura III.11: Variação de massa (a) e evolução do potencial de circuito aberto (b) do zinco depositado sobre um eletrodo de quartzo do zinco imerso na solução de cromatização nas temperaturas de 25 e 47°C.	62
Figura III.12: Imagem de MEV do depósito de zinco após 3 minutos de imersão na solução de cromatização.	64
Figura III.13: Análise química por EDS do depósito de zinco após 3 minutos de imersão na solução de cromatização	64
Figura III.14: Imagem de MEV do eletrodo de quartzo com zinco depositado após 55 minutos de imersão na solução de cromatização à 25°C	65
Figura III.15: Análise química por EDS do eletrodo de quartzo após 55 minutos de imersão na solução de cromatização à 25°C.	66
Figura III.16: Variação da frequência de série ($\Delta F_{\text{freq}_{\text{série}}}$) e Resistência mecânica (R) obtidos dos diagramas de admitância eletroacústica e variação de frequência da microbalança ($\Delta F_{\text{freq}_{\text{MB}}}$) em função do tempo.	67
Figura III.17: Modelo Físico da formação de filme de cromatização sobre o eletrodo de zinco	70
Figura III.18: Comparação entre diagramas de impedâncias simulados com a expressão de de Levie (linha sólida), sem a expressão de deLevie (linha pontilhada) e experimental (O) obtida após 15 minutos de imersão na solução à 47oC para o eletrodo a 1000 rpm. (Frequências em Hertz)	80
Figura III.19: Diagramas de impedância simulados a 1000 rpm para diferentes espessuras do filme de cromatização (ver legendas) correspondentes as condições de temperatura de 47°C (a) e 25°C (b) e diagramas de impedância simulados para diferentes espessuras do filme de cromatização (ver legendas) a 250 rpm (linha tracejada preta), 500 rpm (linha tracejada cinza) e 1000 rpm (linha contínua preta) correspondentes as condições de temperatura de 47°C (c) e 25°C (d) após 30 minutos. (Frequências em Hertz).	84
Figura III.20: Correntes anódicas (quadrados) e catódicas (triângulos) em função da velocidade de rotação do eletrodo simuladas para as condições de temperatura de 25 (símbolos vazios) e 47°C (símbolos cheios).	86
Figura III.21: Módulos das impedâncias EHD não-normalizadas anódicas e catódicas simuladas para as condições de temperatura de 25 (a) e 47°C (b).	87
Figura III.22: Diagramas de impedância EHD simulados correspondentes as condições de temperatura de 47 (a) e 25°C (b).	89
Figura III.23: Aspecto visual das amostras de aço eletrogalvanizado com os distintos tratamentos de conversão de molibdato após o ensaio de corrosão	91

(14 dias).

Figura III.24: Aspecto visual das amostras de aço eletrogalvanizado sem tratamento e cromatizada após ensaio de corrosão.	92
Figura III.25: Evolução do potencial de corrosão das amostras de aço eletrogalvanizado com os distintos tratamentos de conversão de molibdato imersas em Na_2SO_4 10^{-2}M .	93
Figura III.26: Diagramas de impedância das amostras tratadas nos distintos banhos de molibdato em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M .	95
Figura III.27: Evolução dos valores de resistência a 3mHz das amostras com os distintos tratamentos em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M .	97
Figura III.28: Diagramas de impedância típicos obtidos do eletrodo de zinco com os distintos tratamentos de conversão de molibdato: acidificados com H_3PO_4 (A), acidificados com H_2SO_4 (B) e acidificados com HNO_3 (C).	100
Figura III.29: Valores de resistência a 3mhz obtidos das medidas de impedância dos eletrodos de zinco com os diferentes tratamentos realizadas após 30 minutos de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M .	101
Figura III.30: Aspecto visual das amostras com os distintos tratamentos de conversão de molibdato após o final dos ensaios de imersão total em Na_2SO_4 10^{-2}M (30 dias).	104
Figura III.31: Evolução do potencial de corrosão das amostras de aço eletrogalvanizado com os distintos tratamentos de conversão de molibdato imersas em Na_2SO_4 10^{-2}M (A = H_3PO_4 ; B = HNO_3 ; C = H_2SO_4)	106
Figura III.32: Evolução dos valores de resistência a 3mHz das amostras com os distintos tratamentos em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M (A = H_3PO_4 ; B = HNO_3 ; C = H_2SO_4)	107
Figura III.33: Imagens de MEV (Mag=1500x) da superfície das amostras tratadas nos banhos acidificados com H_3PO_4 (pp3t10a), HNO_3 (np5t1a-f e np5t5a) e H_2SO_4 (sp5t1a-f e sp3t1a-f), cromatizada e sem tratamento.	108
Figura III.34: Imagens de MEV e análises químicas por EDS do corte transversal de uma amostra de aço eletrogalvanizado sem tratamento (a) e de uma amostra com tratamento pp3t10a (b).	110
Figura III.35: Imagens de MEV e análises químicas por EDS do corte transversal das amostras com tratamento sp5t1a-f (a) e tratamento np5t5a (b).	111
Figura III.36: Diagramas de impedância das amostras tratadas nos distintos banhos de molibdato, cromatizada e sem tratamento em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M .	113

Figura III.37: Curvas de variação de massa (linhas cheias) e de potencial de circuito aberto (linhas pontilhadas) dos eletrodos de quartzo com zinco depositado imersos nas soluções de: cromatização (a) , molibdato- H_3PO_4 (b), molibdato- HNO_3 (c) e molibdato- H_2SO_4 (d).

115

Figura III.38: Imagens de MEV (coluna esquerda) e análise química por EDS (coluna direita) da superfície dos filmes sobre os eletrodos de quartzo com zinco depositado imersos nas soluções de: cromatização durante 3 min (a) , molibdato- H_3PO_4 durante 10 min (b), molibdato- HNO_3 durante 5 min (c) e molibdato- H_2SO_4 durante 1 min (d)

117

Figura III.39: Variação de massa (a) e evolução do potencial de circuito aberto (b) do zinco depositado sobre um eletrodo de quartzo do zinco imersos nas soluções de: cromatização, molibdato- H_3PO_4 , molibdato- HNO_3 e molibdato- H_2SO_4 .

119

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela I.1: Cor e massa por unidade de área de uma camada de cromatização em função da composição do banho [43].	12
Tabela I.2: Compostos de cromo constituintes da camada de cromatização	14
Tabela I.3: Compostos de zinco constituintes da camada de cromatização.	15
Tabela I.4: Medidas de espessura do filme de cromatização em função do tempo de imersão[5].	17
Tabela I.5: Propriedades físicas de alguns molibdatos simples.	21
Tabela I.6: Resultados de testes de névoa salina de filmes de molibdato coloridos obtidos em diferentes tempos de imersão [32].	22
Tabela I.7: Resultados de testes de névoa salina [31].	24
Tabela I.8: Resultados dos ensaios de névoa salina (ASTM B117) para amostras de aço eletrogalvanizado com revestimento de molibdato e sem revestimento [39].	27

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela III.1: Parâmetros k_{i0} utilizados nas simulações das impedâncias eletroquímicas e EHD.	83
Tabela III.2 : Parâmetros b_i utilizados nas simulações das impedâncias eletroquímicas e EHD.	83
Tabela III.3 : Valores de espessura do filme (λ) e dos potenciais utilizados nas simulações das impedâncias eletroquímicas a 1000 rpm em função da temperatura e do tempo de imersão do eletrodo obtidos experimentalmente.	83
Tabela III.4 : Valores de espessura do filme (λ) e dos potenciais utilizados nas simulações das impedâncias eletroquímicas experimentais após 30 minutos de imersão em função da temperatura e da velocidade de rotação do eletrodo.	83
Tabela III.5 : Valores de espessura do filme (λ) nas simulações das impedâncias EHD experimentais após 15 minutos de imersão em função da temperatura e da velocidade de rotação do eletrodo.	85
Tabela III.6: Descrição das condições de tratamento das amostras tratadas na solução de Na_2MoO_4 a temperatura ambiente	90

Tabela III.7 : Condições operacionais dos tratamentos de molibdato **99**

Tabela III.8: Descrição das condições de tratamento dos eletrodos de quartzo com zinco depositado imersos na solução de Na_2MoO_4 a temperatura ambiente. **114**

INTRODUÇÃO

A proteção de superfícies metálicas é um fator crítico na determinação do tempo de vida para diversas estruturas em ambientes poluídos e agressivos. Devido a isso, as indústrias vêm buscando um crescente desenvolvimento nas tecnologias voltadas para a resistência à corrosão dos materiais, pois a corrosão é um processo que, além de provocar falhas, pode denegrir a imagem de seus produtos no mercado. Vários setores industriais como automobilístico e de eletrodomésticos estão melhorando as propriedades anticorrosivas de seus produtos com a aplicação de revestimentos metálicos sobre o aço, sendo geralmente depósitos de zinco ou de ligas deste metal. Tal utilização advém da proteção anticorrosiva que a camada de zinco oferece ao aço base, do baixo custo, das facilidades de aplicação e de suas características físico-químicas.

Existem diversas técnicas de aplicação de recobrimento de zinco sobre o aço: galvanização por imersão a quente ou por deposição eletrolítica, metalização e pintura com tintas ricas em zinco. Dependendo da intensidade da corrosão, a camada de zinco sofre desgastes, manchamento, descoloração ou desenvolve marcas de impressão digital, que ocorrem durante manuseio, no qual vestígios de suor humano, que contêm produtos agressivos ao zinco como ácido láctico e cloreto de sódio, ficam impregnados na superfície do zinco, comprometendo seu aspecto estético.

Por esta razão os revestimentos de zinco devem receber um pós-tratamento com o objetivo de retardar a formação desses produtos de corrosão, evitando assim alterações no seu aspecto durante, no mínimo, o período de armazenamento e transporte. Dentre as diversas categorias de tratamentos empregados na proteção anticorrosiva dos aços galvanizados, encontra-se a aplicação dos revestimentos de conversão. Esses revestimentos são originários de tratamentos químicos das superfícies metálicas. O modo de atuação de um tratamento de conversão consiste em transformar a superfície do substrato metálico do estado ativo para o estado passivo. O revestimento assim formado consiste de uma mistura de produtos de corrosão do substrato e uma série de espécies reduzidas dos íons presentes no banho de conversão. Em geral, os tratamentos de conversão, além de conferir melhores propriedades anticorrosivas ao material, servem de base para a aplicação posterior de tintas em substratos metálicos onde a aderência direta dos revestimentos orgânicos não é boa [1-4].

Um tratamento de conversão bastante comum, particularmente na indústria automobilística, aeroespacial e de eletrodomésticos, é a chamada cromatização, que consiste na superposição de uma fina camada de conversão de cromato, por meio de imersão da peça a ser tratada em um banho ácido contendo espécies de cromo hexavalente. Este revestimento é aplicado nos aços galvanizados através de duas técnicas, imersão simples e por polarização catódica.

A qualidade e efetividade desses tratamentos são fortemente dependentes da composição do banho, da superfície a ser aplicada e dos parâmetros do processo. Muitos estudos são encontrados na literatura sobre mecanismos de deterioração e o desenvolvimento de métodos de controle e de avaliação da qualidade desses filmes de conversão de cromato [5-27]. No entanto, o revestimento de conversão à base de cromato apesar de muito utilizado industrialmente, ainda é pouco conhecido em termos dos aspectos cinéticos e mecanísticos de sua formação. Poucos trabalhos existentes que se referem a tal tema, empregam processos de cromatização que estão longe de uma realidade industrial, ou seja, não condizem com o real emprego destes revestimentos na indústria. Por conseguinte, uma primeira parte desse trabalho tem como objetivo estudar a cinética e o mecanismo de formação das camadas de cromatização sobre a superfície de zinco, a partir de um processo de cromatização por imersão simples empregado por uma empresa fabricante de aços eletro galvanizados para a indústria automobilística e de eletrodomésticos.

O estudo da cinética e do mecanismo de formação deste revestimento foi baseado, principalmente, na utilização de técnicas eletroquímicas, tais como a cronopotenciometria, a impedância eletroquímica e a impedância eletrohidrodinâmica. Como técnicas complementares no estudo da cinética de formação e na caracterização física e química dos filmes de cromatização sobre superfícies zincadas, foram também empregadas: microbalança a cristal de quartzo, admitância eletroacústica, medida de pH interfacial, microscopia eletrônica de varredura e análise química de superfície por EDS.

A partir dos resultados obtidos com as técnicas citadas e de dados extraídos da literatura que concerne à caracterização do processo de cromatização, no final desta parte do trabalho, nós propomos um modelo cinético reacional da formação do

revestimento de cromatização sobre o zinco. A partir do modelo proposto, são realizadas simulações dos resultados de impedância eletroquímica e eletrohidrodinâmica com a finalidade de validá-lo para o processo estudado. A proposição de tal modelo tem como finalidade compreender melhor o mecanismo de formação deste tipo de revestimento de conversão, de modo que possa facilitar o estudo de revestimentos de conversão alternativos, pois devido aos efeitos tóxicos e cancerígenos dos banhos de cromatização e como consequência das recentes legislações de proteção ambiental, vêm se enfatizando as buscas de possíveis alternativas a estes banhos.

Em consequência da necessidade de substituir os revestimentos à base de cromato por revestimentos à base de substâncias não-tóxicas que proporcionem eficiência equivalente, quanto à proteção anticorrosiva, já se pode encontrar na literatura um bom número de trabalhos sugerindo diferentes alternativas [28-30]. Dentre estas alternativas encontra-se a simples substituição dos sais de cromato por sais de molibdato em processos de aplicação de revestimento conversão química sobre alumínio, aço e zinco [31-40].

Como a literatura ainda é bastante restrita, quanto à caracterização, às aplicações e às propriedades anticorrosivas deste novo tipo de revestimento de conversão, neste trabalho, avaliamos e caracterizamos a aplicabilidade de diferentes condições de aplicação de revestimento de conversão à base de molibdato sobre o aço eletrogalvanizado.

Nesta segunda etapa do trabalho, a morfologia, as propriedades eletroquímicas e corrosivas dos materiais revestidos com filmes formados a partir de banhos ácidos de molibdato foram caracterizadas e comparadas com aqueles baseados no processo de cromatização estudado na etapa anterior. A concentração de molibdato, os ácidos inorgânicos empregados para o ajuste do pH, o próprio pH, os aditivos, o tempo de imersão e a temperatura do processo foram avaliados de forma sistemática. O comportamento dos filmes de conversão de molibdato aplicados em amostras de aço eletrogalvanizado e de zinco puro foram monitorados por medidas de potencial de circuito aberto, de impedância eletroquímica e pelo aspecto visual durante o tempo de

imersão em uma solução de sulfato [8,9]. Nesta fase do trabalho, análogo à anterior, utilizamos as técnicas de microbalança a cristal de quartzo, microscopia eletrônica de varredura e análise química de superfície por EDS para melhor caracterizar os filmes de molibdato obtidos.

O trabalho resumidamente descrito acima será apresentado através dos seguintes capítulos:

Capítulo I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, dividido em duas partes, procuramos apresentar na primeira parte os fundamentos teóricos necessários à compreensão das diversas etapas e propriedades envolvidas na cromatização, bem como uma revisão da literatura existente sobre algumas propostas de mecanismos. Em sua segunda parte, procuramos apresentar uma revisão da literatura existente sobre o emprego do molibdato como revestimento de conversão.

Capítulo II – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é feita uma descrição geral dos materiais, das técnicas e da metodologia experimental empregada no desenvolvimento de todo o trabalho.

Capítulo III – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados obtidos no estudo da cromatização, bem como a discussão destes são primeiramente apresentadas neste capítulo. Em seguida, um modelo proposto para o mecanismo da cromatização baseado nos dados experimentais obtidos é apresentado. No final, os resultados e discussões sobre a avaliação e caracterização dos revestimentos à base de molibdato são apresentados e discutidos.

Capítulo IV – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho e as perspectivas para a continuação e complementação do mesmo.

Capítulo V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Neste último capítulo são apresentadas todas as referências bibliográficas relacionadas com o tema estudado.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A primeira parte deste capítulo tem como propósito apresentar informações gerais relativas ao revestimento de conversão de cromato, que é obtido por meio de um tratamento de conversão química, comumente chamado de cromatização. A partir de algumas generalidades, como aplicação, função, tecnologia dos processos de cromatização e os principais constituintes dos banhos de cromatização, serão apresentadas algumas propriedades principais deste revestimento. Finalmente, nesta primeira parte, concentraremos a revisão no que concerne o estudo da cinética e do mecanismo de formação deste revestimento. Na segunda parte, iremos apresentar uma revisão dos principais trabalhos da literatura sobre os tratamentos de conversão química à base de molibdato que foram desenvolvidos como alternativas aos tratamentos de cromatização.

I.1 – ESTUDO DO MECANISMO DE CROMATIZAÇÃO SOBRE SUPERFÍCIES ZINCADAS

I.1.1 - APLICAÇÃO DA CROMATIZAÇÃO

Os tratamentos de cromatização são geralmente aplicados por imersão simples, mas outros métodos de aplicação tais como aspersão simples ou eletrostática e deposição eletroquímica são também utilizados em casos especiais. Em nosso trabalho o método utilizado é o de imersão simples.

A cromatização é largamente empregada sobre alumínio, zinco, magnésio, aço, cádmio, estanho, e também sobre outros substratos metálicos em menor escala, tais como prata, cobre e níquel. Em nosso estudo, trabalhamos unicamente com a cromatização sobre as superfícies zincadas.

As principais funções dos revestimentos de conversão de cromato são uma ou mais das seguintes:

- retardar o início da corrosão;
- aumentar a aderência das camadas de tinta subseqüentes;
- dar brilho às superfícies dos substratos;
- conferir cores aos substratos.

No caso de superfícies zincadas, tais como as dos aços galvanizados à quente ou eletroquimicamente, a principal função da cromatização é retardar a formação de produtos de corrosão do zinco (corrosão branca) durante os períodos de transporte e estocagem. Outra função também de grande importância para estes tipos de substratos é a de aumentar a ancoragem dos revestimentos orgânicos.

I.1.2 - TECNOLOGIA DOS PROCESSOS DE CROMATIZAÇÃO

Esses revestimentos são aplicados industrialmente por contato das superfícies processadas com uma seqüência de banhos que define o processo. A seqüência básica do processo consiste de algumas etapas principais:

- Limpeza:
Soluções alcalinas são utilizadas para remover impurezas orgânicas e metálicas. Em alguns casos uma decapagem ou uma escovação mecânica é necessária a fim para remover óxidos e ativar a superfície. Superfícies recém preparadas, tais como os aços galvanizados, podem ser cromatizadas diretamente após a deposição do zinco.
- Lavagem:
As soluções de limpeza devem ser completamente retiradas, preferivelmente com água quente e deionizada. Esta etapa é de grande importância para a qualidade do revestimento que é aplicado na etapa seguinte, pois as contaminações provenientes das etapas anteriores podem afetar no processo de formação do revestimento.

- Cromatização:

Na etapa de cromatização a composição dos banhos de conversão de cromatos depende do substrato a ser tratado, do procedimento, e da aplicação específica do produto final. Os mais importantes parâmetros de controle do processo de cromatização são tempo, temperatura, concentração de cromato, pH, e concentração de substâncias ativadoras. O banho de cromatização é usualmente formulado com um ou mais concentrados químicos e sua manutenção é feita pela adição de um ou mais desses concentrados para reabastecer o banho, servindo para manter sua concentração e o pH em uma faixa desejável. Dessa forma, evita-se a formação de subprodutos que possam interferir na reação de cromatização e conseqüentemente na qualidade do revestimento de cromato produzido.

- Lavagem de pós-tratamento:

Imediatamente após a cromatização, o material é lavado com água fria.

- Secagem:

Nesta ultima etapa, o material deve ser seco com ar quente e limpo em temperatura de aproximadamente 60°C. A camada cromatizada seca sem aquecimento é mais resistente à corrosão, contudo o processo de enrijecimento é mais lento. Neste caso, deve-se evitar manusear os produtos cromatizados até atingir secagem completa. Por outro lado, o aquecimento excessivo causa fissuramento, insolubilização dos compostos de cromo e perda das propriedades anticorrosivas [10].

- Oleamento:

Normalmente, logo após a produção, as chapas de aços galvanizados cromatizados são enroladas ou empilhadas. A fim de evitar danificações na superfície durante o deslocamento e transporte destes materiais, uma fina camada de óleo é adicionada.

Em muitas aplicações esta seqüência pode ser expandida, acomodando decapagem, desoxidação, tingimento, abrillantamento e outros estágios de lavagem. Esta seqüência pode ser também encurtada quando a limpeza e oleamento não são

necessárias. Antes da cromatização, normalmente encontram-se processos com uma etapa de ativação da superfície zincada utilizando uma solução a 0,5% de ácido nítrico. No entanto, esse procedimento não é aconselhado para depósitos de zinco de espessura baixa ($< 4\mu\text{m}$). Camadas muito finas podem ser totalmente dissolvidas durante esta etapa de ativação [6].

I.1.3 – O PROCESSO DE CROMATIZAÇÃO

Há uma grande variedade de composições de soluções de cromatização conhecidas para aplicação sobre superfícies zincadas. O primeiro procedimento de cromatização que se tem registro foi feito por Willhelm [41] em 1929, que consistia de uma solução de cromato de potássio a 5 g/l acidificada com ácido sulfúrico concentrado. Em 1936, a primeira patente do processo foi concedida, denominada Cronak [6], consistindo da imersão da superfície de zinco em um banho composto de 100-200 g/l de bicromato de sódio bi-hidratado ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 6-9 ml/l de ácido sulfúrico (94%), que produzia sobre a superfície do zinco um filme de conversão de cromato amarelo iridescente. Este processo foi a base para o desenvolvimento dos demais.

Atualmente os banhos de cromatização utilizados têm uma fonte de cromo hexavalente que pode ser introduzida na forma de ácido crômico (CrO_3), bicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), bicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ou cromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$), além de ácidos orgânicos ou inorgânicos dos quais ácido sulfúrico e ácido clorídrico são os mais comuns.

Ativadores também são utilizados para diminuir o tempo do processo, tornando-se indispensáveis para a formação dos filmes de conversão em escala industrial. Os principais ativadores utilizados são os íons: fluoreto, sulfato, nitrato, cloreto, acetato e formiato. O efeito de cada uma das substâncias adicionadas aos banhos não é muito bem conhecido, sendo os resultados positivos alcançados no desenvolvimento dos processos de cromatização muito mais empíricos do que científicos. WILLIANS [22] estudou o efeito da adição de sulfatos com ativadores nos banhos de cromatização, e concluiu que para concentrações inferiores a 0,03M, os sulfatos catalisam a dissolução do zinco,

facilitando a formação do filme, já para concentrações maiores que 0,03M, a velocidade de dissolução do zinco tende a ficar constante, e por outro lado, a camada de cromatização fica cada vez menos espessa, fenômeno este explicado pela complexação do sulfato com o cromo trivalente na solução (Figura I.1). GIGANDET et al. [42] propõem que ânions ativadores, como o acetato, estimulam a formação dos filmes de conversão atuando na ativação da reação de redução do cromo hexavalente em cromo trivalente.

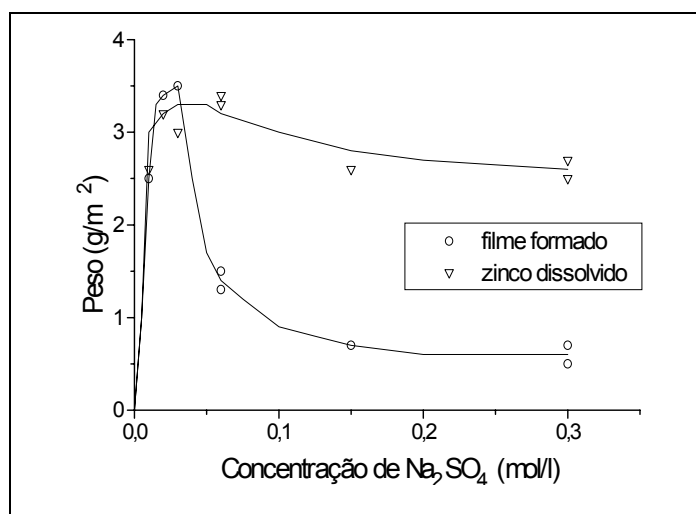


Figura I.1: Peso do filme formado e do zinco dissolvido em função da concentração de sulfato na solução de cromatização[22].

O pH dos banhos de cromatização, ou seja, a concentração de prótons H^+ , é de extrema importância, influenciando a coloração, a espessura e a cinética de formação das camadas cromatizadas [6]. De um modo geral, os processos de simples imersão utilizam banhos com pH inferior a 3,5. Banhos que operam com $0 < \text{pH} < 1,5$ geram camadas claras, quase transparentes, e brilhantes. Banhos que operam com $1,0 < \text{pH} < 3,5$ produzem camadas coloridas com maior resistência à corrosão e que se constituem em excelente base para a pintura. Alguns trabalhos mostram que à medida que o pH diminui, a massa de filme formado aumenta para um mesmo tempo de imersão [5,6] (Figura I.2). Entretanto existe um valor ótimo de pH, no qual a cinética de formação do filme é máxima. Para valores de pH inferiores a este valor ótimo, os produtos de reação tendem a ficar solubilizados e a velocidade de dissolução do zinco aumenta, provocando perdas consideráveis do depósito de zinco.

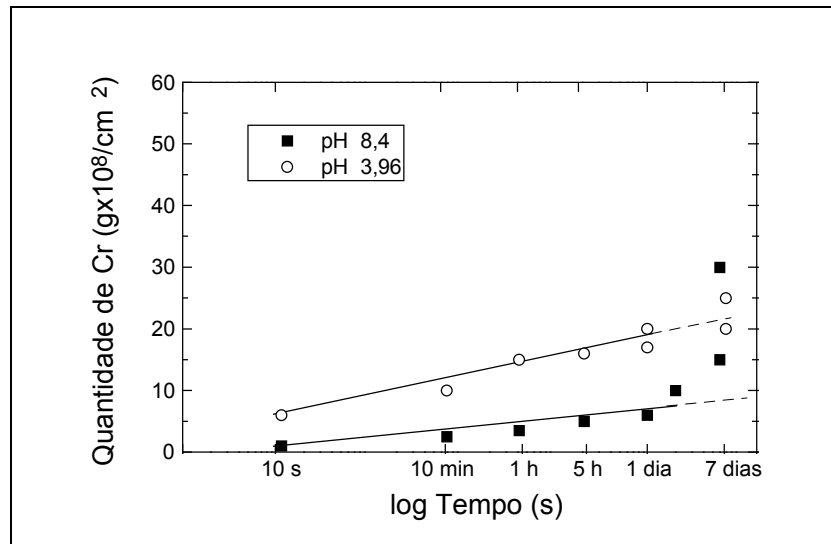


Figura I.2: Quantidade de cromo no filme em função do tempo de imersão [5].

Outros parâmetros importantes nos processos de cromatização são: a temperatura e a agitação do banho. A temperatura tem influência direta na velocidade de formação da camada de cromatização [9]. Como pode ser observado na Figura I.3, o teor de cromo total do filme, ou seja, a massa de filme formada em uma solução a temperatura ambiente é menor que para um banho a temperatura mais elevada, no caso 47°C, comparando-se para um mesmo tempo de formação. A agitação da solução durante a cromatização provoca uma ativação na reação de dissolução do zinco e permite uma formação de filme mais uniforme [10].

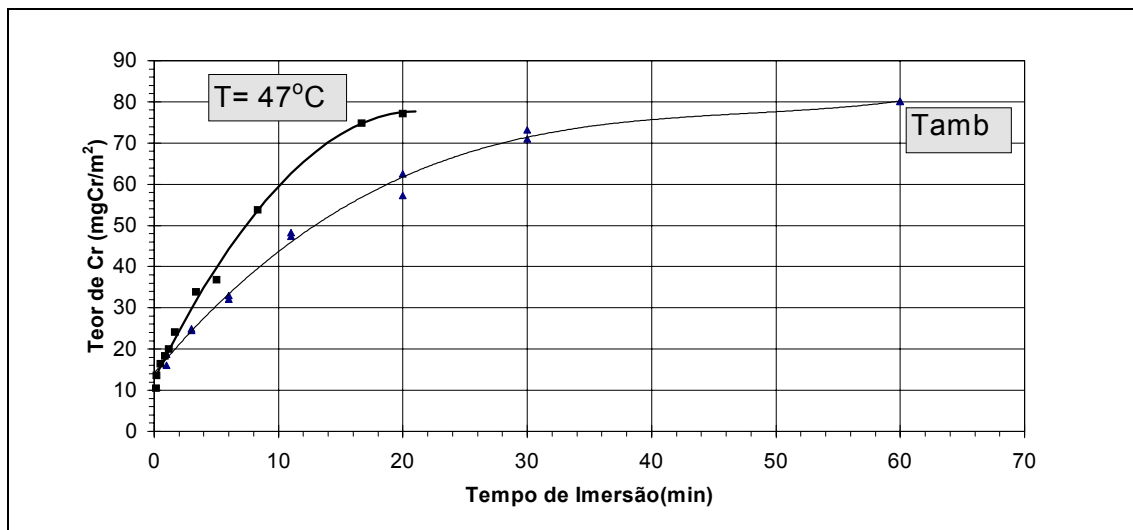


Figura I.3: Cromo total vs. tempo de imersão no banho de cromatização a 47°C e a temperatura ambiente. [9]

I.1.4 - PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS DE CROMATIZAÇÃO

PESO DO REVESTIMENTO

Um parâmetro importante é o peso da camada de cromatização por unidade de área ou o peso de cromo na camada por unidade de área, e é usualmente medido através de gravimetria, espectrometria de absorção atômica (AAS), ou fluorescência de raio X. A sua variação é principalmente dependente do tempo de imersão no banho de cromatização

(Figura I.4).

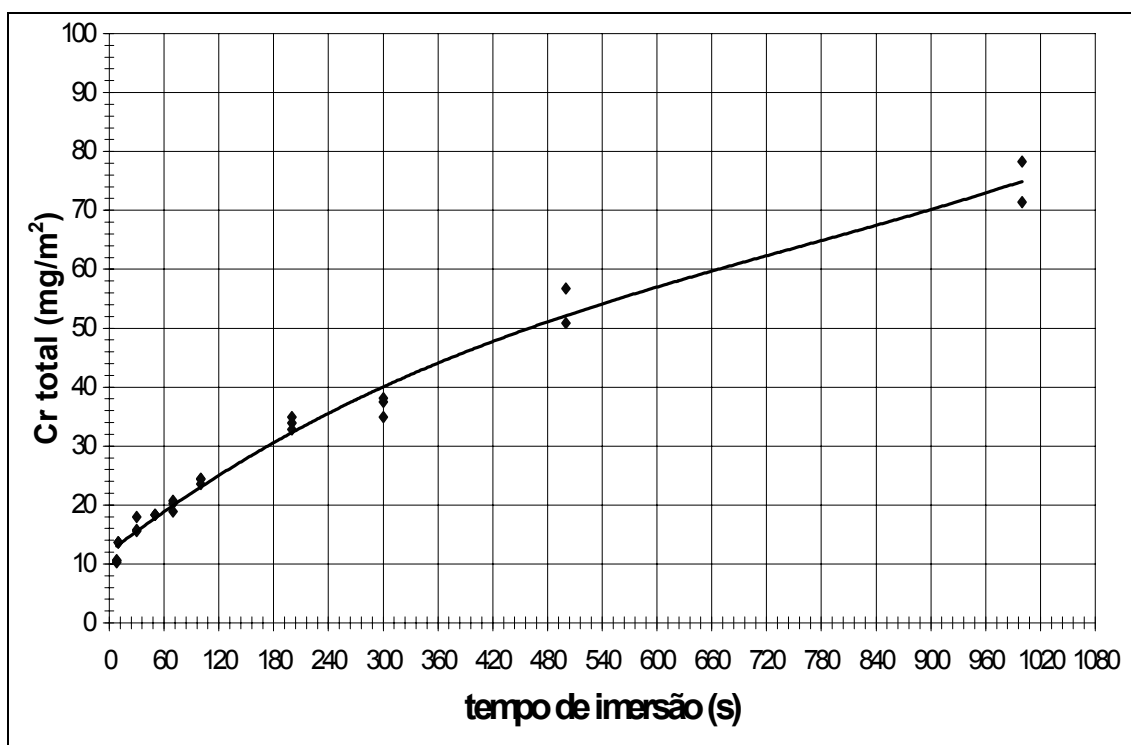


Figura I.4: Peso de cromo total na camada de cromatização medido por fluorescência de raios X em função do tempo de imersão do aço eletrogalvanizado no banho de cromatização [9].

ESPESSURA DO REVESTIMENTO

Assim como o peso, a espessura da camada de conversão de cromato é principalmente dependente do tempo de imersão do substrato zincado no banho de cromatização. Em aplicações industriais essa espessura pode variar entre 0,01 e 2,5 μm .

COR DO REVESTIMENTO

Os revestimentos de cromatização aplicados sobre superfícies zincadas apresentam uma gama de cores bem variada. A coloração da camada de conversão depende de vários parâmetros como:

- a qualidade e a composição da camada de zinco
- a qualidade da superfície zincada
- a composição do banho
- o pH da solução
- o tempo de imersão do banho
- a temperatura do banho
- a espessura da camada

Para uma dada combinação de fatores a cor da superfície revestida pode ser usada como um indicador da espessura do revestimento e do peso do revestimento [43], como pode ser observado na Tabela I.1.

Tabela I.1: Cor e massa por unidade de área de uma camada de cromatização em função da composição do banho [43].

cor	espessura (μm)	massa (mg/dm^2)	Composição do banho
azul	0,1 a 0,3	1,5 a 4	$\text{CrIII F}^- \text{NO}_3^-$
amarelo iridescente	0,3 a 0,7	4 a 10	$\text{CrVI CrIII SO}_4^{2-} \text{NO}_3^-$
amarelo	0,5 a 2	7 a 30	$\text{CrIII CrVI NO}_3^- \text{CH}_3\text{COO}^- \text{Cl}^-$
verde-oliva	1,5 a 2,5	20 a 35	$\text{CrIII CrVI NO}_3^- \text{HCOO}^- \text{CH}_3\text{COO}^-$
negra	1,5 a 2,5	20 a 35	$\text{CrVI CrIII SO}_4^{2-} \text{AgO CH}_3\text{COO}^-$

MORFOLOGIA E ESTRUTURA

A camada de cromatização caracteriza-se como um filme poroso, que recém formada é do tipo gel e hidrofílica, podendo ser facilmente dissolvida em ácido nítrico (HNO_3). Após secagem com ar quente e uma subsequente cura por um período de 24 horas [6,11], a camada enrijece tendendo a uma estrutura amorfa e hidrofóbica, tornando-se insolúvel no ácido.

Marikkannu e col. [11] evidenciaram que a natureza dos ânions ativadores utilizados no processo de cromatização por eles estudado diferencia a estrutura e a porosidade da camada de conversão. Essa diferença pode ser observada quando se utilizam ânions cloreto e fluoreto no banho, pois os cristais do filme formado parecem amontoar-se formando então uma única camada compacta, já com outros ânions como o sulfato, o depósito obtido é lamelar ou estriado. Vale ressaltar que essas observações foram feitas após a secagem dos filmes.

DUREZA e RESISTÊNCIA À ABRASÃO

A dureza dos revestimentos de cromatização depende da temperatura do banho e principalmente da temperatura de secagem. Filmes recém formados e ainda úmidos são muito moles e podem ser facilmente danificados por abrasão. Após a secagem, esses filmes desenvolvem boa dureza, a qual permite um manuseio seguro. Porém, até mesmo os filmes secos são suscetíveis a danos por severa abrasão [44].

RESISTÊNCIA ELÉTRICA

Os filmes de cromatização são caracterizados por uma relativamente baixa resistência elétrica, com valores variando de 10 a algumas centenas de $\mu\Omega/\text{cm}^2$, permitindo aos metais cromatizados serem empregados em dispositivos elétricos e eletrônicos [44].

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química dos revestimentos de cromatização não é muito bem definida, as dificuldades do estudo da composição deste tipo de revestimento são devidas principalmente às baixas espessuras de camada. Técnicas de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Espectroscopia Eletrônica Auger (AES) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES) combinadas, ou não com outras técnicas de microscopia eletrônica, vêm proporcionando um maior conhecimento da composição dessas estruturas amorfas. Os principais parâmetros que fazem com que haja modificações químicas nas camadas de cromatização sobre o zinco são a qualidade da superfície zincada, a composição do banho, o pH da solução, o tempo de imersão no banho, a temperatura do banho e a espessura da camada, os mesmos que influenciam na sua cor e já foram citados anteriormente.

Segundo a maioria dos trabalhos da literatura, o constituinte principal das camadas de cromatização é o cromo trivalente, em seguida vem o cromo hexavalente em menor quantidade e principalmente adsorvido na superfície da camada. O zinco e os ânions ativadores podem ser encontrados também na camada, mas somente em traços.

Por outro lado, DUCAN [18] estudou revestimentos de cromatização aplicados sobre aço galvanizado através de XPS e verificou que 60% das espécies de cromo existentes na superfície eram compostas de cromo hexavalente adsorvido uniformemente. O seio dos filmes era composto basicamente por espécies de cromo trivalente.

Os principais compostos de cromo nos revestimentos de cromatização propostos na literatura e apresentados na Tabela I.2 são cromo trivalente e hexavalente, na forma de óxidos, hidróxidos e complexos.

Tabela I.2: Compostos de cromo constituintes da camada de cromatização.

Nome do composto	Fórmula	Referência
Hidróxido de cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	[5], [6], [11], [12], [16], [17] e [45]
Óxido de cromo III	Cr_2O_3	[5], [14], [17], [22], [24]
Complexo de cromo III e cromo VI	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$	[5], [24], [26], [15]
Complexo básico de cromo III e cromo VI	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4$	[5]
Polímero de cromo III hidratado	Figura I.5	[46]

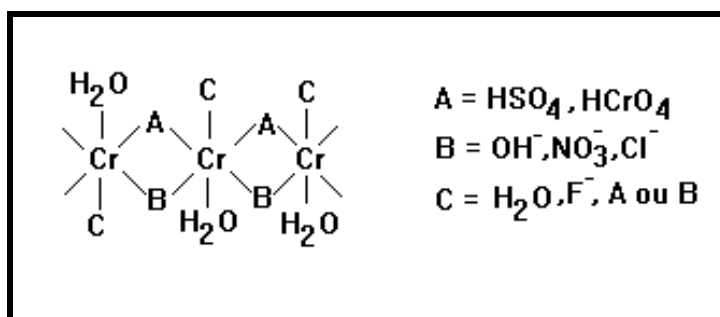


Figura I.5: Polímero de cromo III hidratado [46]

Segundo alguns autores, o zinco também é constituinte de diversos filmes de conversão e pode ser encontrado na forma de óxidos, hidróxidos ou complexados à espécies de cromo e de ânions ativadores (Tabela I.3).

Tabela I.3: Compostos de zinco constituintes da camada de cromatização.

Nome do composto	Fórmula	Referência
Óxido de zinco	ZnO	[5], [16], [45]
Cromato e óxido de zinco	ZnCrO ₄ .ZnO	[5], [6], [15], [24]
Composto misto de zinco e cromo hidratado	ZnCrO ₄ .Zn(OH) ₂ .ZnX.nH ₂ O X = ânions ativadores	[47]
Composto misto de zinco e cromo	ZnCrO ₄ .ZnO e Cr ₂ O ₃ .CrO ₃ .nH ₂ O	[43]

PAPEL PROTETOR DOS REVESTIMENTOS DE CROMATIZAÇÃO

As duas principais reações relacionadas com a corrosão atmosférica do zinco são [48,49]:

- a oxidação do zinco: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- a redução de oxigênio: $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

Entretanto, segundo a natureza do meio atmosférico (rural, marinho ou industrial), o processo pode ser diferenciado. Uma das propostas para o mecanismo de proteção é que com a aplicação do tratamento de conversão de cromato sobre a superfície zincada, o filme formado proporciona uma proteção do tipo barreira. Deste modo, uma barreira parcial devido ao filme poroso formado inibe fortemente a reação catódica de oxigênio sobre a superfície de zinco, provocando uma diminuição na sua dissolução anódica [10,11,16].

Uma outra proposta apresentada por outros autores [5,18] é a da existência de um efeito inibidor do filme de cromatização. Estes autores tendo verificado que a corrosão do metal revestido com o filme de cromato é fortemente dependente do teor de cromo hexavalente existente no filme, propõem que estes íons em contato com a umidade permitem a repassivação da superfície danificada com conseqüente recomposição de um novo filme protetor. Tal fenômeno é também conhecido como autocicatrização.

Medidas de densidade de corrente realizadas com a finalidade de avaliar o poder protetor dos filmes de cromatização em função do teor de Cr(VI), demonstraram que quanto maior o teor de Cr(VI), menor é densidade de corrente de corrosão [11]. Estudos de análise de superfície realizados por DUCAN [18], indicaram que após 24 horas de imersão de aços galvanizados cromatizados em água, na superfície destes não eram

encontradas espécies de Cr(VI), que antes de serem imersas formavam 60% do cromo total existente no filme. O desaparecimento destas espécies é devido à redução em produtos de Cr(III) precipitados principalmente na forma de Cr(OH)₃ sobre a superfície.

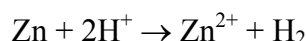
A proteção anticorrosiva dos filmes de conversão de cromato sobre superfícies zincadas também é dependente da espessura do revestimento de cromatização, tendo uma maior proteção quanto maior for a espessura do filme. Há, entretanto, um limite para esta espessura acima do qual pode haver o aparecimento de falhas que proporcionam uma dissolução muito mais rápida do cromo hexavalente, diminuindo assim a resistência à corrosão do revestimento.

I.1.5 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS FILMES DE CROMATIZAÇÃO

Embora haja uma certa variedade e complexidade de mecanismos reacionais propostos para a interface zinco/ banho de cromatização, sabe-se que esta formação ocorre obedecendo a uma corrente global nula, resultado da compensação de uma componente de redução do meio e uma componente da oxidação do metal. Existe consenso na literatura de que a camada de cromatização se dá segundo duas etapas principais:

- a dissolução do zinco em meio ácido
- a formação de precipitados de cromo trivalente na superfície do zinco

A dissolução do zinco ocorre segundo a reação:



A redução do cromo hexavalente em cromo trivalente pode efetuar-se segundo as reações simplificadas abaixo:

- A partir de Bicromato: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- A partir de Cromato: $\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Do Cr(III) a formação dos diferentes tipos de óxidos, hidróxidos e compostos complexados podem ocorrer. Nas reações acima se observa que há o consumo de prótons H⁺, que induz um aumento no pH local, o que permite explicar a possibilidade termodinâmica de se obter um hidróxido.

Essas etapas são iterativas conforme mostra GIGANDET [5]. Através de medidas da perda de zinco e da espessura da camada de cromatização durante o processo (Tabela I.4), esse autor observou que há dissolução do zinco e formação de um filme do tipo gel sobre a superfície. Até 120 segundos, a espessura do filme tende a aumentar e o zinco a se dissolver (Figura I.6), após esse período não se verifica grandes alterações no filme formado, que não aparenta ter papel de barreira contra a dissolução do zinco. Entretanto, o autor não explica o porquê da estabilização da formação do filme de cromatização.

Tabela I.4: Medidas de espessura do filme de cromatização em função do tempo de imersão [5].

	Zn antes da cromatização	Zn depois da cromatização	Perda de Zn	Diferença de espessura	Espessura do filme
TEMPO (s)	E1 (Zn) (μm)	E2 (Zn) (μm)	E=E1-E2 (μm)	D (μm)	C=E-D (μm)
20	6,15	5,35	0,80	0,15	0,65
40	6,50	5,10	1,40	0,20	1,20
60	5,80	4,10	1,70	0,15	1,55
120	6,05	3,45	2,60	0,35	2,25
240	5,10	0,80	4,30	2,00	2,30

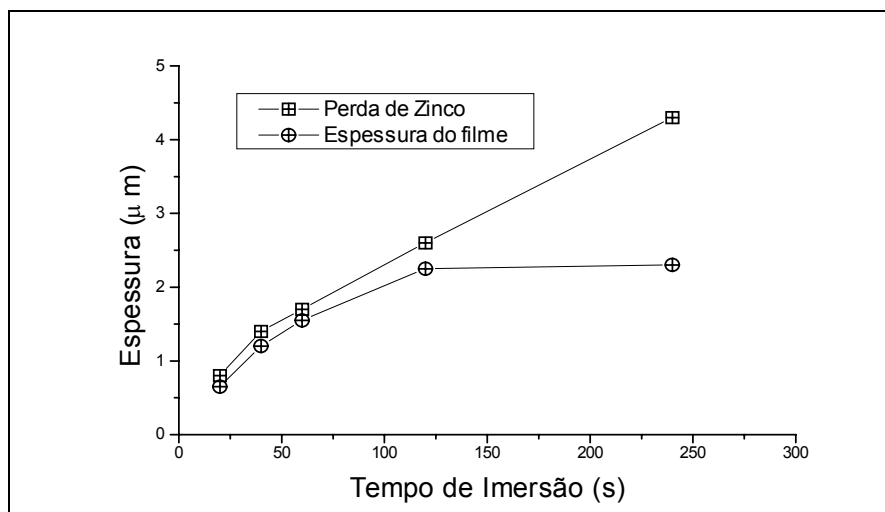
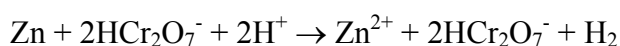


Figura I.6: Gráficos da perda de zinco e da espessura do filme de cromatização em função do tempo de imersão.[5]

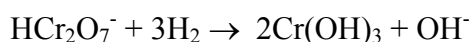
ZELLER e SAVINELL [16] apresentam um mecanismo de formação do filme de conversão de cromato em amostras de aços galvanizados. Segundo eles, a formação do filme de cromatização envolve oxidação do zinco pela solução ácida composta de bicromato, com simultânea evolução de hidrogênio. Tal evolução de hidrogênio faz com

que haja redução de uma certa quantidade de cromo hexavalente para cromo trivalente. A dissolução do zinco provoca o aumento do pH na interface zinco/solução, causando precipitação de Cr(III) na forma de um hidróxido de cromo gelatinoso. Uma certa quantidade de cromo hexavalente que não se reduziu fica ocluso neste gel, formando assim o filme de cromatização, que com o aumento do tempo de imersão, mais área zincada é convertida no filme de cromato.

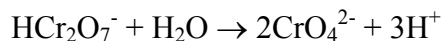
MARIKKANU e col. [11] apresentam para um meio de bicromato acidificado um mecanismo, no qual ocorre nas zonas anódicas a dissolução do Zn e nas zonas catódicas a liberação de hidrogênio:



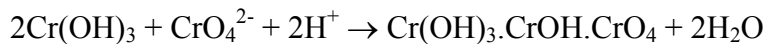
Paralelamente a evolução de hidrogênio ocorre a redução do bicromato em cromo trivalente formando o hidróxido de cromo III e íons hidróxidos são liberados na solução:



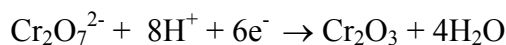
O aumento do pH na interface metal-solução provoca a formação de íons cromato:



O hidróxido e os íons cromato reagem e precipitam como um complexo básico do tipo gel:



Para filmes mais espessos, no seio destes, parte dos bicromatos que não reagiram, evoluem por redução, formando um filme poroso de trióxido de cromo III:



Mais recentemente MINOUFLET-LAURENT [45] apresentou a primeira tentativa de modelização das reações de cromatização em um meio de bicromato de sódio acidificado com ácido nítrico a pH 2.0 numa temperatura de 25°C. A proposta de seu mecanismo de formação do filme de cromatização leva em conta o estudo cinético de diagramas de impedância eletroquímica e a caracterização da camada pelo acoplamento de diversas técnicas analíticas modernas, tais como: microbalança de cristal à quartzo, impedância eletrohidrodinâmica, admitância eletroacústica, além de análise química da solução por plasma e técnicas de análise de superfície.

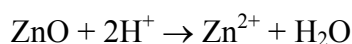
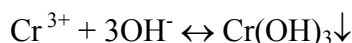
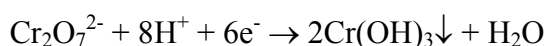
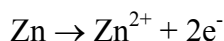
Através dos resultados da caracterização da camada de cromatização o autor verificou que:

- a camada é um composto de Cr(III): $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou Cr_2O_3 e, o zinco não participa de forma significativa na camada. (Análises de EDS e XPS)
- há um comportamento misto entre uma superfície parcialmente bloqueada e uma camada porosa do tipo gel. (Análise dos resultados de impedância EHD)
- a camada tem características viscoelásticas próximas de um gel. (Análise das medidas de admitância eletroacústica)

Dos resultados do estudo cinético concluiu-se que:

- há um equilíbrio dinâmico entre formação e dissolução da camada. (Resultados de $E_{\text{corr}}(t)$)
- a camada se forma a velocidade constante a partir dos dois primeiros minutos de imersão (Medidas de Microbalança à Cristal de Quartzo). A difusão de Zn^{2+} não limita a velocidade de formação da camada e a difusão de H^+ limita a formação da camada
- a fórmula química provável da camada é $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (análise química AUGER)

Segundo o autor, as reações envolvidas no seu modelo são:



Onde a superfície do eletrodo é parcialmente recoberta por ZnO. A superfície livre é acessível aos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ cuja difusão é suposta infinitamente rápida. Os íons H^+ intervêm nas reações químicas e eletroquímicas do modelo, se difundindo por duas camadas: o filme de cromatização e a camada de difusão de Nernst. Segundo o autor, no processo estudado, a camada de cromatização se forma na interface e se dissolve ao contato com o eletrólito.

A partir desta revisão bibliográfica nós pudemos observar que as propriedades físico-químicas das camadas de cromatização são dependentes principalmente da qualidade da superfície zincada, da composição do banho e das condições de processamento. Outro ponto a ser ressaltado é sobre o mecanismo e a cinética de

formação das camadas de cromatização. Observa-se que este tema não foi muito explorado até o momento. Dos poucos trabalhos existentes, uns têm um suporte eletroquímico bastante fraco, e os outros, que apresentam um estudo mais completo tanto eletroquimicamente quanto de caracterização das camadas, trabalham com processos e condições de cromatização que fogem de uma realidade industrial. Por estas razões, nós nos motivamos a estudar a cinética e o mecanismo de formação de filmes de cromatização de um processo empregado industrialmente, que já foi estudado anteriormente por nós, quanto as suas propriedades protetoras [8,9]. O aparato experimental, a metodologia e os materiais empregados neste estudo estão apresentados no capítulo II. Os resultados experimentais obtidos e sua discussão estão no capítulo III. Nesse mesmo capítulo apresenta-se uma proposta de um modelo cinético reacional e físico do processo estudado corroborada por algumas simulações.

1.2 – REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO QUÍMICA À BASE DE MOLIBDATO

Por vários anos, os revestimentos de conversão à base de cromato vêm sendo aplicados como tratamento superficial sobre os aços galvanizados, tendo sua eficiência largamente comprovada. Entretanto, como consequência de pressões dos organismos ambientais, a natureza tóxica dos tratamentos de cromatização passou a ser altamente indesejada, tornando-se primordial a busca de novas e eficientes alternativas. Um primeiro critério para a tal busca é a procura de elementos que apresentem química semelhante ao cromo. Para isso, a Tabela Periódica é a primeira fonte de dados, indicando molibdênio e tungstênio como membros do mesmo grupo, vanádio e manganês como vizinhos no período. Embora alguma literatura já possa ser encontrada reportando resultados obtidos com alguns desses elementos [28, 30, 35], o molibdênio é o que conta com literatura um pouco mais ampla [28, 31-40, 50, 51]. O motivo principal talvez seja sua história como inibidor de corrosão, quando presente em solução ou na forma de elemento de liga [52,56]

O molibdênio como inibidor de corrosão é encontrado na forma de molibdato, ou seja, oxi-ânions de molibdênio (VI), como espécies monômeras em meios neutros e alcalinos, ou na forma polimérica em meio ácido. Os molibdatos simples têm fórmula geral, M_2MoO_4 , e contêm o íon MoO_4^{2-} tanto na forma sólida como em soluções aquosas. A química e as propriedades dos molibdatos simples e poliméricos são largamente descritas na literatura [57-59] e algumas dessas propriedades de alguns molibdatos simples estão listadas na Tabela I.5. Os molibdatos de metais alcalinos, facilmente solúveis em água, têm sido geralmente utilizados como inibidores de corrosão. Do mesmo modo, estes sais estão começando a ser empregados em tratamentos alternativos de conversão como principal fonte de molibdato.

Tabela I.5: Propriedades físicas de alguns molibdatos simples.

	Na₂MoO₄	K₂MoO₄	(NH₄)₂MoO₄	CaMoO₄	ZnMoO₄
Peso molecular	205.94	237.97	195.94	200.02	225.33
Cor	Branco	Branco	Branco	Branco	Branco
Densidade, g/cm ³	3.28	2.34	2.28	4.28	-
Ponto de fusão, °C	686	919	d. 40	d. 965	~1000
Solubilidade, g/100g H ₂ O	39.38	64.57	~74	0.005	0.4

Os processos experimentais dos tratamentos à base de molibdato encontrados na literatura são geralmente análogos aos processos de cromatização, tanto na preparação das superfícies dos substratos, quanto nas fases subseqüentes à etapa de formação dos revestimentos, que são executadas em sua maioria por simples imersão, mas também, por polarização catódica do substrato nos banhos.

Em tais processos, na composição destes banhos, basicamente são utilizados o molibdato de sódio, e em alguns casos emprega-se o molibdato de amônia. Como o pH apresenta influência significativa na qualidade no filme de conversão formado sobre a superfície do substrato, são adicionados a estes banhos, com a finalidade de ajustar o mesmo, ácidos inorgânicos ou NaOH concentrados. Os ácidos geralmente utilizados são os ácidos sulfúrico, nítrico e fosfórico, que interferem diretamente na morfologia, estrutura, espessura, composição e coloração deste filmes, e conseqüentemente nas propriedades anticorrosivas. Outros parâmetros como temperatura do banho, tempo de imersão do substrato, concentração de molibdato, potencial ou corrente de polarização também influenciam nas propriedades dos filmes e na velocidade de formação destes.

Em alguns banhos são também adicionadas substâncias ativadoras com o intuito principal de aumentar a velocidade de formação dos filmes.

A variação de cores dos filmes formados sobre superfícies zincadas é uma das primeiras evidências de como os diversos parâmetros envolvidos no processo podem influenciar na qualidade das camadas. No trabalho de KEPING et al. [32] observa-se que a variação do tempo de imersão de amostras de zinco em uma solução de 40g/l de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e 80 g/l de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH 6.5, 40°C e densidade de corrente de 300mA/dm²), proporciona filmes com coloração e propriedades protetoras variadas (Tabela I.6) quando ensaiados em testes de névoa salina.

Tabela I.6: Resultados de testes de névoa salina de filmes de molibdato coloridos obtidos em diferentes tempos de imersão [32].

cor do filme	tempo de tratamento (min)	aparência da superfície após 24 horas de névoa salina
Azul	0,7	30-40 % de corrosão branca
roxo-azulado	1,0	10-20 % de corrosão branca
Dourado	2,0	sem alteração na superfície
roxo-avermelhado	4,0	< 3 % de corrosão branca
Verde	7,0	≈ 20 % de corrosão branca
verde-escuro	9,0	Pouca corrosão branca

Como pode ser observado na Tabela I.6, o filme dourado obtido com apenas 2 minutos de imersão foi o que proporcionou o melhor desempenho, indicando que o aumento do tempo de imersão não está diretamente relacionado com o melhora das propriedades protetoras desses filmes. Após análises de Auger e XPS, os autores concluíram que este filme dourado tinha uma espessura média de 75 nm e era composto de 57% O, 27% Mo, 11% P e 5% Zn, estando o molibdênio na forma de Mo(VI) e Mo(IV), e o fósforo em estado pentavalente, indicando que o mesmo não foi reduzido catodicamente durante a formação do filme.

GABE e GOULD [50] também observaram uma rápida variação de cor nos filmes formados sobre superfícies de zinco e aço galvanizado imersos em soluções com 10 a 30g/l de Na_2MoO_4 , em pHs variando de 1,5 a 7,0, ajustados com H_2SO_4 concentrado, e a temperaturas de 17 a 60°C. As cores dos filmes variavam de amarelo, após alguns segundos de imersão, até preto, e o tempo no qual os filmes pretos eram formados variava mais com a concentração de molibdato do que com a temperatura da

solução. Para soluções com 10g/l de molibdato, os tempos foram de 7 min a 17°C e 8 min a 60°C, e para soluções com 30 g/l, os tempos foram de 1,5 min e 2 min respectivamente. Em relação ao pH das soluções, em pH 1,5 os filmes aparentemente formados eram dissolvidos na própria solução e para pH 7,0 não foi constatada a formação de filmes sobre a superfície dos substratos. Apenas na faixa de pH entre 3,0 e 5,0 foram obtidos filmes aderentes, uniformes e com morfologia caracterizada pela formação de uma estrutura fissurada, como pode ser observado na Figura I.7.

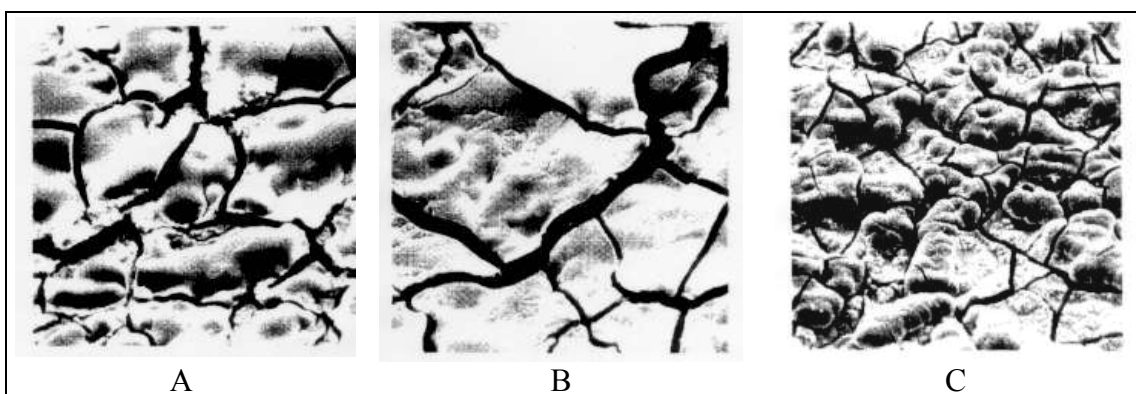


Figura I.7: Microscopias eletrônicas de varredura de revestimentos de molibdato sobre zinco: (A) imersão simples em Na_2MoO_4 30 g/l, pH 5, 17°C (804x); (B) polarização catódica em Na_2MoO_4 10 g/l, pH 3, 17°C, 320mV (804x); (C) polarização catódica em Na_2MoO_4 30 g/l, pH 3, 60°C, 320mV (804x) [50].

WHARTON et al. [31] empregaram substratos de ligas de zinco-níquel (13%) eletrodepositadas sobre aço. Eles também só obtiveram filmes com boas propriedades protetoras em pHs entre 3,0 e 5,0 ajustados com H_2SO_4 . O procedimento consistiu de imersão simples e por polarização catódica em banhos de Na_2MoO_4 0.1M por 2 minutos. Nos pHs testados acima de 5.5, o desempenho dos filmes pretos foi significativamente inferior nos testes de névoa salina, como pode ser observado na Tabela I.7. O maior problema observado pelos autores foi a baixa aderência desses filmes quando sujeitos ao teste acelerado de corrosão, comparativamente ao filme de cromatização utilizado como referência.

Tabela I.7: Resultados de testes de névoa salina [31].

Tratamento	Testes de corrosão de névoa salina ASTM B117		
	Tempo (horas)		
	Deterioração do filme	Corrosão Branca	Corrosão Vermelha
pH 3.0 imersão	122	360	580
pH 3.0 polarização	145	360	617
pH 5.0 imersão	145	360	626
pH 5.0 polarização	145	360	617
pH 5.5 imersão	97	360	607
pH 5.5 polarização	145	360	626
pH 6.0 imersão	25	265	413
pH 6.0 polarização	39	265	580
pH 6.2 imersão	27	145	360
pH 6.2 polarização	75	145	603
Liga Zn-Ni sem tratamento	-	97	436
Liga Zn-Ni cromatizada	990	1500	2160

KUROSAWA e FUKUSHIMA [37] trabalhando com amostras de aço carbono em banhos de Na_2MoO_4 0,1M com pHs ajustados com H_3PO_4 ou NaOH concentrado, variando de 1 a 12, verificaram que o potencial do aço tratado nos banhos com pHs entre 1 e 6 (Figura I.8) situava-se na região de corrosão do Diagrama de Pourbaix e havia a formação de um filme cinza sobre a superfície do substrato. Por outro lado, nos banhos com pH entre 6,8 e 12, nenhum filme era aparentemente formado e os potenciais medidos encontravam-se mais altos na região passiva do aço.

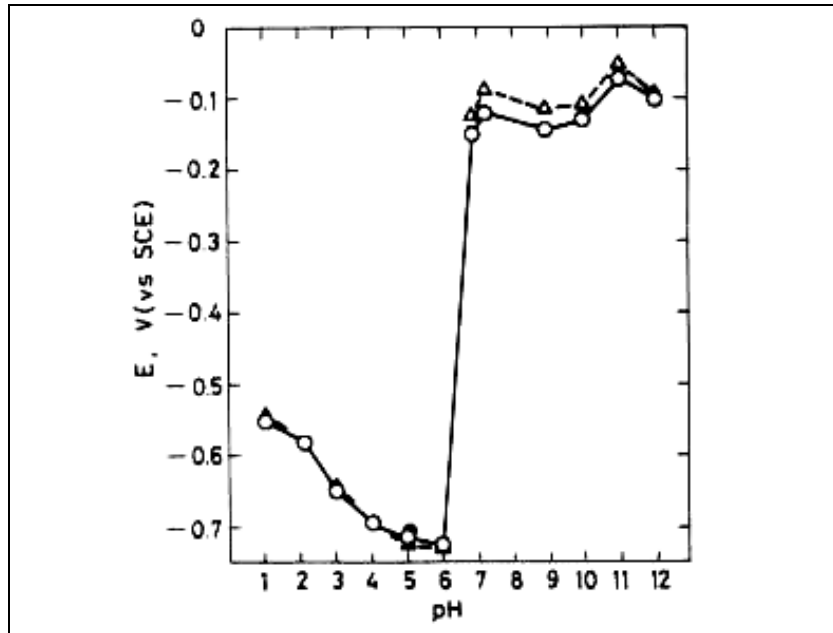


Figura I.8: Relação entre pH e potencial do aço tratado nos banhos de molibdato imerso em Na_2SO_4 0,1M a 22°C após: 30 minutos (o-o) e 60 minutos (Δ - Δ) [37]

Foi observado também que os revestimentos obtidos na faixa de pH ácido formavam-se através de duas fases: uma primeira relacionada ao recobrimento da superfície do substrato durante os 10 primeiros minutos e uma segunda, entre 10 e 60 minutos de imersão, envolvendo o aumento de espessura do filme. A massa dos filmes crescia com o aumento de temperatura e com a redução do pH, exceto em pH abaixo de 2 (Figura I.9).

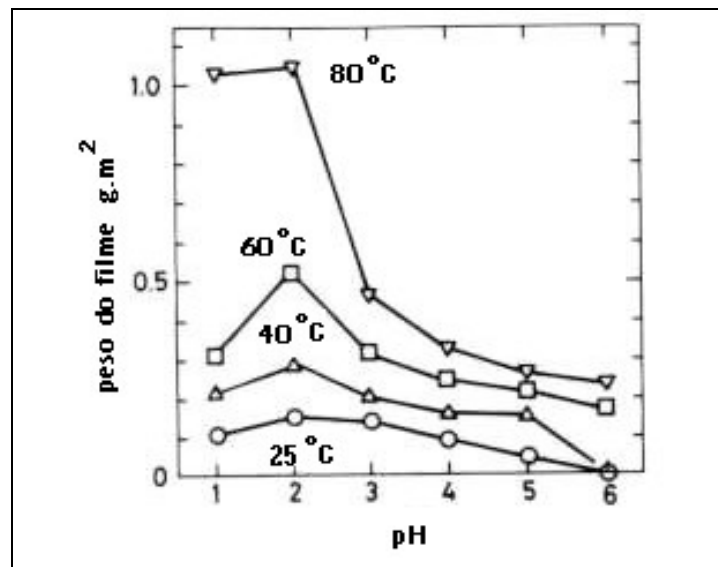


Figura I.9: Peso dos filmes de molibdato obtidos a partir da imersão do aço por 10 min em banhos de Na_2MoO_4 0,1M acidificados com H_3PO_4 [37]

Dentre as diferentes condições testadas por KUROSAWA e FUKUSHIMA [37], concluiu-se que os tratamentos realizados nos banhos com pHs 4-6 a 25°C e pHs 3-6 a 60°C, proporcionavam os filmes mais aderentes e com as melhores propriedades protetoras em testes de névoa salina. Sobre esses filmes verificaram também, através de técnicas de análise de superfície, que eram compostos basicamente de MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , FeO.OH e $\text{MoO}_3.\text{H}_2\text{O}$ e que as melhores condições de processamento estavam diretamente relacionadas com os pKs do fosfato e do molibdato.

TANG et al. [33, 34] reportam um tratamento patenteado como *MolyPhos*, que consiste da aplicação de filmes de conversão sobre superfícies zincadas em banhos à base de molibdato e ácido ortofosfórico. O processo de tratamento é o de simples imersão por 2 minutos em dois banhos diferentes a 60 °C: um com razão molar de Mo/P igual a 0,33 e pH 2,1, e outro com razão Mo/P igual a 0,66 e pH 4,6. Os autores concluíram que a proteção proporcionada pelo *MolyPhos* era dependente das condições dos testes anticorrosivos, especialmente o pH, nos quais foram ensaiadas as amostras. Para testes em ambientes com pH baixo (5 ou menor), como o *Kesternick* (câmara de SO_2), as amostras tiveram desempenho melhor do que amostras cromatizadas usadas como referência. Nos testes de exposição natural (530 dias em ambiente industrial) e Prohesion o desempenho foi equivalente. Nos testes de névoa salina o tratamento de cromatização proporcionou resultados muito superiores ao *MolyPhos*.

ALMEIDA et al. [35, 36] reportam um estudo de avaliação e caracterização morfológica e química de revestimentos de molibdato sobre aço galvanizado obtidos por simples imersão em banhos de molibdato de sódio. Varias condições de tratamento foram testadas, como: concentração de molibdato (0.01 a 2M) , temperatura (20 a 60°C), tempo de imersão (10 a 300 seg) e pH (5 a 13), ajustados com H_2SO_4 , NaOH e Na_2CO_3 . Em alguns casos foram adicionados ao banho alguns aditivos como cloreto de estanho, hidroquinona, ácido ascórbico e ácido fenolsulfônico. Dentre todas as condições estudadas, o tratamento das amostras por 300 segundos nos banhos com concentração de molibdato entre 1 e 1,5 M, na temperatura de 20°C e em pH 5 ajustado com H_2SO_4 , foi o que proporcionou revestimentos com os melhores desempenhos nos testes de névoa salina. Entretanto, esse tratamento não foi tão eficiente como o tratamento de cromato utilizado como referência. Os aditivos testados não tiveram

influência significativa nas propriedades protetoras dos revestimentos. Os melhores revestimentos foram caracterizados por MEV, XPS e XRD, apresentando coloração negra, microestrutura amorfa e fissurada, tendo como constituintes principais espécies de Mo(VI) e Mo(IV).

TREACY et al. [39] investigaram o comportamento de revestimentos de conversão de molibdato sobre aço galvanizado por meio de testes de névoa salina e medidas de impedância em meio de cloreto 3,5%. O tratamento para obtenção de revestimentos marrons e fissurados consistia de imersão simples por 5 minutos a temperatura ambiente em solução de Na_2MoO_4 0.1M em pH 5 ajustado com HNO_3 concentrado. A partir de testes de névoa salina (Tabela I.8) verificou-se que a presença do revestimento realmente retarda o processo corrosivo no aço eletro galvanizado.

Tabela I.8: Resultados dos ensaios de névoa salina (ASTM B117) para amostras de aço eletro galvanizado com revestimento de molibdato e sem revestimento [39].

Amostra		Aspecto visual						
		0 h	21 h	45 h	66 h	90 h	150 h	177 h
Com revestimento	Sem corrosão		Pequena quantidade de corrosão branca	Aumento das áreas de corrosão branca	Aumento das áreas de corrosão branca	Pequenos pontos de corrosão vermelha	Corrosão vermelha	Corrosão vermelha
	Sem corrosão		Corrosão branca mais severa	Corrosão branca mais severa que amostra c/ molibdato	Corrosão branca por toda superfície da amostra	Grandes áreas de corrosão vermelha	Corrosão vermelha	Corrosão vermelha

Dos resultados de impedância (Figura I.10) e de análise de XPS, TREACY et al. [39] verificaram que os diagramas estariam relacionados inicialmente com um aumento da taxa de corrosão devido à facilidade dos íons agressivos terem acesso ao substrato, através das falhas dos revestimentos, que contêm as espécies Mo(V) e Mo(IV) como principais componentes. Com a subsequente oxidação do zinco, poderiam estar ocorrendo reduções nas espécies de molibdênio do filme para Mo(IV) e Mo(III), as quais seriam as principais responsáveis pelo caráter inibidor da corrosão destes revestimentos.

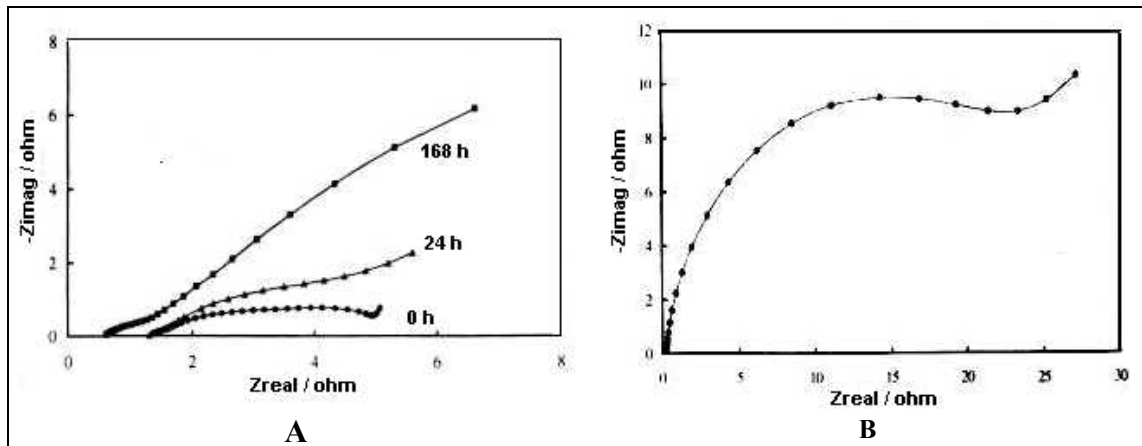


Figura I.10: Diagramas de impedância de amostras de aço eletrogalvanizado com revestimento de molibdato(A) e sem tratamento (B) imersos em NaCl 3,5%. [39]

Com base neste levantamento da literatura, verifica-se a existência de diversas condições de tratamento que proporcionam a formação de revestimentos de molibdato sobre substratos metálicos com a propriedade de reduzir a velocidade de deterioração do mesmo. Dentre os diversos parâmetros, o pH dos banhos é um dos mais importantes, devendo estar na faixa ácida para que se obtenha filmes aderentes ao substrato. A comparação do desempenho desses filmes é sempre realizada entre amostras tratadas em banhos de molibdato acidificados com H_3PO_4 , H_2SO_4 ou HNO_3 e amostras cromatizadas ou sem tratamento. Não existem trabalhos que comparem diretamente o desempenho dos banhos à base de molibdato acidificados com os três ácidos. Como na maioria dos casos os tratamentos de cromatização usados como referência sempre apresentam desempenho superior, não fica evidente qual ácido empregado nos banhos proporcionaria camadas de conversão com melhores propriedades anticorrosivas.

Com a experiência que adquirimos com a cromatização e a metodologia que desenvolvemos para avaliação da qualidade das camadas sobre aço eletrogalvanizado [8,9] resolvemos avaliar e caracterizar diversas condições de processo, empregando cada um desses ácidos nas soluções de molibdato e, assim, evidenciar qual deles fornece o melhor revestimento. Além de avaliar as propriedades anticorrosivas dos filmes à base de molibdato propriamente ditas, uma caracterização dos filmes que apresentaram melhores propriedades protetoras foi também realizada com auxílio da técnica de microbalança à cristal de quartzo, microscopia eletrônica de varredura e análise química de superfície. A metodologia, as técnicas e os materiais empregados neste estudo estão apresentados no capítulo II. Os resultados experimentais estão apresentados e discutidos no

capítulo III.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

II.1 –EXPERIMENTAL EMPREGADO NO ESTUDO DO MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS FILMES DE CROMATIZAÇÃO

II.1.1 - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

MEDIDA ESTACIONÁRIA – Cronopotenciometria

O potencial de circuito aberto (Eoc) dos eletrodos de trabalho em função do tempo de imersão (30 minutos) na solução de trabalho para quatro velocidades de rotação diferentes (0, 250, 500 e 1000 rpm) foi monitorado pelo potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT30.

NÃO-ESTACIONÁRIAS – Impedâncias Eletroquímica e Eletrohidrodinâmica

O fundamento teórico e o princípio dos dispositivos de medida das técnicas de impedância eletroquímica e eletrohidrodinâmica já são bem conhecidos e foram descritos por MATTOS [60] na sua tese de doutorado e nos trabalhos de DESLOUIS et al. [61] e BARCIA [62]. Por causa disto, citaremos apenas o instrumental e os parâmetros que foram utilizados nestes ensaios.

Todas as medidas de impedância eletroquímica do eletrodo de disco rotatório (EDR) de zinco na solução de cromatização foram realizadas com regulação potenciostática no potencial de corrosão em três diferentes tempos de imersão: 2, 15 e 30 minutos, com quatro velocidades de rotação: 0, 250, 500, 1000 rpm para cada tempo de cromatização. A faixa de frequência medida foi de 63 kHz a 10 mHz.

As medidas de impedância eletrohidrodinâmica do EDR de zinco na solução de cromatização foram efetuadas sob regulação potenciostática. A velocidade de rotação

foi inicialmente fixada em 1000 rpm, e após 15 e 30 minutos de imersão na solução com temperaturas de 25 e 47°C, o potencial de circuito aberto correspondente a essa rotação foi aplicado e as medidas foram conduzidas reduzindo-se a velocidade de rotação. As velocidades testadas foram 240, 480 e 720 rpm.

O instrumental empregado consistiu de células de três eletrodos já descritas anteriormente, potenciostato OMNIMETRA modelo PG-19, um Analisador de Função de Transferência Solartron 1250 controlado por um micro-computador IBM-PC através de “software” desenvolvido no próprio laboratório. Os sinais de resposta eram monitorados por um osciloscópio duplo traço MINIPA modelo MO-1221. A rotação do EDR foi controlada por um sistema (motor + controlador de velocidade) fabricado pela Asservissement Electronique, sob licença do CNRS/França. Cuidados experimentais foram tomados a fim de minimizar e identificar prováveis distorções provocadas pelo instrumental. Esses cuidados consistiram na escolha cuidadosa de eletrodos de referência e na adequação dos resistores empregados na amplificação da corrente de resposta.

Os resultados experimentais de impedância eletroquímica são apresentados na forma de Diagramas de Nyquist. Os resultados de impedância eletrohidrodinâmica são representados sob a forma de diagrama de Bode: amplitude reduzida ($A(p)/A(0)$) e diferença de fase (graus) versus frequência adimensional ($p=\omega/\Omega$).

Nestes ensaios eletroquímicos utilizou-se uma célula de três eletrodos termostatizada de vidro *pirex* com uma camisa externa para passagem de água, o que permite a circulação deste líquido, mantendo a solução em estudo a uma temperatura constante, controlada por um banho termostático com resolução de $\pm 0,01^\circ\text{C}$. A célula esquematizada na Figura II.1 consiste de:

1 - Eletrodo de trabalho: Foi utilizado um eletrodo de disco rotatório (EDR) de zinco puro (99,5%). Esse eletrodo de trabalho consistia de um corpo cilíndrico deste metal revestido lateralmente por uma resina isolante tipo epóxi, de modo que somente uma secção transversal de $0,27\text{ cm}^2$ estivesse exposta. Antes de cada ensaio, a superfície

do eletrodo foi polida com lixa 600, sendo posteriormente lavada com água destilada e imersa na solução de trabalho;

2 - Eletrodo de referência: Foi utilizado um eletrodo de sulfato saturado (ESS).

3 - Contra-eletrodo: Foi utilizada uma rede de platina cilíndrica com uma área superficial de aproximadamente 300 cm². Esta forma de rede garante uma grande superfície ativa, o que permite distribuição uniforme de campo elétrico no interior da célula e uma pequena impedância do contra-eletrodo;

4 - Encaixe para pinça cônica que conecta o eletrodo de trabalho ao sistema (motor + controlador de velocidade) e ao potenciostato;

5 - Camisa externa para passagem de água;

6 - Entrada de água;

7 - Saída de água.

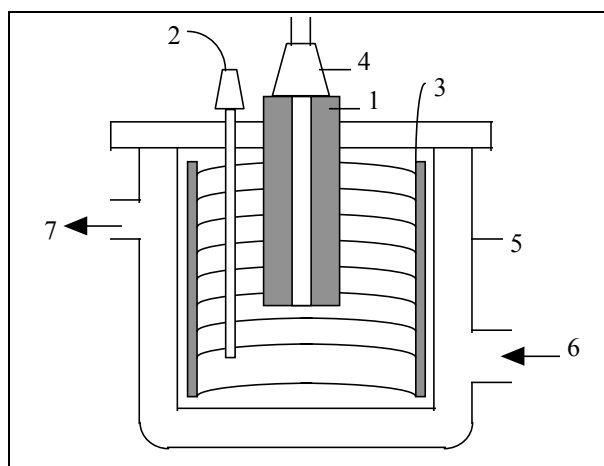


Figura II.1: Célula eletroquímica de 3 eletrodos.

II.1.2 - MEDIDAS DE pH LOCAL

As medidas de pH interfacial são utilizadas para verificar variações de pH na interface eletrodo/eletrolito, pois, sabe-se que o pH nesta interface é diferente do pH do seio da solução quando um processo eletroquímico produz ou consome íons H⁺ ou OH⁻. Além disso, as variações de pH interfacial, causadas pelas reações eletroquímicas, podem induzir reações químicas e produzir espécies solúveis e insolúveis.

MONTAGEM EXPERIMENTAL

O princípio da medida de pH local deste trabalho é o mesmo utilizado por DESLOUIS et al.[63]. Ele está baseado na utilização de uma montagem de um eletrodo de pH de fundo chato acoplado a um eletrodo de trabalho na forma de malha metálica fixados em uma célula à jato (Submerged Impinging Jet (SIJ) cell).

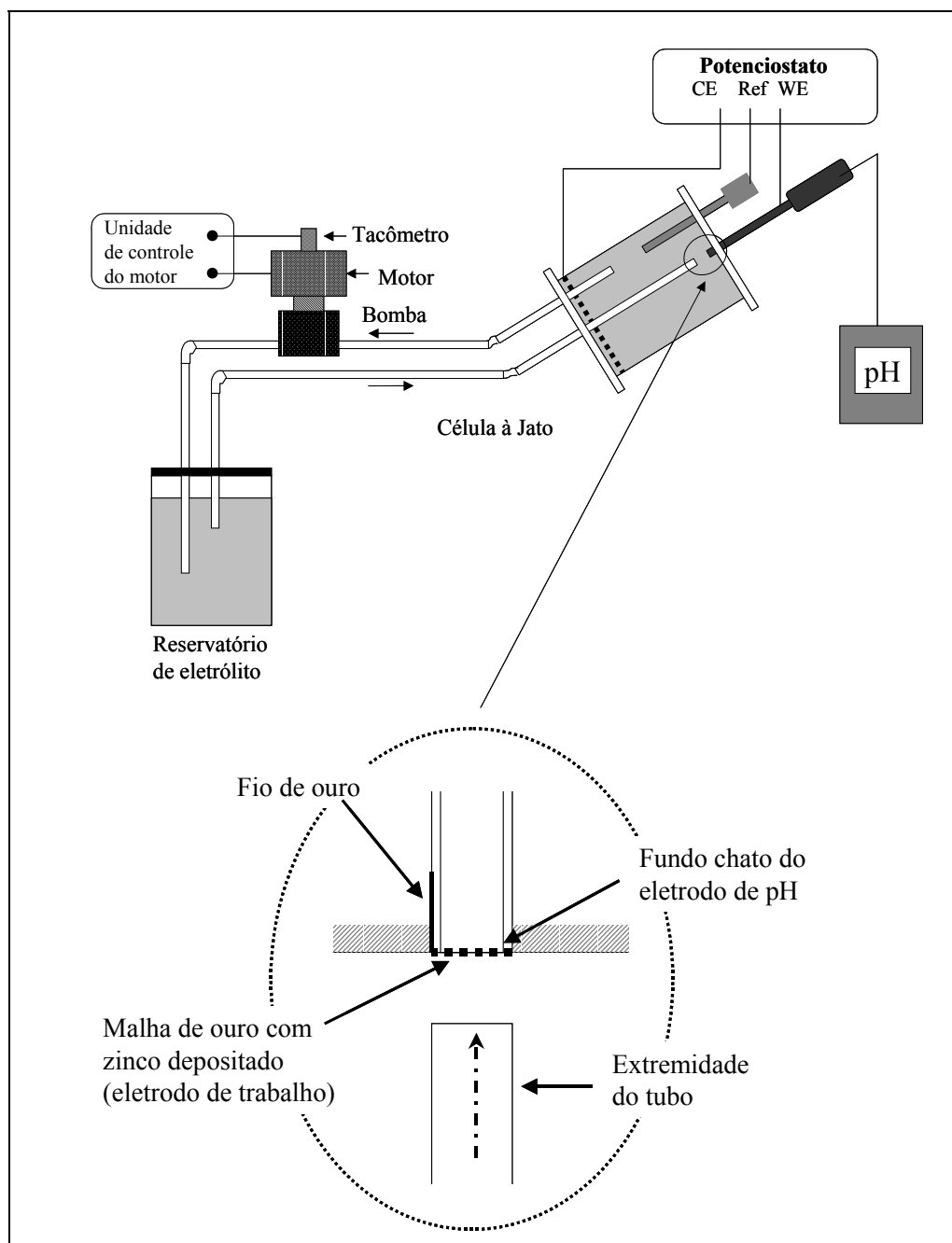


Figura II.2: Esquema da montagem da medida de pH local [63]

O eletrodo de trabalho empregado foi uma malha de ouro (Goldfellow) com fios de 0,06 mm de diâmetro e de *mesh* 82 tendo 64% de área aberta. Um fio de ouro

(Goldfellow) de 0,5 mm de diâmetro foi soldado na periferia da área da malha de ouro em forma circular com diâmetro igual a da base do eletrodo de pH. Sobre esta malha foi depositado zinco eletroquimicamente. As condições de deposição estão descritas mais adiante. Após a deposição, a malha foi justaposta na base plana do eletrodo de pH e fixada nas paredes laterais do eletrodo com fita Teflon. A montagem eletrodo de pH/malha de ouro com zinco depositado foi então fixada em uma célula à jato.

Com auxílio de um phmetro (LPH 230T Radiometer), o pH era medido imediatamente após o preenchimento da célula com a solução de cromatização e o contato da mesma com o eletrodo, e simultaneamente, o potencial de circuito aberto do eletrodo também era monitorado através de um potenciostato (Sotalem) e um eletrodo de referência de sulfato saturado (ESS). Os dados eram adquiridos a cada segundo por um micro-computador IBM-PC controlado pelo *software* FRQM, desenvolvido pelo laboratório LPLE - UPR-15 do CNRS/França.

II.1.3 - MEDIDAS PIEZOELÉTRICAS

MICROBALANÇA A CRISTAL DE QUARTZO

A microbalança a cristal de quartzo, é utilizada industrialmente desde a década de 70 para medir a espessura de materiais depositados à vácuo ou em fase gasosa. Após alguns anos, a microbalança começou a ser empregada em meio líquido para medidas *in situ* da variação de massa ocasionada, por exemplo, por depósitos eletroquímicos [64-66]. Ela permite igualmente o estudo de reações específicas, na interface sólido-líquido, entre diversos componentes da solução e um filme fino previamente depositado sobre o quartzo.

O princípio da microbalança à quartzo assenta-se sobre o efeito piezoelétrico, do qual a frequência de ressonância de um quartzo varia com a massa depositada sobre uma face do quartzo. Este efeito é então explorado com a finalidade de se obter um dispositivo com uma enorme sensibilidade capaz de captar variações de massa da ordem de alguns nanogramas por cm².

EFEITO PIEZOELÉTRICO

O efeito piezoelétrico deve-se à propriedade de alguns materiais gerarem um campo elétrico quando submetidos a deformações ou pressões externas. Ao se variar a polaridade da perturbação mecânica, a polaridade do campo elétrico gerado também varia. Tal fenômeno é chamado de efeito piezoelétrico direto. A ocorrência de um efeito inverso, denominado efeito piezoelétrico inverso, se dá ao aplicar um campo elétrico sobre o material piezoelétrico provocando deformações mecânicas que podem seguir as variações de direção da mesma maneira que a perturbação elétrica.

Os cristais que apresentam propriedades piezoelétricas são, por exemplo, o quartzo, o sulfeto de cádmio, o óxido de zinco, niobato de lítio. O quartzo, apesar de não possuir coeficiente piezoelétrico elevado, é o mais utilizado, pois é quimicamente inerte em meio ácido, relativamente barato e apresenta características térmicas mais interessantes.

RESSONADOR À CRISTAL DE QUARTZO

Quando a perturbação elétrica tem as características adequadas em se tratando de amplitude e frequência, as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, este oscilará mecanicamente em um modo ressonante. A aplicação de um campo elétrico alternado senoidal entre as duas faces de uma lâmina de quartzo produz uma onda mecânica. O quartzo possui uma frequência própria de vibração que depende de sua espessura. Se a frequência do sinal senoidal é igual a esta frequência própria, o quartzo vibra com uma amplitude máxima, que é o que chamamos de ressonância.

As oscilações do ressonador à quartzo, são amortecidas por perdas intrínsecas. Para manter a vibração do quartzo, é necessário lhe fornecer regularmente energia em fase com o deslocamento dos planos cristalinos. Esta energia é fornecida por um oscilador, um dispositivo eletrônico que pode ser representado por um dipolo disposto nas bordas do quartzo (Figura II.3). Em meio líquido, as vibrações do quartzo são bastante amortecidas, porém elas podem ser mantidas por um oscilador apropriado. O oscilador utilizado neste trabalho é um oscilador de Miller [67]. Ele possibilita que o quartzo trabalhe em uma ressonância em torno de 6 MHz sobre uma variação de

freqüência de 200kHz. A estabilidade desta microbalança em meio líquido termostatzado é da ordem de 1 Hz.min⁻¹.

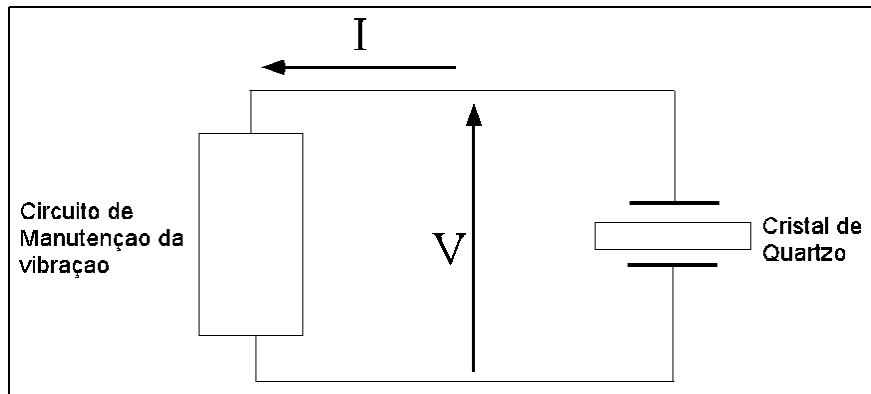


Figura II.3: Esquema do princípio de um oscilador de Miller [67].

O quartzo pode vibrar em domínios de freqüência diferentes segundo o modo de vibração. Os principais modos de vibração são por extensão-compressão, por flexão e por cisalhamento. Em nosso trabalho nós escolhemos o modo de cisalhamento de espessura que permite trabalhar entre 500kHz e 100MHz.

Segundo o modo de vibração desejado, o cristal é talhado em finas lâminas tendo orientações particulares em relação ao eixo do monocristal [68]. Essas lâminas são chamadas de cortes. Nós escolhemos o cristal com corte do tipo AT que apresenta a vantagem de possuir um coeficiente térmico (variação de freqüência com a temperatura) muito baixo. Os cristais podem ser obtidos comercialmente com diferentes tratamentos superficiais.

RELAÇÃO MASSA-FREQUÊNCIA: Lei de Sauerbrey

As variações de freqüência de ressonância de um quartzo que correspondem a um aumento ou diminuição da massa sobre o eletrodo são descritas pela equação de Sauerbrey [69]:

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_c\rho_c}} \right) \Delta m = -K\Delta m \quad [1]$$

onde Δf corresponde a variação de freqüência de ressonância em Hz, A é a superfície piezoelectricamente ativa em cm² definida pela projeção dos filmes metálicos depositados sobre o cristal, f_0 é a freqüência fundamental do cristal e μ_c é a velocidade

de propagação da onda acústica no cristal de quartzo (3340m.s^{-1}), ρ_c é a densidade do cristal de quartzo (2650 Kg.m^{-3}) e K é o coeficiente de sensibilidade de massa teórico.

Para empregar esta equação para medidas de variação de massa, deve-se levar em consideração alguns fatores: os filmes devem estar rigidamente ligados ao metal e as variações de frequência devem ser menores que 2% da frequência de ressonância. Também se deve considerar que variações na viscosidade do meio ou do filme, assim como, variações na tensão mecânica sobre o cristal produzem variações na frequência fundamental. *Somente quando todas estas condições são bem estabelecidas é que as variações de frequências podem ser relacionadas às variações de massa* (através da equação de Sauerbrey).

A sensibilidade integral teórica da MECQ está, a princípio, definida pela relação dos parâmetros físicos do cristal de quartzo utilizado. Para o caso de um quartzo de corte AT, com uma frequência de ressonância de 6 MHz, o coeficiente de sensibilidade de massa teórico é de $81,5\text{ Hz mg}^{-1}\text{ cm}^2$. Na prática, a microbalança deve ser calibrada, pois o valor do coeficiente experimental pode ser diferente do valor teórico K .

CALIBRAÇÃO

A calibração tem por finalidade determinar o coeficiente de sensibilidade de massa experimental K_{ex} . A calibração é realizada a partir de uma eletrodeposição de cobre ou prata [70]. Para um determinado tempo de deposição, a variação de massa Δm é calculada pela Lei de Faraday supondo-se um rendimento de 100%. Com a variação de frequência experimental Δf pode-se então calcular K_{ex} :

$$K_{\text{ex}} = \frac{\Delta f}{\Delta m} \quad [2]$$

Em nosso trabalho, K_{ex} foi determinado a partir de um depósito de prata:

$$K_{\text{ex}} = 52\text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}\text{ cm}^2$$

A sensibilidade da microbalança utilizada em nosso trabalho é de 4ng/Hz para uma superfície de $0,2\text{ cm}^2$.

MONTAGEM EXPERIMENTAL

Os quartzos utilizados neste trabalho são cristais de corte AT funcionando em modo de cisalhamento de espessura. Eles são constituídos de pastilhas de quartzo de geometria plana e circular com 14 mm de diâmetro e 278 μ m de espessura, tendo uma frequência de ressonância fundamental de 6 MHz. Estes cristais de quartzo foram fornecidos pela empresa Copelec/França.

Eletrodos metálicos de ouro foram depositados sobre o cristal (um em cada face) para permitir ao oscilador gerar e manter a onda ultra-sonora no seio do cristal. Estes eletrodos foram depositados por evaporação à vácuo, tendo um diâmetro de 5 mm e espessura de 2000 Å. Uma fina camada de cromo (10-50 Å) foi depositada por evaporação à vácuo sobre cada face do cristal, anteriormente ao eletrodo de ouro, com a finalidade de assegurar uma boa aderência do ouro sobre o quartzo. Os eletrodos depositados são circulares e centrados sobre o quartzo, tendo uma pista de ouro até a borda da pastilha com finalidade de fazer o contato elétrico (Figura II.4).

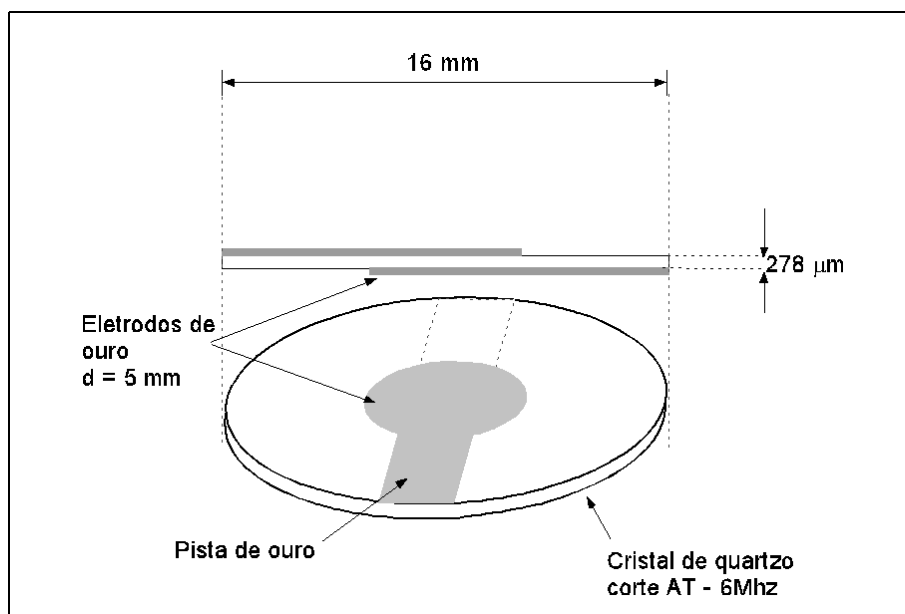


Figura II.4: Pastilhas de Cristal de Quartzo com eletrodos de ouro.

O quartzo foi então montado sobre um suporte retangular em resina epóxi munido de pistas de cobre que permitem estabelecer as conexões elétricas. Os contatos elétricos entre as pistas de ouro do eletrodo e as pistas do suporte foram realizados por intermédio de cola prata. Um depósito de cola de silicone em torno do eletrodo de quartzo e sobre as pistas de cobre do suporte tinha a finalidade de isolar os contatos

elétricos, além de evitar curtos circuitos quando imerso no eletrólito. Na extremidade do suporte é soldado um conector do tipo BNC para fazer a ligação com o oscilador (Figura II.5).

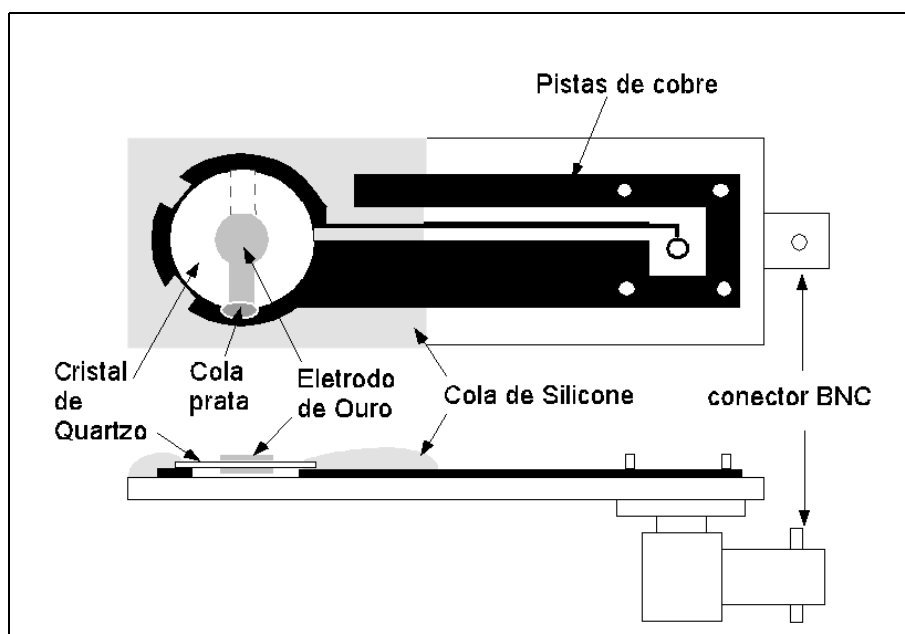


Figura II.5: Montagem da pastilha sobre o suporte em resina epóxi.

A montagem experimental compreende uma célula eletroquímica, um potenciostato-galvanostato (Sotelem), um oscilador do tipo Myller [67], um frequencímetro (Schulumberger 2721), um micro computador PC-IBM e um agitador magnético (Figura II.6).

O software FRQM, desenvolvido pelo laboratório LPLE - UPR-15 do CNRS/França, permite controlar o frequencímetro e adquirir os dados de frequência e potencial de circuito aberto a cada 2 segundos. A célula eletroquímica em vidro *pirex* e termostatizada por um banho termostático é composta de 3 eletrodos: um eletrodo de referência de sulfato saturado (ESS), um contra-eletrodo feito com uma larga malha de platina e um eletrodo de trabalho constituído pela parte superior exposta do cristal de quartzo.

Sobre o eletrodo de ouro foram feitas eletrodeposições de zinco. As condições de deposição estão descritas mais adiante. Durante a deposição as variações de

freqüência foram registradas para se conhecer a massa de zinco depositada sobre o eletrodo. O eletrodo com zinco depositado foi então imerso na solução de cromatização e imediatamente após a imersão foram registrados os dados referentes à variação de freqüência e de potencial de circuito aberto do eletrodo. Os resultados são apresentados sob a forma de uma variação da freqüência ou de uma variação de massa em função do tempo de ensaio.

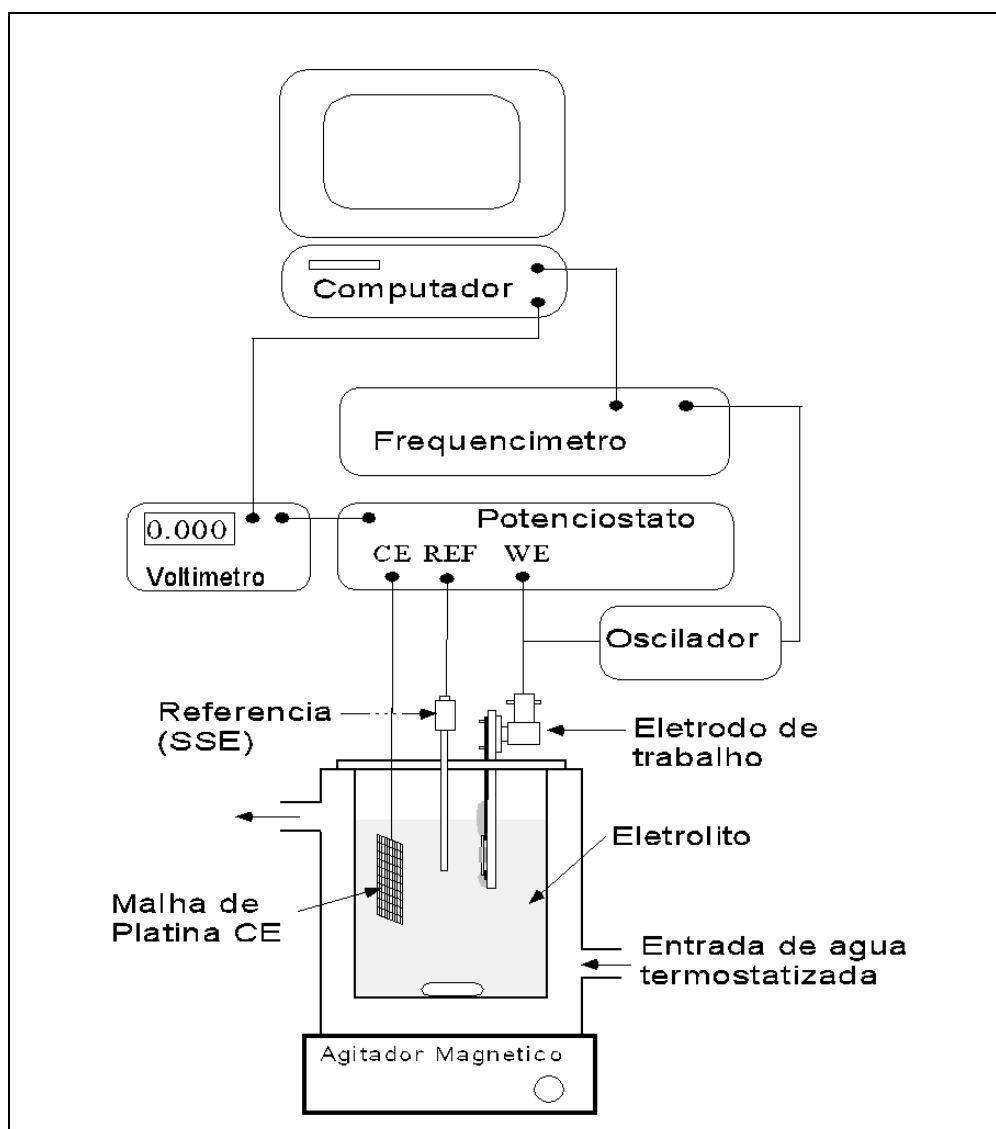


Figura II.6: Esquema da montagem experimental da microbalança.

ADMITÂNCIA ELETROACÚSTICA

A correta interpretação dos resultados obtidos com Microbalança a Cristal de Quartzo depende da verificação das suposições feitas para o comportamento do filme

depositado, basicamente a de que o filme se comporta de maneira rígida e não apresenta mudanças viscoelásticas. Tal importância se deve basicamente ao fato da utilização da equação de Sauerbrey. É conhecido que as variações de frequência de ressonância são provocadas por diversos fatores além da variação de massa. Os mais importantes são variações de viscoelasticidade ou de tensão mecânica. Os filmes de cromatização formados sobre o depósito de zinco aparentam não ter uma estrutura rígida e podem apresentar alterações viscoelásticas durante o processo de sua formação, implicando no limite de validade da Lei de Sauerbrey. A frequência de ressonância medida pela microbalança não permite separar facilmente a contribuição da massa da contribuição viscoelástica nestes tipos de filmes. Uma estratégia utilizada no sentido de obter maiores informações a respeito destas contribuições viscoelásticas e da relação entre frequência e massa, ou utilização da equação de Sauerbrey, é a realização de medidas de admitância eletroacústica do cristal de quartzo em torno da frequência fundamental de ressonância [71].

Na montagem destinada a uma microbalança, o quartzo impõe sua frequência de ressonância ao oscilador, sendo, deste modo, considerado “ativo”. Nas medidas de admitância eletroacústica, o quartzo é dito “passivo”: ele é inserido em um circuito elétrico que permite perturbá-lo com uma tensão senoidal de baixa amplitude, em torno de sua frequência de ressonância (6 MHz), e mede-se sua resposta em corrente. Através de um analisador de função de transferência (AFT) calcula-se a admitância eletroacústica do quartzo, Y , que é razão da resposta em corrente sobre a perturbação em tensão.

A análise das medidas de admitância eletroacústica é geralmente feita através de um circuito equivalente ao sistema eletromecânico representando o comportamento eletroacústico do quartzo com as diferentes camadas sobre ele [72]. Na Figura II.7 é mostrado um circuito elétrico equivalente conhecido como Butterworth-van Dyke, ou BVD, que corresponde simplesmente ao cristal de quartzo não perturbado, constituído, no ramo estático, de uma capacitância, C_p , em paralelo com um ramo dinâmico (uma resistência, R , uma indutância, L e uma capacitância em série). O ramo dinâmico está diretamente relacionado às propriedades físicas do quartzo em contato com o meio. Do ponto de vista físico, a capacitância C é relacionada às propriedades piezoelétricas do

quartzo e a resistência R , também chamada de resistência mecânica, corresponde à perda de energia total, que é devida, por exemplo, à viscosidade do líquido ou às propriedades reológicas da camada em contato com o ressonador. A indutância L pode estar relacionada à massa da camada em contato com o ressonador ou às propriedades viscoelásticas desta camada. A capacitância em paralelo, C_p , depende da capacitância estática do quartzo que domina a condutância em frequências longe do valor de ressonância, e da capacitância parasítica devida ao arranjo experimental e do eletrodo utilizado.

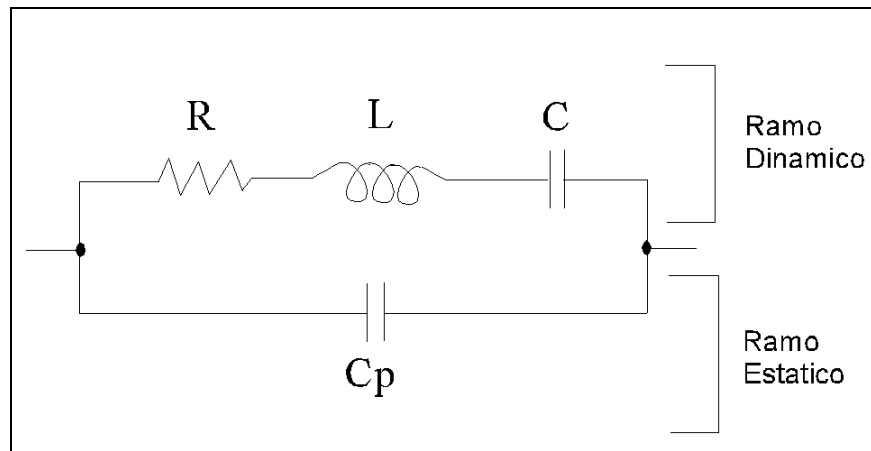


Figura II.7: Circuito de Butterworth-van Dyke [62].

A partir deste circuito a admitância eletroacústica pode ser calculada pela seguinte relação:

$$Y = j\omega C_p + \frac{1}{R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C}} \quad [1]$$

Separando-se a parte real da parte imaginária, a admitância torna-se:

$$Y = G + jB \quad [2]$$

Onde G é a condutância,

$$\text{Re}(Y) = G = \frac{R}{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} \quad [3]$$

e B é a susceptância

$$\text{Im}(Y) = B = \omega C_p - \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} \quad [4]$$

Combinado-se essas expressões na vizinhança da ressonância do quartzo, a seguinte relação pode ser obtida:

$$\left(G - \frac{1}{2R}\right)^2 + (B - \omega_s C_p)^2 = \left(\frac{1}{2R}\right)^2 \quad [5]$$

$$\text{com } \omega_s = 2\pi f_s$$

Em um diagrama de Nyquist (Figura II.8), a Eq. [5] representa um círculo tangente ao eixo imaginário, de raio $1/2R$ e com o centro nas coordenadas $(1/2R, \omega_s C_p)$.

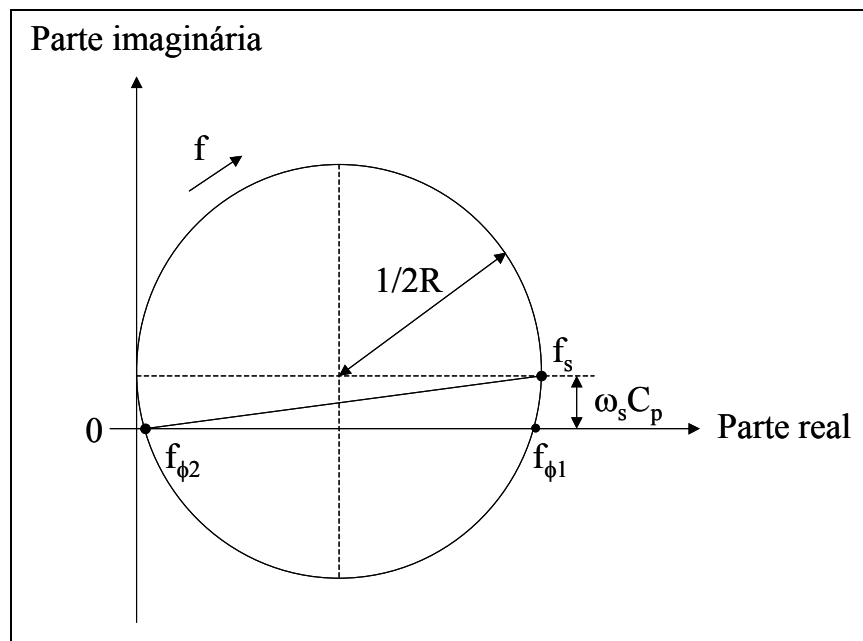


Figura II.8: Representação do diagrama da admitância de um quartzo em Nyquist.

Três frequências particulares podem ser distinguidas destes diagramas que podem ser comparadas as frequências obtidas pela microbalança. A frequência f_s , denominada frequência de série, é a frequência correspondente ao máximo da condutância. Ela é definida pela seguinte equação:

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad [6]$$

Esta frequência de série depende da massa, das propriedades viscoelásticas da camada, da viscosidade e da densidade do líquido. As frequências $f_{\phi 1}$ e $f_{\phi 2}$ (ditas frequências à fase nula) são as frequências pelas quais a parte imaginária da admitância se anula. Experimentalmente, a frequência de oscilação medida pela microbalança se situa num valor absoluto entre f_s e $f_{\phi 1}$ para os osciladores que nós utilizamos e para as medidas em meio líquido. A evolução das frequências da microbalança consecutivamente a um depósito em meio líquido é facilmente medida, mas o cálculo teórico ainda não é possível. Já, f_s é facilmente determinável e pode-se calcular teoricamente suas variações em função dos diferentes parâmetros característicos do depósito e do líquido.

MONTAGEM EXPERIMENTAL

As medidas de admitância eletroacústica foram realizadas com um analisador de função de transferência da Hewlett Parckard modelo 4194A pilotado por um computador PC-IBM por intermédio de um programa desenvolvido sob HP VEE pelo laboratório LPLE-UPR 15 do CNRS/França (Figura II.9). O programa permite configurar a duração total de medida, a faixa de frequência (otimizada automaticamente) e o período das medidas. A amplitude do sinal de perturbação empregada foi de 10 mV, com um tempo de integração médio e um “averaging” (número de medidas das quais é feita uma média) sobre 8 medidas, de modo que cada medida levava em torno de 60 segundos.

Imediatamente após a imersão do eletrodo de quartzo com zinco depositado (mesma montagem utilizada com a microbalança) na solução de cromatização, iniciava-se a primeira medida e, em períodos de 3 minutos eram realizadas as medidas subseqüentes.

Um programa desenvolvido no laboratório LPLE-UPR 15 do CNRS/França (Frataq) permite estimar os valores aproximados dos parâmetros do circuito equivalente

para cada medida. Os valores desses parâmetros (R, L, C, f_s e $f_{\phi 1}$) são obtidos de uma maneira geométrica a partir do circuito de Butterworth-van Dyke. Após, esses valores são refinados por intermédio de um programa de regressão numérica, desenvolvido em FORTRAN (Ariane), baseado sobre o método Simplex. Os valores dos parâmetros foram então obtidos para cada medida de admitância, de maneira que pudessem ser observadas as evoluções destes em função do tempo. Desses parâmetros os mais importantes para o nosso trabalho foram: a frequência de série, f_s , que é comparada com a frequência da microbalança e a resistência mecânica, R , que é um parâmetro que depende das propriedades viscoelásticas da camada depositada, da densidade e da viscosidade do líquido.

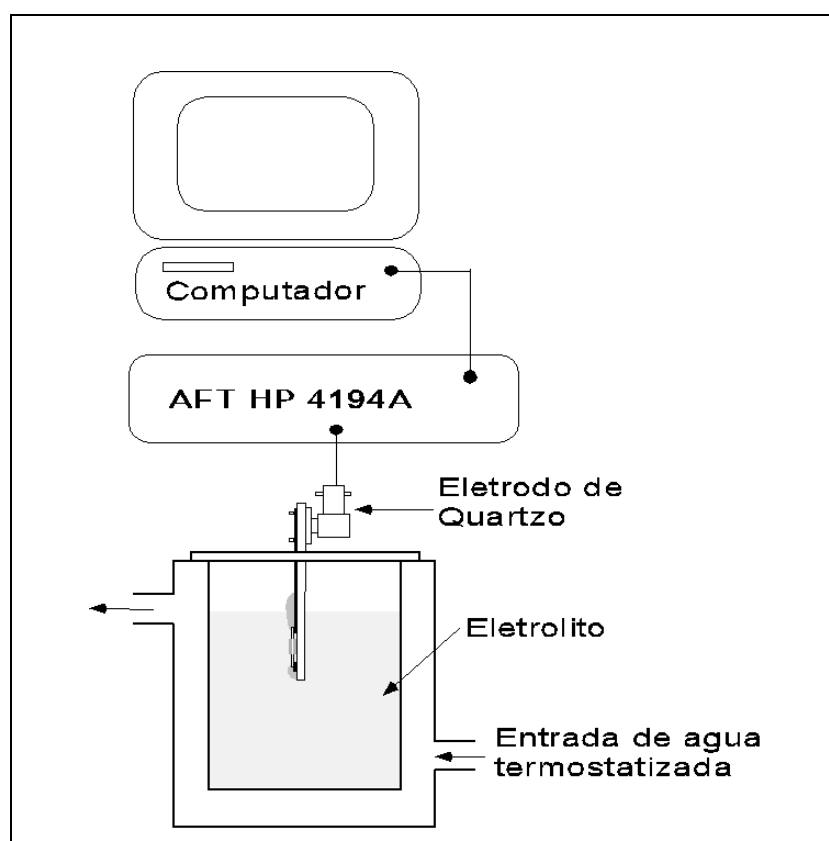


Figura II.9: Esquema da montagem experimental de admitância eletroacústica

II.1.4 – ELETRÓLITOS

SOLUÇÃO DE CROMATIZAÇÃO

O eletrólito de trabalho é uma solução com 5% v/v de GRANODINE 98® fornecido pela Henkel, um concentrado comercial de coloração amarela composto basicamente de cromato de sódio e ácido sulfúrico. Esta solução é utilizada na etapa de cromatização do processo industrial da linha de produção de aço eletrogalvanizado (Usigalve) da Usiminas a uma temperatura entre 45 e 48°C (*set-point* - 47°C) e pH entre 2,96 a 3,00 (*set-point* - 2,98). Os ensaios foram realizados à temperatura de 25°C e 47°C.

SOLUÇÃO DE DEPOSIÇÃO DE ZINCO

As deposições de zinco foram efetuadas com uma solução de 350 g/l de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 30 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em pH 4.0, a uma temperatura controlada de 35°C e sob agitação magnética. Uma grande malha de platina foi utilizada como anodo.

Nas deposições de zinco sobre a malha de ouro empregada nas medidas de pH local, uma densidade de corrente de 180 mA/cm² foi empregada durante 7 minutos. Nas deposições sobre o eletrodo de cristal de quartzo com ouro depositado foi empregada uma corrente de 20mA/cm² durante 4 minutos. No caso da malha de ouro que tinha maior área superficial e geometria mais complexa, foram necessários densidade de corrente e tempo de deposição maiores a fim de se ter toda a área recoberta pelo depósito. No caso do eletrodo de quartzo, as deposições foram feitas com correntes e tempos menores, pois, além de ter área superficial menor e geometria simples e circular, a massa de depósito de zinco (controlada pela microbalança) tinha que ser limitada para não ultrapassar o limite de medida da microbalança.

II.2 –EXPERIMENTAL EMPREGADO NA AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE CONVERSÃO À BASE DE MOLIBDATO

II.2.1 - PROCEDIMENTO DOS TRATAMENTOS DE CONVERSÃO

Os materiais foram submetidos a tratamentos de conversão de molibdato distintos. O procedimento consistia da imersão das chapas de aço eletrogalvanizado ou dos eletrodos de zinco em soluções de molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) nas concentrações 0,1 e 0,3M, e pH 3, 5 e 6. O controle do pH foi feito através da adição de três diferentes ácidos concentrados: ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3). Os tempos de imersão nos banhos foram de 1, 5, 10 e 20 minutos. Imediatamente após a retirada dos materiais do banho, estes eram lavados com água bidestilada, secos com jato de ar quente ($t \leq 60^\circ\text{C}$) e colocados na estufa ($t = 60^\circ\text{C}$) durante 2-3 minutos. Em seguida, as amostras de aço eletrogalvanizado eram mantidas em dessecador durante 24 horas antes da realização dos ensaios. Para fins de comparação, algumas amostras não foram submetidas ao tratamento de conversão. No caso dos eletrodos de Zn, os testes eram realizados logo após o tratamento de conversão.

Também com finalidade de comparação com o tratamento de molibdato, algumas amostras foram submetidas a tratamento de cromatização, que consistiu na imersão, durante 3 minutos, em solução comercial cromatizante, descrita no item II.1.4 deste capítulo, na temperatura de 47°C e pH 2,98. As etapas seguintes à retirada das amostras do banho foram as mesmas descritas acima para o processo de molibdato. A camada de cromatização resultante tinha teor de cromo de 30 mgCr/m^2 , camada esta, utilizada correntemente pela indústria de eletrodomésticos.

CORPOS DE PROVA

- Chapas de Aço Eletrogalvanizado: Os corpos de prova utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Usiminas. Esses corpos de prova consistiam de chapas de aço galvanizadas por via eletrolítica (aço tipo Usigalve) com dimensões de 100 x 75 mm, com uma massa de zinco depositada de 20 g/m^2 em cada face. Antes da imersão nos banhos de conversão as chapas eram, desengraxadas em uma solução desengraxante (PARCO CLEANER®/Henkel - 20 g/l de água destilada) a uma temperatura entre 60 a 70°C e em seguida lavadas com água bidestilada.
- Eletrodos de Zinco Puro: Esses eletrodos de trabalho consistiam de um corpo cilíndrico de zinco (99,5%) revestido lateralmente por uma resina isolante tipo

epóxi, de modo que somente uma secção transversal de 0,27 cm² estivesse exposta. Antes de se iniciar o tratamento, ou seja, a imersão nos banhos de conversão, a superfície metálica era lixada (até lixa 600) e lavada com água bidestilada.

II.2.2 – TESTES DE IMERSÃO

O critério adotado para execução dos ensaios de imersão consistiu em submeter amostras dos diferentes tratamentos às mesmas condições experimentais e comparar os comportamentos via impedância eletroquímica em função do tempo de imersão na solução de trabalho. Paralelamente, a evolução do potencial de circuito aberto (Eoc) e o aspecto visual das amostras foram monitorados durante o tempo de ensaio.

Cronopotenciometria

O potencial de circuito aberto (Eoc) do aço eletrogalvanizado com os distintos tratamentos foi monitorado em função do tempo de ensaio, por meio de um potenciostato-galvanostato OMINIMETRA modelo PG-19.

Impedância Eletroquímica

A impedância das amostras de aço eletrogalvanizado com e sem tratamento de conversão foram medidas em função do tempo de imersão. Nos ensaios com eletrodos de zinco, com e sem tratamentos, as medidas foram obtidas após 30 minutos de imersão, tempo este necessário para estabilização do potencial. Todas as medidas de impedância foram realizadas com regulação potenciostática no potencial de corrosão das amostras. A faixa de frequências medida foi de 63 kHz a 3 mHz. A amplitude de medida foi de 10mV. O instrumental empregado, o fundamento teórico e o princípio dos dispositivos de medida das técnicas de impedância eletroquímica já foram citados no item II.1.1 deste capítulo. Os resultados das medidas de impedância são apresentados na forma de Diagramas de Nyquist. A partir dos valores retirados destes diagramas foram também traçados gráficos de Resistência em função do tempo.

Foram utilizadas, nestes testes de imersão, duas diferentes células eletroquímicas de três eletrodos (Figura II.10), que estão descritas a seguir:

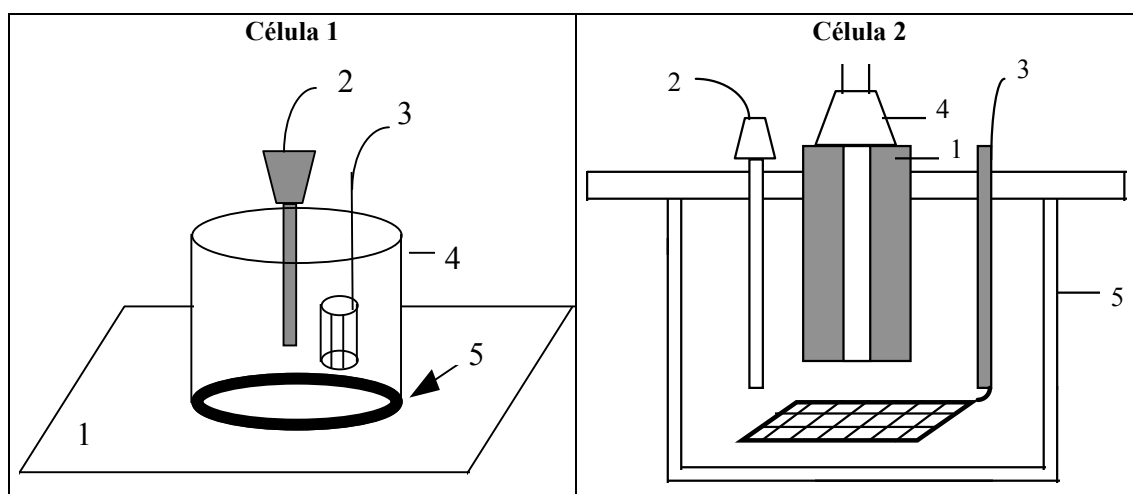


Figura II.10: Células eletroquímicas de três eletrodos utilizadas nos testes de imersão.

- **Célula 1** - Utilizada para os ensaios com as chapas de aço eletrogalvanizado com e sem tratamentos de conversão, que consistia de: 1 - eletrodo de trabalho (área exposta de 19,24 cm²); 2 - eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS).; 3 - contra eletrodo de platina; 4 - tubo de PVC com cerca de 60 ml de volume; 5 - cola de silicone para fixação do tubo sobre o eletrodo de trabalho.
- **Célula 2** - Utilizada para os ensaios com o eletrodo de zinco com e sem tratamentos de conversão, que consistia de: 1 - eletrodo de trabalho; 2- eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS).; 3 - contra eletrodo de platina; 4 - encaixe para pinça cônica; 5 - célula de vidro.

Os corpos de prova de aço eletrogalvanizado e os eletrodos de zinco, com e sem tratamento de conversão foram ensaiados em solução de sulfato de sódio (Na₂SO₄) 10⁻² M. A escolha desta solução foi baseada em trabalho anterior [9], que a indicou como adequada no estudo do processo de deterioração de amostras revestidas com finas camadas de revestimento de cromatização. Todos os ensaios de corrosão foram realizados à temperatura ambiente.

II.2.3 - MEDIDAS DE VARIAÇÃO DE MASSA COM A MICROBALANÇA A CRISTAL DE QUARTZO

A utilização da técnica de Microbalança a Cristal de Quartzo nesta parte do trabalho tem a finalidade de caracterizar a formação dos filmes de molibdato que apresentaram melhores propriedades protetoras nos testes de imersão, quanto à variação de massa, sobre o eletrodo de quartzo com zinco depositado. Esta caracterização permitiu comparar a formação destes filmes com a formação do filme de cromatização estudado na primeira parte deste trabalho;

O instrumental empregado, o fundamento teórico e o princípio dos dispositivos de medida das técnicas de Microbalança a Cristal de Quartzo já foram descritos no item II.1.3 deste capítulo. O critério adotado para execução desses ensaios consistiu em selecionar os banhos de conversão à base de molibdato que proporcionaram filmes com melhores propriedades protetoras nos testes de imersão e medir a variação de massa dos eletrodos de quartzo com zinco depositado imersos nestes banhos durante o tempo específico de cada tratamento.

Eletrodos de quartzo com zinco depositado sem tratamento e com filmes de cromatização foram preparados nas mesmas condições descritas nos ensaios de imersão para fins de comparação.

A evolução do potencial de circuito aberto (E_{oc}) das amostras foi monitorada paralelamente às medidas de massa.

As condições de deposição do zinco sobre o eletrodo de quartzo foram as mesmas descritas no item II.1.4 deste capítulo. Os tratamentos de conversão à base de molibdato selecionados estão descritos no capítulo III, referente aos resultados experimentais.

II.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da superfície e a estimativa de espessura das camadas nas amostras testadas foram observadas através de um microscópio eletrônico de varredura LEO (Leica 440).

II.4 - ANÁLISE QUÍMICA POR EDS

A identificação química dos elementos presentes e a concentração relativa destes elementos nas amostras testadas foram realizadas por EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Essas análises foram realizadas na câmara do próprio microscópio eletrônico de varredura graças a um espectrômetro de raios-X, Noram Voyager.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

III.1 - ESTUDO DO MECANISMO DA CROMATIZAÇÃO

III.1.1 – Evolução do Potencial de circuito aberto

A evolução do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do zinco na solução de cromatização foi registrada para o eletrodo estacionário ($\Omega = 0$ rpm) e com rotações de 250, 500 e 1000 rpm. Na Figura III.1 observa-se o gráfico da evolução do potencial do zinco solução a temperatura de 47°C. Nos primeiros minutos de imersão verifica-se um decréscimo para valores mais catódicos. Após esse decréscimo, o potencial começa a se estabilizar, para todas as velocidades de rotação em valores em torno de $-1,323$ mV_{ess} e se mantém em todo período de imersão. Neste patamar supõe-se que o filme recobre totalmente a superfície do substrato, sendo que a dissolução do zinco continua a ocorrer através do filme formado.

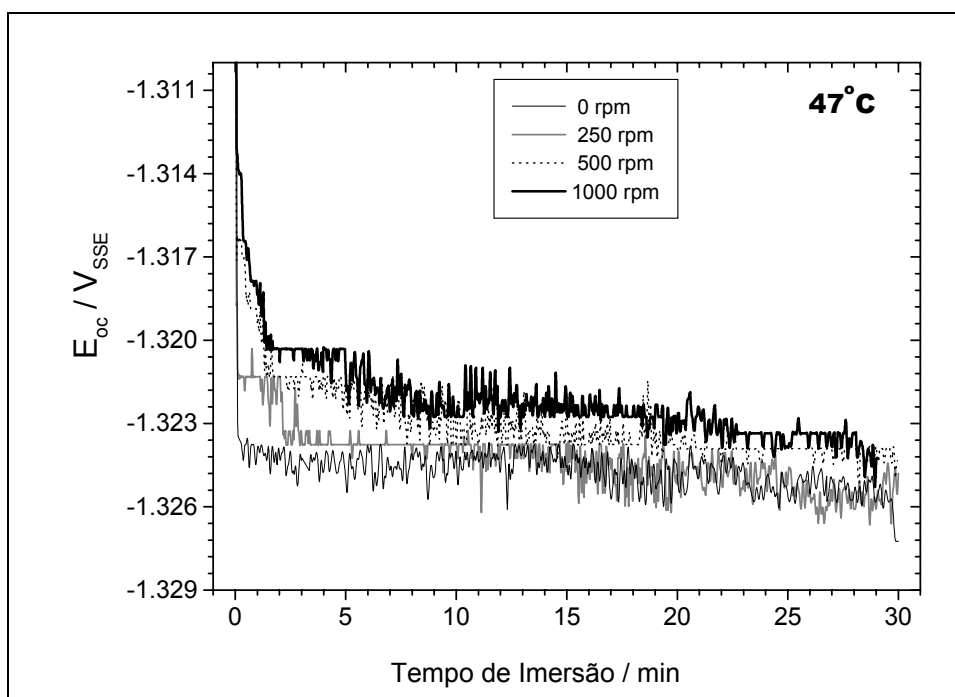


Figura III.1: Evolução do potencial do eletrodo de zinco rotatório imerso no banho de cromatização à 47°C.

Cabe ressaltar, que a velocidade para estabilização do potencial é maior para menores velocidades de rotação, ou seja, o eletrodo de zinco estático tem seu potencial estabilizado mais rapidamente e o potencial do eletrodo a uma velocidade de 1000 rpm somente se estabiliza após alguns minutos. Tal fenômeno pode ser ainda mais evidente, quando a temperatura do processo é reduzida. Na Figura III.2 estão apresentadas as curvas de potencial do zinco imerso na solução de cromatização a uma temperatura de 25°C para as mesmas velocidades de rotação. Verifica-se mais claramente a influência da variação da velocidade do eletrodo no processo, alterando não só o tempo de estabilização, mas também os valores de potencial. Tais resultados já nos permitem identificar alguns efeitos do transporte de massa no processo.

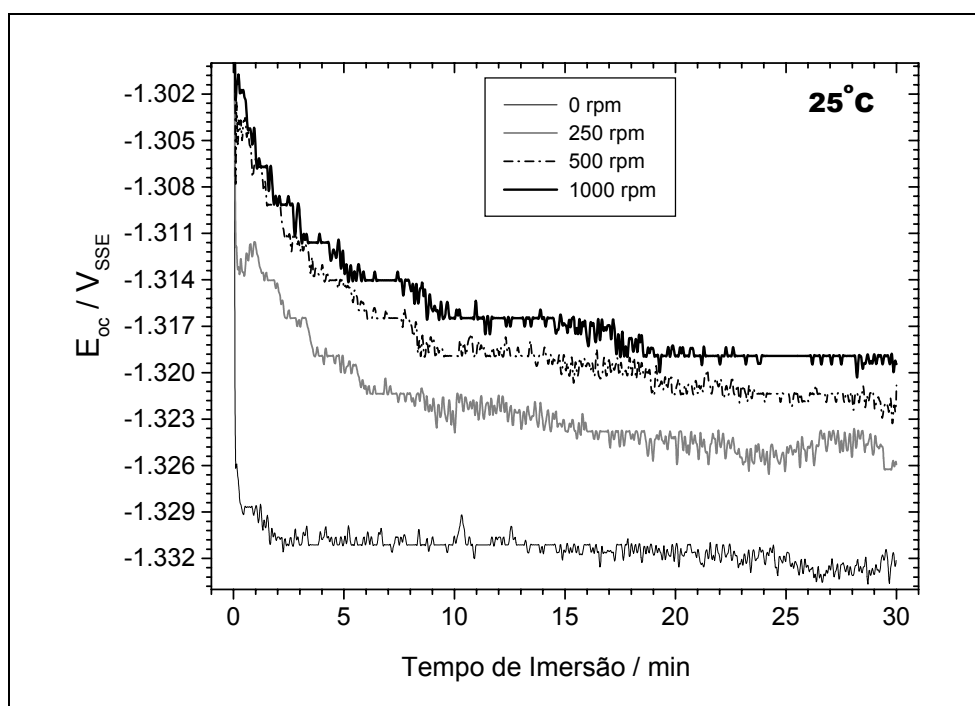


Figura III.2: Evolução do potencial do eletrodo de zinco rotatório imerso no banho de cromatização à 25°C.

III.1.2 – Medidas de Impedância Eletroquímica

Na Figura III.3 são apresentados os diagramas de impedância obtidos para o eletrodo com rotações de 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de cromatização na solução à temperatura de 47°C. Os diagramas apresentam uma forma relativamente complexa que sugere a formação de dois arcos capacitivos na faixa de frequência compreendida entre 65 kHz e 1Hz seguido por um arco indutivo a frequências mais baixas (0,1 Hz).

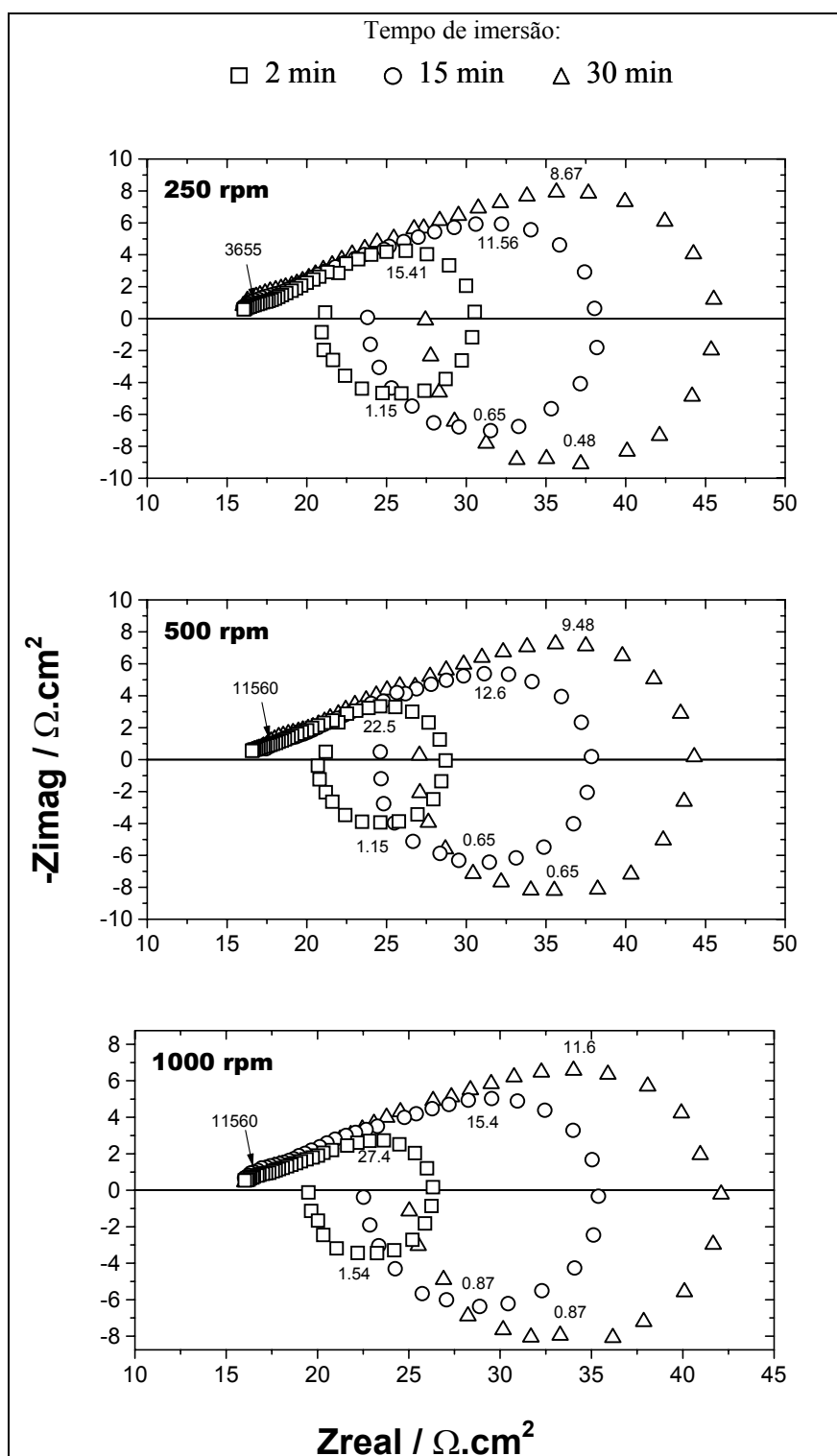


Figura III.3: Diagramas de Impedância do eletrodo de zinco com rotações de 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de cromatização na solução à temperatura de 47°C. (Frequências em Hertz)

O primeiro arco capacitivo a frequências mais elevadas é atribuído à resistência de transferência de carga em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica. O segundo arco capacitivo a frequências intermediárias, que apresenta uma parte em

freqüências mais elevadas, pode corresponder a um fenômeno de difusão. Essa difusão ocorre na camada de difusão do eletrólito, também conhecida como camada de difusão de Nernst, e no filme de cromatização. Devido ao potencial misto do eletrodo, o arco indutivo pode ser explicado considerando-se separadamente as componentes anódicas e catódicas (adsorção de uma espécie ativante ou desorção de uma espécie bloqueadora com o aumento da sobretensão de cada componente) ou considerando-se a adsorção de uma única espécie interagindo com as duas componentes. Para esta última consideração dois casos devem ser observados:

- i) a adsorção anódica (logo desorção catódica) de uma espécie bloqueadora para duas reações (filme passivo). O arco indutivo aparece se o efeito dominante se dá sobre a componente catódica;
- ii) a desorção anódica (logo adsorção catódica) de uma espécie bloqueadora para as duas reações (filme de cromatização). O arco indutivo aparece se o efeito dominante se dá sobre a componente anódica;

Com o aumento do tempo de imersão somente o arco na faixa de mais altas freqüências permanece inalterado e o tamanho do arco capacitivo associado à difusão e indutivo tendem a aumentar. Como o limite à baixa freqüência de impedâncias associadas à difusão é diretamente proporcional a espessura de um filme [73], pode-se associar tal aumento a difusão das espécies envolvidas no processo através de uma camada que fica mais espessa com o aumento do tempo. Pode-se também considerar que tal difusão ocorreria através de um filme poroso, e com o passar do tempo, seria dificultada pela coalescência de seus poros, ou ainda uma difusão por um filme do tipo gel que se reticule com o tempo.

Já com o aumento da velocidade de rotação, esses arcos tendem a diminuir se comparados os mesmos tempos de imersão, como pode ser observado na Figura III.4. Isto pode ser atribuído aos fenômenos de difusão através da camada de difusão do eletrólito e de um filme que tem suas espessuras reduzidas com o aumento da velocidade. Esta última hipótese poderá ocorrer se o filme for do tipo gel.

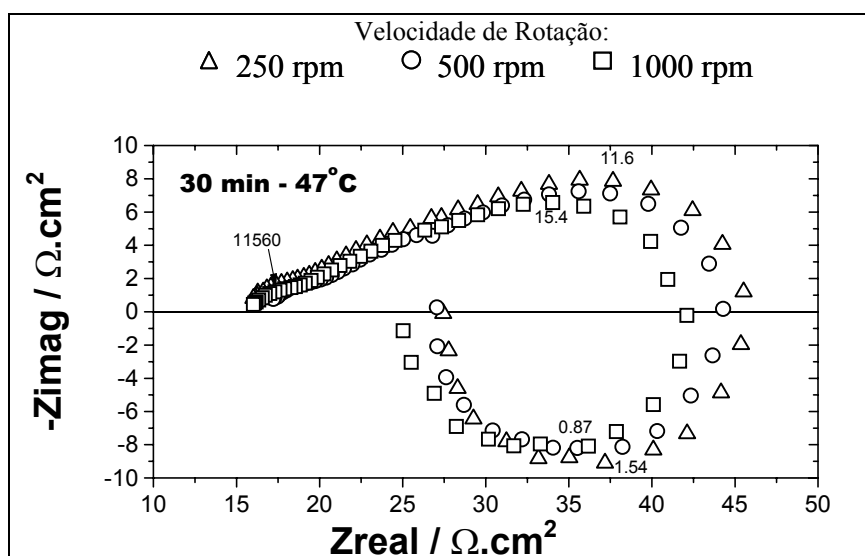


Figura III.4: Diagramas de Impedância do eletrodo de zinco após 30 minutos imerso no banho de cromatização a 47°C em função da velocidade de rotação. (Frequências em Hertz)

Os diagramas de impedância obtidos para o eletrodo de zinco em função do tempo de cromatização na solução à temperatura de 25°C para as mesmas velocidades de rotação (0, 250, 500 e 1000 rpm estão apresentados na Figura III.5. Verifica-se através da comparação desses diagramas com aqueles obtidos a 47°C (Figura III.3) que não há diferença significativa, os diagramas de impedância apresentam o mesmo comportamento daqueles obtidos no banho mais aquecido. Logo, pode-se considerar que o efeito do transporte de massa neste sistema tem maior influência do que o efeito da variação de temperatura na cinética de formação do filme de cromatização.

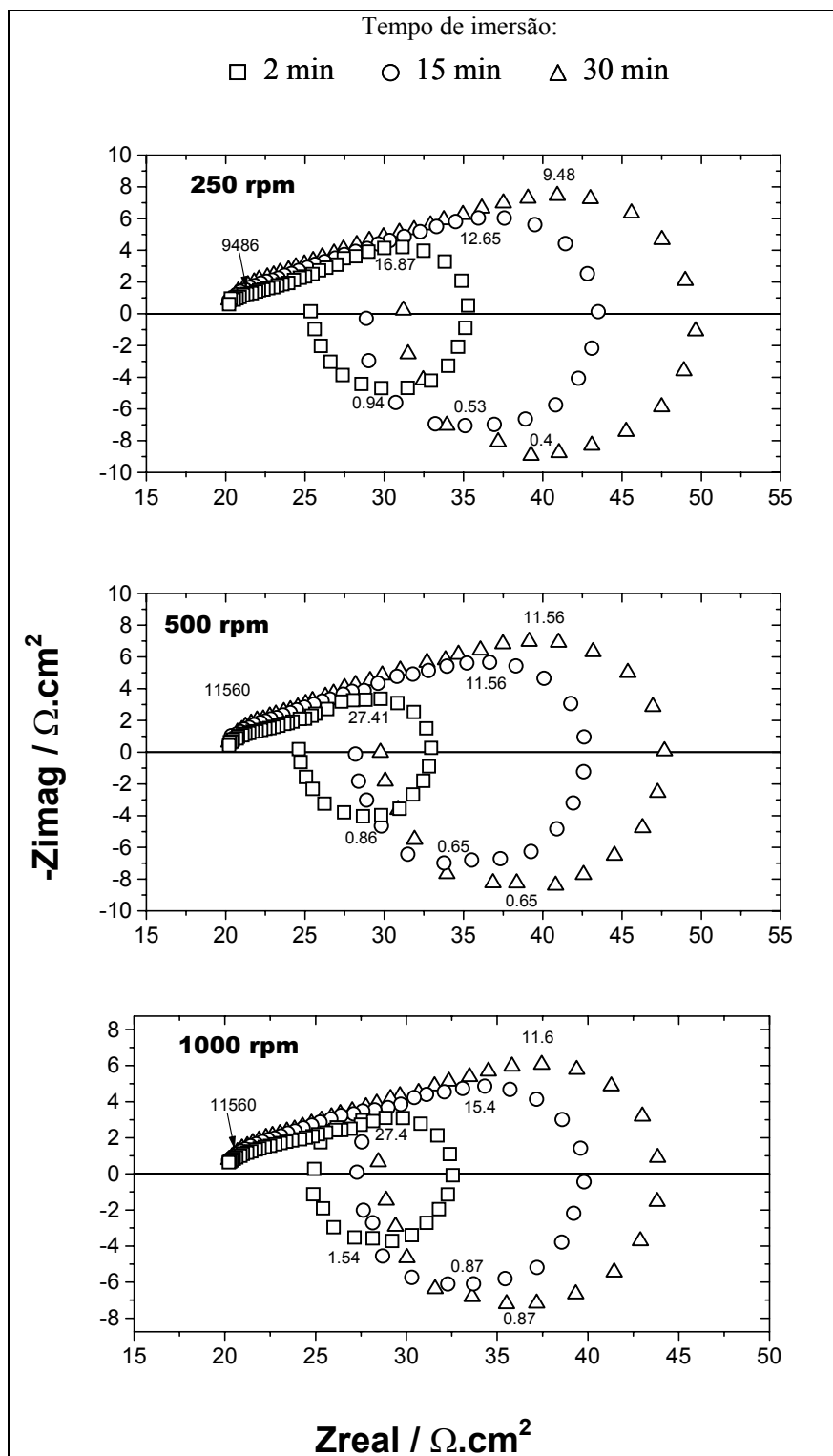


Figura III.5: Diagramas de Impedância do eletrodo de zinco com rotações de 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de cromatização na solução à temperatura de 25°C. (Frequências em Hertz)

III.1.3 – Medidas de Impedância Eletrohidrodinâmica

As medidas de impedância eletrohidrodinâmica foram efetuadas sob regulação potenciostática. A velocidade de rotação foi inicialmente fixada em 1000 rpm, e após 15 e 30 minutos de imersão em banhos com temperaturas de 25 e 47°C, o potencial de circuito aberto correspondente a essa rotação foi aplicado e as medidas foram conduzidas reduzindo-se a velocidade de rotação. A redução das velocidades a um potencial fixo faz com que se tenha uma pequena polarização do sistema e deste modo, seja possível obter uma boa resposta em relação à modulação da corrente para esse sistema. As velocidades testadas foram 240, 480 e 720 rpm.

Na Figura III.6 observamos os diagramas de impedância eletrohidrodinâmica do eletrodo de zinco após 15 minutos de imersão nos banhos de cromatização a 25 e 47°C. Dos diagramas obtidos do banho a 25°C verifica-se claramente a presença de duas constantes de tempo, uma a frequências mais baixas e uma outra a frequências mais elevadas, indicando que a superfície do eletrodo de zinco pode estar parcialmente bloqueada por um filme [74]. Com o aumento da velocidade de rotação também se observa um decréscimo na amplitude, fazendo com que não haja redução dos pontos experimentais a uma única curva. Tal comportamento é qualitativamente consistente com uma difusão através de uma camada porosa [74]. Quanto ao aumento do tempo de imersão, no caso 30 minutos, constatou-se que não haviam diferenças significativas.

Tais observações, em uma análise preliminar, indicam que a superfície do eletrodo de zinco pode estar parcialmente bloqueada pelo filme de cromatização formado, e que este filme tenha características porosas. Já nos diagramas obtidos na solução a 47°C, apesar da forma desses diagramas também indicarem a possibilidade da existência de uma superfície parcialmente bloqueada por um filme poroso, o comportamento é bem diferenciado do anterior, devido à presença de uma curvatura acima do limite a baixas frequências. Tal comportamento é bastante complexo, não havendo ainda na literatura modelos que possam explicá-lo. Para isso, nós consideramos a hipótese de que as reações de redução do Cr^{6+} e oxidação do zinco que ocorrem simultaneamente na superfície do eletrodo para formação do filme proporcionariam impedâncias com constantes de tempo diferentes originando tais

fenômenos. Os diferentes comportamentos observados em relação à temperatura estariam relacionados a coeficientes de difusão das espécies envolvidas no processo através dos filmes e a taxas de reação diferentes.

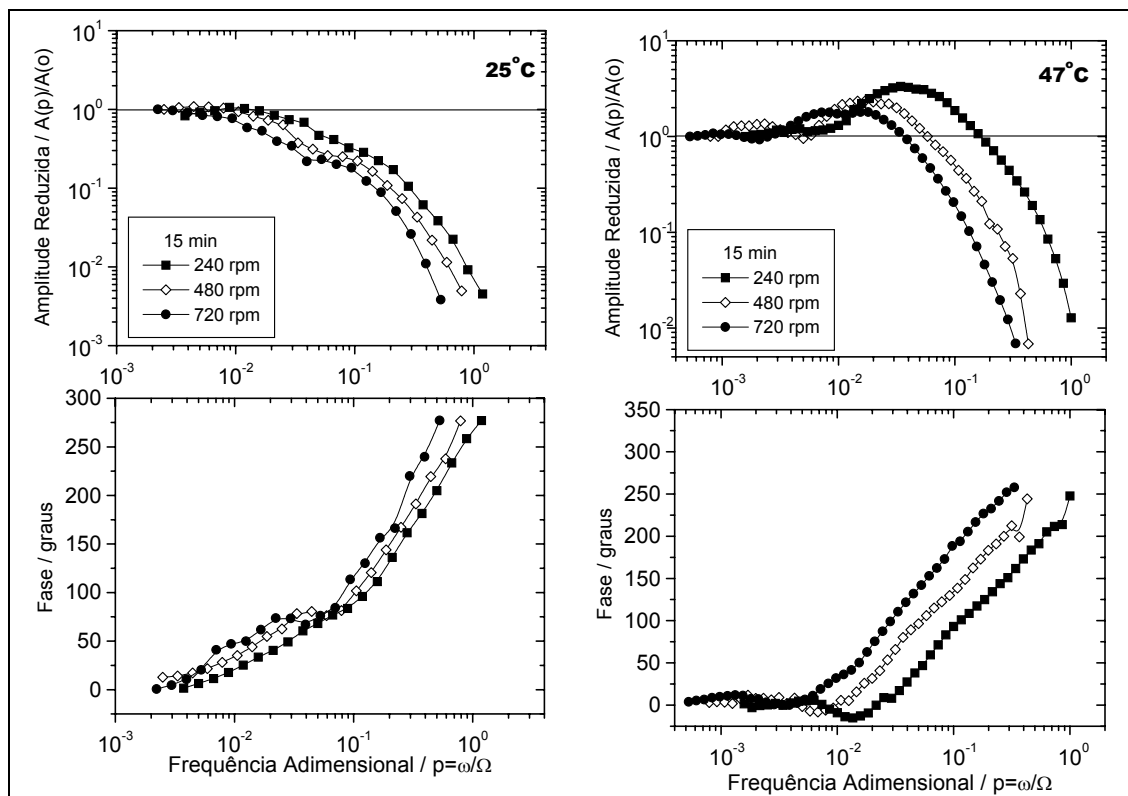


Figura III.6: Diagramas de Impedância Eletrohidrodinâmica para diferentes velocidades de rotação do eletrodo de zinco após 15 minutos de imersão nos banhos de cromatização a 25 e 47°C.

III.1.4 – Medidas de pH local

As medidas de pH local foram efetuadas com a finalidade apenas de verificar e tentar quantificar o aumento de pH que ocorre na interface zinco/solução de cromatização. Elas foram efetuadas com um depósito de zinco sobre uma malha de ouro fixada em um eletrodo de pH de fundo chato. O pH e o potencial de circuito aberto da malha foram registrados a cada segundo imediatamente após a imersão do eletrodo na solução de cromatização.

A Figura III.7 apresenta o comportamento do pH interfacial e do potencial da malha de ouro com o depósito de zinco na solução de cromatização. Com a imersão do

eletrodo na solução, uma redução do pH ocorre, e após alguns segundos, um patamar que se estende até aproximadamente 10 minutos (Figura III.7(b)) pode ser observado em torno de pH 4.0. Ao mesmo tempo, observa-se uma redução do potencial seguido de um patamar em torno de $-1,33$ V_{ess}.

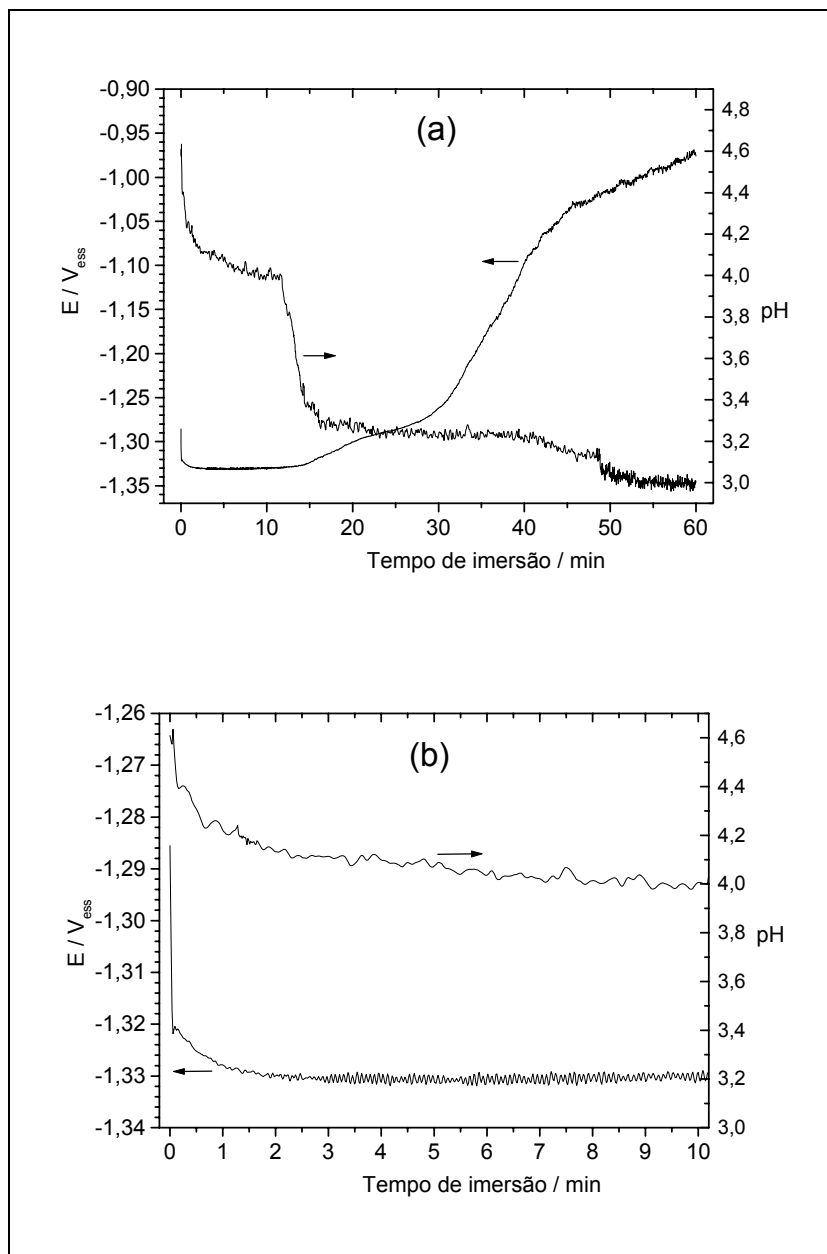


Figura III.7: Evolução do pH e do potencial de circuito aberto do zinco depositado sobre uma grade de ouro imerso na solução de cromatização durante: 60 minutos (a) e os 10 primeiros minutos (b).

O pH do seio da solução estava entre 2,98 e 3,0, logo o valor registrado no patamar representa o consumo do cátion H^+ na interface zinco/eletrolito. Tal comportamento está de acordo com a literatura, na qual o consumo de H^+ na interface provoca a precipitação dos produtos de cromo trivalente na superfície do zinco. O

patamar de potencial registrado corresponde ao comportamento discutido nas Figuras III.1 e III.2. Após o primeiro patamar de pH observa-se uma abrupta redução para valores em torno de pH 3,2 (Figura III.7(a)) e o potencial começa a aumentar lentamente. Isto pode ser atribuído ao contato direto da solução com a superfície do ouro, devido à dissolução do zinco do eletrodo, mascarando o valor real de pH da formação do filme sobre o zinco remanescente. Após aproximadamente 15 minutos, o potencial começa a aumentar mais rapidamente indicando, no final do teste, que o zinco foi totalmente dissolvido da superfície do eletrodo e valor de pH passa a ser o mesmo do seio da solução.

III.1.5 – Medidas com a Microbalança à Cristal de Quartzo

A Figura III.8 apresenta a evolução da massa de zinco depositada sobre o eletrodo de quartzo para 4 amostras.

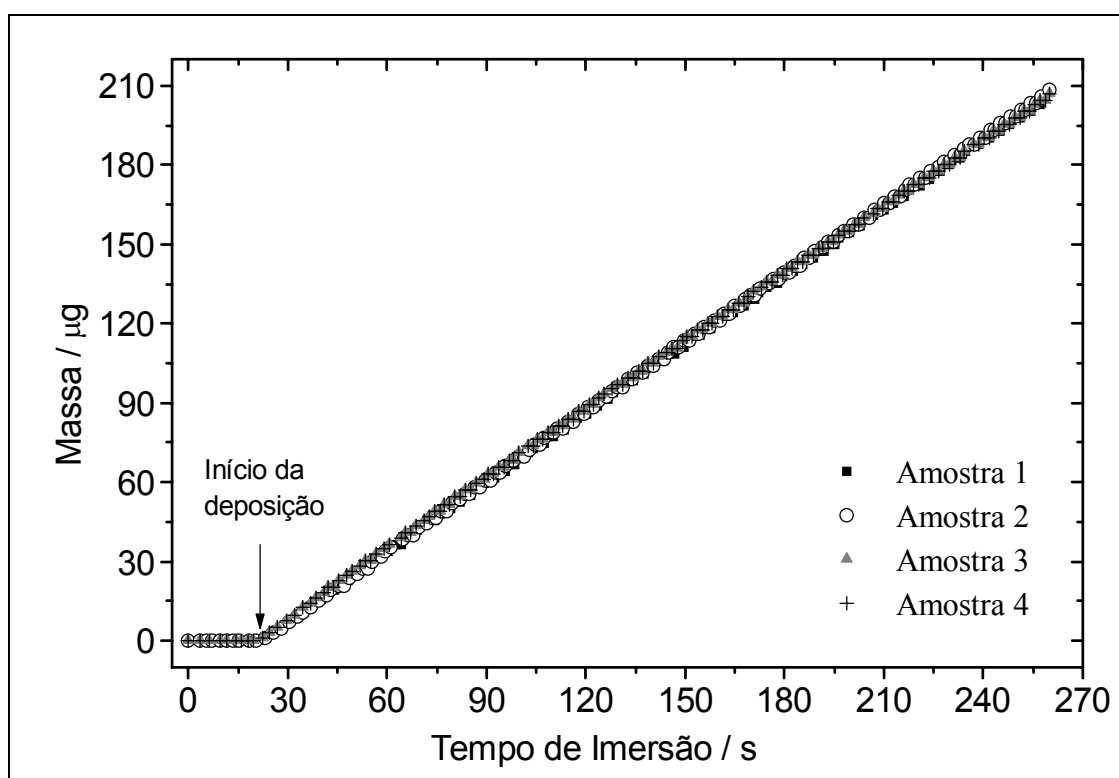


Figura III.8: Massa de zinco depositada sobre o eletrodo de quartzo em função do tempo de deposição.

Observa-se um crescimento linear da massa de zinco que após quatro minutos de deposição encontra-se em torno de 210 µg. A observação do eletrodo no microscópio

eletrônico de varredura (Figura III.9) revela que o depósito de zinco é homogêneo e tem uma estrutura hexagonal plana, típica dos depósitos de zinco. Uma análise química por EDS (Figura III.10) mostra que o depósito de zinco tinha uma pureza necessária para realização dos ensaios com a solução de cromatização na microbalança.

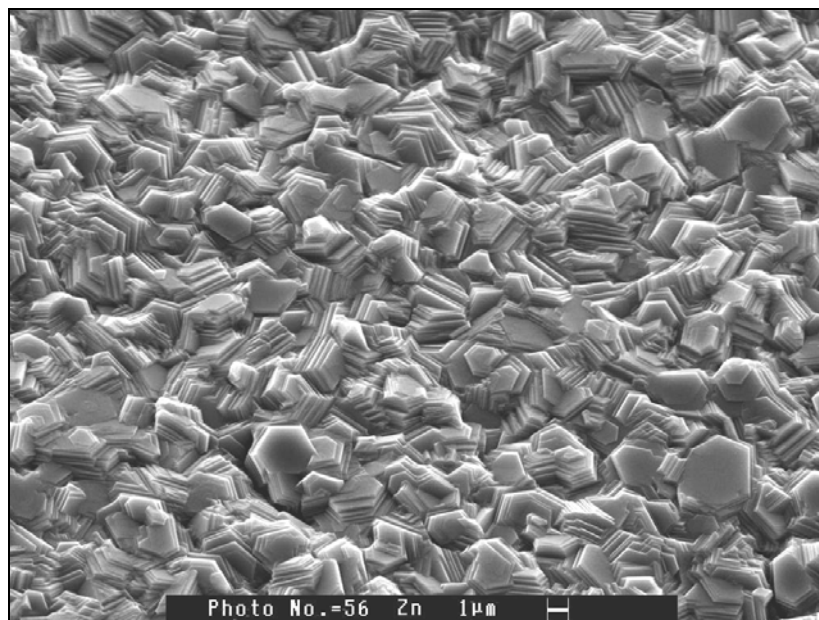


Figura III.9: Imagem de MEV do depósito de zinco.

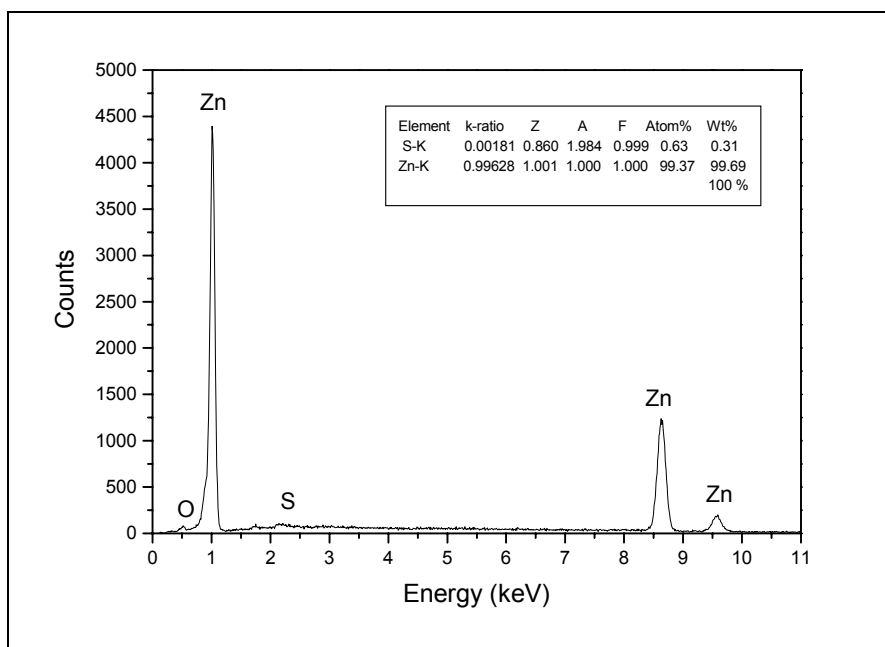


Figura III.10: Análise química do depósito de zinco feita por EDS.

A Figura III.11 apresenta a evolução da massa e do potencial de circuito aberto para quatro eletrodos de quartzo com zinco depositado (210 μg) imersos nas soluções de cromatização nas temperaturas de 25 e 47°C. Observa-se que os resultados são, de uma

maneira geral, reproduzíveis. A pequena dispersão das amplitudes dos fenômenos pode ser explicada por uma reatividade variável na superfície do zinco ou pela característica não reprodutível da reação de formação do filme.

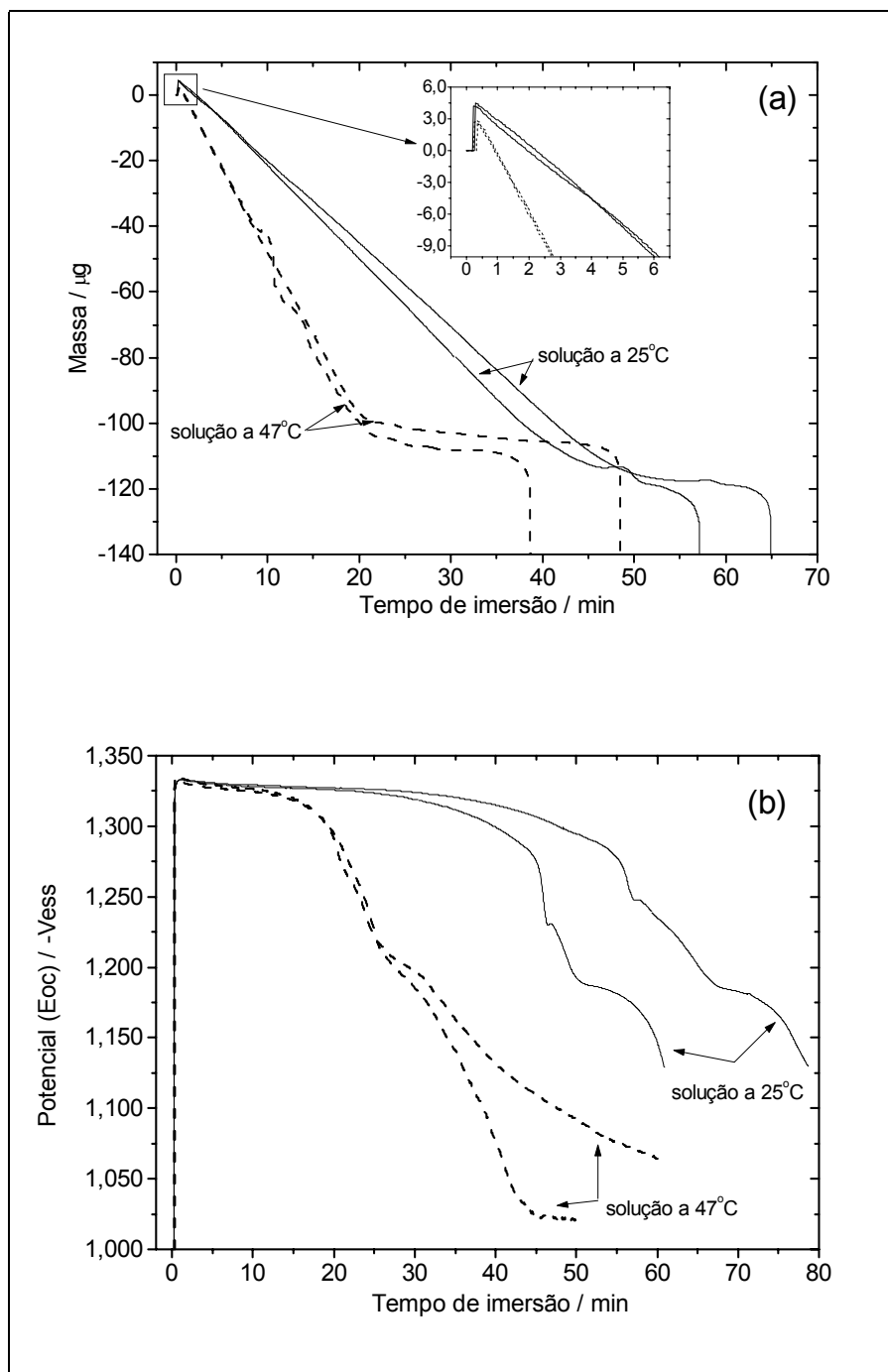


Figura III.11: Variação de massa (a) e evolução do potencial de circuito aberto (b) do zinco depositado sobre um eletrodo de quartzo do zinco imerso na solução de cromatização nas temperaturas de 25 e 47°C.

Sobre as curvas de massa (Figura III.11(a)) pode-se distinguir quatro fases diferentes. A primeira fase, determinada pelo brusco aumento da massa ou brusca redução da frequência, é devida à imersão do quartzo, que antes estava no ar, não podendo ser confundido com uma variação de frequência ligada à alteração da massa do eletrodo, mas sim devido a variação dos eletrólitos nos quais o eletrodo encontra-se em contato [75,76].

A segunda fase, caracterizada pela diminuição linear da massa, poderia ser atribuída, unicamente, à dissolução do zinco na solução de cromatização. Entretanto, através das curvas de potencial de circuito aberto (Figura III.11 (b)), pode-se observar a existência de um patamar com valores próximos aos valores obtidos nos ensaios de potencial com o eletrodo de disco rotatório (Figuras III.1 e III.2). Nestes valores de potencial, característicos do processo de cromatização, supõe-se que o filme está sendo formado e recobrindo toda a superfície do eletrodo, sendo que a dissolução do zinco continua a ocorrer através deste filme formado. A observação do eletrodo, retirado da solução após três minutos de imersão, no microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Figura III.12) e a análise química por EDS (Figura III.13) confirmam que o filme de cromatização já está formado na superfície do eletrodo. Este filme, extremamente fino, recobre a superfície do zinco depositado. Como pode ser observado, o processo de formação do filme altera a morfologia original do depósito de zinco (Figura III.9). Vale ressaltar que este filme formado é analisado ex-situ, ou seja, ele é retirado da solução, seco, sendo deste modo, desidratado e fazendo com que a estrutura que havia dentro da solução seja modificada por essa desidratação.



Figura III.12: Imagem de MEV do depósito de zinco após 3 minutos de imersão na solução de cromatização.

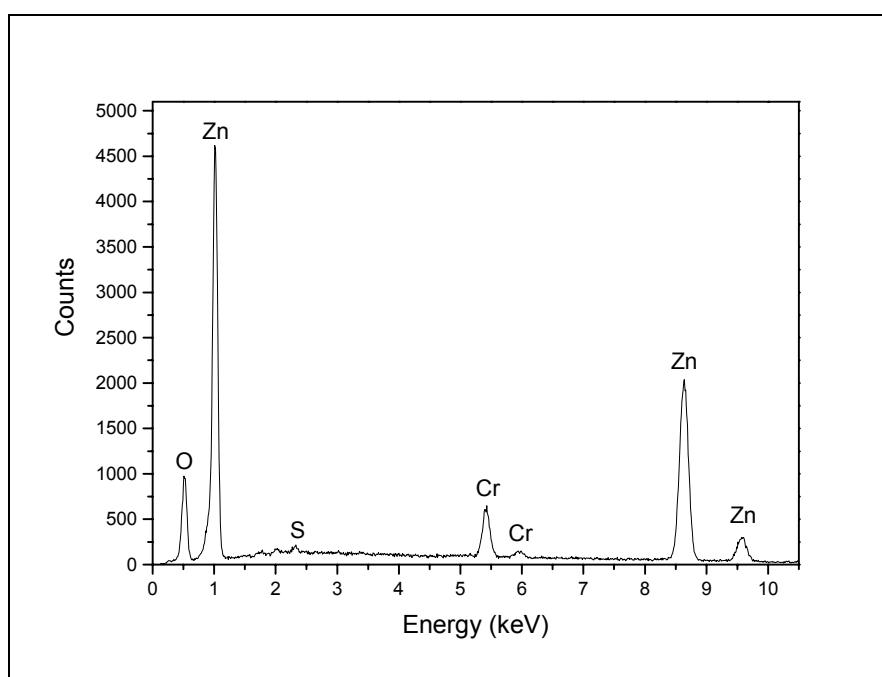


Figura III.13: Análise química por EDS do depósito de zinco após 3 minutos de imersão na solução de cromatização.

Essas observações permitem-nos concluir que o sinal medido pela microbalança é um balanço mássico entre a perda de massa, devido à dissolução do zinco, e o ganho de massa, devido à precipitação do filme. Como este filme é bastante fino e fortemente hidratado, o aumento de massa deste sobre o eletrodo não é perceptível. Em relação às diferentes temperaturas de solução testadas, pode-se dizer que a maior velocidade de redução de massa observada durante as medidas efetuadas na solução mais quente é

proveniente de uma maior ativação das reações envolvidas no processo da cromatização, das quais verifica-se claramente que a velocidade de dissolução do zinco é aumentada.

A terceira fase, representada por um patamar após a diminuição linear da massa, é caracterizada pelo fim do processo de cromatização devido à dissolução total do zinco. Como pode ser observado nas curvas de potencial (Figura III.11(b)), neste patamar de massa, os valores de potencial estão bem acima dos valores característicos do processo de formação do filme, confirmando que não há mais formação do filme devido à ausência de zinco. Estes valores medidos representam apenas o potencial do eletrodo de ouro com o filme de cromatização depositado. A observação do eletrodo (corte transversal), retirado da solução durante este patamar, no microscópio eletrônico de varredura (Figura III.14), mostra a existência de apenas um filme amorfo com aspecto muito fissurado e espessura estimada entre 1,0 e 1,3 μm . Pela análise química feita neste filme por EDS (Figura III.15), pode-se concluir que se trata apenas do filme de cromatização, devido a maior concentração de cromo em relação à baixíssima concentração de zinco, proveniente de uma provável formação de óxido de zinco. A alta concentração de ouro observada neste espectro é devida ao filme ser extremamente fissurado, permitindo a detecção do substrato.

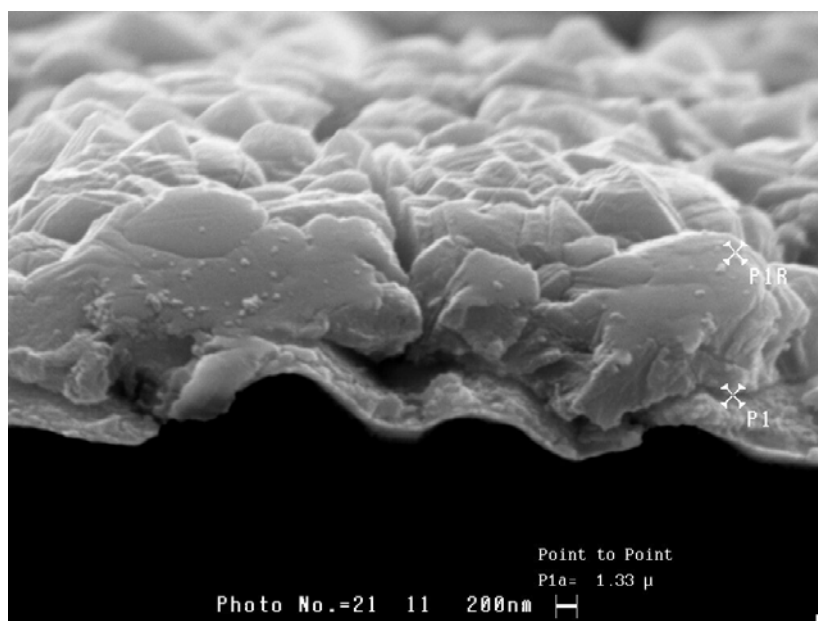


Figura III.14: Imagem de MEV do eletrodo de quartzo com zinco depositado após 55 minutos de imersão na solução de cromatização à 25°C.

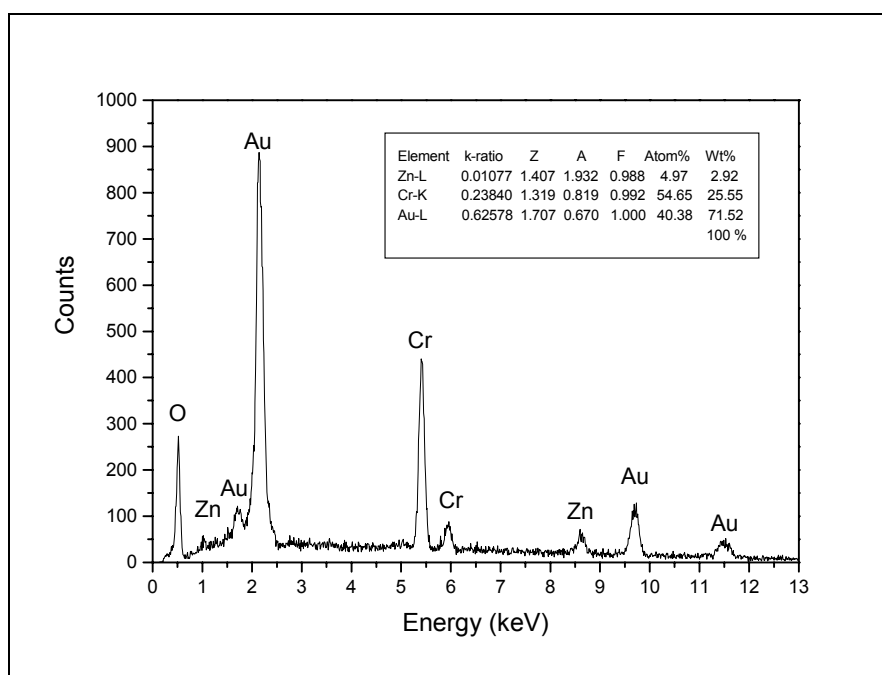


Figura III.15: Análise química por EDS do eletrodo de quartzo após 55 minutos de imersão na solução de cromatização à 25°C.

Outro ponto importante a ser discutido nesta terceira fase é a de que os valores de massa nos patamares mostram que a massa perdida foi sempre menor que a massa de zinco depositada anteriormente (210 µg). Como o depósito de zinco foi completamente dissolvido, a diferença entre a massa indicada neste patamar e a massa de zinco depositada é proveniente da massa do filme de cromatização formado sobre o eletrodo. Confirmando deste modo que durante a fase anterior, a redução de massa não é somente devida à perda do zinco, mas sim, do balanço mássico entre a precipitação do filme e a dissolução do zinco.

Após o patamar, observa-se a ultima fase, caracterizada por uma brusca redução de massa ou brusco aumento de frequência para o infinito. Esta redução não pode ser confundida com uma perda de massa. Ela é devida a alterações das propriedades viscoelásticas da camada depositada sobre quartzo, que fazem com que a energia necessária para se manter o quartzo vibrando em sua frequência de ressonância, seja maior que a energia fornecida pelo oscilador. Isto se deve ao filme de cromatização não ser rígido como a camada de zinco existente anteriormente, e possuir propriedades viscoelásticas, que ao contato com o eletrólito, vão se tornando cada vez mais diferentes do quartzo. Logo se deve colocar em dúvida a relação de proporcionalidade utilizada entre a variação de frequência do quartzo e a variação de massa. Essa relação,

conhecida como lei de Sauerbrey, é aplicada quando um filme depositado sobre o quartzo é rígido e possui características viscoelásticas similares às do quartzo. A fim de conhecer melhor o comportamento deste filme de cromatização em relação às suas propriedades viscoelásticas foram efetuadas medidas de admitância eletroacústica.

III.1.6 – Medidas de Admitância Eletroacústica

A Figura III.16 apresenta a variação da frequência de série, f_s , e a resistência mecânica, R , em função do tempo, obtidos dos diagramas de admitância eletroacústica realizados sobre o quartzo com zinco depositado imerso na solução de cromatização a 25°C. Esta figura, também apresenta a variação de frequência da microbalança em função do tempo, obtida do quartzo com zinco depositado imerso na solução de cromatização também a 25°C. Pode se observar que a curva de variação de frequência de série é similar à curva de variação de frequência da microbalança, indicando que o comportamento do eletrodo em relação à variação de massa é o mesmo já discutido anteriormente.

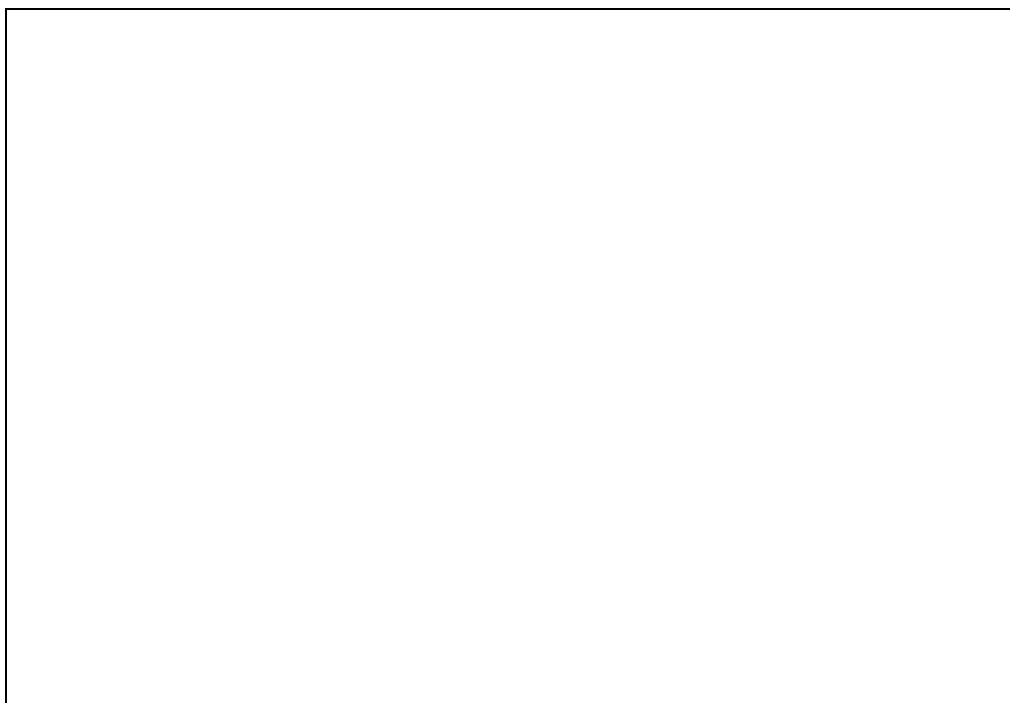


Figura III.16: Variação da frequência de série ($\Delta F_{\text{freq}_{\text{série}}}$) e Resistência mecânica (R) obtidos dos diagramas de admitância eletroacústica e variação de frequência da microbalança ($\Delta F_{\text{freq}_{\text{MB}}}$) em função do tempo.

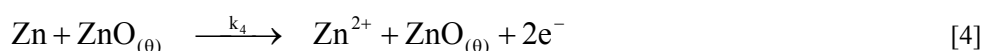
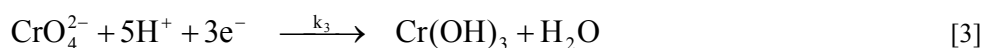
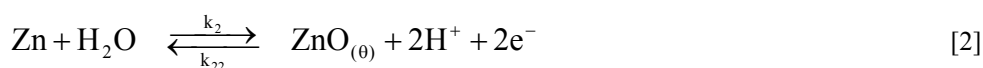
Quanto à variação da resistência mecânica, que corresponde à perda de energia mecânica do quartzo devido à alterações nas propriedades viscoelásticas do filme [72], observa-se que ela é praticamente constante até 45 minutos de imersão. Neste período de tempo, há um aumento linear da variação de ambas frequências, que representam o balanço mássico do processo de formação do filme de cromatização, já discutido no item anterior. Após, observa-se que os valores de resistência aumentam rapidamente em função do tempo, e que durante este aumento, a variação das frequências é praticamente constante. Pelas observações feitas com as medidas de massa da microbalança, as medidas de potencial de circuito aberto, e as análises de MEV e EDS, evidenciou-se que, neste período, o processo de cromatização é cessado devido à total dissolução do zinco, restando apenas o filme de cromatização sobre o quartzo. Considerando que este filme hidratado é do tipo gel quando da sua formação e em contato com a solução de cromatização, a hipótese descrita a seguir pode explicar a variação da resistência mecânica do eletrodo.

Primeiramente, sabe-se que a formação de um gel não ocorre instantaneamente. É necessário tempo para que as partículas façam ligações entre si, formando então uma rede tridimensional que oclui o meio de dispersão (o solvente). No início do processo de cromatização, ou seja, logo após a imersão do eletrodo na solução, o filme formado sobre o zinco já pode ser considerado como um gel. Entretanto, as ligações entre as partículas são pequenas, de modo que o meio dispersante está razoavelmente livre. Nestas condições, a viscosidade do sistema não deve ser elevada. Com o passar do tempo, fim das transformações interfaciais e das reações envolvidas no sistema, o número de ligações vai aumentando, e o meio dispersante está mais fortemente retido, de modo que a viscosidade vai aumentando. Em um estágio final, a viscosidade deve ser extremamente elevada. Admitindo que desde os instantes iniciais já houvesse uma estrutura do tipo gel, mas com poucas ligações “cruzadas” entre as partículas, é de se supor que com o passar do tempo fosse aumentando a componente elástica do escoamento, ou seja, com o passar do tempo aumenta o caráter viscoelástico do sistema, aumentando assim a resistência mecânica obtida com a admitância eletroacústica.

III.1.7– Modelo do Mecanismo de Cromatização

O modelo proposto a seguir para formação do filme de cromatização sobre o zinco permite simular os diagramas de impedância eletroquímica e eletrohidrodinâmica obtidos experimentalmente. As hipóteses de nosso modelo levam em consideração os resultados experimentais obtidos para a caracterização da camada e do estudo cinético de sua formação, além de algumas evidências concretas encontradas por outros autores que estudaram um sistema similar.

No modelo das reações cinéticas propostas para formação do filme de cromatização sobre o zinco consideram-se as seguintes reações eletroquímicas:



A primeira reação corresponde à dissolução do zinco. A segunda reação reversível corresponde à formação do óxido de zinco como uma espécie insolúvel adsorvida a qual recobre a superfície do zinco numa taxa igual a θ . A terceira equação corresponde à formação do precipitado de cromo trivalente, o qual baseado na literatura, assume-se ser um composto de tipo gel na forma de hidróxido de cromo III [5,6, 45]. Este composto é produto da redução das espécies de cromo hexavalente CrO_4^{2-} e do consumo de prótons H^+ na interface do zinco. A última reação corresponde a uma reação auto-catalítica da dissolução do zinco. Esta reação foi implementada com o objetivo de melhorar a simulação do arco indutivo que aparece nos resultados experimentais.

Neste modelo consideramos que os fenômenos de transporte são provocados pela difusão do próton H^+ . O gradiente de concentração do H^+ é distribuído entre o filme de cromatização formado, onde o transporte de massa é controlado por uma difusão molecular, e a camada de difusão do eletrólito, onde o transporte é controlado

por uma difusão convectiva, como pode ser visto pelo esquema apresentado na Figura III.17. Para este modelo, considera-se o transporte de massa unidimensional através do eixo coordenado do eletrodo de disco rotatório de zinco, onde λ é a espessura do filme de cromatização, δ é a espessura da camada de difusão do eletrólito, C_∞ é a concentração do H^+ no seio da solução e C_0 é a concentração do mesmo na interface zinco/filme de cromatização.

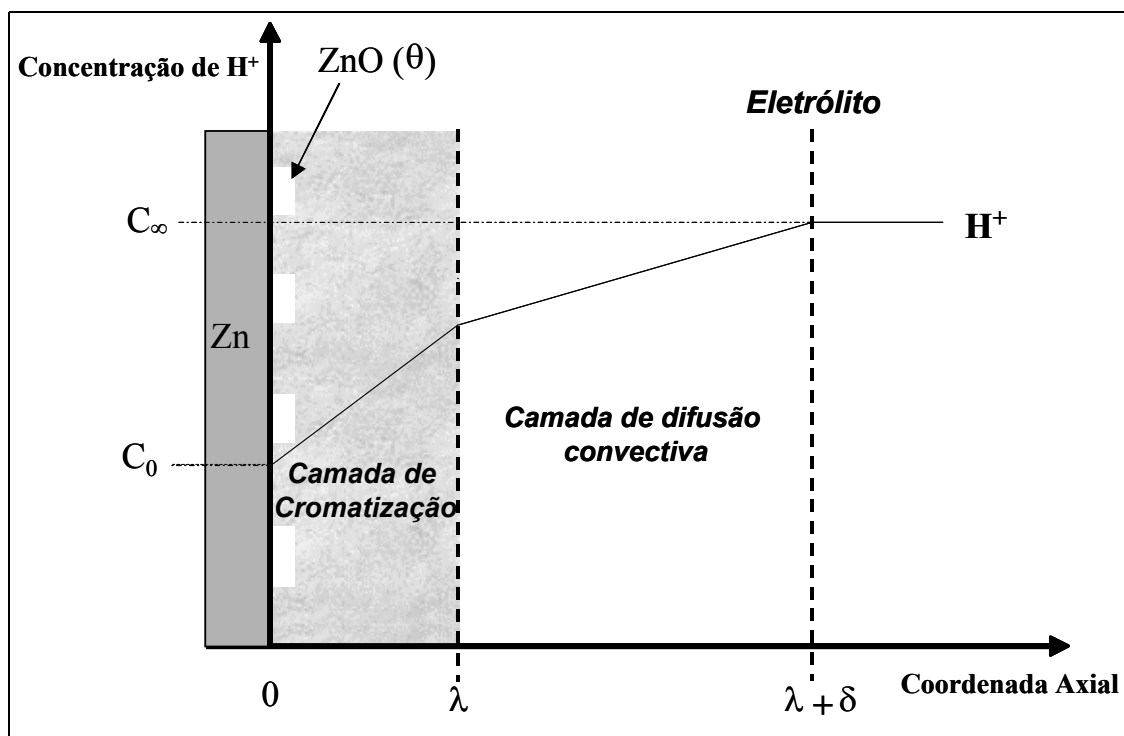


Figura III.17: Modelo físico da formação de filme de cromatização sobre o eletrodo de zinco.

Todas as equações e o formalismo matemático para a simulação dos resultados experimentais de impedância eletroquímica e eletrohidrodinâmica a partir do modelo proposto acima estão apresentados a seguir.

Equações do estado estacionário

A partir do modelo com as quatro reações propostas acima se obtém a seguinte expressão para a corrente faradaica no estado estacionário:

$$\frac{i}{F} = 2k_1(1 - \theta) + 2k_2(1 - \theta) - 2k_{22}\beta\theta C_0^2 - 3k_3(1 - \theta)[CrO_4^{2-}]C_0^5 + 2k_4\beta\theta \quad [5]$$

onde a fração da superfície do zinco recoberta pelo ZnO insolúvel adsorvido é correspondente a θ , β é o número total de sítios disponíveis para a adsorção. F

representa o número de Faraday, k_i representa as constantes cinéticas de cada reação envolvida no processo e obedecem a Lei de Tafel, as quais são escritas de uma maneira geral como: $k_i = k_{i0} \exp(b_i E)$, onde $b_i = nF/RT$.

O balanço de massa das espécies de ZnO é representado pela seguinte expressão

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_2 (1 - \theta) - k_{22} \beta \theta C_0^2 \quad [6]$$

Assumindo-se que no estado estacionário $\left(\frac{d\theta}{dt} = 0\right)$ a reação [2] está no

$$\text{equilíbrio temos que } \theta = \frac{k_2}{k_2 + k_{22} \beta C_0^2} \quad [7]$$

Sabe-se que o processo de formação do filme de cromatização ocorre em corrente nula, logo se fazendo a corrente no estado estacionário igual a zero ($i = 0$), k_{30} pode ser obtido pela seguinte expressão

$$k_{30} = \left(\frac{2k_1 k_{22} C_0^2 + 2k_4 k_2}{3k_{22} [\text{CrO}_4^{2-}] C_0^7} \right) \exp(b_3 E) \quad [8]$$

Sob as condições propostas pelo modelo, o consumo de H^+ é devido unicamente à reação [3]. Logo, levando-se em conta a Eq. [7], o fluxo de H^+ pode ser obtido por

$$D_f \frac{d\bar{C}_{H^+}}{dy} \Big|_0 = \frac{5k_3 k_{22} \beta [\text{CrO}_4^{2-}] C_0^7}{k_2 + k_{22} \beta C_0^2} \quad [9]$$

onde D_f é o coeficiente de difusão relativo ao filme de cromatização. O fluxo de H^+ na superfície também pode ser obtido por

$$D_f \frac{d\bar{C}_{H^+}}{dy} \Big|_0 = D_f \frac{C_\lambda - C_0}{\lambda} = D_s \frac{C_\infty - C_\lambda}{\delta} \quad [10]$$

onde D_s é coeficiente de difusão relativo a camada de difusão do eletrólito, e C_λ é a concentração de H^+ na interface filme de cromatização/eletrólito. Então, fazendo-se

$$D_f \frac{d\bar{C}_{H^+}}{dy} \Big|_0 = \frac{\frac{D_f}{\lambda}}{\frac{D_f}{\lambda} + \frac{D_s}{\delta}} \left[D_s \frac{C_\infty - C_0}{\delta} \right] = \frac{5k_3 k_{22} \beta [\text{CrO}_4^{2-}] C_0^7}{k_2 + k_{22} \beta C_0^2}$$

e assumindo que $C_\infty \gg C_0$ e $\theta \ll 1$ ($k_2 \ll k_{22}\beta C_0^2$) obtém-se a seguinte expressão

$$\frac{\frac{D_f}{\lambda}}{\frac{D_f}{\lambda} + \frac{D_s}{\delta}} \left[D_s \frac{C_\infty}{\delta} \right] = 5k_3[\text{CrO}_4^{2-}]C_0^5$$

e deste modo uma expressão pode ser obtida para a concentração de H^+ na interface eletrodo/filme de cromatização C_0 que é função da velocidade de rotação e do potencial do eletrodo ($C_0 = f(\Omega, E)$)

$$C_0 = \left[\frac{\frac{D_f}{\lambda}}{\frac{D_f}{\lambda} + \frac{D_s}{\delta}} \left[D_s \frac{C_\infty}{\delta} \right] \frac{1}{5k_3[\text{CrO}_4^{2-}]} \right]^{\frac{1}{5}} \quad [11]$$

da qual a espessura da camada de difusão do eletrólito é dada por

$$\delta = \left(\frac{3 D_s}{0.51023 v} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{v}{\Omega}} \quad [12]$$

onde v é a viscosidade cinemática e Ω é a velocidade de rotação do eletrodo.

Equações do estado não estacionário

A distribuição da concentração de H^+ na camada de difusão do eletrólito é governada por uma difusão convectiva unidimensional não estacionária, de tal maneira que uma expressão do balanço de massa possa ser integrada no eletrólito sobre uma distancia normal ao filme de cromatização:

$$\frac{\partial C_{\text{H}^+}}{\partial t} + V_y \frac{\partial C_{\text{H}^+}}{\partial y} = D_s \frac{\partial^2 C_{\text{H}^+}}{\partial y^2} \quad [13]$$

O desenvolvimento de V_y é dado por TRIBOLLET et al. [77, 78]. Através da introdução da expressão $C_{\text{H}^+} = \bar{C}_{\text{H}^+} + \text{Re}\{\tilde{c} \exp j\omega t\}$ e em termos dos seguintes parâmetros e variáveis adimensionais

$$a = 0.51023,$$

$$\eta = \frac{y}{\delta},$$

$$\xi = \frac{\omega \delta^2}{D} = 3.258 \text{pSc}^{1/3}$$

onde $Sc = \frac{v}{D_s}$ é o número de Schmidt, e assumindo-se que a equivalente espessura da

camada de difusão de Nernst é $\Gamma(4/3)$ vezes δ , a Eq. [13] torna-se

$$\frac{d^2 \tilde{C}_{H^+}}{d\eta^2} + 3\eta^2 \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{d\eta} - j\xi \tilde{C}_{H^+} = -\frac{\Delta\Omega}{\Omega} \frac{3\tilde{f}'(p)}{a} \eta^2 D_s \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{d\eta}$$

onde $\frac{d\bar{C}_{H^+}}{d\eta} = \frac{C_\infty - C_\lambda}{\Gamma(4/3)} \exp(-\eta^3)$, $\tilde{f}$ é uma função adimensional não-estacionária correspondente a componente de velocidade na direção radial do eletrodo e p é uma frequência adimensional de modulação ($=\omega/\Omega$)

Usando-se do mesmo procedimento descrito por TRIBOLLET et al [77, 78], a equação para difusão convectiva do H^+ pode ser expressa como

$$\left. \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \right|_{\lambda^+} = \frac{\tilde{C}_\lambda \theta'(0)}{\delta} + \frac{\Delta\Omega}{\Omega} \left. \frac{d\bar{C}_{H^+}}{dy} \right|_{\lambda^+} W_H \quad [14]$$

onde a função W_H corresponde a impedância eletrohidrodinâmica obtida por Tribollet e col. [19, 20] como $W_0(\xi)$, $-1/\theta'(0)$ é a impedância de difusão convectiva adimensional também tabelada por TRIBOLLET et al [77, 78] em função do número de Schmidt das espécies difundidas e de uma frequência adimensional p ($=\omega/\Omega$), e λ^+ indica o gradiente de concentração no eletrólito.

Interface filme de cromatização/eletrólito – Na interface filme /eletrólito o balanço do

$$\text{fluxo de } H^+ \text{ é dado por } D_s \left. \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \right|_{\lambda^+} = D_f \left. \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \right|_{\lambda^-} \quad [15]$$

Onde λ^- indica o gradiente de concentração no filme de cromatização.

Na camada de cromatização, a difusão de H^+ é dada por

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial t^2} \quad [16]$$

Utilizando-se uma distancia axial adimensional

$$\chi = \frac{y}{\lambda}, \quad \left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} \right)_y = \left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} \right)_\chi$$

a equação de difusão pode ser escrita na seguinte forma

$$\frac{\partial^2 \tilde{C}_{H^+}}{\partial \chi^2} = j\mu \tilde{C}_{H^+} \quad \text{onde} \quad \mu = \frac{\omega \lambda^2}{D_f}$$

da qual a solução geral é

$$\tilde{C}_{H^+} = G \exp \sqrt{j\mu} \chi + H \exp -\sqrt{j\mu} \chi \quad [17]$$

onde G e H pode ser obtida considerando-se as seguintes condições de contorno:

Na interface zinco/filme de cromatização ($\chi=0$)

$$\tilde{C}_0 = G + H \quad e \quad [18]$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{C}_{H^+}}{\partial \chi} \right|_0 = \sqrt{j\mu} (G - H)$$

deste modo,

$$\left. \frac{\partial \tilde{C}_{H^+}}{\partial y} \right|_0 = \frac{\sqrt{j\mu}}{\lambda} (G - H) \quad [19]$$

Na interface filme de cromatização/eletrólito ($\chi=1$)

$$\tilde{C}_\lambda = (G \exp \sqrt{j\mu} + H \exp -\sqrt{j\mu}), \quad [20]$$

deste modo,

$$\left. \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \right|_{\lambda^-} = \frac{\sqrt{j\mu}}{\lambda} (G \exp \sqrt{j\mu} - H \exp -\sqrt{j\mu}) \quad [21]$$

Na interface zinco/filme de cromatização – Devido às reações eletroquímicas, as equações cinéticas do estado não estacionário são:

$$\frac{\tilde{i}}{F} = \left[\begin{aligned} &[-2(k_1 + k_2) - 2k_{22}\beta C_0^2 + 3k_3[CrO_4^{2-}]C_0^5 + 2k_4\beta] \tilde{\theta} + \frac{1}{R_t F} \tilde{E} + \\ &+ [-4k_{22}\beta \theta C_0 - 15k_3(1-\theta)[CrO_4^{2-}]C_0^4] \tilde{C}_0 \end{aligned} \right] \quad [22]$$

onde

$$R_t = \left\{ F \left[2b_1k_1(1-\theta) + 2b_2k_2(1-\theta) + 2b_{22}k_{22}\beta \theta C_0^2 + 3b_3k_3(1-\theta)[CrO_4^{2-}]C_0^5 + 2b_4k_4\beta \theta \right] \right\}^{-1} \quad [23]$$

é resistência de transferência de carga.

A partir da Eq. [2] temos que

$$j\omega \tilde{\theta} = (b_2 k_2 (1 - \theta) + b_{22} k_{22} \beta \theta C_0^2) \tilde{E} - (k_2 + k_{22} \beta C_0^2) \tilde{\theta} - (2k_{22} \beta \theta C_0) \tilde{C}_0 \quad [24]$$

ou

$$\tilde{\theta} = A \tilde{E} + B \tilde{C}_0 \quad [25]$$

onde,

$$A = \frac{b_2 k_2 (1 - \theta) + b_{22} k_{22} \beta \theta C_0^2}{j\omega \beta + k_2 + k_{22} \beta C_0^2} \quad \text{e} \quad B = \frac{-2k_{22} \beta \theta C_0}{j\omega \beta + k_2 + k_{22} \beta C_0^2}$$

$$D_f \left. \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \right|_0 = \left[\begin{aligned} &[-5b_3 k_3 (1 - \theta) [CrO_4^{2-}] C_0^5 - 2b_2 k_2 (1 - \theta) + 2b_{22} k_{22} \beta \theta C_0^2] \tilde{E} + \\ &+ [-5k_3 [CrO_4^{2-}] C_0^5 - 2k_2 + 2k_{22} \beta C_0^2] \tilde{\theta} + \\ &+ [25k_3 (1 - \theta) [CrO_4^{2-}] C_0^4 + 4k_{22} \beta \theta C_0] \tilde{C}_0 \end{aligned} \right] = D_f \frac{\sqrt{j\mu}}{\lambda} (G - H) \quad [26]$$

As Eqs. [14], [15], [18], [20-22], [25], [26] proporcionam um conjunto de oito equações e oito incógnitas ($i, \theta, C_0, C_\lambda, \left. \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \right|_{\lambda^-}, \left. \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \right|_{\lambda^+}, G$ and H), as quais podem ser solucionadas. Através das etapas descritas a seguir, pode-se fazer uma simplificação destas equações.

Da introdução da Eq. [25] na Eq. [26] obtém-se

$$M \tilde{E} + N \tilde{C}_0 = D_f \frac{\sqrt{j\mu}}{\lambda} (G - H) \quad [27]$$

onde

$$M = [-5b_3 k_3 (1 - \theta) [CrO_4^{2-}] C_0^5 - 2b_2 k_2 (1 - \theta) + 2b_{22} k_{22} \beta \theta C_0^2] +$$

$$+ A [-5k_3 [CrO_4^{2-}] C_0^5 - 2k_2 + 2k_{22} \beta C_0^2]$$

e

$$N = [25k_3 (1 - \theta) [CrO_4^{2-}] C_0^4 + 4k_{22} \beta \theta C_0] + B [-5k_3 [CrO_4^{2-}] C_0^5 - 2k_2 + 2k_{22} \beta C_0^2]$$

Da incorporação da Eq. [18] na Eq. [27] obtém-se

$$G = \left(\frac{\lambda M}{2D_f \sqrt{j\mu}} \right) \tilde{E} + \left(\frac{\lambda N}{2D_f \sqrt{j\mu}} + \frac{1}{2} \right) \tilde{C}_0 \quad [28]$$

e

$$H = \left(\frac{-\lambda M}{2D_f \sqrt{j\mu}} \right) \tilde{E} - \left(\frac{\lambda N}{2D_f \sqrt{j\mu}} - \frac{1}{2} \right) \tilde{C}_0 \quad [29]$$

Introduzindo-se as Eq. [20], [21], [28] e [29] na Eq. [16] temos que

$$D_s \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \Big|_{\lambda^+} = \left(M \cosh \sqrt{j\mu} \right) \tilde{E} + \left(N \cosh \sqrt{j\mu} + \frac{D_f \sqrt{j\mu}}{\lambda} \sinh \sqrt{j\mu} \right) \tilde{C}_0 \quad [30]$$

Através da introdução do termo $\frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \Big|_{\lambda^+}$ (Eq. [14]) na Eq. [30] chega-se a

seguinte expressão

$$\begin{aligned} & \left(M \cosh \sqrt{j\mu} \right) \tilde{E} + \left(N \cosh \sqrt{j\mu} + \frac{D_f \sqrt{j\mu}}{\lambda} \sinh \sqrt{j\mu} \right) \tilde{C}_0 = \\ & = \frac{1}{D_s} \left(\frac{\tilde{C}_\lambda \theta'(0)}{\delta} + \frac{\tilde{\Omega}}{\Omega} \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \Big|_{\lambda^+} W_H \right) \end{aligned} \quad [31]$$

Finalmente, introduzindo-se o termo $\tilde{C}_\lambda$ da Eq. [20] na Eq. [31] obtém-se

$$\tilde{C}_0 = \frac{\frac{1}{\cosh \sqrt{j\mu}} \frac{\tilde{\Omega}}{\Omega} \frac{d\tilde{C}_{H^+}}{dy} \Big|_{\lambda^+} W_H \frac{1}{D_s} - M \left[1 + \frac{\lambda}{D_f} \frac{\tanh \sqrt{j\mu}}{\sqrt{j\mu}} \left(\frac{-\theta'(0)}{\delta} \frac{1}{D_s} \right) \right] \tilde{E}}{N + \frac{D_f \sqrt{j\mu}}{\lambda} \tanh \sqrt{j\mu} + \left(\frac{\lambda N}{D_f} \frac{\tanh \sqrt{j\mu}}{\sqrt{j\mu}} + 1 \right) \left(\frac{-\theta'(0)}{\delta} \frac{1}{D_s} \right)} \quad [32]$$

Equação para Impedância Eletroquímica

Para se obter uma expressão para a impedância eletroquímica a Eq. [25] deve ser incorporada na Eq. [22] resultando na seguinte expressão

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{i}}{F} = & \left[-2(k_1 + k_2) - 2k_{22}\beta C_0^2 + 3k_3[\text{CrO}_4^{2-}]C_0^5 + 2k_4\beta \right] (A\tilde{E} + B\tilde{C}_0) + \frac{1}{R_i F} \tilde{E} + \\ & + \left[-4k_{22}\beta\theta C_0 - 15k_3(1-\theta)[\text{CrO}_4^{2-}]C_0^4 \right] \tilde{C}_0 \end{aligned} \quad [33]$$

Logo, a impedância faradaica $\left(\frac{1}{Z_F} = \frac{\tilde{i}}{\tilde{E}} \right)$ fica

$$\frac{\tilde{i}}{\tilde{E}} = F \left[\begin{aligned} & \left[-2(k_1 + k_2) - 2k_{22}\beta C_0^2 + 3k_3[\text{CrO}_4^{2-}]C_0^5 + 2k_4\beta \right] \left(A + B \frac{\tilde{C}_0}{\tilde{E}} \right) + \frac{1}{R_t F} + \\ & + \left[-4k_{22}\beta\theta C_0 - 15k_3(1-\theta)[\text{CrO}_4^{2-}]C_0^4 \right] \frac{\tilde{C}_0}{\tilde{E}} \end{aligned} \right] \quad [34]$$

Como a impedância eletroquímica é obtida numa velocidade de rotação constante ($\tilde{\Omega} = 0$), a partir da Eq. [32] obtém-se a expressão do termo $\frac{\tilde{C}_0}{\tilde{E}}$

$$\frac{\tilde{C}_0}{\tilde{E}} = \frac{-M \left[1 + \frac{\lambda}{D_f} \frac{\tanh \sqrt{j\mu}}{\sqrt{j\mu}} \left(\frac{-\theta'(0)}{\delta} \frac{1}{D_s} \right) \right]}{N + \frac{D_f \sqrt{j\mu}}{\lambda} \tanh \sqrt{j\mu} + \left(\frac{\lambda N}{D_f} \frac{\tanh \sqrt{j\mu}}{\sqrt{j\mu}} + 1 \right) \left(\frac{-\theta'(0)}{\delta} \frac{1}{D_s} \right)} \quad [35]$$

Para o calculo da impedância eletroquímica total, Z_T , consideramos um capacitor, que representa a dupla camada elétrica, em paralelo com Z_f . Temos então que

$$Z_T = \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_d} \quad [36]$$

onde C_d é capacitância da dupla camada elétrica.

Introdução da Teoria de Eletrodos Porosos

Como pode ser observado nos diagramas de impedância experimentais (Figuras III.3 – III.5), a parte em mais alta frequência do segundo arco capacitivo que está relacionado à impedância de difusão, não exibe um ângulo de 45° em relação ao eixo real, mas um ângulo em torno de 22,5°. Com a finalidade de se obter uma melhor aproximação entre os resultados experimentais e simulados, torna-se necessário considerar que tal comportamento está diretamente ligado a geometria tridimensional do eletrodo de zinco (rugosidade ou porosidade). Um dos principais motivos para essa tal inclinação na impedância de difusão é o caso de eletrodos porosos que foram modelados por de Levie [79].

De acordo com de Levie, a impedância de um eletrodo poroso pode ser descrita como uma combinação em paralelo das impedâncias dos diferentes poros, sendo que para um único poro, de Levie considerou que o comportamento em função da frequência seria equivalente a uma linha de transmissão. As suposições do modelo de de

Levie foram de que os poros tinham uma forma cilíndrica e que o raio e o comprimento de todos os poros era o mesmo. Nestas circunstâncias, se considerarmos que na superfície do eletrodo existem n poros, a impedância medida experimentalmente, Z_{medida} , pode ser dada por:

$$Z_{\text{medida}} = \frac{Z_{\text{deLevie}}}{n} \quad [37]$$

De acordo com de Levie, a impedância de um poro é dada por

$$Z_{\text{deLevie}} = (R_0 Z_0)^{1/2} \coth \left(\sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \ell \right)$$

Logo, levando em conta a Eq. [37], podemos escrever que para um eletrodo poroso a impedância medida experimentalmente será dada por

$$Z_{\text{medida}} = \frac{(R_0 Z_0)^{1/2}}{n} \coth \left(\sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \ell \right) \quad [38]$$

onde Z_0 é a impedância interfacial para um poro de comprimento unitário (em $\Omega \cdot \text{cm}$), ℓ é o comprimento do poro (em cm) e R_0 é a resistência da queda ôhmica para um poro de comprimento unitário ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Para um poro cilíndrico,

$$Z_0 = \frac{Z_{\text{eq}}}{2\pi r} = \frac{Z_{\text{eq}}}{\pi d} \quad [39]$$

e

$$R_0 = \frac{R}{\ell} = \frac{\rho}{S} \quad \text{ou} \quad R_0 = \frac{\rho}{\pi r^2} = \frac{4\rho}{\pi d^2} \quad [40]$$

onde r e d são, respectivamente, o raio e o diâmetro do poro.

De acordo com a Eq. [38], quando a frequência é elevada, o que implica que Z_0 é pequeno e, conseqüentemente, $\sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \ell$ é grande, indicando que os poros comportam-se

como se fossem semi-infinitamente profundos, a $\coth \left(\sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \ell \right)$ tende para 1, de modo

que a Eq. [38], fica

$$Z_{\text{medida}} = \frac{(R_0 Z_0)^{1/2}}{n} \quad [41]$$

Quando a frequência é baixa, o que implica que Z_0 é grande e, conseqüentemente,

$\sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \ell$ é pequeno, a $\coth\left(\sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \ell\right)$ tende para $\frac{1}{\ell} \sqrt{\frac{Z_0}{R_0}}$, de modo que a Eq. [38], fica

$$Z_{\text{medida}} = \frac{Z_0}{n\ell} \quad [42]$$

Neste caso a impedância corresponde a um eletrodo plano.

Como pode ser visto, quando um poro é considerado como semi-infinito a impedância total varia como $Z^{1/2}$, onde Z é a impedância correspondente a um eletrodo plano. Sabe-se que este comportamento é o mesmo para todas as geometrias de poros [80] No de caso de uma distribuição de potencial ou concentração ao longo do poro, o modelo é muito mais complexo, Lasia e col. propõem o uso de um parâmetro de ajuste chamado CPE, com a finalidade de se levarem conta essa distribuição [81,82]. Entretanto, somente em raros casos é possível dar uma interpretação física quantitativa para os valores do CPE que são obtidos através de regressão numérica. No nosso caso, a fim de limitar o número de parâmetros desconhecidos, ou seja, sem interpretação física, nós preferimos simular os resultados experimentais usando a teoria original de de Levie. Deste modo consideramos que o eletrodo no processo de dissolução do zinco durante a formação do filme de cromatização não se comporta como um eletrodo plano, mas como um eletrodo poroso [83,84], no qual a dissolução ocorre sobre as paredes de poros semi-infinitos.

Para isso, substituímos as Eqs. [39] e [40] na Eq.[41],

$$Z_{\text{medida}} = \frac{\left(\frac{4\rho Z_{eq}}{\pi^2 d^3}\right)^{1/2}}{n} \quad [43]$$

Para levarmos em conta o modelo da proposto, substituímos Z_{eq} da Eq. [43] por Z_T dado pela Eq. [36]. Temos então que

$$Z_{\text{medida}} = K Z_T^{1/2} \quad [44]$$

onde K é uma constante definida como $\frac{\left(\frac{4\rho}{\pi^2 d^3}\right)^{1/2}}{n}$

Ficando deste modo, a impedância medida (Z_{medida}) proporcional a raiz quadrada da impedância total (Z_T).

Como pode ser observado na Figura III.18 a simulação feita com a introdução da teoria de eletrodo poroso de de Levie (Z_{medida}) é nitidamente mais próxima à impedância obtida experimentalmente, quando comparada com a simulação feita apenas com a expressão da impedância total (Z_T) dada pela Eq. 36.

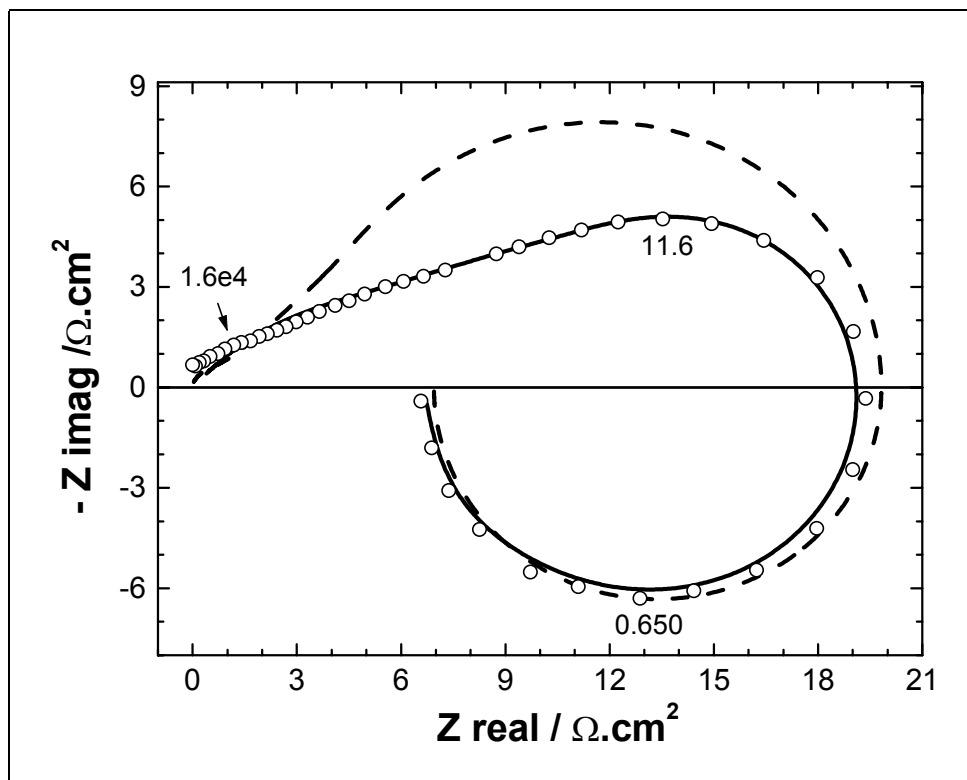


Figura III.18: Comparação entre diagramas de impedâncias simulados com a expressão de de Levie (linha sólida), sem a expressão de deLevie (linha pontilhada) e experimental (○) obtida após 15 minutos de imersão na solução à 47oC para o eletrodo de Zn a 1000 rpm. (Frequências em Hertz).

Equação para Impedância Eletrohidrodinâmica

A impedância eletrohidrodinâmica leva em conta simultaneamente, as reações anódicas e catódicas no processo de formação do filme. A fim de visualizar a influência das reações anódicas e catódicas no processo, resolvemos separar as parcelas anódicas e catódicas da corrente de faradaica total no estado estacionário.

Logo, a corrente anódica faradaica no estado estacionário fica

$$\frac{i_a}{F} = 2k_1(1-\theta) + 2k_2(1-\theta) + 2k_4\beta\theta \quad [45]$$

e a catódica

$$\frac{i_c}{F} = -2k_{22}\beta\theta C_0^2 - 3k_3(1-\theta)[CrO_4^{2-}]C_0^5 \quad [46]$$

No estado não estacionário sob controle potencioestático ($\tilde{E} = 0$), a parcela anódica fica,

$$\frac{\tilde{i}_a}{F} = [-2(k_1 + k_2) + 2k_4\beta]\tilde{\theta} \quad [47]$$

e a parcela catódica

$$\frac{\tilde{i}_c}{F} = [-2k_{22}\beta C_0^2 + 3k_3[CrO_4^{2-}]C_0^5]\tilde{\theta} + [-4k_{22}\beta\theta C_0 - 15k_3(1-\theta)[CrO_4^{2-}]C_0^4]\tilde{C}_0 \quad [48]$$

Sob o controle potencioestático ($\tilde{E} = 0$) a Eq. [25] fica

$$\tilde{\theta} = B \tilde{C}_0 \quad [49]$$

$$\text{onde } B = \frac{-2k_{22}\beta\theta C_0}{j\omega\beta + k_2 + k_{22}\beta C_0^2},$$

e a Eq. 32 fica

$$\tilde{C}_0 = \frac{\frac{1}{\cosh\sqrt{j\mu}} \frac{\tilde{\Omega}}{\Omega} \frac{d\bar{C}_{H^+}}{dy} \Big|_{\lambda^+} W_H \frac{1}{D_s}}{N + \frac{D_f\sqrt{j\mu}}{\lambda} \tanh\sqrt{j\mu} + \left(\frac{\lambda N}{D_f} \frac{\tanh\sqrt{j\mu}}{\sqrt{j\mu}} + 1 \right) \left(\frac{-\theta'(0)}{\delta} \frac{1}{D_s} \right)} \quad [50]$$

onde

$$N = [25k_3(1-\theta)[CrO_4^{2-}]C_0^4 + 4k_{22}\beta\theta C_0] + B [-5k_3[CrO_4^{2-}]C_0^5 - 2k_2 + 2k_{22}\beta C_0^2]$$

Incluindo o termo $\tilde{\theta}$ (Eq. 49) nas Eqs. [47] e [48], podem ser obtidas as expressões para impedância EHD relativas à parcela anódica

$$Zehd_a = \frac{\tilde{i}_a}{\tilde{\Omega}} = F \left\{ \left[-2(k_1 + k_2) + 2k_4\beta \right] B \frac{\tilde{C}_0}{\tilde{\Omega}} \right\} \quad [51]$$

e à parcela catódica

$$Zehd_c = \frac{\tilde{i}_c}{\tilde{\Omega}} = F \left\{ \left(\begin{aligned} & \left[-2k_{22}\beta C_0^2 + 3k_3[CrO_4^{2-}]C_0^5 \right] B + \\ & \left[-4k_{22}\beta\theta C_0 - 15k_3(1-\theta)[CrO_4^{2-}]C_0^4 \right] \end{aligned} \right) \frac{\tilde{C}_0}{\tilde{\Omega}} \right\} \quad [52]$$

A expressão para a impedância EHD total do sistema ($Zehd_T$) é obtida através da soma das parcelas anódicas e catódicas da impedância EHD divididas por essas mesmas impedâncias no limite a baixa frequência adimensional.

$$\frac{Zehd_T(p)}{Zehd_T(0)} = \frac{\left(\frac{\tilde{i}_a}{\tilde{\Omega}}(p) + \frac{\tilde{i}_c}{\tilde{\Omega}}(p) \right)}{\left(\frac{\tilde{i}_a}{\tilde{\Omega}}(0) + \frac{\tilde{i}_c}{\tilde{\Omega}}(0) \right)} \quad [53]$$

Os diagramas de impedância eletroquímica simulados a partir da Eq. [44] e do conjunto de parâmetros apresentados nas Tabelas III.1 – III.4, podem ser observados na Figura III.19. O parâmetro k_{30} , calculado pela Eq. [8] varia entre 2.5×10^{15} e 5.0×10^{15} , e o parâmetro C_0 , calculado pela Eq. [11], varia entre 4.8×10^{-5} e 6.38×10^{-5} M. Essas variações são dependentes do potencial e da velocidade de rotação do eletrodo. Os valores obtidos para C_0 , permiti variações do pH entre 4.32 e 4.20, os quais são consistentes com os resultados experimentais obtidos pelas medidas de pH local (Figura III.7) que representam o pH obtido na interface filme de cromatização/eletrolito. O coeficiente de difusão convectivo, D_s , utilizado nas simulações foi $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O coeficiente de difusão no filme de cromatização utilizado para simular as condições experimentais a uma temperatura de 25°C foi assumida $3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, no caso da temperatura de 47°C , o coeficiente de difusão assumido foi de $6.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, considerando que tal aumento de temperatura proporciona uma maior difusão num filme do tipo gel.

Tabela III.1: Parâmetros k_{i0} utilizados nas simulações das impedâncias eletroquímicas e EHD.

k_{10}	k_{20}	k_{220}	k_{40}
8.0×10^{-1}	2.6×10^{10}	2.1×10^{-16}	1.4×10^{11}
k_{30} é calculado pela Eq. [8]			

Tabela III.2 : Parâmetros b_i utilizados nas simulações das impedâncias eletroquímicas e EHD.

<i>Temperatura / °C</i>	b_1 / V^{-1}	b_2 / V^{-1}	b_{22} / V^{-1}	b_3 / V^{-1}	b_4 / V^{-1}
25	18.0	37.8	40.0	3.0	30.0
47	16.8	35.3	37.3	2.8	28.0

Tabela III.3 : Valores de espessura do filme (λ) e dos potenciais utilizados nas simulações das impedâncias eletroquímicas a 1000 rpm em função da temperatura e do tempo de imersão do eletrodo obtidos experimentalmente.

<i>Temperatura / °C</i>	<i>Tempo de imersão / min</i>	<i>E / V</i>	<i>λ / cm</i>
25	2	-1.309	2.0×10^{-5}
	15	-1.317	5.0×10^{-5}
	30	-1.319	7.0×10^{-5}
47	2	-1.320	2.2×10^{-5}
	15	-1.322	5.7×10^{-5}
	30	-1.324	7.8×10^{-5}

Tabela III.4 : Valores de espessura do filme (λ) e dos potenciais utilizados nas simulações das impedâncias eletroquímicas experimentais após 30 minutos de imersão em função da temperatura e da velocidade de rotação do eletrodo.

<i>Temperatura / °C</i>	<i>Velocidade de Rotação / rpm</i>	<i>E / V</i>	<i>λ / cm</i>
25	250	-1.325	9.4×10^{-5}
	500	-1.322	8.2×10^{-5}
	1000	-1.319	7.0×10^{-5}
47	250	-1.325	10.5×10^{-5}
	500	-1.324	8.7×10^{-5}
	1000	-1.324	7.8×10^{-5}

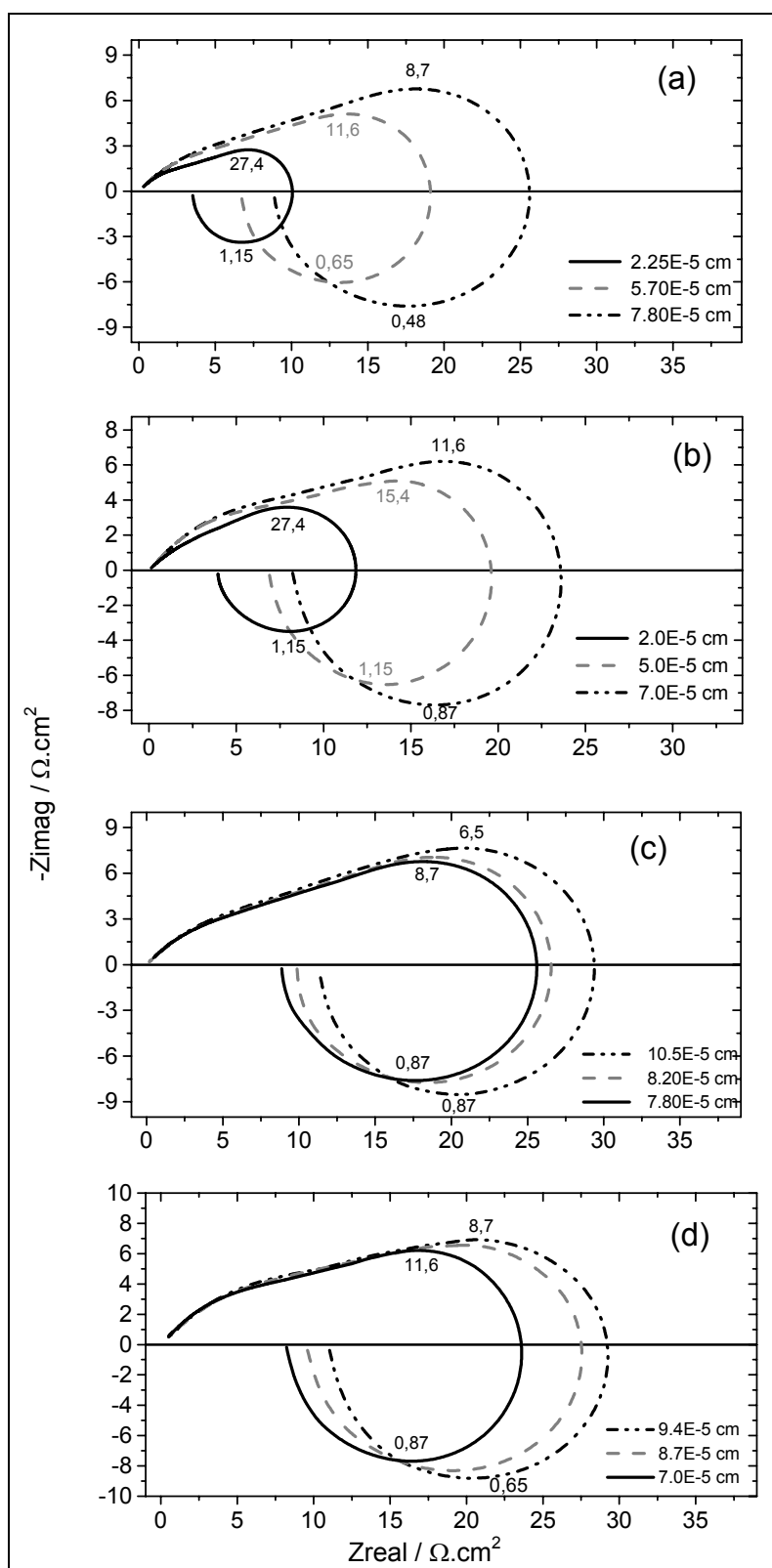


Figura III.19: Diagramas de impedância simulados a 1000 rpm para diferentes espessuras do filme de cromatização (ver legendas) correspondentes as condições de temperatura de 47°C (a) e 25°C (b) e diagramas de impedância simulados para diferentes espessuras do filme de cromatização (ver legendas) a 250 rpm (linha tracejada preta), 500 rpm (linha tracejada cinza) e 1000 rpm (linha contínua preta) correspondentes as condições de temperatura de 47°C (c) e 25°C (d) após 30 minutos. (Frequências em Hertz).

Nas Figuras. III.19 (a) e (b) pode ser observado que as impedâncias aumentam para uma mesma velocidade de rotação com o aumento das espessuras do filme de cromatização, as quais são diretamente proporcionais ao tempo de imersão no banho de cromatização, como pode ser evidenciado nos resultados experimentais (Figuras III.3 e III.5 para 100 rpm). Os diagramas simulados nas Figuras III.19 (c) e (d) são análogos aos resultados experimentais dos quais se analisa a variação da velocidade para um mesmo tempo de imersão (Figura III.4). Tais simulações foram obtidas fazendo-se a variação das espessuras do filme de cromatização e da camada de difusão convectiva do eletrólito. Considera-se que como o filme de cromatização é do tipo gel, o aumento da velocidade de rotação do eletrodo faz com que a espessura deste filme formado sobre o eletrodo se reduza. O mesmo ocorre em relação a camada de difusão convectiva, a qual tem uma espessura, calculada pela Eq. [12], inversamente proporcional a velocidade de rotação

As simulações das impedâncias eletrohidrodinâmicas foram efetuadas utilizando-se o mesmo conjunto de parâmetros cinéticos (Tabelas III.1 e II.2) e coeficientes de difusão usados na simulação das impedâncias eletroquímicas. As variações das espessuras dos filmes de cromatização em função da variação da velocidade de rotação estão listados na Tabela III.5.

Tabela III.5 : Valores de espessura do filme (λ) nas simulações das impedâncias EHD experimentais após 15 minutos de imersão em função da temperatura e da velocidade de rotação do eletrodo.

<i>Temperatura / °C</i>	<i>Velocidade de Rotação / rpm</i>	<i>λ / cm</i>
25	240	7.0×10^{-5}
	480	6.2×10^{-5}
	720	5.7×10^{-5}
47	240	7.5×10^{-5}
	480	6.6×10^{-5}
	720	6.1×10^{-5}

Diferentemente das simulações da impedância eletroquímicas, nestas simulações, os efeitos anódicos e catódicos foram analisados e calculados

independentemente. As correntes catódicas e anódicas calculadas em função da velocidade de rotação do eletrodo pelas Eqs. [45] e [46] estão apresentadas na Figura III.20. Esses valores de correntes simuladas foram obtidos através da variação das velocidades de rotação do eletrodo com o potencial fixo correspondente a velocidade de rotação de 1000 rpm, -1,317 V no caso de simulação dos resultados obtidos a 25°C e -1,322 V no caso de 47°C. Como pode ser observado, as diferenças entre as correntes catódicas e anódicas aumentam com a redução da velocidade do eletrodo. Em relação as condições utilizadas para simular as diferentes temperaturas, a diferença entre as correntes é sempre maior para o caso de 47°C. Através destas simulações de correntes, já é possível observar os efeitos das reações anódicas e catódicas no processo, o que não é possível experimentalmente.

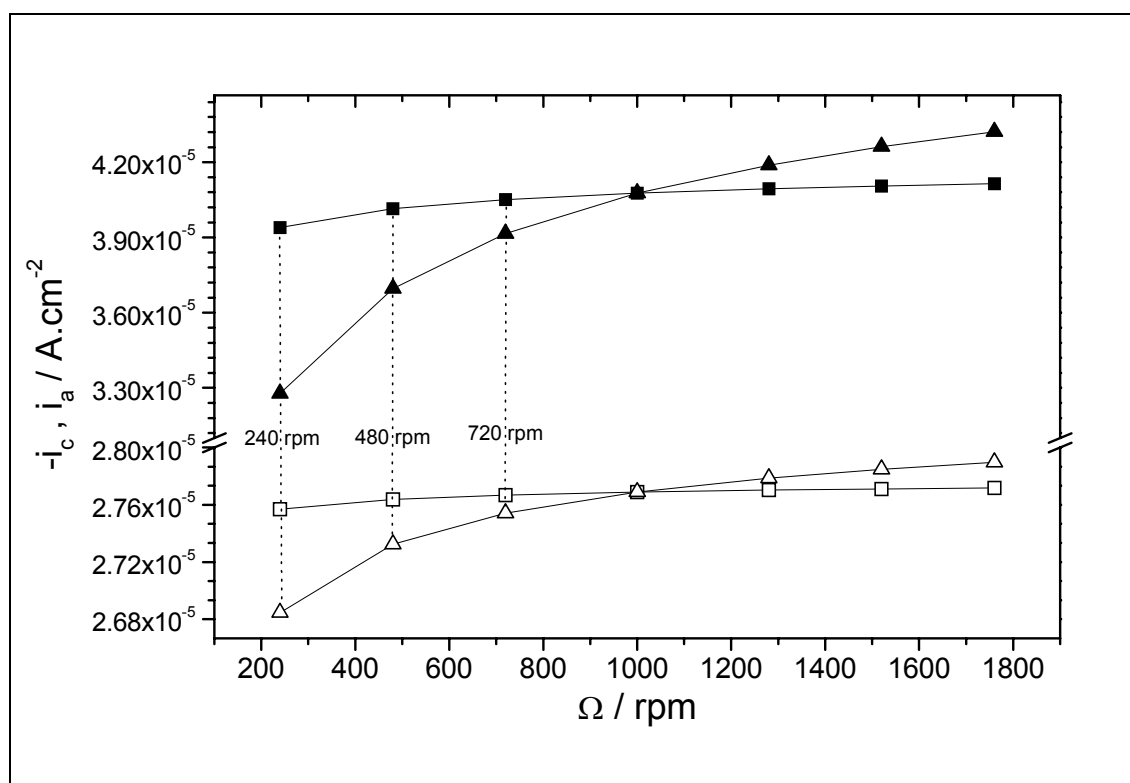


Figura III.20: Correntes anódicas (quadrados) e catódicas (triângulos) em função da velocidade de rotação do eletrodo simuladas para as condições de temperatura de 25 (símbolos vazios) e 47°C (símbolos cheios).

Os módulos de impedância EHD não normalizados das parcelas anódicas e catódicas calculadas pelas Eqs. [51] e [52] estão apresentados na Figura III.21. Os números de Schmidt correspondentes a difusão de H^+ utilizados nestas simulações foram de 100, no caso das condições a 25°C, e 50 no caso das condições a 47°C.

Esses cálculos permitem identificar os diferentes efeitos das reações anódicas e catódicas no comportamento eletrohidrodinâmico na interface do zinco com o filme de cromatização formado de uma forma que não é possível ser identificada experimentalmente.

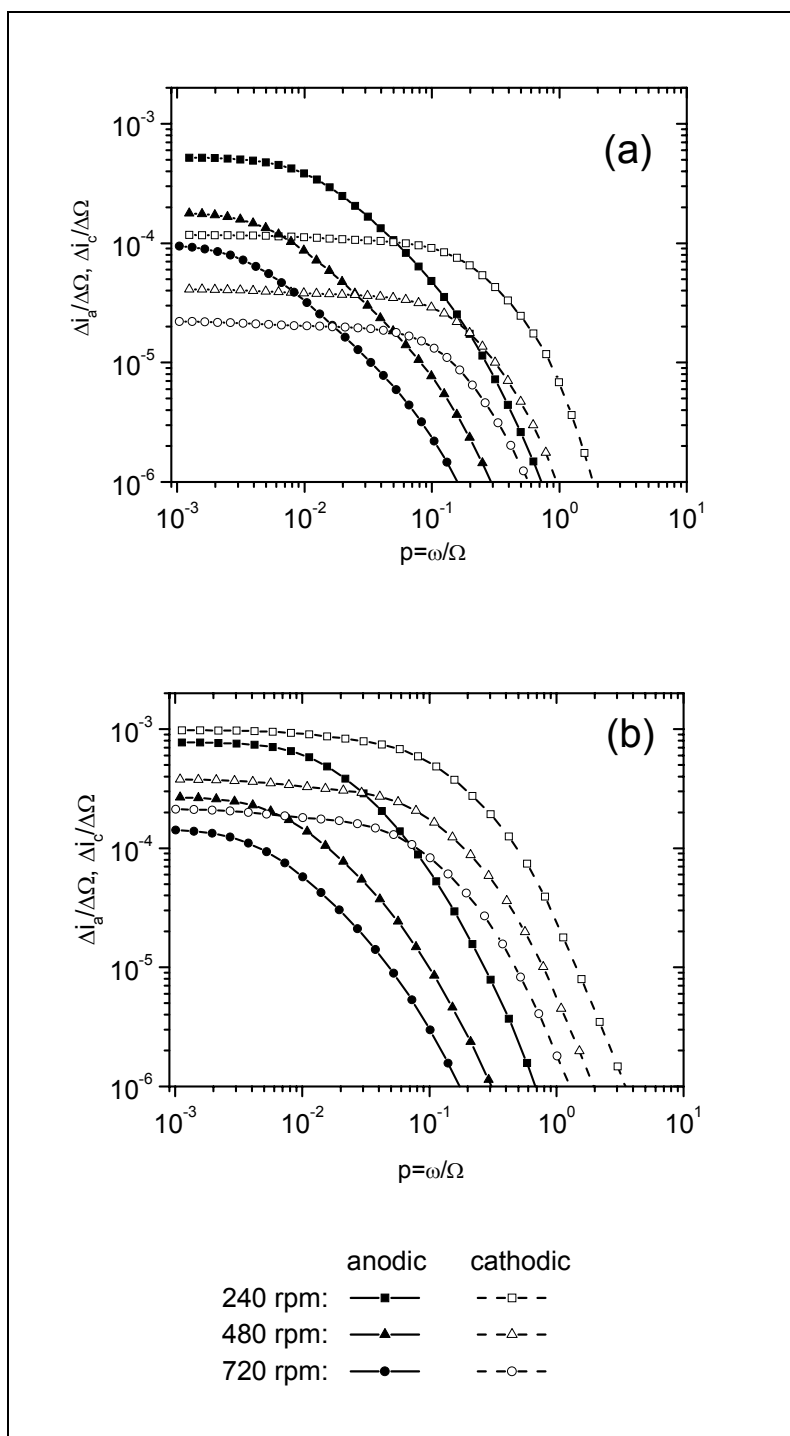


Figura III.21: Módulos das impedâncias EHD não-normalizadas anódicas e catódicas simuladas para as condições de temperatura de 25 (a) e 47°C (b).

O comportamento das curvas catódicas em termos dos valores de módulo é completamente diferente entre as condições de temperatura simuladas. Essas diferenças são devido à dependência à temperatura e do coeficiente de difusão de H^+ e as diferenças de correntes anódicas e catódicas apresentadas na Figura III.20.

Quando os efeitos eletrohidrodinâmicos catódicos e anódicos são combinados em uma impedância EHD total do sistema (Eq. [53]), as respostas obtidas (Figura III.22) são equivalentes aos resultados experimentais (Figura III.6).

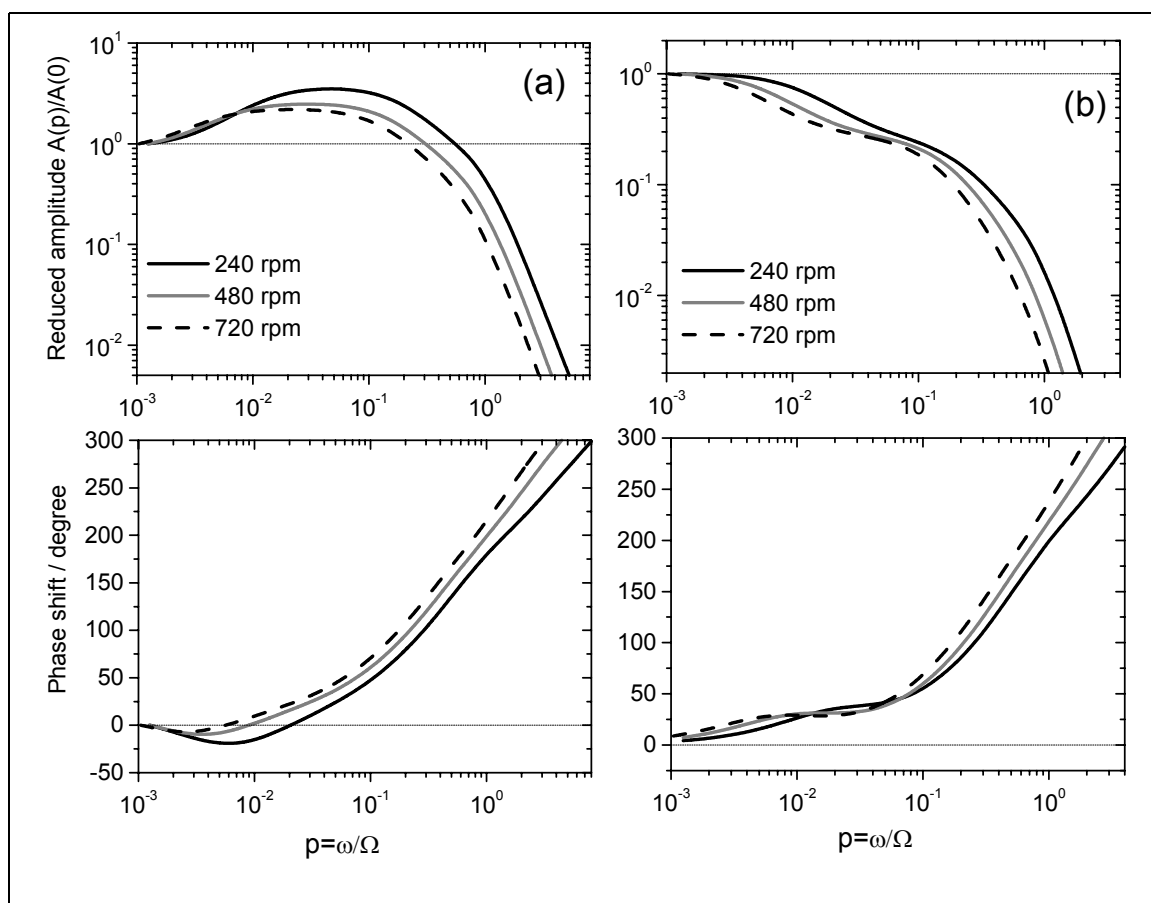


Figura III.22: Diagramas de impedância EHD simulados correspondentes às condições de temperatura de 47 (a) e 25°C (b).

Os diagramas apresentados na Figura III.22(b) são análogos aos obtidos experimentalmente na temperatura de 25°C (Figura II.6 para 25°C), apresentando as mesmas duas constantes de tempo, a mesma variação das amplitudes e fases em função da variação das velocidades de rotação, além do mesmo comportamento das fases que crescem continuamente. Os diagramas simulados apresentados na Figura III.22(a) também estão bem ajustados aos seus diagramas análogos obtidos experimentalmente

na temperatura de 47°C (Figura III.6 para 47°C). Eles apresentam a mesma curvatura em frequências intermediárias acima do limite a baixas frequências, que pelas simulações, pode-se concluir que são originárias dos efeitos catódicos e anódicos eletrohidrodinâmicos associados na superfície do zinco.

III.2 - AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS À BASE DE MOLIBDATO

III.2.1 – Pré-Seleção de Tratamentos de Conversão à Base de Molibdato acidificados com Ácido Fosfórico

Na primeira etapa deste trabalho verificamos a aplicabilidade do procedimento previamente desenvolvido por nós [8,9] para avaliação de tratamentos de cromatização aos de molibdato. Aplicamos a referida metodologia para avaliar algumas condições de tratamento descritas na literatura [37]. Esses tratamentos consistem na imersão simples de chapas de aço eletrogalvanizado em banhos de molibdato de sódio acidificados com ácido fosfórico à temperatura ambiente. A Tabela III.6 descreve as condições empregadas nesta etapa.

Tabela III.6: Descrição das condições de tratamento das amostras tratadas na solução de Na_2MoO_4 a temperatura ambiente.

Amostras	Conc. de MoO_4^{2-} (M)	pH*	Tempo Imersão (min)
P5t10	0,1	5,0	10
P5t20	0,1	5,0	20
P6t10	0,1	6,0	10
P6t20	0,1	6,0	20
p5t10b	0,3	5,0	10
p5t20b	0,3	5,0	20

* pH ajustado com ácido fosfórico concentrado

Na Figura III.23 são apresentadas fotografias representativas do estado de deterioração dos vários tipos de amostras convertidas ao final de 14 dias de imersão em Na_2SO_4 0.01M. A influência do pH na qualidade das camadas de molibdato pode ser avaliada pelo aspecto das amostras tratadas na solução de molibdato 0,1M, tanto para 10 minutos (p5t10 e p6t10), quanto para 20 minutos de imersão (p5t20 e p6t20). Observa-se que em pH 5 a deterioração não ultrapassou a camada de zinco, pois as amostras encontram-se cobertas somente por produtos brancos de corrosão. Por outro lado, em pH 6 o ataque se estendeu até o substrato de aço e inúmeros pontos de corrosão vermelha (áreas mais escuras) afloraram na superfície das amostras.

A influência da concentração de molibdato nos banhos pode ser avaliada por comparação entre as amostras p5t10 e p5t10b ou p5t20 e p5t20b. Constata-se que o aumento da concentração de 0,1M para 0,3M desacelerou o processo de deterioração. Este efeito se torna mais evidente para a amostra obtida com 10 minutos de imersão p5t10b, na qual houve apenas um manchamento em sua superfície, enquanto sua correspondente p5t10 encontrava-se totalmente coberta por grandes áreas de corrosão branca.

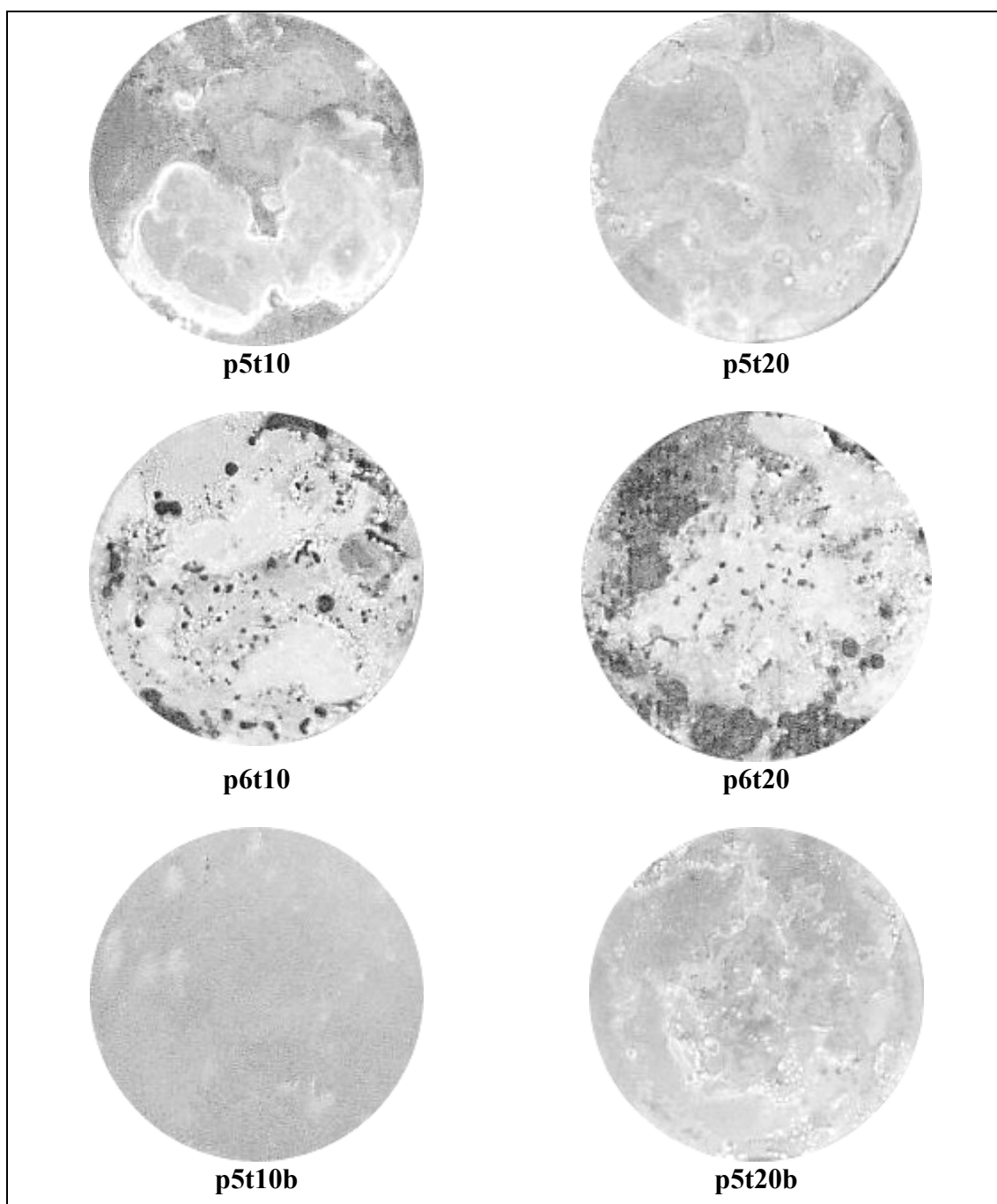


Figura III.23: Aspecto visual das amostras de aço eletrogalvanizado com os distintos tratamentos de conversão de molibdato após ensaio de corrosão (14 dias).

A influência do tempo de imersão das amostras na qualidade da camada de molibdato pode ser avaliada por comparação entre as amostras p5t10b e p5t20b. Verifica-se que o aumento do tempo de imersão não implicou em melhora nas propriedades anticorrosivas da camada. Ao contrário, com 20 minutos de imersão (p5t20b) a deterioração da camada de zinco avança muito mais do que com 10 minutos (p5t10b) onde a corrosão branca não foi claramente detectada. Essas observações são coerentes com resultados da literatura [35] e podem ser consequência da dissolução do zinco da camada que ocorre durante o processo de conversão em banhos ácidos. Quanto maior o tempo de contato do aço eletrogalvanizado com o banho de conversão, maior a possibilidade de dissolução do zinco, reduzindo assim a espessura da camada e consequentemente as propriedades protetoras [32].

Comparando o desempenho das amostras com molibdato (Figura III.23) com o das amostras sem tratamento ensaiadas durante 15 dias, apresentado na Figura III.24, conclui-se que, dependendo das condições de obtenção, realmente tais camadas de molibdato podem apresentar boas propriedades anticorrosivas. Entretanto, comparando o aspecto visual das amostras da Figura III.23 com o da amostra cromatizada da Figura III.24, o desempenho dos tratamentos de molibdato é ainda inferior à cromatização. Com efeito, pode ser observado na Figura III.24 que a amostra cromatizada apresentou apenas algumas pequenas manchas de corrosão branca sobre sua superfície ao final de 30 dias de ensaio.

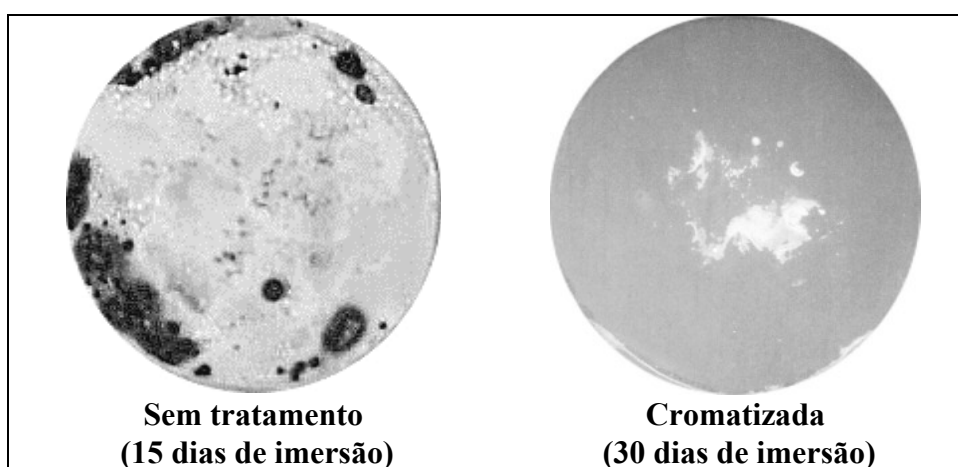


Figura III.24: Aspecto visual das amostras de aço eletrogalvanizado sem tratamento e cromatizada após ensaio de corrosão.

A cinética do processo de deterioração das amostras de molibdato pode ser qualitativamente acompanhada pelo monitoramento do potencial de circuito aberto das amostras na solução de trabalho, conforme mostra a Figura III.25. De um modo geral, a variação dos potenciais (E_{oc}) das amostras com molibdato é muito semelhante àquela já observada para a cromatização [8, 9] e pode ser resumida em duas etapas. A primeira se caracteriza por um patamar em valores correspondentes ao potencial do zinco até que a camada de galvanização se esgote. A segunda se caracteriza por um aumento assintótico do potencial até valores típicos do aço na solução de trabalho. Quando isso ocorre, logo em seguida, pontos de corrosão vermelha começam a surgir na superfície.

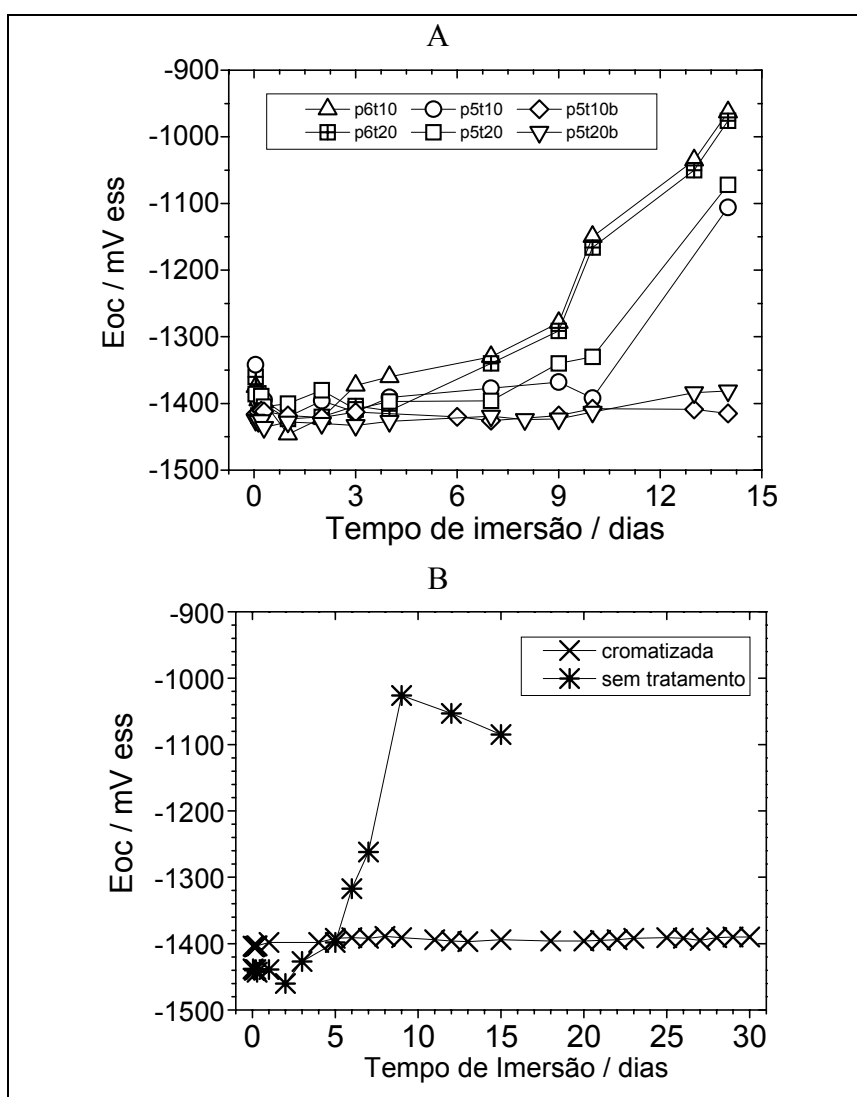


Figura III.25: Evolução do potencial de corrosão das amostras de aço eletrogalvanizado com os distintos tratamentos de conversão de molibdato imersas em Na_2SO_4 10^{-2}M .

Na Figura III.25(A) observa-se que as amostras tratadas no banho com 0,1M de Na_2MoO_4 e pH 5 (p5t10 e p5t20) se caracterizam por patamares mais extensos que aqueles das amostras de pH 6 (p6t10 e p6t20). Coerentemente, o surgimento de corrosão branca e vermelha foi antecipado nessas últimas. Ao se comparar a evolução do potencial da amostra sem tratamento (Figura III.25(B)) com a das amostras tratadas na solução 0,1M (Figura III.25(A)), constata-se que o patamar no primeiro caso só existe até cerca de 3 dias de ensaio e o aumento dos valores de potencial ocorre muito mais rapidamente. Por outro lado, para a amostra obtida em solução 0,3M por 10 minutos (p5t10b), assim como, para a cromatizada, o patamar se estende até os 15 dias de ensaio e nenhuma corrosão pode ser visualizada na superfície. Em relação à amostra obtida com 20 minutos, constata-se um aumento muito sutil de potencial começando a ocorrer aos 10 dias de ensaio e coincidindo com o maior desenvolvimento de corrosão branca a partir deste tempo. Portanto, a cinética de deterioração diagnosticada pela variação do potencial com o tempo de ensaio é perfeitamente coerente com a evolução do ataque superficial das amostras conforme atestam as Figuras III.23 e III.24.

Dois fatos merecem destaque ainda na Figura III.25. O primeiro é que os valores iniciais de potencial medidos para os tratamentos de molibdato não podem ser distinguidos daqueles medidos para a cromatização. Isso sugere semelhança eletroquímica entre os dois tipos de camada. O segundo fato a ser destacado é que as medidas de potencial iniciais não permitem por si só prever o desempenho relativo entre os vários tipos de amostra.

Na Figura III.26 são apresentados diagramas de impedância obtidos em diversos tempos de ensaio com as amostras tratadas com molibdato. Os diagramas de impedância apresentaram comportamentos e valores distintos desde as primeiras horas de imersão. Inicialmente eles se caracterizavam por um arco capacitivo a frequências elevadas e um segundo arco capacitivo a frequências mais baixas conforme mostram os diagramas para 1 e 7 horas de ensaio. Com o passar do tempo verificou-se que esses comportamentos se alteram de forma mais rápida para as amostras tratadas no banho menos concentrado (p5t10 e p5t20). A forma dos diagramas e sua variação com o tempo são praticamente as mesmas daquelas observadas para amostras cromatizadas [8,9]. Portanto, a semelhança eletroquímica entre os dois tipos de camada se confirma com a evidência de que seus mecanismos de deterioração são praticamente idênticos.

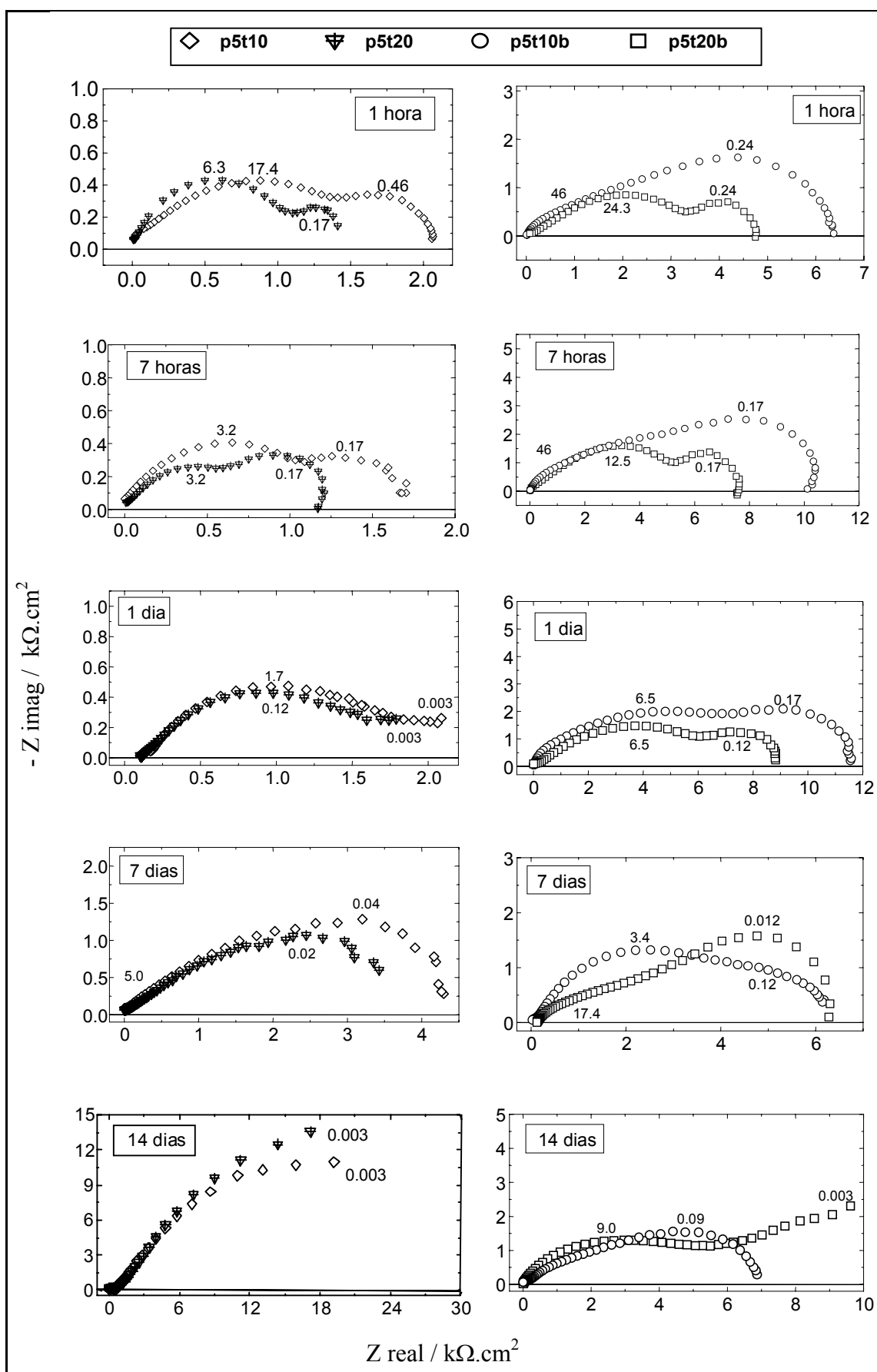


Figura III.26: Diagramas de impedância das amostras tratadas nos distintos banhos de molibdato em função do tempo de imersão em $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-2}\text{M}$.

Em relação aos valores de impedância, observa-se que os diagramas das amostras tratadas no banho mais concentrado (p5t10b e p5t20b) apresentaram valores maiores desde as primeiras horas de imersão, o que caracteriza a existência de um filme com melhores propriedades de barreira sobre a superfície do substrato.

O acréscimo dos valores de impedância com o aumento do tempo de imersão pode estar relacionado a um processo de repassivação da camada de conversão, ou seja, de redução das espécies de Mo(VI) adsorvidas no filme como propôs TREACY et al.[39], e análogo ao processo de repassivação das camadas de cromatização observado em trabalhos anteriores [8, 9]. Com o passar do tempo, inicia-se uma redução das impedâncias. Provavelmente, a diminuição está relacionada com desgaste da camada de conversão após o esgotamento do Mo(VI) e um novo aumento já representa um compromisso do diagrama com o desgaste da camada de zinco e com o ataque do aço base. Essa última afirmativa se baseia na coincidência com o aumento dos potenciais descrito na Figura III.25 e, também, com o próprio alastramento da corrosão branca e o aparecimento de corrosão vermelha que se verifica após a essa transição.

Com a finalidade de verificar a possibilidade de prever e classificar quantitativamente os desempenhos entre os distintos tratamentos empregou-se procedimento idêntico àquele já adotado para cromatização [8,9]. Esse procedimento consiste na avaliação da variação da componente resistiva da impedância medida a 3 mHz, conforme apresentado na Figura III.27. Com poucas horas de imersão, os valores de resistência mostram que entre as várias camadas obtidas, aquela referente à solução 0,3 M/10 minutos e pH 5 é a que tem desempenho mais parecido com o tratamento de cromatização comercial. Isso é coerente com os demais resultados obtidos e permite afirmar que o método desenvolvido anteriormente [8,9] é válido para esses novos banhos à base de molibdato.

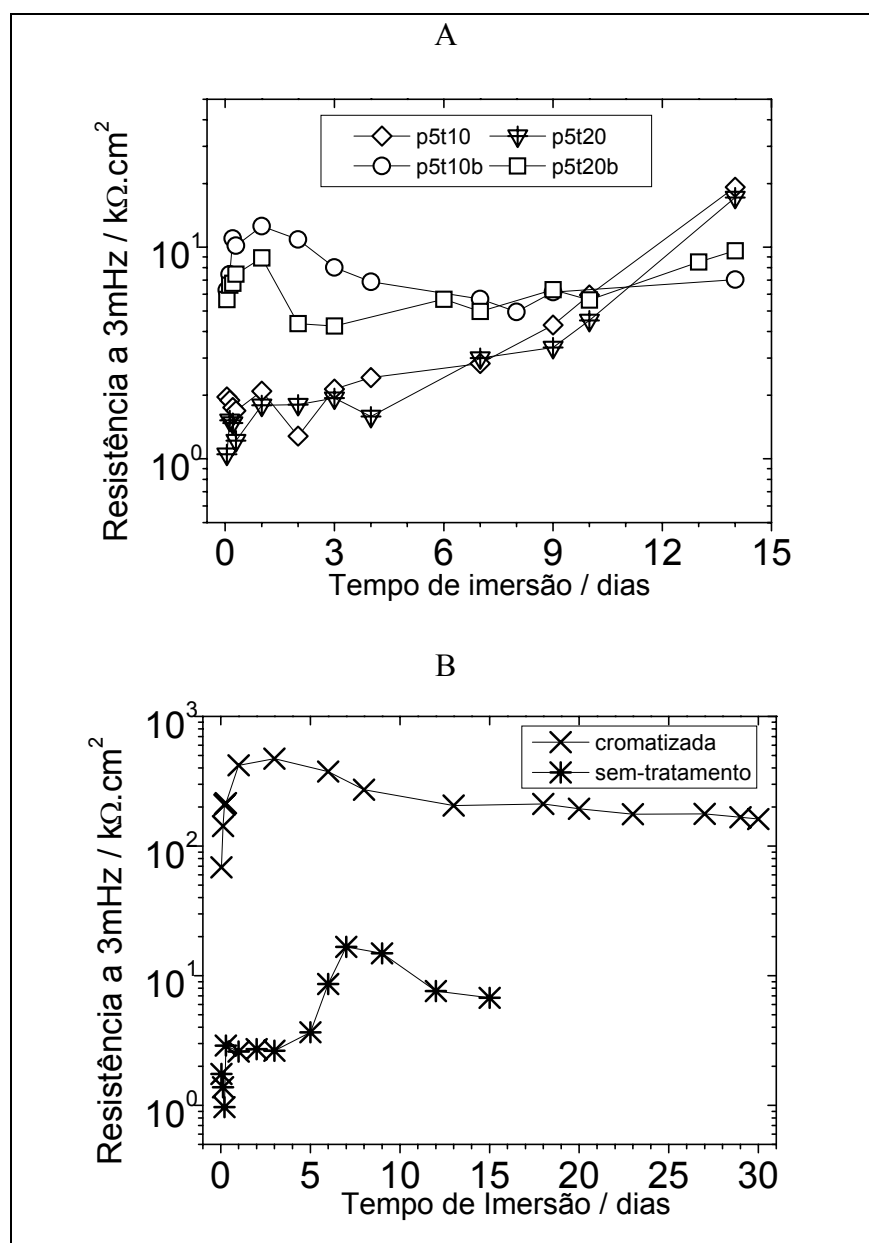


Figura III.27: Evolução dos valores de resistência a 3mHz das amostras com os distintos tratamentos em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M

Dessas primeiras condições testadas, o tratamento realizado no banho de molibdato de sódio 0,3M com pH 5 acidificado com H_3PO_4 , por 10 minutos foi o que mostrou melhor desempenho.

III.2.2 – Seleção de tratamentos de conversão à base de molibdato acidificados com ácidos diferentes

Com o emprego de técnicas eletroquímicas no monitoramento do processo de deterioração das amostras revelou-se que seu mecanismo é muito semelhante ao de

camadas de cromatização testadas nas mesmas condições. Por causa disso, conforme dito anteriormente, resolvemos testar novas condições de tratamentos, principalmente em relação ao tipo de ácido empregado para ajustar o pH dos banhos, pois na literatura não há trabalhos que comparem diretamente o desempenho dos tratamentos à base de molibdato acidificados com H_3PO_4 , H_2SO_4 e HNO_3 . Nos trabalhos da literatura a comparação é geralmente realizada entre amostras tratadas em banhos de molibdato acidificados com um desses ácidos e amostras cromatizadas ou sem tratamento.

Além do tipo de ácido, resolvemos também avaliar a influência da temperatura do banho, empregando além da temperatura ambiente, uma temperatura de $47^\circ C$, que corresponde à temperatura do processo de cromatização utilizado como referência. A influência do pH e do tempo de imersão também foram avaliadas, mas a concentração de molibdato de sódio foi mantida constante em 0,3M. Resolvemos também avaliar a influência de alguns aditivos geralmente empregados em processos de cromatização e fosfatização [11,85], tais como fluoreto de sódio, nitrito de sódio e nitrato de sódio.

Na Tabela III.7 estão apresentadas todas as condições de tratamento testadas nesta segunda etapa do trabalho. Como a quantidade de tratamentos diferenciados que deveriam ser testados era muito grande, resolvemos fazer uma pré-seleção desses tratamentos baseado nas propriedades de barreira dos filmes formados sobre o substrato. Para isso utilizamos o eletrodo de zinco puro como substrato, que permitia-nos trabalhar com um menor volume de banho e simplificar o pré-tratamento a apenas um polimento da superfície com lixa 600. Estes eletrodos com os distintos tratamentos eram imersos na solução de Na_2SO_4 $10^{-2}M$ e após 30 minutos, tempo necessário para estabilização do potencial, foram realizadas as medidas de impedância. O código de nomenclatura dos tratamentos corresponde a: i) **p,n** ou **s** – ácido *fosfórico*, *nítrico* ou *sulfúrico*, utilizados para ajuste do pH; ii) **p3** ou **p5** – *pH 3* ou *pH 5*; iii) **t1**, **t5** ou **t10** – *1*, *5* ou *10 minutos* de imersão; iv) **a** ou **b** – temperatura *ambiente* ou $47^\circ C$; v) **f,ni** ou **na** – *fluoreto*, *nitrito* ou *nitrato*, utilizados como aditivos.

Tabela III.7 : Condições operacionais dos tratamentos de molibdato.

	Tratament	pH	Temperatura	Tempo de imersão / min	Aditivos / 0.1M
pH ajustado com H_3PO_4	pp5t5a	5.0	Ambiente	5	-
	pp5t10a	5.0	Ambiente	10	-
	pp3t5a	3.0	Ambiente	5	-
	pp3t10a	3.0	Ambiente	10	-
	pp5t5b	5.0	47 °C	5	-
	pp5t10b	5.0	47 °C	10	-
	pp3t5b	3.0	47 °C	5	-
	pp3t10b	3.0	47 °C	10	-
	pp5t5a-f	5.0	Ambiente	5	F^-
	pp5t10a-f	5.0	Ambiente	10	F^-
	pp3t1a-f	3.0	Ambiente	1	F^-
	pp3t5a-f	3.0	Ambiente	5	F^-
	pp3t10a-f	3.0	Ambiente	10	F^-
	pp5t1a-ni	5.0	Ambiente	1	NO_2^-
	pp5t5a-ni	5.0	Ambiente	5	NO_2^-
	pp5t10a-ni	5.0	Ambiente	10	NO_2^-
	pp3t1a-ni	3.0	Ambiente	1	NO_2^-
	pp3t5a-ni	3.0	Ambiente	5	NO_2^-
	pp3t10a-ni	3.0	Ambiente	10	NO_2^-
	pp5t5a-na	5.0	Ambiente	5	NO_3^-
	pp5t10a-na	5.0	Ambiente	10	NO_3^-
	pp3t1a-na	3.0	Ambiente	1	NO_3^-
	pp3t5a-na	3.0	Ambiente	5	NO_3^-
	pp3t10a-na	3.0	Ambiente	10	NO_3^-
pH ajustado com H_2SO_4	sp5t5a	5.0	Ambiente	5	-
	sp5t10a	5.0	Ambiente	10	-
	sp3t5a	3.0	Ambiente	5	-
	sp3t10a	3.0	Ambiente	10	-
	sp5t5b	5.0	47 °C	5	-
	sp5t10b	5.0	47 °C	10	-
	sp3t5b	3.0	47 °C	5	-
	sp3t10b	3.0	47 °C	10	-
	sp5t1a-f	5.0	Ambiente	1	F^-
	sp5t5a-f	5.0	Ambiente	5	F^-
	sp5t10a-f	5.0	Ambiente	10	F^-
	sp3t1a-f	3.0	Ambiente	1	F^-
	sp5t1a-na	5.0	Ambiente	1	NO_3^-
	sp5t5a-na	5.0	Ambiente	5	NO_3^-
	sp3t1a-na	3.0	Ambiente	1	NO_3^-
	sp3t1a-na	3.0	Ambiente	1	NO_3^-
pH ajustado com HNO_3	np5t5a	5.0	Ambiente	5	-
	np5t10a	5.0	Ambiente	10	-
	np3t5a	3.0	Ambiente	5	-
	np3t10a	3.0	Ambiente	10	-
	np5t5b	5.0	47 °C	5	-
	np5t10b	5.0	47 °C	10	-
	np3t5b	3.0	47 °C	5	-
	np3t10b	3.0	47 °C	10	-
	np5t1a-f	5.0	Ambiente	1	F^-
	np5t5a-f	5.0	Ambiente	5	F^-
	np5t10a-f	5.0	Ambiente	10	F^-
	np3t1a-f	3.0	Ambiente	1	F^-
	np5t1a-na	5.0	Ambiente	1	NO_3^-
	np5t5a-na	5.0	Ambiente	5	NO_3^-
	np3t1a-na	3.0	Ambiente	1	NO_3^-
	np3t1a-na	3.0	Ambiente	1	NO_3^-

Na Figura III.28 estão apresentados alguns dos diagramas de impedância típicos obtidos dos eletrodos de zinco tratados nos diferentes banhos de molibdato. Pode ser observado que a forma e os valores de impedância são bastante diferenciados, e que estas diferenças estão diretamente relacionadas aos vários parâmetros dos processos de conversão de molibdato empregados.

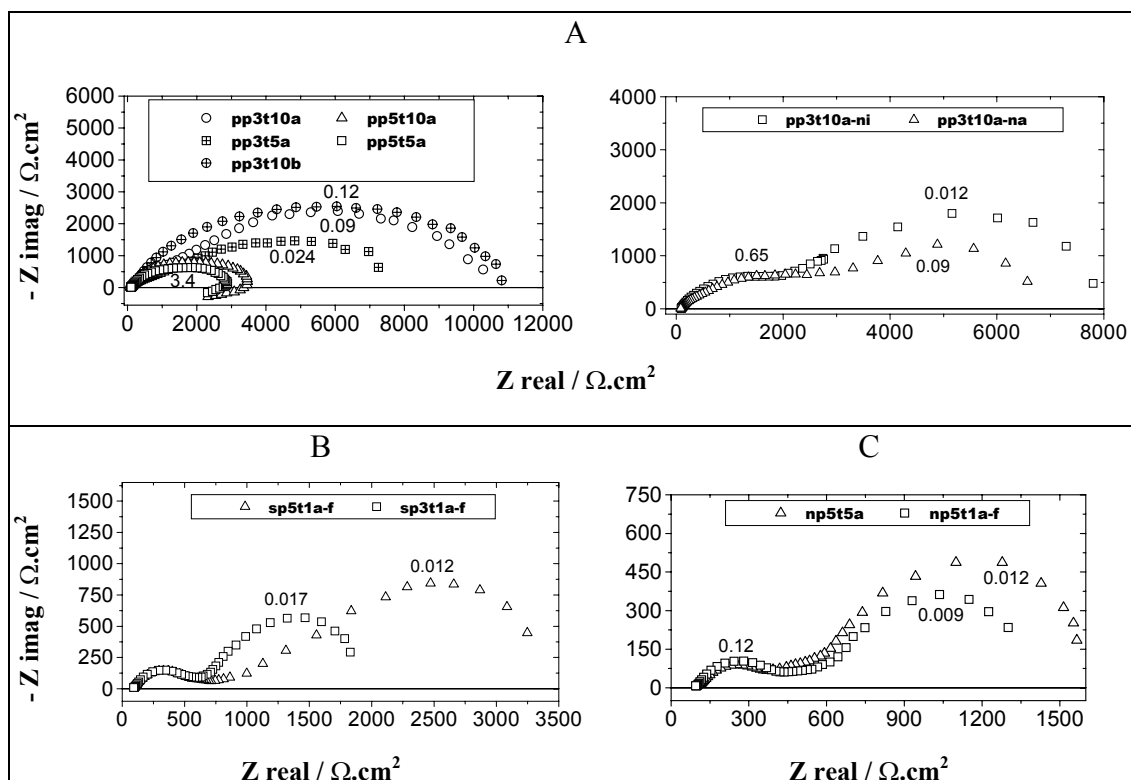


Figura III.28: Diagramas de impedância típicos obtidos do eletrodo de zinco com os distintos tratamentos de conversão de molibdato: acidificados com H_3PO_4 (A), acidificados com H_2SO_4 (B) e acidificados com HNO_3 (C).

Como a análise dos diferentes diagramas de impedância obtidos geralmente não é um trabalho muito fácil de se realizar, principalmente tendo uma quantidade de variáveis envolvidas não muito pequena, resolvemos fazer uma primeira seleção e análise dos tipos de tratamento a partir da utilização da componente resistiva da impedância a mais baixa frequência medida, no caso, 3mHz. A utilização deste parâmetro já se mostrou bastante eficiente na caracterização de filmes de cromatização realizada em trabalhos anteriores e na avaliação de alguns tratamentos de molibdato na primeira etapa deste trabalho. Neste caso, estamos relacionando tal parâmetro ao efeito inibidor do ataque ao substrato que tais filmes podem estar proporcionando neste primeiro momento de imersão.

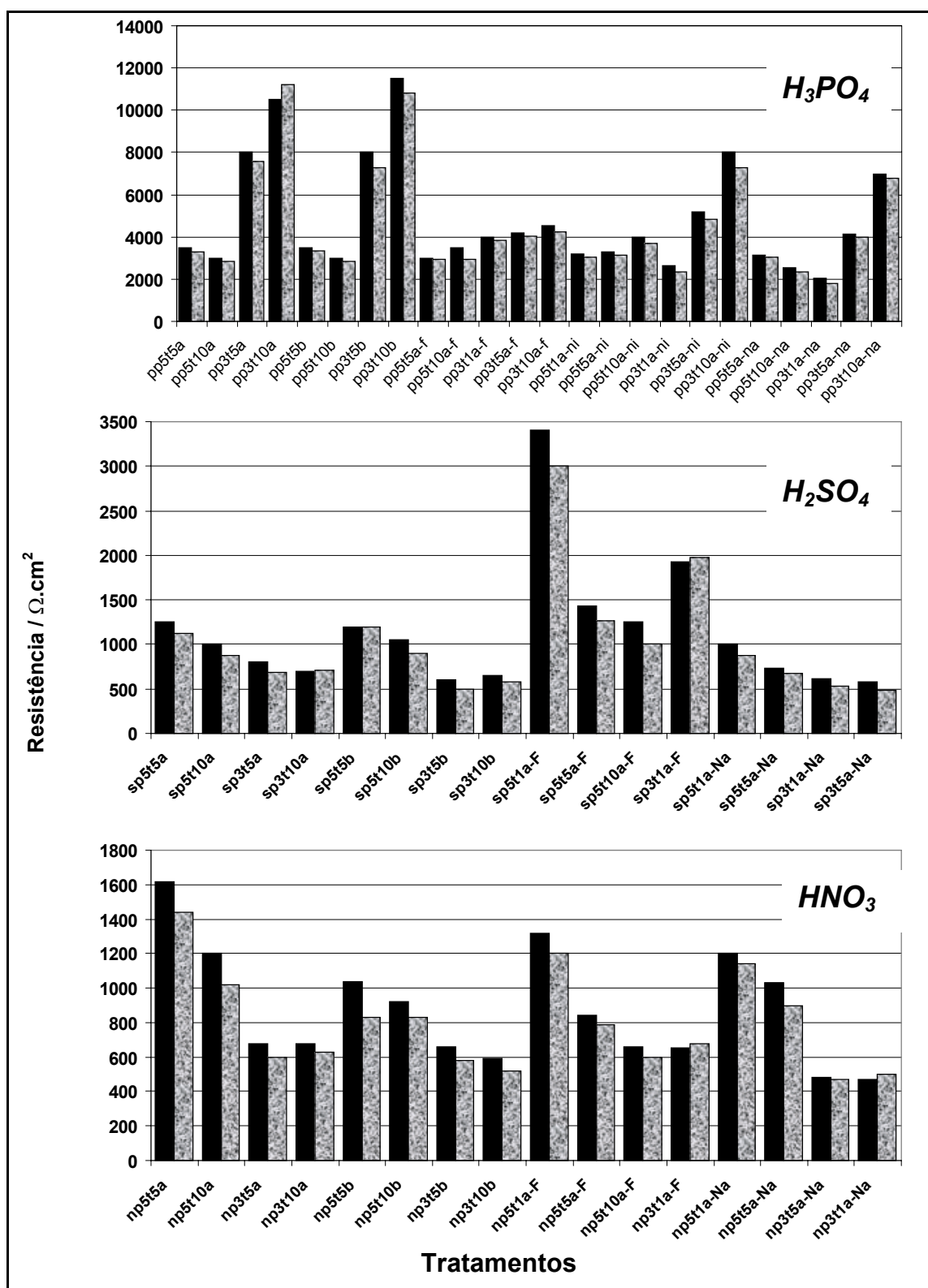


Figura III.29: Valores de resistência a 3mHz obtidos das medidas de impedância dos eletrodos de zinco com os diferentes tratamentos realizadas após 30 minutos de imersão em $Na_2SO_4 \ 10^{-2}M$.

Para facilitar ainda mais o processo de seleção e análise dos valores de resistência a 3mHz, estes estão apresentados na Figura III.29 na forma de gráficos de

barra, para duplicatas de cada tratamento empregado (barras preta e cinza). Pode-se observar que em relação ao ácido, os filmes mais resistivos foram obtidos dos banhos de molibdato acidificados com H_3PO_4 tendo valores sempre maiores que $2.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ e dentre esses, os maiores valores foram obtidos em pH 3,0. Como exemplo tem o tratamento pp3t5a ($\approx 8.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) comparado com o pp5t5a ($\approx 3.5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Já no caso dos tratamentos acidificados com H_2SO_4 e HNO_3 , os banhos com pH 3,0 proporcionaram os filmes menos resistivos do que os obtidos com pH 5,0, o que pode ser observado quando comparamos os tratamentos np5t5a ($\approx 1.5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e sp5t5a ($\approx 1.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) com os tratamentos np3t5a ($\approx 0.6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e sp3t5a ($\approx 0.8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), respectivamente.

Em relação ao efeito do tempo de imersão, as diferenças foram muito mais evidenciadas no caso dos banhos com H_3PO_4 em pH 3.0. Tomando-se como exemplo a comparação entre os tratamentos pp3t1a-ni ($\approx 2.5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), pp3t5a-ni ($\approx 5.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e pp3t10a-ni ($\approx 8.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), observa-se que quanto maior foi o tempo de imersão, maiores foram as resistências obtidas. No caso dos banhos com pH 5.0 esse efeito não foi tão evidente, e para os tratamentos com os outros ácidos o aumento do tempo de imersão, de uma maneira geral, teve um papel negativo na propriedade resistiva dos filmes. Observa-se também que o aumento da temperatura do banho para 47°C , não apresentou um efeito significativo na resistência dos filmes obtidos em qualquer dos banhos. Isto pode ser claramente evidenciado ao comparamos os tratamentos pp3t5a ($\approx 7.9 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e pp3t10a ($\approx 10.8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) com pp3t5b ($\approx 7.8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e pp3t10b ($\approx 11.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) respectivamente.

Em relação à utilização dos aditivos nos tratamentos, estes também não proporcionaram uma melhora significativa nos filmes sobre o zinco, ao contrário, o emprego destes proporcionou um efeito negativo nos tratamentos, exceto no caso específico do fluoreto, que empregado nos tratamentos com H_2SO_4 (sp5t1a-f e sp3t1a-f) e com HNO_3 (np5t1a-f) proporcionou filmes com altos valores resistivos se comparados com os outros obtidos nos banhos acidificados com o mesmo ácido.

III.2.3 – Monitoramento da corrosão dos tratamentos selecionados.

De forma a confirmar se a seleção preliminar dos tratamentos empregados sobre o zinco a partir dos valores da componente resistiva da impedância a baixa frequência,

pode ser validada para o aço eletrogalvanizado, e também com o intuito de melhor caracterizar o desempenho dos revestimentos de conversão de molibdato, foram selecionados alguns tratamentos para serem testados em ensaios de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M de mais longa duração. O critério de seleção foi baseado na escolha de dois tratamentos com cada ácido que proporcionaram os filmes com os maiores valores de resistência, sendo que no caso dos tratamentos com H_3PO_4 foram selecionados dois tratamentos em pH 5.0 (pp5t5a e pp5t10a), para compararmos com os resultados que já tinham sido obtidos anteriormente no mesmo pH, e mais dois tratamentos que empregavam nitrito e nitrato, com a finalidade de avaliar mais criteriosamente a influência destes aditivos.

Na Figura III.30 são apresentadas fotografias representativas do estado de deterioração das amostras de aço eletrogalvanizado com os tratamentos selecionados ao final de 30 dias de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M . Como pode ser observado, os tratamentos que proporcionaram os maiores valores de resistência nos testes com o eletrodo de zinco, pp3t10a e pp3t10b, foram os que não permitiram que a deterioração do aço eletrogalvanizado ultrapassasse a camada de zinco, pois as amostras encontram-se cobertas somente por produtos de corrosão branca. Além do mais, de acordo com os testes, verificou-se que a temperatura do tratamento não tinha influência significativa no desempenho dos filmes formados, e realmente pela análise do aspecto final, a amostra tratada em temperatura ambiente apresentou o mesmo grau de ataque que a tratada na temperatura de 47°C .

Ao compararmos a influência do pH, observa-se que os resultados dos testes com zinco são equivalentes aos resultados obtidos com o aço eletrogalvanizado, dos quais as amostras tratadas no banho com pH 5.0 e H_3PO_4 (pp5t5a e pp5t10a) apresentam toda sua superfície tomada por corrosão branca além de inúmeros pontos e áreas de corrosão vermelha, enquanto nas amostras obtidas em pH 3.0 (pp3t10a e pp3t10b) a corrosão fica mais restrita à camada de zinco. No caso das amostras tratadas nos banhos do mesmo ácido, mas com os aditivos nitrito e nitrato (pp3t10a-ni e pp310a-na, respectivamente), verifica-se que essas substâncias realmente proporcionaram um efeito negativo na qualidade dos filmes, com já havia sido afirmado nos testes anteriores e que pôde ser evidenciado pelo aparecimento de pontos de corrosão vermelha nessas amostras.

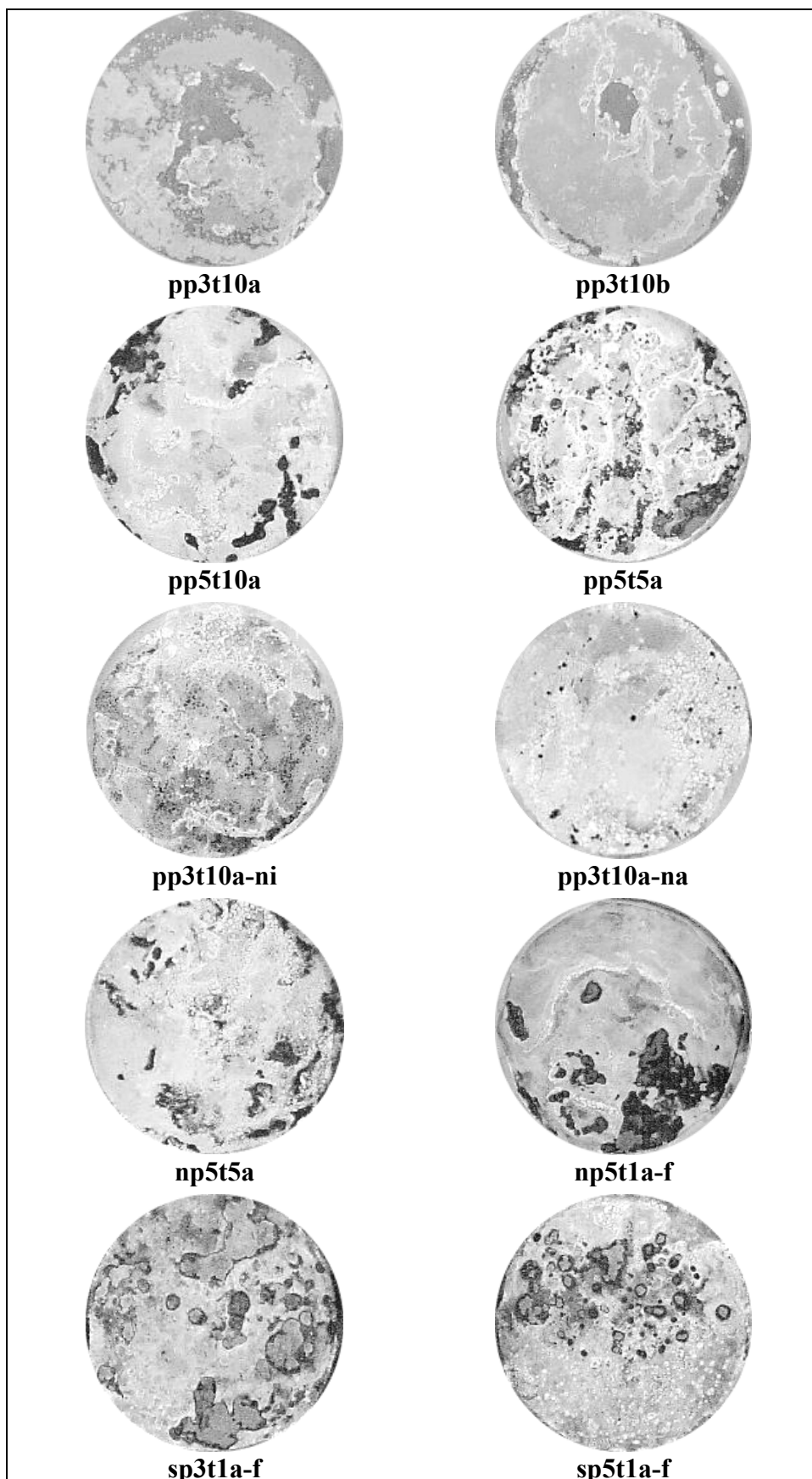


Figura III.30: Aspecto visual das amostras com os distintos tratamentos de conversão de molibdato após o final dos ensaios de imersão total em Na_2SO_4 10^{-2}M (30 dias).

Em relação às amostras tratadas nos banhos acidificados com H_2SO_4 (sp3t1a-f e sp5t1a-f) e HNO_3 (np5t5a e np5t1a-f), todas apresentaram suas superfícies totalmente tomadas por corrosão branca e com diversas áreas de corrosão vermelha heterogeneamente distribuídas. Isto confirma os resultados dos testes com o zinco, nos quais os filmes obtidos com tais tratamentos tiveram os menores valores resistivos.

A evolução dos potenciais de circuito aberto das amostras na solução de trabalho em função do tempo de imersão está apresentada na Figura III.31. Observa-se que as amostras tratadas por 10 minutos nos banhos H_3PO_4 em pH 3.0 (pp3t10a e pp3t10b) se caracterizam por patamares de potencial até o final dos ensaios, indicando que o processo de deterioração destas amostras não ultrapassou a camada de zinco e é extremamente semelhante ao das amostras cromatizadas (Figura III.25 (B)) até 30 dias.

No caso das outras amostras tratadas nos banhos com H_3PO_4 e nos banhos com HNO_3 (Figura III.31(B)) observam-se patamares menos extensos seguidos por um aumento assintótico do potencial até valores típicos do aço na solução de trabalho. Coerentemente, o surgimento de corrosão branca e vermelha, apresentado na Figura III.30, foi antecipado nessas amostras. Em relação às amostras tratadas nos banhos com H_2SO_4 (Figura II.31 (C)) não é observada a existência de tal patamar e o aumento dos valores de potencial ocorre muito mais rapidamente, indicando que os filmes obtidos a partir destes banhos não fornecem propriedades protetoras suficientemente boas para retardar o processo de deterioração do substrato, comparativamente ao aço eletrogalvanizado sem tratamento (Figura III.25(B)).

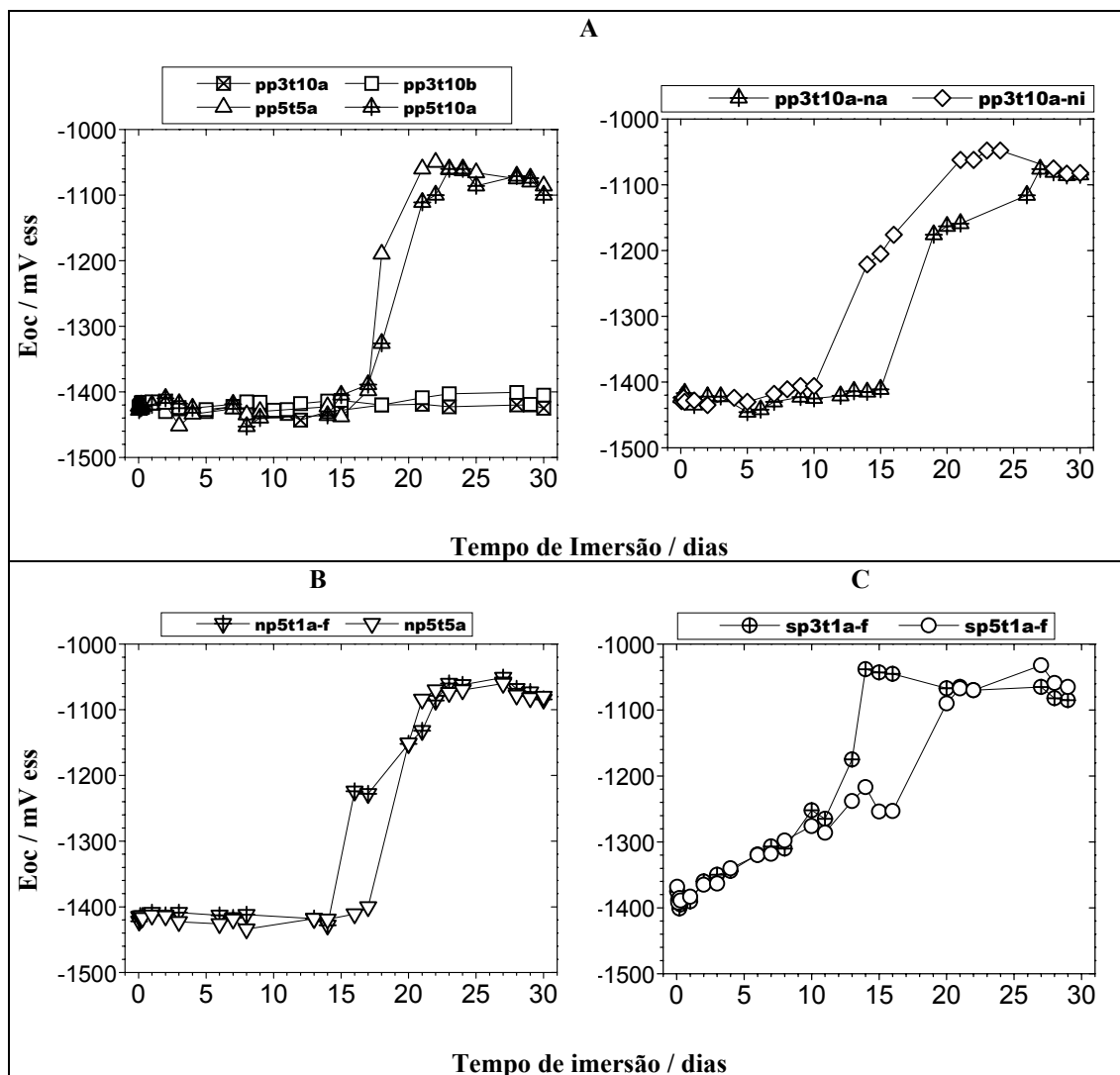


Figura III.31: Evolução do potencial de corrosão das amostras de aço eletrolgalvanizado com os distintos tratamentos de conversão de molibdato imersas em Na_2SO_4 10^{-2} M ($A = \text{H}_3\text{PO}_4$; $B = \text{HNO}_3$; $C = \text{H}_2\text{SO}_4$)

Na Figura III.32 é apresentada a evolução da componente resistiva a 3mHz obtida das medidas de impedância das amostras na solução de trabalho. Observa-se que as resistências obtidas nos primeiros dias de imersão das amostras tratadas nos banhos H_3PO_4 são maiores, do que as das amostras tratadas nos banhos com os outros ácidos, indicando que realmente os filmes formados a partir dos banhos acidificados com H_3PO_4 apresentam melhores propriedades de barreira, como foi evidenciado através dos testes com eletrodo de zinco. Verifica-se também que, dependendo dos parâmetros de deposição, as resistências de tais amostras nos primeiros dias de imersão sofrem um aumento significativo. Com efeito, as amostras pp3t10a e pp3t10b, que alcançaram os maiores valores e por maior tempo, apresentaram o processo de deterioração mais lento conforme foi evidenciado pela evolução do potencial (Figura

III.31) e pelo seu aspecto ao final dos ensaios (Figura III.30). Apesar dos valores de resistência dessas amostras serem menores do que os da amostra cromatizada, a forma geral das curvas é muito similar àquelas observadas na Figura III.27(B). Este aumento inicial nos valores de resistência é devido provavelmente a um processo de repassivação da superfície proporcionado pela redução das espécies de molibdênio adsorvidas nos filmes de conversão, tal como o processo de passivação observado nos filmes de cromatização.

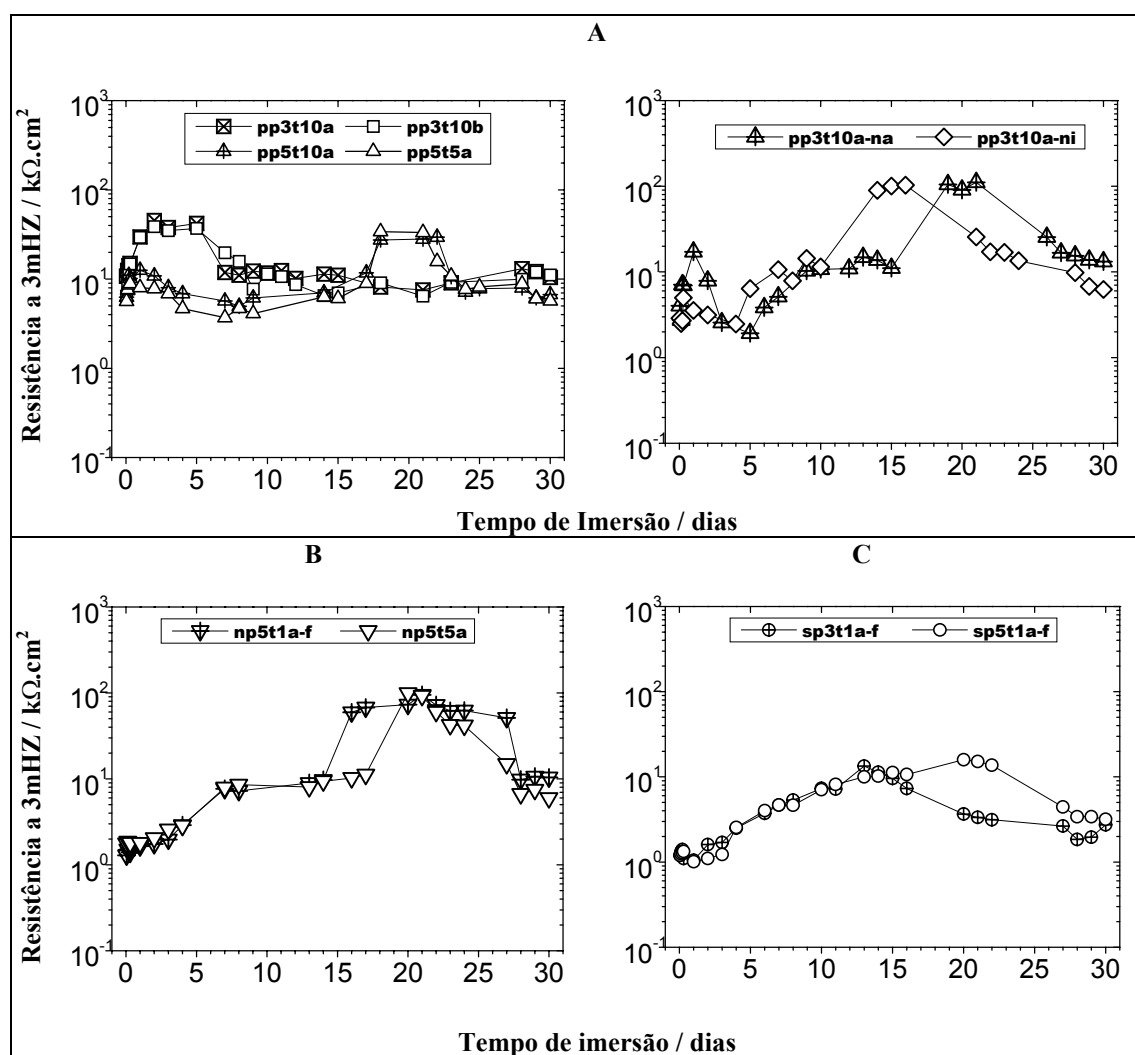


Figura III.32: Evolução dos valores de resistência a 3mHz das amostras com os distintos tratamentos em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M ($A = \text{H}_3\text{PO}_4$; $B = \text{HNO}_3$; $C = \text{H}_2\text{SO}_4$)

No caso de amostras tratadas nos banhos com os outros ácidos, além de menores valores de resistência, não é observado aumento significativo destes nas primeiras horas de ensaio. Entretanto, um aumento desses valores ocorre após alguns dias de imersão, paralelamente ao acréscimo do potencial de circuito aberto apresentado na

Figura III.31. Portanto, esse aumento pode ser atribuído à rápida formação de produtos de corrosão na superfície dos substratos. Com exceção das amostras pp3t10a e pp3t10b, tal comportamento também é verificado nas outras amostras tratadas nos banhos com H_3PO_4 .

Na Figura III.33 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas das superfícies de algumas amostras de aço eletro galvanizado tratadas nos diferentes banhos de molibdato.

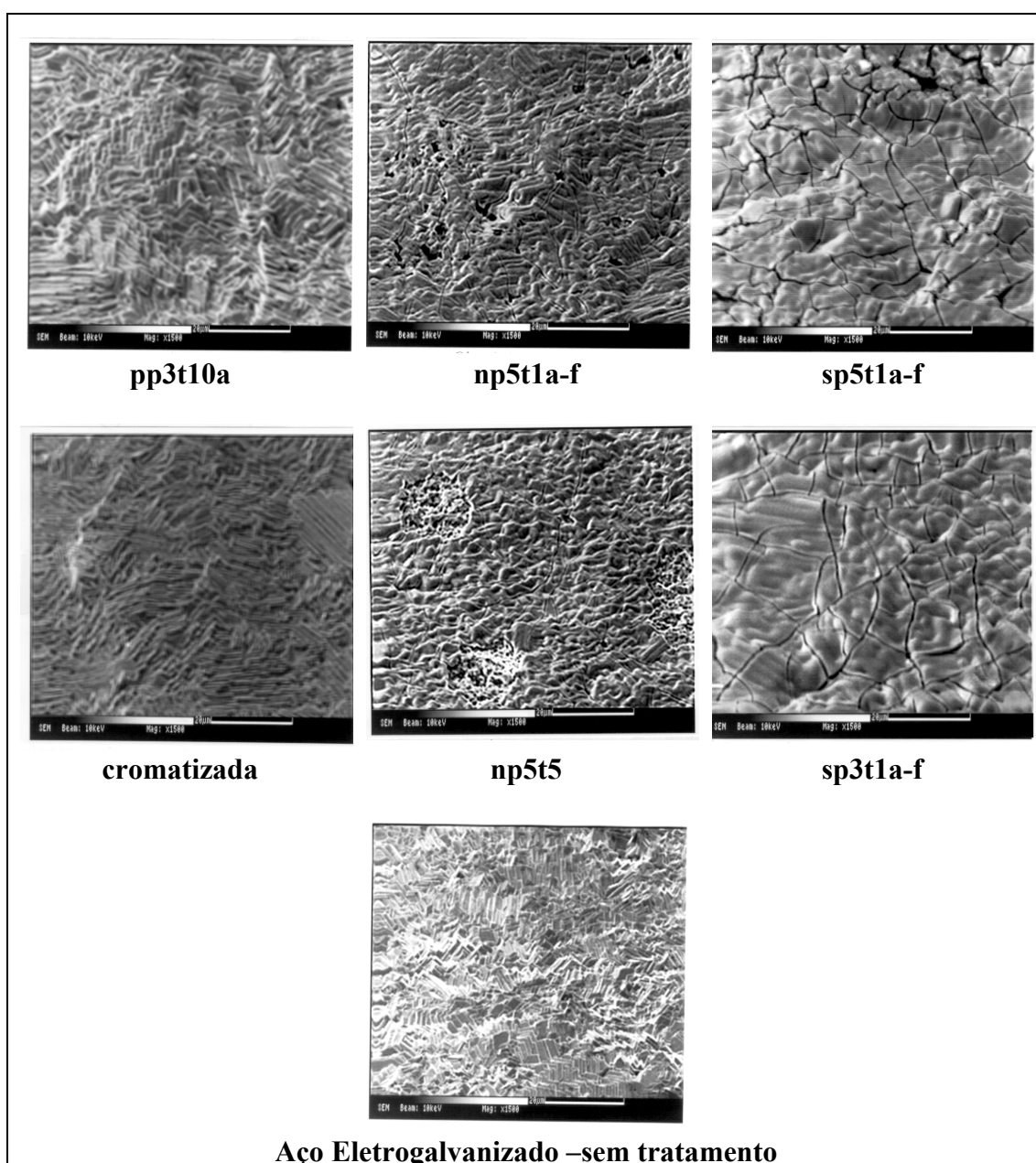


Figura III.33: Imagens de MEV (Mag=1500x) da superfície das amostras tratadas nos banhos acidificados com H_3PO_4 (pp3t10a), HNO_3 (np5t1a-f e np5t5a) e H_2SO_4 (sp5t1a-f e sp3t1a-f), cromatizada e sem tratamento.

A partir dessas imagens pode-se verificar que a morfologia dos revestimentos de conversão é fortemente dependente do tipo de ácido empregado nos banhos. Os filmes obtidos nos banhos com H_3PO_4 apresentaram sempre superfícies homogêneas e compactas que seguem a topografia do substrato, com cores variando de cinza a azul claro iridescente. Os banhos com HNO_3 forneceram filmes com uma superfície mais heterogênea e finamente fissurada, tendo uma coloração variando de marrom esverdeado a marrom escuro. Os banhos com H_2SO_4 produziram filmes aparentemente mais espessos com coloração variando de marrom escuro a preto, tendo suas superfícies um aspecto bastante heterogêneo e mais fissurados do que os filmes produzidos nos banhos acidificados com HNO_3 . Com exceção dos filmes formados nos banhos de molibdato acidificado com H_3PO_4 , todos os filmes apresentaram morfologia e estrutura bastante diferenciada dos filmes de cromatização, que se caracteriza como um filme relativamente mais fino, amorfo e homogêneo acompanhando a topografia do substrato.

Nas Figuras III.34 e III.35 são apresentadas imagens de MEV e análises químicas feitas por EDS dos cortes transversais das amostras pp3t10a, np5t5a, sp5t1a-f e do aço galvanizado sem tratamento. Verifica-se que o filme de molibdato da amostra pp3t10a (Figura III.34(a)), formado a partir do banho de molibdato acidificado com H_3PO_4 , é bem menos espesso que os outros filmes, apesar do tempo de tratamento, ou seja, do tempo de imersão no banho, ter sido maior. Os filmes das amostras sp5t1a-f (Figura III.35(a)) e np5t5a (Figura III.35(b)) formados pelos banhos acidificados com H_2SO_4 e HNO_3 , respectivamente, apresentam espessuras relativamente iguais, porém os tempos de tratamento são diferentes, 5 minutos (np5t5a) e 1 minuto (sp5t1a-f). Além disso, assim como a morfologia da superfície, a estrutura e a composição química destes filmes é claramente diferente. Logo, conclui-se que além da morfologia e estrutura, o mecanismo de formação dos filmes nos banhos de molibdato é extremamente dependente do tipo de ácido empregado. Provavelmente, uma substância ativadora pode ter também um papel importante neste mecanismo, aumentando a velocidade de crescimento do filme, devido à ativação nas reações ocorridas para sua formação, como é o caso do fluoreto empregado no tratamento da amostra sp5t1a-f.

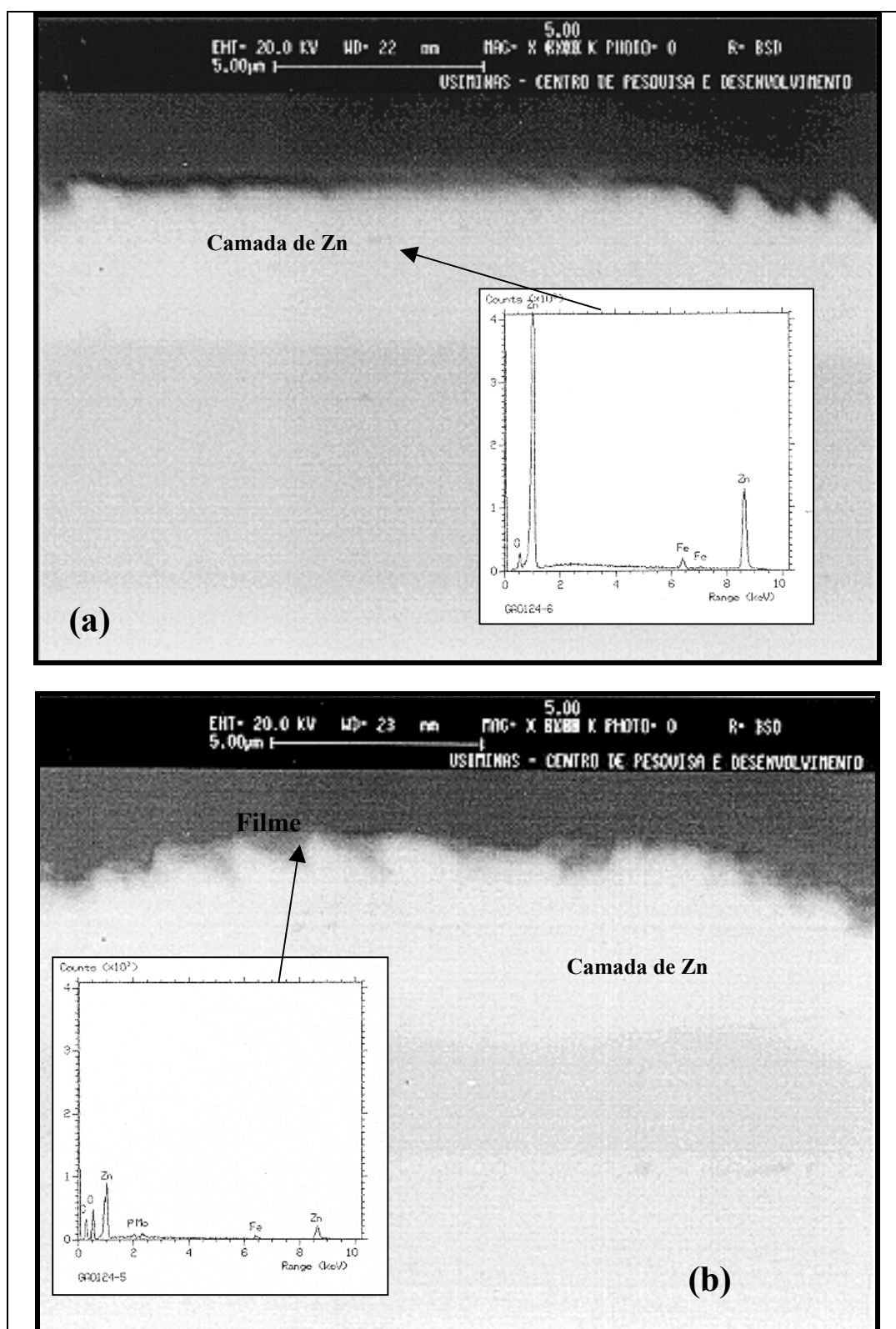


Figura III.34: Imagens de MEV e análises químicas por EDS do corte transversal de uma amostra de aço eletrolgalvanizado sem tratamento (a) e de uma amostra com tratamento pp3t10a (b).

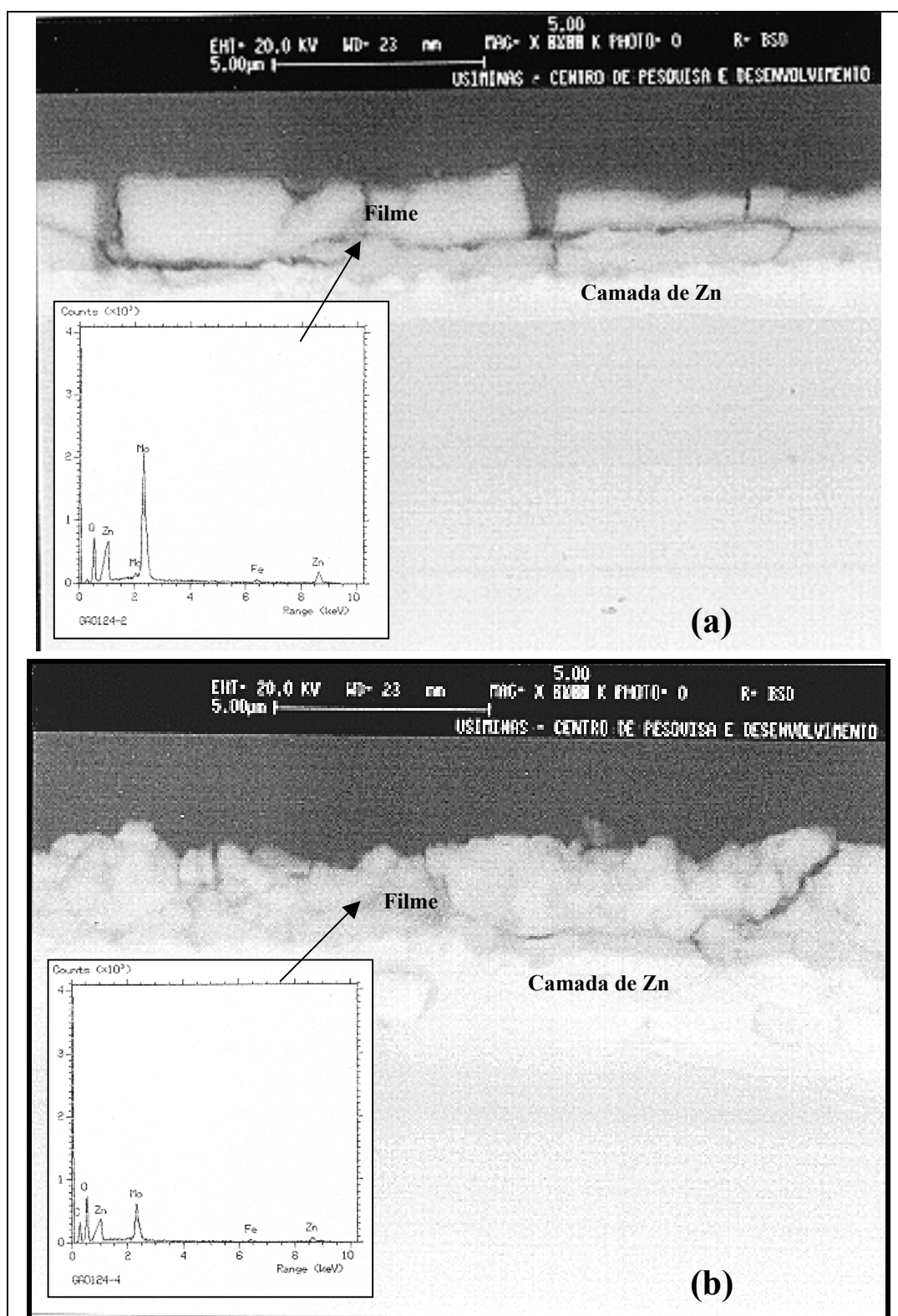


Figura III.35: Imagens de MEV e análises químicas por EDS do corte transversal das amostras com tratamento sp5t1a-f (a) e tratamento np5t5a (b).

Outro ponto a ser ressaltado, a partir dessas imagens (Figuras III.34 e III.35), é o consumo da camada de zinco para a formação destes filmes. Verifica-se que a camada

de zinco sob o filme formado na amostra pp3t10a tem maior espessura do que as camadas das outras amostras, das quais, a amostra sp5t1a-f apresenta a camada com menor espessura. Logo, o tratamento do aço eletrogalvanizado no banho acidificado com H_2SO_4 é o que proporciona o maior consumo de zinco durante o processo de formação do filme, seguido do tratamento no banho acidificado com HNO_3 , sendo o tratamento no banho com H_3PO_4 o que menos consome zinco para a formação do filme.

A partir dessas imagens, pode-se então ter uma idéia melhor do comportamento diferenciado dos tratamentos de molibdato empregados no aço eletrogalvanizado. Como foi verificado através dos ensaios de imersão na solução de sulfato, as amostras preparadas nos banhos com H_2SO_4 e HNO_3 sempre apresentaram as piores propriedades anticorrosivas. Isto pode estar relacionado, em primeiro lugar, com a morfologia e estrutura dos filmes, que por serem fissurados e porosos, têm suas propriedades de barreira reduzidas. E também, pode estar relacionado com a redução da camada de zinco, proporcionando o prematuro aparecimento de corrosão vermelha, devido a uma menor proteção do aço base.

Logicamente o melhor desempenho apresentado pelas amostras tratadas nos banhos com H_3PO_4 , está relacionado com a estrutura mais compacta dos filmes formados, que propicia propriedades de barreira mais eficientes, apesar de terem espessuras extremamente menores. Além disso, o menor desgaste da camada de zinco durante a formação destes filmes contribui para que a proteção do aço base seja melhor, retardando dessa maneira o ataque ao aço base.

Tais afirmações podem ser relacionadas com a análise dos diagramas de impedância obtidos nas primeiras horas de imersão na solução de trabalho apresentados na Figura III.36.

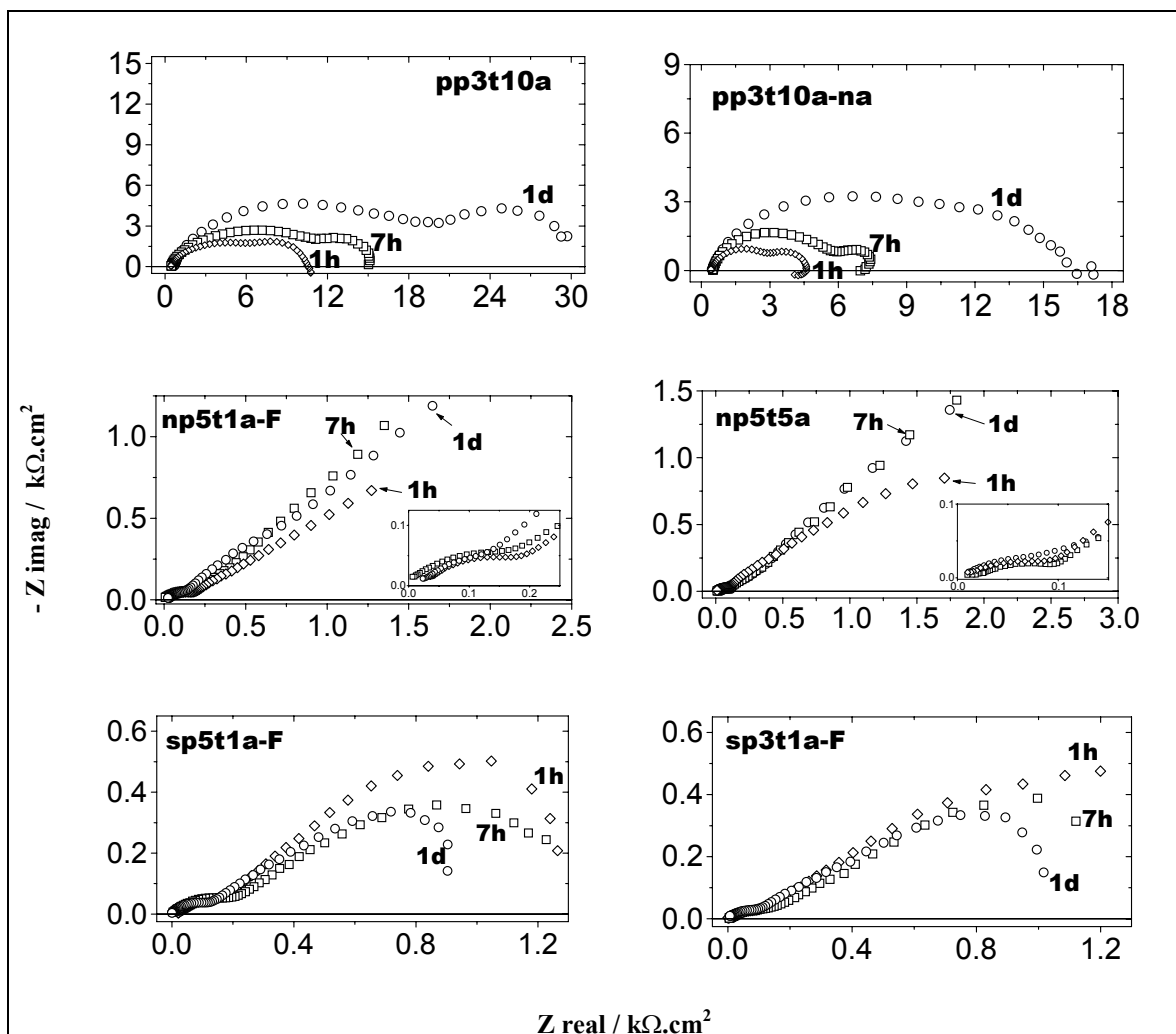


Figura III.36: Diagramas de impedância das amostras tratadas nos distintos banhos de molibdato, cromatizada e sem tratamento em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 10^{-2}M .

Observa-se primeiramente que a forma dos diagramas é também dependente da morfologia dos filmes e conseqüentemente do tipo de ácido utilizado nos banhos. As impedâncias das amostras revestidas com filmes obtidos dos banhos com H_3PO_4 são caracterizadas por dois arcos capacitivos achatados, tal como as de amostras cromatizadas. Os diagramas obtidos das amostras tratadas nos banhos com HNO_3 e H_2SO_4 apresentam um pequeno arco capacitivo a altas frequências seguido de um comportamento linear, entretanto no caso com H_2SO_4 um limite a baixas frequências pode ser estabelecido. Tal comportamento difusivo é característico de filmes extremamente porosos ou com micro-fissuras. Outro ponto a ser ressaltado, é que os valores de impedância das amostras com filmes obtidos dos banhos com H_3PO_4 são maiores, confirmando o maior efeito barreira proporcionado por tais filmes. Além disso,

verifica-se o aumento desses valores com o tempo. Tal comportamento, que não é observado nas impedâncias das outras amostras, pode estar relacionado ao maior efeito inibidor dos filmes, atribuído à redução das espécies de Mo(VI) e Mo(V), por alguns autores [39]. No entanto, esse fenômeno, análogo ao efeito inibidor dos filmes de cromatização [8,9], carece ainda de uma investigação mais cuidadosa, visando uma melhor compreensão do comportamento químico desses filmes em contato com o meio agressivo.

III.2.4 – Caracterização dos filmes de molibdato por medidas de massa com microbalança a cristal de quartzo.

Com a finalidade de caracterizar a formação dos filmes de molibdato que apresentaram as melhores propriedades protetoras nos ensaios anteriores, medidas de variação de massa com a microbalança a cristal de quartzo foram realizadas. Essas medidas foram feitas seguindo-se a mesma metodologia empregada no estudo da formação do filme de cromatização estudado na Parte I deste trabalho. Sobre eletrodos de quartzo foram efetuadas eletrodeposições de zinco até a obtenção de uma massa de zinco de aproximadamente 210 µg. Tais eletrodos com zinco eletrodepositado foram então imersos nos distintos banhos de molibdato. Os banhos de molibdato e as condições empregadas nesses ensaios estão listados na Tabela III.8 a seguir.

Tabela III.8: Descrição das condições de tratamento dos eletrodos de quartzo com zinco depositado imersos na solução de Na₂MoO₄ a temperatura ambiente.

Tratamento	Concentração de MoO ₄ ²⁻ (M)	Ácido	pH	Tempo de Imersão (min)
pp3t10a	0,3	H ₃ PO ₄	3,0	10
np5t5a	0,3	HNO ₃	5,0	5
sp5t1a-f*	0,3	H ₂ SO ₄	5,0	1

* adição de 0,1M de fluoreto de sódio

A Figura III.37 apresenta curvas de variação de massa e de potencial de circuito aberto do eletrodo com zinco depositado imerso nos banhos de molibdato, e também imerso durante 3 minutos na solução de cromatização à temperatura de 47°C.

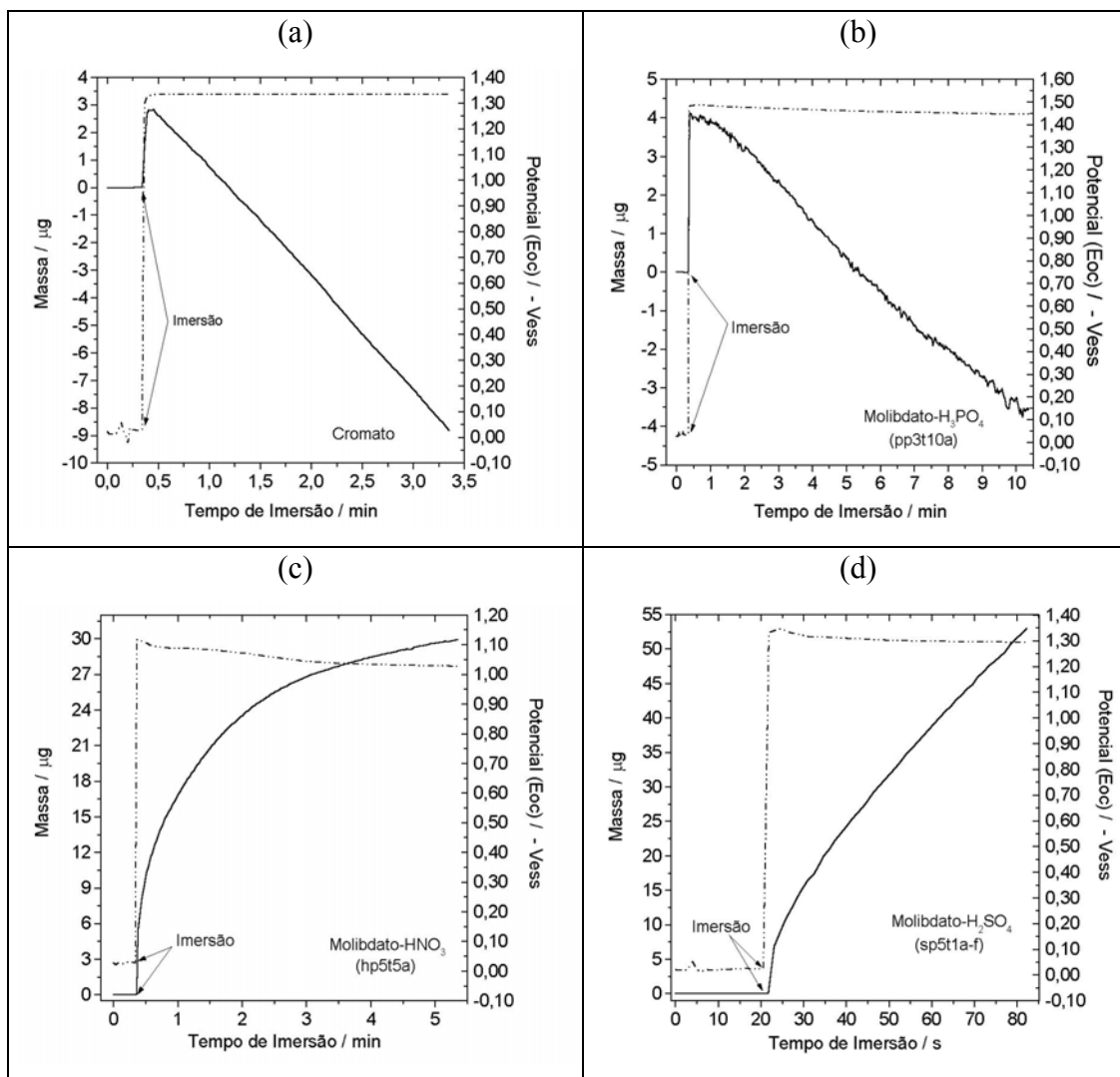


Figura III.37: Curvas de variação de massa (*linhas cheias*) e de potencial de circuito aberto (*linhas pontilhadas*) dos eletrodos de quartzo com zinco depositado imersos nas soluções de: cromatização (a) , molibdato- H_3PO_4 (b), molibdato- HNO_3 (c) e molibdato- H_2SO_4 (d)

Observa-se que o comportamento dos eletrodos imersos nas soluções de cromatização e de molibdato acidificado com H_3PO_4 (Tratamento pp3t10a) é semelhante quanto à variação de massa. Há, primeiramente, no momento da imersão do eletrodo na solução, um brusco aumento da massa, ou redução da frequência do quartzo, devido à variação do ar para o líquido. Logo esta variação não pode ser confundida com uma variação de frequência ligada a alteração da massa sobre eletrodo, mas sim devido à variação das propriedades viscoelásticas dos meios nos quais os eletrodos estão em contato [75, 76]. Após esse aumento, a massa medida começa a diminuir linearmente. Como já foi discutido anteriormente (item III.1.5 deste capítulo) para o caso da

formação do filme de cromatização, essa redução de massa é o resultado de um balanço mássico entre uma perda de massa, devido à dissolução do zinco, e um ganho de massa, devido à precipitação do filme. Aparentemente, o mesmo ocorre na formação do filme na solução de molibdato acidificada com H_3PO_4 . Sendo que, a perda de massa na solução de molibdato num tempo mais longo é menor do que a perda de massa registrada para o eletrodo imerso na solução de cromatização. Isto pode ocorrer devido ao molibdato ser um oxidante mais fraco que o cromato, promover uma menor dissolução do zinco, ou devido ao filme de molibdato precipitado neste processo ser mais rígido, ou menos hidratado, ou mais denso.

No caso dos eletrodos imersos nas soluções de molibdato acidificados com H_2SO_4 (sp5t1a-f) e HNO_3 (np5t5a) as curvas de massa medidas com a microbalança (Figuras III.37 (c) e (d)) apresentam comportamentos extremamente distintos das curvas obtidas nas soluções de cromatização e de molibdato acidificado com H_3PO_4 . Observa-se que imediatamente após a imersão dos eletrodos há um primeiro aumento devido à variação do ar para o meio líquido, e em seguida a massa sobre o eletrodo começa realmente a aumentar rápida e exponencialmente, tendo o eletrodo imerso na solução de molibdato acidificado com H_2SO_4 uma maior velocidade de aumento de massa. Igualmente ao caso do processo de formação dos filmes de cromatização e de molibdato no banho acidificado com H_3PO_4 , essas curvas de variação de massa indicam também um balanço mássico entre a dissolução do zinco e a precipitação do filme sobre o eletrodo. Mas ao contrário dos filmes de cromatização e de molibdato obtidos dos banhos com H_3PO_4 , tais filmes são provavelmente bem mais rígidos e bem menos hidratados, não tendo as mesmas propriedades gelatinosas dos filmes de cromatização enquanto estão sendo formados. Por isso o sinal medido pela microbalança indica, sobretudo, o aumento de massa devido à precipitação do filme. Entretanto, como foi verificado nas microscopias dos cortes transversais das amostras de aço galvanizado imersas nesses banhos (Figuras III.35 (a) e (b)), durante o processo de formação há um considerável consumo de zinco.

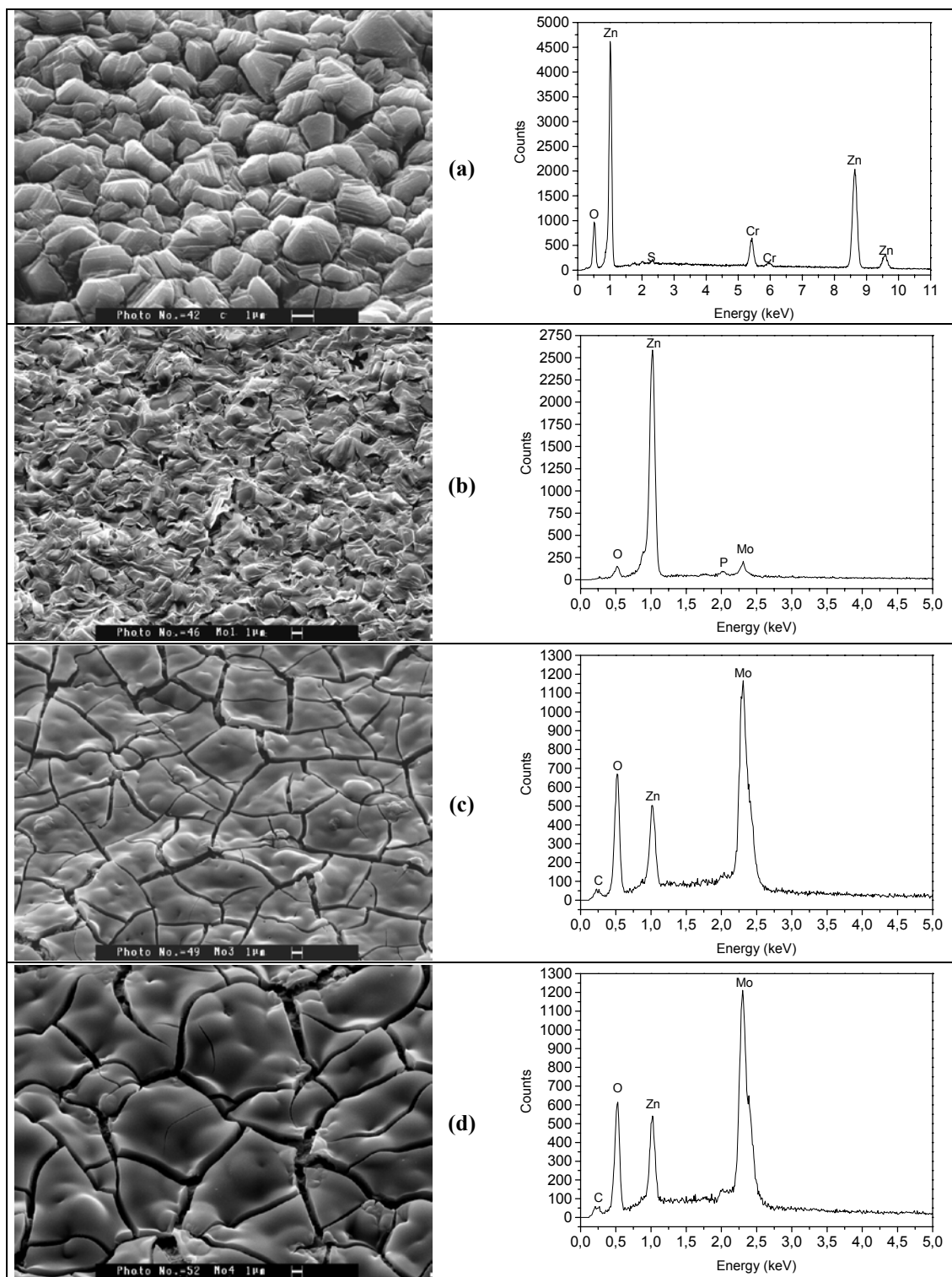


Figura III.38: Imagens de MEV (*coluna esquerda*) e análise química por EDS (*coluna direita*) da superfície dos filmes sobre os eletrodos de quartzo com zinco depositado imersos nas soluções de: cromatização durante 3 min (a) , molibdato- H_3PO_4 durante 10 min (b), molibdato- HNO_3 durante 5 min (c) e molibdato- H_2SO_4 durante 1 min (d)

A partir da observação das microscopias e análises químicas de superfície das amostras cromatizadas e com o tratamento pp3t10a (Figuras III.38 (a) e(b)), pode-se

comprovar, após os tempos de imersão destinados a estas duas amostras, que tanto o filme de cromatização como o de molibdato encontram-se precipitados na superfície do zinco depositado. Estes filmes apresentam morfologias bastante diferenciadas. Enquanto o filme de cromatização é amorfo e extremamente fino, recobrendo os contornos de grão do zinco depositado, o filme de molibdato da amostra com tratamento pp3t10a é aparentemente um pouco mais espesso, e com uma estrutura amorfa e finamente fissurado.

A observação das microscopias eletrônicas de varredura e análises químicas por EDS das superfícies dos filmes formados através dos tratamentos sp5t1a-f e np5t5a (Figuras III.38 (c) e(d)) revelam que eles têm as mesmas características dos filmes formados sobre as amostras de aço galvanizado, sendo relativamente espessos e mais largamente fissurados. As pequenas diferenças estruturais e morfológicas entre esses filmes formados sobre o zinco depositado nos eletrodos de quartzo e os filmes formados pelos mesmos processos sobre o aço eletrogalvanizado, são devidas às estruturas diferenciadas de cada tipo de substrato.

As variações de massa e a evolução do potencial de circuito aberto para um tempo mais longo de imersão dos eletrodos de quartzo com zinco depositado nas soluções de cromatização e de molibdato de sódio 0,3M acidificados com H_3PO_4 (pH 3,0), com HNO_3 (pH 5,0) e com H_2SO_4 (pH 5,0) estão apresentadas na Figura III.39. Através da análise das curvas de massa e de potencial se pode reforçar a idéia de que os processos de formação dos filmes de molibdato são realmente dependentes do tipo de ácido empregado para a acidificação das soluções. No caso das soluções de molibdato com os ácidos sulfúrico e nítrico, elas promovem a formação de filmes mais espessos em um menor tempo. Tais filmes aparentemente têm massas específicas maiores e são mais rígidos durante o processo de formação do que os filmes de cromatização e de molibdato formados nas soluções com ácido fosfórico. Entretanto após secagem, esses filmes tornam-se micro-fissurados e porosos, devido a um processo de desidratação, reduzindo deste modo suas propriedades protetoras.

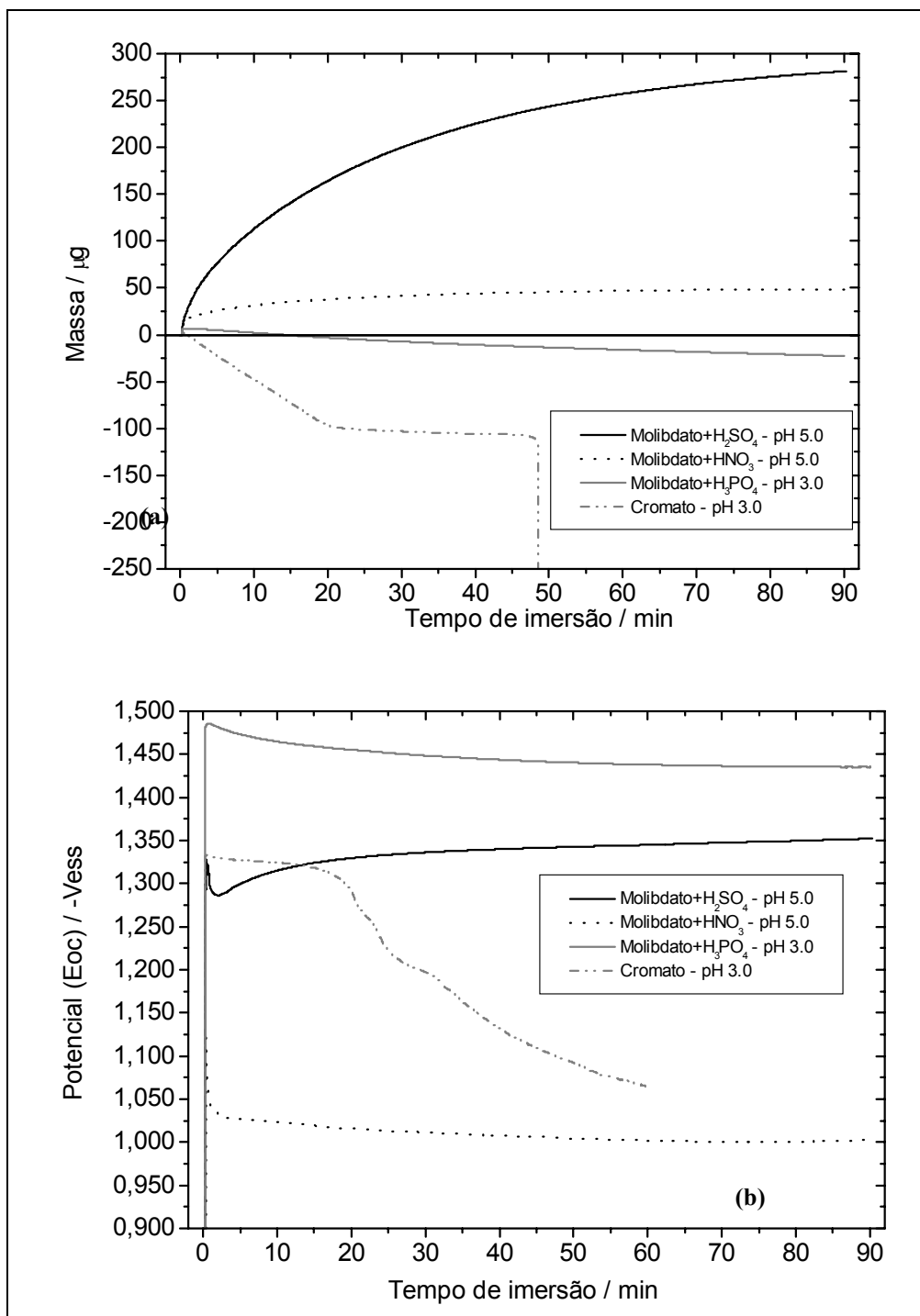


Figura III.39: Variação de massa (a) e evolução do potencial de circuito aberto (b) do zinco depositado sobre um eletrodo de quartzo do zinco imersos nas soluções de: cromatização, molibdato- H_3PO_4 , molibdato- HNO_3 e molibdato- H_2SO_4 .

O processo de formação nas soluções com ácido fosfórico é claramente o mais lento e conseqüentemente os filmes formados são menos espessos. Pela variação de massa análoga ao processo de cromatização pode-se dizer, que tais filmes têm propriedades físicas, ou melhor, viscoelásticas, semelhantes aos filmes de cromatização. Esses filmes, mais espessos que os filmes de cromatização, também apresentaram as

melhores propriedades protetoras dentre os filmes de molibdato testados nos testes de imersão.

Podemos então concluir que dos resultados obtidos e dentre as condições de tratamento de conversão à base de molibdato testadas, o tratamento com a solução de molibdato de sódio 0,3M em pH 3 acidificado com ácido fosfórico, é o que proporciona a formação do revestimento com características mais próximas aos filmes de cromatização. Tal revestimento, apesar de proporcionar uma capacidade protetora ainda inferior ao do revestimento de cromatização, foi o que apresentou um mecanismo de proteção mais similar a este último, verificado pelas medidas de impedância.

Concluimos também que a morfologia, as propriedades anticorrosivas e o mecanismo de formação dos revestimentos são extremamente dependentes do tipo de ácido utilizado para acidificar os banhos.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Dentro do objetivo estipulado de melhor compreender o mecanismo de formação do revestimento clássico de conversão de cromato e testar a viabilidade de alternativas menos tóxicas à base de molibdato, podemos enunciar as conclusões a seguir.

No estudo da cromatização foi desenvolvida uma série de experimentos que conduziram a um modelo reacional cuja etapa limitante foi o transporte de prótons através do filme. Este modelo, seguramente ainda bastante simplificado, permitiu simular satisfatoriamente as diagramas de impedância eletroquímica e eletrohidrodinâmica. Este último apresentou um máximo em frequências intermediárias acima do limite a baixas frequências, evidenciado pela primeira vez experimentalmente em nosso trabalho, cuja explicação foi dada pelo desbalanceamento entre as parcelas anódica e catódica do modelo proposto.

O controle do transporte atribuído ao cátion H^+ teve como suporte o consumo deste íon na interface do eletrodo, detectado pelas medidas de pH local. Outros fatos a serem destacados foram as particularidades detectadas via microbalança a cristal de quartzo e admitância eletroacústica. Foi visto que o filme de cromatização formado sobre o zinco tem propriedades típicas de um gel e o transporte do Zn^{2+} no seu interior é extremamente facilitado.

Como já foi dito o modelo proposto é bastante simplificado e permite simular o sistema que foi estudado, entretanto uma complementação deste modelo pode ser feita no que tange à estabilização do crescimento da camada de cromato, introduzindo uma reação correspondente à dissolução da camada de cromatização.

Na etapa da tese que envolve o tratamento de conversão química alternativo à base de cromato foi desenvolvido um estudo sistemático de um conjunto elevado de variáveis típicas de um processo de conversão. Através deste estudo foi visto que a morfologia, a estrutura, as propriedades anticorrosivas e o processo de formação

dos revestimentos são extremamente dependentes do tipo de ácido utilizado para acidificar os banhos. Dentre os tratamentos testados, o tratamento durante 10 minutos com o banho de molibdato 0,3M, pH 3,0, acidificado com ácido fosfórico é o que fornece o revestimento de conversão que melhor protege o substrato de zinco. Este revestimento apresenta evidências que permitem inferir que o seu respectivo mecanismo de proteção é similar ao do filme de cromatização, entretanto a capacidade de proteção oferecida é inferior. Tal mecanismo baseado principalmente na propriedade de repassivação da superfície em contato com meio agressivo devido à um processo de redução de algumas espécies de molibdato poderia ser melhor fundamentado com a realização de análises químicas de superfície mais precisas. As medidas de microbalança mostraram que este filme trata-se provavelmente de um gel, devido às semelhanças no comportamento das medidas de massa com o processo de cromatização.

Outro ponto a ser destacado é o de que a metodologia de testes desenvolvidos no nosso trabalho permite avaliar rapidamente se um revestimento de conversão é ou não satisfatório, possibilitando distinguir e selecionar os diferentes tipos de revestimento de forma bastante simples. Neste sentido, caberia como continuidade do nosso trabalho tentar encontrar novas condições de tratamento para melhorar o desempenho do revestimento. A alteração do tipo de sal de molibdato, o aumento da temperatura de processo, o aumento da concentração de molibdato e o emprego de outros tipos de aditivos inorgânicos ou orgânicos poderiam ser explorados para tal finalidade. Uma aplicação futura de testes de corrosão atmosférica também seria de grande valor para se ter uma melhor avaliação das propriedades anticorrosivas deste filmes para o emprego real destes materiais e uma correlação com os resultados obtidos nos testes de laboratório.

Finalmente, como se sabe que uma das funções mais importantes dos filmes de conversão é aumentar a aderência de revestimentos orgânicos aplicados sobre superfícies zincadas, uma outra proposta de continuidade é a de revestir com tintas comerciais diferentes os materiais que por si só exibem os melhores desempenhos. E submetê-los a testes de corrosão normalizados e ensaios de impedância para caracterização da propriedade protetora do sistema *revestimento de conversão/revestimento orgânico*.

CAPÍTULO V**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] - VAN EIJSBERGEN, J.F., “Nouveaux développements dans le domaine des systèmes duplex (galvanisation + peinture), Double Liaison-Chimie des Peintures”, v. 332, n.33, pp. 194, 1983.
- [2] - VAN OETEREN, K.A., Possibilities and problems in the coating of hot galvanized steel, *Werkstoffe and Korrosion*, v.33 , pp. 467, 1982.
- [3] - SERRA, E.T, FRAGATA, F., “Surface Treatments of Galvanized Steel for Painting”, In: 9th ICMC, Canadá, pp. 384-389, 1983.
- [4] - GALVÁN, J. C. , MORCILLO, M. , FELIU, S. “Problemática del sistema “dúplex” (galvanización + pintura).”, *Rev. Iber. Corros. y Prot.* , v. XVI, n. 3, pp.139-150, 1985.
- [5] - GIGANDET, M. “Conversion Chromique Noire Sur Depots Electrolytiques de Zinc Pur et Zinc Allies. Caracterisation, Formation et Comportement de la Couche par Analyse Statistique”. *Tese de Doutorado da Université de Franche-Comte*, França, 1995.
- [6] - PANOSSIAN, Z., “Pós-tratamento do Revestimento de Zinco: Parte I”, *Tratamento de Superfície*, n. 83, pp. 19-27, Maio./Jun. 1997.
- [7] - FEDRIZZI, L. , CIAGHI, L. , BONORA L. , FRATESI, R. , ROVENTI, G. “Corrosion Behaviour of Electrogalvanized Steel in Sodium Chloride and Ammonium Sulfate Solutions; a study by E.I.S.”, *J. of Applied Electrochemistry*, n. 22, pp. 247-254, 1992.
- [8] -MAGALHÃES, A.A.O., MARGARIT, I.C.P. E MATTOS, O.R., “Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel”, *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 24, pp. 4281, 1999.

- [9] - MAGALHÃES, A.A.O., “Aplicação de técnicas eletroquímicas no estudo dos revestimentos de cromatização em aço galvanizado”, *Tese M.Sc da Universidade Federal do Rio de Janeiro*, PEMM/COPPE, Rio de Janeiro, março de 1998.
- [10] - PIRNÁT, A. , MÉSZÁROS, L. , MÉSZÁROS, G. , LENGYEL, B. “A Measuring Method and Instrument for the Evaluation of Corrosion Resistance of Chromate Layers.”, *Corrosion Science*, v. 34, n. 7, pp. 1147-1155, 1993.
- [11] - MARIKKANNU, C., SUDARAM, V., VENKATARAMAN, B., BALAKRISHNAN, K., “Effect of Anions of the Formation of Chromate film on zinc.”, In: *10th ICMC*, v. 1, pp. 1333-1342, 1987.
- [12] - KENDIG, M. W. , DAVENPORT, A. J. , ISAACS, H. S., “The Mechanism of Corrosion Inhibition by Chromate Conversion Coatings from X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)”. *Corrosion Science*, v. 34, n. 1, pp. 41-49, 1993.
- [13] - FEDRIZZI, L. , MARCHETTI, F. “Study of Chromate Coatings Obtained on Phosphatized Steels: A Characterization by AES and XPS techniques”. *J. of Material Science*, v.26, pp. 1931-1936, 1991.
- [14] - DUCAN, J. R., “Electron Spectroscopy of Chromated Galvanized Steel Surfaces”, *Surface Technology*, v.16, pp. 163-173, 1982.
- [15] - BIBER, H. E. “Scanning Auger Microprobe Study of Hot-Dipped Regular-Spangle Galvanized Steel: Part II. Surface Composition of Chromated Sheet”. *Metallurgical Transactions A*, v. 19A, pp. 1609-1616, Jun.1988.
- [16] - ZELLER III, R. L. , SAVINELL, R. F. “Interpretation of A.C. Impedance of Chromated Electrogalvanized Steel. *Corrosion Science*, v. 26, n. 5, pp. 389-399, 1986.

- [17] - HAZAN, J. , CODDET, C. , KEDDAM, M. “Study of Chromate Coatings on Zinc by Means of D.C, A.C and Gravimetric Methods in Alkaline Electrolyte”, *Corrosion Science*, v. 31, pp. 313-318, 1990.
- [18] - DUCAN, J. R., “Electron Spectroscopy of Chromated Galvanized Steel Sheet after Heating, Immersion in Water or Out-door Weathering”, *Surface Technology*, v.17, pp. 265-276, 1982.
- [19] - EL-SHARIF, M. R., SU, Y. J. , CHISHOLM, C. U. , WATSON, A. DUCAN, J. R., “Corrosion Resistance of Electrodeposited Zinc-Chromium Alloy Coatings”, *Corrosion Science*, v. 35, n. 5-8, pp. 1259-1265, 1993.
- [20] - HAZAN, J., YAHALOM, J. “Corrosion of Protected Aluminium and Zinc”, *Corrosion Science*, v. 35, n 1-4, pp. 223-229, 1993.
- [21] - BENCH-NIELSEN, G., KJAER LARSEN, M., JENSEN, A. , ULRICH, D. “The Corrosion and Dissolution Valence of a Chromated Zn-Fe Alloy Studied by CMT and EC measurements”, *Corrosion Science*, v. 36, n 11, pp. 1907-1919, 1994.
- [22] - WILLIAMS, L. F. G. “Chromate Conversion Coatings”, *Surface Technology*, v. 4, pp. 355-366, 1976.
- [23] - PERRIN, F.X., GIGANDET, M.P., WERY, M., PAGETTI, J., “Chromium Phosphate Conversion Coatings on Zinc Electroplates: Cathodic Formation and Characterisation”, *Surf. Coating Techn.*, v. 105, pp. 135-140, 1998.
- [24] - SZIRÁKI, L., CZIRÁKI, Á, VÉRTESY, Z., KISS, L., IVANOVA, V., RAICHEVSKI, G., VITKOVA, S., “Zn and Zn-Sn Alloy Coatings with and without Chromate Layers. Part I: Corrosion Resistance and Structural Analysis”, *J. of Applied Electrochemistry*, v. 29, pp. 927-937, 1999.
- [25] - TREACY, G.M., WILCOX, G.D., “Surface analytical study of the corrosion behaviour of chromate passivated Al 2014 A T-6 during salt fog exposure.”, *Applied Surface Science*, v. 157, pp. 7-13, 2000.

- [26] - TREACY, G.M., WILCOX, G.D., RICHARDSON, M.O.W., “Monitoring the corrosion behaviour of chromate-passivated aluminium alloy 2014 A-T6 by electrochemical impedance spectroscopy during salt fog exposure”, *Surface and Coatings Technology*, v. 114, pp. 260-268, 1999.
- [27] - IVANOVA, V., RAICHEVSKY, G., VITKOVA, St., NIKOLOVA, M., “Protective ability of chromate passive films on electrodeposited zinc-tin alloys”, *Surface and Coatings Technology*, v. 82, pp. 232-238, 1996.
- [28] - WILCOX, G.D. e WHARTON, J.A., “A Review of Chromate-free Passivation Treatments for Zinc and Zinc Alloys”, *Trans. of Institute of Metal Finishing*, vol.75 n.6, pp. B141-B143, 1997.,
- [29] - MONTEMOR, M.F., SIMÕES, A.M., EDWARDS, H., FERREIRA, M.G.S., “Electrochemical study of the corrosion of galvanised steel treated with cerium.”, In: *7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, EMCR2000*, paper No. 092, Budapest, mai.-jun. 2000.
- [30] - BIBBER, J.W., “A chromium-free conversion coating for aluminium”, *Metal Finishing*, DEC, pp. 46, 1993.
- [31] - WHARTON, J.A., WILCOX, G.D. e BALDWIN, K.R., “Non-chromate conversion coating treatments for electrodeposited zinc-nickel alloys”, *Trans. of Institute of Metal Finishing*, v. 74, n. 6, pp. 210, 1996.
- [32] - KEPING, H. e JINGLI, E. F., “Colour conversion coatings on zinc”, *Trans. of Institute of Metal Finishing*, v. 74, n. 1, pp. 36, 1996.
- [33] - TANG, P.T., BECH-NIELSEN, G. e MOLLER, P., “Molybdate-based passivation of zinc”, *Trans. of Institute of Metal Finishing*, v. 75, n. 4, pp. 144, 1997.

- [34] - TANG, P.T., BECH-NIELSEN, G. E MOLLER, P., “ Molybdate-based alternatives to Chromating As a Passivation Treatment for zinc”, *Plating and Surf. Finish.*, v.81, n.11, pp. 20-23, 1994.
- [35] - ALMEIDA, E., DIAMANTINO, T.C., FIGUEIREDO, M.O e SÁ,C., “Oxidising alternatives species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part1-A morfological and chemical study”, *Surface Coatings Technology*, v. 106, pp. 8-17, 1998.
- [36] - ALMEIDA E., FEDRIZZI, L., E., DIAMANTINO T.C., “Oxidising alternatives species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part2-A morfological and chemical study”, *Surface Coatings Technology*, v. 105, pp. 97-101, 1998.
- [37] - KUROSAWA, K. e FUKUSHIMA, T., “Effects of pH na $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels”, *Corrosion Science*, v. 29, n.9, pp. 1103, 1989.
- [38] - WILCOX, J.D., GABE, D.R e WARWICK, M.E., “The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions”, *Corrosion Science*, v. 28, n. 6, pp. 577, 1988.
- [39] - TREACY, G..M., WILCOX, G.D. e RICHARDSON, M.O.W., “Behaviour of molibdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments”, *J. of Applied Electrochemistry*, v. 29, pp. 647, 1999.
- [40] - KOROBV, V.I., LOSHKAREV, Y.M. e KOZHURA, O.V., “Cathodic Treatment of Galvanic Zinc Coatings in Solutions of Molybdates”, *Russian J. of Electrochemistry.*, v. 34, n. 11, pp. 1154, 1998.
- [41] - WILHELM, E.J., *Patent U.S.*, 2 035 380, 1936.

- [42] - GIGANDET, M.P., FAUCHEAU, J., TACHEZ, M., “Formation of black chromate coatings on pure and zinc alloy electrolytic deposits: role of the main constituents.”, *Surface and Coatings Technology*, v.89, pp. 285-291, 1997.
- [43] - DUPRAT, J. J., *Galvano-Organo-Traitement de Surface*, v. 595, pp. 375-380, 1989 (citado por MINOUFLET [45])
- [44] - KORINEK, K.A., “Chromate Conversion Coatings”, In: *Metals Handbook*, v.13, *Corrosion series*, ASM international, pp. 389-395, 1987.
- [45] - MINOUFLET-LAURENT, F. “Étude de la Croissance de Films Formés par Attaque Oxydante d’un Metal - Application à la Passivation du Fer à la Chromatation du Zinc”, *Tese de Doutorado da Université Paris VI*, Paris, França, 1997.
- [46] - BISHOP, C.V., BURDT D. M. , ROMER K. R., “The Possible Structure of Different Chromate Films on Electrolytically Deposited Zinc Coatings”, *Galvanotechnik*, v. 71, n.11, pp. 1199-1206, 1980.
- [47] - Van de LEEST, R.E., *Trans. Of Institute of Metal Finishing*, v. 56, pp. 51-54, 1978 (citado por MINOUFLET [45]).
- [48] - DESLOUIS, C. , DUPRAT, M., TOURNILLON, C., “The Kinetics of Zinc Dissolution in Aerated Sodium Sulphate Solutions. A measurement of the Corrosion Rate by Impedance Techniques”, *Corrosion Science*, v. 29, n.1, pp. 13-30, 1989.
- [49] - KRISHNAN, R. M., NATARAJAN, S. R., MURALIDHARAN, V. S., “Evaluation of Zinc Electrodeposits for Corrosion Resistance”, In: *10th ICMC*, v. 1, pp. 1325-1332, 1987.
- [50] - GABE, D.R. e GOULD, S.E., “Black Molybdate conversion coatings”, *Surface and Coating Technology*, v. 35, pp. 79, 1988.

- [51] - BAPU, G. R., AYYAPPARAJU, J., DEVARAJ, G. e JOHN, S., "Electrodeposition of Black Molybdate Coatings on Aluminium", *Metal Finishing*, v. 91, n. 12, pp. 47-49, 1991.
- [52] - VUKASOVICH, M. S. e FARR, J.P.G., "Molybdate in Corrosion inhibition – A Review", *Materials Performance*, v. 25, n. 5, pp. 9-18, maio 1986.
- [53] - BRESLIN, C.B., TREACY, G. E CARROL, W.M., "Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions", *Corrosion Science*, v. 36, n. 7, pp. 1143, 1994.
- [54] - TANNO, K., ITOH, M., SEKIYA, H., YASHIRO, H. e KUMAGAI, N., "The corrosion inhibition of carbon steel in lithium bromide solution by hydroxide and molybdate at moderate temperatures", *Corrosion Science*, v. 34, n. 9, pp. 1453, 1993.
- [55] - MOSHIER, W.C. e DAVIS, G.D., "Interaction of molybdate anions with the passive film on aluminum", *Corrosion*, v. 46, n.1, pp. 43, 1990.
- [56] - RUIJINI, G. e IVES, M.B., "The influence of addition of molybdate ions on pit growth in UNS S30100 stainless steel in chloride solution", *Corrosion*, v. 45, n.7, pp. 572, 1989.
- [57] - POURBAIX, M., "*Atlas of electrochemical Equilibra in aqueous solution*", v.2, Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineer, 1974.
- [58] - COTTON, F.A. e WILKINSON G., "*Advanced Inorganic Chemistry*", Interscience Publishers, New York, NY, 3rd Ed., pp. 944, 1972.
- [59] - BAES, D.F. e MESMER, R.E., "*The Hydrolysis of Cations*", John Wiley & Sons, New York, pp. 256, 1976.

- [60] - MATTOS, O.R., “Sur une étude systematique des mecanismes de dissolution anodique de fer par analyse de l’impedance interfaciale. Extension aux alliages fer-chrome.”, *Tese de Doutorado da Université Pierre et Marie Curie – Paris VI*, Paris – França, 1981.
- [61] - DESLOUIS, C., EPELBOIN, I. , GABRIELLI, C. E TRIBOLLET, B., “Impédance électromécanique obtenue au courant limite de diffusion à partir d’une modulation sinusoidale de la vitesse de rotation d’une electrode à disque tournant.”, *J. Electrochemical Society*, v.82, pp. 251 , 1977.
- [62] - BARCIA, O.E., “Efeito do sulfato e dos halogenetos na dissolução anódica do ferro: um estudo via impedância eletroquímica e eletro-hidrodinâmica”, *Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro*, PEMM/COPPE, Rio de Janeiro, 1989.
- [63] - DESLOUIS, C., FRATEUR, I., MAURIN, G. e TRIBOLLET, B., “Interfacial pH Measurements During the Reduction of Dissolved Oxygen in a Submerged Impinging Jet Cell”, *J. of Applied Electrochemistry*, v.27, pp. 482-492, 1997.
- [64] - KRTIL, P., NISHIMURA, S., YOSHIMURA, M., “Electrochemical formation of films – an EQCM approach to galvanostatic deposition of alkali earth metal tungstates and molybdates.” *Electrochimica Acta*, v. 44, pp. 3911-3920, 1999.
- [65] - VARELA, H., MALTA, M., TORRESI, R.M., “Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo”, *Química Nova*, v. 23, n.5, pp. 664-679, 2000.
- [66] - WANG, K., PICKERING, H.W., WEIL, K.G., “EQCM studies of the electrodeposition and corrosion of tin-zinc coatings”, *Electrochimica Acta*, v.46, pp. 3835-3840, 2001.
- [67] - MATTHYS, R.J., *Crystal Oscillator Circuits*. New York, Wiley et Sons, 1983.

- [68] - MASON, W.P., *Physical acoustic principles and methods*, vol 1, part A, New York, Academic Press, 1964.
- [69] - SAUERBREY, G., “Verwendug von shwing-quarzen zu wägung dunner schichten und zur mikrowägung.”, *Z.Phys.*, v.155, pp. 206, 1959.
- [70] - GABRIELLI, C., KEDDAM, M., TORRESI, R.M., “Calibration of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance.”, *J. Electrochem. Soc.*, v.138, n. 9, pp. 2657-2660, set. 1991.
- [71] - ETCHENIQUE, R.A., CALVO, E.J.,” Electrochemical quartz crystal impedance study of redox hydrogel mediators for amperometric enzyme electrodes.” *Anal. Chem.*, v. 69, n. 23, pp. 4833-4841, 1997.
- [72] - GRANSTAFF, V., MARTIN, S., “Cahracterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple non piezoelectric layers.”, *J. Applied Phys.*, v. 75, pp. 1319-1329, 1994.
- [73] - GABRIELLI, C., *Identification of Electrochemical processes by frequency analysis*, In: Technical report n° 004/83, Schulumberger Technologies, 1983.
- [74] - DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., “Electrohydrodynamical Impedance in Corrosion”, In: *Electrochemical Methods in Corrosion Research- Materials Science Forum*, v. 8, pp. 1-12, Trans tech Publication Ltd., Suiça, 1986.
- [75] - BRUCKESTEIN, S., SHAY, M., “ Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution.”, *Electrochimica Acta*, v. 30, pp. 1295-1300, 1985.
- [76] - KANAZAWA, K..K, GORDON, J.G., “The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid.”, *Anal. Chim. Acta*, v.175, pp. 99-101,1985.
- [77] - TRIBOLLET, B., NEWMAN, J., “ The Modulated Flow at a Rotating Disk Electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 130, pp. 2016-2026 , 1983.

- [78] - DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., “Flow Modulation Techniques in Electrochemistry”, In: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, v.2, VCH Weinheim-New York pp. 205-264, 1991.
- [79] - de LEVIE, R., In: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, v. 6, pp. 329, 1967. (citado por VARELA et al.[65])
- [80] - CANDY, J.P., FOUILLOUX, P., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., “The characterization of porous electrodes by Impedance measurements.”, *Electrochimica Acta*, v. 26, n. 8, pp. 1029-1034, 1981.
- [81] - LOS, P., LASIA, A., MÉNARD, H., BROSSARD, L., “Impedance studies of porous lanthanum-phosphate-bonded nickel electrodes in concentrated sodium hydroxide solution.”, *J. Electroanal. Chem.*, v. 360, pp. 101-118, 1993.
- [82] - HITZ, C., LAISA, A., “Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes.”, *J. Electroanal. Chem.*, v. 500, pp. 213-222, 2001.
- [83] - CACHET, C., GANNE, F., MAURIN, G., PETITJEAN, J., VIVIER, V., WIART, R., “EIS investigation of zinc dissolution in aerated medium. Part I: bulk zinc.”, *Electrochimica Acta*, v.47, pp. 509-518, 2001.
- [84] - SZIRÁK, L., SZÖCS, E., PILBÁTH, Zs., PAPP, K., KÁLMÁN, E., “Study of the initial stage of white rust formation on zinc single crystal by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques.”, *Electrochimica Acta*, v. 46, pp. 3743-3754, 2001.
- [85] - LORIN, G., “*La Phosphatation des Métaux*”, Éditions Eyrolles, pp. 24-28, Paris, 1973.