

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE OXALATO PARA A PROTEÇÃO À CORROSÃO DE ZINCO METÁLICO

Oliveira, M¹., Ferreira Jr, J.M²., Baker, M. A²., Rossi, J¹., Costa, I¹.

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN – USP
Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo – SP, CEP 05508-000

²University of Surrey, United Kingdom.
(m.marcelodeoliveira@yahoo.com.br)

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver e caracterizar tratamentos de superfície para proteção contra a corrosão de zinco. Foi utilizado ácido oxálico (AO) e a faixa de concentração selecionada foi de 10^{-1} M a 1 M. A composição química das camadas formadas foi avaliada por XPS e a morfologia e espessura por FIB e EDS, respectivamente. A resistência à corrosão foi monitorada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Os resultados mostraram que uma camada de oxalato de zinco foi formada nas duas concentrações, porém com diferentes espessuras e tamanhos de cristais, mas morfologia similar. Os resultados de EIS mostraram que a camada formada na solução de menor concentração proporcionou proteção contra a corrosão por longos períodos, enquanto a obtida em solução mais concentrada não protegeu a superfície de zinco. Os resultados permitiram concluir que um dos tratamentos testados é altamente indicado para proteção à corrosão do zinco.

Palavras-chave: tratamentos de superfície, zinco, proteção contra a corrosão, revestimentos.

1-INTRODUÇÃO

O zinco é um elemento que encontra uma ampla variedade de aplicações, sendo de grande utilidade para humanidade. Um dos usos mais importantes do zinco é como revestimento para a proteção catódica de aços comuns ⁽¹⁾.

Os revestimentos à base de zinco sobre aço são obtidos de variadas formas, entre as quais pode-se mencionar a imersão em banhos fundidos, a eletrodeposição e os revestimentos orgânicos contendo partículas de zinco em altas concentrações. Uma vez que a proteção conferida aos aços comuns é por ação sacrificial do zinco é importante que este corra no meio ao qual estará exposto, porém a corrosão não pode ocorrer a taxas muito elevadas de forma

que o revestimento seja preservado por longos períodos mantendo sua capacidade de proteção. Por este motivo, tratamentos de inibição da corrosão do zinco são muito utilizados e, no passado, estes se baseavam principalmente no uso de passivação com compostos de cromo hexavalente, os quais produzem resíduos tóxicos ao meio ambiente e ao homem, uma vez que são cancerígenos. Nas últimas décadas, processos tanto de aplicação de revestimentos de zinco como passivação do zinco têm atentando para questões de proteção ambientais, e novos tratamentos para proteção parcial contra a corrosão de revestimentos de zinco têm sido buscados, sendo ainda um desafio constante .

Conforme mencionado acima, por muitas décadas, os principais tratamentos de superfície para proteção à corrosão usados eram à base de cromo hexavalente ⁽²⁾. O cromo hexavalente é carcinogênico, teratogênico e mutagênico. Sua alta toxicidade tem levado órgãos legisladores em todo o mundo a restringir e, até mesmo, proibir a sua utilização em revestimentos anti-corrosão. A União Européia declarou que em 2019 o cromo hexavalente deverá ser completamente banido do uso em tratamentos de proteção ⁽³⁾. As indústrias que utilizam tais tratamentos precisam de novas tecnologias, e os tratamentos em meios de base orgânica têm-se mostrado promissores^(2,5).

É de grande interesse o desenvolvimento de novos revestimentos que não gerem rejeitos tóxicos para substituição daqueles à base de cromo hexavalente. Uma das vias que tem sido considerada é a imersão em diácidos orgânicos. Este é o objetivo do presente trabalho, desenvolver e caracterizar filmes formados sobre o zinco para sua proteção à corrosão, usando como substância ativa, o ácido oxálico.

2-MATERIAIS E MÉTODOS

Como material substrato para o tratamento contra a corrosão foram utilizadas placas de zinco puro (99,99 %), cuja composição química é da na Tabela 1. Este material foi escolhido como base para o tratamento com o objetivo de se investigar a interação do material puro com o composto ativo do tratamento (AO) sem a interferência de outros elementos que tornariam muito complexa a análise dos resultados. Portanto, o objetivo do uso deste tipo de substrato foi a compreensão da interação entre o diácido orgânico (AO) e o zinco. As compre-

ensões destas interações tornam possíveis a transferência deste conhecimento para sistemas indústrias, quer seja automobilístico ou aeroespacial, para recobrimento de aços galvanizados

Tabela 1: Composição química* (ppm) da placa de zinco usada neste estudo. Resultados obtidos por ICP-OES.

Cu	Si	Na	Ni	Mn	Al	Ba	Si	Zn (% massa)
25,78	1,35	1,19	0,073	0,0275	0,033	0,010	1,35	Balanço (99,99)

2.1-Preparação da superfície para o tratamento

As superfícies das amostras de zinco foram limpas por esfregamento com algodão embebido primeiramente em acetona e, em seguida, em etanol. Entre cada etapa foi realizado enxague por 5 s com água destilada. Em seguida, as amostras foram secas com corrente de ar quente durante 5 s e expostas ao ar durante 2 minutos.

2.2-Tratamento de passivação

As soluções de tratamento foram preparadas a partir de ácido oxálico (AO), *SIGMA-ALDRICH PA*, adicionado em água sob agitação constante. As amostras de zinco, após limpeza, foram imersas em solução de AO de várias concentrações por 5 minutos a 25 °C. As soluções utilizadas foram preparadas imediatamente antes do uso sendo usadas logo após a preparação. Após uma seleção da faixa de concentração mais adequada para estudo, as concentrações correspondentes a 10⁻¹ M e 1 M foram escolhidas para caracterização. O pH das soluções foi monitorado pelo uso de pHmetro (pH/Ion SevenCompact S220– universal). As concentrações de AO, pH das soluções, temperatura das soluções, pKa1 e pKa2 são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros das soluções de tratamento adotadas neste estudo.

[C ₂ O ₄ H ₂] (mol L ⁻¹)	10 ⁻¹	1
pH	1,38	0,98
T (°C)	25	25
pKa1	1,23	
pKa2	4,19	

2.3. Caracterização química

As análises de XPS foram realizadas em espectrômetro *Thermo Scientific VG Sigma Probe*. A área de análise foi de aproximadamente 300 µm de diâmetro e o passo de energia foi fixado em 20 eV para espectros de alta resolução de todos os elementos de interesse. Os picos foram ajustados admitindo diferentes valores: Carbono-pico I (285,0 eV ± 0,1 eV), acidental/contaminante (C-C/C-H); pico II (286 ± 0,1 eV) carbonil (-C=O); pico III (287,5 eV ± 0,1 eV), carbono em grupos carbonato e/ou adsorvido (CO); pico IV (289,0 eV ± 0,1 eV), grupos carbonato (CO₃²⁻); e pico V (290,1 eV ± 0,1 eV), grupo carboxil (-O-C=O). Os ajustes para os picos de oxigênio, O 1s foram: pico I (530,0 ± 0,5 eV), óxido; pico II (532,1 ± 0,1 eV) hidróxido; pico III grupos carboxil (533,0 ± 0,5 eV), dióxido de carbono e / ou água adsorvida. Para o zinco Zn 2p os ajustes foram: pico I (1021,2 ± 1,6 eV) zinco metálico, pico II (1022,1 ± 1,6 eV) óxido de zinco e pico III (1023,9 ± 1,6 eV) hidróxido de zinco.

2.3. Morfologia e espessura dos revestimentos obtidos

A morfologia dos revestimentos obtidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura utilizando-se elétrons secundários e elétrons retroespalhados (*BackScattering Electron Detector* - BSED). Para caracterização da espessura do revestimento forma foi realizada observação da secção transversal da amostra por Microscópio Eletrônico de Varredura *Dual Beam* (emissão por efeito de campo - FEG), marca FEI, modelo QUANTA 3D FEG, com Espectrômetro por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS), EDAX, no Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do IPT. Para remoção de material para observação da seção transversal foi utilizado feixe de íons de gálio (Ga).

2.4 - Caracterização eletroquímica

A resistência à corrosão foi avaliada por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) usando um arranjo de célula eletroquímica de três eletrodos, com eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado), fio de platina, e a peça de zinco como eletrodos de referência, contra eletrodos e de trabalho, respectivamente. A área de exposição ao meio corrosivo foi 1 cm². O meio de ensaio adotado neste estudo foi solução 0,1 M de NaCl. As medidas de EIS foram obtidas em função do tempo de exposição ao meio, aerado e a (23±2) °C, desde

4 h até 168 h (7 dias). A faixa de frequências investigada foi de 50 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV, e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década. Os dados de EIS foram adquiridos no modo potenciostático, no potencial de circuito aberto, usando um potenciostato Bio-Logic SP200 controlado pelo software V23.10 CE -Lab.

3 – RESULTADOS

O ácido dicarboxílico utilizado neste trabalho (oxálico) foi fracionado por simulação computacional (*MatLab*) e sua composição fracionária calculada com uso dos valores de pKa primário e secundário, respectivamente pKa1 e pKa2, apresentados na Tabela 2. A simulação dos valores de composição fracionária, calculados utilizando o método padrão, o qual combina a constante de equilíbrio com o balanço de massa, possibilitaram a construção de diagramas de composição fracionários para este ácido, mostrados na Figura 1

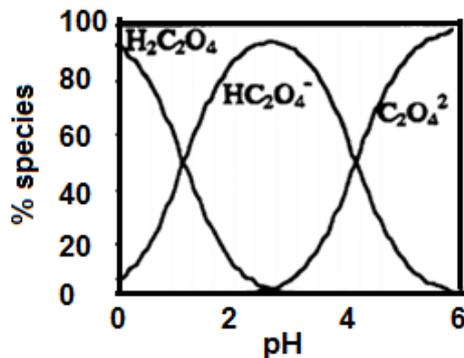


Figura 1: Diagramas de composição fracionários para ácido oxálico.

Os valores no diagrama da Figura 1 mostram que para pH 0,98 (1 M de AO) há uma distribuição equivalente e proporcional (cerca de 50%) entre AO (H₂C₂O₄) e seu mono ânion (HC₂O₄⁻). Já para a solução de pH 1,38 (10⁻¹ M de AO) a quantidade de mono ânions disponível é maior (cerca de 60%). Para ambas as soluções não há a presença de bi ânions (C₂O₄²⁻). Os valores em questão são necessários para construção de modelo reacional representativo para os mecanismos de formação das camadas de oxalato em zinco metálico.

Composição química do revestimento (XPS)

Os resultados de XPS são mostrados em forma de espectro *Survey*, na Figura 2, e espectros de alta resolução, Figura 3. O espectro mostrado na Figu-

ra 2 identifica os elementos presentes na superfície e os espectros de alta resolução para estes elementos possibilitam quantificar estes elementos.

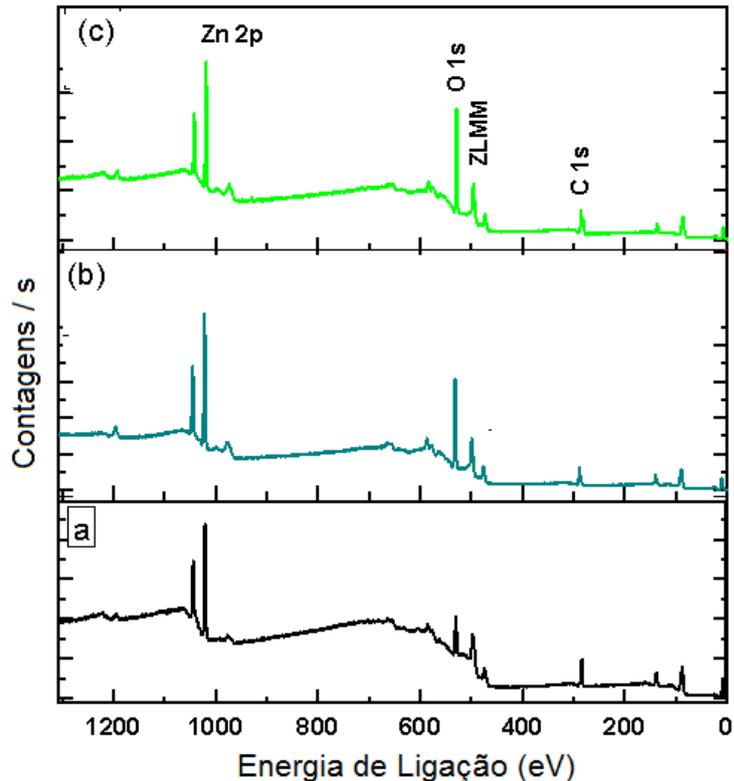


Figura 2: Espectros *Survey* obtidos por espectroscopia foto eletrônica de raios X para as superfícies de zinco: (a) não tratado; (b) tratado em solução de ácido acético 10^{-1} M e (c) tratado em solução de ácido acético 1 M.

Na Figura 2 é possível observar a presença dos elementos carbono, oxigênio e zinco em todas as amostras analisadas. As curvas também possibilitam observar uma diferença significativa no sinal de fundo, sendo mais intenso para o zinco e muito similar para as amostras tratadas em ácido oxálico. Os sinais de fundo são menos intensos para amostras tratadas mostrando certo grau de isolamento em comparação à amostra não tratada. Os espectros de alta resolução para C 1s, O 1s e Zn 2p são mostrados na Figura 3.

Os espectros XPS para Zn 2p mostram a forma metálica predominante de zinco metálico para a superfície sem tratamento. Já entre as amostras tratadas, o sinal é mais intenso para amostra tratada em solução de AO 1 M em comparação a tratada em 10^{-1} M. A superfície de zinco pós limpeza é constituída por uma fina camada mista de hidróxido e óxido de zinco, sendo este último predominante. Os sinais de zinco metálico, hidróxidos e óxidos observados nas amostras tratadas em AO, variaram significativamente. Indicaram que o filme

de oxalato formado em solução 10^{-1} M é mais espesso que o filme formado na solução com 1 M de AO. Os sinais para óxidos e hidróxidos de zinco também são mais intensos para o tratamento nesta última solução, o que mostra que a interação entre está (1 M) e o substrato ocasionou a oxidação do zinco em taxa maior que a de deposição de oxalato.

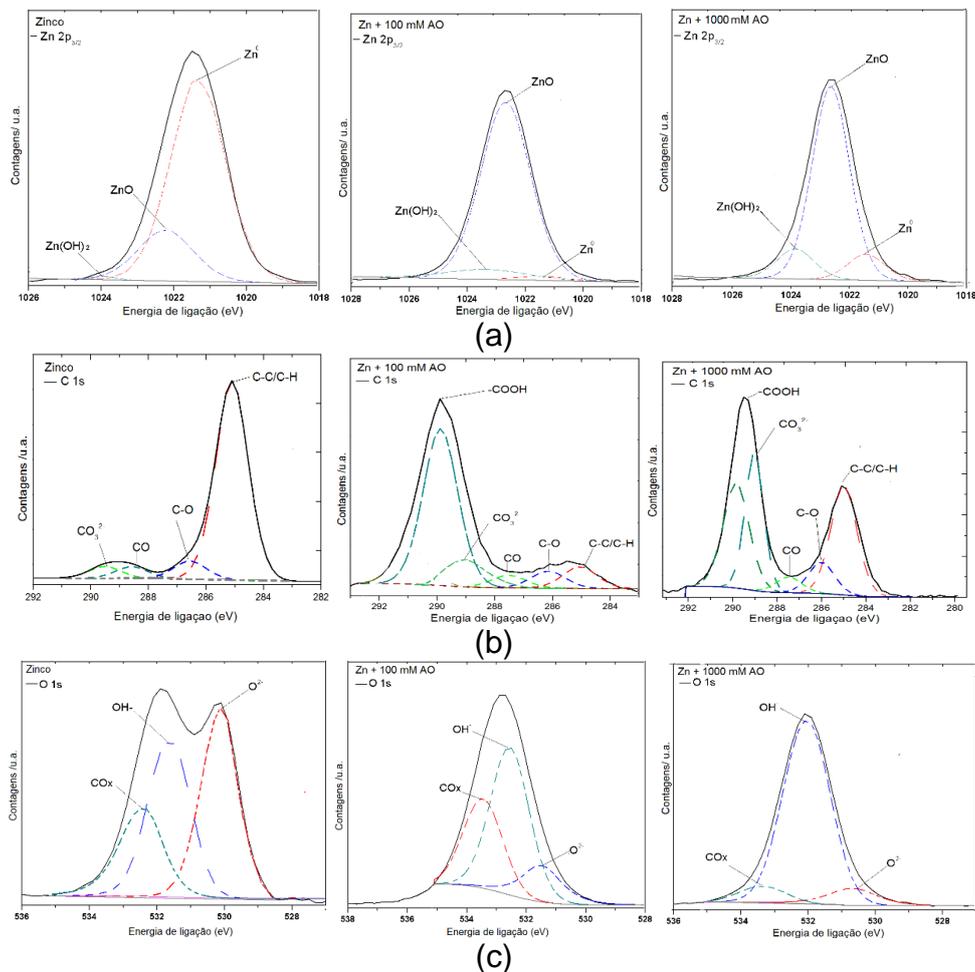


Figura 3: Espectros de alta resolução obtidos por XPS para as superfícies de zinco: (a) não tratado e tratado em solução de ácido oxálico 10^{-1} M e 1 M. (a) Zn 2p, (b) C 1s e (c) O 1s.

Os espectros de XPS para o carbono mostram que houve a formação de filme de oxalato de zinco nas amostras tratadas pela presença de picos referentes ao grupo carboxílico (-COOH). Este aparece em maior quantidade na amostra tratada em solução 10^{-1} M. O pico em 285 eV é devido a contaminantes, mais pronunciados na amostra tratada em solução 1M. O ataque da superfície de Zn nesta solução ocasiona oxidação pronunciada e ativação da superfície com consequente absorção de maior quantidade de contaminantes, como o carbonato adsorvido após exposição ao ar.

Morfologia das superfícies

As micrografias das amostras de zinco não tratado e tratado por imersão nas soluções com 10^{-1} M e 1 M de AO 1 são mostradas na Figura 4.

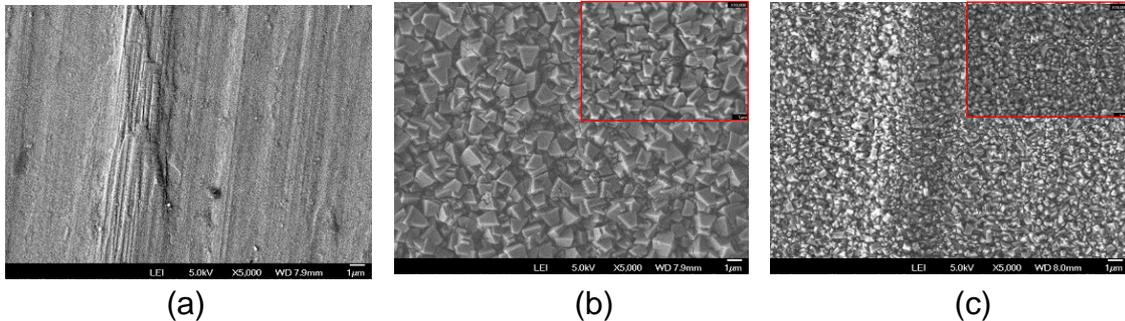


Figura 4: Micrografias das superfícies de zinco: (a) não tratado; e tratado por imersão em solução de AO (b) 10^{-1} M e (c) 1 M.

Nas amostras tratadas em AO é possível observar a presença de um revestimento com cristais facetados de geometria similar, mas com diferentes tamanhos. O filme formado nesta solução cobriu totalmente as linhas de deformação observadas na superfície do zinco não tratado. Embora a composição química dos revestimentos obtidos seja de oxalato de zinco, no entanto, na menor concentração de AO ocorreu maior crescimento dos grãos facetados indicando que a taxa de formação do filme frente à ataque do substrato de zinco prevalece na menor concentração de AO.

Espessura do filme de oxalato estimada por FIB/EDS

As espessuras dos revestimentos obtidos pelos tratamentos foram avaliadas através de espectros EDS realizados em linha, a partir do substrato de zinco metálico em direção ao filme superficial, e os resultados são mostrados na Figura 5. À medida que carbono e oxigênio são identificados em porcentagens superiores em relação ao zinco, tem-se uma estimativa da espessura da camada de revestimento obtido. Desta forma, é bastante evidente que a espessura da camada sobre o zinco tratado na solução com 10^{-1} M de AO é bem superior à obtida em 1M de AO, sendo estimada como da ordem de 700 nM para a primeira, e de cerca de 280 nm, para a segunda.

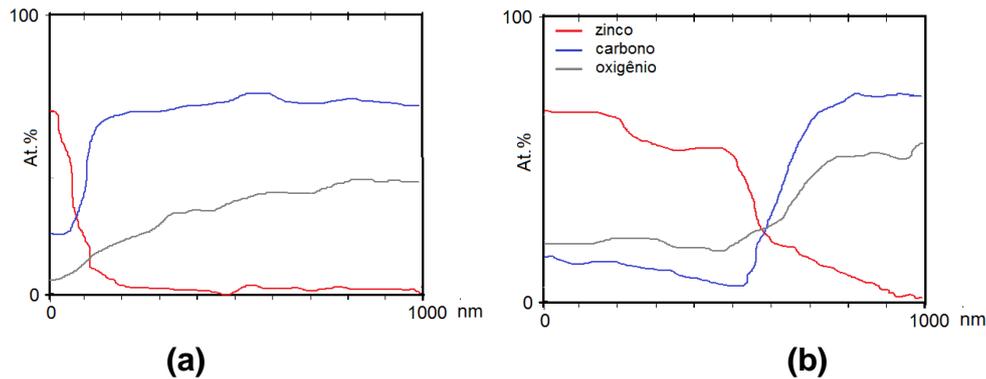


Figura 5: Gráfico de concentração atômica em função da distância obtidos por EDS, para amostras: (a) 10^{-1} M e (b) 1 M.

Estes resultados de espessura de camada corroboram com as observações anteriores mostrando que a concentração de 10^{-1} M de AO é mais efetiva na formação de camada de conversão de oxalato.

Caracterização da resistência à corrosão por EIS

A potencialidade da proteção à corrosão pelas camadas formadas pelos tratamentos em AO foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica durante 168 h e os resultados são apresentados na forma de diagramas de Nyquist e de Bode para tempos mais curtos, na Figura 6, e na Figura 7, para tempos mais longos de exposição ao meio, comparando-se as superfícies sem e com tratamentos.

Os resultados mostrados na Figura 5 indicam que apesar da formação da camada de conversão ter ocorrido nas duas soluções de tratamento adotadas, 10^{-1} M e 1 M, conforme foi mostrado por observação da superfície, a deposição dos cristais de oxalato na superfície permitiu o fácil acesso do meio corrosivo ao substrato metálico favorecendo o ataque localizado nas partes do substrato metálico expostas sob os defeitos e que entram em contato com o meio corrosivo e as menores impedâncias nas primeiras horas de ensaio foram associadas com as superfícies tratadas em AO, particularmente a tratada em solução de maior concentração. Estes resultados mostram que a camada formada em 1M de AO não oferece proteção à corrosão. De fato, ela favorece o ataque localizado nas partes do substrato metálico expostos ao meio que encontra fácil acesso através dos defeitos/porosidades da mesma.

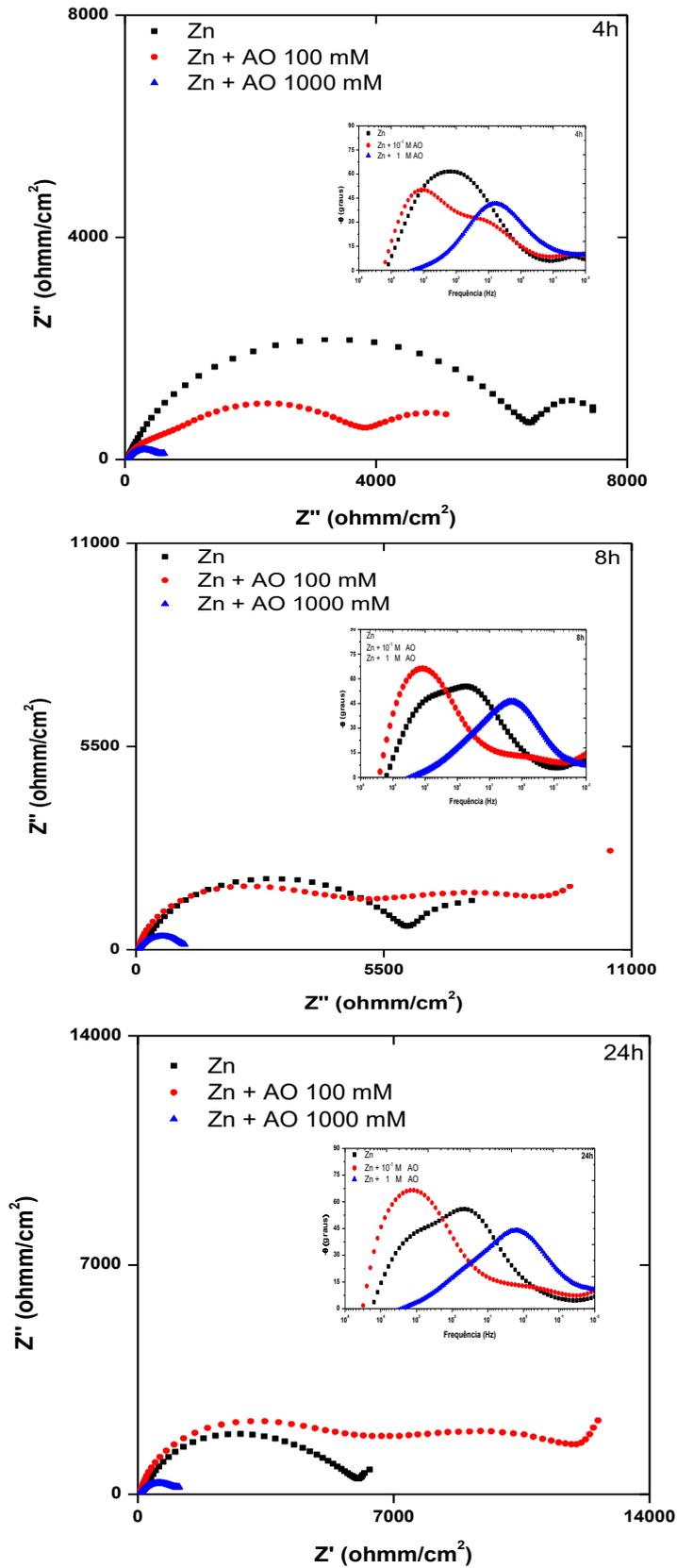


Figura 5: Diagramas de Nyquist e Bode para zinco não tratado ou tratado em ácido oxálico 10⁻¹ M e 1 M após imersão em 0,1 M de NaCl por (a) 4h, (b) 8h, e (c) 24h.

Vale ressaltar que entre 4h e 8h de ensaio a impedância associada à amostra tratada em solução 10^{-1} M de AO aumentou significativamente e continuou aumentando entre 8h e 24h de ensaio quando já apresentava as maiores impedâncias entre as superfícies testadas. Enquanto dois picos indicativos de duas constantes de tempo eram observados para esta superfície após 4h de ensaio, apenas um é observado para tempos mais longos. Este resultado indica que há forte interação entre a camada formada e os produtos de corrosão do zinco que atuam como inibidores de corrosão para este tipo de revestimento (10^{-1} M de AO). Todavia, para a superfície tratada na solução 1 M de AO apenas uma constante de tempo é indicada ao longo de todo o período de ensaio, característica de processos de transferência de carga indicando que o filme formado não oferece proteção ao substrato metálico. A indicação de processos difusionais nas baixas frequências para a amostra tratada em 10^{-1} M de AO apoia a hipótese de deposição de produtos de corrosão sobre os defeitos da camada de oxalato dificultando ao acesso de espécies corrosivas ao substrato metálico. Além disso, nota-se que a proteção à corrosão do substrato metálico foi mantida por longos períodos de ensaio como mostra a figura 6, o que aponta para a potencialidade deste tratamento na proteção à corrosão do zinco.

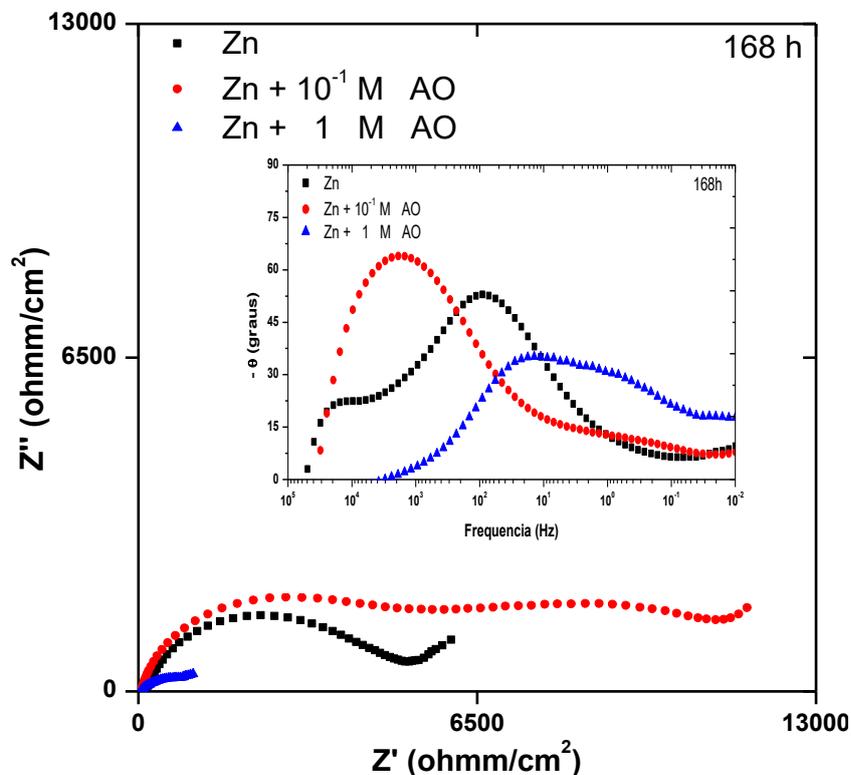


Figura 6: Diagramas de Nyquist e de Bode para zinco não tratado; e tratado por imersão em ácido oxálico 10^{-1} M e 1 M após imersão em 0,1 M de NaCl por 168h.

Conclusão

O tratamento de conversão em ácido oxálico na concentração de 10^{-1} M resultou na formação de um filme de oxalato de zinco que embora permita a exposição do substrato metálico na base dos poros da camada, favorece a incorporação dos produtos de corrosão do zinco na camada os quais atuam como inibidores de corrosão mantendo a proteção contra a corrosão do substrato de zinco por longos períodos de exposição ao meio corrosivo.

Referências

- 1- NEVES, C. A. R. Sumário Mineral Brasileiro – Zinco - 2013. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014.
- 2- FERREIRA, J. M. et al. International Journal of Electrochemical Science, v. 9, n. 4, p. 1827-1839, 2014.
- 3- COSTA, Max; KLEIN, Catherine B. Critical reviews in toxicology, v. 36, n. 2, p. 155-163, 2006.
- 4- NURMINEN, M. The Internet Journal of Epidemiology, v. 2, n. 1, 2005.
- 5- Ferreira Jr, J. M., Souza, K. P., Rossi, J. L., Costa, I., Trindade, G. F., Tomachuk, C. R. 'International Journal of Electrochemical Science, (2016) 11, 6655.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF OXALATE COATINGS FOR THE CORROSION PROTECTION OF METALLIC ZINC

ABSTRACT

This work aims to develop and characterize surface treatments for corrosion protection of zinc. Oxalic acid (OA) was used and the concentration range selected was from 10^{-1} M to 1 M. The chemical composition of the layers formed was evaluated by XPS, and the morphology and thickness, by FIB and EDS, respectively. The corrosion resistance was monitored by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The results showed that a zinc oxalate layer had been formed in both concentrations but of different thickness and crystal sizes but similar morphology. The EIS results showed that the layer formed in the lower concentration solution provided corrosion protection for long periods whereas the one obtained at higher concentration did not protect the surface. The results led to conclude that one of the treatments tested is highly indicated for corrosion protection of zinc.

Key words: surface treatments, zinc, corrosion protection, coatings.