



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Influência de variáveis na corrosão de aço galvanizado:
Estudo de Casos.**

Marcio Vicente Auad

OURO BRANCO – MG
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Influência de variáveis na corrosão de aço galvanizado:
Estudo de Casos.**

Dissertação de Mestrado apresentada
À Universidade Federal de São
João del-Rei como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof. Dra. Dalila Moreira da Silveira

Co-orientador:

Prof. Dr. Edson Romano Nucci

OURO BRANCO – MG

2017

MÁRCIO VICENTE AUAD

**Influência de variáveis na corrosão de aço galvanizado:
Estudo de Casos.**

Dissertação de Mestrado
apresentada à Universidade Federal de
São João Del-Rei como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Dalila Moreira da Silveira (Orientadora)
Universidade Federal de São João Del-Rei

Prof. Dr. Edson Romano Nucci (Co-orientador)
Universidade Federal de São João Del-Rei

Prof. Dra. Lisbeth Zelayaran Melgar
Universidade Federal de São João Del-Rei

Prof. Dra. Cintia Gonçalves Fonseca Costa
Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
2.1 Objetivos Gerais	11
2.2. Objetivos Específicos.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Conceitos de corrosão	12
3.1.1 Principais tipos de corrosão	14
3.2 Potencial de Circuito Aberto e Polarização Potenciodinâmica Anódica.....	16
3.3 Polarização Potenciodinâmica	19
3.4 Aço Galvanizado.....	20
3.5 Planejamentos de Experimentos	27
4 MÉTODOS E TÉCNICAS DE PESQUISA.....	29
4.1 Materiais	29
4.2 Metodologia	30
4.3 Preparo das Chapas de Aço Galvanizado	31
4.4 Preparo do meio eletrolítico	32
4.5 Montagem do experimento	32
4.6 Análises do Potencial de Circuito Aberto	33
4.7. Ensaio de Polarização potenciodinâmica anódica.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1Avaliação da corrosão do aço galvanizado em solução de cloreto de sódio	34
5.2 Ensaio de Polarização	44
6 ETAPAS DO PLANEJAMENTO E EXPERIMENTO.....	53
7 CONCLUSÕES	60
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo de corrosão.	13
Figura 2 - Principais formas de corrosão: uniforme e localizada.	14
Figura 3 – Corrosão por Pite em Aço.	15
Figura 4 – Corrosão Uniforme.	16
Figura 5 – Representação de pilha eletroquímica.	17
Figura 6 – Curva de polarização clássica.	19
Figura 7 – Etapas do Processo de galvanização por imersão à quente.	22
Figura 8 – Proteção por Barreira.	25
Figura 9 – Proteção catódica.	26
Figura 10 – a) Equipamento Omnimetra com software ligado e b) reator montado conectado aos eletrodos e a chapa de aço galvanizado.	29
Figura 11 - Amostra da Chapa de Aço Galvanizado	31
Figura 12 – Amostra da Chapa de Aço Galvanizado com a inserção do revestimento	32
Figura 13 – Suporte montado com eletrodos e suporte	33
Figura 14 – Medidas de potencial de corrosão em solução de NaCl 3,5% m/V e pH2	34
Figura 15 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 3,5% m/V e pH 10..	35
Figura 16 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 3,5% m/V para cada pH.	36
Figura 17 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 0,5% m/V para pH2.	36
Figura 18 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 0,5% m/V para pH10.	37
Figura 19 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 0,5% m/V para pH.	38
Figura 20 – Medidas do potencial de corrosão em solução Água pura para pH6. ...	38
Figura 21 - Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 2% m/V e pH 6	39
Figura 22 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 4% m/V para pH6.	39

Figura 23 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 2% m/V para pH0,4.	40
Figura 24 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 2% m/V para pH11,6.....	41
Figura 25 – Medidas do potencial de corrosão em diferentes soluções NaCl para pH variados.....	41
Figura 26 – Diagrama de Pourbaix para Zn em água à 25°C.	43
Figura 27– Curvas de polarização em solução de NaCl 0,5 e 3,5% m/V, no pH 2....	44
Figura 28 – Curvas de polarização em solução de NaCl 0,5 e 3,5% m/V, no pH 10.	45
Figura 29 – Curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% m/V para cada valor de pH.....	46
Figura 30 - Curvas de polarização em solução de NaCl 0,5% m/V para cada valor de pH.....	47
Figura 31 – Curvas de polarização em diferentes soluções de NaCl e pH 6	48
Figura 32 - Curvas de polarização em solução de NaCl 2% m/V e pH 0,4	49
Figura 33 - Curvas de polarização em solução de NaCl 2% m/V e pH 11,6	50
Figura 34 - Curvas de polarização em solução de NaCl em diferentes concentrações e pH.....	51
Figura 35 - Dados obtidos do ensaio de polarização potenciodinâmica anódica	52
Figura 36 - Análise DOE.....	54
Figura 37 - Diagrama de Pareto do comportamento da Corrente (A) E-06	55
Figura 38 - (a) Curva de contorno e (b)superfície de resposta de pH vs Concentração de NaCl do comportamento da variável Corrente (A) E-06	57
Figura 39 - Diagrama de Pareto comportamento do Potencial de Corrosão E+00 ...	58
Figura 40 - (a) Curva de contorno de pH vs Concentração de NaCl no comportamento variável Potencial de CorrosãoE+00	59
Figura 41 - Superfície de resposta de pH vs Concentração de NaCl no comportamento variável Potencial de CorrosãoE+00	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela de potencial de corrosão	42
Tabela 2 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial.....	53
Tabela 3 - Resultados experimentais para planejamento fatorial.....	53
Tabela 4 - Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial.....	534
Tabela 5 - Planejamento experimental variando pH, Concentração, Corrente I(VA/cm ²)E-06, Potencial de Corrosão(V)	55
Tabela 6 - ANOVA.....	56
Tabela 7 - Valores de ANOVA para Potencial de Corrosão E+00.....	58

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me dar forças para seguir sempre em frente.

À minha família pelo amor incondicional, especialmente meu irmão Marcus e minha prima Viviani e minha esposa Luciana.

Aos professores do curso, pelas contribuições incontáveis que muito contribuíram para minha formação acadêmica.

Um agradecimento especial à professora Dra. Dalila Moreira da Silveira e Prof. Dr. Edson Romano Nucci que mediou tantos conhecimentos, sempre apoiando os alunos.

Aos colegas de turma pelo companheirismo e convivência, que tornaram o processo de aprendizagem mais prazeroso e rico.

RESUMO

A corrosão representa um processo de deterioração de dado material, especialmente, metálico, através de ação que pode ser química ou eletroquímica no ambiente, podendo ou não ter relação com esforços mecânicos. A partir de uma pesquisa qualitativa associada com a quantitativa, foi realizado o presente estudo sobre a influência de variáveis na corrosão de aço galvanizado. O objetivo fundamental do estudo foi avaliar a corrosão do aço galvanizado utilizando os ensaios eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto e Polarização Potenciodinâmica Anódica no meio reacional da solução salina NaCl, assim como ferramentas de planejamento de experimentos, considerando como principais variáveis o pH (pH 2 e pH 10), a concentração do meio corrosivo, que foi de 3,5% e ainda, a temperatura ambiente de 22 °C. Foi realizado neste estudo o planejamento de experimentos, ou seja, uma técnica comumente utilizada para desenvolver determinados experimentos a partir da definição de dados, quantidade e condições de coleta de materiais que serão utilizados no experimento. Foram trazidas algumas considerações sobre o conceito de corrosão, deixando claro que se trata de uma alteração que ocorre no elemento, que no caso este estudo foi o aço galvanizado, gerando desgaste e variações químicas e estruturais, resultando em um processo de deterioração que afeta toda a constituição do produto. Além disso, foram destacados os principais tipos de corrosão, com destaque a uniforme e localizada, que foram aspectos relevantes para este estudo, como forma de melhor esclarecer o tema escolhido. Focou-se a corrosão eletroquímica no aço galvanizado, que é revestido de zinco para minimizar os efeitos desta deterioração que muito afeta toda a estrutura do aço. O experimento realizado trouxe em princípio, a avaliação da corrosão do aço galvanizado em solução de cloreto de sódio. No ensaio de polarização os resultados não apresentaram interferências e foi esclarecido que a maior resistência no processo corrosivo ocorreu no pH10. Os resultados obtidos no planejamento e experimento revelaram que o pH influencia no processo de corrosão, considerando os valores de corrente, mas é irrelevante para o potencial de corrosão, de modo que apenas a concentração de NaCl se mostrou influente estatisticamente.

Palavras-chave: Corrosão. Aço Galvanizado. Cloreto de Sódio. pH.

ABSTRACT

Corrosion represents a process of deterioration of given material, especially metallic, through action that may be chemical or electrochemical in the environment, and may or may not be related to mechanical stresses. From a qualitative research associated with the quantitative, the present study was carried out on the influence of variables on the corrosion of galvanized steel. The main objective of the study was to evaluate the corrosion of galvanized steel using electrochemical tests of Open Circuit Potential and Anodic Potenciodynamic Polarization in the reaction medium of the NaCl salt solution, as well as experiment planning tools, considering as main variables pH (pH 2 and pH 10), the concentration of the corrosive medium, which was 3.5% and still, at ambient temperature of 22 ° C. Experimental planning was performed in this study, that is, a technique commonly used to develop certain experiments based on data definition, quantity and conditions of material collection that will be used in the experiment. Some considerations were made about the concept of corrosion, making it clear that this is a change that occurs in the element, which in this case was the galvanized steel, generating wear and chemical and structural variations, resulting in a deterioration process that affects all the constitution of the product. In addition, the main types of corrosion were highlighted, with emphasis on uniform and localized, which were aspects relevant to this study, as a way to better clarify the chosen theme. Electrochemical corrosion was focused on galvanized steel, which is zinc coated to minimize the effects of this deterioration which greatly affects the entire steel structure. The experiment carried out brought in principle the evaluation of the corrosion of galvanized steel in sodium chloride solution. In the polarization test the results showed no interference and it was clarified that the highest resistance in the corrosive process occurred at pH10. The results obtained in the planning and experiment showed that the pH influences the corrosion process, considering the current values, but it is irrelevant to the corrosion potential, so that only the NaCl concentration.

Keywords: Corrosion. Galvanized steel. Sodium Chloride.PH.

1. INTRODUÇÃO

Materiais metálicos estão sujeitos à deterioração em virtude de diversos fatores, surgindo à figura da corrosão, que representa um processo complexo, derivado da ação do meio, causando o desgaste de determinados elementos, o que representa algo comum, que é encontrado no cotidiano das pessoas, na sociedade e exige atenção e a busca contínua por informações que colaborem para que este problema seja resolvido (GENTIL,2011).

Há diferentes tipos de corrosão, com destaque à uniforme, que ocorre através da ação atmosférica sobre determinado elemento, gerando sua deterioração; além da corrosão localizada, na qual este desgaste surge em pontos específicos (PANONNI, 2015).

Procurou-se estudar a corrosão do aço galvanizado utilizando as técnicas eletroquímicas e para tal o processo corrosivo estudado é o eletroquímico. Sobre a corrosão eletroquímica é válido observar que ocorre na presença de eletrólito em contato com o metal, sendo focado no presente estudo, o potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica anódica, aplicando-se as técnicas eletroquímicas. Entende-se por potencial de circuito aberto a corrosão que apresenta variação do potencial corrosivo do aço, devido ao tempo de interface que existe entre o metal e a solução, fazendo uso de um eletrodo para que uma curva seja construída, comparando-se potencial e tempo. A polarização potenciodinâmica anódica, por sua vez, atribui um potencial a um eletrodo, diferente do potencial de corrosão, gerando curvas de polarização experimentais que envolve as reações paralelas sobre o eletrodo (FRECH, 2010).

A polarização potenciodinâmica representa uma importante técnica que permite a construção de curvas de polarização, que prevê a varredura do potencial, de forma contínua, com início no potencial de corrosão, sofrendo influência de vários parâmetros como o tempo, temperatura, pH, imersão do aço, etc. (LEIBEL, 2008).

Existem diversos tipos de aço, mas para o presente estudo utilizou-se do aço galvanizado, que servirá de base para um experimento, valendo destacar que esse tipo de aço tem origem em um processo de galvanização de diferentes camadas superficiais construídas através de elementos produzidos em aço, com imersão em zinco fundido para garantir maior durabilidade e resistência (CASIMIRO, 2010).

É importante destacar que o processo de corrosão que ocorre no aço galvanizado gera prejuízos e, conseqüentemente, representa um problema que precisa ser resolvido, surgindo o interesse em buscar informações e pesquisar acerca do tema para melhor compreensão do mesmo.

Neste contexto, foi desenvolvido o presente estudo com o objetivo de avaliar o processo corrosivo do aço galvanizado através de ensaios eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto (Caracterizar a tendência termodinâmica para corrosão) e Polarização Potenciodinâmica Anódica (Oferecer um panorama sobre a cinética eletroquímica em função do potencial), usando o tratamento de dados estatísticos para avaliar a influência dos parâmetros no processo de corrosão.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Avaliar a corrosão do aço galvanizado utilizando os ensaios eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto e Polarização Potenciodinâmica Anódica. O meio reacional utilizado será solução salina NaCl;
- Avaliar a influência de diferentes variáveis no processo de corrosão de aço galvanizado, utilizando DOE (Design of Experiments).

2.2. Objetivos Específicos

- Identificar quais as principais variáveis que influenciam na corrosão do aço galvanizado;
- Demonstrar as características positivas do aço galvanizado no que tange o processo de corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Conceitos de corrosão

Para melhor destacar o tema é importante apresentar algumas definições para corrosão encontradas na literatura, partindo-se do que dispõe Gentil (2011), que explica se tratar de um processo de deterioração de determinado material, em grande parte, metálico, o que ocorre por meio de ação química ou mesmo eletroquímica do ambiente, associada ou não a determinados esforços mecânicos.

É válido ressaltar que é considerada como alteração prejudicial, além de indesejável, a deterioração que ocorre no material metálico em virtude da interação físico-química que ocorre entre o material e seu meio operacional, com destaque a questões como desgaste, variações químicas ou ainda, modificações estruturais que fazem com que o uso do elemento se torne inadequado (GENTIL, 2011).

Pokorný *et. al.*, (2017) mencionam o resultado de um processo de corrosão, inclusive gerando a redução do diâmetro do aço e conseqüentemente, de sua resistência, destacando-se em suas palavras a ideia de que são criados elementos com intensa corrosão na superfície do aço, ocorrendo fissuração que motiva esforços de tração.

É comum identificar o processo de corrosão no cotidiano das pessoas, enquanto um processo de deterioração que pode ocorrer em diversos objetos e produtos da vida diária, como a que ocorre em automóveis e eletrodomésticos, em virtude da ação do tempo e de elementos naturais que aceleram o desgaste dos mesmos (CARVALHO, 2014).

Há autores que apresentam uma definição limitada a metais para corrosão, sem mencionarem outros elementos, como é o caso de Carvalho (2014), que a define como um fenômeno no qual ocorre a degradação dos metais, aos quais ocorrem, em grande parte, através de processos eletroquímicos, envolvendo no mínimo duas reações sobre a superfície do elemento.

Ainda de acordo com Carvalho (2014), o processo de corrosão dos metais pode ocorrer por meio da oxidação, ocorrendo a dissolução do ferro, o que se denomina reação anódica; ou através de um segundo processo, posterior à oxidação em forma de íons, quando o átomo de ferro passa a migrar para o eletrólito, em uma superfície aquosa, em que há perda de massa, onde as ligas

metálicas são carregadas de forma negativa. Destaca-se ainda a reação catódica, em que ocorre a redução dos íons que se encontram no eletrólito, havendo ainda a redução do oxigênio.

Vale ressaltar que de acordo com Da Silva (2008), a corrosão pode ser entendida como um tipo de ataque químico que ocorre contra a superfície metálica de maneira agressiva levando o elemento a retornar a forma original de óxido, de maneira espontânea, salvo em casos em que se trata de metais nobres. Entre os principais fatores ambientais que promovem a corrosão (Figura 1), destacam-se a temperatura e umidade, que muito afetam os metais, gerando sua deterioração, além de compostos e microrganismos presentes no meio ambiente. A Figura 1 ilustra o ciclo de corrosão.



Figura 1 – Ciclo de corrosão.

Fonte: Frech (2010).

Frech (2010) traz uma explicação termodinâmica sobre o ciclo da corrosão, que esclarece que há espontaneidade no processo de reação de corrosão de metais ao se transformar em compostos mais uma vez, realizando uma ação inversa ao metalúrgico, ou seja, a energia que é transformada entra em contato com o meio, sendo perdida para o mesmo.

3.1.1 Principais tipos de corrosão

Há basicamente, dois tipos de corrosão distintos: uniforme e localizada, cada qual trazendo aspectos que as difere e por isso, é fundamental que sejam apresentadas algumas considerações relevantes acerca de cada uma, de forma individualizada (PANONNI, 2015).

A Figura 2 destaca as principais formas de corrosão, enfatizando um esquema que ressalta tanto a corrosão uniforme, quanto a localizada, conforme se pode observar a seguir:

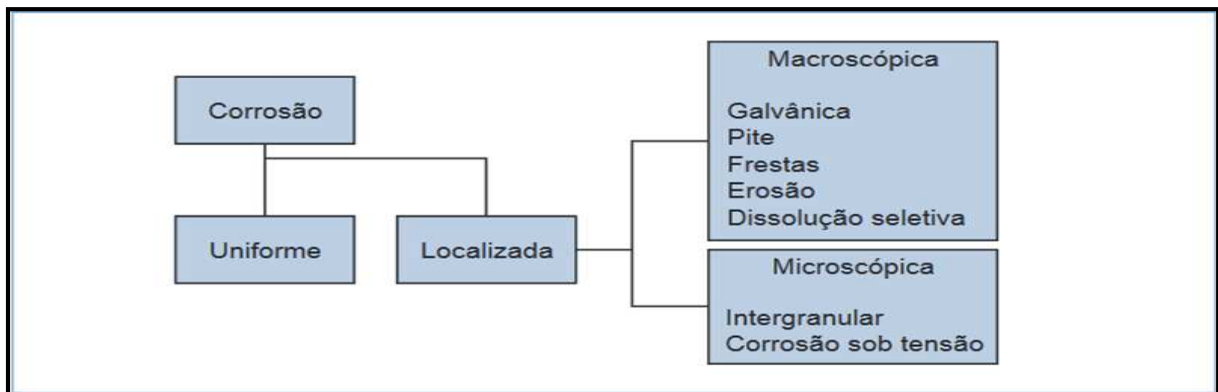


Figura 2 – Principais formas de corrosão: uniforme e localizada.

Fonte: PANONNI (2015).

Deste modo, cabe trazer algumas considerações sobre a corrosão localizada, em virtude de sua importância para o presente estudo, podendo-se dizer que se refere à corrosão que ocorre em áreas da superfície metálica, mas não atingindo toda a sua extensão, havendo grande dificuldade em seu controle, por serem mais insidiosas, podendo ser de tipos distintos, seja corrosão por pite, corrosão galvânica, por fadiga, intergranular, sob tensão ou ainda, trincamento induzido por hidrogênio (MATOS, 2015).

Gentil (2011) apresenta o mesmo posicionamento, afirmando que a corrosão localizada é aquela que se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

Cabe trazer um exemplo de corrosão localizada na prática, através da Figura 3, que enfatiza justamente o dano em áreas específicas, não atingindo toda a superfície metálica, mas somente, pontos determinados.

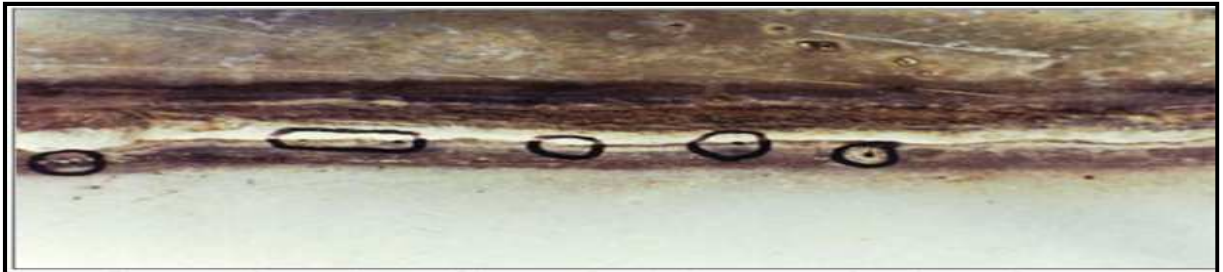


Figura 3 – Corrosão por Pite em Aço.

Fonte: Gentil (2011)

De acordo com Matos (2015), a corrosão uniforme, por sua vez, refere-se a um tipo de ataque que afeta a superfície metálica, atingindo toda a sua extensão, uma vez que esta tem contato direto com o meio corrosivo, ocorrendo a redução de sua espessura, o que é motivado, em especial, por processos corrosivos motivados pela exposição atmosférica e por isso, é facilmente identificada e acompanhada.

Segundo Panonni (2015):

A corrosão uniforme é a forma mais comum e a que traz mais custos à sociedade. Ela provoca perda de massa uniforme por toda a superfície metálica. Pode ser de natureza eletroquímica, ou, por vezes, puramente química, úmida ou seca. A escolha dos materiais e dos métodos de proteção – como pintura ou galvanização por imersão a quente – são comumente utilizadas para controlá-la. A corrosão uniforme é fácil de medir e acompanhar ao longo do tempo; o colapso do componente pode ser evitado através da simples inspeção regular.

O autor supracitado ilustra seus esclarecimentos a partir da Figura 4 que traz um exemplo de corrosão uniforme, também conhecida como atmosférica.



Figura 4 – Corrosão Uniforme.

Fonte: Panonni (2015).

3.2 Potenciais de Circuito Aberto e Polarização Potenciodinâmica Anódica.

Podem-se classificar os processos corrosivos em dois tipos distintos: corrosão eletroquímica ou corrosão química, onde esta última envolve aspectos que evidenciam ausência de água líquida, bem como temperatura que supera o ponto de orvalho, além de interação direta ocorrida entre metal e meio (FRECH, 2010).

A partir dos estudos de Carvalho (2014), é possível inferir que um metal, ao sofrer corrosão, promove um tipo de potencial de corrosão, que representa um importante parâmetro eletroquímico para análise experimental que é influenciado por uma curva de polarização.

Para Farias (2010) o potencial de circuito aberto serve para a realização da medição da variação do potencial de corrosão do aço, considerando-se o tempo de interface entre o metal e a solução, utilizando-se como referência um eletrodo (Ag/AgCl) para obtenção de uma curva baseada no comparativo entre potencial e tempo. Neste contexto, ocorrendo dissolução do metal, há variação do potencial medido, mas, por outro lado, chegando-se a um estado de passivação ou controle do processo de corrosão, esse potencial se manterá constante.

Silva (2008) esclarece que ao se ligar dois eletrodos por meio de um circuito metálico externo, o resultado é a construção de uma pilha eletroquímica, havendo oxirredução, favorecendo a mudança de energia química em elétrica, bem como desta em energia química. A Figura 5 ilustra a representação da pilha eletroquímica:

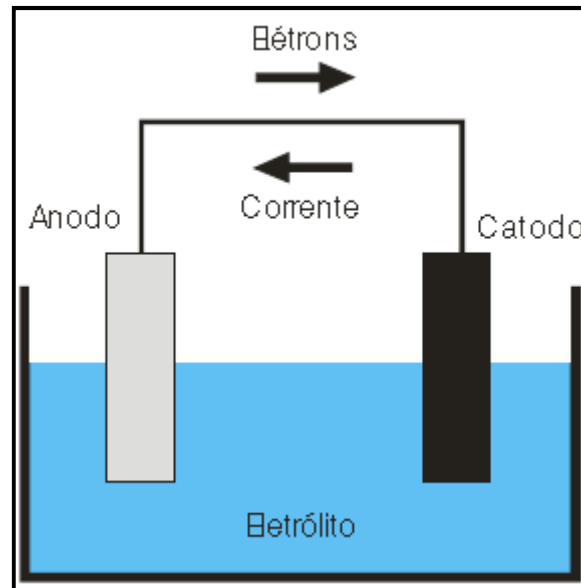


Figura 5 – Representação de pilha eletroquímica.

Fonte: Silva (2008).

Vale ressaltar que o início do processo de corrosão é identificado a partir do momento que o potencial de equilíbrio que ocorre na reação anódica de dissolução do metal se torna inferior ao potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio, gerando um desequilíbrio, com prejuízo da transferência de carga em virtude da corrosão do metal e ainda, da diminuição do hidrogênio (CARVALHO, 2014).

Segundo Carvalho (2014):

O acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais dos ensaios, onde a maioria dos metais, principalmente dos que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície e, quando um desses metais é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Esta etapa em geral é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. [...] Em um sistema, quanto mais positivo for o valor do potencial menos susceptível à corrosão é o sistema, tendendo a uma passivação, formando uma película sobre a superfície termodinamicamente mais estável do que o filme formado por potenciais menores de corrosão. Quando no início o potencial de corrosão se mantém em um valor mais elevado e, após um tempo, ele cai para valores mais baixos, há a dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva.

Nota-se que é de suma importância promover o acompanhamento do processo de corrosão desde o início, visando reverter a situação em seus diferentes estágios, com ênfase no momento em que se apresenta na forma de uma fina

película de óxido em sua superfície, que é dissolvida ao ser imersa em solução corrosiva, ocorrendo variação significativa da corrosão (CARVALHO, 2014).

Pereira (2014) explica que é preciso conhecer o potencial de corrosão dos materiais, para que seja possível identificar a melhor técnica de proteção e minimizar os processos corrosivos. Para tanto, deve-se identificar os estágios iniciais do ensaio, considerando aspectos como tempo, temperatura, pH, entre outros.

Neste sentido, destaca-se a dissolução da película de óxido, que ocorre em grande parte dos metais, devido à imersão do metal ao meio corrosivo, que motiva, inicialmente, a dissolução da película, variando o potencial de corrosão, de acordo com o tempo de imersão do aço. Pode-se também ocorrer a formação de película de óxido por precipitação, ou seja, as ferramentas de precipitação podem gerar a formação de película passiva em determinados metais, de maneira instantânea após um período de imersão, motivando o aumento do potencial de corrosão significativamente (PEREIRA, 2014).

Diferente do potencial de circuito aberto se apresenta a polarização, a qual impõe a um eletrodo um determinado potencial que se difere do potencial de corrosão, com fontes externas de potencial, como por exemplo, um potenciostato, que resulta em curvas de polarização experimentais, envolvendo todas as reações concomitantes sobre o eletrodo (PEREIRA, 2014).

De acordo com Frech (2010), entende-se por potenciostato como um método comumente utilizado para estudar reações eletroquímicas de aços, valendo elucidar que se trata de um dispositivo de caráter eletroeletrônico que permite controlar a diferença de potencial existente entre um eletrodo de trabalho com o de referência, este, por sua vez, possibilita a leitura do potencial ao qual o eletrodo de trabalho está sujeito, resultando na caracterização das reações eletroquímicas.

Destacam-se as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas, que permitem a identificação de determinados sistemas metal-meio e conseqüentemente, o potencial de corrosão dos mesmos, como ilustrado na Figura 6:

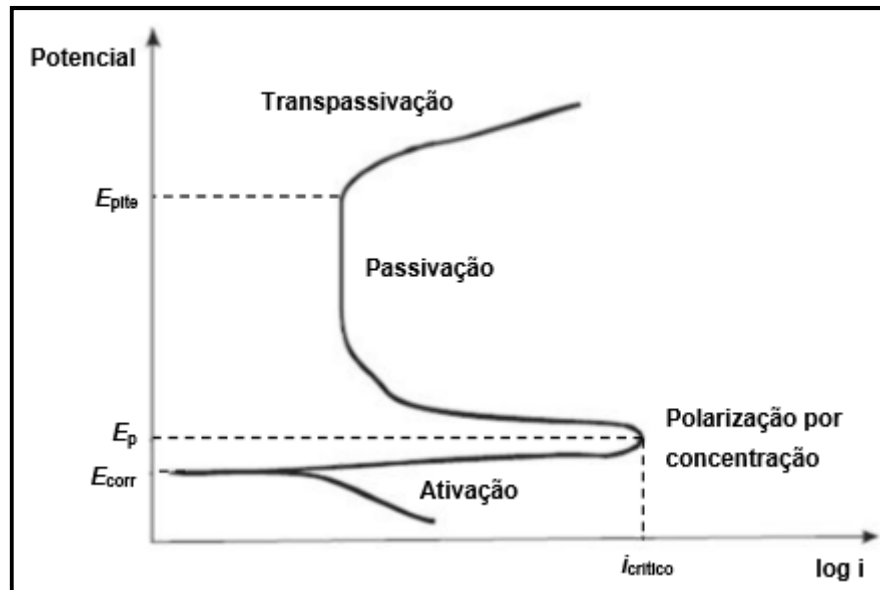


Figura 6 – Curva de polarização clássica.

Fonte: Frech (2010).

É notável que a polarização potenciodinâmica anódica é iniciada a partir de um potencial de corrosão do metal com o meio denominado “ E_{corr} ”, sendo construída a curva supra evidenciada, passando por processos de polarização por concentração, passivação e transpassivação.

3.3 Polarização Potenciodinâmica

Leibel (2008) traz uma definição para polarização potenciodinâmica, tratando-a como uma técnica, na qual é possível obter curvas de polarização, com a previsão da varredura gradativa e contínua do potencial, o que tem início no potencial de corrosão, chamado de potencial de circuito aberto ou também a partir de potenciais em que as reações catódicas sejam predominantes, motivando assim, a velocidade de varredura, o que pode exercer grande influência na forma das curvas de polarização, assim como outros parâmetros, como a composição da solução, o tempo de imersão do aço, temperatura, pH entre outros.

Em seus estudos, Frech (2010) afirma que a polarização potenciodinâmica representa um método eletroquímico, que analisa questões relacionadas à corrosão, através de gráficos que trazem curvas (anódicas ou catódicas) para demonstrar o nível da mesma.

Segundo Pereira (2014):

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material.

Para Dutra (2010), é possível representar diferentes situações de corrosão através de ensaios que foquem curvas de polarização potenciodinâmica anódica, sendo possível precisar a relação existente entre o tipo de ataque corrosivo que o material sofre, com a resistência que o mesmo apresenta diante da corrosão.

Conforme Schmidt (2016), pode-se dizer que ocorre a polarização potenciodinâmica de um eletrodo, quando ocorre o deslocamento de seu potencial, frente ao potencial de equilíbrio, valendo observar que essa polarização representa a diferença encontrada entre o potencial de equilíbrio com o potencial do eletrodo no momento em que o mesmo flui uma corrente.

A polarização potenciodinâmica anódica é uma técnica de polarização que permite seja possível determinar o potencial de pite do material, que no presente estudo, é o aço galvanizado (SOUZA *et. al.* 2013). É importante observar, com base nos estudos de Leibel (2008) que a corrosão por pite depende de determinados parâmetros, mas os mesmos sofrem influência da velocidade em que se procede a varredura no processo de curvatura de polarização potenciodinâmica.

3.4 Aço Galvanizado

Há vários tipos de aço, mas para o presente estudo será destacado o aço galvanizado, sendo trazidas algumas considerações sobre o mesmo, através de subtópicos distintos, buscando elencar aspectos importantes, para melhor defini-lo. Na pesquisa realizada, será destacada uma apresentação sobre dados relevantes acerca do aço galvanizado, o que motiva a busca por informações mais precisas sobre o mesmo, inclusive pontuando questões sobre a corrosão que ocorre nesse tipo de aços.

Para Casimiro (2010), os aços galvanizados são resultado da galvanização de camadas superficiais de elementos produzidos em aço, através de zinco, sendo

realizada a imersão dos tubos de aço, com banhos de zinco fundido, resultando em um elemento que não é uniforme devido a sua superfície interna rugosa, com deposição irregular do zinco.

Azaroual *et. al.* (2016) revela em seus estudos que metade de todo o zinco gerado em esfera mundial era destinada à indústria do aço galvanizado, valendo ressaltar que o bom desempenho deste tipo de aço, ocorre a partir de três mecanismos distintos, onde o primeiro é a ação gerada pela barreira do zinco, em seguida a barreira secundária que é constituída por produtos de corrosão de zinco e, por fim, o terceiro instrumento é a proteção catódica.

Segundo Azaroual *et. al.* (2016) a corrosão do aço galvanizado pode ocorrer em três etapas distintas, onde a primeira envolve a dissolução de uma camada constituída pelo óxido de zinco no ar; em seguida, há uma camada de zinco, que começa a ser corroído, o que se identifica por meio de uma ferrugem branca que se instala na superfície; a terceira fase envolve um processo de ferrugem avermelhada que é identificada na superfície do aço, que vai aumentando de maneira rápida, de modo que o aço galvanizado apresentará um potencial de corrosão semelhante ao identificado no aço macio.

Conforme acrescentam Azaroual *et. al.* (2016): “[...] A corrosão de aço subjacente progride por dissolução de ferro e, por conseguinte, nesta fase, o revestimento de zinco não atua mais como um ânodo sacrificial”.

Em relação ao último mecanismo, denominado proteção catódica, é relevante trazer os estudos de Calero *et. al.* (2016), que representa uma forma de evitar ou mesmo minimizar o processo de corrosão, sendo um instrumento comumente utilizado em tempos passados até a atualidade, visando o controle do processo de corrosão, evitando que seus efeitos sejam identificados e desenvolvidos.

A proteção catódica representa um processo de proteção de metais diante de uma possível corrosão, o que pode ocorrer através de anodos de sacrifício ou ainda, por meio de corrente impressa, destacando-se ainda a possibilidade de tratamentos híbridos (CALERO *et al.*(2016).

O objetivo fundamental do banho de zinco realizado nos tubos de aço, é minimizar o surgimento de corrosão, ocorrendo, portanto, a imersão do aço no zinco, o que promove o surgimento de uma camada que tem espessura média de revestimento entre vinte a oitenta e cinco μm , destacando-se que há variação neste aspecto em virtude de diversas fases da vida (DELAUNOIS *et al*, 2014).

Segundo Delaunois *et. al.* (2014), é comum a corrosão de metais que são destinados a sistemas de distribuição de água, o que se deve à instabilidade termodinâmica, sendo preciso buscar alguns recursos para evitar ou mesmo minimizar o processo corrosivo, com destaque ao uso de tubos de aço cobertos por uma camada de zinco, promovendo a galvanização.

Para que ocorra o processo de galvanização, é preciso que o aço se imergido no zinco fundido, formando uma espessura de revestimento que tenha média de 20 a 85 μm , considerando-se as especificações de qualidade. Assim, várias camadas podem ser formadas para aumentar a espessura do revestimento, o que sofre influência de fatores variados, inclusive da composição química do substrato do aço (DELAUNOIS *et al.*2014).

Delaunois *et. al.* (2014) explica que o tipo de substrato adicionado ao processo, assim como a temperatura do banho e recozimento, pode afetar o nível de crescimento das camadas de zinco na galvanização do aço, podendo trazer resultados negativos, como a fragilidade do revestimento excessivamente grosso.

É relevante apresentar as etapas do processo de galvanização feito através de imersão à quente, o que é apresentado através da Figura 7:

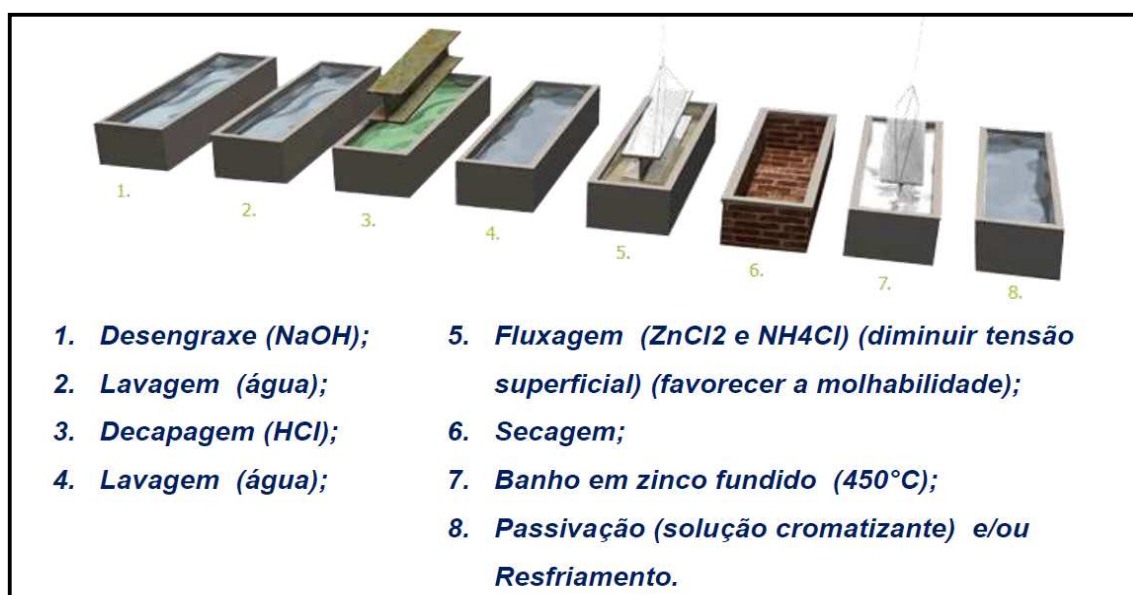


Figura 7 – Etapas do Processo de galvanização por imersão à quente.

Fonte: Instituto de Metais não Ferrosos (2016)

Acerca da corrosão do aço galvanizado, Casimiro (2010) explica:

É em tudo idêntica à descrita para os aços normais. Tem, no entanto, um fenômeno de corrosão típico, descrito pela forma bi-metálica, em que o zinco (muito eletronegativo) pode entrar em oposição com algum metal nobre (muito eletropositivo), e potencializar o fenômeno de corrosão, agravado quando existe uma elevada condutividade da água, que é dada pela quantidade de íons em solução, da sua constituição ou dos produtos de desinfecção adicionados. Também tem uma influência significativa e irregularidade interior dos tubos, que provoca uma irregularidade na espessura da camada protetora de zinco, e por via de erosão (também provocada pelo movimento de partículas de dureza superior ao aço galvanizado), iniciam-se em alguns locais fenômenos de corrosão por picadas, seguidas de tubérculos¹.

Tutikian *et. al.* (2014) explica que a durabilidade é ampliada no aço galvanizado a quente, o que tem motivado aumento de sua aplicação no mercado mundial, sendo comumente utilizado em estruturas metálicas, assim como em estruturas em concreto armado. Os autores observam que a galvanização promove importantes benefícios que não se limitam ao aumento da vida útil, mas principalmente, à redução de riscos de fissuras que são geradas por expansão do aço no processo corrosivo, além de manchas de ferrugem e desagregação do concreto devido a reparos do concreto infrequentes.

A galvanização é explicada por Tutikian *et. al.* (2014) como um processo complexo, que envolve a geração de uma película constituída de zinco que é inserida sobre o aço, protegendo-o e isolando-o do ambiente, uma vez que o zinco é um elemento eletronegativo que é degradado, preservando o aço da deterioração, além de permitir o manuseio, transporte e montagem das peças galvanizadas sem gerar danos ao aço.

Sobre a questão da corrosão, Pannoni (2009) esclarece que aços galvanizados por imersão a quente (zinco) revelam velocidade de corrosão muito menor à verificada aos aços carbono, apresentando um instrumento de proteção catódica, o que torna o zinco o elemento que apresenta melhores resultados na exposição atmosférica, já que apresenta maior proteção contra a corrosão.

Santos *et. al.* (2013) explica que a galvanização é um processo de relevante importância, por promover grande resistência à corrosão, o que a torna popularmente adequada para utilização, sendo empregada em mais da metade dos metais emergidos em zinco, em todo o mundo.

¹Tubérculos são um acúmulo de produtos de corrosão e de depósito que cobrem regiões localizadas de perda de metal (MATTIOLI, 2016).

Consubstanciado em Mousavifard *et. al.* (2015), é correto observar que o aço galvanizado apresenta elevada resistência à corrosão, o que o torna uma alternativa importante e amplamente utilizada em indústrias, especialmente com destino à construção, mercado automotivo ou ainda sistemas voltados para distribuição de água.

Para Mousavifard *et. al.* (2015) o que torna o aço galvanizado mais resistente à corrosão, é a camada de zinco que o envolve, prolongando o tempo de vida útil do mesmo e oferecendo maior resistência a aderência de revestimentos orgânicos na superfície do aço.

Nota-se que o aço galvanizado é um importante elemento utilizado pela indústria moderna, em vários produtos, especialmente em peças de carroçaria, valendo destacar que há poucas limitações para o mesmo, equiparado a outros tipos de aço, com destaque à pouca adesão de revestimento orgânico em sua superfície.

Conforme estudos de Alvarenga e Lins (2016), ao se investigar o comportamento do aço galvanizado em relação à corrosão atmosférica, é possível verificar escassez de estudos na literatura mundial acerca do tema. Há alguns estudos isolados, como o de Yadav *et. al.* (2007) que revelam que no processo de galvanização por imersão a quente, realizado em ambiente marinho atmosférico, podem ser formadas camadas de liga de ferro e zinco, revelando a resistência existente à corrosão nesse processo, quando é realizado na atmosfera marinha.

Segundo Yadav *et. al.* (2007), muitas indústrias vem utilizando aços galvanizados por sua resistência à corrosão, destacando como principais delas, as voltadas para estruturas de construção, telhados, automóveis e outras, o que vem sendo amplamente discutido na literatura, com estudos que revelam a elevada capacidade do aço galvanizado de resistir ao processo de corrosão, em virtude da camada de zinco que a torna mais espessa, somada a camada intermetálica que se constitui por meio do processo de galvanização.

Souza (2010) destaca o zinco como elemento de grande importância na proteção de ligas de aço contra a corrosão atmosférica, o que é comumente utilizado em chapas de aço utilizadas na indústria automotiva, permitindo a ideia de que vários objetos cotidianos na sociedade apresentam a inserção do zinco no aço, como forma de minimizar o processo de corrosão.

Para Moreira (2014), as boas propriedades de resistência à corrosão e a relativa simplicidade de sua produção fazem do aço galvanizado um material de

grande uso em vários setores da indústria. A proteção fornecida pelo revestimento de zinco no aço é fruto da combinação de dois diferentes mecanismos de proteção contra a corrosão: a proteção por barreira e a proteção catódica.

Delaunois *et. al.* (2014) explica que a resistência superior do aço galvanizado em relação aos demais, decorre de dois efeitos fundamentais que são gerados a partir do revestimento de zinco sobre o aço: o primeiro deles é o efeito de barreira, que decorre do revestimento que isola o aço do ambiente corrosivo; o segundo é a camada de zinco, que gera uma proteção galvânica, servindo como anodo sacrificial, protegendo o aço em detrimento da camada de zinco.

Ainda em relação à proteção por barreira, o Instituto de Metais não Ferrosos (2016) esclarece que o zinco forma camadas intermetálicas de zinco, zinco-ferro, no substrato aço. Desta maneira o zinco penetra na rede cristalina do aço, formando uma única estrutura, garantindo, assim, uma proteção contra a corrosão superior à uma barreira convencional. A Figura 8 ilustra a Proteção por Barreira.



Figura 8 – Proteção por Barreira.

Fonte: Instituto de Metais não Ferrosos (2016).

Na proteção catódica, por sua vez, utiliza-se o zinco por sua característica mais eletronegativa, quando equiparada com o ferro encontrado no aço, o que significa dizer que ocorre atração de mais elétrons em uma ligação química, assim, o ferro corrói o zinco na série galvânica, motivando o surgimento de uma proteção

catódica, ocorrendo o sacrifício do zinco neste processo (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2016).

A Figura 9 ilustra a proteção catódica. É notável que na proteção catódica ocorre o sacrifício do zinco para que o ferro permaneça íntegro, enquanto na proteção por barreira o zinco se une ao aço, formando uma estrutura única, que o preserva da corrosão. Kim *et. al.* (2017) explica o mecanismo da proteção catódica de anodo de sacrifício, a partir da ideia de que se trata de um instrumento comum devido à sua resistência à corrosão, muito utilizado em estruturas offshore, uma vez que a corrente galvânica percorre pelo zinco até a estrutura protegida, desde que haja uma ligação elétrica no ambiente condutor.

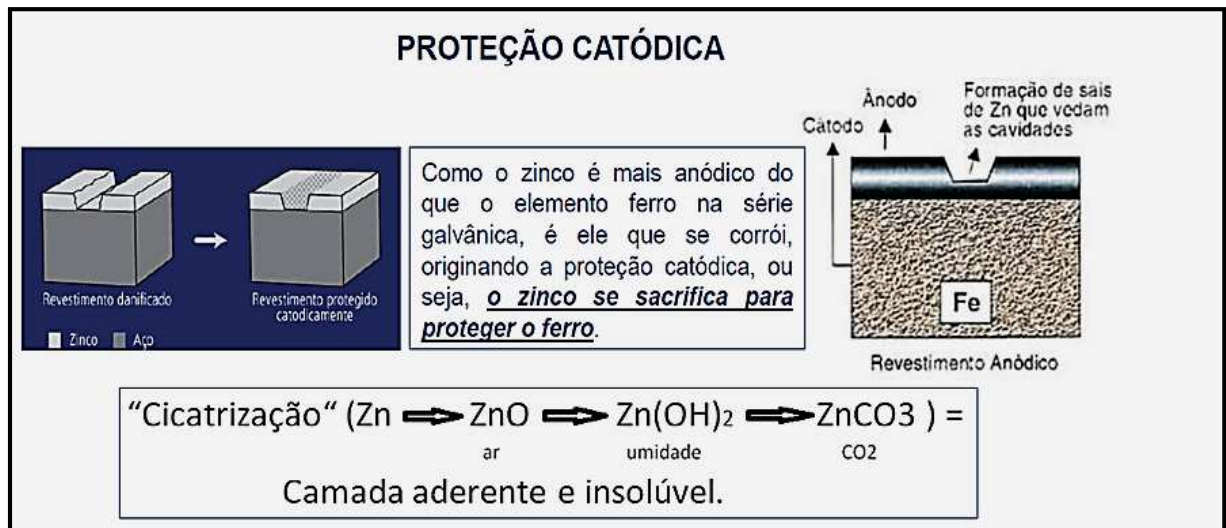


Figura 9 – Proteção catódica.

Fonte: Instituto de Metais não Ferrosos (2016).

De acordo com Dutra (2010), enquanto material estrutural, o zinco não é material recomendado, mas representa um elemento que possui certas ligas que podem ser aplicadas em estruturas bem específicas, devido à resistência mecânica que apresenta.

Moreira (2014) destaca ainda a proteção anódica que envolve a inserção de corrente externa que tem por base a construção uma barreira de conversão protetora ao redor da superfície do material, gerando passivação do mesmo e, conseqüentemente, formando um filme de óxidos que protege a superfície. “Para que haja proteção anódica eficaz o filme formado não pode ser dissolvido, e caso ocorra alguma falha no filme, ela será reparada pela formação de uma nova camada de óxidos na parte afetada”.

Para proteção do aço contra o processo de corrosão, é utilizado o zinco, que é elemento de grande importância e que vem sendo mencionado em vários ensaios de polarização, inclusive no realizado por El-Lateef (2015), que explicam que em uma solução de NaCl 3,5% m/V, ocorre o sacrifício do zinco para minimizar a taxa corrosiva, além disso, o comportamento anódico dos eletrodos motiva um caráter passivo das ligas de aço.

Ainda de acordo com El-Lateef (2015), em seus estudos, os dados obtidos mostram que há dissolução nas curvas de polarização anódica, com passivação do aço.

3.5 Planejamentos de Experimentos

Rodrigues (2005) entende que o planejamento de experimentos é uma técnica comum no desenvolvimento de experimentos que são realizados, sendo preciso definir os dados, a quantidade e condições para a coleta que é feita durante o experimento.

Conforme Reis *et. al.* (2014) pode-se dizer que um experimento representa um ou uma série de testes, com alterações que são propostas por variáveis de entrada de processo ou mesmo de um sistema, visando avaliar alterações que possam ser identificadas por meio das respostas geradas pelas variáveis, assim como das motivações de tais alterações.

Segundo Reis *et. al.* (2014):

O planejamento de experimentos (DOE) utiliza técnicas estatísticas para melhorar o desempenho de um processo de fabricação através das muitas variáveis controláveis que podem descrever este processo. Os resultados do planejamento de experimentos podem melhorar o rendimento do processo além de reduzir a variabilidade do processo, tempo de projetos e de desenvolvimento de custos e operação.

Há dois objetivos fundamentais que se busca alcançar: maior precisão estatística e menor custo para o experimento, sendo utilizada técnica de extrema importância para a indústria, pois seu emprego permite resultados mais confiáveis economizando dinheiro e tempo, parâmetros fundamentais em tempos de concorrência acirrada. Além disso, sua aplicação no desenvolvimento de novos produtos é muito importante, onde uma maior qualidade dos resultados dos testes

pode levar a um projeto com desempenho superior seja em termos de suas características funcionais como também sua robustez (RODRIGUES 2005).

Baldirim (2014) explica que o planejamento do DOE precisa ser pautado em algumas etapas fundamentais, a começar pela determinação do objetivo do experimento, ocorrendo à seleção da resposta e em seguida dos parâmetros do processo. Ocorre na sequência, à determinação de níveis de cada fator, a escolha do projeto de experimentação, seguido do planejamento do experimento, como a consequente seleção da matriz experimental, a execução e por fim, a análise e interpretação dos resultados obtidos.

A metodologia de planejamento experimental possui três princípios básicos, que são: replicação, aleatoriedade e blocagem. O primeiro consiste em, durante a realização do experimento, se realizar réplicas. A realização de experimentos com réplicas é importante para a determinação do erro experimental. A aleatoriedade é importante para o desenvolvimento de métodos estatísticos, uma vez que, a partir deste princípio, pode-se determinar todas as relações de maneira equilibrada dos fatores que não foram considerados. Como por exemplo, ao se estudar o efeito de determinadas variáveis no acabamento de uma peça, fatores como temperatura ambiente e lote de matéria-prima podem não ser considerados e influenciar a variável resposta, o que influenciará a variabilidade entre os erros (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

O último princípio é a blocagem, que é utilizada, por exemplo, quando mais de uma pessoa realizou uma determinada medida experimental, quando o processo foi realizado em bateladas diferentes ou quando existem fatores que interferem na resposta mas que não se tem interesse de estudá-los, o que pode causar uma não homogeneidade dos dados (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

A realização das técnicas de planejamento experimental requer a execução de uma grande quantidade de cálculos, o que torna necessário o uso de ferramentas computacionais de análise estatística que facilitem o desenvolvimento desta técnica. Para isto, existem softwares que realizam todas as análises estatísticas necessárias para o desenvolvimento do planejamento experimental, podendo-se citar: Minitab Statistical Software, Software Statística e Design Expert. Estes softwares realizam tarefas de estatística básica, como testes de hipóteses e intervalos de confiança; fazem cálculos de regressão linear e análise de variância, gráficos de superfície de resposta, planejamento fatorial, dentre outros.

4 MÉTODOS E TÉCNICAS DE PESQUISA

4.1 Materiais

Os materiais necessários para a realização dos experimentos que nortearam o presente estudo tiveram por base, chapas de aço galvanizado de formato quadrangular, medindo 10 cm por 10 cm, além disso, foram utilizados também, água destilada, solução de cloreto de sódio - NaCl (0,5%; 2%; 3,5% e 4% m/V; Água pura sem NaCl), solução ácido clorídrico (HCl) nas concentrações 0,1 e 1 M e hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações 0,1 e 1 M para controle do pH do meio salino. Os valores de pH das soluções foram 0.4; 2.0; 6.0; 10.0 e 11.6. Destaca-se ainda o uso dos seguintes recursos: béqueres, pipetas, funil, balança analítica, Phmetro digital, balão volumétricos de 1L e bastão de vidro. Alguns equipamentos também são necessários para que seja possível concretizar o experimento, entre eles o Potenciostato e Galvanostato Omnimetra, eletrodo de platina, eletrodo prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), suporte, reator (200ml) e computador com software Onmimetra.

O equipamento utilizado para realização do experimento pode ser observado na Figura 10:

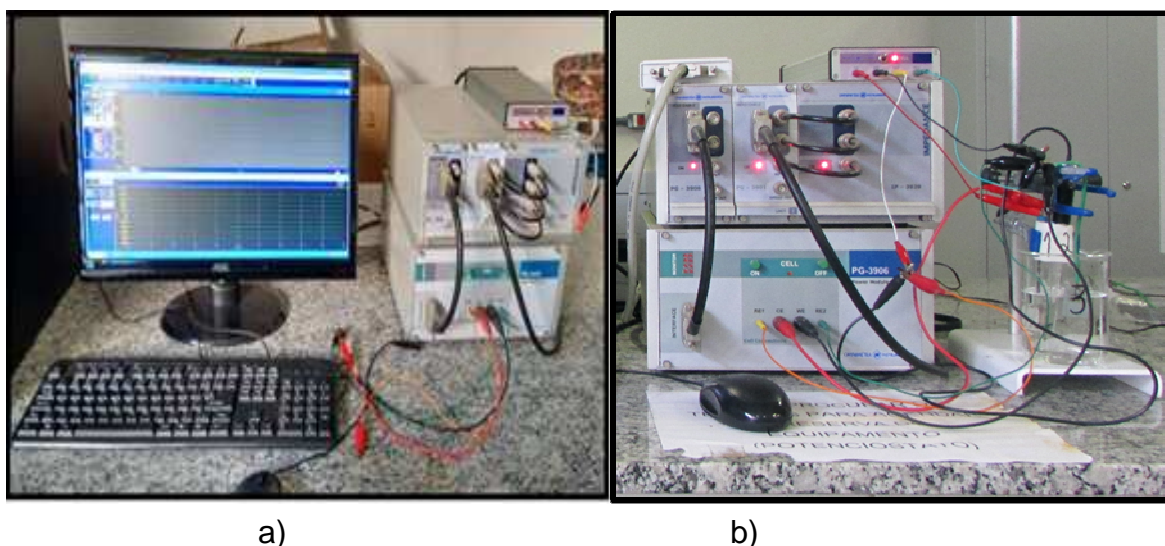


Figura 10 – a) Equipamento Omnimetra com software ligado e b) reator montado conectado aos eletrodos e a chapa de aço galvanizado.

4.2 Metodologia

Realizou-se, inicialmente, a análise comparativa do processo de corrosão entre os pH 2 e pH 10 no aço galvanizado, sendo utilizado como instrumento fundamental o potenciostato. A escolha dos diferentes pH se deve à necessidade de atender os ensaios de DOE (Design of Experiments).

Foi realizado o primeiro ensaio com pH 2 e pH 10, para solução de NaCl de 3,5% m/V e 0,5% m/V. Para fazer o DOE, foi tirada uma média dos dois pH analisados, bem como da solução de NaCl, o resultado foi utilizado como ponto central para o planejamento e experimento, gerando uma tabela de níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial.

Foi realizada a elaboração de nova tabela com os resultados experimentais da corrente e do potencial. Foi utilizado o programa Statistica para inserir as variáveis de pH superior e inferior, realizando um cruzamento dos valores da corrente e do potencial de corrosão encontrados nos ensaios.

Os resultados obtidos no primeiro planejamento serviram de base para a realização do segundo planejamento estatístico, que foi do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), identificando-se as melhores condições encontradas no planejamento fracionado realizado inicialmente.

Vale ressaltar que foi construída uma nova tabela com os níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial, em seguida, mais uma tabela foi gerada com os dados do planejamento experimental, com a variação do pH.

Outros valores de pH(0,4; 6,0 e 11,6) foram utilizados posteriormente, para a realização do planejamento de experimento onde esperava-se que permitisse uma visão mais adequada da variação gerada pelos diferentes pH.

Em seguida foram realizadas análises estatísticas considerando os dados obtidos no planejamento de experimento, foi utilizado o Diagrama de Pareto, a Tabela de Anova e o Gráfico de Superfície de Resposta de pH e concentração como parâmetros nas referidas análises.

Baldirim (2014) explica que os ensaios de DOE, envolvem o planejamento e análise de experimentos que servirão como diretrizes de qualidade, assim como, recursos para as organizações, sendo comum sua implementação por se tratar de uma técnica eficiente para resolver determinados problemas. Através desta

importante técnica, é possível tratar estatisticamente determinados dados que são relevantes pra este estudo.

A velocidade de varredura para o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica foi de 1mV/s, determinado a partir das pesquisas de Schmidt (2016) e Santos (2013). As amostras de aço galvanizado foram cortadas e a área de análise foi obtida usando o analisador de imagem ImageJ.

As chapas, em contato direto em meios salinos com diferentes pHs, foram submetidas à testes de Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Polarização potenciodinâmica anódica através de um potenciostato acoplado a um computador como software de monitoramento capaz de coletar os dados obtidos no experimento. Vale enfatizar que os experimentos foram realizados em duplicata.

A metodologia da Superfície de resposta será utilizada para determinar a influência das variáveis estudadas e obter a composição do meio. O tratamento dos dados será realizado utilizando-se o software Statistica® v.7.0.

4.3 Preparo das Chapas de Aço Galvanizado

As amostras de aço galvanizado foram conservadas em local seco e vedadas para evitar sua oxidação. A Figura 11 traz uma das chapas, que foi cortada, soldada para conectá-la a um fio condutor, em seguida foram limpas com álcool em gel para retirada de impurezas em sua superfície, valendo destacar que ao redor da chapa foi utilizado um revestimento para evitar interferências no experimento e reduzir a área exposta à corrosão.



Figura 11– Amostra da Chapa de Aço Galvanizado

Para melhor vislumbrar o revestimento utilizado para evitar interferências, bem como o contato da chapa com a solução NaCl, vale destacar a Figura 12.



Figura 12 – Amostra da Chapa de Aço Galvanizado com a inserção do revestimento

É possível observar a proteção inserida ao redor da chapa de aço galvanizado, que foi de cola epóxi.

4.4 Preparo do meio eletrolítico

O meio eletrolítico é um tipo de solução salina que é formado a partir da utilização da água destilada e concentração de cloreto de sódio (NaCl). Para alterar os valores de pHs das soluções salinas, utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 0,1 e 1 M; e solução ácido clorídrico (HCl) nas concentrações de 0,1 e 1 M.

4.5 Montagem do experimento

Após preparado o meio salino, foi realizada a montagem do equipamento para o experimento, realizando-se a conexão da chapada de aço galvanizado à célula eletroquímica e para isso, foi utilizado um suporte de metal específico. Como forma de melhor visualizar a montagem descrita, destaca-se a Figura 13:

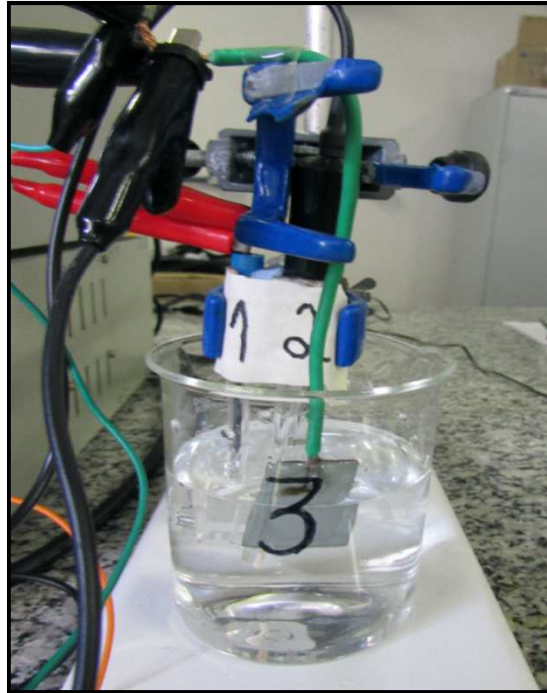


Figura 13 – Suporte montado com eletrodos e suporte

Conforme pode ser observada na Figura 13, durante a montagem, foram inseridos os eletrodos de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl) representados pelo número 2 na Figura 13 são eletrodos de referência e de Platina (Pt), representado pelo número 1, ambos foram lavados com água destilada, secados e conectados no potenciostato. O eletrodo de platina (Pt) é o contra eletrodo. O eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl) é o eletrodo de referência. Os eletrodos de trabalho são representados pelo número 3 na Figura 13 e junto aos eletrodos de referência são conectados na placa de aço galvanizado. Por fim, os potenciostato e o software foram ligados e os experimentos realizados.

4.6 Análises do Potencial de Circuito Aberto

O ensaio do Potencial de Circuito Aberto foi realizado para se encontrar o valor de potencial de corrosão da placa no meio salino estudado. O software foi programado para realizar a leitura durante o período de 1 hora, coletando dados a cada 5 segundos, o que gera 720 amostras de dados com frequência 0.200Hz nos diferentes pH (0.4; 2.0; 6.0; 10.0 e 11.6) a uma temperatura ambiente de 22°C. Realizado o teste, os dados foram exportados para arquivo.txt e transferidos para programa de computador Origin.

4.7 Ensaio de Polarização potenciodinâmica anódica

Nesta análise de Polarização Potenciodinâmica anódica, o software foi programado para realizar uma varredura no intervalo de -0,5V abaixo do potencial de corrosão até 1,5V acima do potencial de corrosão encontrado no experimento Potencial de Circuito Aberto (SCHMIDT, 2016 e SANTOS, 2013), com velocidade de varredura de 1mV/s. Em relação ao registro dos dados, o mesmo procedimento anterior foi realizado, ou seja, todos os dados foram exportados para arquivo txt, que posteriormente eram transferidos para o programa de computador Origin.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da corrosão do aço galvanizado em solução de cloreto de sódio

No experimento realizado em solução de cloreto de sódio, inicialmente, foram utilizados apenas os pH 2 e pH 10, devido a utilização de DOE. Como resultados obtidos na análise do pH 2, foram alcançados dados relevantes que foram organizados no gráfico representado por meio da Figura 14:

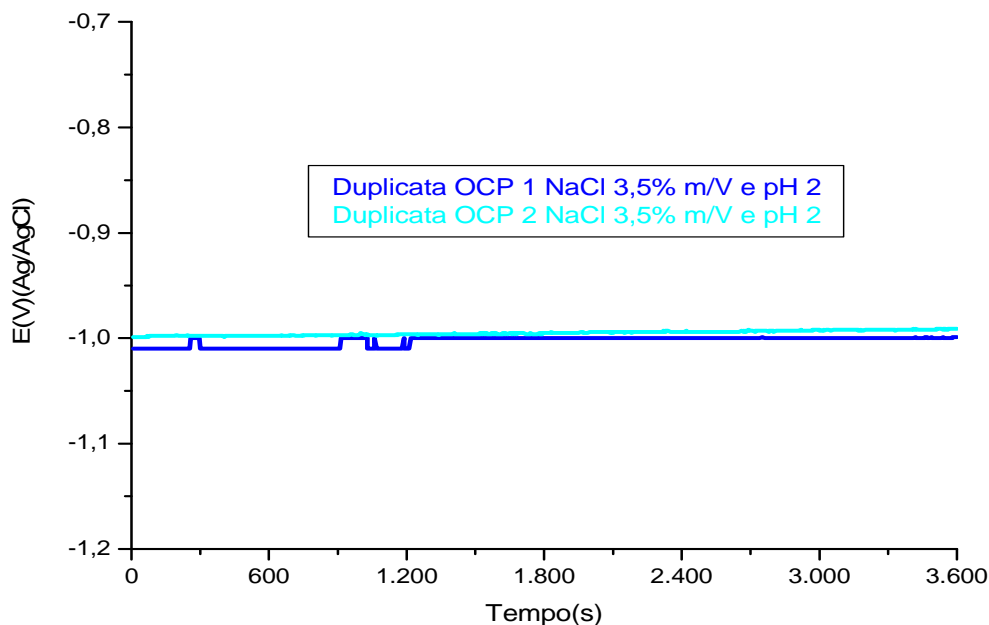


Figura 14 – Medidas de potencial de corrosão em solução de NaCl 3,5% m/V e pH 2

Considerando a análise do processo corrosivo em solução de cloreto de sódio a 3,5% m/V e pH 2, não foi possível notar variação significativa de potencial durante o ensaio evidenciando o equilíbrio durante o ensaio.

Realizando a mesma análise, porém com pH 10, foi possível notar o mesmo padrão linear, como pode ser observado na Figura 15:

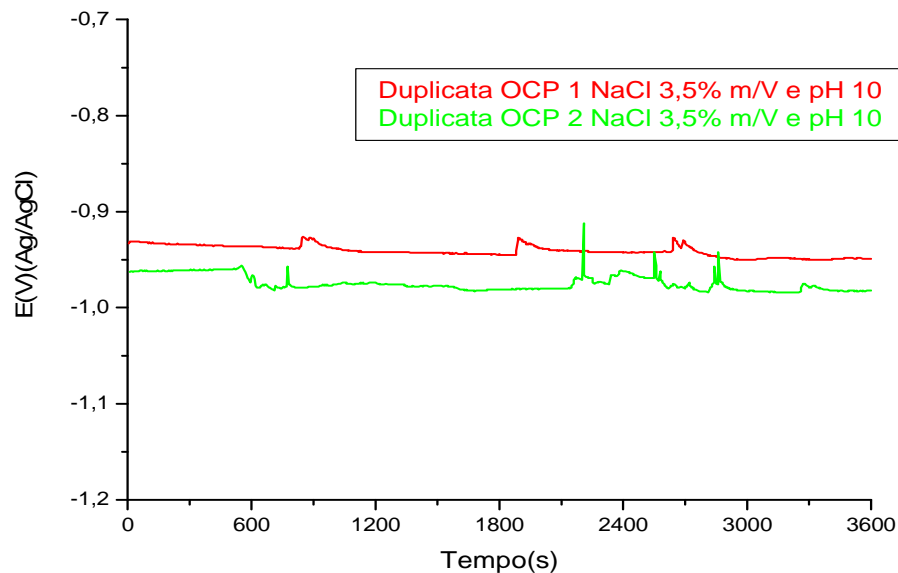


Figura 15 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 3,5% m/V e pH 10

Ocorreu variação não significativa das medidas de potencial apresentadas nas Figuras 14 e 15, o que demonstra certo equilíbrio dinâmico necessário entre o material e a solução durante o ensaio de OCP, condição essa fundamental para iniciar o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica posterior a partir dos dados obtidos. O equilíbrio do potencial durante o ensaio, pode ser observada através da linearidade apresentada na Figura 15, que trouxe dados referentes ao experimento com pH 10, frente a falta de oscilação relevante do potencial de corrosão no pH 2.

A Figura 16 apresenta um gráfico que destaca medidas de potencial de corrosão em solução NaCl 3,5% para os pHs utilizado para medidas do potencial de corrosão, ou seja, pH 2 e pH 10, sendo possível observar um equilíbrio entre eles.

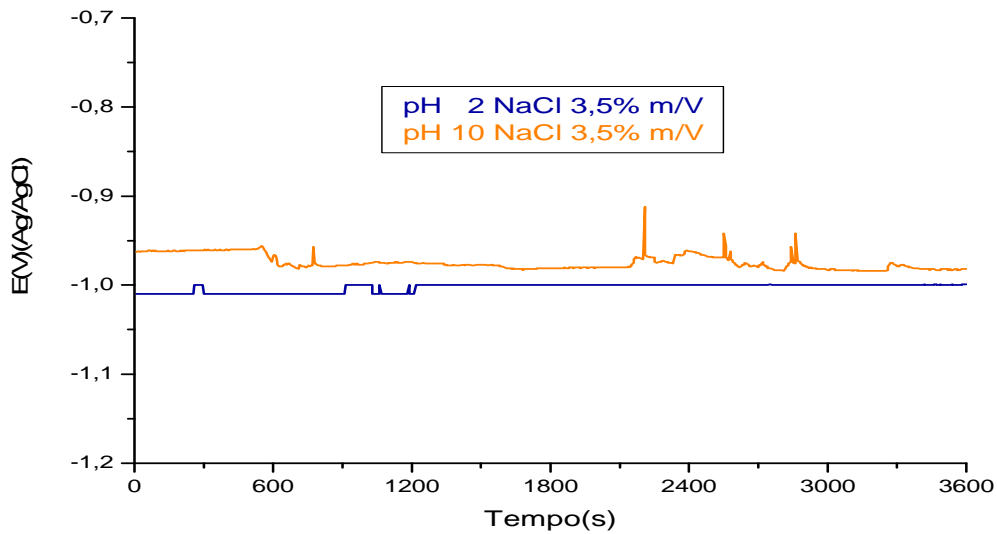


Figura 16 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 3,5% m/V para cada pH.

Em um segundo momento, foram analisados os demais pH, ou seja, pH 0.4; pH 6.0 e pH 11.6; porém, as concentrações da solução de NaCl variaram na porcentagem de m/V, sendo apresentados também os pH 2 e pH10 com diferentes concentrações da solução de NaCl.

A Figura 17 ilustra os resultados da análise de OCP em solução NaCl 0,5% m/V, com pH 2.

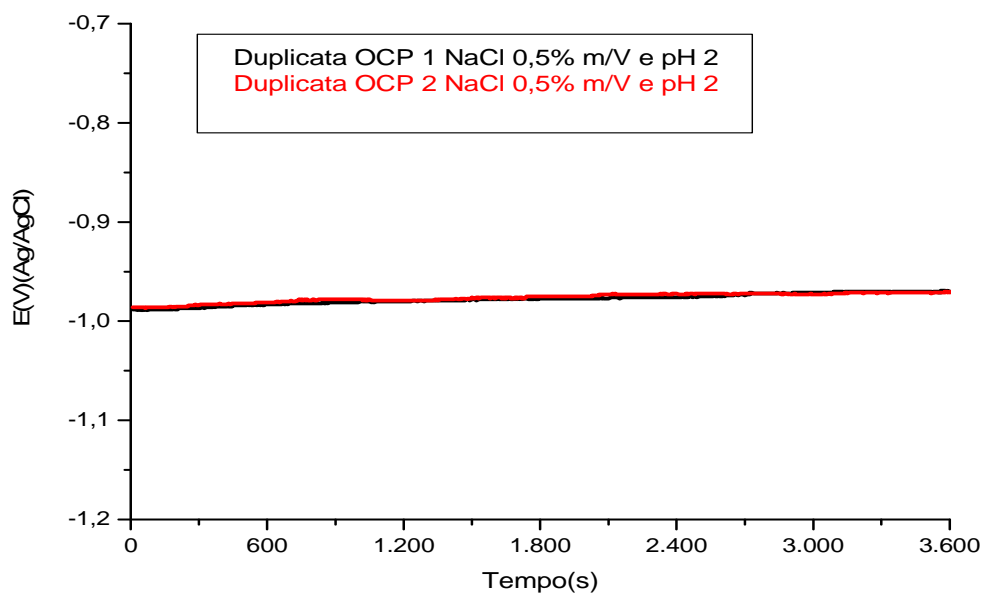


Figura 17 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 0,5% m/V para pH 2.

Pode-se observar na Figura 17 que a duplicata OCP 1 em solução NaCl 0,5% m/V, com pH 2 apresentou equilíbrio durante o ensaio, assim como os demais ensaios, que se revelaram coerentes e com comportamento semelhante, havendo equilíbrio e linearidade entre si, não ocorrendo discrepâncias.

Ao se utilizar medidas de potencial de corrosão em solução NaCl 0,5% m/V para pH 10, os resultados obtidos apresentou equilíbrio o que pode ser observado através da Figura 18, que trouxe dados quantitativos através do gráfico gerado como resultado do experimento.

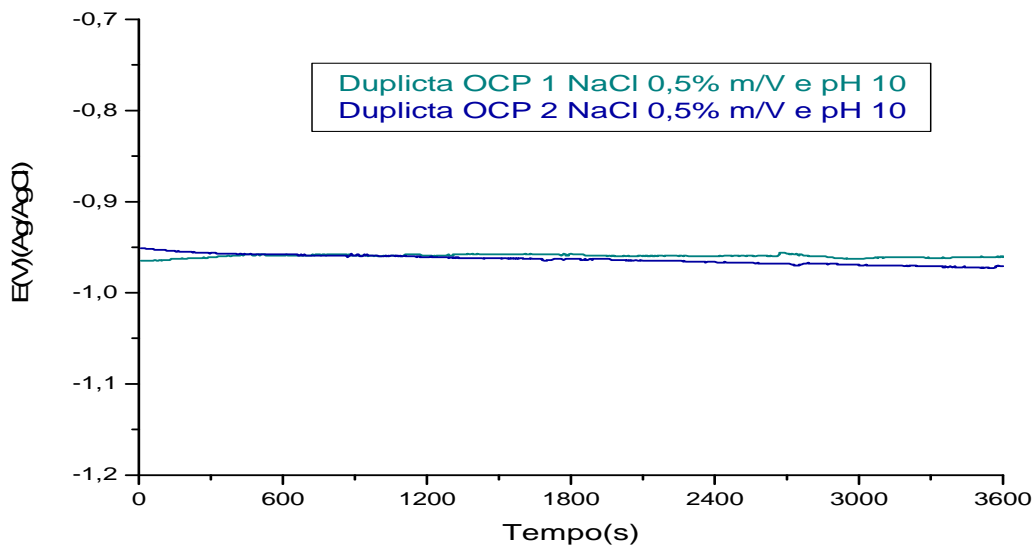


Figura 18 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 0,5% m/V para pH 10.

A Figura 19 equipara o pH 2 e o pH 10 na solução NaCl 0,5% m/V visando medir o potencial de corrosão, sendo possível observar que os referidos pH iniciam-se no tempo 0.0, com uma pequena diferença, mas com o passar o tempo, vão se aproximando, até se chegar à congruência e a partir desse ponto, são obtidos valores que serão utilizados para os ensaios de polarização.

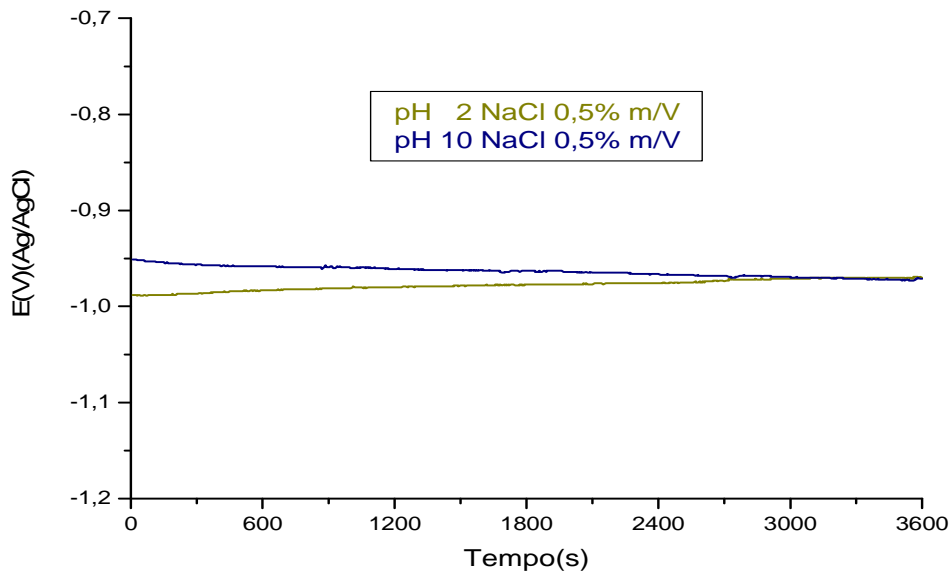


Figura 19 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 0,5% m/V para pH.

A Figura 20 ilustra as medidas do potencial de corrosão em solução Água pura para pH 6. Pode-se inferir que os ensaios realizados em solução Água pura para pH 6, ocorreram poucas oscilações no decorrer do tempo, com um equilíbrio notado em alguns intervalos temporais e ao final da duplicata.

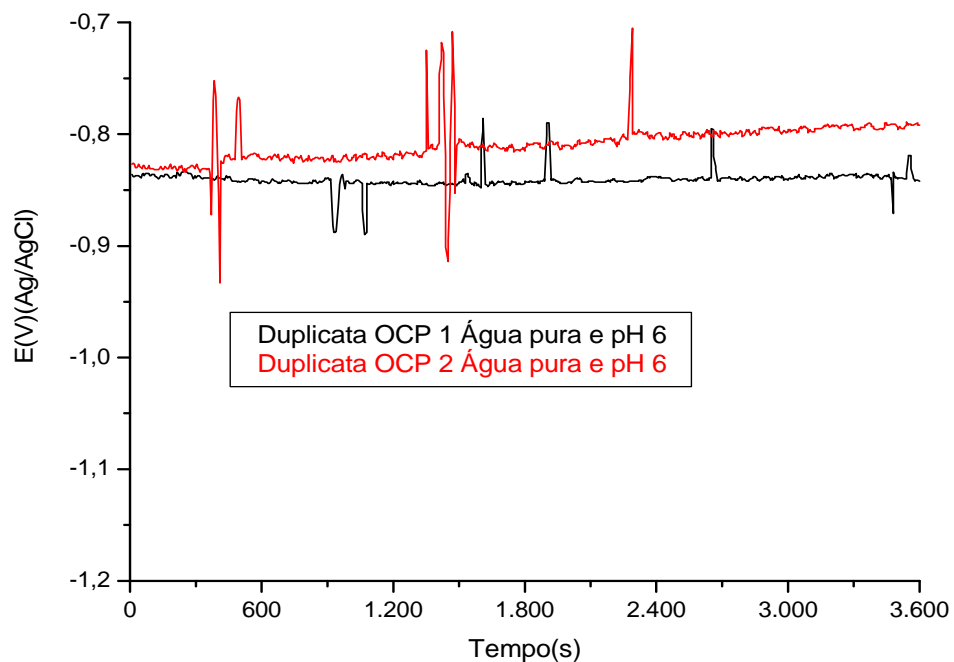


Figura 20 – Medidas do potencial de corrosão em solução Água pura para pH 6.

Nota-se, por meio da Figura 21, o gráfico construído a partir da análise da duplicata OCP em solução NaCl 2% m/V e pH 6, que revelou pouca oscilação em todas as duplicatas e com uma queda no potencial de corrosão ocorrido na última, com início no tempo aproximado de 3000 s, mantendo-se até 3500 s, ocorrendo então pequena elevação no referido potencial.

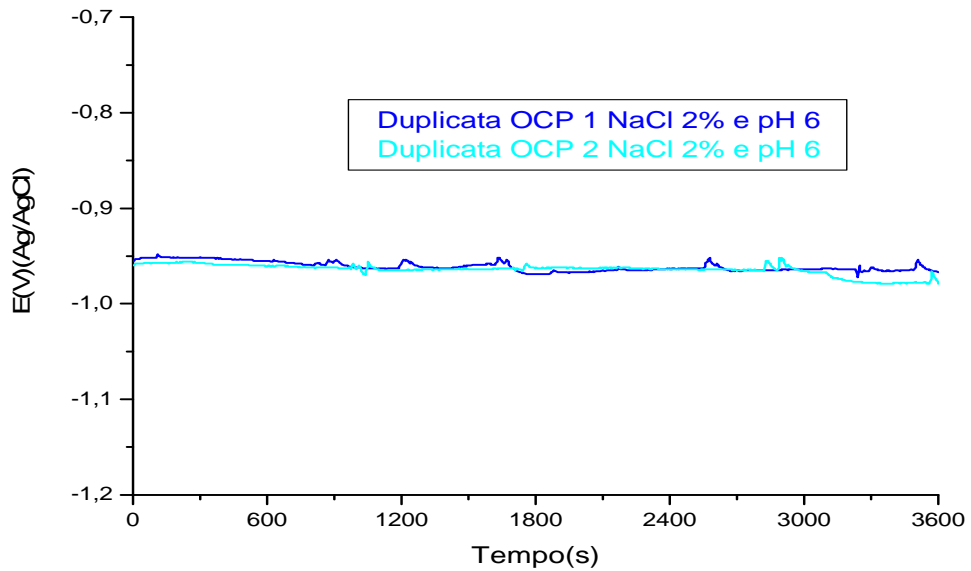


Figura 21 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 2% m/V e pH 6

A Figura 22 ilustra os resultados em relação ao pH 6 analisado na solução NaCl 4% m/V

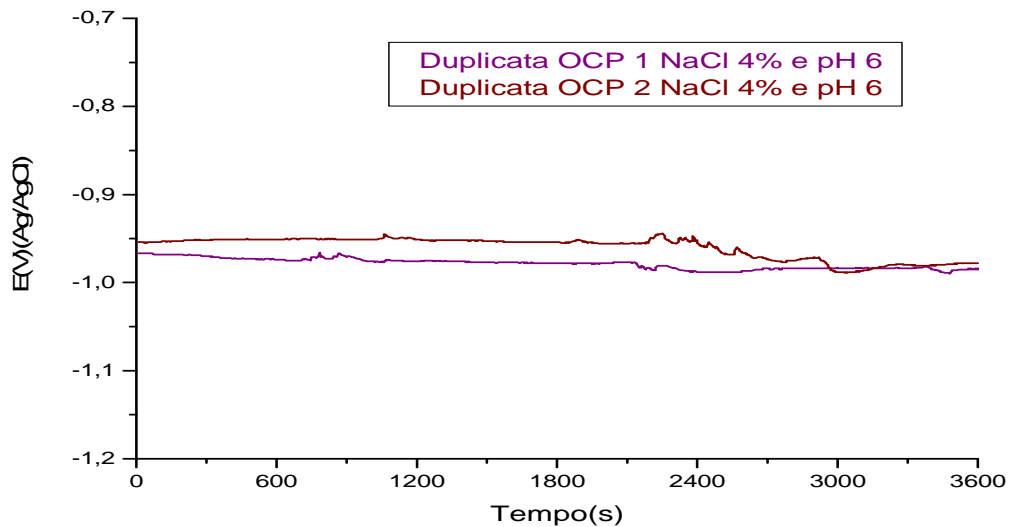


Figura 22 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 4% m/V para pH 6.

Analisando a Figura 22, é possível observar que manteve-se o equilíbrio durante o ensaio em ambas as duplicatas.

As medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 2% m/V e pH 0,4 foram representadas na Figura 23, sendo possível inferir que ambos mantiveram certo equilíbrio tanto na Duplicata OCP 1, quanto na Duplicata OCP 2, considerando-se mesmo tempo, variando apenas em seu potencial de corrosão, com poucas divergências.

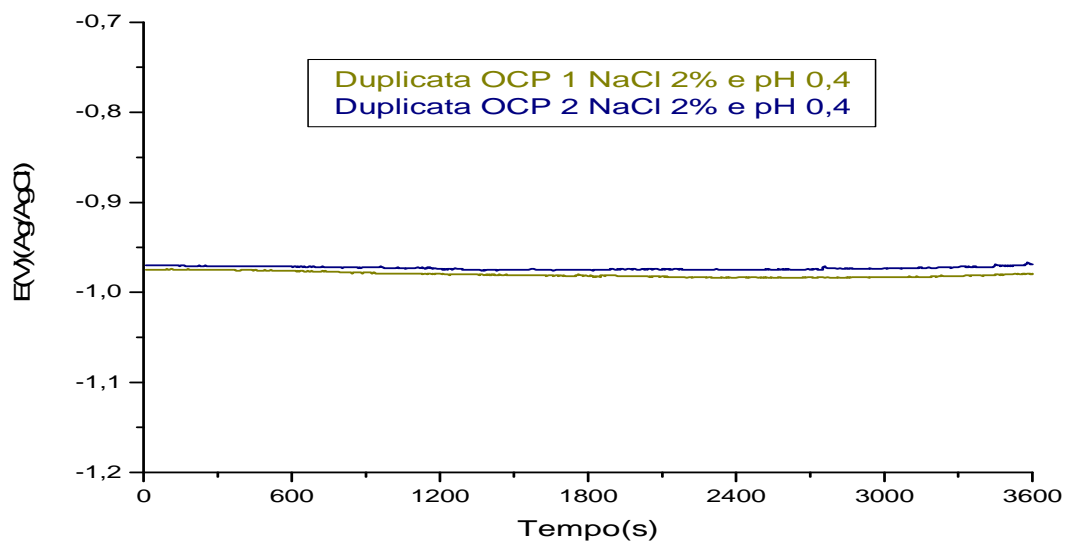


Figura 23 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 2% m/V para pH 0,4.

A Figura 24 apresentou os resultados obtidos a partir da verificação do potencial de corrosão em solução NaCl 2% m/V para pH 11,6, sendo possível observar equilíbrio durante o ensaio das duplicatas.

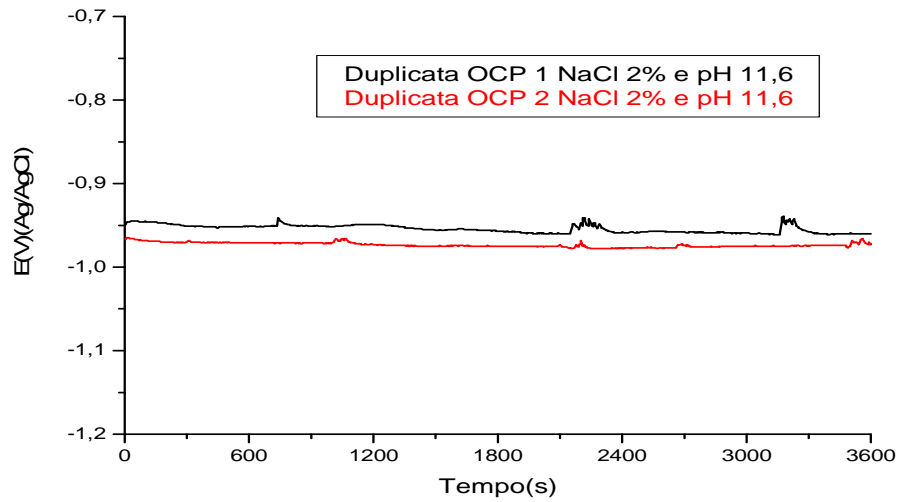


Figura 24 – Medidas do potencial de corrosão em solução NaCl 2% m/V para pH 11,6.

Conforme é possível inferir por meio da Figura 24, foi construído um gráfico, com os resultados obtidos nas duplicatas OCP realizadas em solução NaCl 2% m/V e pH 11,6, sendo possível verificar a linearidade obtida e variação irrelevante no potencial de corrosão.

A Figura 25 traz as medidas do potencial de corrosão em água pura sem acréscimo de NaCl e nas soluções NaCl com concentrações 0,5% m/V; 2,0% m/V; 3,5% m/V; e 4,0% m/V, considerando-se os pH 0,4; 2; 6; 10 e 11,6.

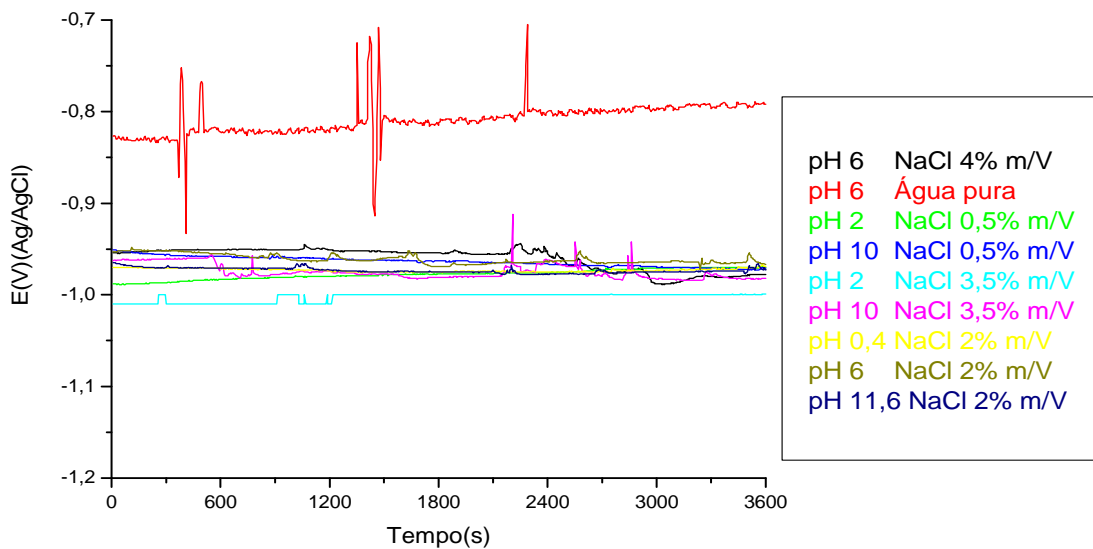


Figura 25 – Medidas do potencial de corrosão em diferentes soluções NaCl para pH variados.

Verifica-se equilíbrio nos resultados apresentados na Figura 25, quando realizado um paralelo e um pequeno destaque no pH 6, sem NaCl, que apresentou maior valor de potencial de corrosão, indicando maior resistência à corrosão do aço galvanizado nessa condição experimental. A Tabela 1 apresenta os valores de potencial de corrosão E_{corr} dos ensaios realizados.

Tabela 1 – Tabela de potencial de corrosão

Concentração NaCl (%m/V)	pH	E_{corr} (V)Ag/AgCl	Média (V)	Desvio Padrão
Água pura sem NaCl	6,0	-0,842	-0,817	0,04
		-0,792		
0,5	2,0	-0,970	-0,970	0,00
		-0,971		
0,5	10,0	-0,961	-0,966	0,01
		-0,971		
2,0	0,4	-0,979	-0,974	0,01
		-0,969		
2,0	6,0	-0,967	-0,973	0,01
		-0,979		
2,0	11,6	-0,960	-0,966	0,01
		-0,972		
3,5	2,0	-0,999	-0,995	0,01
		-0,991		
3,5	10,0	-0,949	-0,965	0,02
		-0,982		
4,0	6,0	-0,985	-0,981	0,005
		-0,978		

A Tabela 1 apresenta os valores de potencial de corrosão de todas as condições experimentais, inclusive sua média e desvio padrão, para que seja possível, melhor vislumbrar os resultados obtidos em cada ensaio, comparando-os.

Os resultados obtidos na análise dos pH, com ênfase em pH 2 e pH 10, é possível inferir que não há uma comparação direta entre as duplicatas, destacando-se que a microestrutura do material metálico apresenta heterogeneidades que a torna única, por isso são diferentes entre si. Pelos dados apresentados na Tabela 1,

pode-se dizer que a resistência à corrosão do aço galvanizado nos ensaios de pH 2 e pH 10 apresenta um pouco maior no pH 10, por apresentar valor médio de potencial de corrosão maior do que o apresentando em pH 2, que revela menor resistência corrosiva.

A maior resistência do aço galvanizado em pH 10, quando comparado à pH 2 pode ser justificado pelo comportamento do Zinco em formar compostos passivos nesse valor de pH, como observa-se no diagrama de Pourbaix desse metal apresentado na Figura 26.

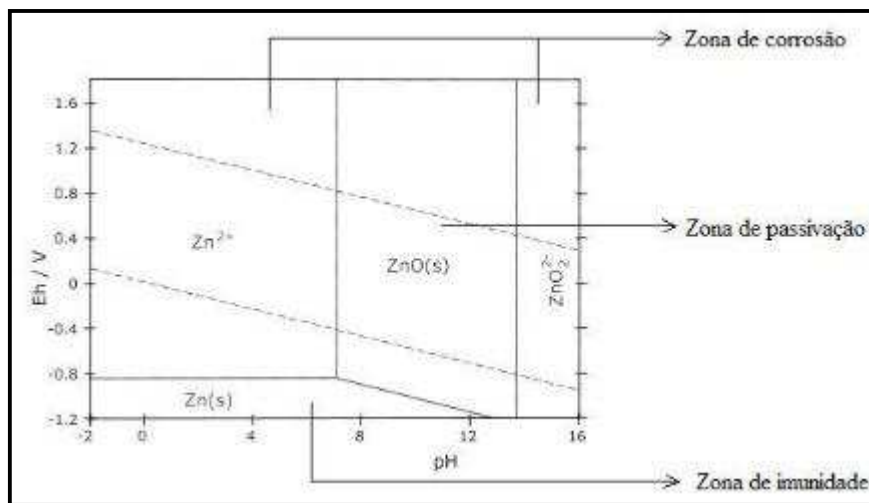
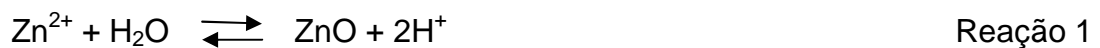


Figura 26 – Diagrama de Pourbaix para Zn em água à 25°C.

Neste diagrama, a zona de corrosão corresponde as zonas do gráfico em que as condições de pH e potencial e de eletrodo se enquadram com os valores obtidos neste trabalho, provocando a destruição do material. Nestas áreas as formas mais estáveis do zinco são iônicas e a Reação 1 descreve o que ocorre em soluções aquosas com valor de pH 2.



Na zona de passivação do diagrama, se representa as condições em que o metal formaria óxidos, ou hidróxidos metálicos, esses estáveis e protetoras, como o ZnO. A Reação 2 ocorre em soluções aquosas com valores de pH 10.



5.2 Ensaio de Polarização

Vale trazer a pesquisa experimental dos ensaios de Polarização realizados, sendo os resultados apontados na Figura 27.

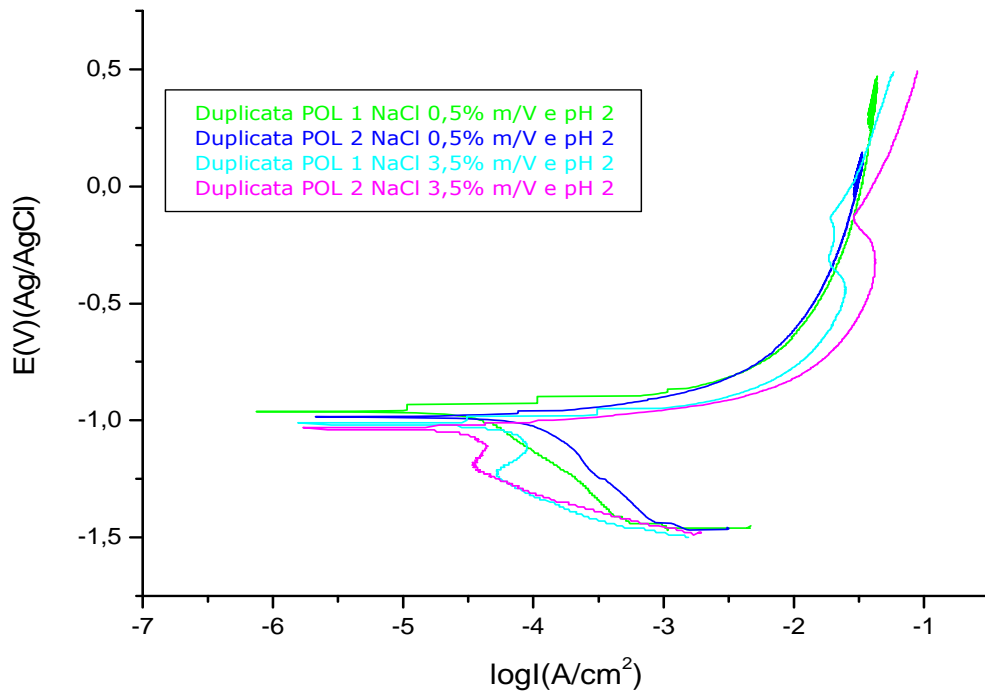


Figura 27– Curvas de polarização em solução de NaCl 0,5% e 3,5% m/V, no pH 2

A Figura 27 permite a visualização da polarização potenciodinâmica anódica, sendo possível identificar o potencial de corrosão na solução NaCl tanto a 0,5% m/V, quanto a 3,5% m/V, com pH 2, havendo um gradativo processo corrosivo que motivou a construção da curva evidenciada, nela ocorreu a passivação, o que é compatível com o que ocorreu nos estudos de El-Lateef (2015), que revelou a ocorrência de passivação do aço galvanizado.

É relevante esclarecer que a Figura 27 apresenta um disparo de corrente indicando a presença de pite nos ensaios com concentração de NaCl 3,5% m/V e pH2, no momento em que o valor do potencial atinge -0,221V.

Elevando-se o pH para 10, observa-se o resultado apresentado na Figura 28. No que tange a questão da polarização potenciodinâmica, a progressão do pH 2 para o pH 10 se manteve dentro de um padrão entre os gráficos apresentados nas Figuras 27 e 28.

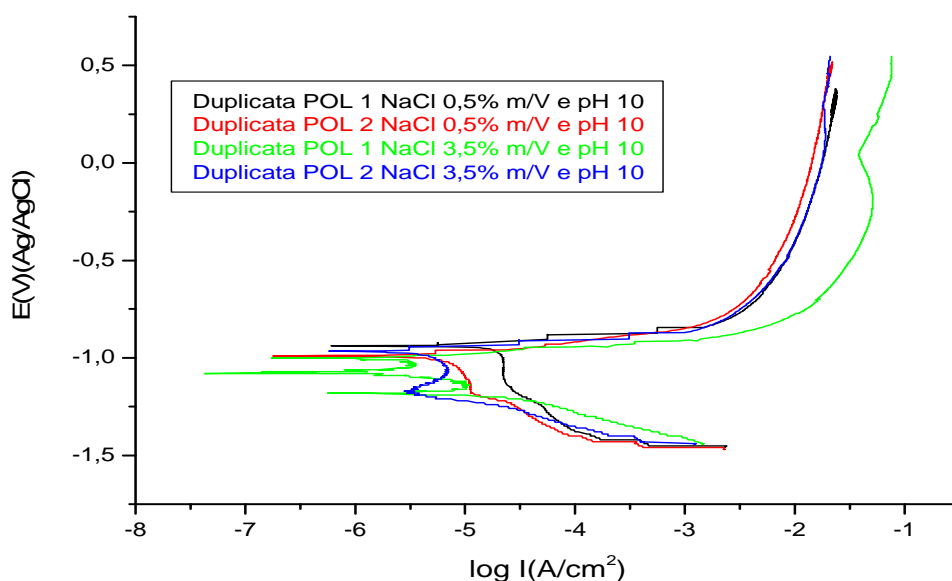


Figura 28 – Curvas de polarização em solução de NaCl 0,5 e 3,5% m/V, no pH 10

É notável que a análise das curvas de polarização formadas na solução NaCl 0,5% m/V e 3,5% m/V, gerou a Figura 28, que tem como foco o pH 10.

Para o presente estudo foi considerado o mesmo tempo nos diferentes ensaios, alterando-se apenas a concentração da solução, mas Frazão (2013) observou que o tempo também é relevante para influenciar o processo de corrosão, concluindo em suas pesquisas que o aumento do tempo de imersão na solução de NaCl motiva a progressão da corrosão no aço.

Schimidt (2016) realizou ensaios de polarização eletroquímica com valores muito semelhantes ao inferido neste estudo, destacando-se NaCl 0,1M; uma hora de imersão e 1 mV/s, além disso, foi realizado em duplicata, porém o pH utilizado pelo referido autor foi 5, atingindo como resultado a ideia de que o aumento do tempo de imersão do aço aumenta o processo corrosivo, posicionamento isonômico ao de Frazão (2013).

Neste estudo não foi realizada variação temporal, sendo determinado um período de cerca de uma hora e meia para cada duplicata, do qual uma hora foi demandada para o ensaio de potencial de circuito aberto e meia hora para o ensaio de polarização, com resultados que revelaram diferença apenas na alteração do pH de dois para dez. A Figura 29 apresenta a comparação dos ensaios em pH 10 e pH 2 para a solução de NaCl com concentração de 3,5% m/V.

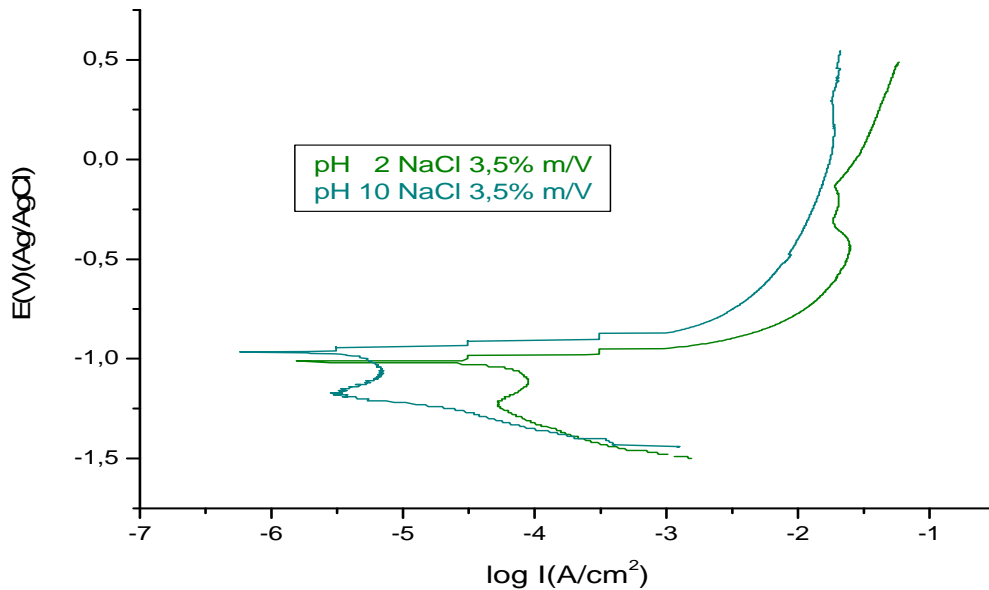


Figura 29 – Curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% m/V em pH 2 e pH 10.

Foi destacada acima a Figura 29, que revela justamente a superioridade do potencial de resistência à corrosão do pH 10. Através da figura supracitada, observa-se que o pH 10 manteve-se superior ao pH 2 em toda a evolução da curva de polarização.

Di Cunto (2005) explica através das curvas de polarização que no processo corrosivo do aço ocorre aumento da resistência à corrosão do material, conforme a redução do pH, posicionamento este que vai de encontro com o apresentando por Leibel (2008) que, considerando uma polarização, afirma que quanto maior for o potencial eletrodinâmico, maior é a resistência do material à corrosão, resultado este que é totalmente compatível ao encontrado no presente estudo, que revelou resistência superior à corrosão no pH 10, quando equiparado ao pH 2. A Figura 30 apresenta a comparação dos ensaios em pH 10 e pH 2 para a solução de NaCl com concentração de 0,5% m/V.

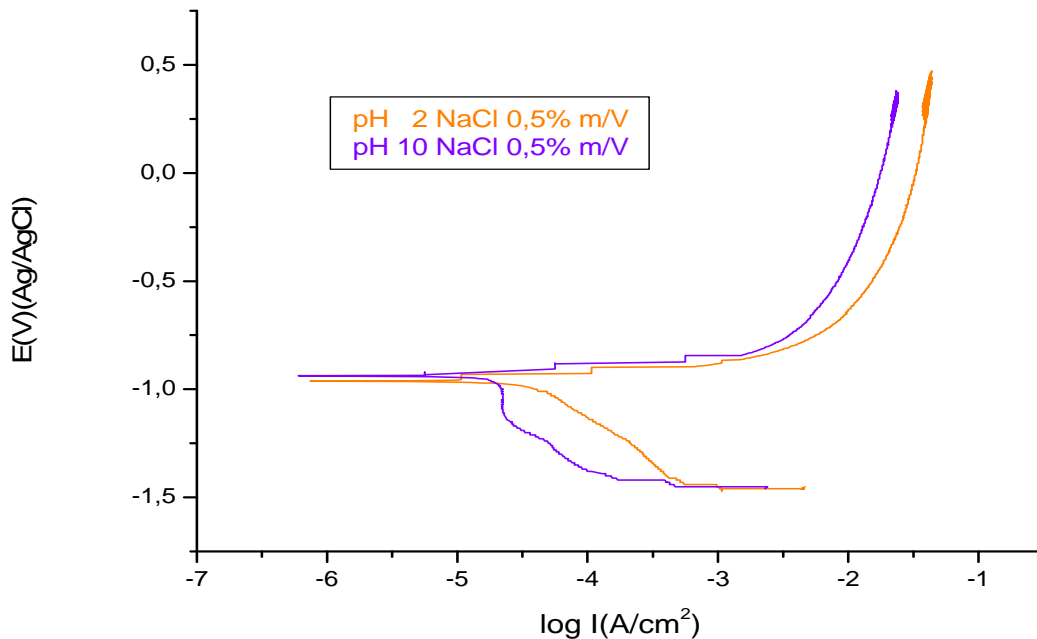


Figura 30 – Curvas de polarização em solução de NaCl 0,5% m/V em pH 2 e pH 10.

Em comparativo entre o pH 2 e pH10 apresentado na Figura 30, pode-se vislumbrar as curvas de polarização em solução NaCl de 0,5% m/V, construídas dentro de um intervalo temporal demonstrado. Observa-se que o potencial de corrosão do aço galvanizado foi muito próximo entre os pH 2 e pH 10, porém ainda assim o potencial de corrosão para valor de pH 10 é maior.

Para melhor vislumbrar o potencial de corrosão, foi construída a Figura 31, a partir do experimento realizado em soluções NaCl com diferentes concentrações e pH 6, sendo realizadas duplicatas de polarização, na qual ambas mantiveram resultados muito semelhantes, com poucas variações que as distinguiram, de modo que verificou-se que os diferentes pHs não exerceram influência significativa, mas tão somente a variação de concentração gerou alteração nos resultados de polarização.

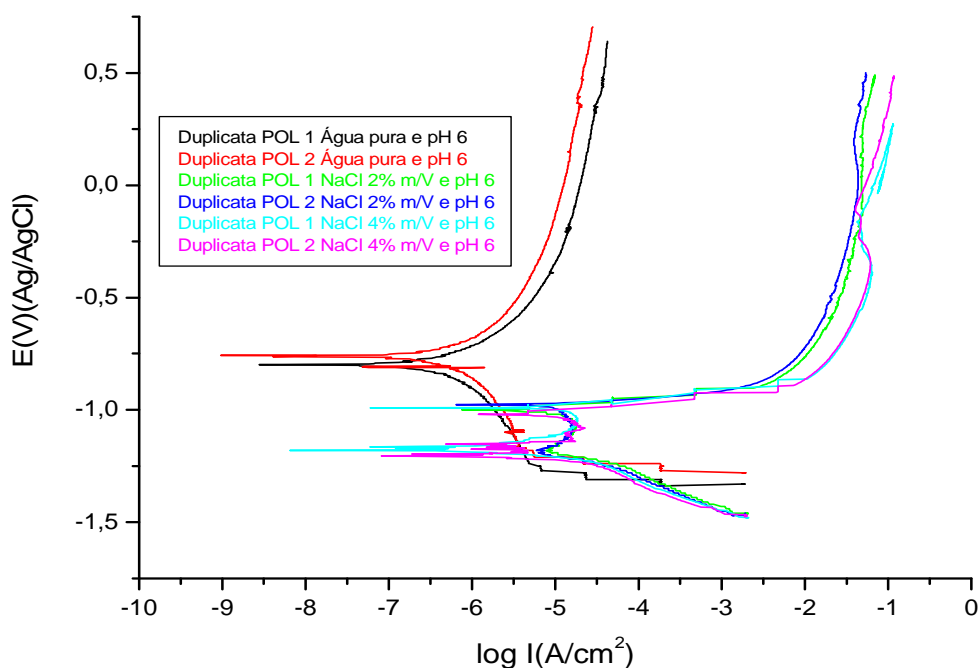


Figura 31 – Curvas de polarização em diferentes soluções de NaCl e pH 6

As curvas de polarização construídas a partir das soluções sem NaCl e com NaCl nas concentrações 2,0% m/V e 4,0% m/V não apresentam incidência de pite, mas tão somente passivação.

Ribeiro Neto (2015) revela em seus estudos, que o potencial de corrosão realizado entre os pH 1,0; 6,5; 2,0 e 4,0 é muito semelhante em diferentes soluções, que no caso do estudo do autor supracitado, tiveram por base NaCl e HCl.

Ainda de acordo com a Figura 31, é possível notar que em uma solução de NaCl a 4,0% m/V e pH 6, não há alterações relevantes entre as duplicatas de polarização.

Vale ressaltar que o aumento da concentração da solução de NaCl em pH 6 apresentou uma redução do potencial de corrosão do aço galvanizado, indicando que o mesmo é menos resistente em concentração de 4,0% m/V de NaCl considerando pH 6, sendo fundamental observar que é a concentração, e não o pH que exerce maior influência no processo de corrosão, em se tratando de ensaio de polarização. A Figura 32 apresenta os resultados de polarização potenciodinâmica anódica para solução de 2,0% m/V de NaCl e pH 0,4.

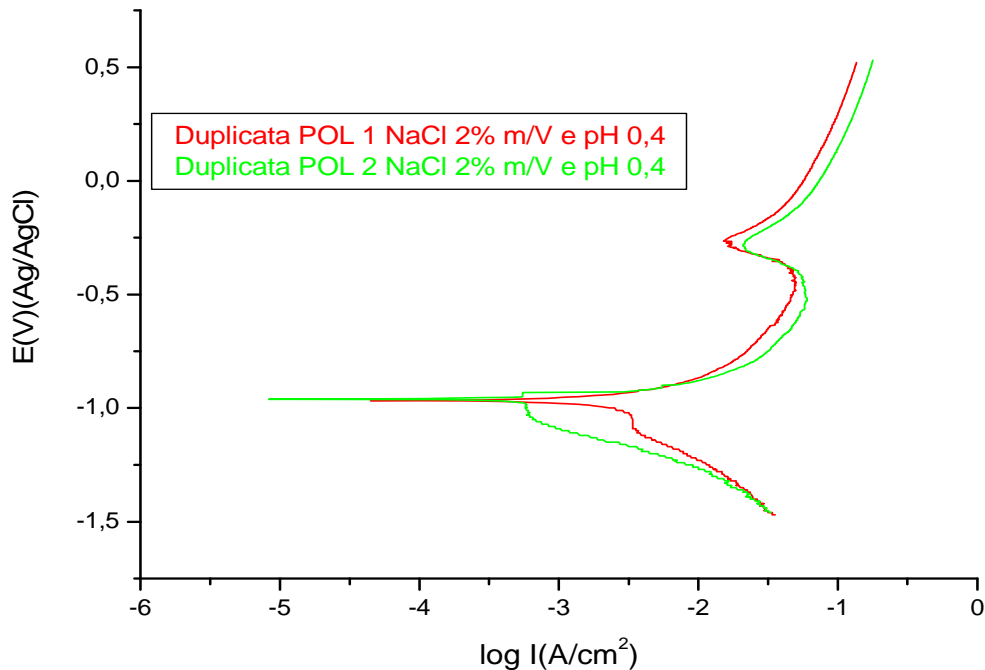


Figura 32 – Curvas de polarização em solução de NaCl 2% m/V e pH 0,4

Na Figura 32 é possível notar através da curva de polarização potenciodinâmica anódica, a presença de corrosão por pite em uma solução NaCl 2,0% m/V, em pH 0,4, revelando alterações significativas. Segundo Mattioli (2016), o potencial de pite é definido através de diferentes métodos, em especial pela curva de polarização e acrescenta: “[...] através de uma curva de polarização potencioestática, abaixo do qual a superfície do metal permanece passiva e acima do qual a corrosão por pites começa a se desenvolver na superfície do metal”.

Segundo Leibel (2008):

[...]Numa curva de polarização, a ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente, e o potencial eletroquímico onde este ocorre é chamado potencial de pite (E_{pite}). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão.

No caso representado pela Figura 32, houve redução do potencial de corrosão, o que motivou menor resistência do material e conseqüentemente, formação de pites de corrosão em -0,288V e -0,283V. A Figura 33 apresenta os resultados de polarização potenciodinâmica anódica para solução de 2,0% m/V de NaCl e pH 11,6.

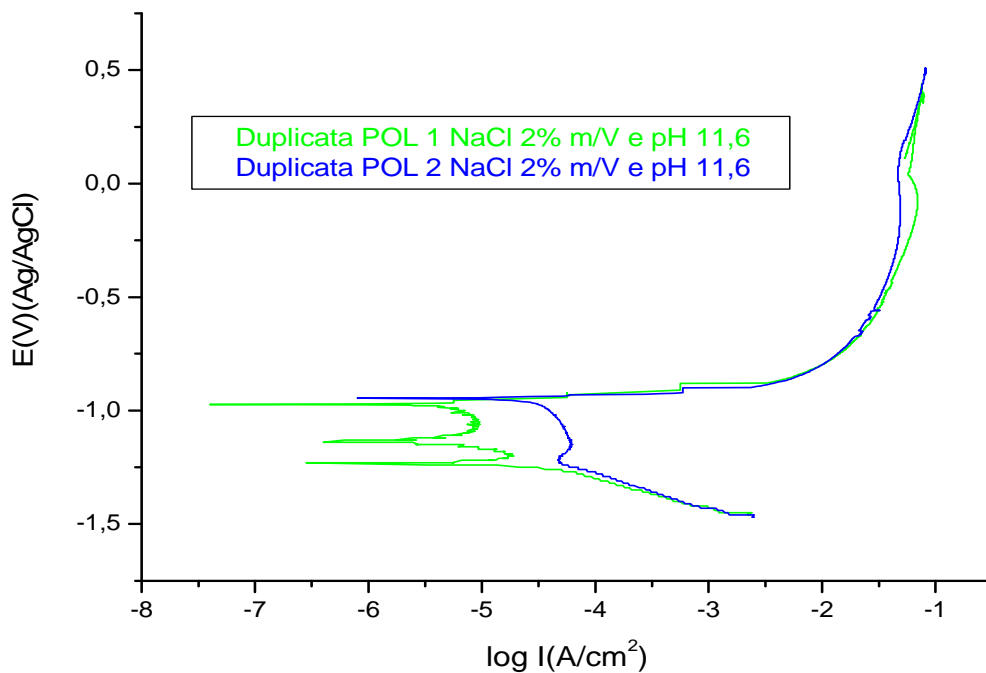


Figura 33 – Curvas de polarização em solução de NaCl 2% m/V e pH 11,6

É importante considerar, conforme Leibel (2008), que vários fatores influenciam na formação das curvas de polarização e conseqüentemente, na resistência à corrosão, com ênfase no tempo de imersão, a solução escolhida e o pH, o que foi percebido pela variação encontrada nas curvas de polarização formadas nos diferentes gráficos apresentados ao longo deste trabalho. A Figura 34 apresenta os resultados de polarização potenciodinâmica anódica para todas as condições experimentais.

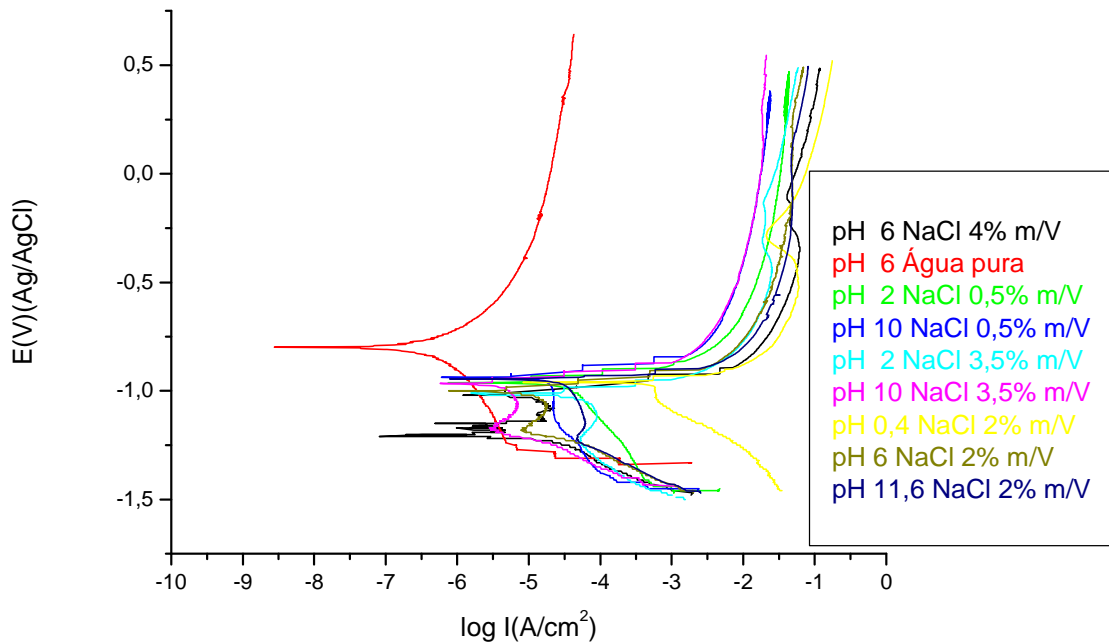


Figura 34 – Curvas de polarização em solução de NaCl em diferentes concentrações e pH

Considerando-se a Figura 34, é possível observar que todos os pH mantiveram um padrão na curva de polarização, há certo destaque para soluções com a mesma concentração de NaCl em que apresentaram maiores valores de potencial de corrosão para maiores valores de pH, revelando maior resistência do aço galvanizado em soluções alcalinas de NaCl. A Figura 35 apresenta os valores de potencial de corrosão obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica para cada condição experimental.

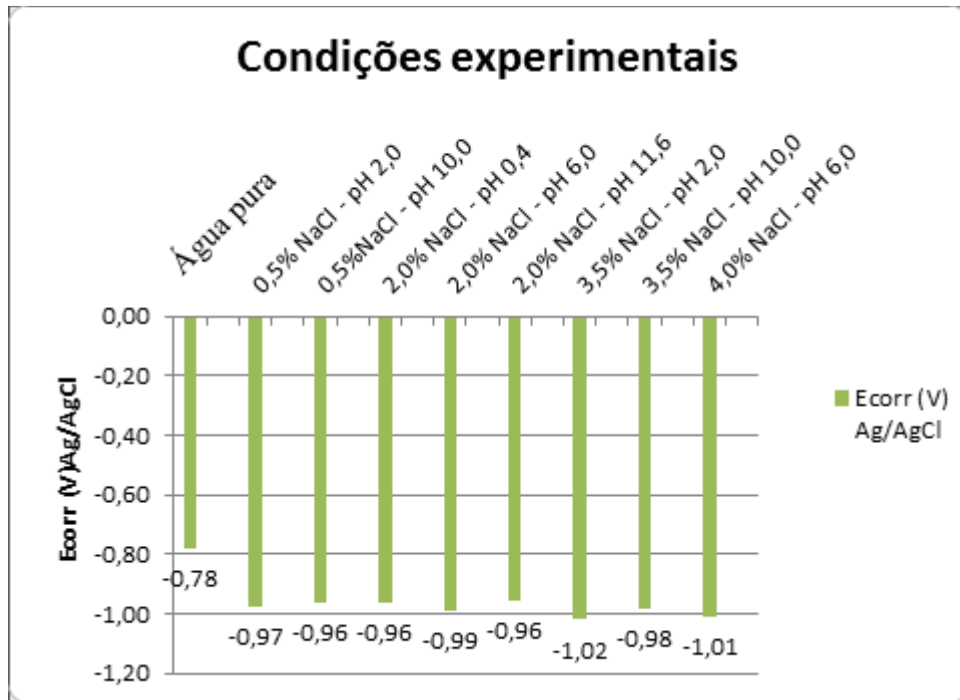


Figura 35 – Dados obtidos do ensaio de polarização potenciodinâmica anódica

A Figura 35 traz alguns dados quantitativos obtidos a partir das análises de polarização em solução NaCl em diferentes concentrações, ou seja, 0,5% m/V; 2% m/V; 3,5% m/V; 4% m/V, considerando os pH 2; pH 0,4; pH 6; pH 10; pH 11,6. É importante frisar que os resultados revelaram que o aço galvanizado é mais resistente em água pura sem acréscimo de NaCl e pH 6, alcançando potencial de corrosão de -0,78V, valendo ressaltar mais uma vez, que considerando os resultados obtidos neste estudo, não é o pH que exerce influência nos resultados de polarização, mas a concentração das soluções.

Vale ressaltar que os resultados revelados nos gráficos foram descritos na Figura 35, como forma de equiparar as diferentes concentrações da solução NaCl, considerando os pH escolhidos para realização do experimento.

Quando se compara a concentração da solução de NaCl, observa-se que para soluções mais concentradas o aço galvanizado apresentou uma menor resistência à corrosão, como pode ser evidenciado o valor de potencial de corrosão de -1,01V em solução de NaCl 4,0% m/V e pH 6 comparado ao valor de potencial de corrosão de -0,96V em solução de NaCl 0,5% m/V e pH 10.

6 ETAPAS DO PLANEJAMENTO E EXPERIMENTO

Em relação ao estudo de casos, utilizou-se inicialmente um planejamento de experimentos do tipo fatorial fracionado 2^k com 3 repetições no ponto central (PC), onde k representa o número de variáveis estudadas. As variáveis estudadas foram:

- pH: pH 2 (+1) e pH 10 (-1)
- Concentração do meio corrosivo: 0,5% m/V NaCl (+1), 3,5% m/V NaCl (-1)

Deste modo, obteve um fatorial fracionado $2^2 + 3PC$, totalizando 7 experimentos, cada qual realizado para se verificar as variáveis significativas (Tabela 2 e 3)

Tabela 2 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
pH	2	6	10
Concentração NaCl %(m/V)	0,5	2	3,5

Tabela 3 – Resultados experimentais para planejamento fatorial.

Ensaio	pH	[NaCl] %(m/V)	Corrente I(VA/cm ²)	Potencial de Corrosão (V)
1	-1	-1	7,49E-07	-9,62E-01
2	-1	+1	1,69E-06	-1,03E+00
3	+1	-1	5,99E-07	-9,38E-01
4	+1	+1	-6,40E-07	-9,67E-01
5 (PC)	0	0	-7,54E-07	-1,00E+00
6 (PC)	0	0	-7,54E-07	-1,00E+00
7 (PC)	0	0	-7,54E-07	-1,00E+00

Com os resultados obtidos no primeiro planejamento observou que nenhuma variável foi considerada estatisticamente significativa para a variável Corrente (VA/cm²) e somente a média para o Potencial de Corrosão (V). Sendo assim, foi realizado um segundo planejamento estatístico do tipo Delineamento Composto Central

Rotacional (DCCR), ou seja, acrescentou os pontos axiais para uma melhor visualização de como as variáveis em estudo estavam se comportando frente aos limites estudados, totalizando 2^2 experimentos, 4 pontos axiais e triplicata no ponto central, com um total de 11 ensaios(Tabela 5). A Figura 36 traz um fluxograma do planejamento em estudo.



Figura 36 – Análise DOE.

Fonte: Reis et. al., (2014).

As variáveis do planejamento estatístico analisadas foram: correntes (VA/cm^2) e potencial de corrosão (V), e terão por base o diagrama de Pareto, Tabelas das Estimativas dos Efeitos, Tabela de Análise de Variância (ANOVA) e a análise da superfície de resposta e curva de contorno. Os pH escolhidos para realizar os procedimentos básicos dos experimentos são, predominantemente, o pH 2 e o pH 10. A Tabela 4 e 5 traz a matriz dos níveis e a matriz do planejamento dos experimentos do tipo DCCR realizado, respectivamente.

Tabela 4 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial.

Variáveis	Níveis				
	Axiais (- α)	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)	Axiais + α
pH	0,4	2	6	10	11,6
Concentração NaCl %(m/V)	Água pura sem NaCl(0)	0,5	2,0	3,5	4,0

Tabela 5 – Planejamento experimental variando pH, Concentração, Corrente I(VA/cm²)E-06, Potencial de Corrosão(V)

Ensaio	pH	Concentração NaCl %(m/V)	Corrente I(VA/cm ²) E-06	Potencial de Corrosão (V)E+00
1	-1(2)	-1(0,5)	74,9	-0,962
2	-1(2)	1(3,5)	1,69	-1,03
3	1(10)	-1(0,5)	59,9	-0,938
4	1(10)	1(3,5)	-64	-0,967
5	-1,41(0,4)	0(2)	-8,35	-0,96
6	1,41(11,6)	0(2)	78,9	-0,945
7	0(6)	-1,41(0)	-2780	-0,799
8	0(6)	1,41(4)	1,19	-1,02
9(C)	0(6)	0(2)	-75,4	-1
10(C)	0(6)	0(2)	-75,4	-1
11(C)	0(6)	0(2)	-75,4	-1

De acordo com o diagrama de Pareto (Figura 37), nenhum dos parâmetros avaliados (concentração de NaCl% m/V e concentração de pH) foram estatisticamente significativos nestas condições dentro dos resultados de confiança ($p < 0,1$). Estes parâmetros causam pouca influência no processo, porém podem possuir maior influência sob outras condições.

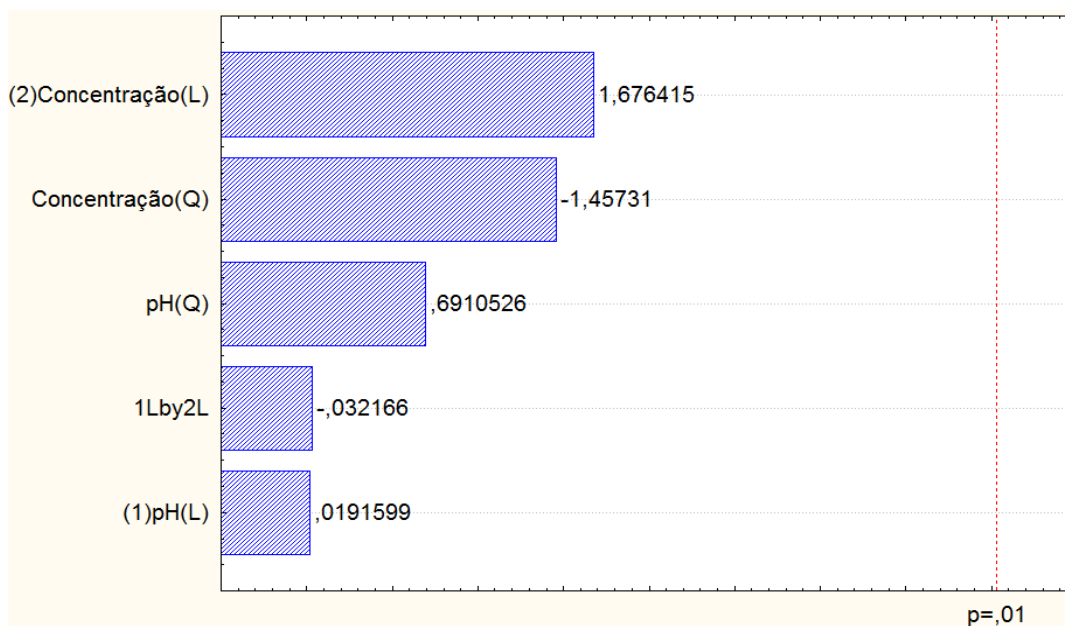


Figura 37 – Diagrama de Pareto do comportamento da Corrente (A) E-06

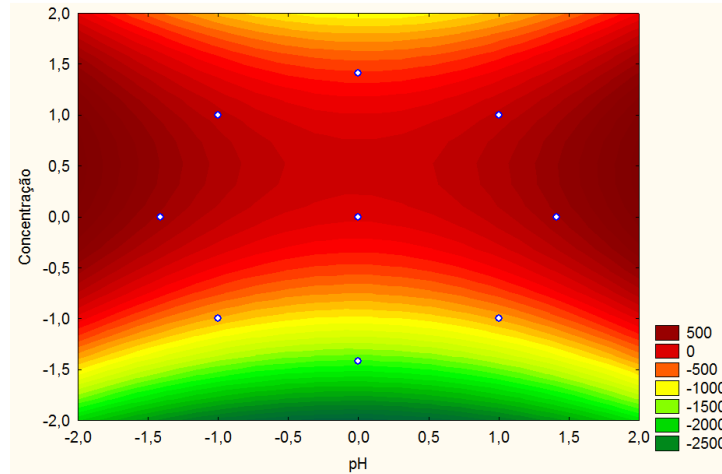
A Tabela 6 traz os resultados da Análise de Variância das variáveis estudadas. Através dos resultados foi possível calcular o valor de F_{calc} e comparar com o F_{tab} onde se observou que os dados são estatisticamente significativos.

Tabela 6 – ANOVA

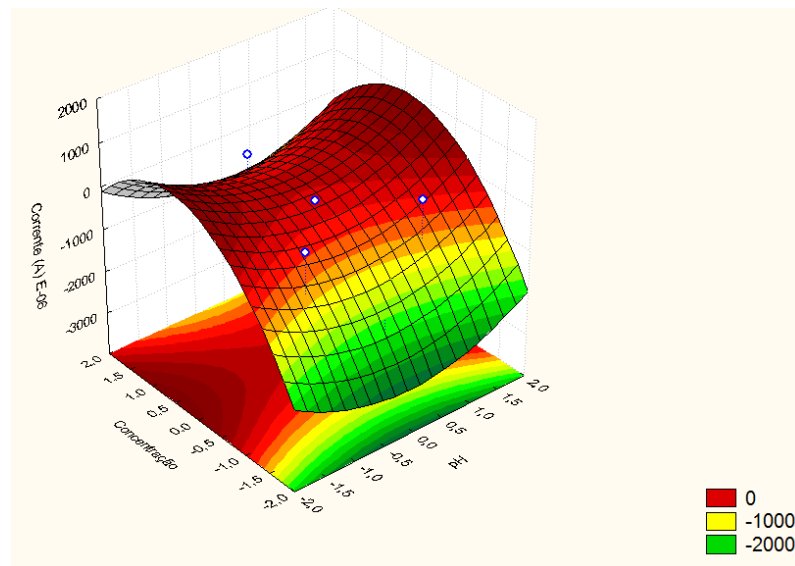
Parâmetro	GL	SQ	SQM	Fcalc	P
(1) pH (L)	1	228	228	0,000367	0,985455
pH (Q)	1	296485	296485	0,477554	0,520298
(2) Concentração (L)	1	1744793	1744793	2,810369	0,154504
Concentração (Q)	1	1318519	1318519	2,123761	0,204820
pH x Concentração	1	642	642	0,001035	0,975584
Resíduo	5	3104207	620841		
Total	10	7020424			

$F_{\text{tab}(1,9,0.1)} = 3,36$ e $F_{\text{calc}} = 11,4$ GL= graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, SQM=soma dos quadrado médio, Fcalc = F calculado.

A partir dos dados obtidos pela ANOVA, foi possível fazer o cálculo do teste F, a fim de garantir que os dados obtidos estão dentro da estatística com nível de confiança de 90%. O valor de F é calculado pela divisão entre os quadrados médios (SQM) para o modelo e os quadrados médios residuais. A Tabela 6 demonstra que o Fcalc é maior 3,8 vezes que o Ftab (F tabelado) e sendo assim, os dados são estatisticamente significativos. Isto pode ser visualizado na Figura 38 através da curva de contorno e da superfície de resposta das variáveis pH vs Concentração de NaCl, onde os resultados encontrados estão muito próximos do ponto central.



(a)



(b)

Figura 38 – (a) Curva de contorno e (b) superfície de resposta de pH vs Concentração de NaCl do comportamento da variável Corrente (A) E-06

Analisando as Figuras 37 e 38, pode-se concluir que o ponto ótimo para a resposta corrente (A) encontra-se na região de pH dos níveis codificados (-1) e (+1) e concentração de NaCl no ponto (0). Os valores reais podem ser observados na Tabela 5 supracitada.

Analisando agora como variável de resposta o potencial de Corrosão, pode-se observar pelo diagrama de Pareto (Figura 39) que a variável concentração de NaCl foi estatisticamente significativa nestas condições dentro dos resultados de confiança ($p < 0,05$ e 95% de confiança). Já o valor de pH não apresentou resultado dentro deste limite.

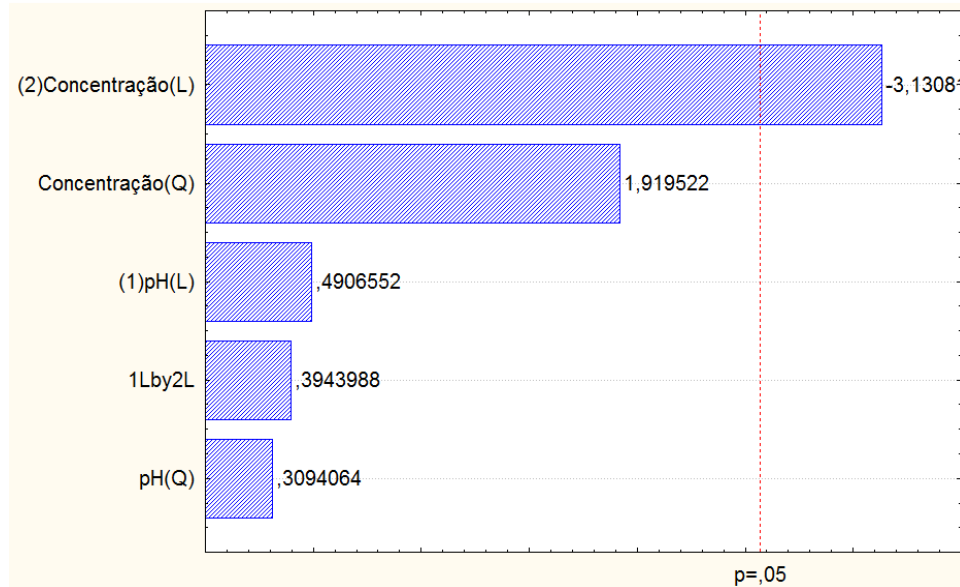


Figura 39 – Diagrama de Pareto comportamento do Potencial de Corrosão E+00

A Tabela 7 traz os resultados da análise de variância ANOVA.

Tabela 7 – Valores de ANOVA para Potencial de Corrosão E+00

Parâmetro	GL	SQ	QM	Fcalc	P
(1) pH (L)	1	0,000589	0,000589	0,240743	0,644444
pH (Q)	1	0,000234	0,000234	0,095732	0,769491
(2) Concentração (L)	1	0,023961	0,023961	9,801984	0,025934
Concentração (Q)	1	0,009007	0,009007	3,684563	0,112998
pH x Concentração	1	0,000380	0,000380	0,155550	0,709547
Resíduo	5	0,012223	0,002445		
Total	10	0,046334			

$F_{tab(2,8,0.05)} = 4,46$ e $F_{calc} = 11,37$ GL= graus de liberdade, SQ = soma dos quadrados, QM=quadrado médio, Fcalc = F calculado.

A partir dos dados obtidos pela ANOVA (Tabela 7) foi possível fazer o cálculo do teste F, a fim de garantir que os dados obtidos estão dentro da estatística com nível de confiança de 95%. A Tabela 7 demonstra que o Fcalculado é maior que o Ftabelado, sendo assim, os dados é estatisticamente significativo. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 40 e 41 através da curva de contorno e da superfície de resposta tendo como variável resposta o potencial de Corrosão. Os resultados ilustram que os melhores valores do potencial de corrosão são obtidos

independentes do valor de pH mas com concentrações de NaCl na região (+1) do planejamento de experimentos.

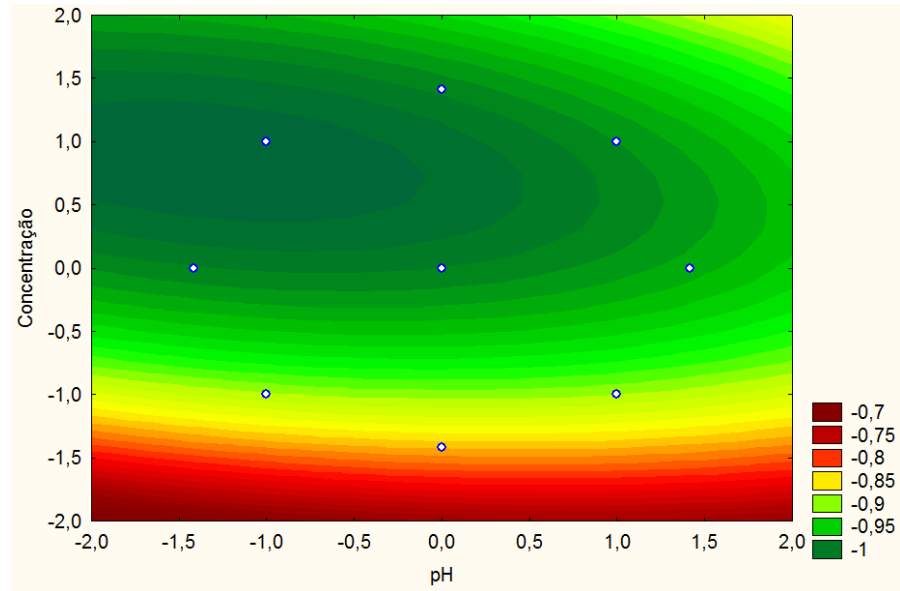


Figura 40 – (a) Curva de contorno de pH vs Concentração de NaCl no comportamento variável Potencial de Corrosão E+00

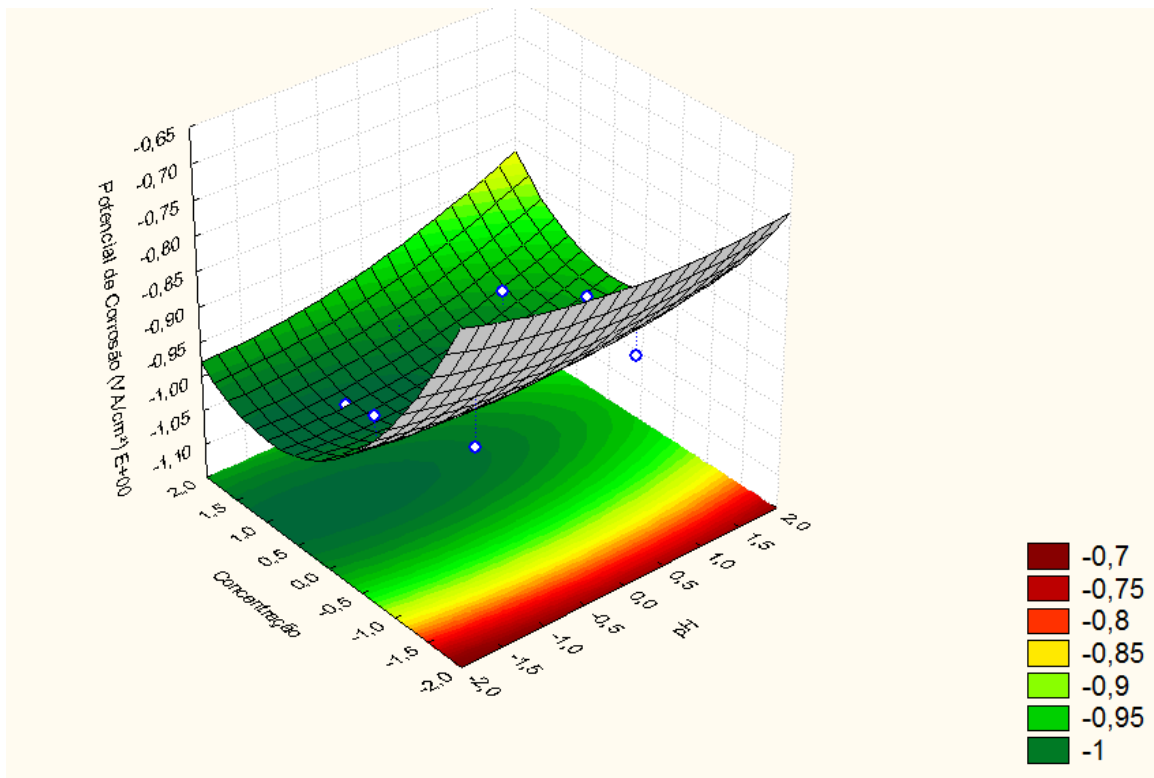


Figura 41 – Superfície de resposta de pH vs Concentração de NaCl no comportamento variável Potencial de Corrosão E+00

7 CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado, foi possível alcançar algumas conclusões a serem apontadas pela sua relevância, com destaque ao fato de que os objetivos propostos inicialmente foram alcançados, uma vez que foi avaliada a corrosão do aço galvanizado por meio de ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica anódica, em solução salina NaCl.

Foi possível inferir o fato de que todo o metal que sofre processo corrosivo gera um potencial específico de corrosão, que é um importante parâmetro para as análises experimentais, como as realizadas neste estudo, que apresenta o planejamento de experimentos, utilizando o DOE (Design of Experiments).

No ensaio de polarização os resultados obtidos não apresentaram interferências relevantes. Tanto nos ensaios de potencial de circuito aberto, quanto no ensaio de polarização potenciodinâmica anódica os resultados mantiveram certa linearidade entre os diferentes pH analisados, com ênfase no pH 2 e pH 10, devido a utilização de DOE, valendo inferir que as discrepâncias entre os diferentes pH não foram irrelevantes, com estabilidade e proximidade entre o potencial de corrosão do aço galvanizado em ambos os pH.

Ressalte-se ainda que foi possível inferir que as análises de polarização revelaram a influência da concentração nos resultados, não havendo interferência relevante motivada pelo PH, que se manteve linear, como foi possível observar ao longo do estudo.

Apesar da proximidade entre os pH 2 e pH 10, foi possível verificar maior resistência ao processo de corrosão do pH 10, confirmando a tese de Leibel (2008) na qual afirma que quanto maior o pH, maior será a resistência gerada à corrosão, posicionamento este que é isonômico ao encontrado neste estudo.

Pode-se inferir ainda que os resultados do planejamento e experimento realizado trouxeram informações muito relevantes, que tiveram por base a ideia de que em se tratando de valores de corrente, o pH exerce influência no processo de corrosão, sendo possível inferir o ponto ótimo para a resposta da corrente encontra-se em pH 2 e pH 10, ambos com concentração de 2% m/V, com nível de confiança de 90%.

Por outro lado, nos resultados obtidos para potencial de corrosão, verificou-se que o pH não é significativo, considerando o diagrama de Pareto e o limite de

confiança ($p < 0,05$ e 95% de confiança), diferente da variável concentração de NaCl, que revelou relevância estatística. A ANOVA também revelou que o pH não exerce influência nos valores do potencial de corrosão, mas tão somente, as concentrações de NaCl na região 3,5% m/V.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARENGA, E; LINS, V. F. C. **Atmospheric corrosion valuation of electro galvanize hot-dip galvanized and galvanneale dinterstitial free steels using accelerated field and cyclic tests.** *Surface & Coatings Technology* 306 (2016) 428–438.

AZAROUAL, M.A; HARRAK, E.F.EI; TOUIR, R.; ROCHDI, A.; TOUHAMI, M. Ebn. **Synergistic corrosion protection for galvanized steel in 3.0% NaCl solution by sodium gluconate and cationic surfactante.** *Journal of Molecular Liquids* 220 (2016) 549–557.

BALDIM, Adriano Cássio. **Análise do efeito da eliminação da camada de zinco na qualidade da solda a ponto em chapas de aços galvanizados.** Dissertação de Mestrado. Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2014.

CALERO, J.C.; L.C.; TERRADILLOS, P. G. **Influence of diferente way sofchloride contamination on the efficiency of cathodic protection applied on structural reinforced concrete elements.** *Journal of Electro analytical Chemistry* xxx (2016).

CARVALHO, J. BR. **Desenvolvimento de camadas anticorrosivas para proteção de aço carbono.** Tese Doutorado. Aracajú: Universidade Tiradentes, 2014.

CASIMIRO, P. J. N. **Materiais de contato com água para consumo humano, mecanismos de degradação e contaminação.** Tese de Doutorado. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2010.

DA SILVA, R.C.B.; PONTES FILHO, T.R. **Corrosão do aço carbono em meio sulfato na presença da bactéria Salmonella anatum.** Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p. 282-293, jun. 2008.

DELAUNOIS, F; TOSAR, F; VITRY, V. **Corrosion behavior and biocorrosion of galvanized steel water distribution systems.** *Bioelectro chemistry* 97 (2014) 110–119.

DI CUNHO, Julio Cesar. **Estudo da resistência à corrosão de aços inoxidáveis para uso na parte fria dos sistemas de exaustão de veículos.** Dissertação de Mestrado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005.

DUTRA, C. A. M. **Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletro depósitos de zinco e ligas de zinco em solução de NaCl e na presença de oxi-ânionsdo grupo VIB.** Tese de Doutorado. Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, 2010.

EL-LATEEF, H.M.A.B.D; EL-SAYED, A.R; MOHRAN, H.S. **Role of nickel alloying on anodic dissolution behavior of zinc in 3.5% NaCl solution**. Part II: Potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic studies. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015) 3152–3164.

FARIAS, C. A. **Estudo comparativo da resistência à corrosão de aços com aplicação em evaporadores**. Dissertação Mestrado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

FRAZÃO, Cristina Maria Vieira. **Durabilidade do betão auto-compactável reforçado com fibras de aço**. Dissertação de Mestrado. Braga/Portugal: Universidade do Minho, 2013.

FRECH, W. A. et al. **Avaliação eletroquímica do aço inoxidável AISI 403 para simular a corrosão em palhetas de tribunas a vapor**. Relatório Apresentado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2011.

GIL, A. C. **Métodos e Técnicas de Pesquisa Social**. 6ª Ed. São Paulo: Atlas, 2008.

GOMES, E. A. **Análise comparativa da resistência à corrosão de aços carbono em ensaios de campo e testes eletroquímicos**. Tese de Mestrado. Belo Horizonte: Universidade de Minas Gerais, 2013.

INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. **O zinco e a sociedade**. Disponível em <www.icz.org.br> [Acesso em 10 de maio de 2016].

JESUS, Michele David de. **Efeito do glicerol como aditivo para resistência à corrosão do revestimento de zinco obtido através de eletrodeposição**. Dissertação de Mestrado. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2015.

KIM, Y.S; KIM, J; CHOU, D; LIM, J.Y; KIM, J.G. **Optimizing the sacrificial anode cathodic protection of therail canal structure in se awater using the boundary element method**. *Engineering Analysis with Boundary Elements* 77 (2017) 36–48.

LEIBEL, N. **Influência da velocidade de varredura nos parâmetros de resistência a corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS S31600**. Projeto de Pesquisa. São Bernardo do Campo: Centro Universitário da FEI, 2008.

MATOS, F. A. de F. **Influência da temperatura de solubilização e do tempo de envelhecimento no comportamento a corrosão do aço superduplex UNS S32520**. Tese de mestrado. Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2015.

MATTIOLI, G.G. **Avaliação da corrosão interna em minerodutos brasileiros para transporte de minério de ferro**. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

MOREIRA, V. B. **Avaliação de revestimento orgânico sobre aço galvanizado de diferentes tamanhos de grão**. 15º Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície, Porto Alegre, 4º INTERFINISH Latino Americano, 2014.

MOUSAVIFARD, S.M.; ATTAR, M.M.; GHANBARI, A.; DADAGAR, M. **Application of artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system to investigate corrosion rate of zirconium-based nano-ceramic layer on galvanized steel in 3.5% NaCl solution**. *Journal of Alloys and Compounds* 639 (2015) 315–324.

MURI, P. **Uma breve revisão dos aços martensíticos e supermartensíticos utilizados na indústria do petróleo**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

PANNONI, F. D. **Aços estruturais**. 2015. Disponível em <<http://www.acominas.com>> [Acesso em 12 de junho de 2016].

PANNONI, F. D. **Princípios da galvanização a fogo. CBCA–Centro Brasileiro da Construção em Aço**. 2009. Disponível em:<<http://www.cbcaibs.org.br>> [Acesso em 10 de maio de 2016].

PEREIRA, A P. **Resistência à corrosão de aços austeníticos utilizados em meio à glicerina ácida em uma planta de produção de Biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

POKORNY, P.; TEJ, P.; KOURIL, M. **Evaluation of the impact of corrosion of hot-dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete – A review**. *Construction and Building Materials* 132 (2017) 271–289.

RIBEIRO NETO, Cláudio Brasil. **Influência do pH na resistência a corrosão do aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 Grau CN3MN**. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Metalúrgica. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2015.

RODRIGUES, M.I.e IEMM, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 1ª.Ed.-Campinas,SP: Casa do Pão Editora, 2005.

SANTOS, Á. P. dos; RODRIGUES, J. da S; DICK, L. F. P. **Estudo comparativo da resistência à corrosão de aços revestidos pelos processo de galvanização a fogo, galvannealing e galvalume**. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 10, n. 3, p. 280-286, jul-set., 2013.

SCHMIDT, Douglas Margarezzi. **Obtenção e avaliação de revestimentos de Silano e Tanino para a substituição da cromatização em aços galvanizados**. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Material, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

SILVA, E. R.L. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO₃ e CO₂**. Dissertação de Mestrado. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2008.

SOUZA, C. S. *et al.* **Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas de aços inoxidáveis lean duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW: resistência à corrosão.** *Soldag. Insp.* 2013, vol.18, n.3, pp.257-267. ISSN 0104-9224.

SOUZA, P.R. de. **Avaliação do desempenho de pré-tratamentos à base de bissilanos sobre aço carbono e aço galvanizado utilizados na indústria automotiva.** Tese de Doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.

TUTIKIAN, B.F., HILGERT, T. and HOWLAND, J.J. **Comparativo da aderência do concreto com aço sem proteção e o aço galvanizado a quente.** *Rev. IBRACON Estrut. Mater.* 2014, vol.7, n.2, pp.321-328. ISSN 1983-4195.

YADAV, A.P.; KATAYAMA, H.; NODA, K.; MASUDA, H.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. **Effect of Fe–Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments.** *Corrosion Science* 49 (2007) 3716–3731.