



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**REVESTIMENTO NANOCERÂMICO À BASE DE Zr E Zr/Ti COMO PRÉ-TRATAMENTO EM
AÇO GALVANIZADO**

Gustavo Zaro

00143183

Professor Orientador: Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre

Junho 2010

Agradecimentos

À Professora Doutora Jane Zoppas Ferreira, minha orientadora neste trabalho, pela confiança, apoio e tempo dedicado a mim.

Aos colegas do LACOR pela ajuda com os materiais e equipamentos, principalmente ao Professor Doutor Álvaro, ao futuro Doutor Tiago, à futura Mestre Juliana, à técnica Regina e ao futuro engenheiro Guilherme pelo auxílio nos ensaios.

Aos meus pais, Elio e Marinez, e ao meu irmão Eduardo, pelo carinho e apoio incondicional recebido, e também por me incentivarem sempre a realizar o meu melhor. Agradeço a eles por tudo isso.

Aos meus colegas de curso e de moradia, pelas conversas, pelos momentos de alegria e estudos compartilhados.

À UFRGS por proporcionar um curso de extrema qualidade e pela oportunidade de poder cursá-lo.

A todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	Corrosão	4
3.1.1	Formas de corrosão.....	5
3.1.2	Mecanismos de proteção.....	6
3.1.3	Corrosão em aço galvanizado	9
3.2	Fosfatização.....	10
3.2.1	Soluções de fosfatização	12
3.2.2	Processo de fosfatização por imersão em banho de fosfato de zinco.....	14
3.2.3	Impacto ambiental da fosfatização	17
3.3	Nanotecnologia	19
3.3.1	Revestimento Nanocerâmico	22
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
4.1	Corpo-de-prova	28
4.2	Tratamento de superfície	29
4.2.1	Revestimento com fosfato de zinco.....	29
4.2.2	Revestimento nanocerâmico	29
4.2.3	Tintas	30
4.3	Ensaio de resistência à corrosão.....	31
4.3.1	Potencial de circuito aberto	31
4.3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	31
4.3.3	Ensaio de névoa salina	33
4.4	Ensaio de resistência mecânica	34
4.4.1	Impacto	34
4.4.2	Aderência	34
4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1	Ensaio eletroquímico	37
5.1.1	Potencial de Circuito Aberto (OCP)	37
5.1.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	39
5.1.3	Névoa Salina	48
5.2	Ensaio de resistência mecânica	50

5.2.1	Impacto	50
5.2.2	Aderência	51
5.3	MEV/EDS	53
6	CONCLUSÕES.....	61
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
8	BIBLIOGRAFIA.....	64

Índice de figuras

Figura 1. Proteção catódica do ferro. O zinco vai corroer e evitar a corrosão do ferro. (13)	7
Figura 2. Ferro ligado a zinco e ligado a cobre. (9).....	8
Figura 3. Proteção anódica do Ferro. Uma falha no revestimento e o substrato sofrerá corrosão localizada, muito mais perigosa. (13).....	9
Figura 4. Morfologia de camadas fosfatizadas observadas ao MEV (a) sobre aço carbono e (b) sobre aço galvanizado. (21).....	12
Figura 5. Camada fosfatizada que sofreu a incorporação de lama. (15).....	16
Figura 6. Etapas de um processo convencional de fosfatização. (19).....	17
Figura 7. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia. (33).....	20
Figura 8. Imagem obtida por MEV sem (a) e com ATMP(b). (39).....	23
Figura 9. Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato. (34)	24
Figura 10. MET mostrando a nucleação preferencial ao redor de partículas intermetálicas com um revestimento mais espesso (a), o que não é visto em (b), onde a camada de revestimento nanocerâmico apresenta uma espessura mínima e não-uniforme em toda superfície. (38)	25
Figura 11. Evolução de massa de revestimento depositado com o passar do tempo. (37)	26
Figura 12. Revestimento nanocerâmico como camada intermediária, antes da pintura por cataforese. (46).....	27
Figura 13. Diagrama de Nyquist.	32
Figura 14. Potenciostato e célula eletrolítica.	33
Figura 15. Equipamento para realização do ensaio de impacto.....	34
Figura 16. Aspecto visual de como fica a placa antes de realizar o teste de aderência.	35
Figura 17. Potencial de circuito aberto (OCP) para amostras imersas em solução de NaCl 1M – aço galvanizado (branco), nanocerâmico Zr e nanocerâmico Zr/Ti.....	38
Figura 18. OCP usando solução de conversão para avaliação comparativa de cada pré-tratamento.	39
Figura 19. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado imerso em solução de conversão de Zr nos tempos de 2, 5, 10,30 e 60 minutos.....	40
Figura 20. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado imerso em solução de conversão de Zr/Ti nos tempos de 2, 5, 10, 30 e 60 minutos.	41
Figura 21. Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço galvanizado fosfatizado.	42
Figura 22. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado sem pré-tratamento imerso em solução de NaCl 0,1M para os tempos de 5 minutos, 1,2,24 e 48 horas.....	42
Figura 23. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr após 2 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2,24 e 48 horas.	43

Figura 24. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr após 5 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.	44
Figura 25. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr após 30 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.	45
Figura 26. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr/Ti após 2 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.	46
Figura 27. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr/Ti após 5 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.	47
Figura 28. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr/Ti após 30 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.	48
Figura 29. Amostras após 552 horas de exposição em névoa salina. Em (a) Revestimento Zr/Ti 30 minutos, (b) Zr/Ti 5 minutos e (c) revestimento fosfatizado.	50
Figura 30. Ensaio de impacto para os diferentes pré-tratamentos recobertos com filme de tinta: (a) fosfatizado, (b) nanocerâmico imerso 2 minutos, (c) nanocerâmico imerso 5 minutos, (d) nanocerâmico imerso 30 minutos.	51
Figura 31. Amostras após o ensaio de aderência. Respectivamente aparecem: amostra branca sem pré-tratamento, revestimento Zr/Ti 30 minutos e Zr/Ti 2 minutos.....	52
Figura 32. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado desengraxado e sem pré-tratamento.....	53
Figura 33. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado com o pré-tratamento usando fosfato de zinco.	54
Figura 34. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 2 minutos de imersão.	55
Figura 35. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 5 minutos de imersão.	56
Figura 36. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 30 minutos de imersão.	57
Figura 37. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 2 minutos de imersão.	58
Figura 38. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 5 minutos de imersão.	59
Figura 39. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 30 minutos de imersão.	60

Lista de tabelas

Tabela 1. Taxas de corrosão do aço galvanizado em diferentes ambientes. (11).....	10
Tabela 2. Composição química do aço galvanizado conforme fornecedor. (47)	28
Tabela 3. Condições do processo de fosfatização	29
Tabela 4. Etapas do processo de revestimento nanocerâmico	30
Tabela 5. Grau de aderência ilustrado conforme norma ABNT NBR 11003/1990	35
Tabela 6. Resultado das amostras pintadas expostas em névoa salina	49
Tabela 7. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes pré-tratamentos conforme a norma NBR 11003.....	52

RESUMO

O pré-tratamento de superfícies metálicas tem sido utilizado para aumentar o desempenho contra a corrosão e também melhorar a aderência entre o substrato e a tinta. Como a fosfatização convencional apresenta problemas ao meio ambiente, novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais. O presente trabalho apresenta um estudo comparativo do revestimento nanocerâmico em relação ao revestimento fosfatizado em aço galvanizado. O revestimento nanocerâmico é obtido através de solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio ou ácido hexafluorzircônio/titânio formando camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio/titânio na superfície.

Com o intuito de verificar a resistência anticorrosiva dos pré-tratamentos utilizados foram realizados diversos ensaios. O comportamento eletroquímico foi analisado através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Potencial de Circuito Aberto (OCP) em amostras sem pintura. Já as amostras pintadas foram utilizadas para avaliar o comportamento contra a corrosão através de ensaios mecânicos e de névoa salina. Para analisar a deposição do revestimento nanocerâmico foi realizado o ensaio de MEV/EDS.

Através dos ensaios de impedância eletroquímica, verificou-se que a deposição de nanocerâmico na superfície cresce com tempos maiores de imersão. Na análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva foi possível detectar na superfície a presença do óxido nanocerâmico formado.

A utilização do nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti melhora a resistência à corrosão do aço galvanizado. Os ensaios de aderência, impacto e névoa salina demonstraram que o nanocerâmico obtido para pequenos tempos de imersão apresenta desempenho equivalente ao substrato de aço galvanizado fosfatizado. Os resultados demonstraram que o uso deste tipo de revestimento é promissor na substituição do processo de fosfatização.

1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia, antes de receber a pintura final, a grande maioria das peças metálicas recebe uma camada de conversão química, principalmente em produtos onde se busca uma grande resistência à corrosão e produtos de elevada qualidade. O processo mais usado atualmente para este tipo de pré-tratamento é a fosfatização. (1)

O estudo na área de tratamentos de superfície tem sido cada vez maior. A exigência de tecnologias mais limpas e conseqüentemente uma menor quantidade de resíduos gerados, faz com que o uso do processo de fosfatização seja colocado em risco. Isso porque no mercado de hoje, muitas peças e dos mais diferentes tamanhos são fosfatizadas, resultando em uma grande quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados desde o desengraxe inicial até a lavagem final. Tudo isso vai contra a grande preocupação do mundo atualmente: sustentabilidade e redução do impacto ambiental. (2; 3; 4)

Atualmente diversas tecnologias estão sendo estudadas visando a substituição do processo de fosfatização que causa o problema de eutrofização nas águas.. Algumas inclusive já estão sendo usadas em escala industrial. Dentre esses novos processos, podemos citar revestimentos nanocerâmicos. Revestimentos cerâmicos são interessantes, uma vez que possuem uma maior resistência a oxidação, corrosão, erosão e desgaste em altas temperaturas sendo uma boa alternativa para a substituição da fosfatização. Também é importante ressaltar que são compatíveis com revestimentos poliméricos, como tintas. O processo nanocerâmico utiliza uma composição à base de flúor e/ou zircônio e/ou titânio para produzir uma camada nanocerâmica sobre substratos metálicos, isento de metais pesados e componentes orgânicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas. Para o revestimento de conversão do fosfato as camadas são em media de 20 μ m. Uma grande vantagem deste processo é que ele é realizado a frio. A corrosão dos revestimentos galvanizados pode ser monitorada através de ensaios Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. (5; 6; 7; 8)

Neste trabalho é mostrado o desempenho de dois tipos de revestimentos nanocerâmicos em chapas de aço galvanizado variando alguns parâmetros. Para a

análise dos resultados, foram feitos testes de impedância eletroquímica (EIE), potencial de circuito aberto (OCP), névoa salina, além da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Elementar por Energia Dispersiva (EDS).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a aplicação de revestimentos nanocerâmicos usando diferentes tempos de imersão em chapas de aço galvanizado, além da avaliação comparativa do seu desempenho em relação à fosfatização através de técnicas eletroquímicas, ensaios acelerados e ensaios mecânicos.

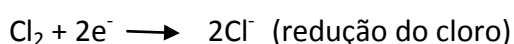
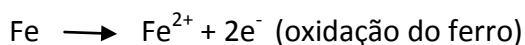
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração prejudica o desempenho do material deixando-o muitas vezes impróprio para uso. Problemas de corrosão acontecem nas mais diversas atividades e pelo fato de, em muitas delas, os investimentos serem de grande valor, a exigência é de que o material seja resistente à corrosão e tenha uma grande durabilidade. (9; 10)

A corrosão afeta a sociedade de várias maneiras: utilização de maiores coeficientes de segurança, necessidade de manutenção preventiva (pintura), utilização de materiais mais nobres, parada da utilização do equipamento ou da estrutura, contaminação de produto, perda de eficiência, perda de credibilidade, entre outros. Em relação às propriedades, a corrosão prejudica a resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, além do aspecto decorativo para algumas situações. O controle da corrosão deve ser realizado para evitar desde pequenos reparos até grandes catástrofes. Embora pareçam insignificantes, os custos com a corrosão podem representar até 5 % do PIB de um país, desde a prevenção da corrosão até investimento para reparação. Em alguns casos, o fenômeno da corrosão é desejável, formando uma camada passiva na superfície. (11)

A corrosão geralmente é um processo espontâneo, e caso não existisse o emprego de revestimentos protetores, teríamos total destruição dos materiais metálicos. Processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas, onde acontece uma transferência de elétrons de um componente químico para outro. Assim, o ferro metálico em presença de cloro se oxida enquanto o cloro se reduz, conforme exemplificado nas reações abaixo:



Além disso, o meio corrosivo é de extrema importância no estudo de problemas de corrosão. Cada material possui suas propriedades específicas para cada meio, podendo ser resistente em ambiente severo, mas susceptíveis à corrosão em ambientes naturais.

3.1.1 Formas de corrosão

A corrosão pode ocorrer de diversas formas, sendo que o conhecimento delas é muito importante para o estudo de casos. As formas de corrosão podem ser apresentadas de acordo com a maneira que ela se manifesta, aparência ou forma de ataque, sendo algumas mostradas a seguir: (9; 10; 11)

- Uniforme ou generalizada – perda uniforme de espessura;
- Galvânica – resultante do contato elétrico de materiais dissimilares, em presença de um eletrólito;
- Por placas – localizadas em algumas partes da peça;
- Pite – corrosão localizada formando defeitos pontuais, sendo uma forma de corrosão traiçoeira, pois pode levar à perfuração;
- Intergranular – se processa entre grãos da rede cristalina;
- Intragranular – se processa através dos grãos da rede cristalina;
- Filiforme – finos filamentos, porém não profundos que se propagam em diferentes direções;
- Corrosão sob tensão – ação combinada de uma tensão de tração e um ambiente corrosivo.
- Esfoliação – ocorre de forma paralela à superfície metálica de chapas onde se tem grãos achatados e ou alongados;
- Empolamento por H – penetração no metal, difundindo rapidamente na rede cristalina.

3.1.2 Mecanismos de proteção

Para proteger a peça metálica e evitar ou então retardar o processo de corrosão, há diversos mecanismos: uso de inibidores de corrosão no meio, modificação da superfície metálica, proteção catódica e proteção anódica. No caso de modificação superficial, os revestimentos protetores atuam basicamente por três mecanismos de proteção: proteção por barreira, proteção catódica e proteção anódica.

3.1.2.1 Proteção por Barreira

De longe é o mecanismo mais utilizado para combater a corrosão em materiais metálicos. Esse mecanismo consiste em formar uma camada entre o substrato (metal) e o meio corrosivo, sendo que muitas vezes este processo pode ser natural ou artificial. Em casos onde acontece uma proteção natural (filme de oxidação), esta camada formada geralmente é porosa e permeável permitindo assim a corrosão do material. Os revestimentos usados para reduzir a corrosão podem ser inorgânicos, metálicos ou orgânicos. O revestimento deve possuir um grau elevado de adesão à superfície.

Os revestimentos inorgânicos são chamados de revestimentos de conversão devido à forma como são obtidos. Normalmente são porosos, necessitando um tratamento posterior. Como exemplo deste tipo de revestimento, podemos citar a fosfatização, anodização e cromatização.

Já no revestimento metálico usa-se outro metal mais nobre ou mais ativo para revestir o metal base. No caso de usar um metal mais ativo, este mesmo atuara como anodo de sacrifício corroendo antes que o substrato. Em caso de revestimento com metal mais nobre, a proteção será maior desde que o revestimento seja uniforme e não contenha ranhuras ou falhas, pois caso isso ocorra, o substrato irá corroer, independente do revestimento. Cladização, imersão a quente e eletrodeposição são os processo empregados para obtenção de revestimentos metálicos. Os revestimentos orgânicos são largamente utilizados e compreendem as tintas, vernizes e alguns polímeros oxidáveis. (9)

3.1.2.2 Proteção catódica

A proteção catódica é uma técnica usada em todo mundo para proteger tubulações enterradas (gasodutos, oleodutos), plataformas marinhas, navios e embarcações e em grande parte de peças que envolvam o transporte de petróleo. Tem como grande virtude um controle seguro da corrosão, não sendo necessário desenterrar a tubulação, por exemplo, para avaliação. A proteção catódica pode ser por dois sistemas: usando anodo de sacrifício ou por corrente impressa. (12)

No caso de revestimentos a proteção catódica ocorre quando um metal mais ativo é usado como revestimento de um metal mais nobre. O sistema que exemplifica bem é o aço galvanizado. Caso ocorra uma falha neste material, um par galvânico fica exposto e, como o zinco oxida preferencialmente ao ferro, ele funcionará como ânodo e o ferro como cátodo, como é mostrado na figura 1.

A figura 2 mostra o caso em que o ferro pode ser protegido pelo zinco, mas é ele quem protege o cobre.

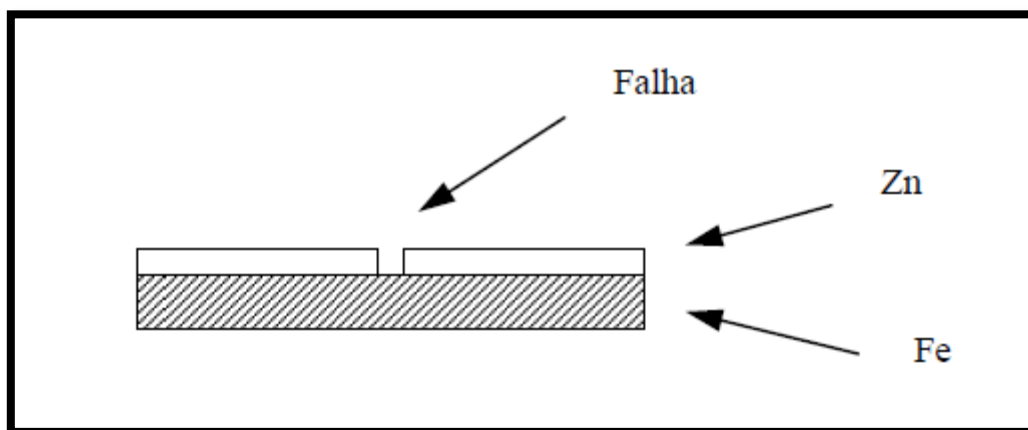


Figura 1. Proteção catódica do ferro. O zinco vai corroer e evitar a corrosão do ferro. (13)

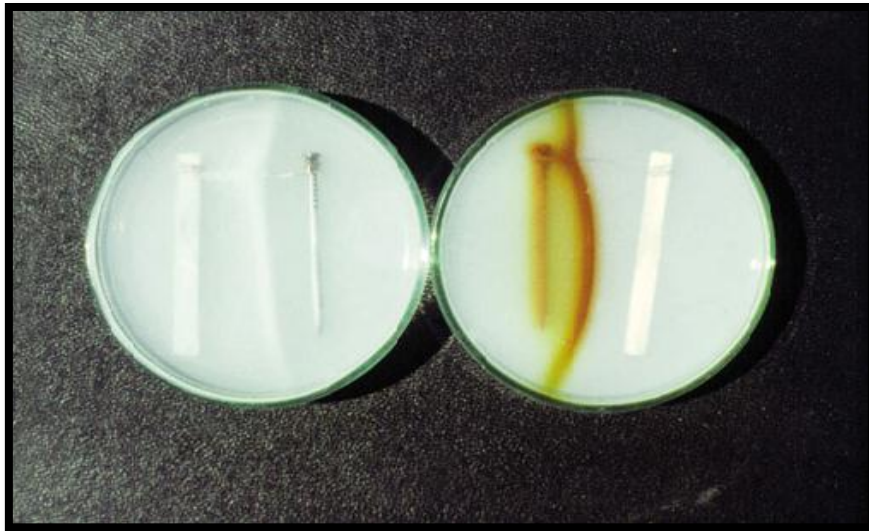


Figura 2. Ferro ligado a zinco e ligado a cobre. (9)

3.1.2.3 Proteção anódica

A proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora, através da aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente possibilita a passivação do material metálico, porém deve-se ter o controle do potencial, uma vez que um potencial muito alto pode voltar a dissolver o metal. É uma técnica usada em condições extremamente corrosivas. Nesta técnica há uma distribuição uniforme de densidade de corrente, necessitando apenas um só catodo auxiliar para proteger grandes extensões.

Outra possibilidade de acontecer a proteção anódica de um metal é permitir a passivação de um material ativo, como, por exemplo, o alumínio. Uma anodização permite a formação de uma camada de óxido sobre a superfície metálica, impedindo a continuidade da corrosão. Outra possibilidade é revestir com outro metal mais nobre, por exemplo, a proteção do aço por cromo (mais nobre). Porém este tipo de proteção requer um grande cuidado, uma vez que uma falha no revestimento provocará corrosão severa no substrato como é mostrado na Figura 3.

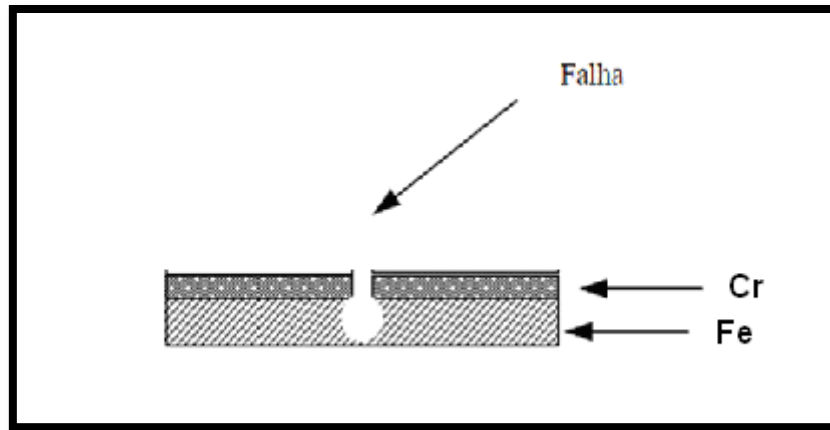


Figura 3. Proteção anódica do Ferro. Uma falha no revestimento e o substrato sofrerá corrosão localizada, muito mais perigosa. (13)

3.1.3 Corrosão em aço galvanizado

O zinco é muito utilizado em revestimentos, sendo o exemplo mais empregado no aço galvanizado. O aço galvanizado é obtido por imersão a quente, processo que consiste em mergulhar a peça de aço em um banho de zinco fundente. Após o aço atingir a temperatura do banho, forma-se uma camada aderente de liga zinco-ferro na superfície do aço e outra de zinco puro. Ambas tem fator de contribuição na resistência à corrosão e na vida útil do produto. A camada zinco-ferro depende da temperatura do banho e do tempo de imersão. Quanto maior for a temperatura e o tempo em imersão, maior será a espessura da camada formada. A camada de zinco depende também da velocidade de retirada do banho e do tempo de resfriamento.

Quando o aço galvanizado é exposto a atmosferas não-poluídas o óxido formado pelo contato com o CO_2 é de características protetoras. Já em ambientes industriais temos um processo severo de corrosão, pois neste caso temos a formação de sulfato de zinco solúvel, logo não protetor. O aço galvanizado tem sofrido casos de corrosão mais acentuados quando exposto a um pH muito ácido ou muito alcalino. Na tabela 1 a seguir temos a taxa média de corrosão do aço galvanizado em diferentes atmosferas. . (9; 11; 12)

Tabela 1. Taxas de corrosão do aço galvanizado em diferentes ambientes. (11)

Atmosfera	Penetração média (µm/ano)
Industrial	6,3
Marinha	1,5
Rural	1,1
Árida	0,2

As superfícies galvanizadas apresentam problemas de aderência para tintas de um modo geral. É comum ver placas de aço galvanizado pintadas e apresentando descascamento poucos meses após a sua aplicação. Isso acontece porque os sais formados pela oxidação do zinco têm características alcalinas. Eles são formados quando a água e o oxigênio permeiam o filme de tinta e atacam o substrato de zinco. Posteriormente estes sais saponificam a tinta, causando o descascamento. Para galvanizado o ideal é usar tintas que não são saponificáveis. Ou então usar um fundo à base de fosfato, que é uma tinta aplicável para metais não-ferrosos de modo geral. (14)

3.2 Fosfatização

A fosfatização de aço, aço galvanizado, zinco e alumínio, por vezes, representa uma etapa essencial em muitas áreas de acabamento superficial. É empregada com a finalidade de pré-tratamento antes da pintura, aumentando a proteção contra a corrosão, auxiliando na conformação a frio, e melhorando as propriedades de atrito de deslizamento de componentes em contato deslizante. A fosfatização é um tratamento de conversão da superfície metálica em um fosfato insolúvel do íon metálico. O fosfato insolúvel precipita sobre o metal modificando as suas propriedades superficiais formando uma camada espessa e porosa de finos cristais de fosfato fortemente ligado ao substrato. (15; 16; 17)

O processo foi descoberto em 1869 por Ross, porém a primeira aplicação em escala industrial foi no ano de 1906, realizada e patenteada por Coslett, tornando-se marcante até os dias de hoje. Pesquisas na área fizeram com que o processo de fosfatização se tornasse um processo altamente eficiente e atrativo. Devido à sua

economia, velocidade de operação e capacidade para obter excelente resistência à corrosão, resistência ao desgaste, adesão e propriedades lubrificantes, a fosfatização desempenha um papel significativo no segmento automotivo e diversas outras aplicações industriais. (15; 16; 18)

Em alguns casos a fosfatização pode ser usada simplesmente para evitar a corrosão da peça. Essa situação é usada quando se necessita uma resistência a corrosão temporária.

Sua maior utilização, no entanto é como camada intermediária entre o substrato e a pintura, pois a camada de fosfato, que se forma por ser porosa, oferece uma grande aderência, resultando em uma excelente resistência à corrosão. Neste caso, apresenta um comportamento sinérgico e o aumento de resistência à corrosão chega a 700 vezes. (19)

Embora a finalidade mais usual da fosfatização seja a proteção anticorrosiva, há outros casos onde a fosfatização é usada com outra finalidade como:

- Preparar a superfície metálica para receber agente adesivo metal/borracha ou os vários tipos de camadas plásticas existentes;
- Preparar o metal para sofrer deformações e minimizar a fricção causada, agindo como base de aderência para óleos e lubrificantes;
- Para auxiliar nas operações de conformação;
- Como isolante elétrico;
- Resistência ao desgaste e abrasão.

Atualmente é aplicada, principalmente em metais ferrosos (aço e ferro fundido), alumínio e suas ligas, zinco e suas ligas. A camada de fosfato formada é diferente em aço e aço galvanizado. Na chapa galvanizada os grãos possuem formato de agulha, enquanto na chapa de aço-carbono os grãos têm formato circular apresentados na Figura 4. (20; 21)

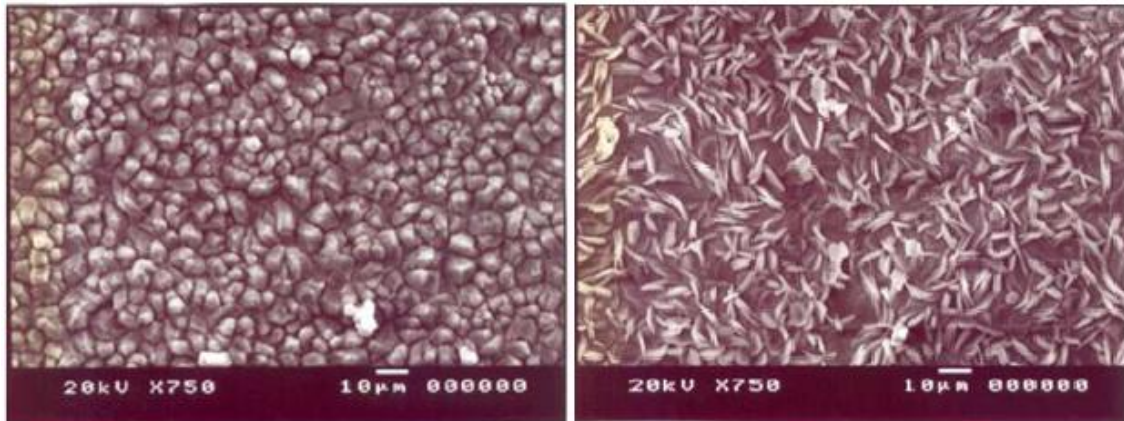


Figura 4. Morfologia de camadas fosfatizadas observadas ao MEV (a) sobre aço carbono e (b) sobre aço galvanizado. (21)

Os processos de fosfatização podem ser classificados de acordo com os seguintes aspectos:

- Composição do banho;
- Temperatura;
- Tempo;
- Modo de aplicação;

Esses fatores influenciam na camada formada, no tamanho e forma do cristal, na quantidade de lodo, o qual prejudica o desempenho do processo.

3.2.1 Soluções de fosfatização

A solução fosfatizante, conhecido na indústria como banho de fosfatização, pode ser de quatro tipos: fosfato de ferro, fosfato de zinco, fosfato de manganês e fosfato tricatiônico (Zn, Mn, Ni).

Fosfato de ferro

Também chamado de fosfato não-cristalino, é obtido quando o teor de ferro é baixo. Esse fosfato não-cristalino nada mais é que uma mistura de fosfato de ferro e óxido de ferro. As camadas obtidas geralmente são finas, exibem boa aderência para

tintas, além de apresentar um custo baixo. Outra grande vantagem é a possibilidade de combinar as ações de desengraxe e fosfatização em uma operação.

Fosfato de zinco

É o sistema mais usado, pois é versátil e confiável, indicado para ambientes mais corrosivos. Pode formar uma camada de fosfato mais espessa e tem uma grande capacidade de reter óleos e lubrificantes. Apresenta como inconveniente a sua baixa resistência à alta temperatura. Para aço galvanizado quando o banho contém unicamente fosfato diácido de zinco, a camada fosfatizada é constituída exclusivamente de hopeíta, um fosfato neutro de zinco, cristalizado no sistema ortorrômbico, com quatro moléculas de água de cristalização de fórmula molecular $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Fosfato de Manganês

É obtido em mistura com o fosfato de ferro na forma de cristais grandes. Forma camadas pesadas, estrutura cristalina e são obtidos somente por imersão. As camadas podem ser relativamente espessas e esse fosfato resiste até 200 C sem danificar.

Fosfato de Zinco tricatiônico

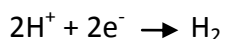
Esse tipo de camada nada mais é que camadas de fosfato de zinco modificadas adicionando-se ao banho sais de níquel e manganês ou cálcio. Nestes casos, têm-se na camada fosfatos duplos do tipo $Zn_2Me(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, onde Me representa níquel ou manganês. O zinco continua sendo o principal constituinte da camada. A adição dos íons de níquel e manganês promove um refinamento de grão e um aumento da resistência à corrosão da camada fosfatizada. Este tipo de camada também é chamada de fosfato de zinco tricatiônico. (15)

No caso de fosfatização de aço zincado, a presença de íons de níquel e manganês promove a modificação do fosfato de zinco formado (hopeíta modificada) tornando-a equivalente ao fosfato duplo de zinco e de ferro (fosfilita). O banho tricatiônico é o mais empregado industrialmente, devido a sua maior eficiência,

contudo é o mais caro e o mais oneroso quanto ao descarte industrial por causa da presença de metais pesados. Em certas ocasiões o uso de uma etapa de pré-fosfatização é utilizada evitando danos ao revestimento de zinco quando este sofre esforços mecânicos, além de melhorar o desempenho contra a corrosão. Ensaio eletroquímicos, porém mostraram que o desempenho do uso da pré-fosfatização ou não são semelhantes. (22; 23)

3.2.2 Processo de fosfatização por imersão em banho de fosfato de zinco

Os revestimentos a base de fosfato de zinco são obtidos pela formação de uma camada de fosfatos insolúveis. O revestimento formado é um conjunto de monocristais que se combinam formando uma camada relativamente compacta. A reação de fosfatização é caracterizada pelo princípio da corrosão ácida do zinco e posterior precipitação do fosfato de zinco. A dissolução do zinco, mostrada a seguir e a reação do hidrogênio, próximo a superfície, aumentam o pH.

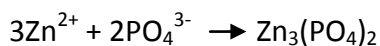
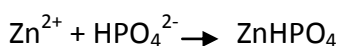
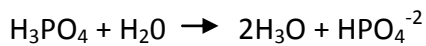


Na interface ocorre a transformação do fosfato de zinco solúvel em fosfato de zinco insolúvel. Essas reações ocorrem em perfeito sincronismo. Devido às reações de corrosão, o zinco é dissolvido e gradientes de concentração são depositados na camada limite. Normalmente a solução fosfatizante é saturada com fosfato de zinco primário, entretanto, por causa do aumento do pH na superfície do metal, a quantidade de ácido fosfórico livre muda e a concentração de fosfato aumenta. O crescimento dos cristais de fosfato continua até a cobertura completa da superfície por causa da diminuição de prótons. Geralmente, o tamanho de cristal do fosfato de zinco pode ser refinado por uma solução aquosa de fosfato de titânio. Essas partículas são aplicadas imediatamente antes da fosfatização. (24; 25)

Com a conversão de fosfatos primários solúveis em metais pesados insolúveis na regeneração de ácidos fosfóricos, acredita-se que a presença de certa quantidade de ácidos fosfóricos livres é necessária para inibir a hidrólise e manter o banho estável

para que ocorra a deposição do revestimento de fosfato. Altas temperaturas favorecem a precipitação de fosfatos terciários em um tempo mais curto, no entanto, demandam maior quantidade de ácido fosfórico. (21)

Partindo-se de uma solução contendo fosfato de zinco e ácido fosfórico livre, para o caso de zinco como metal base tem-se:



A adição de pequenas quantidades de ferro nos banhos de fosfato de zinco é benéfica, pois ajuda na formação de uma fina camada cristalina e uma menor porosidade do revestimento. O ácido fosfórico é um triácido, ou seja, possui mais de um hidrogênio dissociável e o seu grau de pureza é de grande importância. (26)

A formação de lama nos processos de fosfatização faz parte do processo e é difícil de ser evitada. Nos processos de fosfatização de metais ferrosos, esta lama é basicamente constituída de fosfato férrico: quando se fosfatiza um aço, mesmo na ausência de íons de ferro, o banho vai enriquecendo com íons ferrosos que pela ação do oxigênio dissolvido (no caso de banhos não-acelerados) ou pela ação dos oxidantes (no caso de banhos acelerados) passam a íons férricos e precipitam em forma de lama. Além do fosfato férrico, a lama contém sempre uma quantidade de fosfatos de metais que fazem parte da formulação do banho, como fosfato de zinco, manganês ou cálcio. Estes últimos formam-se por desbalanceamento do banho. A lama pode apresentar-se na forma cristalina de fácil sedimentação ou floculenta com dificuldade de sedimentação. A temperatura e a acidez livre são dois dos fatores que mais contribuem para a formação de lama, a qual é indesejada principalmente por dois fatores: (15)

- Questões econômicas: desperdício de fosfato, retirada da lama custa dinheiro.

- Qualidade da camada: a lama fica em suspensão quando agitada, podendo ser incorporada na camada formada no substrato. (Figura 5)

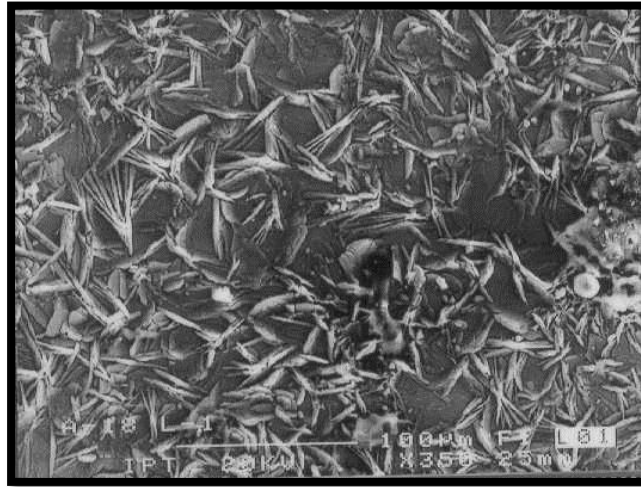


Figura 5. Camada fosfatizada que sofreu a incorporação de lama. (15)

Etapas do processo

O processo de fosfatização por imersão, exemplificado na Figura 6, é constituído de diversas etapas. A primeira etapa é o desengraxe alcalino, com objetivo de remover óleos e sujidades presentes. Entre cada processo, há uma etapa de lavagem, com o intuito de evitar possíveis contaminações dos banhos posteriores. A segunda etapa é a decapagem ácida para remover óxidos e carepas. No caso do aço galvanizado esta etapa pode ser omitida, pois decapagem ácida acaba sendo prejudicial.

O refinador é usado para criar pontos de nucleação na superfície metálica que induzam à formação de cristais pequenos e aderidos. Os sais de titânio, como já mencionado são usados nessa etapa. Segue-se o processo com a fosfatização e mais uma lavagem.

A etapa de passivação é um tratamento necessário para se obter a aparência desejada, resistência a corrosão e outras propriedades. Isso porque os revestimentos de fosfato apresentam uma porosidade de cerca de 0,5 %. Os poros se constituirão em grandes áreas anódicas altamente ativas. No caso de uma posterior pintura, esta etapa

não é totalmente necessária. Por fim a peça sofre a etapa de secagem e pintura se necessária. (9; 27)

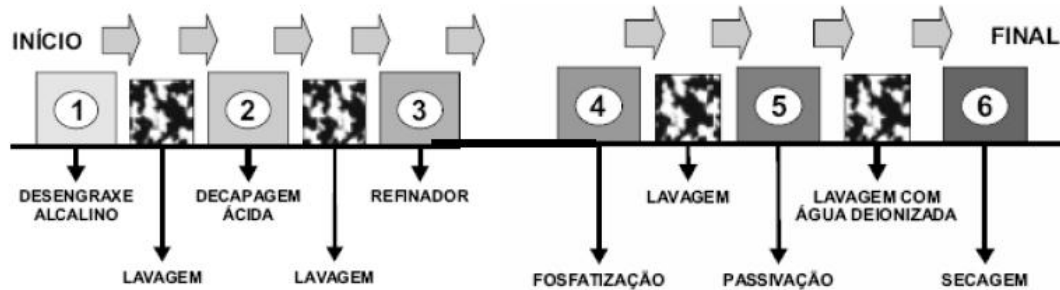


Figura 6. Etapas de um processo convencional de fosfatização. (19)

3.2.3 Impacto ambiental da fosfatização

O processo de fosfatização é uma das técnicas mais indicadas para tratamento de superfície de metais. Em função da área superficial e da quantidade de peças a ser tratada, o processo de fosfatização emprega volumes elevados de água e gera conseqüentemente, quantidades apreciáveis de resíduos sólidos e efluentes líquidos. A captação, tratamento e a utilização de grandes volumes de água no processo industrial resultam em um consumo maior de produtos químicos com a geração de maior quantidade de resíduos sólidos e efluentes líquidos nas Estações de Tratamento.

Os despejos industriais do processo causam graves problemas de poluição hídrica por conterem metais pesados, que acima de determinadas concentrações podem ser tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano. A reciclagem ou reuso das águas para fins diversos pode diminuir a demanda de água dos mananciais e minimizar a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgotos ou rios. Conforme estudo realizado, a água proveniente do processo pode ser reutilizada em banheiros e lavagem de pisos, porém para seu uso novamente no processo, deve ser adicionada água em condições normais. (2; 28)

A grande maioria das empresas tem uma visão incompleta dos impactos ambientais causados pela atividade galvânica, gerando assim dificuldades na

implantação de programas ambientais. As mudanças de processos ou produtos por outros com menores impactos ambientais se deve muito mais ao fato das pressões externas do que pela conscientização ambiental propriamente dita. A preocupação não está em prejudicar o meio ambiente ou não, mas apenas no lado econômico e social. A busca pela solução de problemas ambientais, dentro dos princípios de prevenção, aumenta a produtividade, melhora a competitividade e estimula a inovação. (29)

O lodo gerado no processo de fosfatização, também chamado de “borra de fosfato” é classificado segundo a NBR 10004 em Resíduos Perigosos (classe I). Existem vários métodos de disposição e tratamento dos lodos, sendo que o mais usado é o aterro industrial. Hidrometalurgia e eletrometalurgia também podem ser aplicados, porém ainda necessitam de um estudo mais aprofundado, e ainda estão longe de serem aplicadas para este fim em escala industrial. (25; 30)

Um dos meios encontrados para o lodo é usá-lo no co-processamento em fornos de cimento não causa danos ao processo de clínquerização. Análises mostraram que a incorporação do lodo não causou modificações no rendimento e também não apresentou modificações atípicas nas fases formadas. O material pode ser utilizado como substituto ao combustível, ou reaproveitado como substituto da matéria-prima, de forma que o resíduo a ser eliminado apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer. (29; 30)

Há também a possibilidade de utilizar o lodo de fosfatização para a produção de mudas de espécies nativas usadas em reflorestamento. Foram usados três tipos de espécies nativas e os resultados obtidos mostraram que o lodo de fosfatização possui alto potencial para utilização na agricultura, porém necessitam-se mais estudos para dimensionar a quantidade adequada a ser usada como fonte de nutrientes. (25; 31)

Com o intuito de reduzir os resíduos industriais e também realizar o desenvolvimento sustentável, novos processos de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos a fim de substituir o processo de fosfatização, reduzir o impacto ambiental e promover o progresso nos pré-tratamentos. Uma destas tecnologias desenvolvidas é o tratamento de superfície utilizando a nanotecnologia que possui menor consumo de energia por trabalhar à temperatura ambiente, processo

apropriado para diversos metais, possível aplicação sem enxágüe final gerando economia na utilização de água, tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, excelente promoção de aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico, geração de até 40 vezes menos resíduos sólidos, processos compatíveis com os equipamentos utilizados atualmente. (32)

3.3 Nanotecnologia

A definição freqüente de nanotecnologia usada é a tecnologia que envolve a fabricação de estruturas, aparelhos e sistemas com propriedades e funções novas devido a arranjos dos seus átomos à escala de 1 a 100 nanômetros. A idéia de utilizar estruturas atômicas construídas átomo a átomo foi proposta por Richard Feynman num famoso discurso em 1959, durante um encontro da Sociedade Americana de Física na Universidade da Califórnia. Firmam sugeriu meios para desenvolver a habilidade de manipular átomos e moléculas. Antes, nos anos 30, já Arthur Von Hippel tinha tido idéias semelhantes. (32)

O grande impulso da nanotecnologia veio a partir do lançamento de um livro (livro *“Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology”*) e da tese de doutorado realizados pelo professor K. Eric Drexler do *Massachusetts Institute of Technology – MIT*. A Figura 7 mostra a cronologia dos fatos da Nanociência.

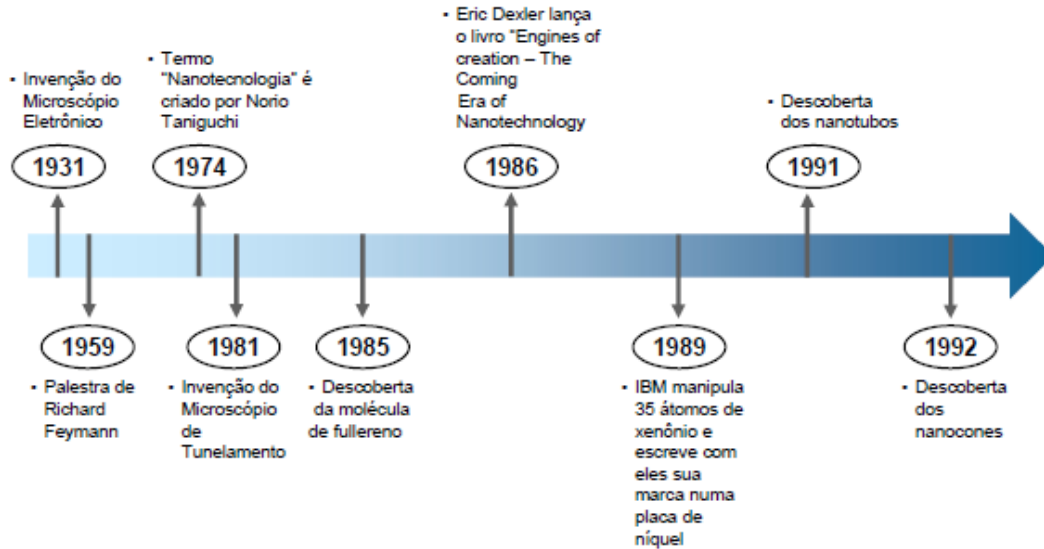


Figura 7. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia. (33)

O prefixo “*nano*” tem origem grega e significa “anão” e reflete bem o mundo da Nanotecnologia que engloba todo tipo de desenvolvimento tecnológico dentro da escala nanométrica, geralmente entre 0,1 e 100 nanômetros. Na escala nanométrica, um material passa a se comportar com base na física quântica, que difere em vários pontos da física clássica. Propriedades térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas podem ser atingidas quando certos materiais são submetidos à miniaturização em nano partículas, mantendo-se a mesma composição química. Reações químicas também podem ocorrer entre diferentes elementos químicos em proporções muito menores, dado que partículas nanométricas apresentam uma área de contato muito maior. A capacidade de manipular o átomo abre muitas perspectivas. Observar a matéria e trabalhá-la à escala atômica constitui um horizonte de inovações prometedoras. De uma maneira geral, os principais benefícios do avanço da Nanotecnologia são: (33)

- Controle das características desejáveis;
- Otimização do uso de recursos;
- Menor impacto ambiental;
- Desenvolvimento de fármacos com menores efeitos colaterais;
- Aumento da capacidade de processamento de sistemas computacionais.

A Nanotecnologia, ainda que em sua fase de desenvolvimento, já oferece ao mercado diversos produtos inovadores e eficientes. Vidros para automóveis, óculos de sol, equipamentos esportivos, protetores solar e cosmético, tecidos, televisores, chips, memórias para computadores, entre outros. O Brasil possui muita iniciativa de pesquisa, algumas sendo de ponta, porém carece de empresas dispostas a investir e comercializar produtos nanotecnológicos. Podemos separar a Nanotecnologia em três grandes áreas, as quais representarão grandes oportunidades num futuro próximo: (33)

- Biotecnologia;
- Semicondutores;
- Novos materiais, como, por exemplo, nanotubos de carbono.

Porém nem tudo é maravilhoso. A nanotecnologia apresenta novos riscos para a nossa saúde e meio ambiente e provocará impactos socioambientais novos, num cenário em que terá que ser reformulado toda a vivência dos nossos dias. O que complica a caracterização dos eventuais impactos sanitários, é que não se conhece efetivamente os nanoproductos que se fabrica. Constituídos freqüentemente de uma mistura de nanofibras, nanopartículas e diversos catalisadores (alumínio ou ferro), os nanotubos já comercializados parecem ter efeitos ainda mais inflamatórios que os pouco purificados. Alguns são citados a seguir (32):

- Nanopós que podem difundir-se por todos os espaços corporais, alvéolos pulmonares, sangue e mesmo através da barreira hemato-encefálica que protege o cérebro;
- A forma dos nanoproductos pode originar efeitos tóxicos. Assim, a exemplo das fibras de amianto, os nanotubos de carbono poderiam fixar-se nos alvéolos pulmonares e provocar cancros;
- As nanopartículas do óxido titânio e do dióxido de zinco usados em um grande número cosméticos, protetores solares e produtos pessoais do cuidado são fotoativos, produzindo radicais livres e causando danos do DNA às células humanas da pele quando exposto às radiações UV.

Nanotecnologia em tratamentos superficiais

A nanotecnologia tem sido usada em processos de tratamentos superficiais, ambientalmente favorável em comparação com o processo de fosfatização. Possui características interessantíssimas como a ausência de metais pesados (Ni, Cr), redução de lodo gerado, além de ser economicamente viável por requerer menos estágios no processo e é realizada a temperatura ambiente. Possuem como características uma fina camada, na ordem nanométrica. (34)

Segundo Duarte (35), entre os principais usuários desse novo processo estão as empresas fabricantes de eletrodomésticos, de construção civil e automobilística. Em poucos anos a fosfatização será completamente substituída por processos que usam nanotecnologia. Para Beatriz (35), revestimentos nanocerâmicos e silanos têm dupla finalidade de proteção: protege os metais e o meio ambiente.

Filmes poliméricos contendo silanos surgem como alternativa de passivação dos substratos à base de zinco, pois são moléculas que podem atuar como agentes de acoplamento, promotores de adesão e como protetores de superfícies. (36)

3.3.1 Revestimento Nanocerâmico

Essa nova geração de pré-tratamentos de superfície ecológica, econômica, isenta de metais pesados e dos íons de fosfatos, os quais causam eutrofização das águas (podendo causar a morte de animais) é baseada em uma combinação de nanoestrutura de cerâmica do tipo óxido metálico, com metais como zircônio e ou/titânio. (37)

Entre os revestimentos desenvolvidos para substituir a fosfatização e banhos livre de cromo, os banhos baseados em zircônio e/ou titânio tiveram grande aceitação. Os banhos usados são normalmente uma solução aquosa de fluoretos de boro, sílica, titânio ou zircônio. O banho pode conter polímeros orgânicos para uma maior proteção à corrosão. Além disso, uma pequena quantidade de hexafluor pode ser adicionada para aumentar a dissolução do filme de óxido formado. (38)

A incorporação de nanopartículas cerâmicas em tintas oferece uma melhor qualidade nas tintas comercializadas. Durante o processo de pintura, as nanopartículas

flutuam livremente na tinta, de tal forma que quando as peças são colocadas em altas temperaturas para o processo de cura da tinta, as redes cruzadas de nanopartículas formam uma densa rede ao contrário das longas cadeias moleculares formadas na pintura convencional. Isso permite ao verniz uma proteção mais eficaz à peça contra o desgaste. (8)

Alguns estudos foram realizados em ligas de alumínio. Um dos casos consistia no estudo de um revestimento híbrido de óxidos de zircônio/titânio e trimetil amino fosfato formado por imersão em solução de ácido flúor zircônio/titânio e ATMP. Através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e do Microscópio de Força Atômica (MFA), foi verificada a morfologia e estrutura, mostrado na Figura 8 que o revestimento híbrido parece ter uma distribuição muito mais densa do que o revestimento somente a base zircônio/titânio. (39; 40)

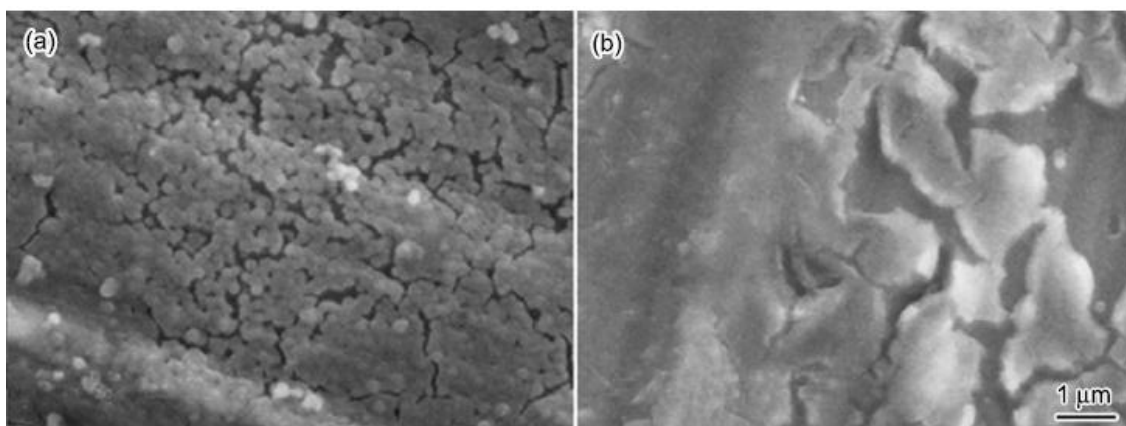
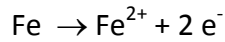
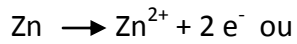


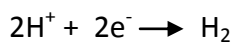
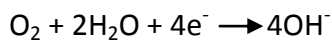
Figura 8. Imagem obtida por MEV sem (a) e com ATMP (b). (39)

Zircônia é um material interessante que oferece alta resistência mecânica, resistência à temperatura e estabilidade química, usado em laminas de turbinas, revestimentos ópticos com alta transparência e índice de refração e também como anti-corrosão em revestimentos de barreira. Vários autores citam o processo de deposição por spray em pirólise como sendo o mais utilizado, pois apresenta baixo custo e possibilidade de trabalhar na temperatura ambiente. A camada formada tem uma estrutura amorfa atingindo um tamanho de partícula de 90nm até 500 nm. Camadas de zircônia depositadas por este método têm demonstrado eficiência em meios ácidos, no entanto em meios salinos a proteção é ruim. A camada atua como uma barreira física, reduzindo a densidade de corrente. (41; 42)

Na formação do revestimento de zircônio/titânio, o zinco e o ferro tem grande solubilidade e dissolve-se formando:



O principal processo é o de redução do oxigênio ou evolução do hidrogênio:



A Figura 9 exemplifica o processo de formação da camada nanocerâmica em um substrato de aço.

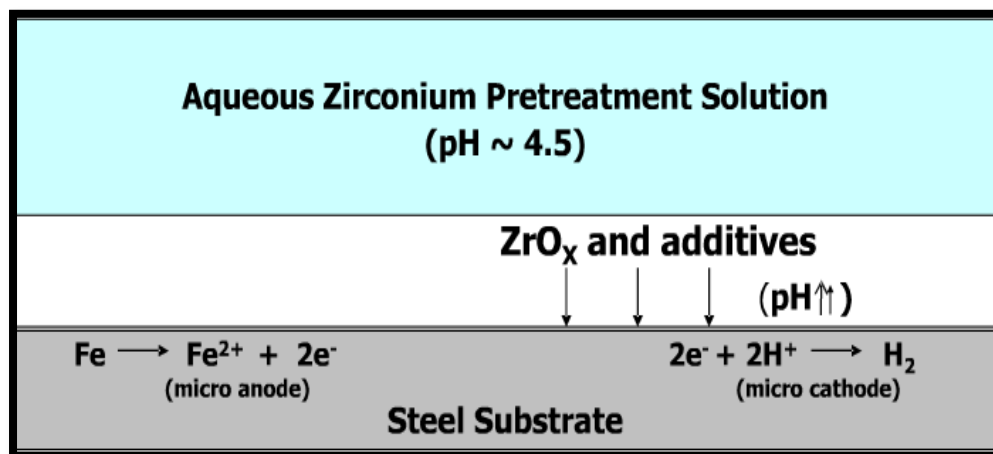
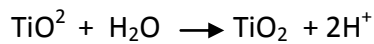
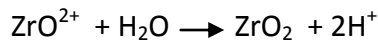


Figura 9. Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato. (34)

Essa reação ocorre preferencialmente nas partículas intermetálicas, ou defeitos superficiais. Devido à grande proporção anodo-catodo, a razão de matriz atacada por unidade de área é pequena. A alcalinidade local formada próxima das partículas intermetálicas, irá favorecer a seqüência de reações químicas e eletroquímicas também nas partículas intermetálicas, levando a precipitação de ZrO_2 e TiO_4 : (38)





A Figura 10 mostra uma nucleação preferencial de óxidos de zircônio/titânio ao redor das partículas intermetálicas em uma liga de alumínio AA 6060, resultando em uma redução da atividade catódica das partículas, crescendo mais o filme inibidor. Também se concluiu nesta pesquisa que uma imersão muito prolongada resultou na formação de polímeros ao longo das linhas de extrusão, sem formação do óxido zircônio/titânio.

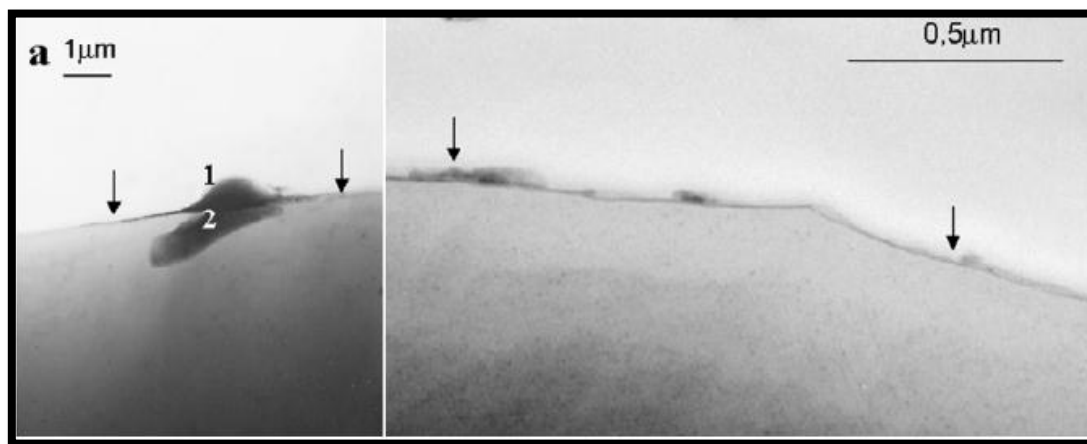


Figura 10. MET mostrando a nucleação preferencial ao redor de partículas intermetálicas com um revestimento mais espesso (a), o que não é visto em (b), onde a camada de revestimento nanocerâmico apresenta uma espessura mínima e não-uniforme em toda superfície. (38)

Outro modo de revestimento de conversão pode ser obtido usando uma solução de tetracloreto de titânio, ácido fluorsilicato e ácido nítrico. Estudos mostraram que em um pH muito ácido é insuficiente para precipitar o revestimento. Já em pH muito alto, a conversão química do revestimento é não-uniforme. A faixa de pH considerada ideal é entre 2,5 e 4. O aumento do pH local na proximidade da superfície conduz a hidróxido de titânio, hidróxido de zinco e hidróxido de silício a precipitarem sobre a superfície de zinco. O processo de corrosão do zinco em solução de conversão de titânio é uma combinação de zinco em dissolução anódica e evolução de hidrogênio ou de redução de oxigênio como processo catódico.

Compostos de titânio são conhecidos como inibidores catódicos, que podem reduzir a reação catódica do processo. (43)

O revestimento nanocerâmico é produzido em pouco tempo, sendo que o depósito de óxidos metálicos atinge um pico nos primeiros 30 segundos. Após isso segue um comportamento praticamente constante. Já os componentes do titânio e zircônio continuam a aumentar linearmente. A Figura 11 mostra a evolução da massa de revestimento em relação ao tempo.

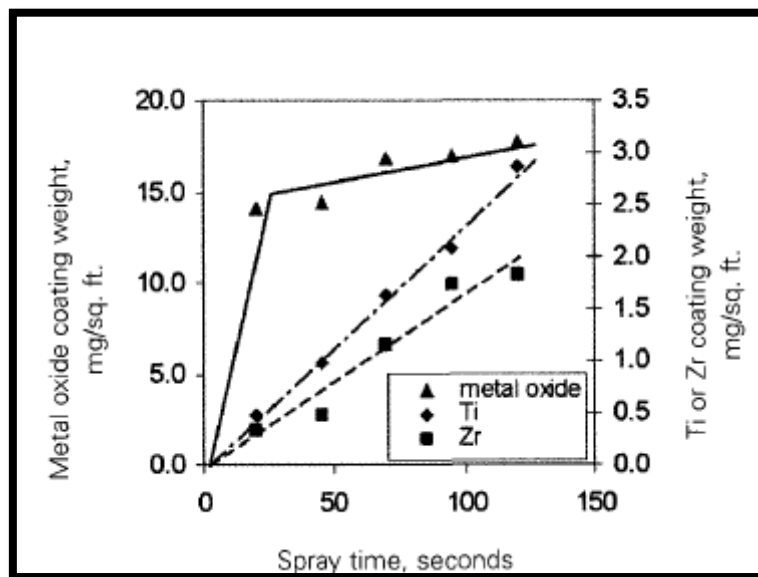


Figura 11. Evolução de massa de revestimento depositado com o passar do tempo. (37)

A camada de conversão nanocerâmica é aplicada em várias etapas, porém num processo mais simples que o da fosfatização. Inicialmente tem-se o desengraxe alcalino, seguido de duas lavagens, sendo a segunda usando água deionizada. Então, segue-se com a imersão no banho nanocerâmico, e uma última lavagem também usando água deionizada. O uso desta última lavagem não resulta em perda de revestimento. O processo não necessita da etapa de passivação e nem da ativação (esta quando se usa fosfato de zinco), usadas no processo de fosfatização. (37; 44)

O revestimento nanocerâmico com base em ácido hexafluorzircônio/titânio foi aplicado sobre o aço carbono em diversos tempos de imersão. Ensaios de névoa salina, ensaios eletroquímicos e análise pelo MEV mostraram que ao aumentar o tempo de imersão, a camada depositada de revestimento também cresceu. O pré-tatamento,

atuando como camada intermediária, garante uma boa adesão entre substrato e a tinta. (45)

Algumas empresas já utilizam o revestimento nanocerâmico à base de fluorzircônio em produtos comerciais, como, por exemplo, a Sasazaki, empresa que produz portas e janelas de aço. A empresa substituiu o processo de fosfatização pelo revestimento nanocerâmico, reduzindo assim, a quantidade de efluentes, o consumo de água e de energia. Após o revestimento, os produtos recebem a pintura através do processo de cataforese. A Figura 12 exemplifica o processo utilizado na empresa. (46)

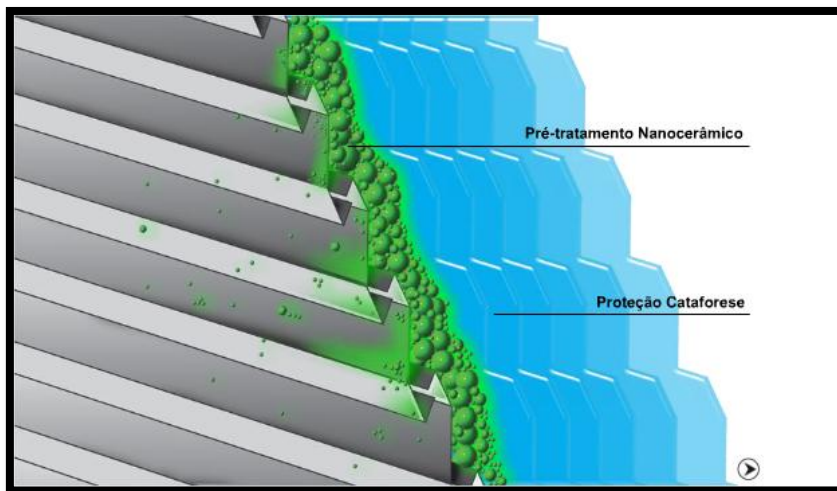


Figura 12. Revestimento nanocerâmico como camada intermediária, antes da pintura por cataforese. (46)

Em função dos benefícios que o revestimento nanocerâmico pode trazer aos processos industriais, neste trabalho foi estudado o revestimento nanocerâmico em superfícies zincadas, pois a literatura atual apresenta mais trabalhos referentes ao substrato de aço e alumínio, do que sobre o zinco.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente capítulo estão citadas as operações executadas o para tratamento superficial do substrato, bem como os ensaios e técnicas realizadas para avaliação do desempenho do revestimento.

4.1 Corpo-de-prova

Para os ensaios foram utilizadas chapas de aço galvanizado produzidas pelo processo de imersão a quente e cedidas pela empresa CSN (Companhia Siderúrgica Nacional). A composição química do aço pode ser vista na tabela 2. (47)

Tabela 2. Composição química do aço galvanizado conforme fornecedor. (47)

Elemento	Quantidade (%)
C	0,15
Mn	0,60
P	0,05
S	0,05

As chapas de aço galvanizado foram cortadas de acordo com a necessidade do ensaio. Basicamente foram usados 2 tamanhos de corpo-de-prova com as dimensões de 70 mm X 50 mm e 100 mm X 50, ambas com uma espessura de 1 mm. A área do corpo-de-prova para ensaios eletroquímicos foi de 1 cm².

Inicialmente os corpos-de-prova foram lavados em água corrente e imersas em uma solução para desengraxe utilizando o desengraxante comercial Saloclean 667N, o qual é indicado para desengraxe de peças de alumínio e galvanizado. O tempo de imersão em solução 5%(v/v) foi de 5 minutos a uma temperatura de 60° C.

Após o desengraxe as peças foram lavadas com água DI, onde era verificado também se o desengraxe havia sido bem sucedido, através do fenômeno da quebra-d'água. Na ausência de gotas de água, as amostras eram secadas usando jato de ar quente e posteriormente guardadas em um dessecador até serem revestidas.

4.2 Tratamento de superfície

Foram utilizados dois tratamentos superficiais utilizando o método de imersão:

- Fosfato de zinco;
- Revestimento nanocerâmico.

4.2.1 Revestimento com fosfato de zinco

O tratamento superficial usando fosfato de zinco foi feito após o desengraxe e lavagem da amostra. A composição do fosfatizante usado contém ácido fosfórico, ácido nítrico, óxido de zinco e sulfato de níquel, diluída a 5% em solução aquosa de água deionizada. O tempo de imersão na solução fosfatizante foi de 5 minutos a uma temperatura entre 80 e 90 °C. Após isso, as amostras foram lavadas com água DI (água deionizada) e secas com ar quente.

Tabela 3. Condições do processo de fosfatização

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Desengraxe	Saloclean 667 N	5	60
Lavagem	Água potável e DI	1	25
Fosfatização	Fosfato de zinco*	5	85
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

*ácido fosfórico 350 g/l, ácido nítrico 400g/l, óxido de zinco 230 g/l, sulfato de níquel 5 g/l

4.2.2 Revestimento nanocerâmico

O revestimento nanocerâmico provém de uma solução concentrada fornecida pelo fabricante. Para esta situação em estudo foram usados dois tipos de revestimentos nanocerâmicos:

- Hexafluorzircônio
- Hexafluorzircônio/Titânio

Para ambos os revestimentos, foram realizadas as mesmas etapas do processo, nas mesmas condições, variando apenas a composição. A solução de tratamento, com base

em ácido hexafluorzircônio/titânio e ácido hexafluorzircônio comercial foi diluída em água deionizada na concentração de 9 %, conforme orientações do fabricante e tiveram o pH ajustado para 4,0 com solução alcalinizante comercial. A tabela 4 mostra as etapas do processo utilizado. (48)

Tabela 4. Etapas do processo de revestimento nanocerâmico

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Desengraxe	Saloclean 667 N	5	60
Lavagem	Água potável e DI	1	25
Revestimento	Nanocerâmico	Variável	25
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

As peças foram imersas em solução de conversão através do método de *dip coating*, utilizando o equipamento Elevador de Disco MA 765-Marconi, com velocidade de imersão de 7 mm.s^{-1} . Após imersão, as chapas permanecem paradas em solução de acordo com o tempo pré-estabelecido de 2, 5 e 30 minutos, à temperatura ambiente e foram retiradas na mesma velocidade. Para o caso com 2 minutos, o qual é usado industrialmente, apenas não foi realizado o ensaio de névoa salina.

4.2.3 Tintas

Nos ensaios onde se necessitava verificar a adesão entre o revestimento e uma posterior pintura e também no ensaio de névoa salina foi aplicada sobre o revestimento uma tinta comercial brilhante branca do tipo esmalte sintético da marca Suvinil. A tinta foi aplicada por imersão da peça através do método de *dip coating*, utilizando o equipamento Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi, com velocidade de imersão de 7 mm.s^{-1} em um tempo de 3 segundos e após esse processo, as amostras sofreram a cura em temperatura ambiente por 48 horas.

4.3 Ensaios de resistência à corrosão

4.3.1 Potencial de circuito aberto

Inicialmente o Potencial de circuito aberto (OCP) foi registrado como uma função do potencial em relação ao tempo para amostras já pré-revestidas em tempos de imersão comercialmente usados (80 segundos). Esse ensaio foi realizado em NaCl 1M. Outro ensaio de OCP foi realizado durante a imersão em solução ácida à base de hexafluorzircônio e hexafluorzircônio/titânio, a fim de acompanhar a deposição da camada de conversão.

As medições foram realizadas utilizando célula eletroquímica, com um eletrodo de Ag / AgCl e um contra-eletrodo de platina. O OCP foi obtido para um tempo de imersão em NaCl de até 3600 s. A obtenção do revestimento de conversão foi a temperatura ambiente e pH 4,0.

4.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Em função desta técnica ser mais complexa em comparação com as outras técnicas eletroquímicas utilizadas, será feita uma breve descrição da técnica.

A EIE consiste no estudo da resposta de um sistema à aplicação de uma perturbação de pequena amplitude, seja ela em potencial ou em corrente, sendo o mais comum a perturbação em potencial (E) e medindo a variação em corrente (i) devido ao fato das perturbações em potencial serem muito mais rápidas. Quanto menor a amplitude do potencial, menor será a variação da resposta na corrente. A relação temporal entre o potencial e a corrente corresponde à impedância do sistema, pois a impedância Z pode ser definida como uma relação entre E e i:

$$E(t) = Z \cdot i(t), \text{ onde } Z \text{ é chamado de impedância. (49)}$$

Assim como a resistência, a impedância é a medida da capacidade de um circuito de resistir à passagem de corrente elétrica. Diferente da resistência, a impedância é dependente da frequência e não tem os sinais de potencial e corrente

em fase um com o outro. Quando a resposta da corrente não está em fase com relação ao potencial, o sistema apresenta características capacitivas ou indutivas e a impedância possui um componente imaginário. Quando não há essa diferença de fase entre estímulo (potencial) e resposta (corrente), o sistema possui característica resistiva e a impedância possui somente um componente real. As medidas de impedância são mais comumente representadas através dos chamados diagramas de Nyquist e Bode.

No diagrama de Nyquist (Figura 13) os valores experimentais de Z'' e Z' são representados diretamente no gráfico Z'' versus Z' . Esse tipo de representação consiste em um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$. Onde R_p é a resistência de polarização e R_e é a resistência do eletrólito. Os pontos que correspondem a baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z' e é igual à $R_e + R_p$. À medida que o valor de ω aumenta, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{m\acute{a}x}$ e, para valores tendendo a ∞ , voltam a se aproximar do eixo Z' no ponto indicado por R_e . (49)

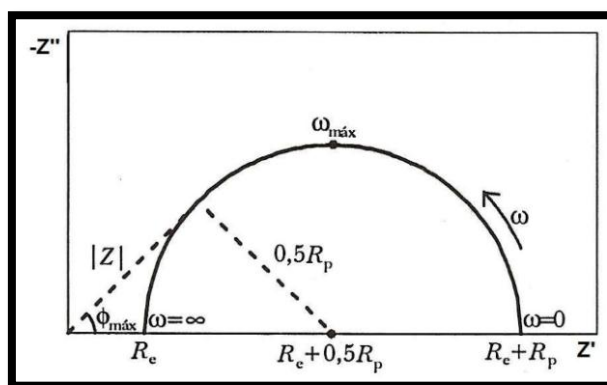


Figura 13. Diagrama de Nyquist.

A partir do diagrama de Nyquist obtêm-se dados para o cálculo da capacitância atribuída ao sistema em estudo.

Ensaio de EIE

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados utilizando-se o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie, com o programa FRA para ensaios de potencial de circuito aberto e o programa GPES para

ensaios de impedância eletroquímica. Foi usado um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência de Ag / AgCl. O eletrólito usado foi uma solução NaCl 0,1M.

No potencial de circuito aberto mantido pelo potenciostato foi aplicada uma perturbação senoidal de amplitude (A.C.) de $10 \text{ mV}_{\text{rms}}$. Esta perturbação senoidal foi aplicada numa varredura de frequências desde 10 KHz até 10 mHz.

As medidas foram realizadas em peças fosfatizadas, brancas (substrato sem revestimento) e recobertas com filmes nanocerâmicos a fim de avaliar comparativamente a resistividade dos filmes. As medidas foram realizadas após 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas de imersão. Para a plotagem dos dados na forma do diagrama de Nyquist, foi usado o software Microsoft Excel .

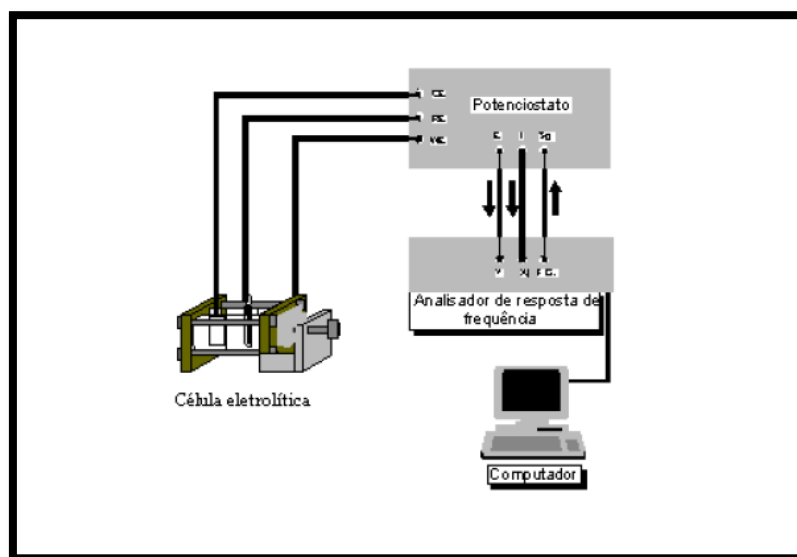


Figura 14. Potenciostato e célula eletrolítica.

4.3.3 Ensaio de névoa salina

Também chamado de *salt-spray*, o ensaio tem por objetivo simular as condições encontradas em ambiente marinho, altamente corrosivo, através da nebulização de uma solução aquosa de cloreto de sódio (5% em peso) na temperatura $35 \pm 2^\circ\text{C}$, com pH entre 6,5 e 7,2, e umidade relativa de aproximadamente 97 %. O período de exposição na névoa salina foi de 552 horas. As amostras ensaiadas são posicionadas na câmara com um ângulo de 30° , seguindo a norma ASTM B117-2003, e utilizando o equipamento Bass. Para a realização deste ensaio as amostras foram tratadas com o devido tratamento de conversão a ser analisado, pintadas com uma

tinta comercial esmalte branco, além de um isolamento nas laterais da peça com parafina para garantir que não houvesse interferências no resultado. (50)

4.4 Ensaios de resistência mecânica

4.4.1 Impacto

Através deste ensaio, é possível determinar a resistência da pintura em relação aos tratamentos realizados, usando uma deformação por impacto. O aparelho usado foi Omicron Instrumentos modelo 192 (Figura 15) e a norma NBR 14127 foi usada para realização deste ensaio. A chapa é presa a um suporte onde um peso de 2 kg é largado de uma altura de 101 cm diretamente na película. O passo seguinte consiste em virar a chapa no lado contrário e realizar o ensaio nas mesmas condições. A análise é feita a olho nu, verificando se aconteceu a perda de aderência ou ponto de falha na chapa.

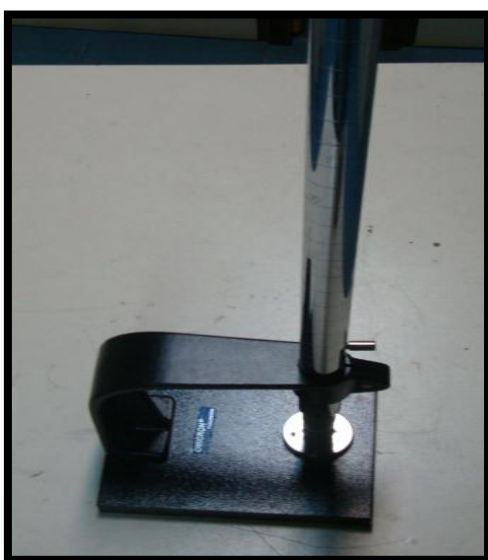


Figura 15. Equipamento para realização do ensaio de impacto

4.4.2 Aderência

O teste de aderência é usado com o intuito de verificar o grau de adesão da pintura sobre os pré-tratamentos analisados. O grau de adesão foi medido conforme a norma ABNT NBR 11003/1990 (Tabela 5). Inicialmente a peça pintada sofreu cortes com o auxílio de um estilete, com força necessária para atingir o substrato. Os cortes foram feitos de modo a formar 25 quadrados de 1 X 1 mm (figura 16). Uma fita adesiva

apropriada foi colocada sobre a área cortada, de modo a ficar bem fixada para garantir um bom contato com o filme. Logo após a fita foi retirada rapidamente com um golpe instantâneo. O grau de adesão é avaliado em função da área de descolamento da tinta.

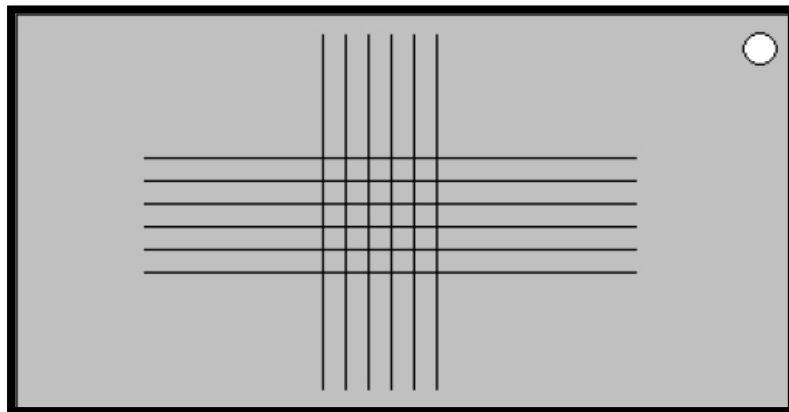
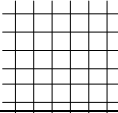
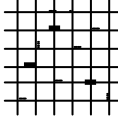
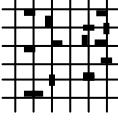
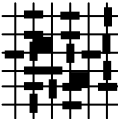
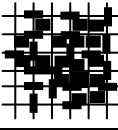


Figura 16. Aspecto visual de como fica a placa antes de realizar o teste de aderência.

Tabela 5. Grau de aderência ilustrado conforme norma ABNT NBR 11003/1990

Grau de aderência	Descrição da fita após destacá-la	Imagem
Gr ₀	Nenhuma área da película destacada.	
Gr ₁	Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada	
Gr ₂	Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada	
Gr ₃	Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada	
Gr ₄	Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada	

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras com revestimento nanocerâmico foram metalizadas com ouro e submetidas à análise pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também à análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL- JSM 5800, com uma tensão de 20 KV pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica – UFRGS.

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar a morfologia do revestimento nanocerâmico depositado na superfície do substrato e compará-las com uma amostra de aço galvanizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos são relacionados, ao revestimento nanocerâmico (zircônio e zircônio/titânio) utilizando diferentes tempos de imersão (2, 5 e 30 minutos) e também ao revestimento de fosfato. Uma peça somente galvanizada sempre foi usada como branco para efeitos comparativos. Para ensaios de névoa salina, aderência e impacto as amostras foram pintadas.

5.1 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados foram Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e névoa salina. Para definir tempos de imersão em solução de conversão foi realizado o ensaio de Potencial de Circuito Aberto (OCP).

5.1.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O primeiro ensaio realizado foi a medida do potencial de circuito aberto (OCP) para ambos os revestimentos nanocerâmicos no eletrólito de NaCl 1M. As peças de aço galvanizado foram imersas na solução de conversão por 80 segundos, tempo utilizado industrialmente. Na Figura 17 nota-se que, comparativamente com uma amostra somente galvanizada (branco), há uma redução na diferença de potencial para o revestimento nanocerâmico de Zr/Ti ficando praticamente constante em -1,03V durante a realização do ensaio, ou seja, uma hora de imersão. Já o revestimento apenas de Zr apresentou um aumento na diferença de potencial passando de -1,05V para quase -1,09 V após 1 hora de ensaio. O nanocerâmico Zr/Ti apresentou potenciais ligeiramente mais nobres que o aço galvanizado, indicando uma possível proteção. O nanocerâmico Zr apresentou potenciais mais ativos.

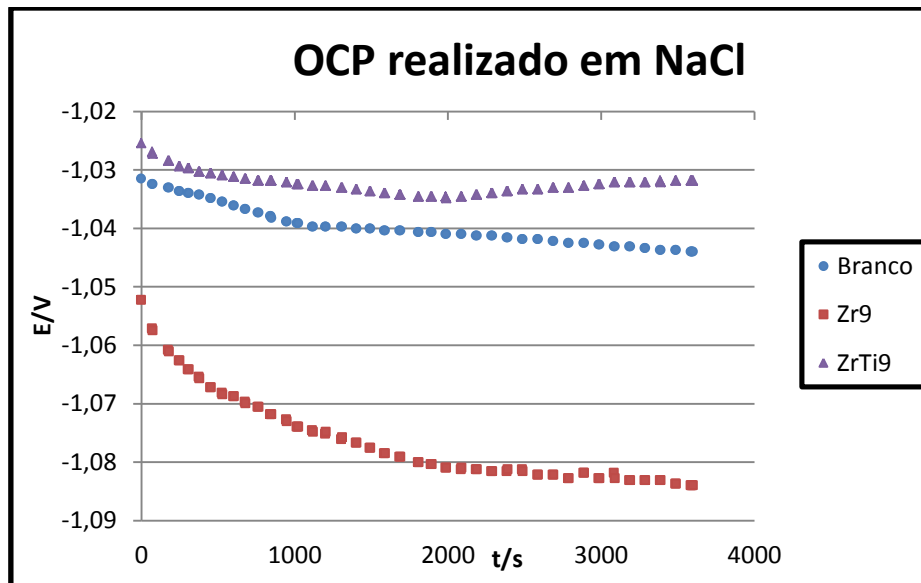


Figura 17. Potencial de circuito aberto (OCP) para amostras imersas em solução de NaCl 1M – aço galvanizado (branco), nanocerâmico Zr e nanocerâmico Zr/Ti.

Através do método de OCP, também se pode analisar a variação do potencial em relação ao tempo usando como eletrólito a própria solução de conversão do respectivo revestimento nanocerâmico. Na Figura 18 é possível verificar a diferença de comportamento existente entre a peça fosfatizada para com as peças que foram revestidas com nanocerâmico. O OCP para o fosfatizado apresentou uma diferença no potencial de -0,87V no início do ensaio variando até -0,77 V. Em relação aos revestimentos nanocerâmicos, a peça fosfatizada foi a única que apresentou uma variação considerável em relação ao início do ensaio. Tanto para o Zr como o Zr/Ti a variação do potencial foi praticamente nula, aproximadamente em -1,03 V.

Como em aço carbono o comportamento neste tipo de ensaio é diferente (sendo possível visualizar algumas regiões estáveis em diferentes potenciais), esperava-se que isso pudesse acontecer também no aço galvanizado. Esse ensaio tinha como finalidade analisar possíveis potenciais estáveis em um mesmo patamar, os quais seriam usados para determinar o tempo de imersão para o processo de revestimento nanocerâmico. Como a variação com o tempo pouco se alterou, foram arbitrados tempos de imersão para formação da camada nanocerâmica e posterior análise. Foram arbitrados tempos de imersão de 2, 5, 10, 30 e 60 minutos. Diferente do que

acontece com o aço carbono, os revestimentos não alteraram a coloração do substrato galvanizado. (45)

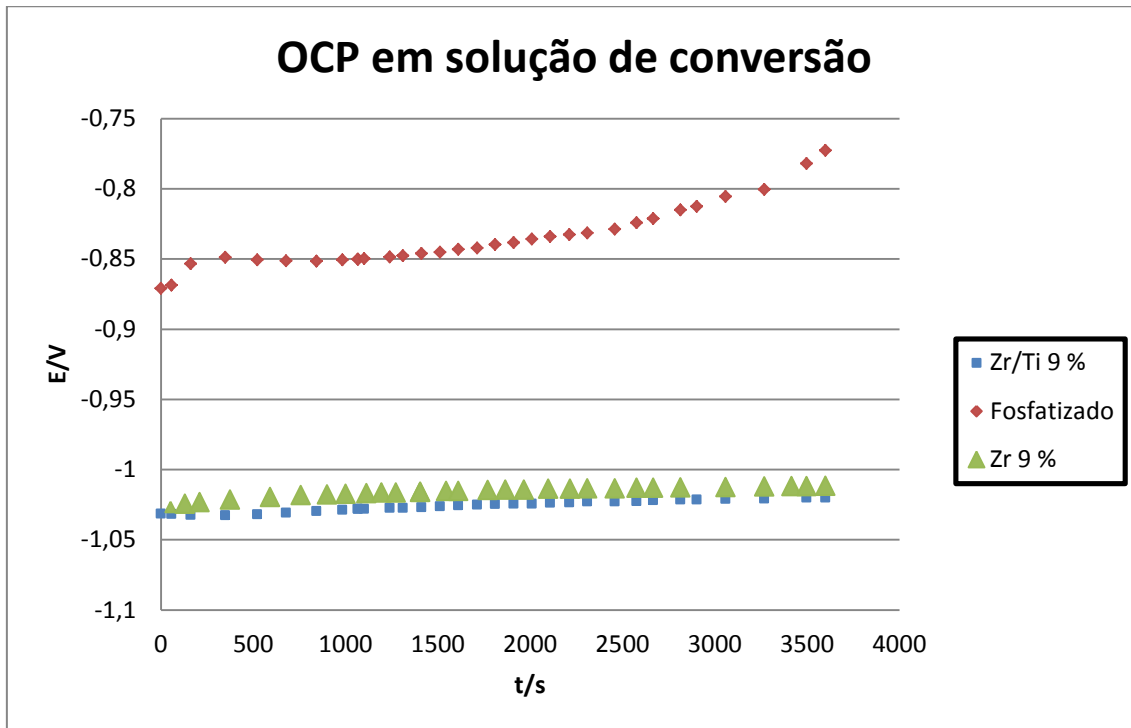


Figura 18. OCP usando solução de conversão para avaliação comparativa de cada pré-tratamento.

5.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para os ensaios Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram usados dois eletrólitos diferentes:

- Solução de conversão
- NaCl

5.1.2.1 EIE em solução de conversão do pré-tratamento em estudo

Usando a solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio ou ácido hexafluorzircônio/titânio em uma célula eletroquímica é possível verificar se a camada de revestimento formada cresce com o aumento do tempo de imersão em solução. Na Figura 19 é observada a formação da camada em função do tempo de contato da chapa galvanizada e a solução de conversão de Zr. Nota-se que há um aumento da resistência do filme com o aumento do tempo, possivelmente indicando o aumento da

espessura da camada de Zr formada. Após 60 minutos em solução de conversão o arco formado é maior em relação a apenas 2 minutos de imersão. O tamanho do arco indica o quão resistivo é o sistema de acordo com o diagrama de Nyquist.

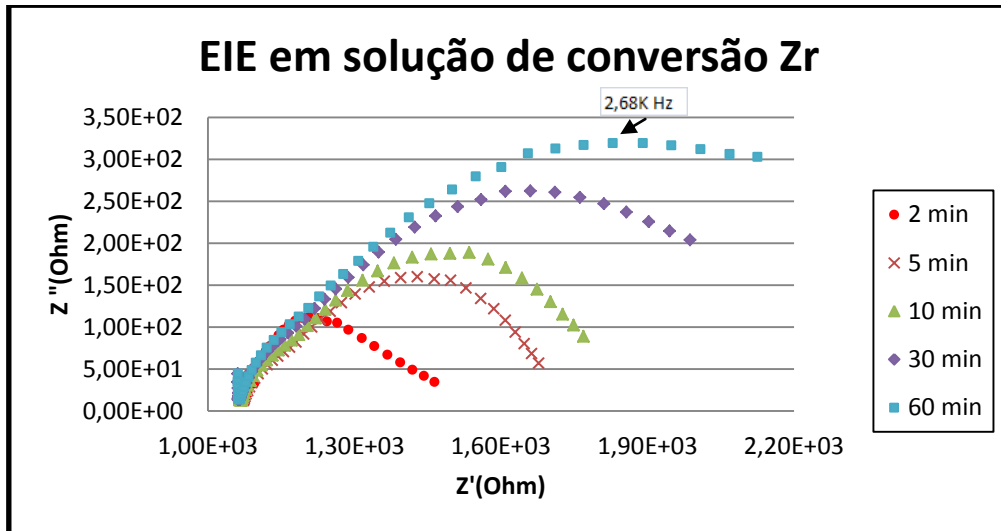


Figura 19. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado imerso em solução de conversão de Zr nos tempos de 2, 5, 10,30 e 60 minutos.

Para o revestimento de Zr/Ti o comportamento observado com o aumento do tempo em solução de conversão foi praticamente o mesmo. A única diferença foi em relação ao tempo de 2 e 5 minutos (Figura 20), uma vez que os dois tempos apresentaram-se praticamente da mesma forma. Em termos de números absolutos, podemos perceber que o revestimento de Zr apresenta uma resistência maior do que o revestimento de Zr/Ti. . Apesar de o filme delgado que se forma não ser visível a olho nu, os resultados de EIE mostram o crescimento da camada de nanocerâmico com o tempo de imersão na solução de conversão.

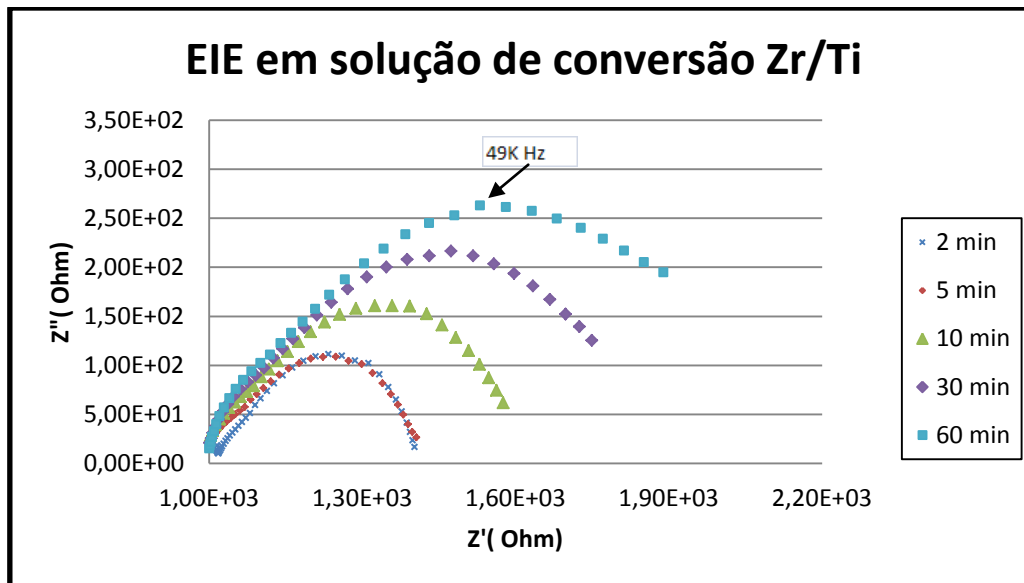


Figura 20. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado imerso em solução de conversão de Zr/Ti nos tempos de 2, 5, 10, 30 e 60 minutos.

5.1.2.2 EIE em NaCl

Com o intuito de verificar se o revestimento nanocerâmico possui propriedades de proteção maiores ou menores em relação ao processo industrial usado atualmente, foi realizado o EIE para uma chapa galvanizada com revestimento de fosfato) e também para uma amostra sem pré-tratamento (Figura 22). O aço galvanizado fosfatizado em contato com a solução eletrolítica de NaCl no tempo de 5 minutos apresenta uma grande resistência(visto no detalhe da Figura 21). Já para as demais medidas realizadas, houve uma redução significativa dessa resistência e a mesma foi reduzindo com o aumento do tempo.

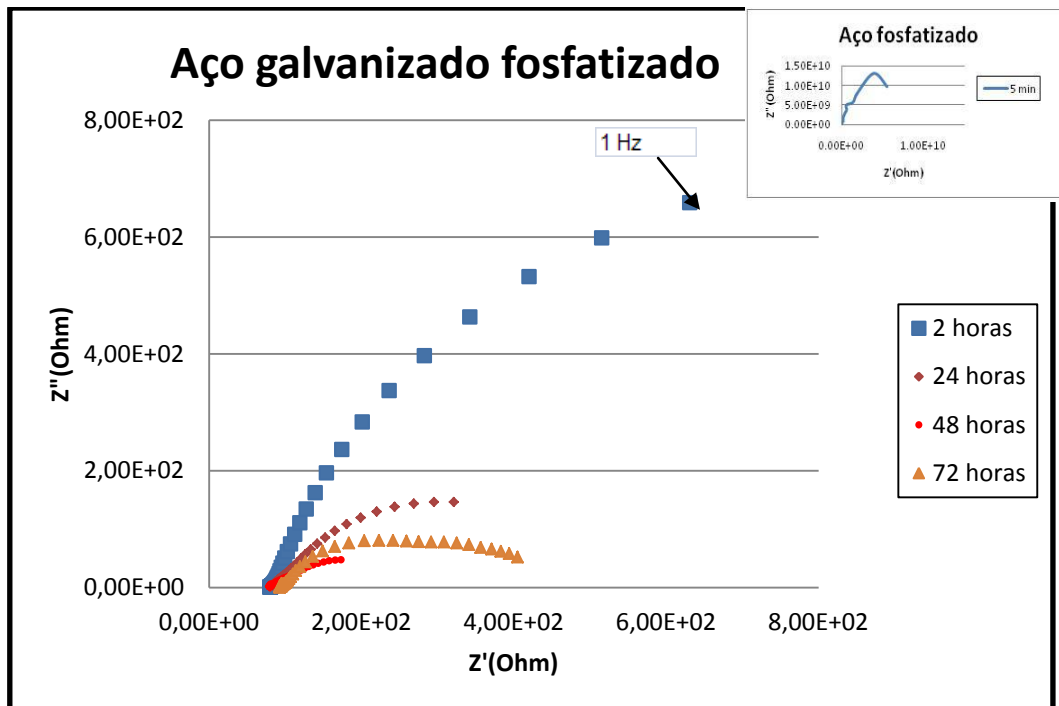


Figura 21. Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço galvanizado fosfatizado.

Para o aço sem pré-tratamento (Figura 22), a resistência apresentada refere-se somente ao zinco. Nota-se que o arco formado possui resistência da ordem de 800 ohms. Com o passar do tempo em meio corrosivo, a resistência vai diminuindo gradativamente, porém muito menos do que quando fosfatizado.

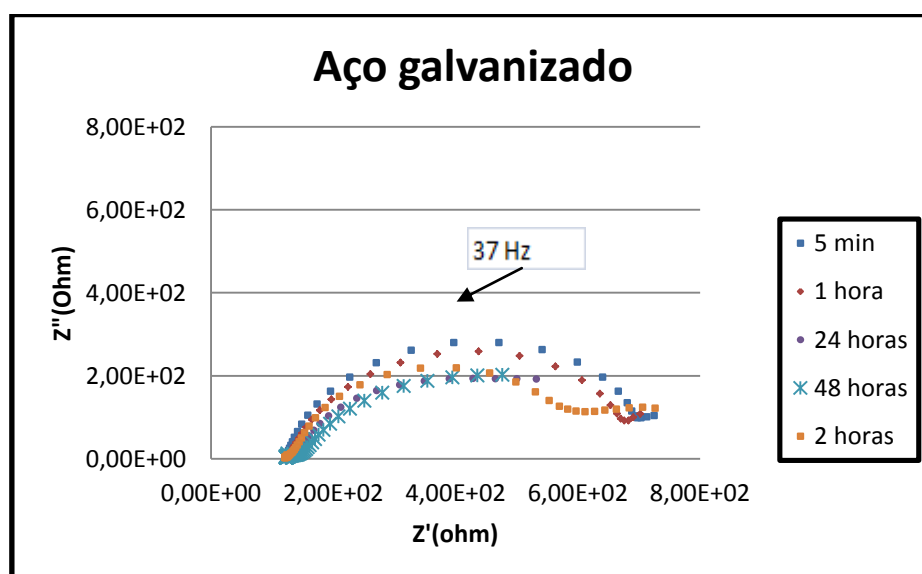


Figura 22. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado sem pré-tratamento imerso em solução de NaCl 0,1M para os tempos de 5 minutos, 1,2,24 e 48 horas.

Para os revestimentos nanocerâmicos foram usados os tempos de 2, 5 e 30 minutos de imersão em solução à base de ácido hexafluorzircônio ou ácido hexafluorzircônio/titânio. Para este ensaio as peças não foram pintadas e o eletrólito usado foi o NaCl 0,1 M.

Zircônio 2 minutos

O tempo de 2 minutos de imersão em solução de ácido hexafluorzircônio foi considerado um tempo viável em termos industriais para este tipo de aplicação. A Figura 23 mostra que a camada formada tem boa resistência, mantendo a resistência na ordem de 10^4 ohms, mesmo após 2 horas em contato com o meio corrosivo. Após 48 horas de imersão em NaCl a resistência diminuiu consideravelmente, mas continua 10 vezes maior em relação à peça sem pré-tratamento.

Contrariando o que era esperado, após uma hora em contato com NaCl, a resistência da camada aumentou. O que pode ter contribuído para que isso acontecesse, é a possibilidade de acontecer precipitação do produto de corrosão na área analisada, criando resistência à passagem de corrente.

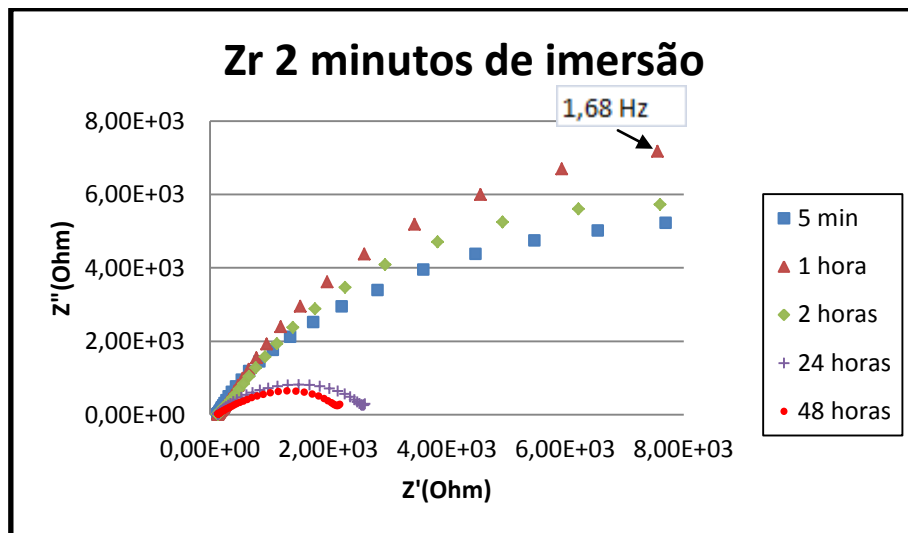


Figura 23. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr após 2 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.

Zircônio 5 minutos

Na Figura 24 aparece o diagrama de Nyquist do aço galvanizado com pré-tratamento de zircônio após 5 minutos de imersão. Após o contato da peça com a solução de NaCl por 5 minutos, a mesma apresentou uma melhor resistência em relação à peça sem pré-tratamento. Gradativamente com o maior tempo de contato com o eletrólito corrosivo, a resistência do pré-tratamento foi diminuindo e após 24 horas a resistência à passagem de corrente fica próxima à resistência oferecida pela amostra branca inicialmente. Observa-se que, embora a resistência inicial seja a mesma, ela diminui mais rapidamente que o nanocerâmico obtido após 2 minutos de imersão.

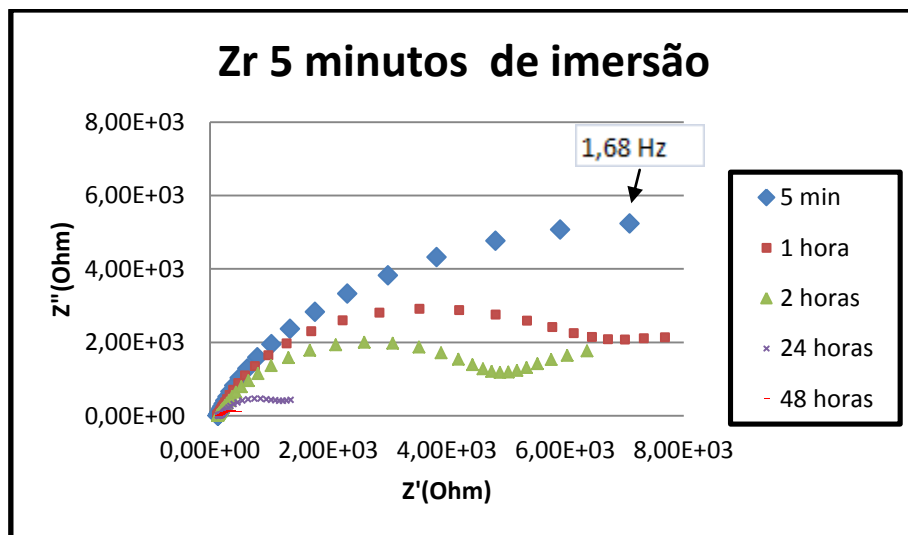


Figura 24. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr após 5 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.

Zircônio 30 minutos

A amostra do aço galvanizado após 30 minutos de imersão em solução de ácido hexafluorzircônio (Figura 25) apresentou uma camada com menor resistência em relação ao mesmo revestimento imerso em tempos menores. Como aconteceu para o Zr com 2 minutos de imersão, para este pré-tratamento a resistência também

aumentou após 1 hora em contato com o eletrólito, mantendo-se praticamente no mesmo estado após 2 horas. Como já citado anteriormente, a possível formação do produto de corrosão na região de análise pode ter bloqueado a passagem de corrente, ocasionando neste aumento de resistência mesmo após um tempo maior sofrendo ação do meio corrosivo.

A resistência chegou ao mínimo após 24 horas, sofrendo novo aumento após 48 horas em solução de NaCl, ou seja, provavelmente havia uma grande quantidade de produto de corrosão sob a área analisada.

É interessante observar que, embora os diagramas de impedância obtidos durante a formação do revestimento apresentem indícios de aumento da camada de nanocerâmico, a resistência em NaCl diminui.

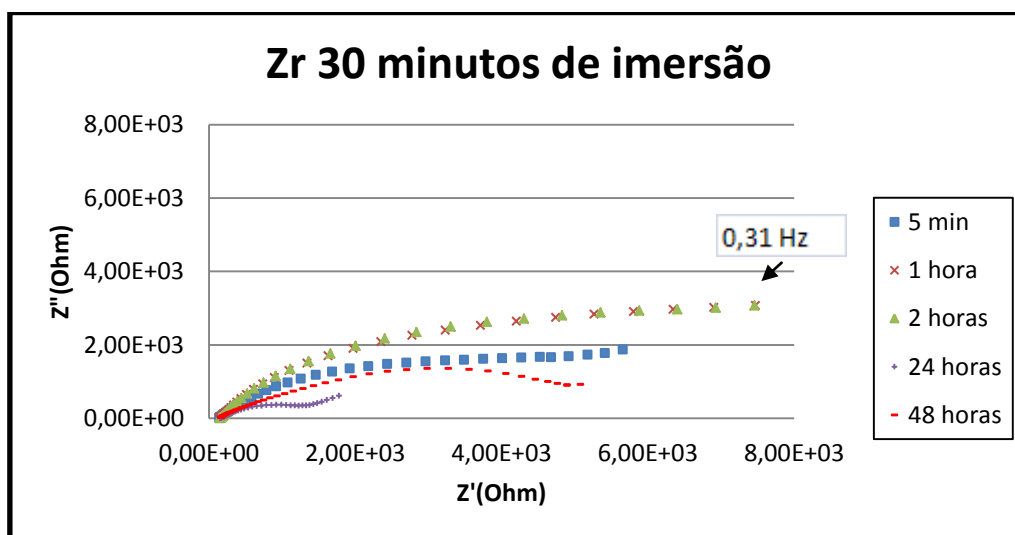


Figura 25. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr após 30 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.

Zircônio/Titânio 2 minutos

A amostra do aço galvanizado após 2 minutos de imersão em solução de ácido hexafluorzircônio/titânio apresentou uma camada formada com boa resistência em contato com o meio corrosivo, aumentando a sua resistência em relação à peça sem pré-tratamento. Em relação ao revestimento somente com Zr, a amostra Zr/Ti

apresentou um arco maior, significando uma maior resistência após 5 minutos em contato com o eletrólito.

A resistência foi diminuindo gradativamente com o aumento do tempo de contato com NaCl, como mostrado na Figura 26. Somente após 48 horas de contato, a amostra chegou próximo da resistência do aço galvanizado sem pré-tratamento, mostrando assim a proteção oferecida pelo revestimento.

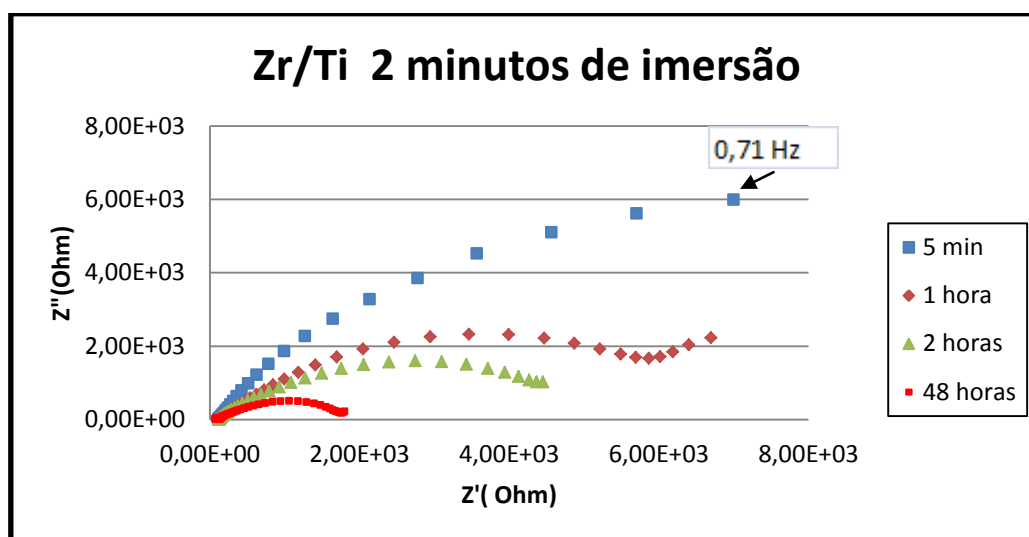


Figura 26. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr/Ti após 2 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.

Zircônio/Titânio 5 minutos

Na Figura 27 é apresentado o diagrama de Nyquist do aço galvanizado após 5 minutos de imersão no pré-tratamento de zircônio/titânio. Entre os revestimentos estudados, essa amostra foi a que apresentou a maior resistência após 5 minutos de contato com a solução de NaCl. Com uma hora de contato a resistência apresentava-se em mesmo grau para com os demais pré-tratamentos. Com o maior tempo de contato com o eletrólito corrosivo, a resistência do pré-tratamento foi diminuindo e após 24 horas a resistência à passagem de corrente fica próxima à resistência inicialmente oferecida pela amostra branca.

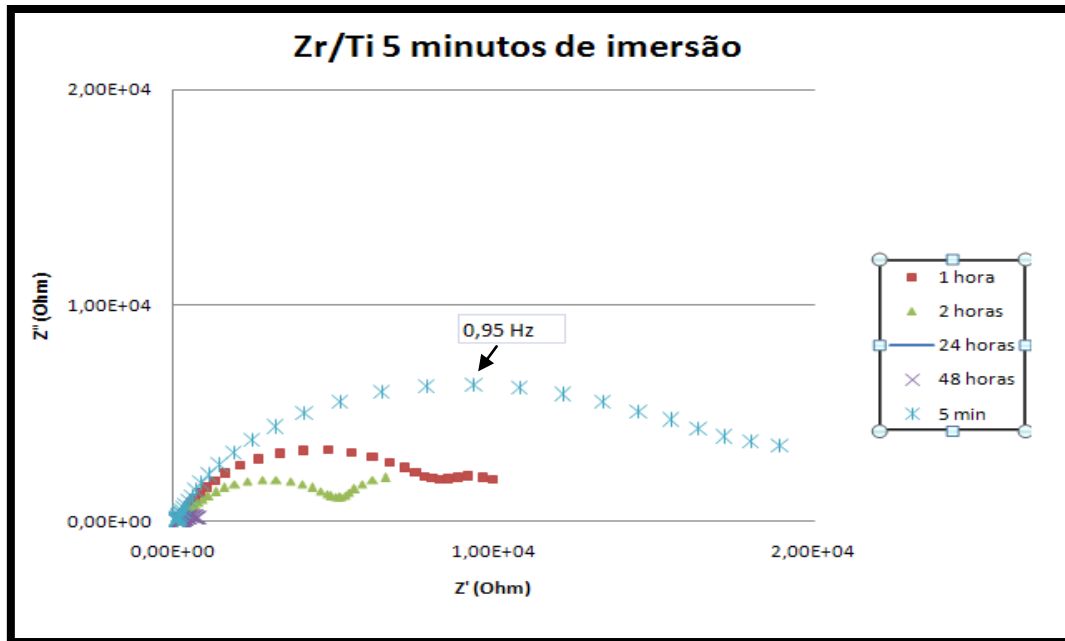


Figura 27. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr/Ti após 5 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1 M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.

Zircônio/Titânio 30 minutos

A amostra do aço galvanizado após 30 minutos de imersão em solução de ácido hexafluorzircônio (Figura 28) apresentou uma camada com menor resistência em relação ao mesmo revestimento imerso em tempos menores. Como aconteceu para o Zr com 30 minutos de imersão, a resistência foi diminuindo gradativamente com o aumento do tempo de contato com NaCl e após 72 horas a resistência ficou praticamente igual ao aço galvanizado sem pré-tratamento.

Na literatura, existem trabalhos, como de (38), que mostram um comportamento semelhante, apesar de os autores terem trabalhado com Alumínio como metal base. Os autores citam que um aumento do tempo de imersão na solução de conversão provoca uma diminuição das propriedades da camada de nanocerâmico.

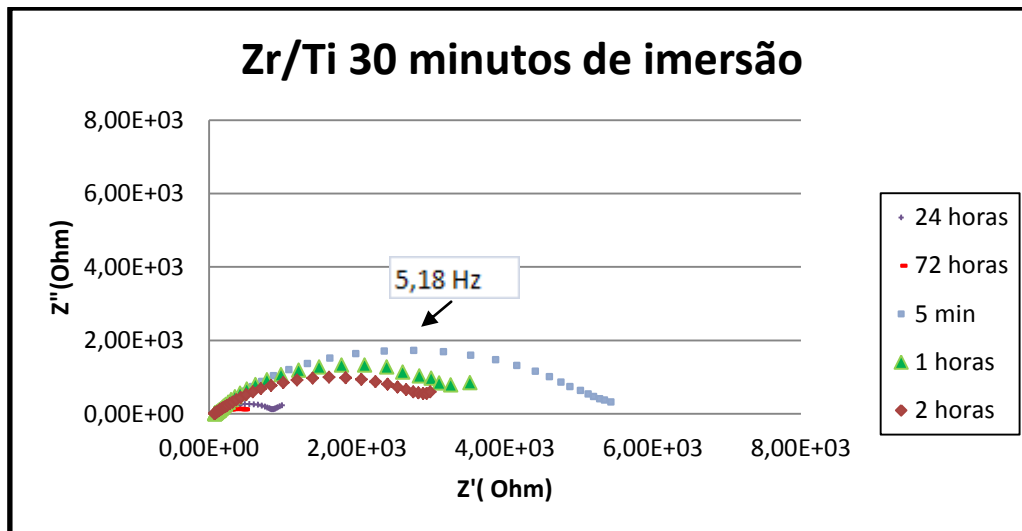


Figura 28. Diagrama de Nyquist de um aço galvanizado com Zr/Ti após 30 minutos de imersão obtido em solução de NaCl 0,1M para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24 e 48 horas.

5.1.3 Névoa Salina

O ensaio acelerado em névoa salina foi realizado em um tempo total de 552 horas, após o qual foram avaliados o tamanho das bolhas, densidade de bolhas e o grau de enferrujamento de cada amostra. É importante ressaltar que a norma refere-se ao grau de enferrujamento considerando o ferro como substrato, mas neste caso o grau de enferrujamento será citado como sendo referente à corrosão branca do zinco. Todas as chapas foram pintadas antes do ensaio e as bordas foram isoladas com parafina para evitar possíveis erros de avaliação do desempenho. Na tabela 6 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à névoa salina das chapas com revestimentos de Zr e Zr/Ti para os tempos de imersão de 5 e 30 minutos, chapas fosfatizadas, além das chapas brancas para efeitos comparativos. O ensaio não foi realizado para avaliar os revestimentos de Zr e Zr/Ti imersos durante 2 minutos em solução, pois este tempo de imersão foi considerado, inicialmente, muito curto.

Tabela 6. Resultado das amostras pintadas expostas em névoa salina

Amostra	Branco	Fosfatizado	Zr 5min	Zr/Ti 5min	Zr 30 min	Zr/Ti 30 min
Tempo						
24 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
216 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
360 horas	F1,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T2,D2	F0,T0,D0	F0,T2,D2
432 horas	F1,T0,D0	F0,T2,D2	F0,T0,D0	F0,T2,D2	F0,T2,D2	F0,T2,D2
552 horas	F1,T2,D2	F0,T2,D2	F0,T2,D2	F0,T2,D2	F0,T4,D3	F0,T4,D3

F0 → F5: Grau de enferrujamento; T0 → T5: Tamanho de bolhas; D0 → D5: Densidade de bolhas

Até o fim do ensaio somente uma peça branca apresentou grau de enferrujamento (F1) no metal base, onde o grau 5 indica o grau máximo de enferrujamento. Após 360 horas algumas amostras de Zr/Ti para 5 e 30 minutos de imersão começaram a apresentar bolhas de grau 2. Peças revestidas somente com Zr independente do tempo de imersão tiveram as primeiras bolhas com 432 horas, mesmo tempo em que algumas amostras fosfatizadas também começaram a apresentar bolhas.

Ao final das 552 horas os piores resultados foram vistos nas amostras revestidas por Zr e Zr/Ti imersas por 30 minutos (Figura 29) que apresentaram um grau de bolhas generalizado. Esse fato pode indicar que um tempo maior de imersão acaba dificultando a adesão entre o substrato e a camada de tinta, possivelmente por formar uma camada intermediária não porosa.

Novamente pode ser constatado que um tempo maior na solução de conversão, apesar de haver crescimento da camada de nanocerâmico, não é benéfico em termos de proteção. Outros ensaios devem ser realizados para identificar a razão desta suposta anomalia.



Figura 29. Amostras após 552 horas de exposição em névoa salina. Em (a) Revestimento Zr/Ti 30 minutos, (b) Zr/Ti 5 minutos e (c) revestimento fosfatizado.

5.2 Ensaios de resistência mecânica

A resistência mecânica foi avaliada através dos ensaios de impacto e aderência, onde os resultados são relatados a seguir.

5.2.1 Impacto

Os resultados obtidos com o ensaio de impacto demonstraram uma variação entre os revestimentos. Em comparação entre o Zr e o Zr/Ti, ambos tiveram desempenho muito similar. As diferenças ficaram em relação aos tempos de imersão em solução de revestimento. As amostras fosfatizadas (Figura 30a) apresentaram o melhor resultado, sofrendo a mínima alteração da aderência, bem como as amostras usando ambos os revestimentos nanocerâmicos imersos por 5 minutos (Figura 30c). Nesse caso o desempenho teve uma melhora, possivelmente em virtude de uma maior temperatura de desengraxe destas peças.

As amostras imersas por 2 minutos (Figura 30b) não tiveram uma aderência muito boa, apresentando um pequeno destacamento da camada de tinta. Nitidamente percebe-se que as peças que foram imersas por 30 minutos (Figura 30 d) não

apresentaram boa aderência entre o substrato e a camada de tinta, tendo o pior resultado entre todas as amostras ensaiadas. Uma explicação para esse acontecimento está no fato de que um tempo elevado de imersão em banho de pré-tratamento pode formar uma camada espessa, ou mais provavelmente uma camada homogênea e polida, indo contra o princípio de que o pré-tratamento forme uma camada porosa para garantir a adesão da tinta. Outra possibilidade é a não formação do óxido nanocerâmico em tempos longos de conversão.

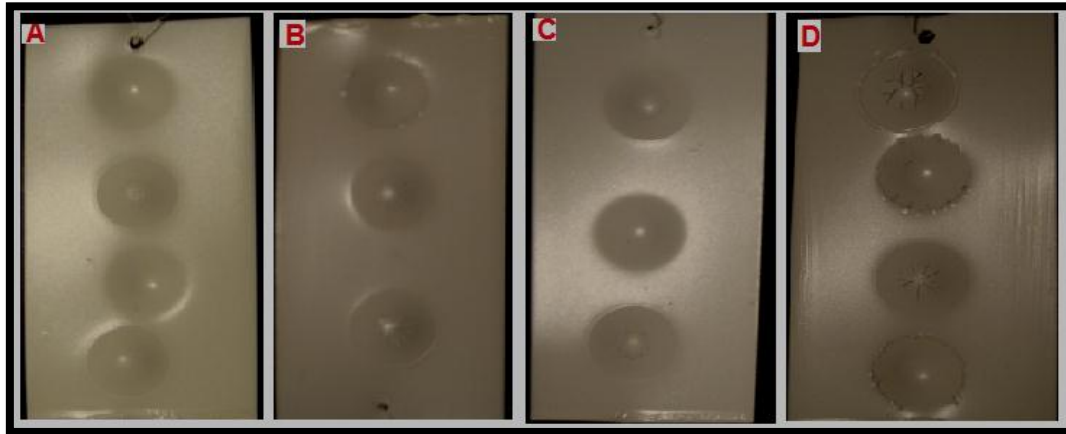


Figura 30. Ensaio de impacto para os diferentes pré-tratamentos recobertos com filme de tinta: (a) fosfatizado, (b) nanocerâmico imerso 2 minutos, (c) nanocerâmico imerso 5 minutos, (d) nanocerâmico imerso 30 minutos.

5.2.2 Aderência

Esse ensaio tem por objetivo verificar a adesão entre a tinta e o substrato de aço galvanizado com cada pré-tratamento estudado. A temperatura de desengraxe foi maior neste ensaio. A peça fosfatizada apresentou grau de aderência zero, ou seja, a aderência foi perfeita. Entre os revestimentos nanocerâmicos os melhores resultados foram apresentados nas peças que tiveram um menor tempo de imersão. Amostras de aço galvanizado com Zr e Zr/Ti obtidos com 2 minutos de imersão tiveram aderência máxima (grau zero), atingindo o mesmo patamar da peça fosfatizada, conforme pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes pré-tratamentos conforme a norma NBR 11003.

Grau de Adesão	
Fosfatizado	GR0
Zr 2 minutos	GR0
Zr/Ti 2 minutos	GR0
Zr 5 minutos	GR0
Zr/Ti 5 minutos	GR1
Zr 30 minutos	GR1
Zr/Ti 30 minutos	GR2
Branco	GR4

O revestimento de Zr/Ti 5 minutos de imersão apresentou grau de aderência 1, ou seja, 5% do filme foi destacado. Para o Zr 5 minutos de imersão a aderência foi completa. Já para os revestimentos de Zr e Zr/Ti em 30 minutos de imersão a aderência teve o pior desempenho. As peças tiveram destacamento de cerca de 15 % do filme, sendo considerado então como grau de aderência dois. Com a temperatura de desengraxe mais baixa, os resultados foram piores para todas as amostras. Na Figura 31 fica mais clara a diferença de aderência apresentada nas amostras.

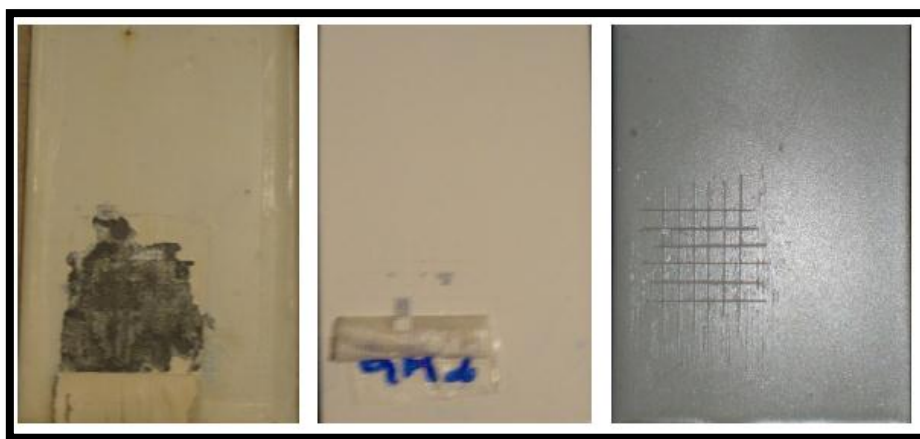


Figura 31. Amostras após o ensaio de aderência. Respectivamente aparecem: amostra branca sem pré-tratamento, revestimento Zr/Ti 30 minutos e Zr/Ti 2 minutos.

Portanto, os resultados confirmam as afirmações anteriores que apontam como negativo um tempo de imersão mais longo na solução de conversão.

5.3 MEV/EDS

Através da análise por MEV é possível verificar se realmente há a deposição de revestimento na superfície do aço galvanizado. Com o auxílio do EDS verifica-se qualitativamente que elementos estão depositados em determinado ponto ou área de interesse. Na Figura 32 é mostrado o aspecto superficial do aço galvanizado. Através do EDS realizado em dois pontos é detectado a presença de zinco como esperado, porém no ponto 1 há a presença de carbono e um mínimo de ferro, indicando que o tratamento de galvanização por imersão não foi totalmente homogêneo, formando uma par galvânico na região. Como o zinco é mais anódico que o ferro, ele irá atuar nessa região, sofrendo corrosão e atuar como proteção catódica.

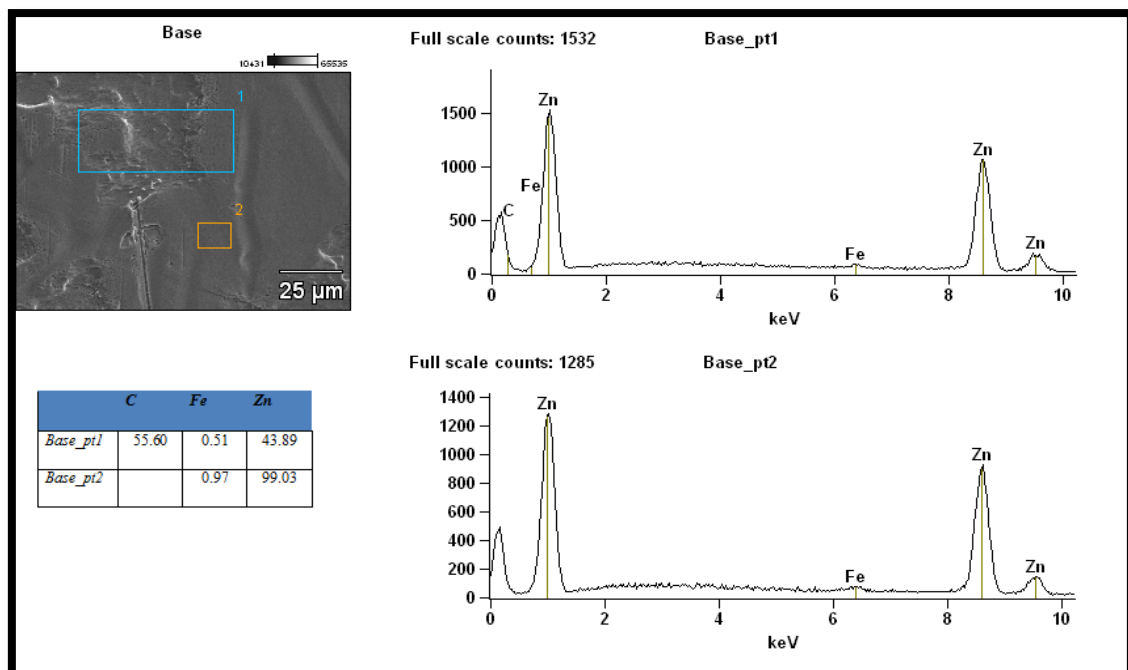


Figura 32. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado desengraxado e sem pré-tratamento.

Para a peça que sofreu o pré-tratamento da fosfatização (Figura 33) há a formação da camada de fosfato na forma de agulhas, como esperado em aço

galvanizado. A camada formada é espessa na ordem de micrômetros e está bem distribuída pela superfície. Percebe-se também os sulcos formados que são importantes para garantir a adesão quando atuam como camada intermediária.

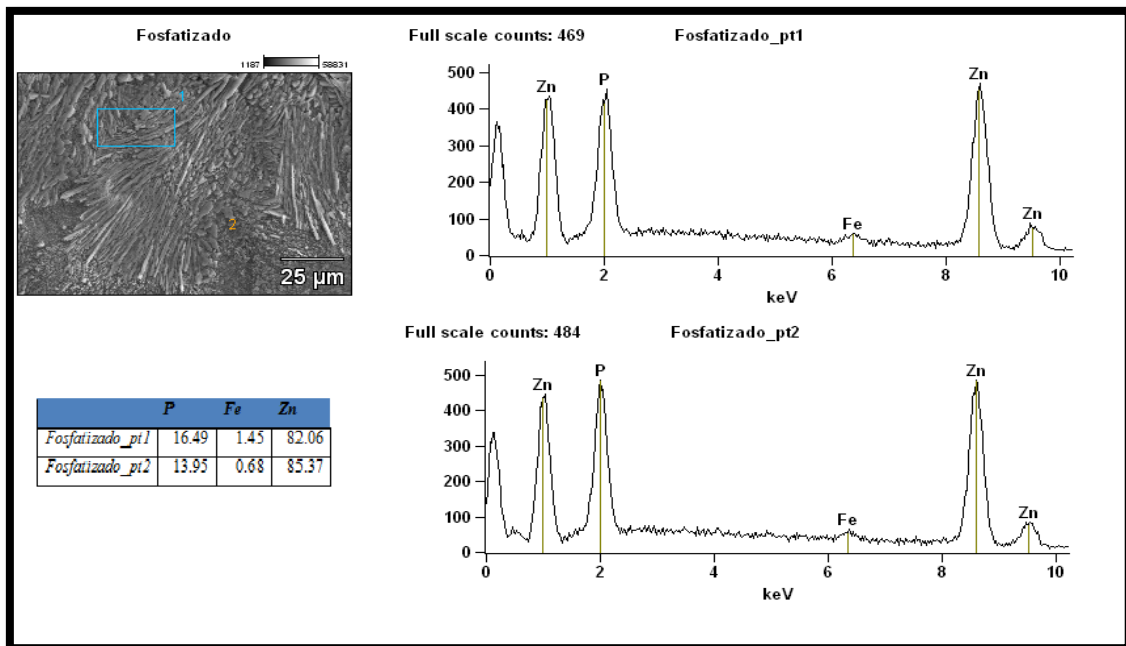


Figura 33. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado com o pré-tratamento usando fosfato de zinco.

Zircônio 2 minutos

Para um tempo de imersão de dois minutos em solução de ácido hexafluorzircônio, ou seja, em um tempo próximo do qual é usado industrialmente, uma pequena presença de Zr é percebido no ponto 1 da Figura 34. Através da caracterização destes pontos pelo EDS, pode ser visto no ponto 2 que não há detecção de Zr, enquanto o ponto 1 apresentou 1,17 % de Zr em massa. Pode acontecer de que o sinal de Zr no ponto 2 esteja abaixo do limite de detecção. Um fator importante a ser levado em consideração é que o EDS gera uma medida semiquantitativa. Apesar disso, considera-se que houve uma pequena deposição de revestimento nanocerâmico na superfície.

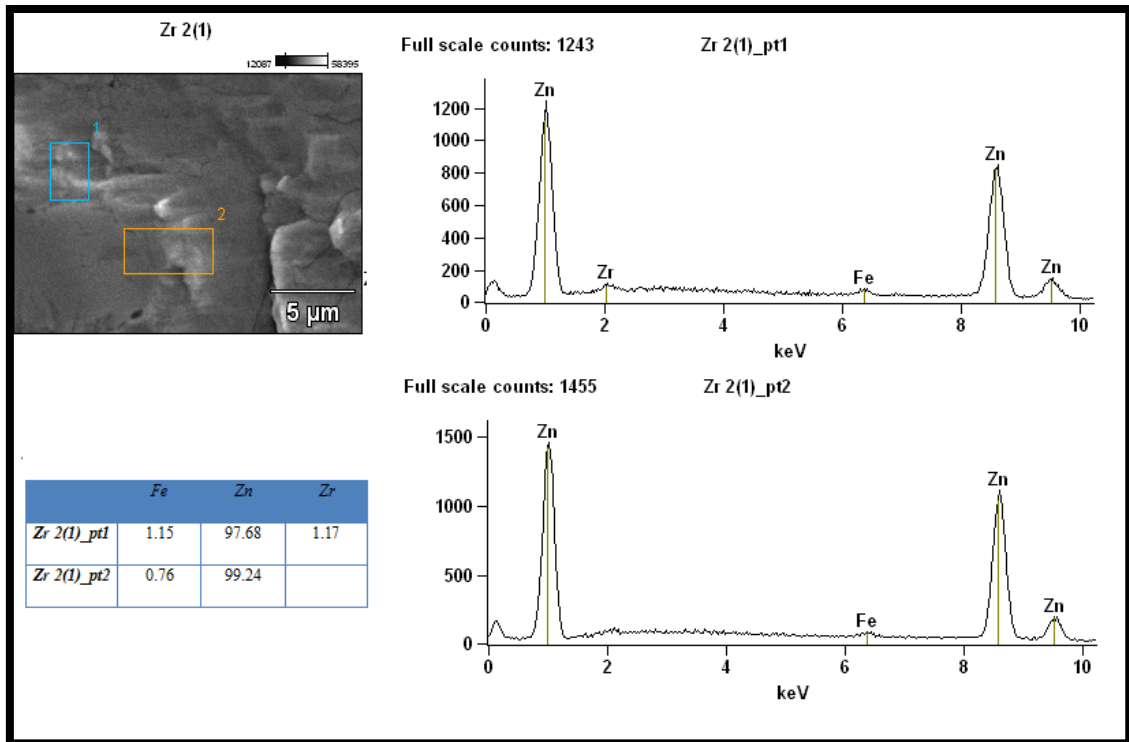


Figura 34. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 2 minutos de imersão.

Zircônio 5 minutos

A Figura 35 mostra uma micrografia da superfície do aço galvanizado após 5 minutos de imersão em solução de ácido hexafluorzircônio. O gráfico elemental obtido dos pontos 1 e 2 detectou a presença de zircônio. A caracterização através do EDS indicou a presença de 8,49 % em massa no ponto 1 e 10,49 % em massa no ponto 2. Em relação ao tempo de imersão de 2 minutos, percebe-se que a quantidade de Zr aumentou consideravelmente.

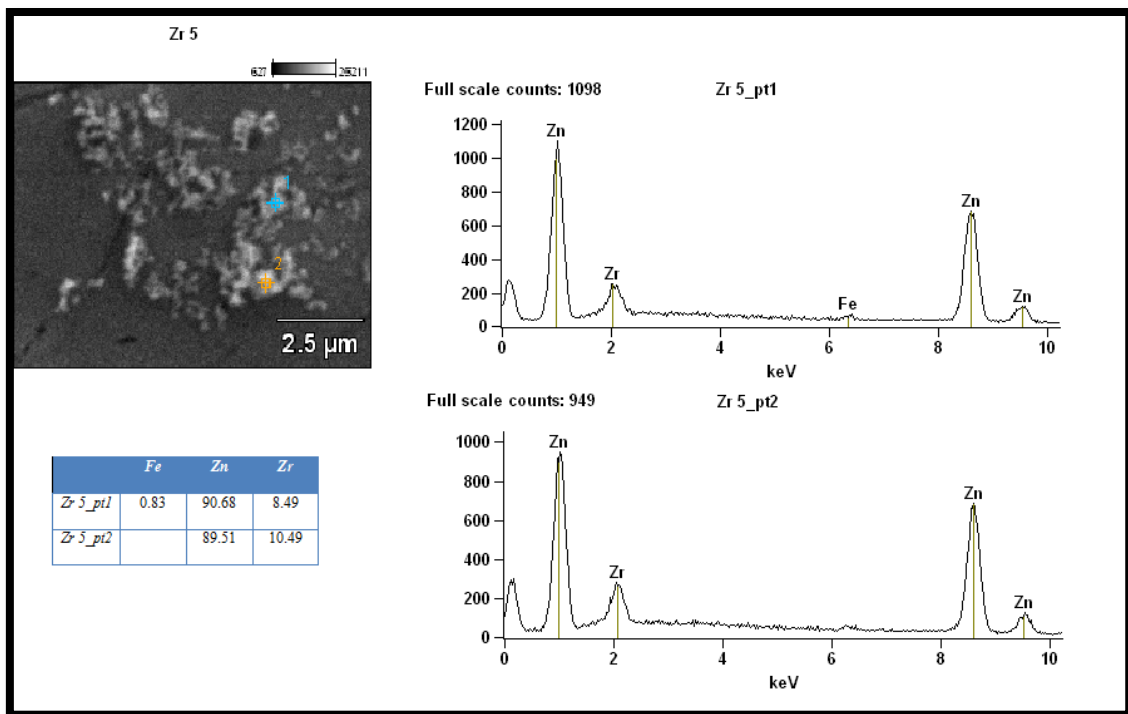


Figura 35. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 5 minutos de imersão.

Zircônio 30 minutos

A figura 36 mostra a imagem de MEV da superfície de aço galvanizado revestido após imersão em solução de conversão de ácido hexafluorzircônio durante 30 minutos. Novamente dois pontos foram selecionados para realizar análise elementar (EDS) e verificar os elementos depositados em tais pontos. O ponto 1 (4,19 % Zr) e o ponto 2 (3,58 % Zr) detectaram a presença de zircônio. Isso pode ser um sinal da existência de uniformidade maior do revestimento com um tempo maior de imersão.

Aparentemente, o pico de Zr parece ser menor que o da amostra em 5 minutos de imersão. Novamente temos uma indicação de que um tempo maior de imersão prejudica a camada formada. Conforme relato na literatura, tempos prolongados não convertem mais o óxido na superfície, sendo o espessamento da camada devido a alguma polimerização de constituintes da solução de conversão. (38)

Um pico estranho apareceu nos dois pontos (1 e 2), aparentemente detectando a presença de cálcio. O espectro de EDS no ponto 1 apresenta 13,95 % de cálcio em

massa, um valor consideravelmente alto. Como esse elemento não era esperado e aparece somente nesta análise, acredita-se o cálcio seja proveniente do desengraxe, ou até mesmo uma impureza adquirida em alguma etapa do processo.

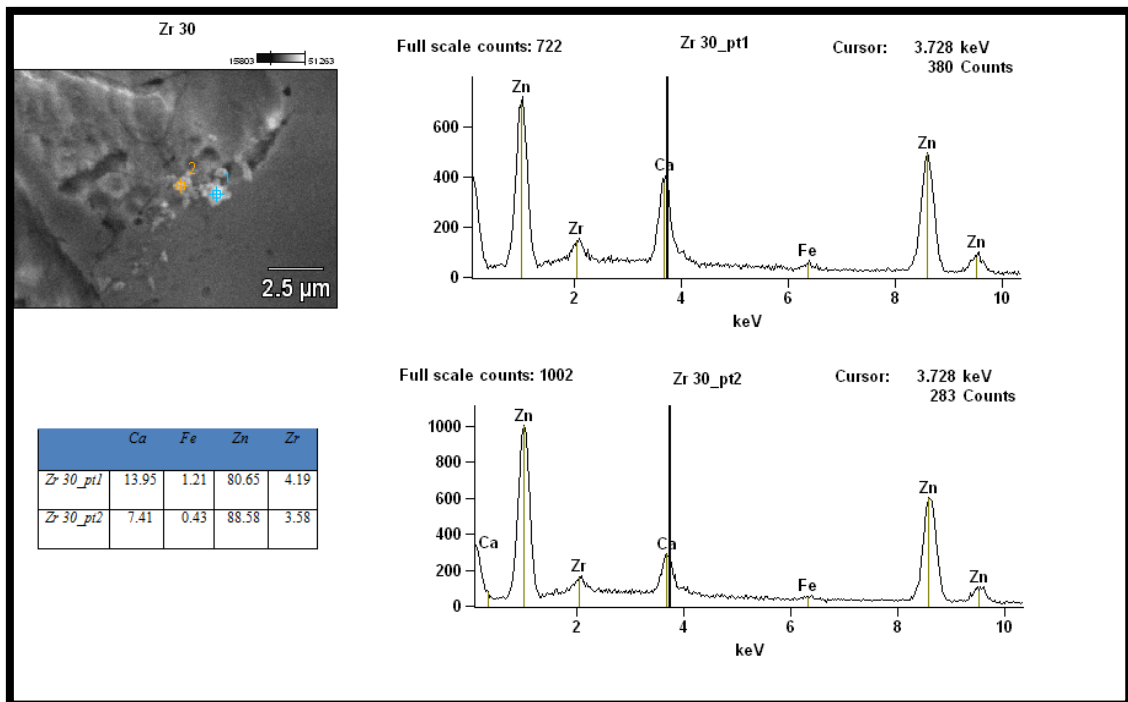


Figura 36. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 30 minutos de imersão.

Zircônio/Titânio 2 minutos

Para o revestimento obtido após imersão em solução de conversão de ácido hexafluorzircônio/titânio durante 2 minutos, é esperado que ambos Zr e Ti apareçam depositado na superfície do substrato. Ao analisar a Figura 37 é possível verificar a diferença entre a região 1 e o ponto 2. Através do EDS, é detectada a presença de Zr no ponto 2. Apesar de estar presente em uma quantidade baixa (1,25 %), isso vai de acordo com o tempo curto de imersão da peça.

Já o titânio não apareceu na análise elementar em nenhuma das regiões selecionadas. O que pode ter acontecido é que o sinal de Ti esteja abaixo do limite de detecção. Um fator importante a ser levado em consideração também para estas micrografias é que o EDS gera uma medida semiquantitativa.

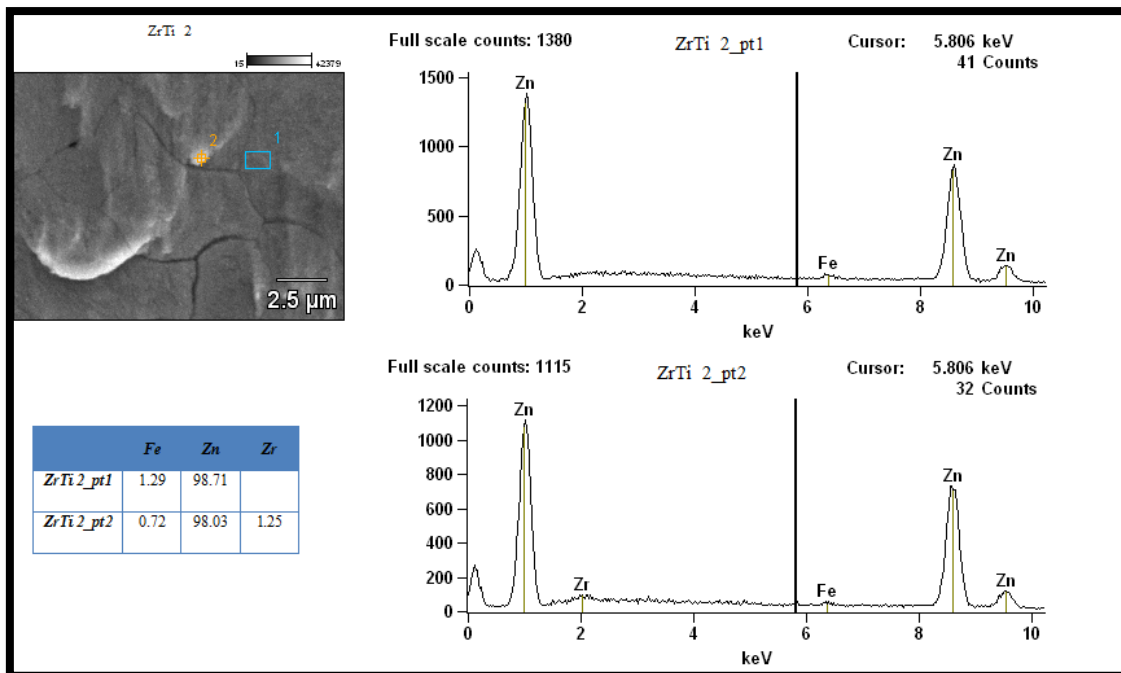


Figura 37. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 2 minutos de imersão.

Zircônio/Titânio 5 minutos

A Figura 38 exibe uma micrografia da superfície do aço galvanizado após 5 minutos de imersão em solução de ácido hexafluorzircônio/titânio. O gráfico elementar obtido da região 1 e do ponto 2 detectou a presença de zircônio em pequenas quantidades (0,37 % e 0,60 % respectivamente). Surpreendentemente a quantidade de Zr foi menor do que a vista na análise elementar para o Zr/Ti após 2 minutos de imersão (Figura 37). O Ti mais uma vez não apareceu no EDS e mais uma vez pode ter acontecido que o sinal de Ti esteja abaixo do limite de detecção.

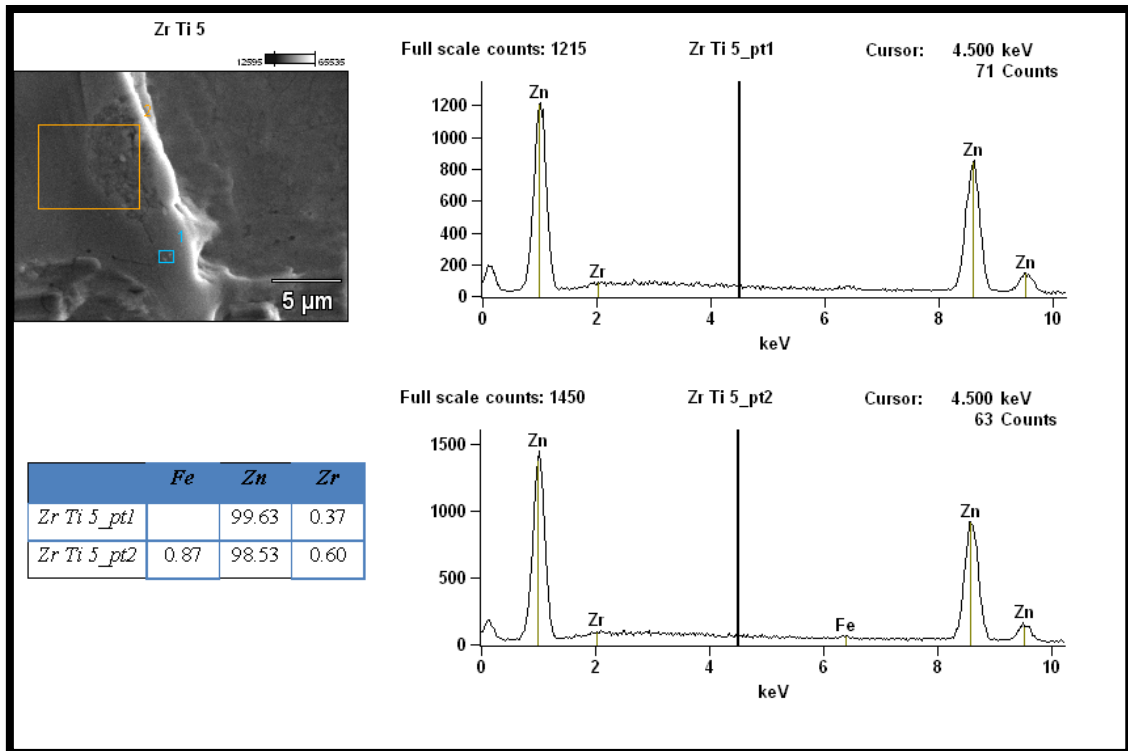


Figura 38. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 5 minutos de imersão.

Zircônio/Titânio 30 minutos

A Figura 39 mostra a imagem de MEV da superfície de aço galvanizado revestido após imersão em solução de conversão de ácido hexafluorzircônio/titânio durante 30 minutos. Novamente dois pontos foram selecionados para realizar análise elementar (EDS) e verificar os elementos depositados. No ponto 1 finalmente há o aparecimento do titânio, apesar de estar em uma concentração baixa (1,75 %). Nesse mesmo ponto também é detectado um pico de zircônio com 6,18 % em massa.

A região 2 teve uma área de análise maior e mesmo assim não foi detectada a presença de titânio e nem de zircônio. Apesar de um tempo longo de imersão, o resultado não ficou dentro do esperado, tendo em vista a comparação em relação a outros tempos e ao revestimento somente de zircônio.

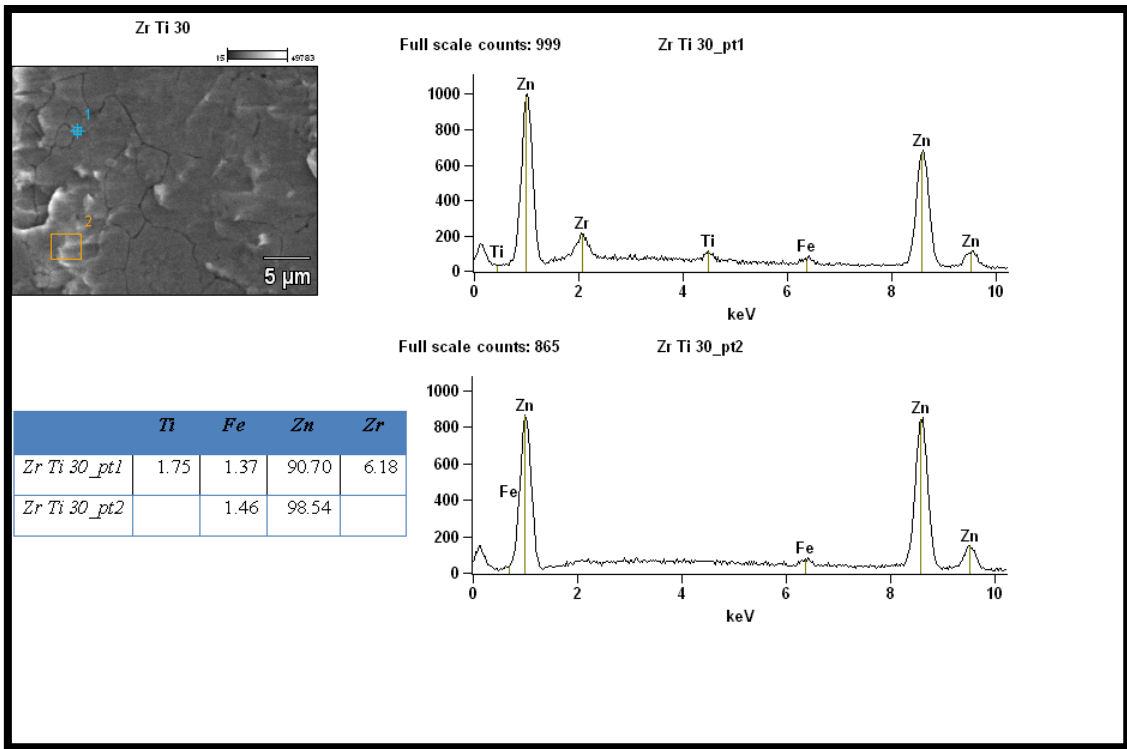


Figura 39. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado tratado com solução de nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio durante 30 minutos de imersão.

6 CONCLUSÕES

- Com base nos resultados obtidos foi possível constatar que os revestimentos nanocerâmicos apresentaram resultados interessantes, de modo à num futuro próximo vir a substituir a fosfatização com eficiência e de modo ambientalmente correto. O revestimento de zircônio apresentou resultados superiores em relação ao revestimento de zircônio/titânio.
- Os testes de impacto mostraram que para tempos maiores de imersão em solução, as amostras de nanocerâmico não tiveram o rendimento esperado e para tempos curtos, o desempenho foi igual às peças fosfatizadas.
- Os testes de aderência demonstraram que o revestimento nanocerâmico para tempos curtos de imersão atingem o mesmo nível de aderência das peças fosfatizadas.
- Em névoa salina, os piores resultados novamente foram para as amostras com tempos maiores de imersão em solução de conversão.
- Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostraram que a espessura da camada de nanocerâmico parece aumentar gradativamente para tempos maiores de imersão na solução de conversão.
- De maneira geral, os ensaios de EIE em NaCl mostraram que o revestimento de zircônio obteve um resultado melhor. Em relação ao fosfato, o revestimento nanocerâmico teve um desempenho bom, onde somente após 5 minutos em contato com NaCl é que a amostra fosfatizada apresentou um desempenho muito superior.
- O ensaio de MEV/EDS mostrou uma maior deposição de revestimento em amostras onde foi usado solução de ácido hexafluorzircônio. O titânio não teve uma deposição considerável para nenhuma das amostras analisadas. Para 30 minutos de imersão a deposição de nanocerâmico no substrato ficou abaixo do esperado.
- Por ter apresentado resultados piores de uma maneira geral, conclui-se que tempos muito longos de imersão na solução de conversão, apesar de

aumentarem a camada de revestimento, acabam por serem prejudiciais aos ensaios de adesão entre o substrato e a tinta.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar ensaios de Névoa Salina ou Câmara Úmida em peças de aço galvanizado com pré-tratamento nanocerâmico e sem pintura.

Avaliar o efeito da temperatura de desengraxe nas peças.

Avaliar o efeito da temperatura no processo em si, realizando a aplicação do revestimento nanocerâmico em temperaturas maiores.

Verificar o motivo do titânio não estar se depositando na superfície do aço galvanizado.

Estudar a variação de concentração de zircônio e zircônio/titânio em solução aquosa, verificando se há uma maior ou menor deposição do mesmo na superfície do aço galvanizado.

Realizar os ensaios em pH diferente.

Estudar o mecanismo de formação da camada para elucidar o porquê das camadas mais espessas (ou mais resistentes) prejudicarem a aderência da pintura.

8 BIBLIOGRAFIA

1. **Rodrigues, Marcelo A.** Uma revisão técnica sobre os nanomateriais aplicados as ferramentas de corte para usinagem. Cuzco, Peru : s.n., 2007.
2. **Ruiz Duarte, Ronaldo e Junior, Durval Rodrigues de Paula.** Gerenciamento ambiental como instrumento de competitividade: estudo de caso. São Paulo, 2001.
3. **Weng, Duan, Wang, Rizhong e Zhang, Guoqing.** Environmental Impact of Zinc Phosphating in surface treatment of metals. *Metal Finishing*. 1998.
4. **Bezerra, Marcelo B. P.** Identificação de processos alternativos mais limpos de tratamentos de superfícies metálicas para indústria da linha branca. *XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*. Foz do Iguaçu, PR : s.n., 2007.
5. **Grochau, I.H.** *Estudo da influência de parâmetros de obtenção de revestimentos nanoestruturados na proteção contra a corrosão de substratos metálicos utilizando o delineamento fatorial em dois níveis.*
6. **Hamlaoui, Y., Pedraza, F. e Tifouti, L.** Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science* 50. 2008.
7. **Vermoyal, J.J., et al.** AC impedance study of corrosion films formed on zirconium based alloys. *Electrochimica Acta* 45. 1999.
8. **Saji, S.V. e Thomas, Joice.** Nanomaterials for corrosion control. *Current Science*. 2007, Vol. 92.
9. **Gentil, Vicente.** *Corrosão*. s.l. : LTC, 2003.
10. [Online] [Citado em: 02 de Junho de 2010.] http://www.cbca-ibs.com.br/downloads/apostilas/Fundamentos_da_corros%C3%A3o.pdf.
11. **Junior, William D. Callister.** *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Uma abordagem integrada*. Rio de Janeiro : LTC, 2006.
12. **Roberge, Pierre R.** *Corrosion Engineering - Principles and Practice*. s.l. : The McGraw-Hill Companies, 2008.
13. **Capiotto, Nelson.** Uso do Silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. *Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica de São Paulo. Departamento de Engenharia Química*. São Paulo : s.n., 2006.
14. **Hoch, Renato.** *Manual de Pintura Industrial e elementos de pintura imobiliária profissional*. Rio de Janeiro : s.n., 2006.

15. **Panossian, Zebhour.** Curso de Fosfatização de metais ferrosos.ABM. São Paulo : s.n., 2004.
16. **Donofrio, John.** Zinc phosphating. *Metals and Plastics Publications.* s.l. : Oakite Products Inc, 2004. Vol. 102.
17. **Flis, J, et al.** Characterization of phosphate coatings on zinc, zinc-nickel and mild steel by impedance measurements in dilute sodium phosphate solutions. *Corrosion Science*,. 1997, Vol. 39.
18. **Jegannathana, S., et al.** Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic. *Progress in Organic Coatings* 65. 2009.
19. **Gnecco, Celso, Mariano, Roberto e Fernandes, Fernando.** Tratamento de superfície e pintura. Rio de Janeiro : IBS/SBCA, 2003.
20. **Ramos, Jonathan T.** Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço carbono. *Dissertação de mestrado. Departamento de Materiais, UFRGS.* 2009.
21. **De Bem, Patrícia P.T.** Minimização do efluente gerado em pre-tratamento de pintura automotiva. *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR.* Curitiba : s.n., 2008.
22. **Banckzek, Everson P., et al.** Study of the eletrochemical behaviour of Tolitriazole in phosphatings bathings of carbon steel 1008. *Portugaliae Electrochimica Acta.* 2005.
23. **Bustamante, G. et al.** Influence of prephosphating on painted electrogalvanized steel. *Progress in Organic Coatings.* 2003, Vol. 46.
24. **Wolpers, M. e Angeli, J.** Activation of galvanized steel surfaces before zinc phosphating - XPS and GDOES investigations. *Applied Surface Science.* 2001.
25. **Bossardi, Kelly.** Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. *Dissertação de Mestrado realizada no Departamento de Materiais ,UFRGS.* Porto Alegre : s.n., 2007.
26. **D., Weng, et al.** Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology* 88. 1996.
27. **dos Santos, Célia A. L., et al.** Utilização de técnicas eletroquímicas na avaliação da porosidade de camadas fosfatizadas. *Corros. Prot. Mater.* 2006, Vol. 25.
28. **Júnior, Ruben B. e Carrara, Silvia M.C.M.** Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia. *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.*
29. **Tocchetto, Marta R.L.** Implnatação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. *Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, UFRGS.* Porto Alegre : s.n., 2004.

30. **Simas, Rui.** Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR.* Curitiba : s.n., 2007.
31. **Altafin, Vasco Luiz et al.** *Utilização de lodo da fosfatização na produção de mudas de espécies nativas.* 2004.
32. **Soares, João Paulo.** A nanotecnologia e os impactes ambientais. [Online] [Citado em: 03 de Junho de 2010.] <http://www.ufmt.br/gpea/pub/jpsoares-nano.pdf>.
33. Nanotecnologia. [Online] Instituto de Inovação. [Citado em: 03 de Junho de 2010.] http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf.
34. **Rakiewicz, Ed.** *Environmentally-Friendly Conversion Coating Based on Zirconium Oxide.* 2008.
35. [Online] [Citado em: 03 de Junho de 2010.] <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd473/superficie/superficie02.html>.
36. **dos Santos, M.C.G. et al.** Estudo de filme polimérico contendo o silano vs como revestimento protetor de aço revestido com ligas eletrodepositadas (Zn/Fe e Zn/Co). 17^o *CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.* Foz do Iguaçu, PR : s.n., 2006.
37. **Droniou, Patrick et al.** Nanoceramic-based Conversion Coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. *Organic Finishing.* 2005.
38. **Nordliena, J.H., et al.** Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. *Surface and Coatings Technology.* 153, 2002.
39. **Wang, Shuanghong, Liu, Changsheng e Shan, Fengjun.** Structural investigation of the zirconium-titanium based amino trimethylene phosphonate hybrid coating on aluminum alloy. *Acta Metall. Sin.* 3, 2009, Vol. 22.
40. **Wang, S.H., Liu, C.S. e Shan, F.J.** CORROSION BEHAVIOR OF A ZIRCONIUM-TITANIUM BASE DPHOSPHONIC ACID CONVERSION COATING ON AA6061 ALUMINIUM ALLOY. *Acta Metall. Sin.* 4, 2008, Vol. 21.
41. **Pareja, R. R. et al.** Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface & Coatings Technology* 200. 2006.
42. **Ibáñez, R. L. et al.** Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet. *Surface & Coatings Technology* 202. 2008.
43. **Zhu, Liqun, Yang, Fei e Ding, Nan.** Corrosion resistance of the electro-galvanized steel treated in a titanium conversion solution. *Surface & Coatings Technology* 201. 2007.

44. **Droniou, Patrick et al.** Nanoceramic-based conversion. *Focus on powder coatings*. 2006.
45. **Moraes, Juliana dos A., et al.** Estudo do Revestimento Nanocerâmico Zircônio/Titânio em Aço Carbono na Proteção Contra Corrosão. *INTERCORR*. Porto Alegre : s.n., 2010.
46. *Sasazaki portas e janelas*. [Online] [Citado em: 21 de Junho de 2010.] <http://www.sasazaki.com.br/empresa.php?pag=&cod=29>.
47. [Online] CSN. [Citado em: 16 de Abril de 2010.] http://www.csn.com.br/pls/portal/docs/PAGE/CSN_10G_CT/CSN_PRODUTOS_GALVAN_CT_PT/CATALOGO_ZINCADO.PDF.
48. *Boletim técnico do produto NANOTEX ZR 14*. Klintex Insumos Industriais Ltda. 2009.
49. **Woly nec, Stephan.** *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2003.
50. *ASTM B 117 - 09 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*.