

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**Pré-tratamento do aço carbono AISI 1010 com revestimentos nanocerâmicos para  
pintura eletrostática à base de resina poliéster**

Estela Knopp Kerstner Baldin

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**Pré-tratamento do aço carbono AISI 1010 com revestimentos nanocerâmicos para  
pintura eletrostática à base de resina poliéster**

Estela Knopp Kerstner Baldin

Engenheira Química

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2013

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

Prof. Dra. Lisete Cristine Scienza - UCS

Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi - PPGE3M

Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder - PUCRS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus pais Ermindo Kerstner e Maria Luiza Kerstner pela formação, dedicação e amor. Em especial ao meu esposo Oscar Baldin pela compreensão, apoio, estímulo, companheirismo, amor e amizade.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço inicialmente a Deus pela vida e pelas oportunidades que me concedeu.

Ao meu esposo Oscar pelo carinho, amor, compreensão, companheirismo, estímulo e toda atenção a mim dedicada.

Aos meus pais Ermindo e Maria Luiza que acreditaram e me apoiaram em toda a minha formação pessoal e acadêmica, além do amor incondicional.

Aos meus irmãos Fabiano e Catiane por me mostrar a importância dos estudos, pelo apoio e amizade que sempre me proporcionaram.

Ao meu cunhado Rafael pelo apoio, amizade e por ter me recebido e me ajudado em tudo que precisei quando cheguei a Porto Alegre.

A minha orientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, experiência, dedicação, paciência, amizade, por acreditar e confiar no meu trabalho.

Aos doutorandos Sandra, Lílian e Leonardo pela colaboração e contribuição na realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, o qual tornou possível a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu mestrado.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	3
2.	OBJETIVO .....	5
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
3.1.	Proteção contra a corrosão .....	6
3.2.	Pré-tratamentos para pintura .....	7
3.2.1.	Fosfatização .....	7
3.2.2.	Nanocerâmicos.....	14
3.3.	Pintura .....	21
3.3.1.	Perda de adesão.....	22
3.3.2.	Processo de pintura .....	23
3.3.2.1.	Preparo da superfície .....	23
3.3.2.2.	Aplicação .....	24
3.3.2.3.	Tinta em pó .....	24
3.3.2.3.1.	Tintas em pó termoplásticas.....	25
3.3.2.3.2.	Tintas em pó termoconvertíveis .....	26
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
4.1.	Corpos de prova .....	28
4.2.	Tratamentos superficiais .....	28
4.2.1.	Revestimentos Nanocerâmicos .....	29
4.2.2.	Fosfatização .....	30
4.3.	Pintura eletrostática.....	31
4.4.	Caracterização das amostras .....	31
4.4.1.	Caracterização morfológica, topográfica e de molhabilidade .....	31
4.5.	Caracterização eletroquímica.....	33
4.5.1.	Potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica.....	33
4.6.	Ensaio de resistência mecânica .....	33
4.6.1.	Ensaio de impacto .....	33
4.6.2.	Ensaio de flexibilidade.....	34
4.6.3.	Ensaio de aderência .....	35
4.7.	Ensaio de resistência à corrosão .....	36
4.7.1.	Espessura de camada .....	36
4.7.2.	Exposição a nevoa salina .....	36

5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	38
5.1.	Efeito do pré-tratamento sobre o substrato metálico .....	38
5.1.1.	Caracterização morfológica .....	38
5.1.1.1.	Perfilometria .....	41
5.1.1.2.	Ângulo de contato .....	44
5.1.2.	Caracterização eletroquímica.....	45
5.1.2.1.	Potencial de circuito aberto (OCP) .....	45
5.1.2.2.	Curvas de polarização .....	47
5.2.1.	Ensaio de resistência mecânica .....	50
5.3.1.	Análise do grau de evolução de empolamento e enferrujamento .....	52
5.3.2.	Migração Subcutânea.....	58
6.	ESTUDO PRELIMINAR DE VIABILIDADE ECONÔMICA.....	60
7.	CONCLUSÃO .....	64
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo simplificado de formação da camada de fosfato de zinco sobre o aço carbono.....	12
Figura 2. Performance da camada nanocerâmica .....	15
Figura 3. Mecanismo simplificado de formação da camada nanocerâmica .....	17
Figura 4. Demonstração da deposição da camada nanocerâmica em regiões contendo partículas intermetálicas .....	18
Figura 5. Mecanismo de deposição de camadas Zr/Ti sobre substrato de alumínio .....	19
Figura 6. Deposição da camada de conversão em função do tempo .....	21
Figura 7. Sequencia de imersão para o processo nanocerâmico.....	29
Figura 8. Sequencia de imersão para o processo fosfatização.....	30
Figura 9. Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de um líquido sobre um sólido .....	32
Figura 10. Amostra (painel pintado) submetida ao ensaio de impacto. ....	34
Figura 11. Amostra (painel pintado) submetida ao ensaio de flexibilidade. ....	34
Figura 12. Aspecto visual das chapas após os diferentes tratamentos.....	38
Figura 13. Micrografia da chapa de aço 1010 na condição como recebida.....	39
Figura 14. Micrografia camada nanocerâmica amostra CHT.....	40
Figura 15. Micrografia camada nanocerâmica amostra AFZ. ....	40
Figura 16. Micrografia camada nanocerâmica amostra AHFZ. ....	40
Figura 17. Micrografia camada nanocerâmica amostra ZPH. ....	41
Figura 18. Imagens tridimensionais obtidas por perfilometria.....	43
Figura 19. Imagens obtidas para determinação do ângulo de contato.....	45
Figura 20. Monitoramento do potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,01M. ....	46
Figura 21. Curvas de polarização em solução de NaCl 0,01M. ....	47
Figura 22. Micrografia amostra CHT após ensaio de polarização potenciodinâmica. ...	49
Figura 23. Micrografia amostra AFZ após ensaio de polarização potenciodinâmica. ...	49
Figura 24. Micrografia amostra AHFZ após ensaio de polarização potenciodinâmica. ...	49
Figura 25. Aspectos da superfície após ensaios eletroquímicos – amostra AHFZ, ampliação da Figura 24.....	50
Figura 26. Micrografia amostra ZPH após ensaio de polarização potenciodinâmica. ...	50
Figura 27. Amostras submetidas ao ensaio de impacto de frente e reverso .....	51

Figura 28. Amostras submetidas ao ensaio de flexibilidade .....	51
Figura 29. Corpos de prova submetidos ao ensaio de aderência.....	52
Figura 30. Imagem das amostras após ensaio de exposição à névoa salina .....	57
Figura 31. Imagem ampliada das amostras após ensaio de exposição a nevoa salina ...	58
Figura 32. Migração subcutânea.....	59
Figura 33. Gráfico de retorno de investimento referente à substituição processo de fosfatização pelo processo de nanotecnologia.....	62

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição química elementar aço AISI 1010. ....	28
Tabela 2. Descrição dos pré-tratamentos.....	29
Tabela 3. Condições operacionais processos nanocerâmicos.....	29
Tabela 4. Condições operacionais processo de fosfatização. ....	30
Tabela 5. Critérios para análise do grau de aderência. ....	35
Tabela 6. Camada média depositada. ....	39
Tabela 7. Valores médios de rugosidade determinados por perfilometria de contato....	42
Tabela 8. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.....	44
Tabela 9. Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel.....	47
Tabela 10. Espessura média de camada das amostras submetidas à <i>Salt Spray</i> .....	53
Tabela 11. Resultados da avaliação do grau de empolamento. ....	54
Tabela 12. Resultados da avaliação do grau de enferrujamento.....	55
Tabela 13. Resultado da avaliação de migração subcutânea após 1272 horas de ensaio exposição à névoa salina.....	58
Tabela 14. Custos de consumo de produtos químicos para tratar 30.000 m <sup>2</sup> /ano - Fosfato de zinco.....	60
Tabela 15. Custos gerais - Fosfato de zinco. ....	60
Tabela 16. Custos de consumo de produtos químicos - Amostra CHT. ....	61
Tabela 17. Custos de consumo de produtos químicos – Amostra AFZ. ....	61
Tabela 18. Custo estimado coluna deionizadora para vazão de 2,5 m <sup>3</sup> /h.....	61
Tabela 19. Custo estimado regeneração coluna deionizadora. ....	62

## **LISTA DE SIMBOLOS**

MEV	microscopia eletrônica de varredura
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
OCP	potencial de circuito aberto
ECS	eletrodo de calomelano saturado
Ra	rugosidade média
Rms	raiz quadrada da rugosidade média
Rt	rugosidade total
Ecorr	potencial de corrosão
Icorr	corrente de corrosão
Rp	resistência de polarização
CHT	nanocerâmico a base de cromo trivalente
AFZ	nanocerâmico a base de ácido fluorzircônio
AHZF	nanocerâmico a base de ácido hexafluorzircônio
ZPH	revestimento a base de fosfato de zinco

## RESUMO

Processos de pré-tratamento são amplamente utilizados em aços carbono com o intuito de aumentar a resistência à corrosão e também atuam como camadas de conversão conferindo a adesão de tintas ao substrato. Desenvolvimentos alternativos ao processo convencional de fosfatização vêm sendo estudados a fim de se obter revestimentos menos agressivos ao meio ambiente. Diante disso, os processos de pré-tratamentos baseados em nanotecnologia ganham êxito neste contexto, considerando que possuem como principal característica serem ambientalmente corretos, além disso, são promissores na redução de tempos e custos de processo. O presente trabalho tem por objetivo efetuar um estudo comparativo entre o desempenho de um processo convencional de fosfatização e três processos de pré-tratamentos nanocerâmicos comerciais de diferentes formulações sobre o substrato de aço AISI 1010, associados ou não a pintura a pó com a aplicação de tinta à base de resina poliéster. A caracterização das camadas de conversão foi avaliada quanto à topografia do filme formado (rugosidade), molhabilidade (determinação do ângulo de contato), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quanto ao comportamento eletroquímico (potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica). A influência dos pré-tratamentos no processo de pintura eletrostática foi avaliada pela exposição do substrato pintado ao ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina e ensaios mecânicos de aderência, flexibilidade e impacto. A partir do estudo realizado foi possível observar que os três revestimentos nanocerâmicos avaliados apresentaram-se mais hidrofóbicos que o revestimento obtido por fosfatização (à base de fosfato de zinco). No entanto, o revestimento obtido por fosfatização apresentou potencial de corrosão menos ativo e desenvolveu menores valores de densidade de corrente, exibindo o melhor desempenho à corrosão seguido pelo revestimento nanocerâmico à base de cromo trivalente. Para as amostras cujos pré-tratamentos foram combinados com a pintura a pó à base de resina poliéster, o pré-tratamento com revestimentos nanocerâmicos promoveu o melhor desempenho quanto à resistência à corrosão, comparativamente às amostras pré-tratadas com fosfatização. Porém todos os sistemas estudados, independente do pré-tratamento empregado apresentaram comportamento mecânico e adesão similar e satisfatória.

## ABSTRACT

Pretreatment processes are widely used on carbon steels in order to increase the corrosion resistance and also act as conversion layers giving the adhesion of coatings to the substrate. Alternative developments to conventional phosphating process have been studied in order to obtain coatings which are less harmful to the environment. Thus, the pretreatment processes based on nanotechnology are successfully employed in this context, in which the nanoceramic coatings have as their main characteristic to be environmentally friendly, moreover, are promising for the reduction of the process time and costs. The present work aims to make a comparative study between the performance of a conventional phosphating process and three commercial nanoceramic pretreatment processes with different formulations on the substrate of AISI 1010 steel, associate or not to a polyester resin powder painting. The characterization of the conversion coatings was evaluated regarding the formed film topography (roughness), wettability (contact angle determination), scanning electron microscopy (SEM) and the electrochemical behavior (open circuit potential and polarization). The influence of pretreatments in the process of electrostatic paint was evaluated by exposure of the coated substrate to accelerated corrosion tests and mechanical adhesion test, flexibility and impact. From the study realized it was possible to observe that the three nanoceramic coatings evaluated presented higher hydrophobic behavior than the coating produced by the phosphating process (zinc phosphate based). However, the coating obtained by phosphating process showed a less active corrosion potential and developed lower values of current density, resulting in better corrosion performance followed by the nanoceramic coating based on trivalent chromium. For samples for which pretreatments were combined with the powder coating, nanoceramic coatings showed a better performance against corrosion when compared to the samples pretreated with phosphating process. All systems studied independent of the pretreatment used, showed similar and satisfactory adhesion and mechanical behavior.

## 1. INTRODUÇÃO

O aço carbono é vastamente empregado na produção de peças e maquinários que abastecem diversos setores industriais. No entanto, apresenta como característica a facilidade de formar produtos de corrosão quando exposto a ambientes agressivos, ou seja, apresenta baixa resistência química, sendo necessário tratar sua superfície com substâncias anticorrosivas.

Em geral a aplicação industrial de pinturas sobre superfícies metálicas requer o uso de uma camada de conversão química. Preferencialmente, a camada de conversão deve contribuir para que o sistema total proporcione à resistência a corrosão desejada, assim como promover a aderência da tinta ao metal-base.

Atualmente a fosfatização é o processo de pré-tratamento mais aceito por diversos setores industriais. Porém, este processo apresenta diversas problemáticas ambientais, como a utilização de metais pesados, tais como: zinco, níquel e manganês, a manipulação de cromatos, em especial na forma de oxidação hexavalente e a alta geração de resíduos. Assim, com a exigência de tecnologias mais limpas e, conseqüentemente, geradoras de uma menor quantidade de resíduos faz com que o processo de fosfatização seja colocado em risco.

Com o intuito de desenvolvimento sustentável, diversos processos de pré-tratamento estão sendo desenvolvidos com o objetivo de substituir o processo de fosfatização, dentre esses é possível citar os revestimentos nanocerâmicos. Este revestimento consiste na formação de uma camada de conversão em escala manométrica, na qual ocorre a combinação de uma estrutura cerâmica do tipo óxido com metais Ti e Zr, onde o revestimento é obtido em curto espaço de tempo.

A ausência de metais tóxicos, geração de menos resíduos aliada ao baixo custo de tratamento de efluentes, ser economicamente viável por requerer menos estágios no processo e menor consumo de energia por trabalhar a temperatura ambiente, são características que apontam os tratamentos de superfície utilizando nanocerâmicos como potenciais substituintes ao processo de fosfatização. Aliado a isso, bibliografias apresentam que os processos de pré-tratamento nanocerâmicos tem tido um desempenho superior ao revestimento convencional de fosfatização, especialmente quando avaliado o desempenho de resistência à corrosão.

Assim, neste trabalho é apresentado um estudo de avaliação do comportamento de três processos de pré-tratamentos comerciais nanocerâmicos de diferentes formulações alternativos ao processo de fosfatização, também comercial, à base de fosfato de zinco. Para o estudo dos tratamentos foram utilizadas chapas de aço AISI 1010 como substratos, associadas ou não a pintura.

O efeito dos pré-tratamentos sobre o substrato foi avaliado através de caracterização morfológica e eletroquímica. A hidrofobicidade das amostras foi analisada pelo ângulo de contato. Da mesma forma, com o objetivo de verificar a influência dos pré-tratamentos no processo de pintura em pó, amostras pintadas foram submetidas ao ensaio acelerado de corrosão e ensaios mecânicos de aderência, flexibilidade e impacto.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades de revestimentos obtidos com pré-tratamentos nanocerâmicos alternativos ao processo de fosfatização, aplicados sobre o aço AISI 1010. Para isso os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

1) Avaliar o desempenho dos filmes obtidos pelos processos pré-tratamentos alternativos ao processo de fosfatização, aplicados sobre o aço AISI 1010, empregando-se para isso três diferentes processos comerciais denominados nanocerâmicos;

2) Avaliar o desempenho dos sistemas após pintura eletrostática à base de resina poliéster, aplicada sobre o substrato de aço AISI 1010 pré-tratado por fosfatização e pelos três diferentes processos propostos no trabalho;

3) Fazer um estudo comparativo entre os processos nanocerâmicos e o processo de fosfatização considerando os fatores ambientais e econômicos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Proteção contra a corrosão

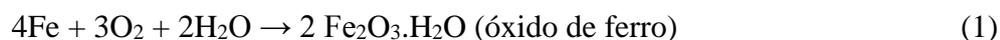
O aço carbono é a liga metálica mais utilizada para construção de uma grande variedade de equipamentos e estruturas metálicas. Apesar de sua resistência a corrosão ser limitada, o aço carbono é largamente utilizado, principalmente, devido ao seu baixo custo e excelente resistência mecânica [1].

Os aços carbono são simplesmente ligas de ferro-carbono que podem conter, além de baixo teor de carbono, concentrações apreciáveis de outros elementos [2].

O aço carbono em contato direto com a atmosfera, qualquer outro meio contendo oxigênio, água ou umidade produz uma forma de corrosão generalizada com a formação de camadas de óxidos, comumente conhecida como ferrugem. Essa ocorrerá de forma tanto mais intensa quanto maior forem os teores de umidade e temperatura, podendo ainda ser com maior intensidade na presença de outros agentes, principalmente cloretos, SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>.

A corrosão pode ser definida como sendo a deterioração que ocorre em um metal, e essa reação pode ser vista como o processo inverso ao da siderurgia, ou seja, o ferro retorna de forma espontânea aos óxidos que lhe deram origem.

Um exemplo de reação de corrosão leva o metal a sua forma oxidada conforme a reação abaixo:



Como se observa na reação de corrosão é imprescindível à presença de oxigênio e água, que são os elementos básicos deste processo. O oxigênio está no ar atmosférico (constituído, aproximadamente, por oxigênio (20%), nitrogênio (79%) e quantidades ligeiramente variáveis de vapor d'água, dióxido de carbono, argônio e outros gases nobres) e a água pode estar na forma líquida ou de vapor. A simples umidade relativa do ar fornece a água necessária para que a reação se ocorra [3].

Desta maneira, devido à baixa resistência química apresentada pelo aço carbono se torna necessário proteger sua superfície. Para isso são utilizadas algumas técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva que promovam a passivação ou polarização do

material. Dentre estas técnicas ou métodos podem ser citados os revestimentos, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica.

Os revestimentos (metálicos, orgânicos ou inorgânicos) são constituídos por películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência à corrosão do substrato metálico. Entre os revestimentos de proteção, a pintura destaca-se como um dos métodos mais utilizados [4].

## **3.2. Pré-tratamentos para pintura**

### **3.2.1. Fosfatização**

A fosfatização é o processo de pré-tratamento de metais mais amplamente utilizado para o tratamento de superfície de metais ferrosos e não ferrosos [5], sendo utilizada para diversas aplicações em diferentes campos industriais [6].

O primeiro registro confiável de revestimentos à base de fosfatos aplicados para evitar a oxidação do ferro e do aço foi uma patente britânica de 1869 concedida a W. A. Ross. Desde a publicação desta patente, muitas pesquisas foram realizadas, buscando-se a melhoria da qualidade, um maior desempenho e a otimização do processo de fosfatização [7] [8] [9] [10]. Estes estudos possuíram como ênfase a redução do consumo energético, de água, e de insumos, a utilização de aditivos especiais, desenvolvimento de composições para a fosfatização simultânea de múltiplos substratos metálicos, menor custo de processo e toxicidade [8] [10].

De acordo com Sobrinho [11], o processo de fosfatização, sendo o tratamento de superfície mais utilizado pelas indústrias automotivas, de eletrodomésticos e de deformação a frio, tem por finalidade, através da conversão química da superfície metálica, preparar o substrato, depositando uma camada de fosfato monocristalina.

Segundo Gentil [7], a camada fosfatizante por si só, não tem características isoladas para melhorar a resistência, porém a sua presença exalta a eficiência de outros meios convencionais de proteção. A aplicação mais importante do processo de fosfatização é sem dúvida a intenção de se obter uma maior vida útil no acabamento final da pintura, seja por melhorar a aderência da película no substrato, como também servir de barreira química para a evolução de corrosão subcutânea. Estudos comprovam que o aumento da resistência à corrosão em camadas fosfatizadas associadas ao processo de

pintura é de cerca de 700 vezes enquanto camadas somente fosfatizadas proporcionam aumento de 5 vezes.

Muitas investigações sobre novos processos e técnicas de revestimentos de fosfatização de alta qualidade têm sido realizadas. No entanto, existe um conflito entre o alto desempenho de uma camada de revestimento e da compatibilidade ambiental do processo de fosfatização [9]. O processo convencional de fosfatização apresenta diversas problemáticas ambientais, como a utilização do níquel para o aumento da resistência a corrosão e como catalisador, o qual é um metal pesado alergênico, a utilização de passivadores com formulações a base de cromo hexavalente e também a alta geração de resíduos.

A presença de níquel na fosfatização é a maior preocupação desta etapa. A existência de textos regulamentares nacional e internacionalmente, demanda cuidado na utilização deste composto químico. Globalmente há uma grande preocupação quanto ao tema, principalmente na comunidade europeia aonde sistemas alternativos vêm sendo estudados e aplicados [12].

Algumas alternativas prometem a substituição de níquel por cobre, cobalto ou manganês para modificar o cristal de fosfato de zinco. Há também indicações de que se pode utilizar somente fosfato de manganês para alcançar o desempenho necessário [13].

Estudo realizado por Yang [9] apresenta um processo alternativo de fosfatização utilizando Zn-Mn, isento de compostos perigosos, tais como: nitritos, cromo e níquel. Resultados publicados revelaram camadas com alto nível de aderência quando comparadas aos métodos convencionais.

Jazbinsek [14] objetivou seu trabalho na avaliação do comportamento da camada de fosfato tricatiônica de zinco, manganês e nióbio comparado com a camada tradicional composta por zinco, manganês e níquel. As características das camadas estudadas foram semelhantes, concluindo-se que o composto de nióbio pode ser um provável substituto ao níquel, apresentando vantagens ambientais.

A formação de lodo é parte essencial das reações de formação do revestimento e a sua redução pode ser realizada por ajustes de parâmetros de banhos [13]. O lodo ou lama de fosfatização, como é denominado, é classificado como “Resíduo Classe I – Perigoso”, segundo a norma brasileira NBR 10004:2004, devido à toxicidade decorrente

da presença do cromo e níquel. Em alguns casos a lama é depositada em aterro de resíduos industriais próprios ou encaminhada para co-processamento em fornos de cimento [10].

Pesquisas têm sido desenvolvidas voltadas ao aproveitamento da lama de fosfatização, por exemplo, como alternativa para fabricação de tijolos, ou na agricultura, no preparo de mudas de espécies nativas utilizadas em reflorestamento e recuperação de áreas degradadas [15] [16].

Como já citado anteriormente, apesar do seu uso para proteção contra a corrosão, camadas de fosfato por si não produzem melhorias consideráveis na resistência à corrosão do substrato metálico e necessitam ser utilizadas associadas com outros métodos de proteção, sendo utilizadas como promotores de adesão de tintas.

Pré-tratamentos para pintura são muitas vezes baseados em fosfatização em combinação com um selante para proteger o substrato metálico exposto sob os poros, fissuras ou defeitos presentes na camada de fosfato. Cromo hexavalente, como íons dicromato ou cromato, são os vedantes mais importantes utilizados em combinação com o processo de fosfatização. No entanto, devido à sua toxicidade inerente, a substituição de cromo hexavalente é essencial (cancerígeno e tóxico).

Tratamentos de passivação com  $\text{Cr}^{3+}$  têm sido utilizados como uma alternativa ao  $\text{Cr}^{6+}$ . No entanto, estudos recentes apresentam que nenhum destes tratamentos supera a resistência à corrosão promovida pelos selantes a base de cromo hexavalente [17].

Outra limitação do processo de fosfatização é o fenômeno de eutrofização causado pela introdução do fósforo no meio ambiente. A presença abundante de fósforo em um ambiente aquático causa a aceleração da reprodução de algas. O excessivo crescimento da população de algas resulta na geração de uma grande quantidade de matéria orgânica e na diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido, tornando o ambiente impróprio para o desenvolvimento da vida animal [18].

Assim com a exigência de tecnologias mais limpas e, conseqüentemente, geradoras de uma menor quantidade de resíduos faz com que o processo de fosfatização seja colocado em risco.

### 3.2.1.1. Mecanismo de fosfatização

Segundo Panosian [19], a fosfatização é um tratamento de conversão, onde o metal é convertido em óxido, hidróxido ou sal do metal através de reações eletroquímicas que podem ocorrer tanto devido à imposição de corrente como devido ao ataque do metal por um agente oxidante presente da solução.

A fosfatização consiste na reação de ácido fosfórico diluído e outras substâncias químicas, formando na superfície do substrato cristais de fosfato insolúvel, convertendo-a de metálica em não metálica [4]. Revestimentos formados por este processo são conhecidos como revestimentos de conversão química.

Sabe-se que uma grande variedade de fatores determinam a natureza e a qualidade dos revestimentos de fosfato. Dentre eles estão: a natureza da superfície metálica a ser revestida, a composição, concentração e temperatura da solução de fosfatização, o condicionamento da superfície metálica anteriormente à fosfatização, bem como a realização de tratamentos químicos e térmicos na superfície metálica [5].

O desempenho dos revestimentos de fosfato sobre aços é influenciado por parâmetros tais como, massa por unidade de área, composição química, estrutura cristalina, tamanho dos cristais e a porosidade da camada de fosfato. A caracterização destes parâmetros está bem estabelecida, exceto em relação à porosidade do revestimento. Vários métodos são propostos na literatura para a medição de porosidade, no entanto, estes métodos têm falhado porque não podem ser utilizados em aços galvanizados ou não têm sensibilidade para detecção de porosidades inferior a 1,5% [20].

Por alteração do processo/solução do banho de fosfato, pode-se obter camadas amorfas até camadas cristalinas [4]. Essas podem variar de espessura, desde unidades de poucos microns ( $\mu\text{m}$ ) até espessuras superiores a 50  $\mu\text{m}$ . São normalmente quantificadas em termos de massa por unidade de área, usualmente como  $\text{g}/\text{m}^2$  [10]. Normalmente revestimentos de fosfato de baixa massa ( $0,2\text{-}1,4 \text{ g}/\text{m}^2$ ) apresentam uma estrutura amorfa, revestimentos de peso médio ( $1,4\text{-}7,5 \text{ g}/\text{m}^2$ ) e revestimentos de alta massa ( $7,5\text{-}30 \text{ g}/\text{m}^2$ ) normalmente apresentam estrutura cristalina [6].

O método de aplicação do processo de fosfatização pode ser dividido em imersão ou aspersão. A escolha do método depende do tamanho e da geometria do substrato a ser

revestido. A temperatura de fosfatização pode variar de 20-100 °C e o tempo de processamento de segundos até vários minutos [6] [8].

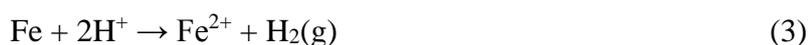
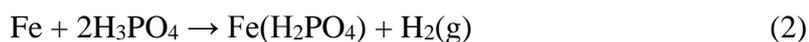
Revestimentos de fosfato de ferro, manganês e zinco são os mais amplamente utilizados no processo de fosfatização [21]. Revestimentos de fosfato de ferro são de baixo custo e exigem pouco investimento, são utilizados em industriais gerais. O baixo custo deste processo está na simplicidade de sua formulação, pois tendo somente ferro como formador de camada de fosfato resulta num processo bastante trivial e de fácil controle, porém é limitado quanto à qualidade da camada, sendo mais sensível a ácidos e bases e, conseqüentemente, apresentando baixa resistência ao processo corrosivo [11].

Revestimentos de fosfato de manganês são aplicados principalmente para decoração e melhoria da resistência ao desgaste [21]. Apresentam uma camada com maior flexibilidade dos cristais e com excelente absorção de lubrificantes, óleos e protetivos quando imersa nestes meios [11] [22]. Essas propriedades tornam ideal o uso de revestimentos à base de fosfato de manganês para utilização em peças que trabalharão em contato uma com as outras, reduzindo o desgaste das mesmas e o engripamento [11].

Revestimentos de fosfato de zinco são habitualmente utilizados como pré-tratamento antes da aplicação de tinta, considerando-se o custo benefício é o de maior aplicabilidade comercial.

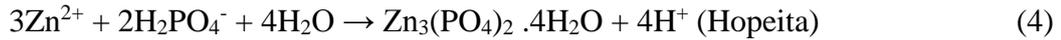
#### **3.2.1.1.1. Formação da camada de fosfato de zinco**

A primeira reação (reação 2) que ocorre quando uma superfície metálica entra em contato com a solução de fosfatização é a dissolução do metal em regiões microanódicas devido à acidez livre no banho. É interessante notar que o processo de fosfatização se inicia com uma reação de corrosão do metal, onde o ácido fosfórico atua apenas como agente corrosivo formando o fosfato do metal primário (solúvel) [7] e [23].



Nas regiões microcatódicas ocorre a evolução do hidrogênio, reação que consome íons  $\text{H}^+$  na superfície do metal (reação 2), levando a um aumento local do pH [10].

De maneira mais específica, a formação do fosfato ferroso primário conduz a uma diminuição local da concentração de ácido livre da solução, resultando no aumento do pH na interface metal/solução [8]. Esta mudança no pH altera o equilíbrio que existe entre os fosfatos primários solúveis e os fosfatos insolúveis terciários dos metais pesados presentes na solução, resultando na conversão rápida e na deposição desses fosfatos metálicos terciários. Em um banho de fosfatização de zinco estes equilíbrios podem ser representados como [21]:



A Figura 1 exemplifica o mecanismo de formação da camada de fosfato de zinco.

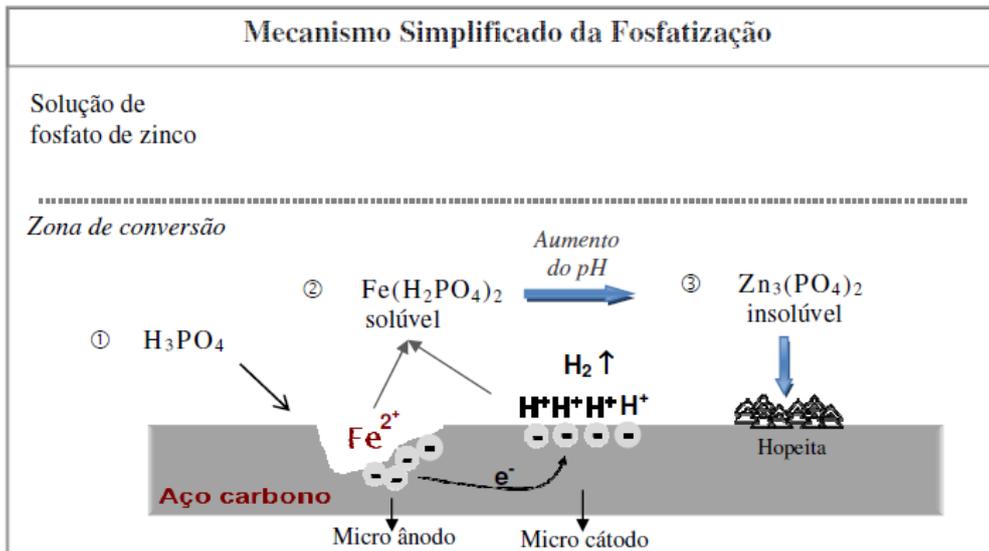
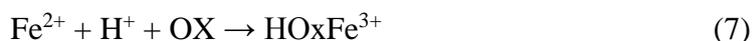


Figura 1. Mecanismo simplificado de formação da camada de fosfato de zinco sobre o aço carbono [10].

A reação 2 é de vital importância sobre o que será gerado de resíduo [4]. Parte dos íons metálicos do metal dissolvido na primeira reação,  $\text{Fe}^{2+}$ , participa da formação da camada fosfatizada e o excesso deve ser retirado do banho [11]. A fim de contornar este problema, são utilizadas substâncias oxidantes, que promovem a remoção dos íons  $\text{Fe}^{2+}$

da solução, sob forma de  $\text{FePO}_4$ , insolúvel e que é responsável pela formação de lama nos banhos fosfatizantes [7].



Dependendo da temperatura de trabalho e da concentração dos constituintes no banho, o teor de ácido fosfórico livre deve ser escolhido para manter o equilíbrio das condições. Altas concentrações de íons de metais pesados na fosfatização resultam em melhor proteção do material.

As temperaturas mais elevadas favorecem a precipitação do fosfato primário solúvel em fosfatos terciários em menor tempo, assim maior é a acidez do banho e maior quantidade de ácido fosfórico é necessária. Este efeito leva à produção de revestimentos de fosfato de baixa massa e pobre desempenho contra a corrosão.

Em contraste, no caso de banhos de fosfatização operados à temperatura ambiente, a possibilidade do aumento da acidez durante a operação aumenta, sendo possível à neutralização com a adição de carbonato do metal que forma o revestimento, como por exemplo,  $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2$  em banhos de fosfatização de zinco.

Assim, quando a concentração de ácido fosfórico aumenta a formação do revestimento não é retardada, porém ocorre uma excessiva perda de metal e também se eleva a susceptibilidade do material à fragilização por hidrogênio [24] [25].

As reações responsáveis pela formação das camadas de fosfato podem ser aceleradas quimicamente pela adição de oxidantes ou sais metálicos de metais mais nobres do que o ferro, mecanicamente por agitação, ou eletroquimicamente, pelo uso de corrente externa. Dentre os oxidantes, são muitos conhecidos os ácidos clórico ( $\text{HClO}_3$ ) e nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), havendo também citações do uso de cromatos ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dicromatos ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e nitrocompostos como o exemplo nitroguanidina e hidroxilamina. Quanto à presença de metais mais nobres que o ferro, a presença de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  é a mais usual [7] [11]. Quando utilizados em excesso, precipitam o ferro e o zinco da solução, desequilibrando o banho e diminuindo a acidez livre. Quando em menor quantidade que o recomendado ocorre má deposição de fosfato de zinco, ocasionando amarelamento das peças e a cristalização grosseira e não uniforme [4].

Após a fosfatização, é necessário o selamento dos poros existentes na superfície tratada através do preenchimento dos espaços intercristalinos, com o objetivo de isolamento e para evitar que ocorra a permeação de agentes agressivos por meio dos poros, permitindo o desencadeamento do processo de corrosão [4] [11]. A importância deste tratamento deve-se ao fato dos recobrimentos fosfáticos terem, geralmente, uma porosidade de cerca de 0,5% em relação à superfície. Os poros se constituem de áreas anódicas altamente ativas, influenciando grandemente no valor protetor do acabamento posterior [7].

Tal tratamento, denominado como passivação, foi realizado durante muitos anos utilizando soluções diluídas à base de ácido crômico. Porém, mesmo possuindo excelentes qualidades técnicas, passivações ácidas de cromo vêm sendo substituídas por soluções inorgânicas diluídas de ácido fluorzircônico ou de polímeros orgânicos devido a complicações ambientais.

### **3.2.2. Nanocerâmicos**

Nos últimos 20 anos, pesquisadores aprimoraram certos processos já consagrados e em utilização, os quais apresentavam menor impacto ao ser humano e ao meio ambiente [26]. Dentre esses se destaca os revestimentos nanocerâmicos, que se tornaram uma alternativa viável para a substituição de tratamentos de conversão que necessitam do uso de cromo hexavalente [27], sendo também isentos de metais pesados, tais como níquel, manganês e zinco, e componentes orgânicos [28] [29].

Os revestimentos à base de cerâmica são cada vez mais utilizados para uma variedade de aplicações industriais para fornecer resistência ao desgaste e à erosão, proteção contra a corrosão e isolamento térmico [30].

Esta nova conversão permite a produção de revestimentos finos de escala nanométrica. Eles se baseiam na combinação de um nano-estruturado metálico de cerâmica do tipo óxido, com metais (titânio e/ou zircônio) [29] aplicados sobre substratos metálicos (ferro, aço, zinco e alumínio) [31].

As partículas nano-estruturadas, após sua deposição e secagem, assumem uma característica nanocerâmica em virtude da camada ser constituída de óxidos. Esta característica faz com que a camada aplicada seja mínima e uniforme, o que confere as mesmas propriedades especiais no recebimento da camada de tinta, tais como: aderência,

flexibilidade, ausência de efeito revelador de fundo e aumento da resistência à corrosão se comparando com o fosfato de ferro e de zinco convencional [4].

Comparando-se o uso da nanotecnologia em relação à fosfatização, podemos destacar as seguintes vantagens [27] [28]:

- Apresenta menor consumo de energia, visto que na maioria de seus estágios, opera-se a temperatura ambiente;
- Resulta em baixíssima formação de lama;
- Apresenta menor número de estágios e menor custo de manutenção;
- Apresenta menor consumo de água;
- É isenta de fosfato, níquel e manganês;
- Pela modificação das composições este processo pode ser aplicado sobre diferentes metais e ligas, como por exemplo Al, Cu, Ti, Zn, aço, aço inoxidável e Mg.

Droniou e Dunham [29] [32] realizaram um estudo comparativo entre os pré-tratamentos nanocerâmicos e o pré-tratamento convencional a base de fosfato de ferro e zinco. Resultados publicados revelaram que revestimentos nanocerâmicos possuem desempenho de adesão à pintura e resistência à corrosão pelo menos igual ao fosfato de ferro. Estas observações podem ser melhores visualizadas na Figura 2, que mostra o comportamento da camada nanocerâmica em comparação às camadas de fosfato de ferro e de zinco.

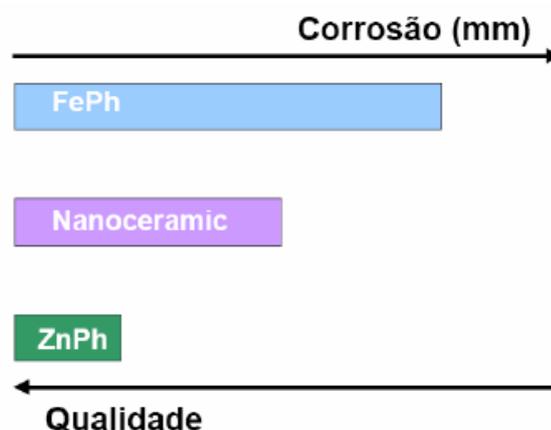


Figura 2. Performance da camada nanocerâmica [4].

### 3.2.2.1. Formação da camada nanocerâmica

O modo de obtenção das camadas de conversão consiste em converter a superfície metálica de um estado ativo para passivo, através do emprego de determinados íons. Os filmes formados podem ser constituídos de uma mistura de produtos de corrosão entre o metal do substrato e as espécies reduzidas de íons presentes em solução, formando uma camada denominada “camadas de conversão”. Podem ser obtidos por meio de simples imersão em solução contendo íons de zircônio ou de aplicação de corrente catódica ao substrato que será recoberto por deposição eletroquímica [33].

Moraes [33], em seu estudo, apresenta uma síntese das reações envolvidas na formação da camada nanocerâmica sobre substrato de alumínio. Durante a formação do filme, a presença de íons livres de fluoreto dissolve a camada de óxido natural da superfície, acompanhado de um deslocamento inicial do potencial de corrosão na direção negativa, ocasionando a dissolução do metal e a formação de complexos pelas seguintes reações:



As reações catódicas ocorrem predominantemente em partículas intermetálicas de alumínio, e são as reações de redução do oxigênio e evolução de hidrogênio:



A alcalinidade local criada em torno das partículas intermetálicas devido à reação 10 favorece a ocorrência de reações químicas de precipitação do filme convertido, contendo óxido de zircônio e titânio, de acordo com as reações [34]:



A Figura 3 exemplifica o mecanismo de formação da camada nanocerâmica.

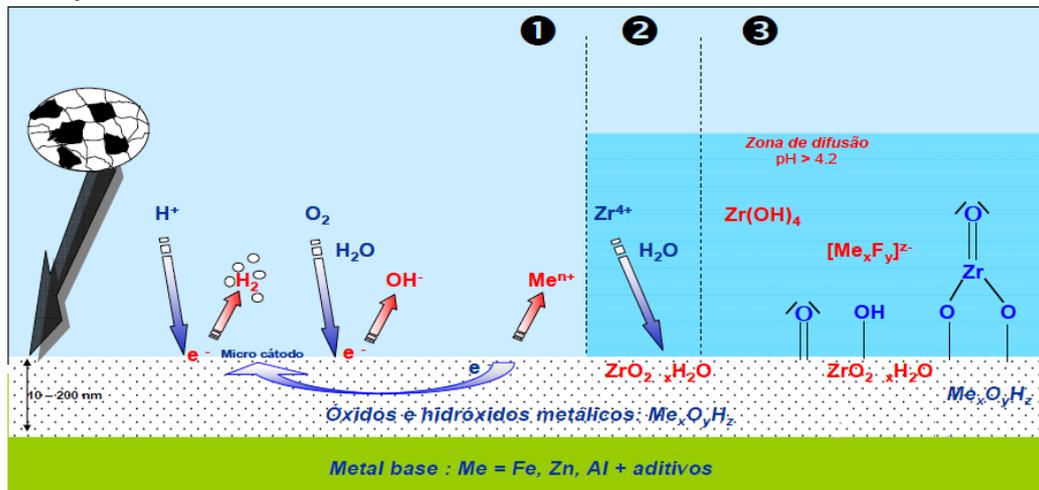


Figura 3. Mecanismo simplificado de formação da camada nanocerâmica [26].

Estudo realizado por Andreatta apresentou a evolução da formação da camada de conversão em substrato de alumínio em função do tempo de imersão. Os resultados mostraram que após 60 segundos, a deposição se inicia em regiões contendo partículas catódicas de intermetálicos presentes na liga, isso foi confirmado pela caracterização em ensaio de EDS, onde 0,47% em massa de Zr e 0,35% Ti foram visíveis sobre intermetálicos tais como Al(Fe, Mn)Si, enquanto que os sinais de Zr e Ti ficaram abaixo dos limites de detecção nas proximidades da matriz. Para tempos de imersão de até 120 segundos foi observada a deposição na área do entorno dos compostos intermetálicos, havendo o crescimento lateral da camada de conversão e a formação de ilhas escuras na superfície da liga. Para tempos de imersão superiores a 180 segundos foi observada uma superfície metálica extensivamente coberta pela camada de conversão. No entanto, camadas obtidas após 300 segundos apresentaram maiores espessuras em torno das regiões intermetálicas e inúmeras fissuras [35].

Estudos realizados por Lunder [36] também confirmam a formação das camadas de conversão Ti-Zr por deposição na proximidade das partículas catódicas de  $\alpha$ -Al(FeMn)Si em substrato de alumínio. O mesmo relata que a deposição é um resultado da alcalinização local, nesses sítios devido à redução do oxigênio e evolução de hidrogênio e que as camadas de conversão formadas exibem consideráveis variações laterais de espessura, conforme apresenta Figura 4.

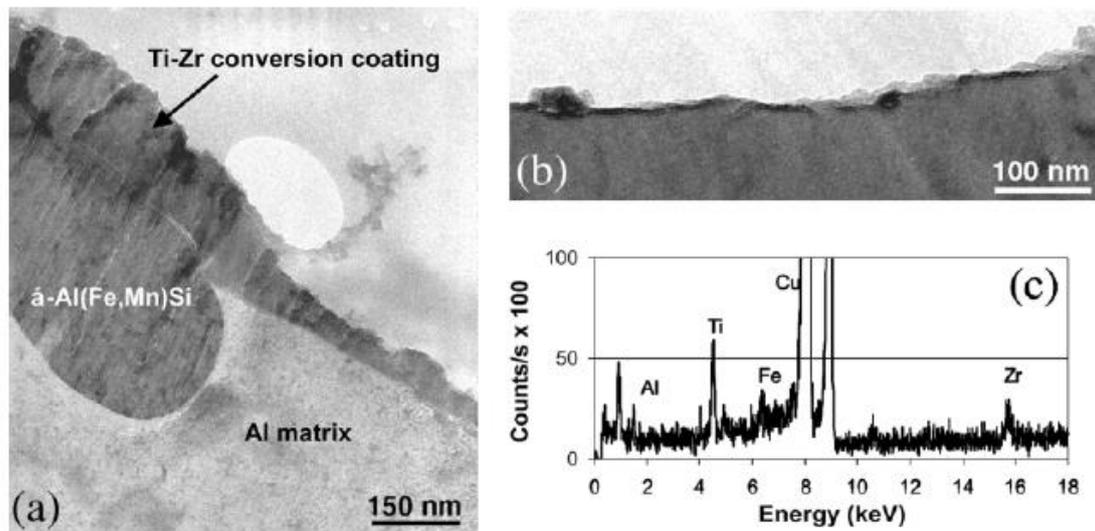


Figura 4. Demonstração da deposição da camada nanocerâmica em regiões contendo partículas intermetálicas [36].

Andreatta integrou seus resultados a resistência à corrosão, concluindo que a formação da camada de conversão reduz progressivamente a diferença de potencial entre regiões contendo intermetálicos e o substrato; e que essa diferença é completamente eliminada por tempos de imersão relativamente longos. Além disso, a deposição aplicada sobre a matriz tornou-a nobre, devido à camada contínua formada, resultando em melhor desempenho a resistência à corrosão [35].

A Figura 5 abaixo apresenta o mecanismo de deposição de camadas nanocerâmicas sobre substrato de alumínio.

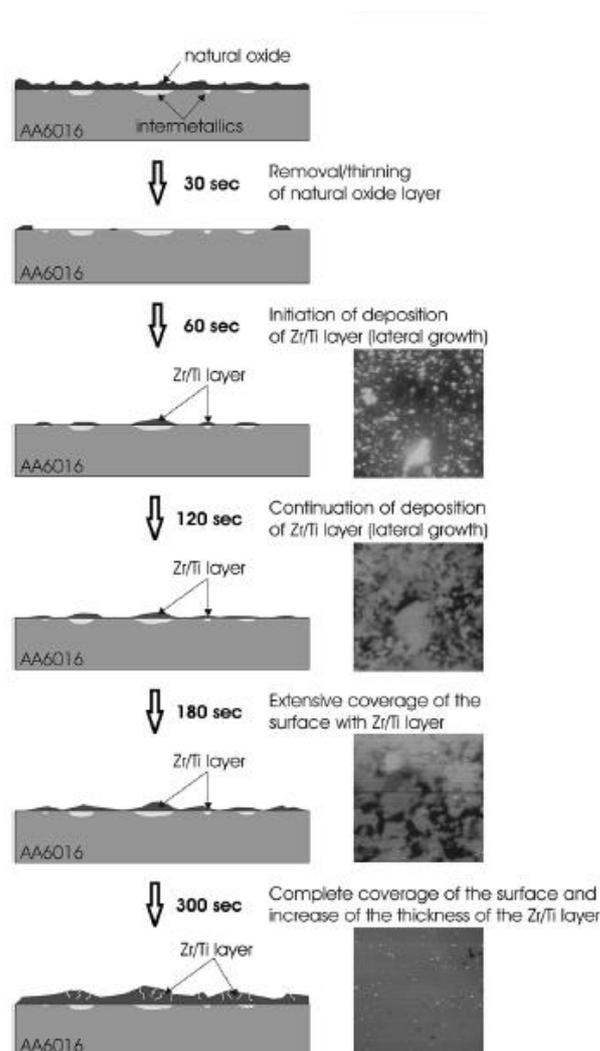


Figura 5. Mecanismo de deposição de camadas Zr/Ti sobre substrato de alumínio [35].

Parâmetros como pH, concentração e agitação do banho influenciam na camada de pré-tratamento formado. A deposição do revestimento sobre o aço galvanizado não altera sua coloração, diferentemente do aço carbono, onde a deposição do nanocerâmico na superfície pode deixar o substrato com coloração azulada ou dourada, dependendo do tempo de imersão [37]. Além disso, a preparação da superfície antes da imersão no banho de conversão pode afetar as propriedades da camada de conversão [35].

De acordo com Lunder [36], a formação da camada de conversão no processo é controlada pela variação local de pH sobre a superfície de alumínio, e a espessura e a distribuição do depósito são afetadas pela agitação do eletrólito.

Resultados mostraram que o aumento da agitação reduz a camada de difusão alcalina em torno das partículas, limitando assim a zona onde o pH é suficientemente alto para permitir a deposição de uma camada de conversão contínua. O aumento do pH do banho de conversão causa o efeito contrário, ou seja, facilita o acúmulo de solução alcalina na camada de difusão em torno das partículas. O óxido resultante da deposição sobre as partículas intermetálicas, em alumínio, parece ter apenas um efeito limitado sobre a atividade catódica das partículas. Atividade catódica persistente nas partículas provoca um significativo aumento no pH e o filme de óxido se deposita em condições de estagnação [36].

Mohammadloo [30] objetivou o desenvolvimento de seu trabalho na avaliação da resistência a corrosão de revestimentos nanocerâmicos obtidos em diferentes temperaturas e pH. Observou-se que a temperatura do banho está intimamente associada com uniformidade da camada e, conseqüentemente, com a resistência à corrosão do revestimento. Amostras tratadas a uma temperatura mais elevada (40 °C) proporcionaram a formação de uma camada não uniforme com a presença de microfissuras. Estas fissuras podem influenciar negativamente na resistência à corrosão, criando percursos condutores de permeação de eletrólito através do revestimento. No entanto, amostras tratadas a temperaturas mais baixas (20 °C) tiveram a formação de uma camada de conversão uniforme, pouco rugosa com alguns sulcos.

Também foi observado que o efeito do pH sobre o desempenho a resistência à corrosão das camadas nanocerâmicas foi significativamente menor do que o efeito da temperatura. Resultados obtidos no estudo concluíram que a variação dos valores de pH de 3,5 a 5,5 causa uma mudança na morfologia da superfície, onde camadas formadas em valores menores de pH apresentaram a formação de uma camada com melhor desempenho a resistência à corrosão [30].

Durante a formação da camada de conversão, a composição e a microestrutura da mesma se altera dinamicamente com o tempo de imersão. Um tempo de imersão insuficiente conduz à formação de uma camada fina e incompleta, que pode não resistir à corrosão. No entanto, se o tempo de imersão ultrapassar o tempo ótimo, pode-se promover a formação de camadas não uniformes, com rachaduras ou até mesmo provocar a dissolução do revestimento, em casos em que o pH da solução de conversão estiver muito baixo [38].

Droniou [29] relatou em sua publicação que revestimentos de conversão nanocerâmicos são formados em tempo reduzido. A Figura 6 mostra que a formação do depósito de nanopartículas de óxido de metal atinge o limite máximo nos primeiros 20 a 30 segundos. Após este tempo, a formação dessas partículas se mantém relativamente constante e parece seguir um mecanismo limitado de deposição, no entanto, a deposição dos componentes titânio e zircônio continua a aumentar linearmente. Com o passar do tempo, prevê-se a deposição de Ti ou Zr na matriz da camada de óxido de metal, selando os espaços vazios entre as partículas.

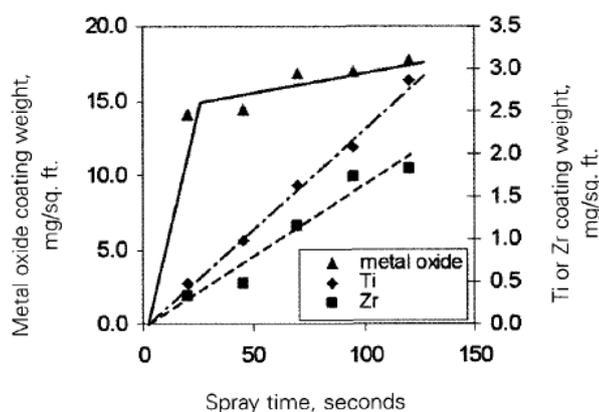


Figura 6. Deposição da camada de conversão em função do tempo [29].

No Brasil, mais de 40 empresas já realizam testes com esta tecnologia, enquanto na Europa o ritmo de adesão ao tratamento superficial por nanotecnologia é de uma linha de produção a cada semana, dentre as quais se destacam algumas do setor de linha branca. Além da substituição do fosfato de ferro, que exige elevados gastos em tratamento dos efluentes resultantes do processo, o tratamento com esta nova tecnologia é realizado a frio e apresenta um desempenho à corrosão superior de cerca de 95% quando comparado aos processos convencionais à base de fosfato [39].

### 3.3. Pintura

Os processos de recobrimentos de superfície com tintas, ou simplesmente pintura, vêm sendo utilizados há muito tempo e, como é um dos principais meios de proteção, atualmente tem-se o aumento gradual em seus campos de aplicação [22].

A pintura em superfícies metálicas tem como principal objetivo depositar uma camada de tinta sobre essa, com a finalidade de proteção da peça, principalmente contra a corrosão. Pois, quando há a transformação do óxido em aço, o equilíbrio se torna

instável e facilmente o metal tende a voltar ao seu estado inicial. Mas com a aplicação da pintura, essa transformação é dificultada ao máximo através de três mecanismos básicos de proteção: proteção por barreira, inibição anódica e proteção catódica.

- Na proteção por barreira, a proteção ocorre por qualquer tinta em função da impermeabilidade. Quanto mais espessa e impermeável for a camada tinta em relação à água e ao oxigênio, maior será a eficiência da barreira. A sua finalidade é manter o eletrólito afastado da superfície do aço, evitando a formação de uma pilha galvânica e, portanto, inibindo a corrosão.
- Na inibição anódica, a proteção é obtida através de pigmentos que, adicionados às tintas, inibem a dissolução das microáreas anódicas ou pelo menos retardam a dissociação dessas áreas.
- Na proteção catódica, a proteção ocorre quando se utiliza tintas à base de zinco, fazendo o aço assumir o caráter catódico, enquanto o zinco irá sofrer o processo de corrosão. Desta forma, deixam de existir as microáreas anódicas e catódicas e o aço passa a ser o cátodo em função do zinco, que terá comportamento anódico. Esse tipo de proteção é chamado de “sacrifício”, pois quando houver zinco suficiente, o aço não sofrerá corrosão e a integridade da peça será preservada.

### **3.3.1. Perda de adesão**

Perda de adesão é um fator importante nas pesquisas sobre revestimentos de proteção e pode ser explicada pelos mecanismos de falha de aderência do revestimento, pela ação da água, produtos de corrosão e outros fatores durante a exposição ambiental.

Segundo Dickie [40], importantes estudos e descobertas têm ocorrido sobre os fatores ambientais externos que controlam o processo de perda de aderência. Entre essas, pode se determinar que não há nenhuma diferença significativa de delaminação na ausência de cátion metálico, e que a taxa de delaminação é fortemente dependente do cátion do eletrólito e da atividade catalítica da superfície para a redução de oxigênio, essa que aumenta com potencial e temperatura aplicada.

A importância dos processos de transporte através de camadas (especialmente migração de cátions) é devido o estabelecimento de uma barreira impermeável à água, oxigênio e eletrólitos. Para muitas aplicações práticas, o objetivo de isolamento total não

pode ser alcançado, e outras estratégias de controle dos processos interfaciais da perda de adesão devem ser empregadas.

### **3.3.2. Processo de pintura**

O processo de pintura é composto basicamente por três importantes etapas: tinta, preparação da superfície e a aplicação.

O sucesso da pintura não depende exclusivamente da qualidade e características técnicas da tinta, mas também é de fundamental importância o estado e preparo das superfícies em que serão aplicadas [22].

#### **3.3.2.1. Preparo da superfície**

Como mencionado um dos fatores de maior importância para o bom desempenho da pintura é o preparo da superfície. Já que as tintas aderem aos metais por ligações físicas, químicas ou ancoragem. As duas primeiras (físicas e químicas) ocorrem através de grupos de moléculas presentes nas resinas das tintas que interagem com grupos existentes nos metais. A ancoragem se dá sempre associada a uma das outras duas e implica na necessidade de certa rugosidade superficial, que, além de aumentar a superfície de contato melhora a aderência [3].

A preparação da superfície nada mais é do que obter a limpeza e rugosidade do substrato metálico. Essa deverá ser realizada por técnicos capacitados, para uma remoção eficiente dos materiais indesejáveis e contaminantes que estão aderidos à superfície.

Muitos métodos foram desenvolvidos para tal remoção, alguns de grande aplicação na indústria e outros visando minimizar a emissão de poeira e a periculosidade às pessoas e ao meio ambiente, dentre esses os principais são: jato úmido, jato em circuito fechado, desengraxe, decapagem, jateamento com granalha, hidrojateamento, entre outros [22].

O grau de preparação da superfície depende de restrições operacionais, principalmente dos custos de preparação, do tempo, dos métodos disponíveis, do tipo de superfície e do tipo de tinta selecionado em função da agressividade do meio ambiente.

### **3.3.2.2. Aplicação**

Uma seleção adequada do método de aplicação e a observância de alguns requisitos básicos têm grande importância no desempenho da pintura tanto quanto as tintas utilizadas. As propriedades dessas sofrem influências devido às condições meteorológicas como umidade relativa do ar, temperatura ambiente e intensidade de chuvas e dos ventos.

A umidade relativa do ar é um dos principais fatores que prejudicam o desempenho da pintura, pois possibilita a introdução de moléculas de água na película de tinta úmida, ocasionando perturbações nas reações físico-químicas que darão origem à película de tinta seca, resultando em falhas pintura superficial.

Por outro lado, a aplicação de tintas em temperaturas muito elevadas faz com que o processo de secagem ocorra rapidamente, comprometendo a evaporação, alterando as propriedades da película seca e ocasionando diversos defeitos como: fendilhamento, gretamento, formação de bolhas, poros ou crateras e o enrugamento [22].

### **3.3.2.3. Tinta em pó**

Atualmente os segmentos de pintura estão cada vez mais utilizando tintas em pó. Essas podem substituir praticamente todos os tipos de tintas líquidas, e podem ser utilizadas nos seguintes segmentos de mercado: móveis metálicos, eletrodomésticos, indústria automotiva, material elétrico, oleodutos, embalagens metálicas, entre outros.

Um crescimento mundial em produção desse tipo de tinta vem sendo evidenciado, e essa expressiva taxa de crescimento é devida, principalmente, pelos seguintes fatores:

- As tintas em pó não emitem solventes durante e após a aplicação;
- As tintas em pó não necessitam de solventes;
- Os processos de aplicação são simples e podem ser automatizados;
- Redução considerável no risco e incêndio;
- Alta eficiência de aplicação, aproximadamente 98%, devido a não existência de perda de material durante a aplicação já que o pó do *overspray* é reaproveitado;

- Não há necessidade de tinta de fundo (primer);
- Redução dos custos de mão-de-obra de aplicação em aproximadamente 50%;
- Maior facilidade de limpeza das instalações de aplicação;
- Dispensa a diluição com solventes, acerto de viscosidade, etc, pois as tintas em pó são fornecidas nas condições de aplicação;
- Não há necessidade de tratamento do ar insuflado nas estufas para eliminação de solvente;
- Não há necessidade de grandes investimentos em instalações para evitar a poluição ambiental e ou melhorar as condições ambientais de trabalho.

É evidente que as tintas em pó não constituem uma solução universal para os problemas ecológicos e econômicos. Essas possuem uma série de restrições que são apontadas a seguir:

- Dificuldade de padronização da cor;
- Dificuldade na troca da cor durante a aplicação;
- Para algumas aplicações o aspecto do acabamento é deficiente;
- Dificil aplicação em camadas finas, abaixo de 30  $\mu\text{m}$ ;
- Dificil processo de pintura de partes internas, o que com tintas líquidas é possível através do processo de pintura por imersão;
- Dificil pintura de substratos não metálicos como madeira, plástico, etc.

#### **3.3.2.3.1. Tintas em pó termoplásticas**

Tintas em pó do tipo termoplásticas foram as primeiras que surgiram para comercialização no mercado.

Esse tipo de tinta não passa por nenhuma transformação química durante o processo de secagem. Devido às suas características intrínsecas insatisfatórias (resistência a solventes deficiente, alta temperatura de fusão, baixa aceitação de pigmentos), as tintas em pó termoplásticas foram substituídas pelas tintas em pó termoconvertíveis.

Apesar das características negativas mencionadas acima, as tintas em pó termoplásticas apresentam algumas vantagens para determinadas finalidades e lhe garante uma posição razoável no mercado.

#### **3.3.2.3.2. Tintas em pó termoconvertíveis**

Constituem a classe mais importante das tintas em pó e caracterizam-se pela ocorrência de reações químicas durante a cura que transforma a estrutura do sistema, tornando-o infusível.

As tintas em pó termoconvertíveis possibilitam revestimentos com excelente comportamento em termos de adesão, resistência a solventes, agentes químicos, etc. Através da seleção do sistema de polímeros, é possível a obtenção de revestimentos termoconvertidos com propriedades adequadas para determinadas solicitações de proteção anticorrosiva e de intemperismo

Atualmente, há uma variedade ampla de polímeros e de agentes reticulantes, de tal forma que é possível a obtenção de uma tinta em pó adequada para o revestimento, com características específicas maximizadas para dadas finalidades, atendendo também determinadas formas de aplicação e de cura.

As tintas em pó termoconvertíveis podem ser classificadas de acordo com o sistema polimérico básico, resultando nos seguintes tipos.

- Epoxídica;
- Poliéster-epóxi (híbrida);
- Poliéster puro;
- Poliuretânica;
- Acrílica.

#### **3.3.2.3.3. Tintas em pó poliéster puro**

As resinas básicas são poliésteres saturados que são obtidos por meio da poliesterificação de poliácidos ou seus anidridos com poliálcoois.

Quando comparado com os sistemas híbridos, o poliéster puro apresenta superior comportamento ao intemperismo e ao amarelecimento em condições normais, sendo, porém, inferior em termos de resistência química e à água fervente.

Propriedades mais importantes das tintas em pó do tipo poliéster puro:

- Excelente estabilidade ao calor e à luz;
- Excelente resistência ao intemperismo natural;
- Excelente aspecto do acabamento, no que se refere a brilho e nivelamento;
- Excelente adesão e flexibilidade.

As condições de cura variam em ciclos de 15 minutos a 160 °C até 8 minutos a 200 °C.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Corpos de prova

Para o desenvolvimento deste estudo foram empregados painéis de aço AISI 1010 com dimensões de 50 mm x 177 mm x 0,45 mm de espessura. A composição química elementar do aço segue descrita na Tabela 1 abaixo, conforme informações contidas no boletim técnico do fornecedor.

Tabela 1. Composição química elementar aço AISI 1010.

<b>Elemento</b>	<b>%</b>
C	0,1014
Si	0,010
Mn	0,42
P	0,010
S	0,007
Al	0,033
Cu	0,007
Ni	0,004
Cr	0,011
Mo	0,001
V	0,001
N	0,0040
Ti	0,001
B	0,0001

Fonte: Arcelormittal Brasil S.A.

### 4.2. Tratamentos superficiais

Foram utilizados dois diferentes tratamentos superficiais comerciais: nanocerâmicos e fosfatização. Para os revestimentos nanocerâmicos foram avaliados três produtos comerciais de diferentes formulações. A Tabela 2 apresenta a composição base dos pré-tratamentos em estudo conforme descrito nos boletins técnicos dos fornecedores.

Tabela 2. Descrição dos pré-tratamentos.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
CHT	Nanocerâmico a base de cromo trivalente
AFZ	Nanocerâmico a base de ácido fluorzircônio
AHFZ	Nanocerâmico a base de ácido hexafluorzircônio
ZPH	Revestimento a base de fosfato de zinco

Todos os processos foram realizados a partir do método de imersão, sendo os nanocerâmicos reproduzidos em escala laboratorial e o processo de fosfatização em escala industrial.

#### 4.2.1. Revestimentos Nanocerâmicos

Para os revestimentos nanocerâmicos foram utilizadas condições operacionais, tempo e temperatura intermediárias dos três diferentes processos comerciais avaliados. O ajuste do pH foi realizado de acordo com a média da variação descrita no boletim técnico de cada fornecedor.

A sequência de imersão e as condições operacionais utilizadas foram mantidas constantes durante o processamento das amostras, e essas seguem descritas na Figura 7 e Tabela 3. Os parâmetros utilizados no desengraxe alcalino foram os mesmos utilizados no processo de fosfatização. Após a aplicação, os revestimentos foram submetidos a jato de ar quente a temperatura de 80°C.

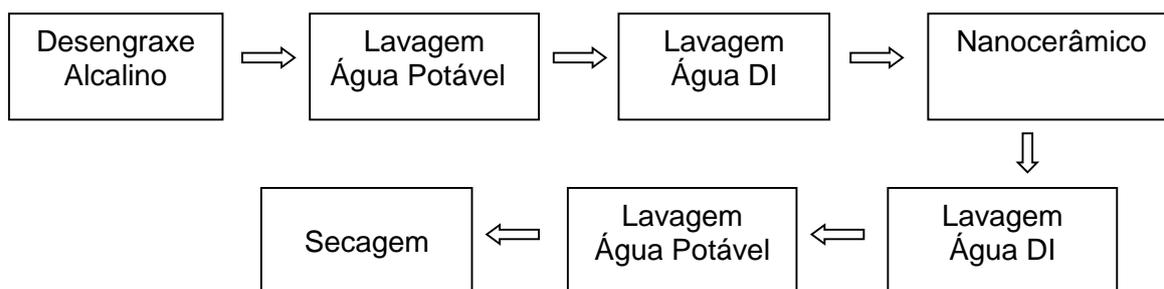


Figura 7. Sequência de imersão para o processo nanocerâmico.

Tabela 3. Condições operacionais processos nanocerâmicos.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (%v/v)</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (s)</b>
CHT	3	4,2	23- 25	60
AFZ	3	4,2	23- 25	60
AHFZ	6	4,5	23- 25	60

É importante ressaltar que a montagem dos banhos nanocerâmicos foi feita com água deionizada, isso devido a especificações contidas nos boletins técnicos dos fornecedores.

Para mensurar a condutividade da água foi utilizado o equipamento *Pure Water Tester*, Icel Manaus WT – 3000. A média dos valores medidos da condutividade da água deionizada foi de  $0,33\mu\text{S}$ .

#### 4.2.2. Fosfatização

Os processos utilizados de pré-tratamento nanocerâmicos bem como o de fosfatização são de uso comercial, dessa forma, as formulações das soluções são desconhecidas. Sabe-se que a formulação base do processo de fosfatização é fosfato de zinco.

Os parâmetros de operação dos banhos, tais como: concentração, temperatura e tempo, foram mantidos constantes durante o processamento das amostras. Abaixo segue a sequência de imersão utilizada bem como as condições operacionais do processo de fosfatização (Figura 8 e Tabela 4).

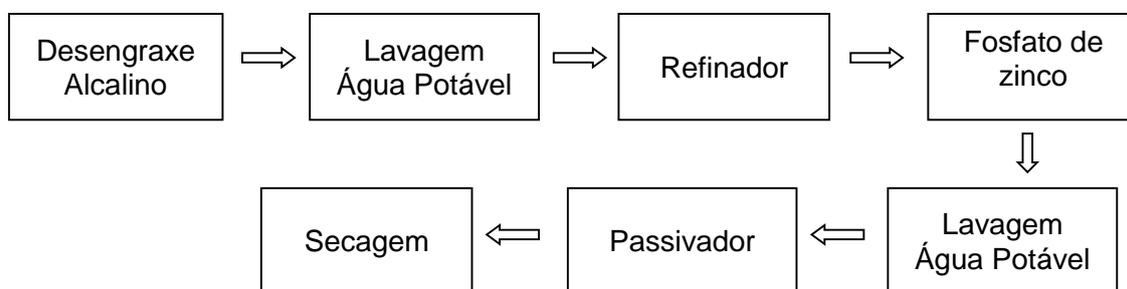


Figura 8. Sequência de imersão para o processo fosfatização.

Tabela 4. Condições operacionais processo de fosfatização.

<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (s)</b>
Desengraxe alcalino	82	900
Refinador	25	30
Fosfato	27	300
Passivador	25	30
Estufa	100	600

Para mensurar a camada nanocerâmica e fosfatizada depositada sobre o substrato metálico de aço 1010 as amostras foram pesadas anteriormente e após a aplicação da camada de conversão. Foram feitas medições em três corpos de prova distintos contendo o pré-tratamento e após calculada a média aritmética entre valores obtidos.

### **4.3. Pintura eletrostática**

Para avaliar a influência do pré-tratamento na aderência e desempenho quanto à resistência à corrosão, um revestimento orgânico foi aplicado (tinta em pó resina poliéster) na cor preta sobre as amostras com os diferentes pré-tratamentos especificados na Tabela 2. A aplicação da tinta foi feita em uma cabine contendo um sistema eletrostático da marca Erzinger, utilizando uma vazão de 1,5 m<sup>3</sup>/h e tensão de 80 kV. Após a aplicação da tinta as amostras foram curadas em uma estufa estacionária por um tempo de cura de 20 minutos a 200 °C.

### **4.4. Caracterização das amostras**

#### **4.4.1. Caracterização morfológica, topográfica e de molhabilidade**

As amostras foram analisadas quanto ao comportamento morfológico por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fim de avaliar a morfologia da superfície dos revestimentos antes e após as curvas de polarização potenciodinâmica. Para isso foi utilizado o microscópio da marca JEOL 6060, com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial.

A rugosidade das amostras foi avaliada em um perfilômetro de contato (PRO500 3D).

Os revestimentos também foram avaliados quanto à molhabilidade, pois uma propriedade importante dos metais revestidos é a sua energia de superfície. Esta propriedade é medida através do ângulo de contato  $\theta$ , sendo esta medida uma ferramenta importante para caracterizar a molhabilidade dos sólidos, ou seja, o grau de hidrofobicidade.

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em que uma gota de um líquido é depositada sobre a

superfície de um sólido por meio de uma micro seringa. A gota é observada por meio de uma lente de baixo aumento, e o ângulo de contato medido através de um goniômetro. Este tipo de medida é chamado de estático. O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e a tensão superficial do líquido.

O líquido selecionado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes propriedades: baixa volatilidade, baixa viscosidade, ser estável e não atacar ou reagir com a superfície do substrato quando o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido é menor do que  $90^\circ$ . O líquido empregado para a realização deste ensaio foi água deionizada. Se a gota se esparramar por toda superfície do material seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas se o espalhamento for parcial o ângulo de contato variará de 0 a  $180^\circ$  [41].

É definido como ângulo de contato, o ângulo formado entre uma superfície sólida e a tangente à gota de líquido sobre a superfície na linha de contato entre o líquido, o sólido e a vizinhança da fase (geralmente vapor ou ar) medidas através do líquido [42]. A Figura 9 mostra a representação esquemática do ângulo de contato de um líquido sobre um substrato sólido.

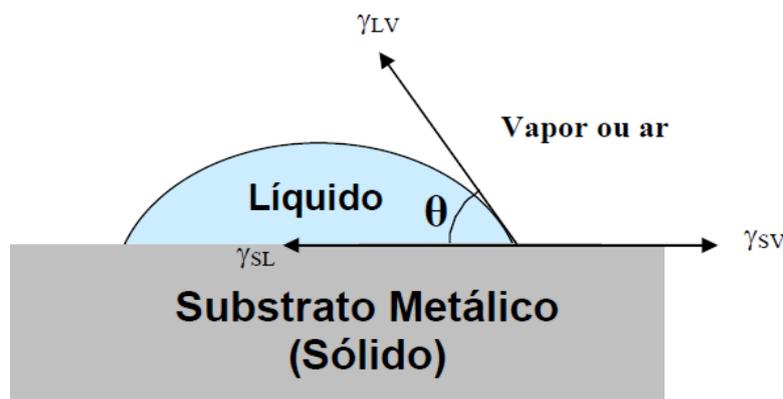


Figura 9. Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de um líquido sobre um sólido [41].

## **4.5. Caracterização eletroquímica**

### **4.5.1. Potencial de circuito aberto (OCP) e curvas de polarização potenciodinâmica**

O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foi realizado com um potenciostato/galvanostato Autolab e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e contra eletrodo de platina. O eletrólito utilizado foi de NaCl na concentração de 0,01 M. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes do ensaio de polarização. O intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 400 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A área da amostra analisada foi de  $0,626 \text{ cm}^2$ .

Os dados obtidos das medidas de polarização foram tratados com o software Nova 1.8 para a obtenção da taxa de corrosão, potencial de corrosão, corrente de corrosão e resistência de polarização.

## **4.6. Ensaios de resistência mecânica**

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados a fim avaliar o efeito dos diferentes pré-tratamentos estudados sobre o desempenho da pintura.

### **4.6.1. Ensaio de impacto**

Este ensaio tem por objetivo determinar a máxima resistência oferecida pela película de tinta a impactos, sem o aparecimento de trincas, fissuras ou desfolhamento da tinta.

Este ensaio foi realizado no equipamento BYK-Gardner ISO Impact Tester para 2 kg, conforme a norma ASTM D 2794 - 99 [43].

As amostras foram fixadas no suporte e após sofreram uma deformação causada por uma massa de 2 kg, lançada de uma altura de 200 mm, conforme ilustrado na Figura 10. A análise foi feita a olho nu, observando se houve a perda de aderência ou pontos de falha na pintura das amostras.



Figura 10. Amostra (painel pintado) submetida ao ensaio de impacto.

#### 4.6.2. Ensaio de flexibilidade

O ensaio de flexibilidade em mandril cônico consiste na verificação da resistência a rachaduras e/ou perda de aderência quando a película é submetida à deformação mecânica em um mandril cônico. Através deste ensaio é possível avaliar a ancoragem da tinta no substrato metálico e a eficiência do tempo de cura da tinta aplicada.

O ensaio de flexibilidade foi realizado em um equipamento BYK-Gardner - Modelo Smg 1416, conforme a norma ASTM D 522 – 93 [44]. A Figura 11 abaixo ilustra uma amostra submetida ao ensaio.

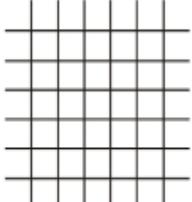
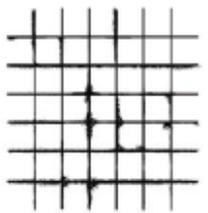
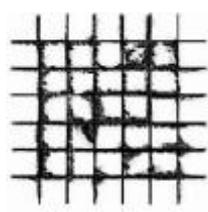


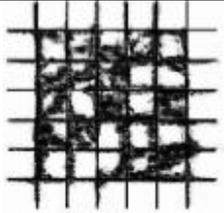
Figura 11. Amostra (painel pintado) submetida ao ensaio de flexibilidade.

### 4.6.3. Ensaio de aderência

O ensaio de aderência é o método aplicável para a avaliação da aderência de tintas sobre substratos metálicos. A execução deste ensaio foi realizada de acordo com a norma ASTM D 3359 – 09 [45]. Primeiramente, foram feitos cortes cruzados em ângulo reto, formando uma grade de 25 quadrados, com o auxílio de um gabarito, de um estilete e com uma pressão suficiente para que o substrato seja alcançado. Em seguida, uma fita adesiva foi aplicada no local dos cortes e esfregada de forma a permanecer bem aderida. A fita foi retirada rapidamente por uma das extremidades e foi avaliada a adesão da camada de tinta em função da quantidade da mesma deslocada, A Tabela 5 apresenta os critérios para a avaliação da aderência segundo norma já citada.

Tabela 5. Critérios para análise do grau de aderência.

Código	Figura
5B Nenhuma área da película destacada	
4B Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada	
3B Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada	
1B Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada	

<p>0B</p> <p>Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada</p>	
--	--

#### **4.7. Ensaios de resistência à corrosão**

##### **4.7.1. Espessura de camada**

Para avaliar o desempenho dos revestimentos estudados expostos a névoa salina e para verificar a influência da espessura da camada de tinta aplicada à resistência à corrosão, primeiramente foram medidas as espessuras das camadas de tinta sobre os filmes nanocerâmicos e à base de fosfato de zinco. Foram feitas medições em três pontos distintos das amostras e após calculada a média aritmética entre valores medidos. Para a medição da espessura foi utilizado o equipamento digital de modelo Dual MPOR, marca Fisher, método magnético.

##### **4.7.2. Exposição a nevoa salina**

A realização do ensaio para avaliação da corrosão por exposição á nevoa salina foi baseado na norma ASTM B 117-07 [46]. Este ensaio tem por objetivo simular as condições encontradas em um ambiente marítimo por meio da nebulização de uma solução de cloreto de sódio (concentração de 5% massa), em uma temperatura média de  $35 \pm 2$  °C, com a variação do pH da solução entre 6,5 a 7,2, umidade relativa do ar de aproximadamente 97%, pressão do ar de 0,7 a 1,7 Kgf/cm<sup>2</sup> com a quantidade de névoa controlada entre 1,0 a 2,0 ml/h. O ensaio foi realizado em uma câmara da Hing YU Instrument Co.LTD, modelo HY-952B Salt Spray Tester.

As placas pintadas foram dispostas no equipamento em um ângulo de 15 graus em relação à vertical. O tempo total de ensaio foi de 1272 horas e a avaliação das amostras foi realizada a cada ciclo de 24 horas.

A caracterização da corrosão das amostras pintadas foi feita baseada nas normas ASTM D 714-02 [47] e ASTM D 610-08 [48] que avaliam a evolução do grau de empolamento e enferrujamento em superfícies pintadas, respectivamente.

Para a análise da migração subcutânea, anteriormente ao ensaio de exposição em névoa salina, foi feita uma incisão na superfície das amostras, de acordo com a norma ASTM D 654-08 [49]. Após a conclusão do ensaio, os corpos de prova foram submetidos a um fluxo de água enquanto a região do corte foi raspada com o auxílio de uma espátula. Posteriormente foram realizadas seis medições uniformemente distribuídas ao longo da incisão a partir da área de deslocamento de tinta e calculada a média entre os valores obtidos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa do estudo, e com base nos objetivos propostos, serão discutidos os seguintes tópicos: o comportamento dos diferentes pré-tratamentos sobre os substratos metálicos e a influência dos pré-tratamentos sobre o desempenho da pintura em pó utilizando uma tinta à base de resina poliéster.

### 5.1. Efeito do pré-tratamento sobre o substrato metálico

#### 5.1.1. Caracterização morfológica

A Figura 12 apresenta o aspecto das chapas de aço depois de aplicados os revestimentos nanocerâmicos, amostras CHT, AFZ e AHFZ e o processo de fosfatização, amostra ZPH, respectivamente. É possível observar que os aspectos das chapas contendo os revestimentos nanocerâmicos se mantiveram semelhantes, predominando uma coloração levemente dourada. Porém é notável na Figura 12 (D) o aspecto acinzentado característico do tratamento com fosfato de zinco [4]. Moore comenta em sua publicação que revestimentos a base de zircônio de coloração levemente dourada apresentam alta camada de deposição [50]. Contudo, no presente trabalho não foi possível determinar a espessura de camada dos revestimentos obtidos no pré-tratamento, porém foi mensurada a média da massa de camada de conversão aplicada sobre o substrato metálico, conforme pode ser visualizada na Tabela 6.

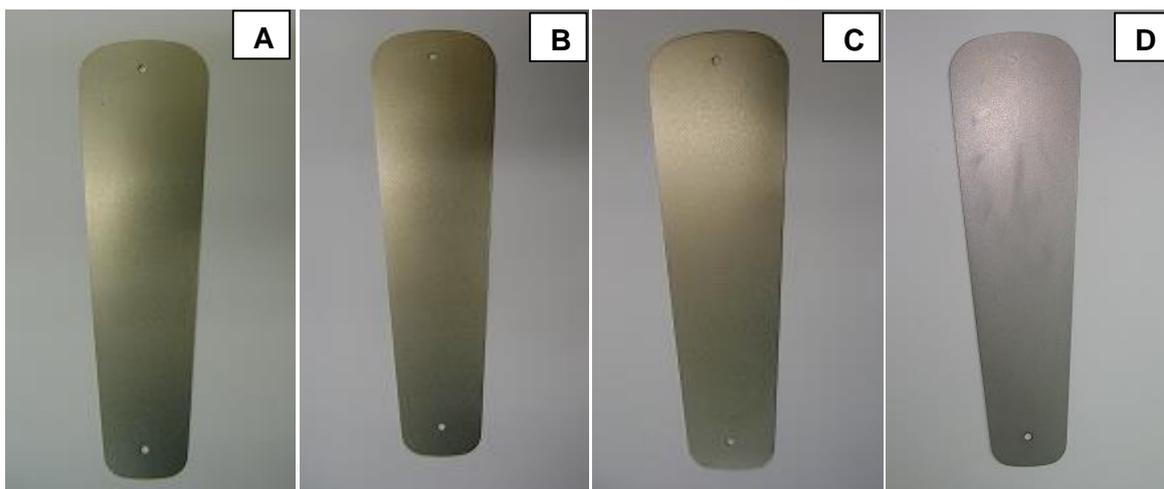


Figura 12. Aspecto visual das chapas após os diferentes tratamentos: (A) amostra CHT; (B) amostra AFZ; (C) amostra AHFZ, (D) amostra ZPH.

Tabela 6. Camada média depositada.

<b>Amostra</b>	<b>Camada média (g)</b>
Amostra CHT	$0,1734 \pm 0,0410$
Amostra AFZ	$0,1132 \pm 0,0139$
Amostra AHFZ	$0,2101 \pm 0,0519$
Amostra ZPH	$0,2193 \pm 0,0772$

Ressalta-se também a não evidência da formação de gás hidrogênio durante a deposição das camadas nanocerâmicas, sendo esta observação uma contradição às reações químicas propostas por Lunder [36].

Abaixo são apresentadas as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura. As mesmas podem ser visualizadas com diferentes aumentos (500 e 5000 vezes) para melhor caracterização da superfície estudada. A Figura 13 mostra a chapa de aço na condição como recebida, pode-se observar uma superfície uniforme com pequenas saliências. As Figuras 14, 15 e 16 mostram as micrografias dos revestimentos nanocerâmicos das amostras CHT, AFZ e AHFZ, respectivamente.

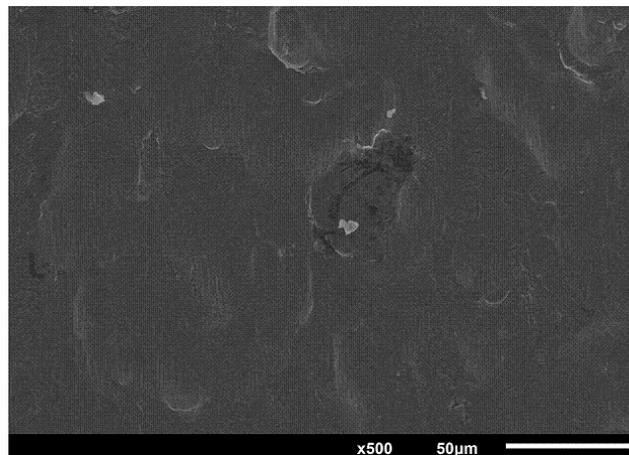


Figura 13. Micrografia da chapa de aço 1010 na condição como recebida

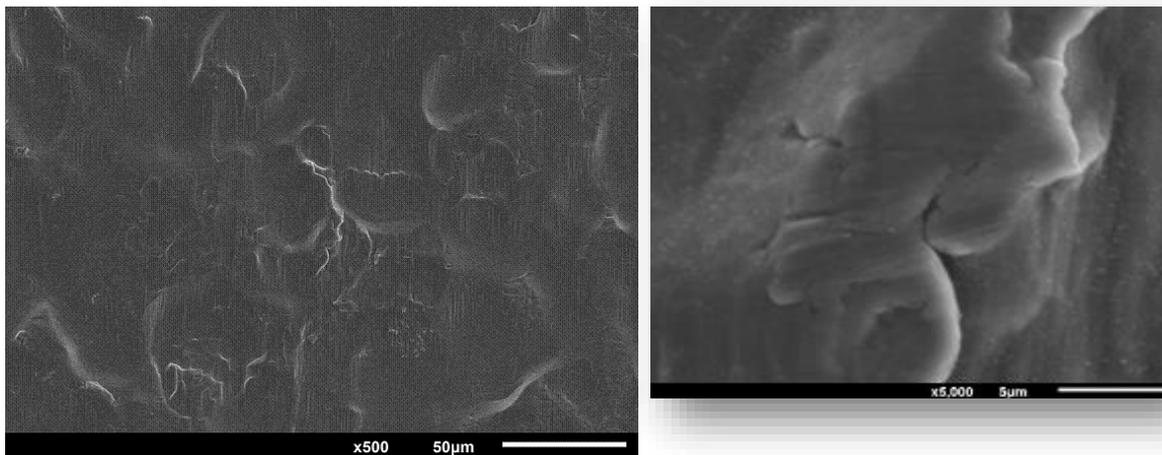


Figura 14. Micrografia camada nanocerâmica amostra CHT.

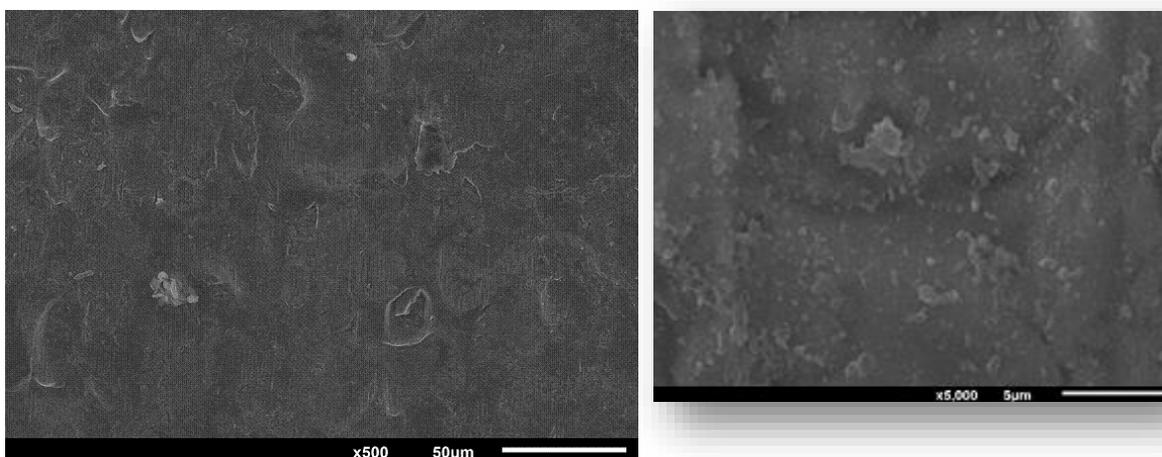


Figura 15. Micrografia camada nanocerâmica amostra AFZ.

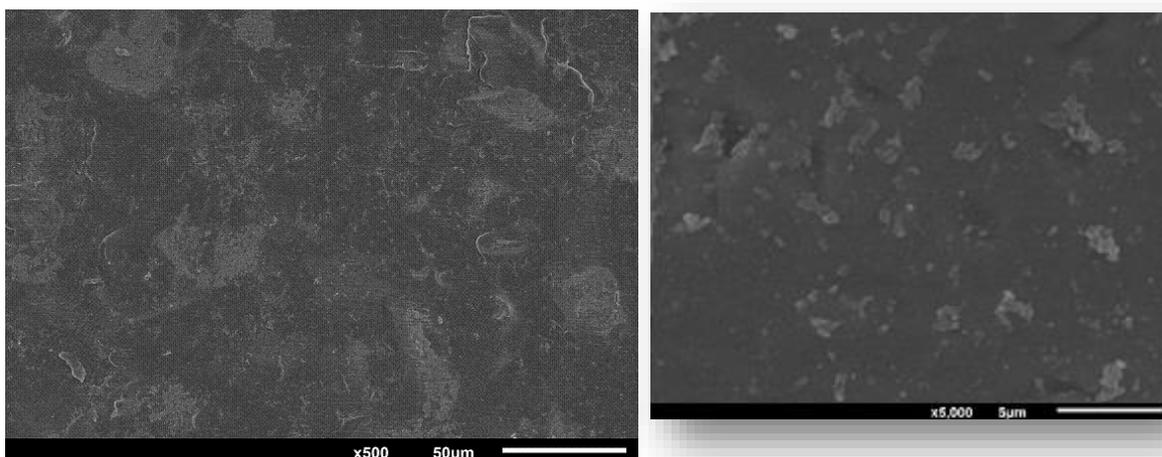


Figura 16. Micrografia camada nanocerâmica amostra AHFZ.

Nas amostras nanocerâmicas CHT, AFZ e AHFZ é possível visualizar que todos os sistemas nanocerâmicos estudados promoveram uma boa cobertura do substrato.

Observa-se no revestimento da amostra CHT (Figura 14) a presença de zonas mais acentuadas aparentando uma sobreposição de camadas, também se percebe a formação de um revestimento com estrutura irregular com a formação de saliências e depressões.

Nas amostras nanocerâmicas AFZ (Figura 15) e AHFZ (Figura 16) observa-se a presença de pequenos depósitos granulares espalhados por toda a região analisada. Entretanto na amostra AHFZ (Figura 16) também é visível a presença de particulados ao longo do revestimento.

Na Figura 17 é possível avaliar a morfologia e o tamanho dos cristais de fosfato de zinco, esses se mostram no formato de lamelas irregulares, grosseiras e de tamanhos similares. Nota-se também a formação de uma camada fosfatizada com cobertura uniforme do substrato. A presença de cristais com morfologia irregular aumenta a rugosidade da superfície e promove a melhor aderência da tinta. Comportamento similar foi encontrado por Banczek [17], em seu estudo e o mesmo associa tal morfologia a presença de hopeita  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

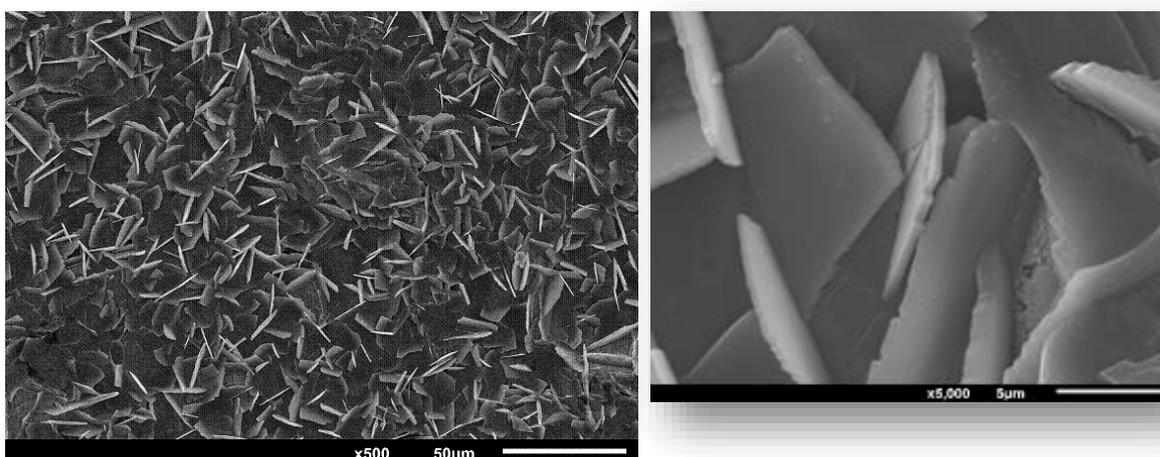


Figura 17. Micrografia camada nanocerâmica amostra ZPH.

#### 5.1.1.1. Perfilometria

A Tabela 7 apresenta os valores de rugosidade e a Figura 18 mostra a topografia da superfície para as amostras estudadas.

Tabela 7. Valores médios de rugosidade determinados por perfilometria de contato.

<b>Amostras</b>	<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Rms (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Rt (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Amostra CHT	$0,79 \pm 0,23$	$0,99 \pm 0,20$	$6,19 \pm 0,57$
Amostra AFZ	$1,25 \pm 0,10$	$1,50 \pm 0,12$	$8,84 \pm 0,91$
Amostra AHFZ	$1,06 \pm 0,15$	$1,28 \pm 0,16$	$6,61 \pm 0,51$
Amostra ZPH	$0,99 \pm 0,07$	$1,25 \pm 0,61$	$7,18 \pm 0,68$
Referência	$0,98 \pm 0,17$	$1,24 \pm 0,51$	$5,17 \pm 0,88$

Baseado nos conceitos de Ra (rugosidade média da superfície), Rt (rugosidade absoluta média de pontos superiores e inferiores, ou seja, a rugosidade média de pico a pico) e do Rms (raiz quadrada da rugosidade média) encontrados em literatura [51] e, analisando-se os valores obtidos por perfilometria se conclui que a amostra CHT apresentou uma superfície mais regular, conforme pode ser evidenciado na avaliação por MEV.

Resultados similares de rugosidade média para a caracterização da topografia da superfície foram obtidos por Moohammadlo [38], quando o mesmo estudou a imersão de substrato metálico em uma solução nanocerâmica à base de ácido hexafluorzircônio também pelo tempo de 60 segundos. Relatos de Moohammadloo e Banczek [52] [53] confirmam que o aumento do tempo de imersão promove a deposição de uma camada de conversão mais compacta e espessa, tornando bastante uniforme o perfil do revestimento. Ao contrário, a amostra AFZ apresentou maiores valores de rugosidade média e de rugosidade média pico a pico, exibindo uma superfície com maior variação entre os pontos mínimos e máximos, porém com menor incidência de desvios. Portanto, apresentando uma topografia mais rugosa quando comparada às demais.

Vale citar que a rugosidade da superfície de camadas fosfatizadas é um parâmetro muito importante, uma vez que afeta diretamente na adesão da pintura ao substrato. A aderência da tinta é favorecida em superfícies mais rugosas, uma vez que essas auxiliam na ancoragem da tinta [53]. Essa afirmação pode ser confirmada pelos resultados do estudo publicado por Jegdic [54], que indicam que a maior rugosidade de uma camada de fosfato (livre de aceleradores) depositada sobre o aço, aliada a uma morfologia de grãos cristalinos maiores, é favorável para a formação de ligações mais estáveis com revestimentos à base de resina poliéster. Como se pode observar na Tabela 7, as amostras pré-tratadas com revestimentos nanocerâmicos, ou à base de fosfato de zinco apresentaram valores de rugosidade semelhantes, indicando que, entre os sistemas

estudados, não existe um pré-tratamento específico que, tenha contribuído mais que o outro para aumentar a aderência da tinta pela ancoragem do revestimento.

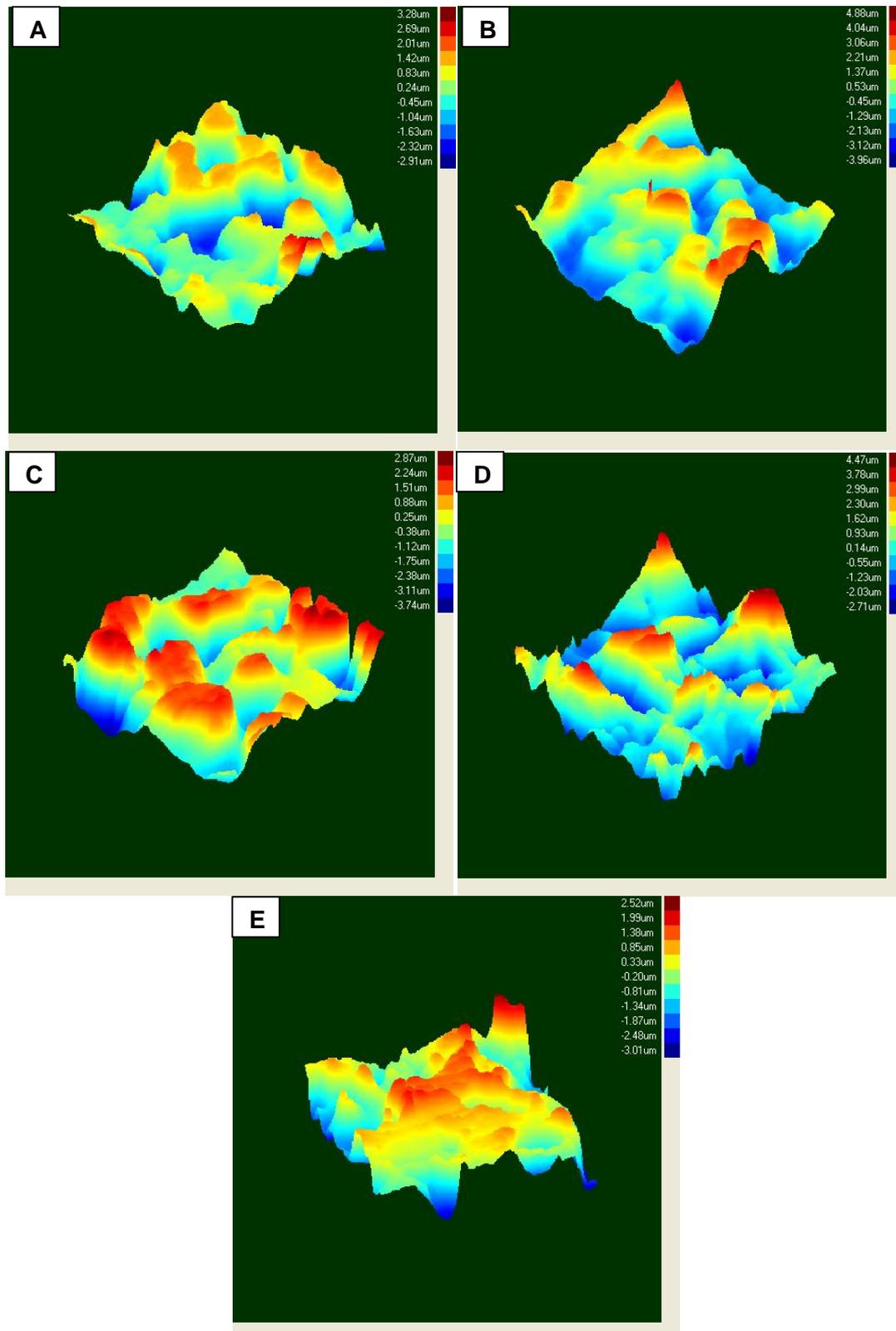


Figura 18. Imagens tridimensionais obtidas por perfilometria: (A) amostra CHT, (B) amostra AFZ, (C) amostra AHFZ, (D) amostra ZPH e (E) amostra referência.

### 5.1.1.2. Ângulo de contato

A partir da Tabela 8 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para as amostras estudadas. A Figura 19 mostra as imagens para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil utilizado.

Tabela 8. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo de contato</b>
Amostra CHT	$105^{\circ} \pm 1,7$
Amostra AFZ	$116^{\circ} \pm 1,9$
Amostra AHFZ	$114^{\circ} \pm 1,0$
Amostra ZPH	$86^{\circ} \pm 0,8$
Referência	$63^{\circ} \pm 1,4$

Os resultados da Tabela 8 para todos os revestimentos avaliados, nanocerâmicos e fosfatização, apresentaram um ângulo de contato maior em relação ao aço AISI 1010 sem revestimento, desengraxado por imersão com temperatura, referência. Tal informação indica que os filmes obtidos reduziram a molhabilidade da superfície. Também é possível observar a aproximação entre os valores obtidos de grau de hidrofobicidade para os filmes nanocerâmicos, caracterizando-os com um comportamento mais hidrofóbico. No entanto, a camada fosfatizada apresentou o menor valor para o ângulo de contato indicando a maior molhabilidade comparativamente as demais amostras. Diante disso, a mesma pode ser caracterizada por ter caráter hidrofílico.

Resultados contrários foram obtidos por Munir [55] quanto à molhabilidade de camadas de conversão formadas por óxidos metálicos como  $TiO_2$  e  $ZrO_2$  (que possuem caráter iônico com baixo potencial de ionização e afinidade eletrônica), valores medidos apresentaram ângulos de contato de  $70,7^{\circ}$  e  $59,9^{\circ}$ , respectivamente, sobre substrato polido de titânio indicando o comportamento hidrofílico para essas camadas.

Para Munir e Zhang [55] [56] [57] as medidas de ângulo de contato são diretamente influenciadas pela rugosidade do material. Em estudo realizado por Munir [55], o mesmo avaliou tal influencia em revestimentos formados por óxidos de metais de transição, concluindo que quanto maior a rugosidade maior a molhabilidade da superfície. No entanto, é importante considerar que além da morfologia, a composição química da superfície também influencia na molhabilidade do substrato [58]. Considerando que a rugosidade observada para os sistemas de pré-tratamentos estudados no presente trabalho foi muito semelhante, e que a composição química dos mesmos é distinta, nesse caso,

supõem-se que a diferença da molhabilidade esteja relacionada à constituição do filme formado na superfície do substrato de aço.

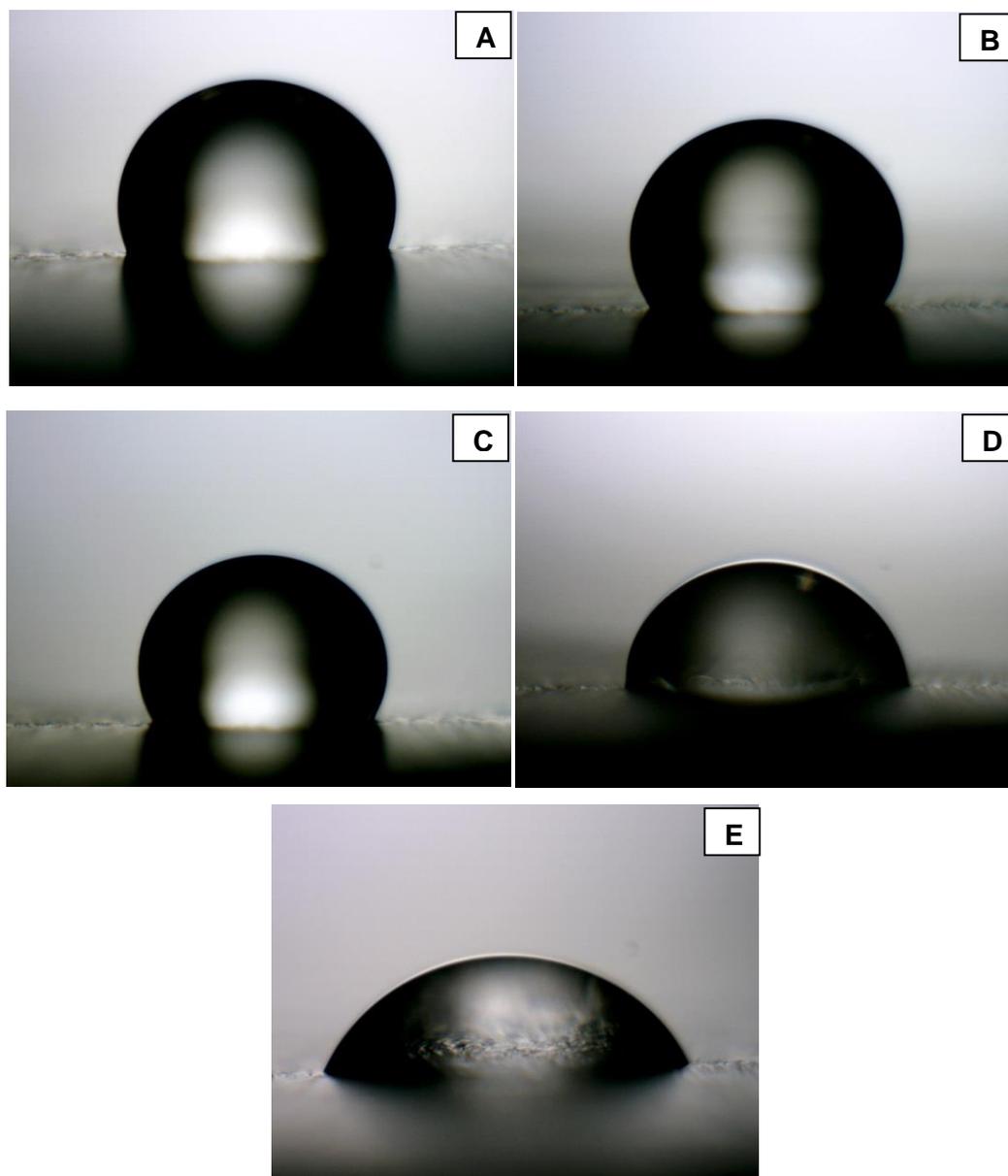


Figura 19. Imagens obtidas para determinação do ângulo de contato: (A) amostra CHT, (B) amostra AFZ, (C) amostra AHFZ, (D) amostra ZPH e (E) amostra referência.

## 5.1.2. Caracterização eletroquímica

### 5.1.2.1. Potencial de circuito aberto (OCP)

Na Figura 20 é apresentado o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) para todas as amostras estudadas em solução de NaCl 0,01M. Analisando-se os

valores obtidos de OCP, pode-se observar que as amostras nanocerâmicas estudadas apresentaram valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais mais ativos em relação à camada fosfatizada.

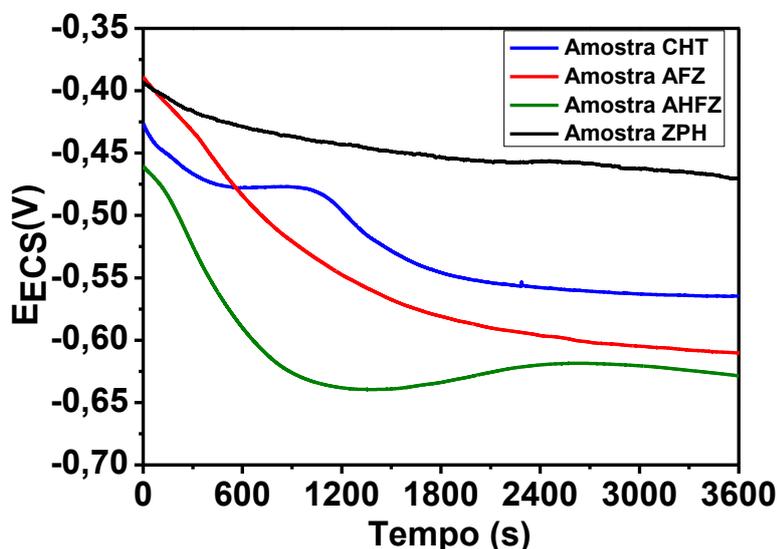


Figura 20. Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) em solução de NaCl 0,01M.

Dentre as amostras pré-tratadas com revestimentos nanocerâmicos a amostra CHT foi aquela que apresentou potencial menos ativo após 600 segundos de imersão, seguida pelas amostras AFZ e AHFZ. Observa-se que o pré-tratamento com o nanocerâmicos, revestimento CHT, inicialmente apresentou uma diminuição do potencial, devido a possíveis defeitos no revestimento; contudo, posteriormente, observa-se uma pequena faixa de potencial estável, indicando que os produtos de corrosão formados anteriormente bloquearam a ação do meio, protegendo-o da corrosão. Assim que os produtos de corrosão são dissolvidos na solução, ocorre um novo e permanente ataque corrosivo. Ainda assim esse é o pré-tratamento que apresentou-se menos ativo comparativamente aos demais pré-tratamentos com os nanocerâmicos.

Para o pré-tratamento nanocerâmico AHFZ, primeiramente observou-se uma queda dos valores dos potenciais seguida por um aumento e estabilização. Isso pode ser explicado devido ao ataque do revestimento com a formação de produtos de corrosão com caráter protetivo.

### 5.1.2.2. Curvas de polarização

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de polarização para as amostras estudadas em solução de NaCl 0,01M, as mesmas foram realizadas após a estabilização do potencial de circuito aberto. A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização obtidas (Figura 21) foram determinados os valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ), esses resultados estão apresentados na Tabela 9.

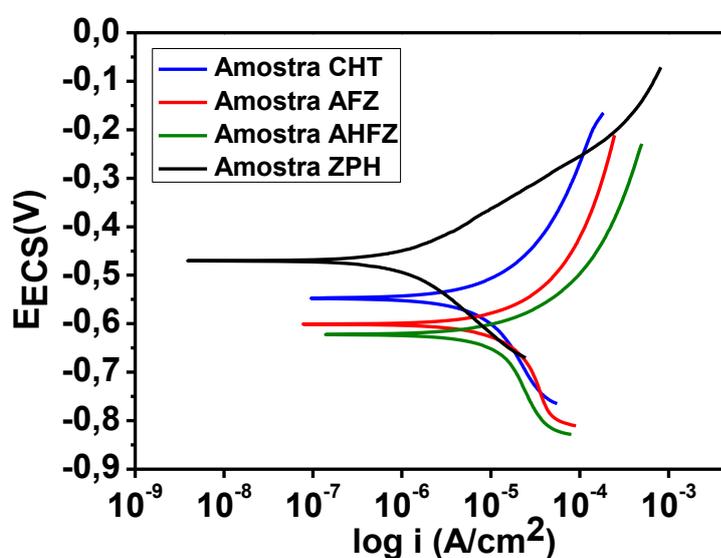


Figura 21. Curvas de polarização em solução de NaCl 0,01M.

Tabela 9. Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel.

Amostra	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )
Amostra CHT	$9,87 \times 10^{-7}$	-546	$6,30 \times 10^3$
Amostra AFZ	$1,94 \times 10^{-6}$	-600	$3,37 \times 10^3$
Amostra AHFZ	$1,36 \times 10^{-6}$	-621	$3,31 \times 10^3$
Amostra ZPH	$1,32 \times 10^{-7}$	-470	$3,21 \times 10^4$

É possível observar que o revestimento da amostra ZPH seguido pelo revestimento nanocerâmico CHT apresentaram os valores mais baixos para  $i_{corr}$  e os valores mais elevados para  $E_{corr}$  e  $R_p$ , em comparação com os outros dois revestimentos nanocerâmicos AFZ (nanocerâmico baseado em ácido fluorzircônio) e AHFZ (nanocerâmico baseado em ácido hexafluorzircônio), que apresentam um comportamento semelhante. Este resultado evidencia o efeito da composição do revestimento sobre o

desempenho de corrosão do pré-tratamento, e mostra que o melhor comportamento de proteção é conferido aos substratos pré-tratados com fosfato de zinco e nanocerâmico à base de cromo trivalente.

Com o intuito de analisar o efeito do meio corrosivo sobre os revestimentos após o ensaio de polarização potenciodinâmica foram obtidas micrografias das amostras ensaiadas, apresentadas nas Figuras 22 a 26.

Analisando-se as micrografias é possível visualizar na amostra CHT (Figura 22) o ataque uniforme da superfície como também a presença de fissuras no revestimento. Na micrografia da amostra AFZ (Figura 23) é possível observar o aparecimento de fissuras no revestimento e a presença de aglomerados de produtos de corrosão.

Na micrografia da amostra AHFZ (Figura 24) se visualiza um filme com aspecto poroso, a presença de fissuras e deposição dos próprios sais da solução, os quais estão localizados em algumas regiões e possuem formato de agulhas conforme pode ser visto na Figura 25.

Nota-se na Figura 26 que o revestimento a base de fosfato, amostra ZPH, manteve a integridade da camada apresentando um filme regular sem imperfeições, mesmo após ensaio eletroquímico. A morfologia observada deve-se provavelmente aos cristais mais destacados após a realização do ensaio potenciodinâmico devido a dissolução do substrato.

De acordo com a análise das micrografias obtidas por MEV pode-se verificar a coerência com os resultados anteriormente apresentados dos ensaios eletroquímicos, denotando o desempenho inferior do revestimento nanocerâmico da amostra AHFZ e a superioridade do revestimento de fosfato de zinco, amostra ZPH.

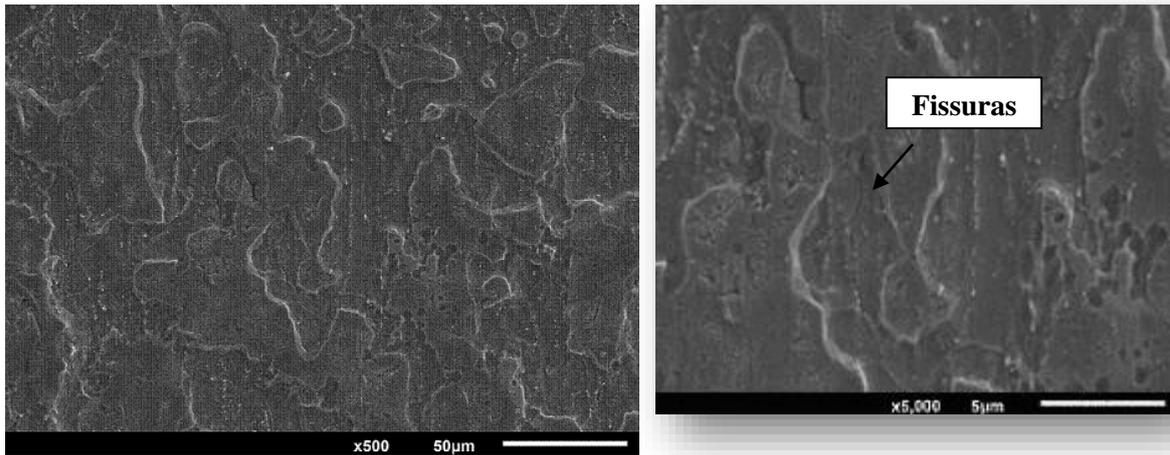


Figura 22. Micrografia amostra CHT após ensaio de polarização potenciodinâmica.

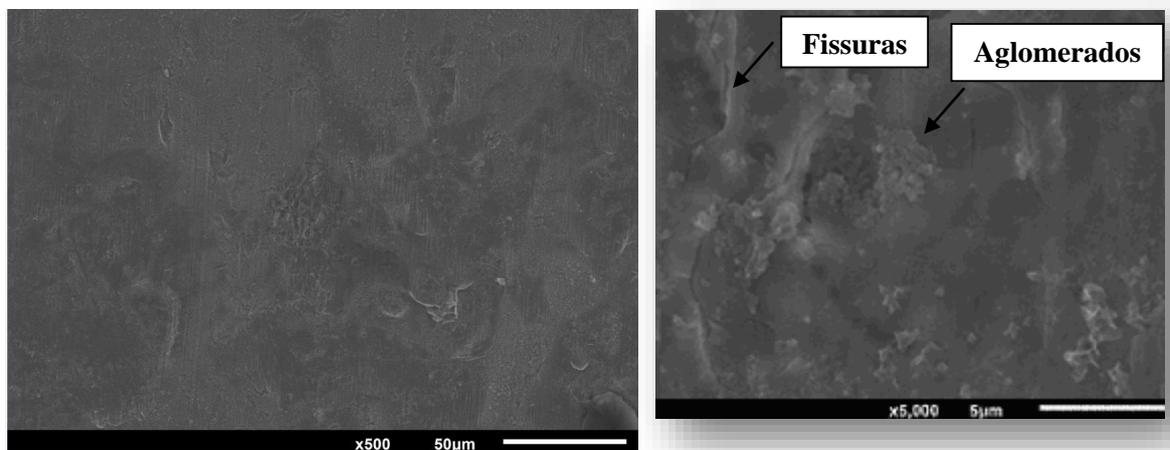


Figura 23. Micrografia amostra AFZ após ensaio de polarização potenciodinâmica.

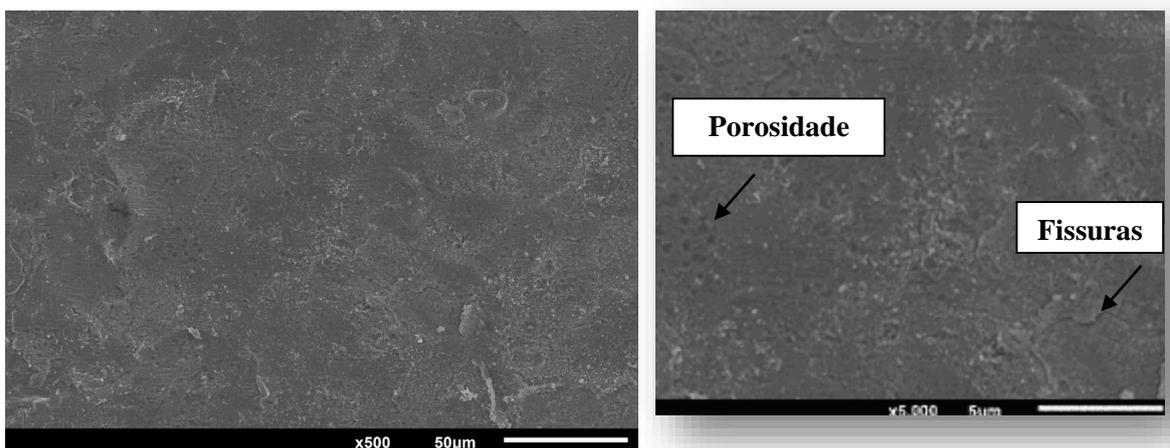


Figura 24. Micrografia amostra AHFZ após ensaio de polarização potenciodinâmica.

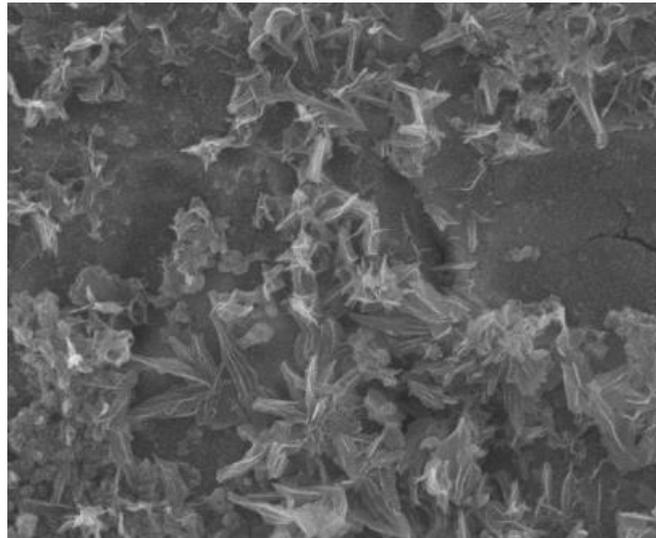


Figura 25. Aspectos da superfície após ensaios eletroquímicos – amostra AHFZ, ampliação da Figura 24.

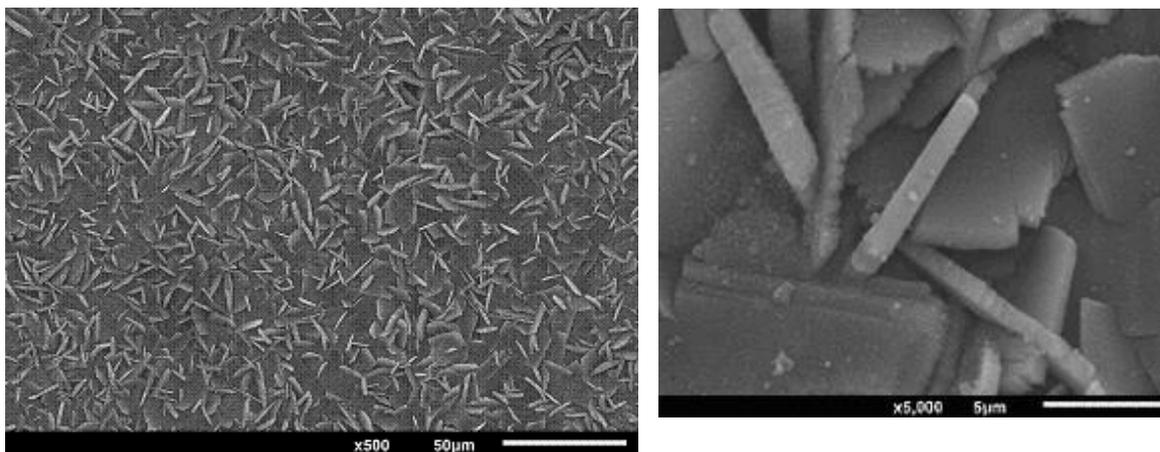


Figura 26. Micrografia amostra ZPH após ensaio de polarização potenciodinâmica.

## 5.2. Influência do pré-tratamento no processo de pintura a pó utilizando resina poliéster

### 5.2.1. Ensaios de resistência mecânica

Os ensaios mecânicos de impacto, flexibilidade e aderência tiveram por objetivo avaliar o efeito dos pré-tratamentos nanocerâmicos e fosfatização no desempenho após pintura eletrostática com resina poliéster.

Os resultados obtidos no ensaio de impacto demonstram similaridade no desempenho das camadas de conversão nanocerâmicas e à camada fosfatizada, submetidas aos ensaios de impacto direto e reverso. Na Figura 27 percebe-se que

nenhuma das amostras apresentou pontos de destacamento ou ruptura do filme de tinta aplicado.

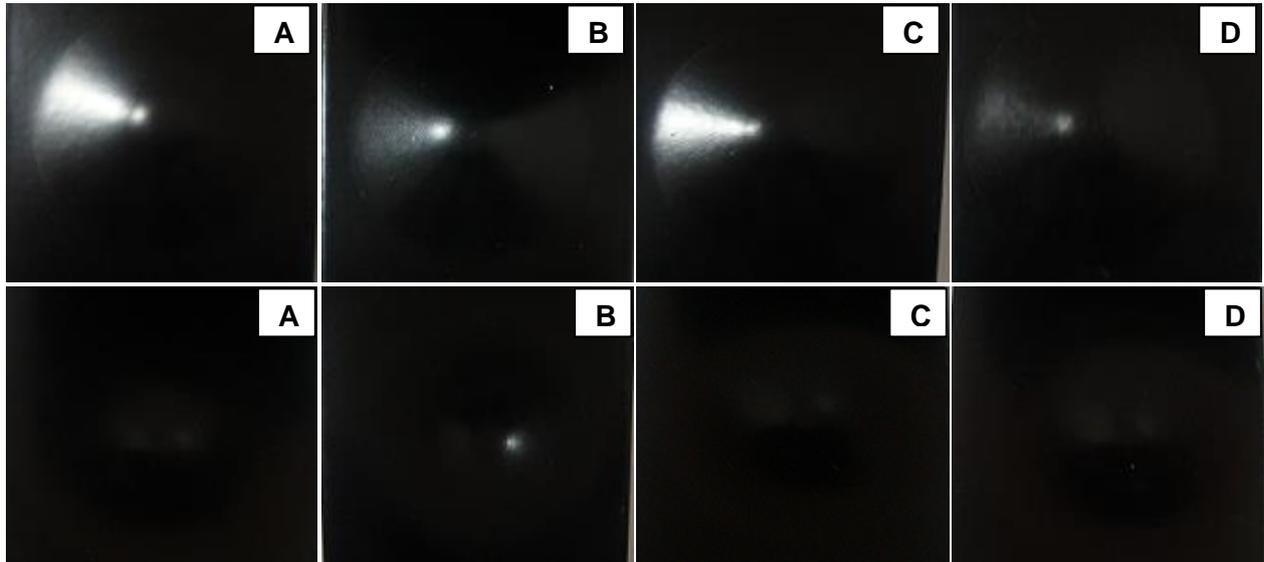


Figura 27. Amostras submetidas ao ensaio de impacto de frente e reverso: (A) amostra CHT, (B) amostra AFZ, (C) amostra AHFZ e (D) amostra ZPH.

Nos resultados obtidos após o ensaio de flexibilidade em mandril cônico todas as amostras pintadas, independentemente do processo de tratamento empregado, mantiveram aderência da pintura e ausência de fissuras (Figura 28).

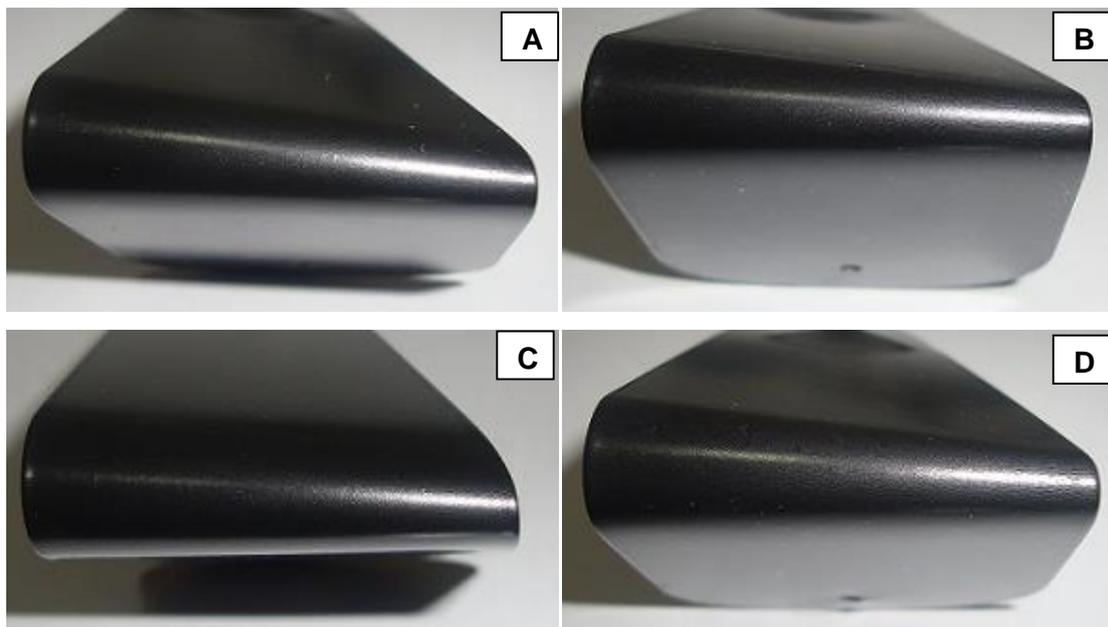


Figura 28. Amostras submetidas ao ensaio de flexibilidade: (A) amostra CHT, (B) amostra AFZ, (C) amostra AHFZ e (D) amostra ZPH.

Após ensaio para a determinação da aderência entre a tinta e o substrato metálico com os diferentes pré-tratamentos estudados, seguindo a classificação de aderência citada na Norma ASTM D 3359 - 09, foi possível observar para todas as amostras, que não houve nenhuma área de tinta removida do substrato, o que corresponde pela norma a uma aderência classificada como 5B (Figura 29).

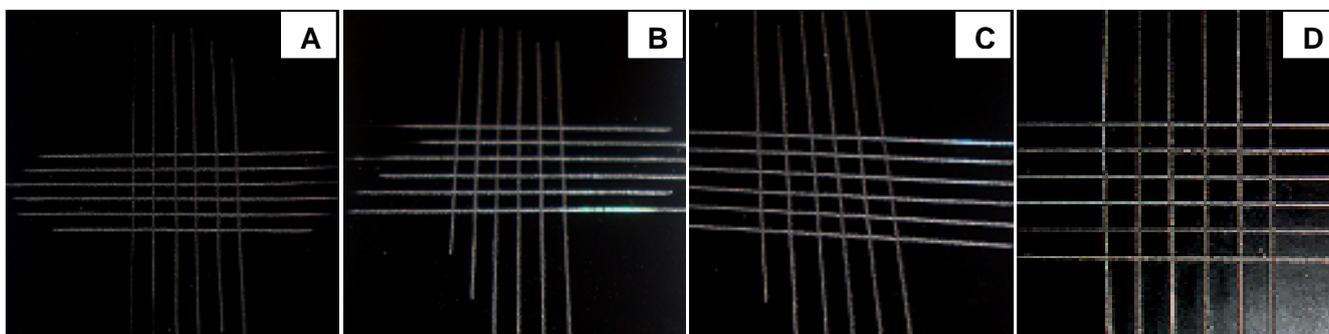


Figura 29. Corpos de prova submetidos ao ensaio de aderência: (A) amostra CHT, (B) amostra AFZ, (C) amostra AHFZ e (D) amostra ZPH.

Os resultados obtidos quanto ao comportamento mecânico foram semelhantes tanto para as amostras pré-tratadas com nanocerâmicos como para as amostras pré-tratadas com fosfatização.

Como uma das principais propriedades da tinta pó a base de resina poliéster é a excelente adesão e flexibilidade, esses fatores podem ter contribuído para a homogeneidade dos resultados quanto ao comportamento mecânico, não permitindo diferenciar o efeito dos diferentes tipos de pré-tratamento empregados [59].

### 5.3. Ensaio de resistência à névoa salina

#### 5.3.1. Análise do grau de evolução de empolamento e enferrujamento

Estão descritos a seguir a análise dos resultados do grau de empolamento e enferrujamento após exposição em névoa salina das amostras de aço AISI 1010 pré-tratadas com camadas de conversão nanocerâmicas e fosfatização com posterior aplicação de tinta à base de resina poliéster.

A Tabela 10 apresenta a média dos valores de espessura de camada de tinta medidos em três pontos distintos da amostra, na qual a espessura média foi de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ , exceto a amostra AHFZ que apresentou a maior espessura de camada dentre todas estudadas.

Tabela 10. Espessura média de camada das amostras submetidas à *Salt Spray*.

<b>Amostra</b>	<b>Média (µm)</b>
Amostra CHT	68 ± 8
Amostra AFZ	72 ± 1
Amostra AHFZ	81 ± 3
Amostra ZPH	74 ± 7

De acordo com os resultados de grau de empolamento e enferrujamento apresentados nas Tabelas 11 e 12 observa-se, após exposição de 1272 horas de névoa salina, uma significativa diferença de desempenho à corrosão para as amostras pintadas em função dos diferentes pré-tratamentos empregados.

É possível verificar que o grau de empolamento aconteceu de forma mais intensa nas amostras fosfatizadas. Nas primeiras 168 horas de ensaio já se observou o aparecimento de bolhas nos corpos de prova ensaiados e no decorrer do período de exposição essas se intensificaram atingindo a classificação de tamanho dois e com distribuição densa segundo a norma ASTM D714 – 02.

Bajat [60] cita em sua publicação a importância do favorecimento do pré-tratamento de fosfato na formação de ligações mais fortes com revestimento a base poliéster. No entanto, em seus resultados a camada de fosfato pintada com tinta com resina poliéster apresentou empolamento quando exposta a um ambiente corrosivo, apresentando um comportamento similar aos resultados obtidos neste trabalho.

Adhikari [61] estudou a influência de diferentes pré-tratamentos à base de zircônio e fosfato revestidos por pintura epóxi em substrato de alumínio nas propriedades da adesão e corrosão. Resultados mostraram que quando uma superfície de alumínio revestida é exposta a um ambiente aquoso, as moléculas de água penetram através da camada do revestimento e se acumulam na interface revestimento/substrato, na camada de óxidos de alumínio e como resultado observou-se a diminuição da força de adesão e delaminação da camada de tinta.

Os revestimentos nanocerâmicos apresentaram menor grau de empolamento, e dentre esses a amostra CHT foi a que apresentou melhor desempenho, com grau de empolamento zero. Observou-se também nas amostras AFZ e AHFZ o surgimento de algumas bolhas de tamanho médio, porém bem distribuídas na superfície de análise.

Tabela 11. Resultados da avaliação do grau de empolamento.

Tempo (horas)	Amostra CHT			Amostra AFZ			Amostra AHFZ			Amostra ZPH		
	TAMANHO E INTENSIDADE DO EMPOLAMENTO									C1	C2	C3
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3			
168	NA			NA			NA			2F	-	4F
192	NA			NA			NA			2F	-	4F
216	NA			NA			NA			2M	-	4F
240	NA			NA			NA			2M	-	2M
264	NA			NA			NA			2M	-	2M
288	NA			NA			NA			2M	-	2M
312	NA			NA			NA			2M	-	2M
336	NA			NA			NA			2M	-	2M
360	NA			NA			NA			2M	-	2M
384	NA			NA			NA			2M - 6F	-	2M - 6F
408	NA			NA			NA			2M - 6F	-	2M - 6F
432	NA			NA			NA			2M - 6F	2F	2M - 6F
456	NA			NA			NA			2M - 6F	2F	2M - 6F
480	NA			NA			NA			2M - 6F	2F	2M - 6F
504	NA			NA			NA			2M - 6F	2F	2M - 6F
528	NA			-	-	-	NA			2M - 6F	2F	2M - 6F
552	NA			NA			NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
576	NA			-	-	-	NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
600	NA			NA			NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
624	NA			-	-	-	NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
648	NA			NA			NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
672	NA			-	4F	4F	NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
696	NA			-	4F	4F	NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
720	NA			-	4F	4F	NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
744	NA			-	4F	4F	NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
768	NA			-	4F	4F	NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
792	NA			-	4F	4F	NA			2MD - 6F	2F	2M - 6F
816	NA			-	4F	4F	4F	-	-	2MD - 6F	2F	2MD - 6F
840	NA			-	4F	4M	4F	-	-	2MD - 6F	2F	2MD - 6F
864	NA			-	4F	4M	4F	-	-	2MD	2F	2MD - 6F
888	NA			-	4F	4M	4F	-	-	2MD	2F	2MD - 6F
912	NA			-	4F	4M	4F	-	-	2MD	2F	2D - 6F
936	NA			-	4F	4M	4F	-	-	2MD	2F	2D - 6F
960	NA			-	4F	4M	4F	-	-	2MD	2F	2D - 6F

984	NA	-	4F	4M	4F	-	-	2MD	2F	2D - 6F
1008	NA	-	4F	4M	4F	-	-	2MD	2F	2D - 6F
1032	NA	-	4F	4M	4F	-	-	2D	2F	2D
1056	NA	-	4F	4M	4F	-	-	2D	2F	2D
1080	NA	-	4F	4M	4F	-	-	2D	2F	2D
1104	NA	-	4F	4M	4F	-	-	2D	2F	2D
1128	NA	-	4F	4M	4F	-	-	2D	2F	2D
1152	NA	-	4F	4M	4F	-	-	2D	2F	2D
1176	NA	-	4F	4M	4F	-	-	2D	2F	2D
1200	NA	-	4F	4M	4M	-	-	2D	2F	2D
1224	NA	-	4F	4M	4M	-	-	2D	2F	2D
1248	NA	-	4F	4M	4M	-	-	2D	2F	2D
1272	NA	-	4F	4M	4M	-	-	2D	2F	2D

**Legenda:** Frequência de bolhas: D – Densa, MD – Média a densa, M - Média e F - Poucas.  
Tamanho de bolhas: n ° 8 – Bolhas de tamanhos menores, facilmente visíveis a olho nu e os padrões n ° 6, 4 e 2 representam bolhas de tamanhos progressivamente maiores.

Tabela 12. Resultados da avaliação do grau de enferrujamento.

Tempo (horas)	Amostra CHT			Amostra AFZ			Amostra AHFZ			Amostra ZPH		
	INTENSIDADE DO ENFERRUJAMENTO											
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
72	NA			NA			NA			9S	-	-
120	NA			NA			NA			9S	-	-
168	NA			NA			NA			-	9S	-
216	NA			NA			NA			-	9S	-
264	NA			NA			NA			-	9S	-
312	NA			NA			-	-	-	-	9S	-
360	NA			NA			-	-	-	-	9S	-
408	NA			NA			-	-	-	-	7S	-
456	NA			NA			9S	-	-	-	7S	-
504	NA			9S	-	-	8S	-	-	-	7S	-
552	NA			9S	-	-	8S	-	-	-	7S	-
600	NA			8S	-	-	8S	-	-	-	7S	-
648	NA			8S	-	-	8S	-	-	-	7S	-
696	NA			8S	-	-	7G	9S	-	-	7S	-
744	NA			8S	-	-	7G	9S	-	-	7S	-
792	NA			8S	-	-	7G	9S	-	-	5S	-

840	NA			7G	6G	6G	7G	7G	-	-	5S	-
888	-	-	-	7G	6G	6G	7G	7G	-	-	5S	-
936	9S	-	-	7G	6G	4G	7G	7G	4S	-	5S	-
984	9S	-	-	7G	6G	4G	7G	7G	4S	-	5S	-
1032	8S	-	-	6G	4G	4G	7G	6G	4S	-	5S	-
1080	7S	-	-	6G	4G	4G	7G	6G	4S	-	5S	-
1128	6S	-	8P	6G	4G	4G	5G	6G	4S	-	5S	-
1176	6S	-	6G	6G	4G	4G	4G	5G	4S	-	5S	-
1224	6S	-	4G	4G	3G	3G	3G	4G	4S	-	5S	-
1272	6S	-	4G	4G	3G	3G	3G	4G	4S	-	4S	-

**Legenda:** Grau de enferrujamento: S - Localizado, G - Geral e P - Pontos. Percentual da área: 10 (<0.01%), 9 (0.01 – 0.03%), 8 (0.03 – 0.1%), 7 (0.1 –0.3%), 6 (0.3 – 1.0%), 5 (1.0 – 3.0%), 4 (3.0 – 10.0%), 3(10.0 – 16.0%), 2 (16.0 – 33.0%), 1 (33.0 – 50.0%) e 0 (> 50.0%).

Entretanto, na avaliação de grau de enferrujamento as amostras nanocerâmicas apresentaram os piores resultados. O aparecimento de pontos de corrosão nas amostras nanocerâmicas se deu depois de decorridas 432 horas de ensaio para a amostra AHFZ, seguido pela amostra AFZ em 504 horas e a amostra CHT em 912 horas. Observou-se em algumas amostras a estabilização desses pontos de corrosão, porém em outras esses se alastraram por toda a superfície de análise, finalizando o ensaio com as amostras AFZ e AHFZ apresentando o maior grau de enferrujamento. De acordo a classificação da norma ASTM D610 – 08 a distribuição dos produtos de corrosão nas amostras AFZ e AHFZ ficaram em 3G, ou seja, maior severidade do ataque ao revestimento.

Notou-se o aparecimento de pontos de corrosão nas amostras com as camadas de conversão de fosfato após 72 horas de exposição à névoa salina, no entanto a evolução destes pontos foi inferior à apresentada pelas amostras nanocerâmicas, mostrando a superioridade do revestimento à base de fosfato de zinco em relação ao enferrujamento. Contudo, isso pode ser explicado pelo fato de que o fosfato seja à base de zinco e, dessa forma, retarde o surgimento da corrosão vermelha.

Uma das possíveis justificativas para o aparecimento de corrosão nos filmes nanocerâmicos e a base de fosfato pode ser a permeabilidade do revestimento orgânico. Os revestimentos em pó, bem como todos os revestimentos de polímero, proporcionam proteção à corrosão atuando como barreira entre o substrato e o ambiente. Estes

revestimentos são, até certo grau permeáveis à água e a oxigênio, dependendo da espessura e das características do revestimento de polímero, o tipo de substrato e do tratamento de superfície, bem como a interface metal/revestimento [62].

Entretanto não se observa uma relação direta entre a espessura da camada de tinta aplicada com a resistência à corrosão das amostras expostas à névoa salina, isso porque a amostra CHT foi a que obteve menor camada de tinta aplicada, porém a que melhor apresentou desempenho protetivo. Na Figura 30 se pode visualizar a aparência das chapas de aço pré-tratadas e pintadas após o término do ensaio de névoa salina.

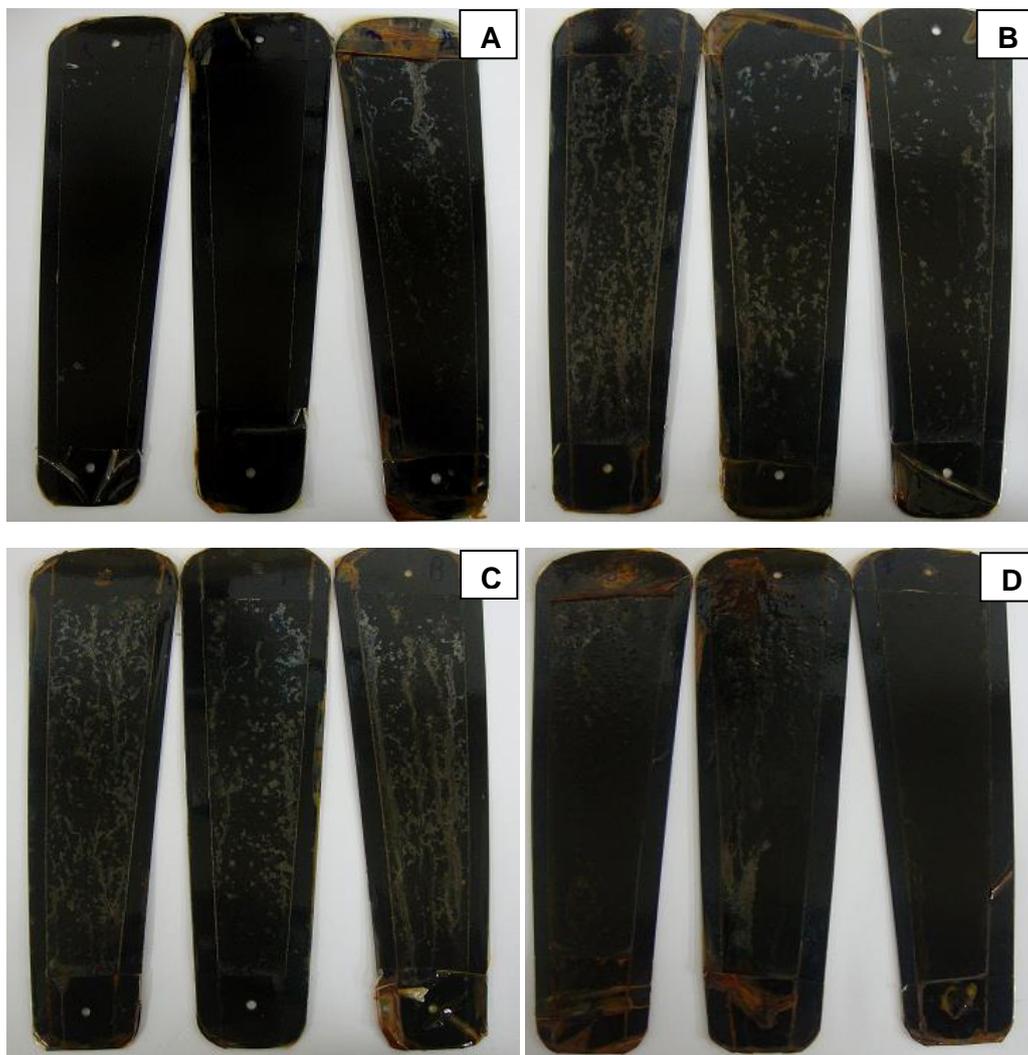


Figura 30. Imagem das amostras após ensaio de exposição à névoa salina: (A) amostra CHT, (B) amostra AFZ, (C) amostra AHFZ e (D) amostra ZPH.

A Figura 31 apresenta uma ampliação da imagem das amostras após a finalização do ensaio de névoa salina.

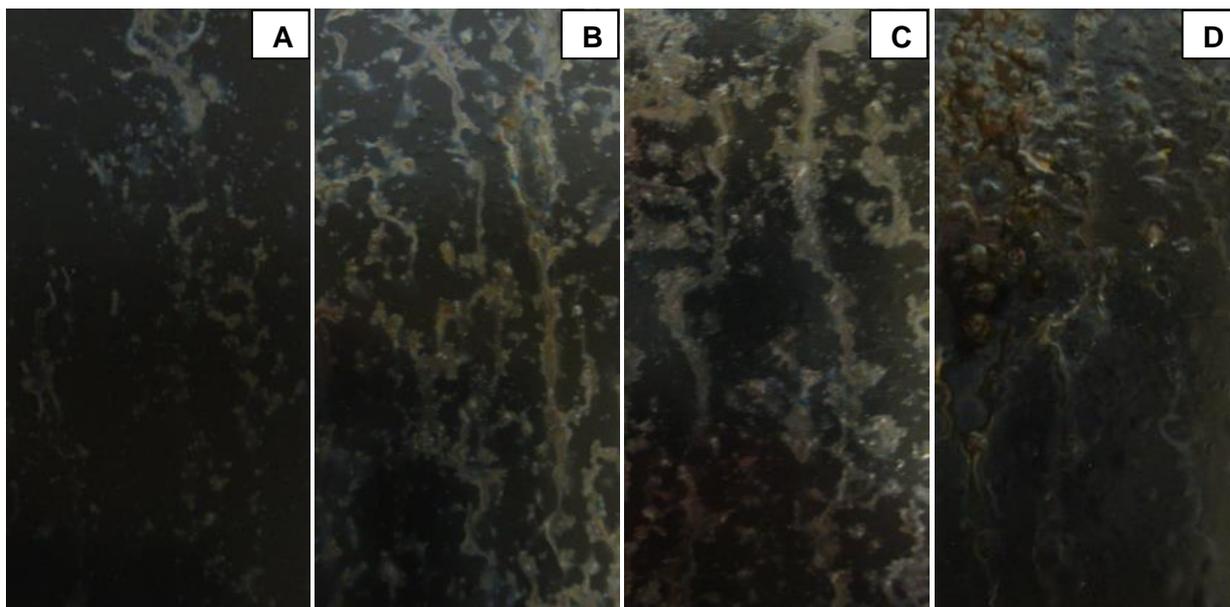


Figura 31. Imagem ampliada das amostras após ensaio de exposição a nevoa salina: (A) amostra CHT, (B) amostra AFZ, (C) amostra AHFZ e (D) amostra ZPH.

### 5.3.2. Migração Subcutânea

O ensaio de migração subcutânea indicou o grau de migração da corrosão nas amostras pintadas expostas a névoa salina (Tabela 13 e Figura 32).

Tabela 13. Resultado da avaliação de migração subcutânea após 1272 horas de ensaio exposição à névoa salina.

<b>Amostra</b>	<b>Medição (mm)</b>
Amostra CHT	0
Amostra AFZ	$15,39 \pm 4,81$
Amostra AHFZ	$11,11 \pm 3,52$
Amostra ZPH	$22,61 \pm 1,81$

Os valores apresentados na Tabela 13 indicam o deslocamento da película de tinta a partir do corte realizado nas amostras (Figura 32). O máximo deslocamento da tinta foi observado para as amostras fosfatizadas, ou seja, considera-se que houve uma maior penetração da solução salina na interface do substrato com a camada de conversão e a camada de tinta aplicada. Entre as camadas nanocerâmicas a amostra CHT não apresentou grau de deslocamento da tinta, seguido pela amostra AHFZ e pela amostra AFZ, as quais apresentaram, ainda assim, o menor grau de deslocamento comparativamente às amostras pré-tratadas com fosfato.



Figura 32. Migração subcutânea: (A) amostra CHT, (B) amostra AFZ, (C) amostra AHFZ e (D) amostra ZPH.

Esta diferença entre o comportamento das amostras fosfatizadas e as nanocerâmicas pode ser justificada pela baixa adesão da tinta aplicada a camada de pré-tratamento e pela forma de aplicação das camadas de conversão ao substrato.

## 6. ESTUDO PRELIMINAR DE VIABILIDADE ECONÔMICA

Para o estudo da viabilidade para transformar uma linha de pré-tratamento de fosfatização em uma linha de nanotecnologia, primeiramente foram abordados os gastos atuais de uma linha de produção de fosfatização em operação, tomando-se como base de cálculo o tratamento de uma área de aproximadamente 30.000 m<sup>2</sup>/ano.

Segundo Zante para análise de tal alteração se deve abordar três tópicos específicos [63].

- Realização de ensaios de desempenho;
- Pré-estudo comparativo dos consumos de energia, água, utilidades, manutenção e dos aspectos ambientais;
- Análise das modificações necessárias na instalação para adaptá-la a operar com a nanotecnologia.

As Tabelas 14 e 15 apresentam os valores gastos em matéria prima bem como energia, tratamento de efluentes, manutenção e utilidades para uma linha de pré-tratamento de fosfato de zinco.

Tabela 14. Custos de consumo de produtos químicos para tratar 30.000 m<sup>2</sup>/ano - Fosfato de zinco.

	<b>Consumo (Kg/ano)</b>	<b>Custo mensal (R\$)</b>	<b>Custo anual (R\$)</b>
Refinador	625,00	604,17	7.250,00
Passivador	250,00	87,50	1.050,00
Fosfato	3.270,00	1.035,50	12.426,00
Fosfato	150,00	62,50	750,00
<b>Total</b>		<b>1.789,67</b>	<b>21.476,00</b>

Tabela 15. Custos gerais - Fosfato de zinco.

	<b>Custo mensal (R\$)</b>	<b>Custo anual (R\$)</b>
Energia	185,15	2.221,79
Tratamento de efluentes	164,76	1.977,10
Manutenção	132,24	1.586,88
Utilidades	243,60	2.923,20
<b>Total</b>	<b>725,75</b>	<b>8.708,97</b>

É importante ressaltar algumas observações sobre a estimativa de custos realizada acima: o valor gasto em consumo de produtos químicos engloba as adições feitas diariamente de produtos através das análises químicas e montagem de novos banhos; o valor de energia considera a energia consumida por uma bomba filtro utilizada para agitação e filtração do banho de fosfato; o valor de tratamento de efluentes considera o tratamento das águas e banhos descartados como também o tratamento e a destinação do logo gerado; o custo de manutenção considera as limpezas feitas nos tanques e bomba; e utilidades considera o valor gasto com filtros e utensílios de uso geral.

Para mensurar o consumo de produtos químicos e o custo dos mesmos para a nova tecnologia nanocerâmica baseou-se no rendimento teórico fornecido por cada fabricante. As Tabelas 16 e 17 mostram estas informações para as amostras CHT e AHFZ.

Tabela 16. Custos de consumo de produtos químicos - Amostra CHT.

	<b>Rendimento teórico (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Consumo mensal (kg/mês)</b>	<b>Custo mensal (R\$)</b>	<b>Custo anual (R\$)</b>
Amostra CHT	6,0	14,13	252,96	3.035,47

Tabela 17. Custos de consumo de produtos químicos – Amostra AFZ.

	<b>Rendimento teórico (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Consumo mensal (kg/mês)</b>	<b>Custo mensal (R\$)</b>	<b>Custo anual (R\$)</b>
Amostra AHFZ	5,0	11,78	174,29	2.091,48

O processo de pré-tratamento com nanocerâmicos é mais sensível a impurezas sobre o substrato metálico do que o processo convencional de fosfatização e dessa forma o mesmo exige a utilização de água deionizada. Portanto, houve a necessidade de contabilizar a aquisição de uma coluna deionizadora para tal investimento. Para o dimensionamento desta coluna foi considerado uma vazão de 2,5 m<sup>3</sup>/hora. A Tabela 18 apresenta o custo estimado para a coluna deionizadora.

Tabela 18. Custo estimado coluna deionizadora para vazão de 2,5 m<sup>3</sup>/h.

	<b>Custo (R\$)</b>
Coluna Deionizadora	50.000,00

Para calcular o custo estimado das regenerações da coluna deionizadora foram considerados nos gastos atuais com produtos químicos para a montagem das soluções necessárias para a regeneração de uma coluna em operação, esses estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Custo estimado regeneração coluna deionizadora.

	<b>Consumo mensal HCl (l/mês)</b>	<b>Consumo mensal NaOH (kg/mês)</b>	<b>Custo mensal (R\$)</b>	<b>Custo anual (R\$)</b>
Regeneração	30	10	40,81	489,78

Para fins comparativos se considerou que o valor gasto com energia elétrica e em manutenções no processo nanocerâmico é igual ao do processo de fosfatização. Para o custo com tratamento de efluentes estima-se que o processo nanocerâmico irá descartar a metade do efluente gerado no processo de fosfatização atual, sendo consideradas somente as trocas de água potável com a periodicidade de duas vezes por semana.

Dessa forma, estima-se que o retorno do investimento referente à transformação de uma linha de pré-tratamento de fosfatização em uma linha de nanotecnologia seja de 28 meses conforme apresentado na Figura 33. Salienta-se também uma redução de custo devido à substituição do processo de aproximadamente 70 %.

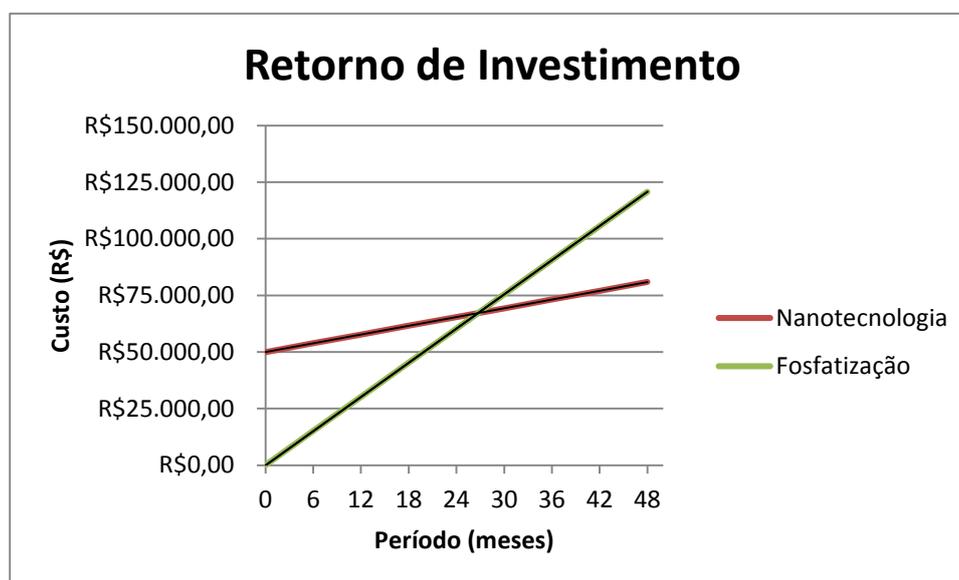


Figura 33. Gráfico de retorno de investimento referente à substituição processo de fosfatização pelo processo de nanotecnologia.

Cabe ressaltar que o estudo apresentado considera apenas alguns aspectos nos cálculos econômicos. Um estudo mais detalhado se faz necessário para avaliar a viabilidade econômica com retorno de investimento.

Em artigo publicado por Zante [63], o mesmo cita que a substituição de uma linha de fosfatização por uma linha de nanotecnologia em instalações localizadas na Ásia e Europa, a redução de custo global nunca foi menor que 15%.

A minimização dos impactos ambientais se dará devido à redução do descarte de efluentes em aproximadamente 64000 litros mensais e na isenção da geração de lodo contendo fosfatos e nitritos de aproximadamente 400 litros mensais. Em pesquisa feita pela Revista Tratamento de Superfície, focada na descrição das tendências do segmento de pintura, pode-se perceber que o meio ambiente é uma das maiores preocupações das indústrias brasileiras. Nivaldo [64], evidencia a instalação de linhas de nanotecnologia em empresas do setor automotivo substituindo o processo convencional de fosfatização. Tudo isso devido ao menor consumo de água, a menor necessidade de tratamento de efluentes e ao menor consumo energético o que faz com que os tratamentos nanocerâmicos tenham dominado as tendências em relação ao maior respeito ao meio ambiente.

## 7. CONCLUSÃO

- i. Todos os pré-tratamentos estudados apresentaram compatibilidade com o substrato de aço AISI 1010, apresentando uma cobertura uniforme mesmo que com diferentes morfologias, mas com valor de rugosidade superficial muito semelhante;
- ii. Os revestimentos nanocerâmicos apresentam os maiores valores de ângulos de contato revelando uma superfície com comportamento hidrofóbico. No entanto, o revestimento de fosfato de zinco (ZPH) mostrou entre os demais tratamentos, maior valor de potencial de circuito aberto, baixos valores de densidade de corrente e altos valores de resistência de polarização, exibindo o melhor comportamento eletroquímico, seguido pelo revestimento nanocerâmico à base de cromo (CHT);
- iii. Independentemente dos pré-tratamentos empregados, as amostras pintadas com tinta em pó à base de resina poliéster apresentaram comportamento mecânico similar (aderência, flexibilidade e resistência ao impacto);
- iv. Dentre os nanocerâmicos o pré-tratamento com o revestimento CHT foi o que apresentou melhor desempenho quanto à resistência a corrosão quando exposto a ensaio acelerado de névoa salina. No entanto, as amostras fosfatizadas, apresentaram o melhor desempenho quanto ao grau de enferrujamento, porém observou-se o maior grau de empolamento e migração subcutânea.
- v. Os valores apresentados para os custos dos pré-tratamentos estudados mostraram a viabilização de transferência do processo convencional de fosfatização para processos que empregam o uso de nanotecnologia. Além disso, salienta-se a redução do consumo de água e o ganho em tempos de processo para uma linha em escala industrial, tornando assim os revestimentos nanocerâmicos uma alternativa bastante promissora para a substituição do uso de camadas de conversão química a base de fosfato.

## **8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Visando complementar o estudo comparativo entre os processos de pré-tratamentos nanocerâmicos e o processo de fosfatização, sugerem-se a abordagem dos seguintes tópicos:

- Realizar um comparativo entre o comportamento das camadas nanocerâmicas e camadas de conversão à base de fosfato de ferro e fosfato tricatiônico;
- Avaliar o desempenho dos revestimentos nanocerâmicos em peças de diferentes geometrias;
- Complementar a caracterização dos revestimentos nanocerâmicos com a realização da análise de EDS;
- Avaliar o comportamento eletroquímico e a evolução morfológica da camada dos revestimentos nanocerâmicos em diferentes tempos de deposição;
- Estudo de impedância eletroquímica dos revestimentos nanocerâmicos e à base de fosfato de zinco recoberta com tinta à base poliéster.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. H. PERRY and D. W. GREEN, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, New York McGraw-Hill, pp. 2007 - 2400.
- [2] W. D. CALLISTER, *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*, Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [3] C. GNECCO, R. MARIANO and F. FERNANDO, *Tratamento de superfície e pintura*, Rio de Janeiro: Manual de Construção em Aço, 2003.
- [4] K. BOSSARDI, *Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco*, Porto Alegre: Dissertação de mestrado UFRGS, 2007.
- [5] N. SANKARA, "Influence of varios factors on phosphatability - An overview," *Metal Finishing*, vol. 94, pp. 86-90, 1996.
- [6] D. WENG, P. JOKIEL, A. UEBLEIS and H. BOEHNI, "Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 88, pp. 147-156, 1996.
- [7] V. GENTIL, *Corrosão*, 3º Edição ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [8] S. NARAYANAN, "Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - a review," *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 9, pp. 130-177, 2005.
- [9] R. LI, Q. YU, C. YANG, H. CHEN, G. XIE and J. GUO, "Innovative cleaner production for steel phosphorization using Zn-Mn phosphating solution," *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, pp. 1040-1044, 2010.
- [10] R. C. L. YAMAGUTI, *Avaliação de alternativas ao uso de níquel e cromatos no processo de fosfatização tricatiônico aplicado ao aço carbono*, Tese de doutorado IPEN, 2012.
- [11] A. O. SOBRINHO, "Fosfatização e noções de pintura," *Curso de Tratamento de Superfície*, ABTS, 2012.
- [12] R. MOORE and N. LIBERTO, "Zirconization," *Metal Finishing*, vol.106, pp. 46-55, 2008.
- [13] M. PETSCHER, "Pollution prevention and conversion coating in the automobile industry," *Metal Finishing*, vol.94, pp. 26-29, 1996.

- [14] L. A. R. JAZBINSEK, R. C. DE LIMA and I. COSTA, “Estudo comparativo de fosfato tricatiônico substituindo Ni por Nb,” in *Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfície*, 2012.
- [15] V. L. ALTAFIN, W. POLONIO, G. A. DE MEDEIROS, M. F. BRANDÃO, F. D. ZUIN, E. A. BUSCARATO and M. O. MENEZES, “Utilização de lodo de fosfatização na produção de mudas de espécies nativas,” *Engenharia Ambiental*, vol. 1, no. 1, pp. 45-50, 2004.
- [16] P. O. GIFFONI and L. C. LANGE, “A utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos,” *Engenharia Sanitaria Ambiental*, vol. 10, no. 2, pp. 128-136, 2005.
- [17] E. P. BANCZEK, M. TERADA, P. P. RODRIGUES and I. COSTA, “Study of an alternative phosphate sealer for replacement of hexavalent chromium,” *Surface & Coatings Technology*, no. 205, pp. 2503-2510, 2010.
- [18] B. LIST, “A comprehensive view of transitioning to phosphorus free paint pretreatment,” *Metal Finishing*, vol. 110, pp. 12-16, 2012.
- [19] Z. PANOSSIAN, Curso de Fosfatização de Metais Ferrosos, São Paulo: ABM, 2004.
- [20] C. S. TEIXEIRA, E. A. ALVARENGA, W. L. VASCONCELOS and V. F. LINS, “Effect of porosity of phosphate coating on corrosion resistance of galvanized and phosphated steels,” *Materials and Corrosion*, vol. 8, no. 62, pp. 771 - 777, 2011.
- [21] T. Chen, S. Ke, Y. M. Liu and K. H. Hou, “The study on optimizing the zinc phosphate conversion coating process and its corrosion resistance,” *Journal of C.C.I.T.*, vol. 42, no. 02, 2006.
- [22] S. D. SILVA, Curso de Pintura Industrial em Pó, “*Informações Técnicas DT-13*”, 2009.
- [23] J. DONOFRIO, “Pretreatment zinc phosphating,” *Metals and Plastics Publications*, vol. 102, no. 11A, pp. 64-81, 2004.
- [24] T. S. NARAYANAN, “Phosphate conversion coatings - a metal pretreatment process,” in *Corrosion Review*, vol. 12, Madras, University of Madras, 1994, pp. 201-238.
- [25] P. T. BEM, *Minimização do efluente gerado em pré tratamento de pintura automotiva: um caso industrial*, Curitiba: Dissertação de mestrado UFP, 2008.

- [26] F. M. REIS and J. C. GRECCO, "Atualização do uso de nanotecnologia como tratamento superficial prévio a pintura no mercado," in *III Interfinish Latino Americano*, São Paulo, 2006.
- [27] P. K. KLOS and J. C. CHU, "A reality for nano technology - High performance metal" <http://www.nanomatetech.com/Download/SURFIN09-NanoMateTechnology.pdf> [Online]. [Acesso 30/04/2013].
- [28] 44, A. N. COSTA, J. C. SANTOS, J. E. CARVALHO, N. S. OLIVEIRA and T. S. MARTINS, "Utilização de pré tratamento a base de nanotecnologia em linha de pintura da indústria automobilística," *Tecnol. Metal. Mater. Min*, vol. 9, no. 3, pp. 204-211, 2012.
- [29] P. DRONIOU and E. WILLIAM, "Nanoceramic based conversion coating," *Organic Finishing*, vol. 103, no. 12, pp. 41-43, 2005.
- [30] H. E. MOHAMMADLOO, A. A. SARABI, A. A. ALVANI, R. SALIMI and H. SAMEIE, "The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic based conversion thin film," *Materials and Corrosion*, no. 63, pp. 01-09, 2012.
- [31] A. TESTA, "Camadas de conversão nanocerâmicas," *Tratamento de Superfície*, vol. 25, no. 130, pp. 38-43, 2005.
- [32] B. DUNHAM, "Zirconium Pretreatments: not just for early adopters anymore," *Metal Finishing*, vol. 110, pp. 18-21, 2012.
- [33] J. A. MORAES, *Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de zircônio e zircônio/titânio sobre aço carbono*, Porto Alegre: Dissertação de mestrado UFRGS, 2010.
- [34] J. H. NORDLIEN, J. C. WALMSLEY, H. OSTERBEG and K. NISANCIOGLU, "Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA6060 aluminium," *Surface and Coatings Technology*, no. 153, pp. 72-78, 2002.
- [35] F. ANDREATTA, A. TURCO, I. D. GRAEVE, H. TERRYN, J. H. WIT and L. FEDRIZZI, "SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of ZrTi based pre treatment on AA6016 aluminum alloy," *Surface & Coatings Technology*, no. 201, pp. 7668-7685, 2007.
- [36] O. LUNDER, C. SIMENSEN, Y. YU and K. NISANCIOGLU, "Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium," *Surface & Coatings Technology*, no. 184, pp. 278-290, 2004.

- [37] G. ZARO and J. Z. FERREIRA, “Estudo do revestimento de conversão à base de zircônio como revestimento de conversão em aço galvanizado,” in *III Interfinish Latino American*, São Paulo, 2012.
- [38] H. E. MOHAMMADLO, A. A. SARABI, A. A. ALVANI, H. SAMEIE and R. SALIMI, “Nano ceramic hexafluorzirconic acid based conversion thin film, surface characterization and electrochemical studt,” *Surface & Coatings Technology*, no. 206, pp. 4132-4138, 2012.
- [39] M. B. BEZERRA, A. T. SPINOLA and A. HEEMANN, “Identificação de processos alternativos mais limpos de tratamento de superfícies metálicas para a indústria de linha branca,” in *XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, Foz do Iguaçu, 2007.
- [40] R. A. DICKIE, “Paint adhesion, Corrosion protection, and interfacial chemistry,” *Progress in Organic Coatings*, no. 25, pp. 3-22, 1994.
- [41] F. A. BUZETO and J. C. CAMPO, “Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona”, Congresso Conamet/SAM 2004.
- [42] F. K. Hansen., “The measurement of surface energy of polymer by means of contact angle of liquids on solid surfaces”. A short overview of frequently used methods. [http://folk.uio.no/fhansen/surface\\_energy.pdf](http://folk.uio.no/fhansen/surface_energy.pdf). [Online]. [Acesso 20/04/2013].
- [43] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, “Standard for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact)” ASTM D 2794 - 99.
- [44] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, “Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings” ABNT D 522 - 93.
- [45] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test” ASTM D 3359 - 09.
- [46] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, “Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus” ASTM B 117 - 07.
- [47] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, “Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints” ASTM D 714 - 02.
- [48] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, “Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting in Painted Steel Surface” ASTM D 610 - 08.

- [49] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subject to Corrosive Environments" ASTM D 1654 - 08.
- [50] R. MOORE and B. DUNHAN, "Zirconization: The future of coating pretreatment process," *Metal Finishing*, vol. 106, pp. 46-55, 2008.
- [51] "www.teses.usp.br/teses/disponiveis/.../09\_Capitulo\_3\_-\_Rugosidade.pdf," [Online]. [Acesso 20/ 04/ 2013].
- [52] H. E. MOHAMMADLOO, A. A. SARABI, A. S. ALVANI, H. SAMEIE and R. SALIMI, "Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterizat on and electrochemical study," *Surface & Coatings Technology*, vol. 206, pp. 4132-4139, 2012.
- [53] 62, E. P. BANCZEK, P. P. RODRIGUES and I. COSTA, "The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers," *Surface & Coatings Technology*, no. 202, pp. 2008-2014, 2008.
- [54] B. V. JEGDIC, J. B. BAJAT, J. P. POPIC and V. B. STANKOVIC, "Corrosion stability of polyester coatings on steel pretreated with different iron-phosphate coatings," *Progress in Organic Coatings*, no. 70, pp. 127-133, 2011.
- [55] A. FENG, J. MCCOY, Z. A. MUNIR and D. CAGLIOSTRO, "Wettabilty of transition metal oxide surfaces," *Materials Science and Engineering*, no. A242, pp. 50-56, 1998.
- [56] P. WANG, D. ZHANG, R. QIU and B. HOU, "Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier," *Corrosion Science*, no. 53, pp. 2080-2086, 2011.
- [57] G. M. ZHANG and S. G. KAPOOR, "The effects on surface roughness on sheet steels after phosphating," *Corrosion Science*, no. 24, pp. 977-991, 1984.
- [58] Y.Y. YAN, N. GAO and W. BARTHLOTT, "Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces," *Advance in Colloid and Interface Science*, no. 24, pp. 977-991, 1984.
- [59] J. M. FAZENDA, *Tintas e Vernizes, Ciência e Tecnologia*, 2 ed., São Paulo: ABRAFATI, 1995.
- [60] J. B. BAJAT, J. P. POPIC and V. B. STANKOVIC, "The influence of aluminium surface pretreatment on the corrosion stability and adhesion of powder polyester coating," *Progress in Organic Coatings*, no. 69, pp. 316-321, 2010.

- [61] S. ADHIKARI, K. A. UNOCIC, G. S. FRANKEL, J. ZIMMERMAN and W. FRISTAD, "Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment," *Electrochimica Acta*, no. 56, pp. 1912-1924, 2011.
- [62] B. V. JEDGIC, J. B. BAJAT, S. I. STEVANOVIC and V. B. STANKOVIC, "The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO<sub>2</sub> in the phosphating bath," *Corrosion Science*, no. 53, pp. 2872-2880, 2011.
- [63] W. L. Zante, "É viavel transformar uma linha de pré tratamento de fosfatização tricatiônica em uma linha de pré tratamento de nanotecnologia?," *Tratamento de Superfície*, no. 163, pp. 26-28, 2010.
- [64] "Pintura: entre as tendências, a nanotecnologia veio para ficar.," *Tratamento de Superfície*, no. 153, pp. 56-66, 2009.