



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Otimização das variáveis do processo de conversão de
revestimento nanocerâmico à base de Titânio sobre aço
galvanizado.

Julia Saldanha
00218806

Professor Orientador: Jane Zoppas Ferreira
Co-orientador: Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso

Porto Alegre
Janeiro 2018

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos estão direcionados não somente às pessoas que estiveram comigo na parte acadêmica, mas também a todos aqueles que dividiram momentos nas salas e no corredor do laboratório, no cafezinho e até mesmo nas confraternizações do LACOR. Pessoas que começaram sendo companheiros e tornaram-se, além disto, grandes amigos.

Agradeço à professora Jane, que além de me receber como sua orientanda abriu as portas do laboratório e colocou toda sua disposição ao meu dispor, sempre solícita e presente durante meu trabalho de conclusão de curso.

Agradeço ao meu colega, amigo e oráculo, Henrique, pela paciência e bom humor em todos os momentos. Sempre disposto em me ajudar e curioso em assuntos desconhecidos para ambos, ensinando não somente assuntos relacionados ao trabalho.

Aos meus pais e meu irmão que desde longe sempre me apoiaram e incentivaram em todas as minhas decisões. À minha companheira e amiga Jéssica, pelo apoio, incentivo e carinho, que acabou tornando esta jornada mais amena, tanto dentro como fora do laboratório.

No entanto, registro meu especial agradecimento à Universidade Federal do Rio Grande do Sul por abrir as portas para que eu pudesse tornar realidade este sonho.

RESUMO

Com o intuito de aumentar a resistência à corrosão de superfícies metálicas como o aço galvanizado, que é amplamente utilizado comercialmente, são empregados tratamentos como a cromatização. Entretanto, esta apresenta problemas ambientais, devido à toxicidade dos efluentes na lavagem final. Considerando esses problemas, novas tecnologias ambientalmente aceitáveis vêm sendo estudadas, como os revestimentos nanocerâmicos, que podem ser obtidos pela imersão de peças metálicas em soluções contendo íons de titânio, zircônio ou cério. Este trabalho apresenta um estudo da influência das variáveis de processo: pH da solução, tempo de imersão, concentração dos reagentes e utilização de oxidante sobre a resistência à corrosão de camadas convertidas à base da ácido hexafluortitânio no aço galvanizado. Foi investigado o comportamento eletroquímico em meio de NaCl(0,1M) por meio de análise de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica, visando avaliar a proteção contra a corrosão do revestimento nanocerâmico. Também foram analisados os parâmetros ótimos das variáveis, utilizando um programa experimental estatístico. O desempenho do revestimento nanocerâmico de Ti foi comparado ao da cromatização trivalente no aço galvanizado. Como resultado, foi observado que o revestimento nanocerâmico à base de Ti, em comparação à cromatização trivalente, possui propriedades anticorrosivas superiores inicialmente, porém com o decorrer do tempo acaba perdendo estas propriedades, enquanto a cromatização trivalente as mantém por mais tempo. O revestimento nanocerâmico à base de titânio aumenta a resistência à corrosão do aço galvanizado quando preparado dentro das condições ótimas encontradas no presente estudo. Também foi possível concluir que a utilização de oxidante na solução de conversão prejudica a resistência à corrosão dos revestimentos.

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO.....	6
2. OBJETIVO.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
3.1 Corrosão.....	9
3.1.1 <i>Mecanismos de proteção.</i>	10
3.1.2 <i>Revestimentos protetores.</i>	10
3.2 Aço galvanizado.....	12
3.3 Cromatização.....	13
3.4 Nanotecnologia.....	15
3.4.1 <i>Revestimentos nanocerâmicos a base de titânio e zircônia.....</i>	16
3.4.1.1 <i>Métodos de obtenção do filme.</i>	17
3.4.1.2 <i>Influência do tempo de imersão.</i>	18
3.4.1.3 <i>Influência do pH do banho.</i>	21
3.4.1.4 <i>Efeito da concentração.</i>	23
3.4.1.5 <i>Efeito da agitação e da temperatura.....</i>	24
3.4.1.6 <i>Influência do oxidante.....</i>	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.	
4.1 Corpos de prova.	26
4.1.1 <i>Materiais.</i>	26
4.1.2 <i>Preparação de superfície.</i>	26
4.1.3 <i>Preparação da solução de H_2TiF_6 e obtenção do revestimento.....</i>	27
4.1.4 <i>Cromatização.</i>	29
4.2 Projeto de experimento.	30
4.3 Ensaios de resistência à corrosão.	33
4.3.1 <i>Potencial de circuito aberto e Polarização potenciodinâmica.....</i>	33
4.3.2 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....</i>	34
4.3.3 <i>Ensaio de névoa salina.</i>	36
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1 Potencial de Circuito Aberto.....	39

5.2	Polarização Potenciodinâmica.....	41
5.3	Espectroscopia de Impedância Eletrônica	44
5.4	Névoa Salina.....	48
5.5	Otimização de Resposta	52
5.5.1	<i>MEV/EDS.....</i>	60
5.5.2	<i>Névoa Salina.....</i>	63
5.5.3	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....</i>	63
5.5.4	<i>Polarização potenciodinâmica.....</i>	64
6.	CONCLUSÕES.....	65
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1. INTRODUÇÃO.

Um dos metais mais utilizados mundialmente, devido ao seu baixo custo e propriedades mecânicas, é o aço. Porém este é um material que sofre significativamente com a corrosão, provocando assim a procura por novas técnicas para diminuição da mesma. Estima-se que um quinto da produção mundial de aço é destinado a repor perdas causadas pela corrosão. Boa parte desses gastos poderia ser economizada se melhores práticas de manutenção fossem adotadas.

Os revestimentos galvanizados têm sido vastamente utilizados para proteger o aço, atuando como um ânodo de sacrifício, proporcionando assim uma proteção galvânica excelente. Entretanto esta proteção acaba sofrendo processos de corrosão quando submetida a meios mais agressivos, incentivando assim a utilização de revestimentos de conversão.

Entre os revestimentos de conversão um dos mais conhecidos, utilizado e eficaz é a cromatização hexavalente. Contudo este processo gera resíduos como o cromo hexavalente que, além de poluente, é a forma mais perigosa do cromo, sendo considerado carcinogênico e tóxico, fazendo com que o mesmo seja banido de processos em muitos países.

Várias técnicas vêm sendo estudadas como substitutas para este processo de cromatização e algumas inclusive já estão sendo utilizadas na indústria. Visando processos livre de cromo ou que utilizam o cromo trivalente, o tratamento de superfícies com nanocerâmicos está entre estas novas tecnologias desenvolvidas, já que possui menor consumo de energia (trabalho a temperatura ambiente), é apropriado para diversos metais, gera resíduos de fácil tratamento, possui boa aderência com a camada de tinta e gera menor quantidade de resíduos sólidos. Os processos nanocerâmicos utilizam uma composição à base de flúor e zircônio e/ou titânio para produzir uma camada nanocerâmica sobre substratos metálicos, isenta de metais tóxicos e componentes orgânicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas.

O presente trabalho visa especialmente à análise de variáveis que influenciam o processo de conversão com revestimento nanocerâmico à base de titânio, sobre um substrato de aço galvanizado. Também foi realizada a comparação dos revestimentos com uma peça revestida com cromo trivalente e outra sem revestimento.

Para o estudo foi empregado um projeto experimental fatorial, onde se observou como as variáveis, e a interação das mesmas, influenciam as respostas do sistema na análise da resistência à corrosão desempenhada pelo revestimento em cada peça. Esta resistência à corrosão foi analisada através de testes de potencial de circuito aberto (OCP), polarização potencioestática, impedância eletroquímica (EIE) e névoa salina, além da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Elementar por Energia Dispersiva (EDS).

2. OBJETIVO.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de revestimento nanocerâmico, por conversão, a base de titânio em peças de aço galvanizado, utilizando diferentes valores de pH, tempos de imersão e concentrações de titânio. Também foi avaliada a utilização, ou não, de peróxido de hidrogênio na solução de conversão.

Busca-se ainda obter os valores ótimos das variáveis modificadas no processo, a fim de maximizar a proteção contra a corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

3.1 Corrosão.

Uma definição de corrosão é a deterioração que sofre um material, geralmente metálico, em decorrência de um ataque químico. A maior parte deste ataque ocorre por ação eletroquímica (também podendo ser somente química) do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (1)(2). É um processo espontâneo na maior parte dos casos, que transforma constantemente os materiais metálicos deixando-os com um desempenho e durabilidade inferiores ao desejado inicialmente. O processo corrosivo é influenciado por fatores que estão intimamente relacionados com a composição do metal ou liga e com as condições ambientais diversas, como por exemplo: pressão, temperatura, esforços mecânicos, agentes corrosivos etc. (1)(3).

A corrosão afeta a sociedade de várias maneiras: necessidade de manutenção preventiva (pintura), utilização de maiores coeficientes de segurança e de materiais mais nobres, contaminação de produto, perda de eficiência, perda de credibilidade, entre outros. Em relação às propriedades do metal, a corrosão danifica a resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, assim como também aspectos decorativos em algumas situações (4). Do ponto de vista econômico, os prejuízos causados atingem custos extremamente altos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento; isto sem falar dos acidentes e perdas de vidas humanas provocadas por contaminações, poluição e falta de segurança dos equipamentos. Estima-se que uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja usada para reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão. O controle da corrosão deve ser realizado para evitar desde pequenos reparos até grandes catástrofes. Embora pareçam insignificantes, os custos com a corrosão podem representar até 5 % do PIB de um país, desde a prevenção da corrosão até investimento para reparação. Em alguns casos, o fenômeno da corrosão é desejável quando se deseja proteção, formando uma camada passiva na superfície (4)(5).

O meio corrosivo é de extrema importância no estudo de problemas de corrosão. Cada material possui suas propriedades específicas dependendo do meio onde ele se encontra, podendo ser resistente em ambiente severo, mas susceptíveis à corrosão em ambientes naturais.

3.1.1 *Mecanismos de proteção.*

Os processos mais empregados para a prevenção da corrosão são: a proteção catódica e anódica, os revestimentos e os inibidores de corrosão. A proteção catódica é a técnica que transforma a estrutura metálica que se deseja proteger em uma pilha artificial, evitando, assim, que a estrutura se deteriore (7). A proteção catódica de estruturas metálicas é baseada na injeção de corrente elétrica por meio de duas técnicas: a proteção por anodos galvânicos (espontânea) e a proteção por corrente impressa (não espontânea).

A proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora nos materiais metálicos por aplicação de corrente anódica externa, causando a passivação do metal. Apesar de esse método ser eficiente, apresenta aplicação restrita pois necessita de condições específicas (1).

Os revestimentos protetores geralmente são aplicados sobre superfícies metálicas formando uma barreira entre o metal e o meio corrosivo e, conseqüentemente, impedindo ou minimizando o processo de corrosão. A galvanização, por exemplo, é um método que consiste na superposição de um metal menos nobre, como o zinco, sobre o metal que será protegido.

Os inibidores de corrosão são substâncias inorgânicas ou orgânicas que, adicionadas ao meio corrosivo, objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam elas na fase gasosa, aquosa ou oleosa (8)(9).

3.1.2 Revestimentos protetores.

Os revestimentos protetores atuam basicamente de três formas:

Proteção por Barreira:

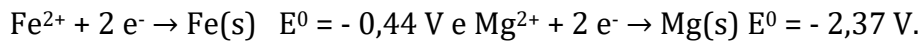
Um dos métodos mais utilizados consiste em adicionar uma camada protetora entre o substrato (metal) e o meio corrosivo. A formação da camada protetora pode ocorrer de forma natural ou artificial e, em alguns casos, simultânea. No caso do alumínio e do aço inoxidável essas películas se originam de transformações químicas, em meios atmosféricos convencionais e resultam em compostos que aderem ao metal base. Estes filmes autoprotetores (filmes de oxidação) são normalmente invisíveis, impermeáveis, contínuos e insolúveis. Porém este filme nem sempre é protetor contra corrosão, como por exemplo, no caso do ferro e do aço carbono, tornando necessário então um revestimento (1).

Os revestimentos, que agem como barreira, podem ser orgânicos, inorgânicos ou metálicos e devem possuir um alto grau de adesão com o substrato. As tintas são muito utilizadas como revestimento orgânico, favorecendo o isolamento da superfície metálica (2). Os revestimentos inorgânicos também conhecidos como revestimentos de conversão, comumente apresentam porosidade tornando então necessário um tratamento posterior (exemplo: cromatização, anodização). Os revestimentos metálicos por sua vez usam um metal mais ativo (anodo de sacrifício) ou um metal mais nobre (1).

Proteção catódica

Visto que a formação da chamada “ferrugem” inicia-se em virtude da oxidação do ferro ($\text{Fe (s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$) em contato com o ar úmido, uma das técnicas de proteção do ferro consiste em reverter essa oxidação. Para tal, um eletrodo de sacrifício ou metal de sacrifício é colocado em contato com o objeto feito de ferro ou de aço. Esse metal deve possuir um potencial de oxidação maior que o do ferro para, assim, oxidar-se no lugar dele (daí o nome “eletrodo de sacrifício”), fornecendo elétrons para quaisquer íons Fe^{2+} que se formarem, voltando a ser ferro metálico.

Isto ocorre com o magnésio que possui potencial de redução menor que o do ferro, conforme mostra as suas semirreações de redução:



Visto que seu potencial de redução é menor, a tendência do magnésio de oxidar-se é maior que a do ferro. Assim, liga-se uma peça de ferro a esse metal, formando uma pilha galvânica, em que o ferro é o cátodo e o magnésio funciona como ânodo. Isso significa que, em contato com o eletrólito, o magnésio irá oxidar-se, e não o ferro (52). O zinco atua da mesma forma, fazendo com que o aço galvanizado seja muito utilizado.

Proteção anódica

De maneira oposta à proteção catódica, a proteção anódica consiste em levar e manter o potencial do metal na região de passivação. Isto é feito por polarização anódica controlada. Evidentemente, esta técnica de proteção só pode ser aplicada para metais ou ligas que se passivam, senão esta polarização conduziria a um aumento da velocidade de corrosão. Os metais como Fe, Cr, Ni, Ti e suas ligas podem ser protegidos anodicamente. Todas as partes da estrutura devem ser passivadas, senão poderia ocorrer corrosão galvânica entre as regiões recobertas de óxidos e as não recobertas (53).

Essa proteção pode ser obtida com revestimentos mais nobres que o substrato, como cromo, níquel ou cobre sobre aço, ou ainda silanos e nanocerâmicos.

3.2 Aço galvanizado

O aço é um material associado à resistência e durabilidade. Mesmo ele, porém, necessita de proteção. A exposição a ambientes úmidos e a alguns tipos de gases pode degradar as qualidades químicas e mecânicas do aço, formando a popular ferrugem (11).

O zinco é altamente utilizado em revestimentos, tendo como principal exemplo o aço galvanizado. Este apresenta casos de corrosão mais acentuados quando exposto a um pH muito ácido ou muito alcalino. Na tabela 1 observa-se a taxa média de corrosão do aço galvanizado em diferentes atmosferas (1)(4)(9).

Tabela 1. Taxas de corrosão do aço galvanizado em diversos ambientes (4).

ATMOSFERA	PENETRAÇÃO MEDIA ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Arida	0,2
Rural	1,1
Marina	1,5
Industrial	6,3

A galvanização é um sistema de revestimento do aço por outro metal com o objetivo de protegê-lo dos agentes corrosivos e assim aumentar sua vida útil. Também gera um ganho estético ao material. Quando realizado por meio de eletrólise é chamado de eletrodeposição. Entretanto, o termo galvanização é mais utilizado quando o revestimento é obtido por meio da imersão do metal que se quer revestir no metal fundido que irá revesti-lo.

O revestimento de zinco é um dos mais eficazes para proteção contra corrosão de aço. Em todo o mundo, o uso de zinco para galvanização é estimado em mais de 10^6 ton/ano, constituindo quase metade da produção mundial (12). A espessura dos revestimentos eletrodepositados é consideravelmente inferior ao aplicado pelo processo de imersão a quente. As taxas de corrosão para o zinco podem variar tanto quanto duas ordens de magnitude, dependendo das condições ambientais específicas (9).

Resistencia à corrosão do aço galvanizado

A resistência à corrosão do aço galvanizado depende da camada protetora que será formada na superfície do zinco. Assim que o aço é retirado do banho de galvanização, o depósito de zinco possui uma superfície brilhante. Com o tempo ocorrerá uma reação entre o CO_2 da atmosfera e a superfície oxidada, formando um filme protetor estável, podendo desta forma entrar em contato com alguns produtos químicos (13).

A proteção contra a corrosão de revestimentos galvanizados surge pela ação de barreira da camada de zinco, de uma barreira secundária da ação dos produtos de corrosão do zinco e da proteção catódica de zinco na parte exposta do aço, com o revestimento agindo como um ânodo de sacrifício (14).

Quando o aço galvanizado é exposto a atmosferas não poluídas o óxido formado pelo contato com o CO₂ é de características protetoras. Já em ambientes industriais ou de alta salinidade ocorre um processo severo de corrosão, pois neste caso ocorre a formação de sulfato de zinco solúvel, logo não protetor (1). Para aumentar a resistência à corrosão de estruturas galvanizadas é necessário a aplicação de um revestimento posterior. O mais utilizado é a cromatização, mas atualmente os revestimentos nanocerâmicos estão sendo preferidos, em função de suas características pouco poluidoras.

3.3 Cromatização.

Utilizando o processo de galvanização é possível melhorar a vida útil do metal, contudo a corrosão do zinco forma um produto permeável que favorece o processo de oxidação. Aplicam-se então camadas de conversão química sobre a superfície do zinco conferindo-lhe assim uma maior resistência (15).

Na cromatização as camadas de conversão se formam por um processo químico onde o revestimento resultante é produzido em soluções contendo cromatos ou ácido crômico.

As propriedades de proteção à corrosão da camada deve-se então à presença de cromo hexavalente e/ou cromo trivalente no filme. Este revestimento pode ser obtido sobre o metal ou sobre camadas de óxidos e de fosfato (1). Os filmes de cromato, na sua maioria, são macios e gelatinosos assim que formados. Uma vez secos eles lentamente se tornam mais duros e hidrofóbicos, menos solúveis e mais resistentes à abrasão com o envelhecimento. Estes oferecem excelente resistência à corrosão devido à barreira física que o revestimento inorgânico oferece e ao efeito inibidor de corrosão do cromo hexavalente presente no filme (16). Estudos de impedância eletroquímica (EIS) evidenciam que o revestimento de cromo

hexavalente atribui uma película protetora eficiente na proteção do substrato, indicando uma passivação do revestimento de zinco (17).

Durante muitos anos a aplicação de inibidores de corrosão a base de cromo hexavalente (Cr^{6+}) teve larga aplicação no mercado. Contudo, os compostos de Cr^{6+} são considerados agentes mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos. Esses fatores têm restringido o seu uso. Um dos substitutos ao Cr^{6+} na composição de cromatizantes é o uso de cromo trivalente (Cr^{3+}) (18).

O cromo trivalente é espécie intermediária no processo de cromatização hexavalente e forma a camada de óxido crômico sobre a superfície metálica (19). Este possui toxicidade muito inferior ao hexavalente e é metabolizado pelo organismo humano (20).

Atualmente, estes tratamentos que possuem como base o cromo hexavalente e trivalente (cromatização) são os mais utilizados. Entretanto estes íons, por serem cancerígenos e tóxicos, incentivam a procura de metodologias alternativas (21)(22). Entre estas tecnologias está o tratamento de superfície utilizando a nanotecnologia, que possui menor consumo de energia por trabalhar à temperatura ambiente, sendo um processo adequado para diversos metais, tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, boa promoção de aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico e geração de até 40 vezes menos resíduos sólidos (23).

3.4 Nanotecnologia.

Podemos definir a nanotecnologia como um termo pra descrever a manipulação, criação e exploração de materiais com escala nanométrica. Um nanômetro (nm) é um metro dividido por um bilhão. Esta tecnologia é utilizada para controlar e manipular materiais a partir dos seus átomos e moléculas e assim construir estruturas mais complexas (24)(25).

No ano de 1959 no instituto de Tecnologia da Califórnia, o pesquisador Richard P. Feynman realizou uma palestra no encontro anual da American Physical Society. Sua apresentação se tornou um artigo científico clássico no século XX, chamado "There's Plenty of Room at the Bottom". Feynman exibiu uma nova visão

tecnológica de extrema miniaturização muitos anos antes da palavra “chip” surgir no nosso vocabulário. Alguns anos mais tarde (anos 80), novas descobertas surgiram na fabricação de nano-objetos, provando que a visão do pesquisador fazia sentido (26).

Com o lançamento do livro “Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology” e a tese de doutorado do professor K. Eric Drexler do Massachusetts Institute of Technology, ocorre um grande impulso da nanotecnologia.

Na escala manométrica o material passa a ter um comportamento baseado na física quântica, diferindo em vários aspectos com a física clássica. Algumas propriedades como a térmica, magnética, óptica e elétrica podem ser atingidas quando certos materiais são submetidos a miniaturização, mantendo-se a mesma composição química. Também podem ocorrer reações químicas entre diferentes elementos químicos em proporções muito menores, já que cada partícula nanométrica apresenta uma área de contato muito maior. Trabalhar com a matéria na escala atômica abre um horizonte de inovações esperanças. Entre os benefícios no avanço desta tecnologia estão: a otimização do uso de recursos, impacto ambiental reduzido, controle de características desejáveis, entre outros (27).

Entretanto o desenvolvimento da nanotecnologia esbarra em aspectos sociais e ambientais que levantam muitas discussões e questionamentos. Dentre as discussões estão presente questões sobre a toxicidade e o impacto ambiental causado pelo uso dos nanomateriais e os potenciais efeitos disso na economia global. Todas essas questões erguem a necessidade de uma regulação sobre nanotecnologia, tornando essa tecnologia ainda em desenvolvimento (25).

3.4.1 Revestimentos nanocerâmicos a base de titânio e zircônio.

A indústria está profundamente preocupada com o desenvolvimento de novos tratamentos ecológicos de conversão superficial com o objetivo de substituir substâncias nocivas (28) (29). Um dos novos tratamentos superficiais contém sais de titânio e zircônio, os quais mostram resultados promissores quando aplicados em alumínio e suas ligas ou aço galvanizado. Entretanto o comportamento não é tão

eficiente quanto o obtido com os tratamentos tradicionais com cromato ou fosfato (30).

Os banhos mais utilizados para substituir a cromatização e fosfatização são soluções aquosas de titânio, zircônio, sílica e boro. O banho pode conter polímeros orgânicos, melhorando assim sua proteção à corrosão. Entre estes banhos, os baseados em zircônia e/ou titânio tiveram uma grande aceitação nos últimos anos. Pode-se adicionar ao banho uma pequena quantidade de fluor para aumentar a dissolução do filme de óxido formado (31) (32).

Diferente da camada cromatizada que se autorepara, os filmes nanocerâmicos não são capazes de restaurar sua camada protetora após se danificar ou sofrer um ataque corrosivo. Em contra partida pode ocorrer o fenômeno de preenchimento de fissuras devido à formação de produtos de corrosão dentro dos defeitos do filme, provocando uma estabilização parcial do filme (33).

3.4.1.1 Métodos de obtenção do filme.

Variadas técnicas são utilizadas para obter um revestimento nanocerâmico. Entre as principais pode-se citar imersão em solução aquosa e método sol-gel (*dip coating* ou *spin coating*). O método de imersão foi utilizado neste trabalho. O método sol-gel é um dos métodos mais utilizados em pesquisas, pela boa reprodutibilidade do revestimento, entretanto apresenta uma vida útil mais curta que o método anterior.

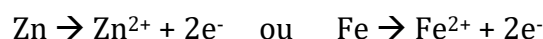
Método sol-gel

Este método permite uma boa reprodutibilidade do desempenho do revestimento, embora haja a presença de fissuras na película do revestimento induzida pelo tratamento térmico realizado no final da deposição. O revestimento nanocerâmico é obtido através de precursores organo-metálicos. O filme protetor é formado pela deposição de óxidos metálicos ou compostos organo-metálicos sobre a superfície do substrato metálico (36). É possível obter este revestimento pela hidrólise e condensação de um organometálico. Através deste método a camada polimérica se apresenta como uma barreira física (30) (37).

Método de imersão

Obtém-se o revestimento nanocerâmico a partir de ácidos hexafluorzircônio e/ou hexafluortitânio. O processo de conversão gera uma camada amorfa e inorgânica que consiste principalmente de óxidos dos íons zircônio ou titânio. Durante a imersão, a camada de óxido na superfície do metal é dissolvida. Como resultado, os íons na vizinhança da superfície iniciam o crescimento do revestimento de conversão designado e o óxido de metal nativo é substituído por um filme inorgânico, o qual é composto de ânions e cátions da solução de conversão (34).

O ferro e o zinco possuem grande atividade durante a formação do revestimento de zircônio/titânio, formando íons:



Associado ao processo de evolução do hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) ou redução de oxigênio ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$). Os íons fluoretos livres permitem a formação do filme nanocerâmico ao se dissolver e/ou reduzir a camada de óxido natural do substrato. Com este ataque ocorre a dissolução do metal e assim a formação de complexos entre o metal e o fluoreto. A camada de conversão inicia sua deposição em regiões catódicas, especialmente quando tem intermetálicos. O filme apresenta progressivamente um crescimento lateral, na região em torno dos intermetálicos, cobrindo toda a superfície (35).

As reações sucedem nas partículas intermetálicas, preferencialmente, ou nos defeitos superficiais. A alcalinidade local que se forma próxima as partículas intermetálicas, irá favorecer a sequência de reações químicas e eletroquímicas, provocando a precipitação de ZrO_x e TiO_x (32).

3.4.1.2 Influência do tempo de imersão.

O tempo de imersão é um dos principais fatores que influencia consideravelmente a qualidade da camada nanocerâmica depositada, e conseqüentemente a proteção contra a corrosão.

Tsai et al. (38) trabalharam com um substrato de aço eletro galvanizado tratado com uma solução a base de titânio. Eles verificaram, utilizando impedância eletroquímica, que no tempo de 300s de imersão a camada formada possui as melhores propriedades de barreira. Também foi certificada esta condição ótima utilizando o potencial de circuito aberto do substrato em contato com a solução de conversão, onde se verifica o potencial mais nobre neste intervalo de tempo, ilustrado na Figura 2.

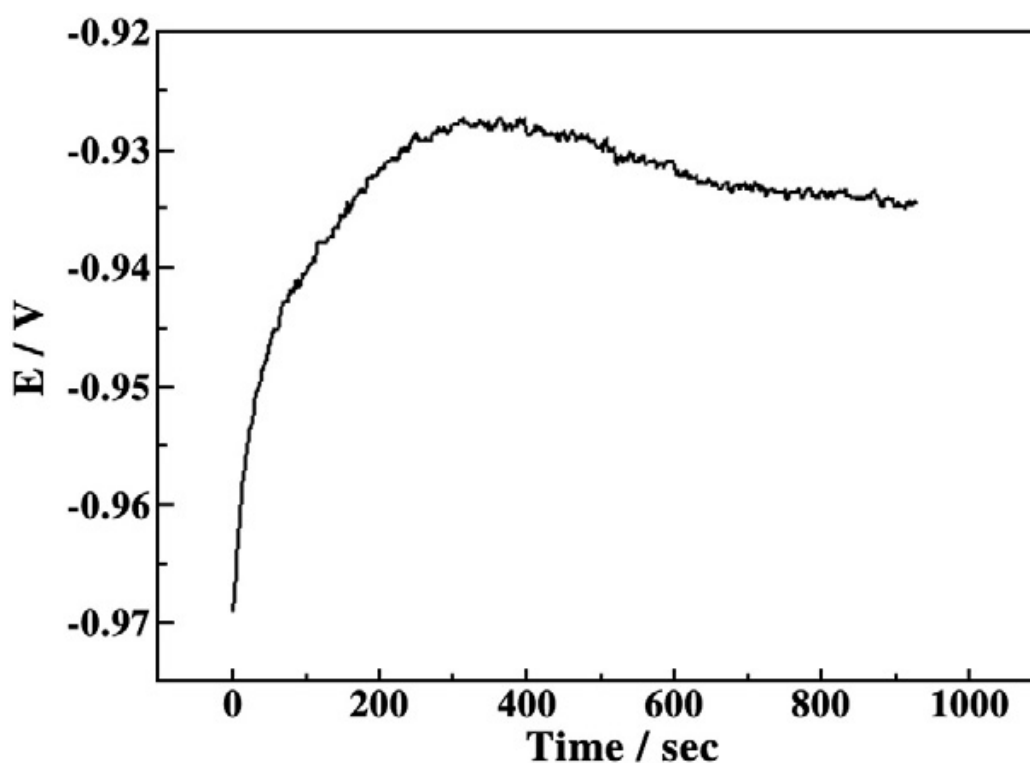


Fig. 2. Acompanhamento do potencial de circuito aberto com o tempo de conversão de Ti para o aço galvanizado (38).

Para mostrar a relação entre a morfologia das camadas convertidas e suas propriedades de barreira, obtiveram-se imagens de MEV em diferentes tempos de imersão: 200 s, 300 s e 500 s. Na imagem de 200 s é possível observar uma camada bastante heterogênea, já na imagem em 300 s a camada assume um aspecto mais uniforme. Logo, na imagem em 500 s o aspecto é bastante peculiar, resultando bastante entrecortada e espessa a camada. Figura 3.

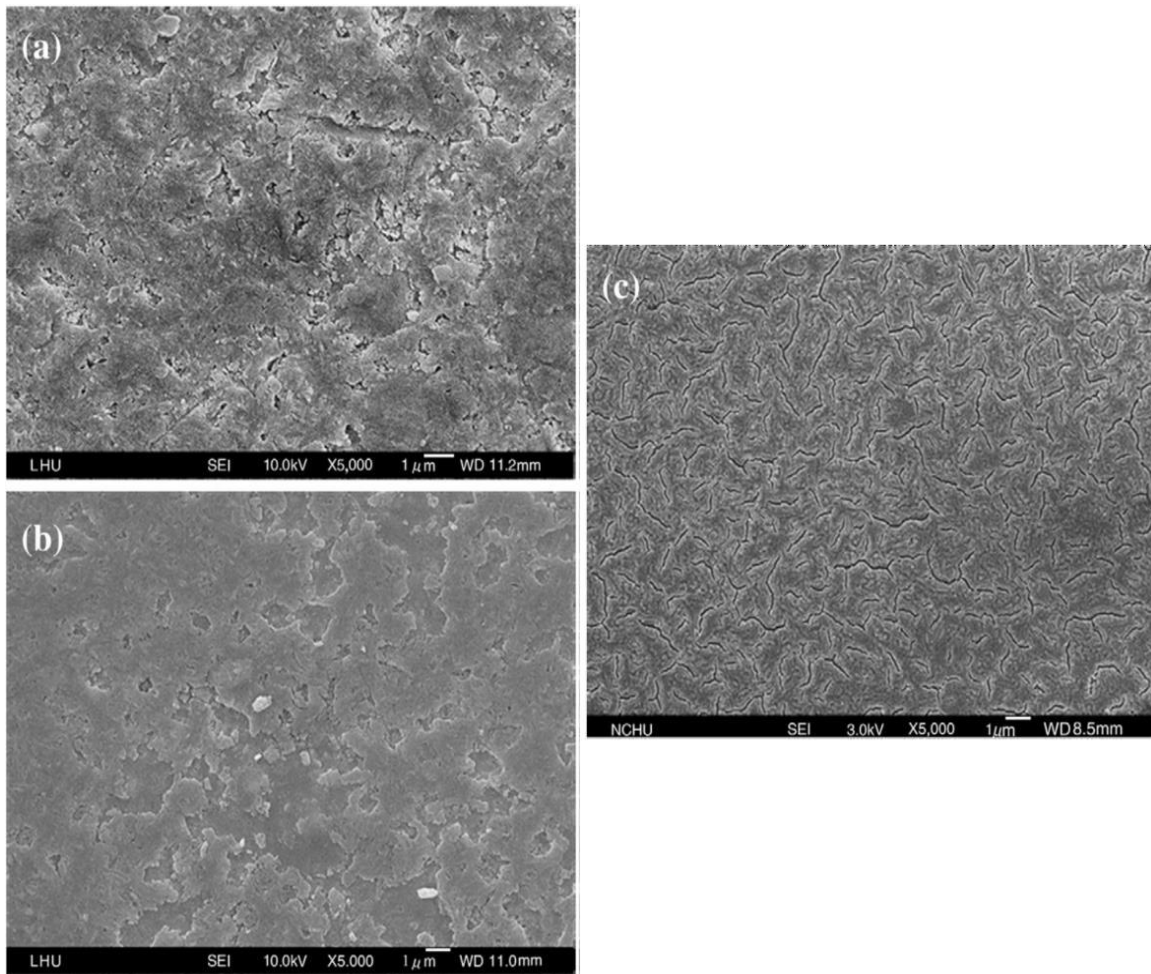


Figura 3. Imagens obtidas por MEV de aço eletrogalvanizado com camada de conversão à base de Ti para diferentes tempos de imersão: 200 s (a); 300 s (b); 500 s (c) (38).

Do mesmo modo, Zaro (39) concluiu que o tempo de imersão afeta diretamente as propriedades do revestimento formado a partir de hexafluorzircônio sobre aço galvanizado. Utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica identificou que a baixa resistência inicial é devido a uma camada não uniforme formada em tempos curtos e que para tempos mais longos a resistência à corrosão decresce. Ele constatou que o tempo ideal de imersão era 120 s, ilustrado na Figura 4.

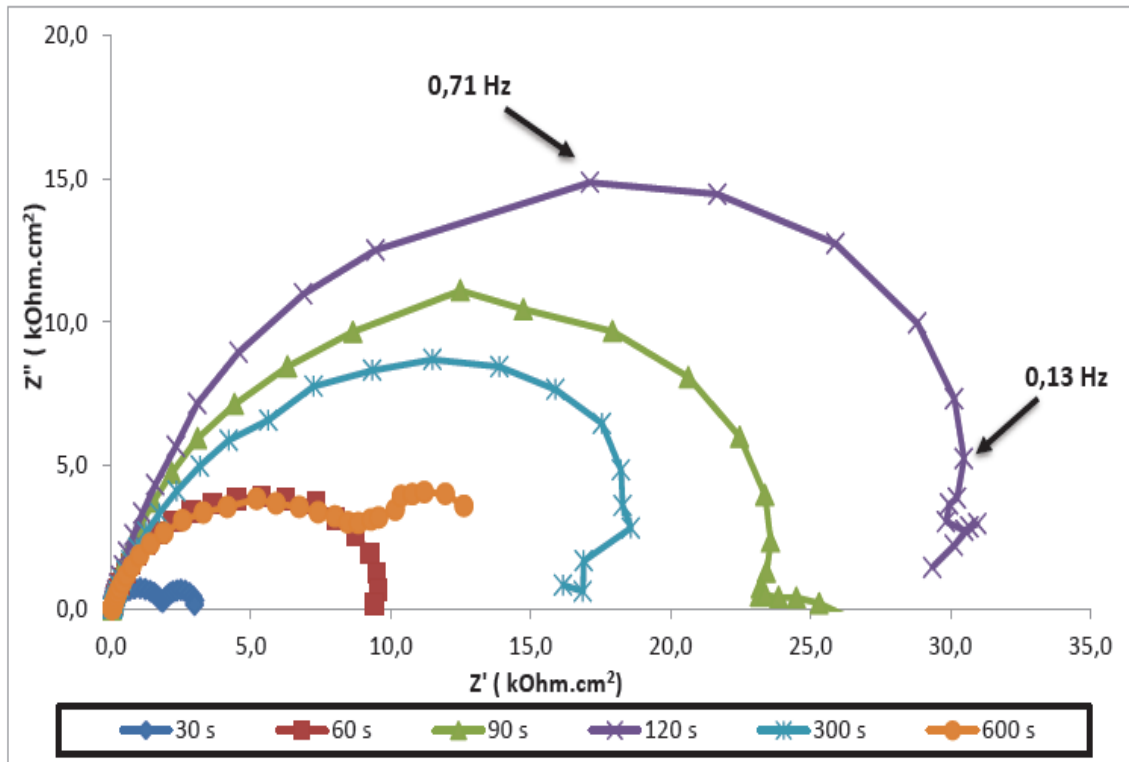


Figura 4. Diagrama de Nyquist em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 5 minutos em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%) (39)

3.4.1.3 Influência do pH do banho.

Esta variável interfere diretamente na deposição do filme. Será este o fator que controlará a espessura da interface de difusão alcalina adjacente às áreas catódicas.

No ano de 2012 Mohammadloo *et. al.* (40) realizaram estudos para um revestimento a base de hexafluorzircônio sobre uma chapa de aço laminado a frio, verificando que a menor densidade de corrente de corrosão ocorreu para uma amostra preparada com pH 4,5, seguido pela amostra com pH 3,5 e logo pH 5,5. Os autores concluíram que existe um pH ótimo para realizar a deposição (Figura5).

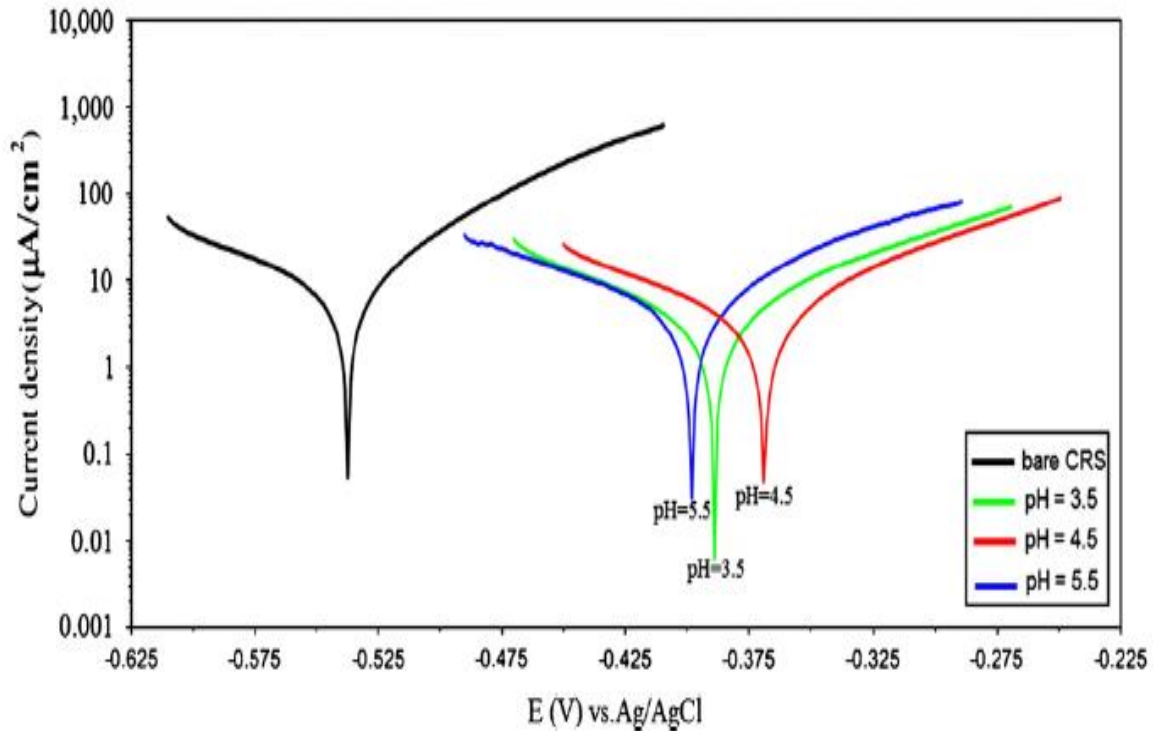


Figura 5. Gráfico de polarização de amostras tratadas em diferentes valores de pH da solução ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=90\text{ s}$) e amostra não tratada em solução 3,5% em massa de NaCl, a temperatura ambiente. (40)

Mohammadloo (41) publicou um novo trabalho em 2014, onde investigou o efeito de quatro parâmetros práticos (temperatura de deposição, tempo, pH do banho e concentração de Zr) sobre um substrato de aço laminado com revestimento de conversão de zircônio. Na Figura 6 observa-se o comportamento de filmes obtidos em diversos pH da solução de hexafluorzircônio. Na faixa de pH 3,5 ocorre principalmente a dissolução e desenvolvimento da corrosão. No pH 5,5 há precipitação de Zr, já a faixa de pH 4,0 é considerada a região de equilíbrio dinâmico, onde ocorre o processo de formação dominante.

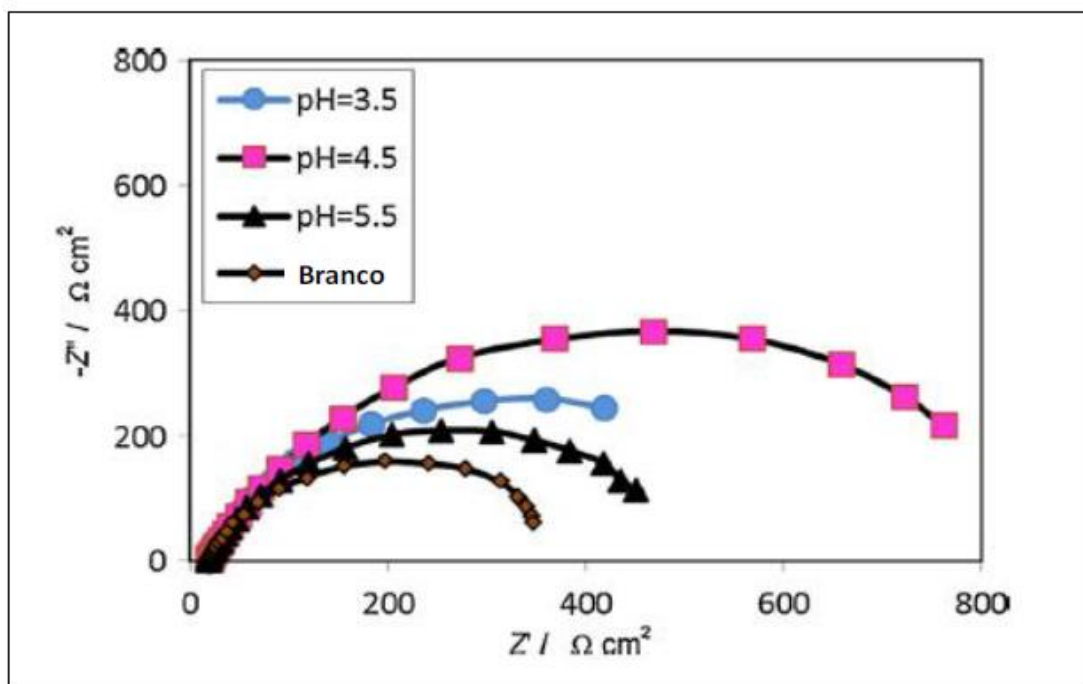


Figura 6. Diagrama de Nyquist para um aço laminado, tratado com solução de hexafluórzircônio (tempo=90s e T=20°C) em diferentes pHs, imersos em solução de trabalho de NaCl 0,6M (41)

3.4.1.4 Efeito da concentração

Um fator muito importante na obtenção de um revestimento de qualidade é a concentração do ácido (hexafluórzircônio e/ou hexafluortitânio) na solução. Em geral, as soluções menos agressivas ao substrato são as mais eficazes. Isso porque as soluções para conversão de revestimentos nanocerâmicos geralmente contém o ânion fluoreto, que tem um efeito negativo na formação do filme. Para altas concentrações deste ânion o filme desaparece progressivamente. Ao se modificar a concentração dos ácidos, modificam não apenas as concentrações de Zr e Ti, mas também a concentração de fluoreto (42)(43).

Os íons fluoretos presentes na solução tendem a inibir a reação com os íons hidroxila liberados na interface. Os filmes formados tendem a ser pobres em Zr quando a concentração de ácido hexafluórzircônico for elevada, porque os cátions complexados pelo íon fluoreto tem seu pH de precipitação deslocado para valores mais altos que os tipicamente alcançados na interface. Portanto, uma baixa

concentração do ácido hexafluorozircônico favorece a formação do filme de zircônio, sendo esta concentração da ordem de 10^{-3}M (43).

Hamdy et al. (44) avaliaram a corrosão sobre um substrato de magnésio o qual foi tratado com oxiclureto de zircônio com diferentes concentrações de zircônio (5, 10, 20 e 50 g/L) com tempo de imersão de 15 minutos. As amostras tratadas com 20 g/L mostraram uma melhor resistência à corrosão (medições de polarização e EIS) depois de 7 dias de imersão em NaCl. A amostra tratada com 50 g.L-1 mostrou uma superfície severamente corroída.

3.4.1.5 Efeito da agitação e da temperatura

Para Lunder (42), ao aumentar a agitação na solução de conversão, ocorre uma redução da camada de difusão alcalina em torno das partículas, restringindo assim a zona onde o pH é alto o suficiente para permitir a deposição de uma camada de conversão contínua. Com o aumento do pH do banho de conversão o efeito é oposto, facilitando o acúmulo de solução alcalina na camada de difusão em torno das partículas.

Mohammadloo et al. (40) verificou a existência de uma temperatura ótima dentro de uma faixa de 20°C a 40°C para um substrato de aço tratado com solução à base de Zr, sendo a menor temperatura testada a que obteve a menor corrente de corrosão.

No estudo realizado com um revestimento de conversão a base de cério sobre um substrato de aço, Madji et. al. (45) obtiveram resultados experimentais indicando que a resistência à corrosão diminuiu com o aumento da temperatura de operação.

Contudo estes dois efeitos não serão tratados neste trabalho, a temperatura utilizada será a ambiente e não haverá agitação durante a conversão.

3.4.1.6 Influência da adição de oxidante

Onofre-Bustamante et al.(46) estudaram o papel do peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , na formação de revestimentos de conversão à base de cério como alternativa ao revestimento de conversão de cromo hexavalente para proteção contra a

corrosão de aços-carbono comerciais. Eles mostraram que o H_2O_2 favoreceu a precipitação de óxido de cério/hidróxido na superfície do metal, podendo aprimorar a resistência à corrosão e a resistência à adesão.

Madji et. al. (45) adicionam H_2O_2 ao banho para obtenção de revestimento a base de cério como um eficaz aditivo acelerador. A aceleração proporcionada pelo oxidante pode ser devido ao rápido aumento do pH causado pela redução de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$) em locais catódicos que melhorariam a deposição de óxido de cério e hidróxido de cério.

Hughes et. al. (46) relataram que, durante o processo de obtenção do revestimento de conversão de cério, o tamanho de partícula de cério aumentou com o tempo de imersão. Eles sugeriram que o aumento do tamanho de partícula provavelmente estava relacionado ao aumento do pH próximo da superfície porque a taxa de hidrólise dos íons cério é aumentada a um pH mais alto. O tamanho de partícula em revestimentos de conversão está relacionado à taxa de nucleação. Com o aumento da taxa de nucleação, o núcleo mais preliminar de óxido de cério é criado na superfície e, assim, o tamanho geral das partículas de óxido de cério diminui. O maior pH dos locais catódicos aumenta a taxa de nucleação das partículas de óxido de cério e o núcleo preliminar pode ser formado em todos os locais catódicos. Assim, com o aumento do pH em todos os locais catódicos, são criados mais núcleos. Estes núcleos preliminares crescem com o aumento do tempo de imersão. O crescimento de muitos núcleos com o aumento do tempo de imersão leva a um revestimento de conversão de cério mais uniforme. Se o número de núcleos preliminares diminui devido à baixa taxa de nucleação, o crescimento externo de depósitos é obtido com o aumento do tempo de imersão e a uniformidade do revestimento reduz e leva mais uma quebra de revestimentos.

Baseado na literatura, este trabalho consistiu em estudar os parâmetros de obtenção do revestimento de titânio e o uso do peróxido de hidrogênio para acelerar a precipitação de óxido de titânio na superfície do metal.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

Esse capítulo abordará os materiais que foram utilizados no trabalho e a preparação dos mesmos para as análises e ensaios. Assim como também os próprios ensaios efetuados para avaliar e caracterizar o desempenho dos revestimentos.

4.1 Corpos de prova.

Os ensaios foram realizados com corpos de prova nas dimensões de 40 x 70 x 0,5 mm, em aço galvanizado (cedidas pela empresa Bruning). Logo após serem revestidos, eles foram cortados pela metade para realizar dois tipos de ensaios diferentes na mesma amostra. Utilizaram-se amostras cromatizadas (cromo trivalente), revestidos com nanocerâmico de titânio e sem revestimento, ou seja, de aço galvanizado.

4.1.1 Materiais.

Além das amostras de aço galvanizado, utilizou-se o reagente H_2TiF_6 (ácido hexafluortitânio) como revestimento nanocerâmico, assim como também o hidróxido de sódio para ajustar o pH das soluções e peróxido de hidrogênio pA adicionado às soluções predeterminadas.

O desengraxante Saloclean 667N foi usado para desengraxe das peças de aço galvanizado e água deionizada (DI) para limpeza das peças em diversas ocasiões. Para a cromatização foi escolhido o cromatizante trivalente SurTec 680.

Outros materiais e equipamentos utilizados foram: dip coating (Elevador de Disco MA 765-Marconi), Potenciostato/Galvanostato (AutoLab, modelo PGSTAT 302, da marca Ecochemie), pHmetro digital, secador de cabelo, células para realização dos ensaios, juntamente com alguns utensílios básicos de laboratório.

4.1.2 Preparação de superfície.

Inicialmente os corpos de prova de aço galvanizado foram lavados com água DI, seguindo para um desengraxe alcalino entre 70 e 75°C por aproximadamente 10 minutos. Após esta imersão, os corpos de prova foram retirados da solução e lavados com água DI novamente, momento em que era verificado também se o desengraxe havia sido bem sucedido através do teste da quebra-d'água. Na ausência

de gotas de água, as amostras eram secadas usando jato de ar quente (com secador de cabelo) e posteriormente guardadas em um dessecador. Essa sequência está esquematizada na Etapa 1 na Figura 7.

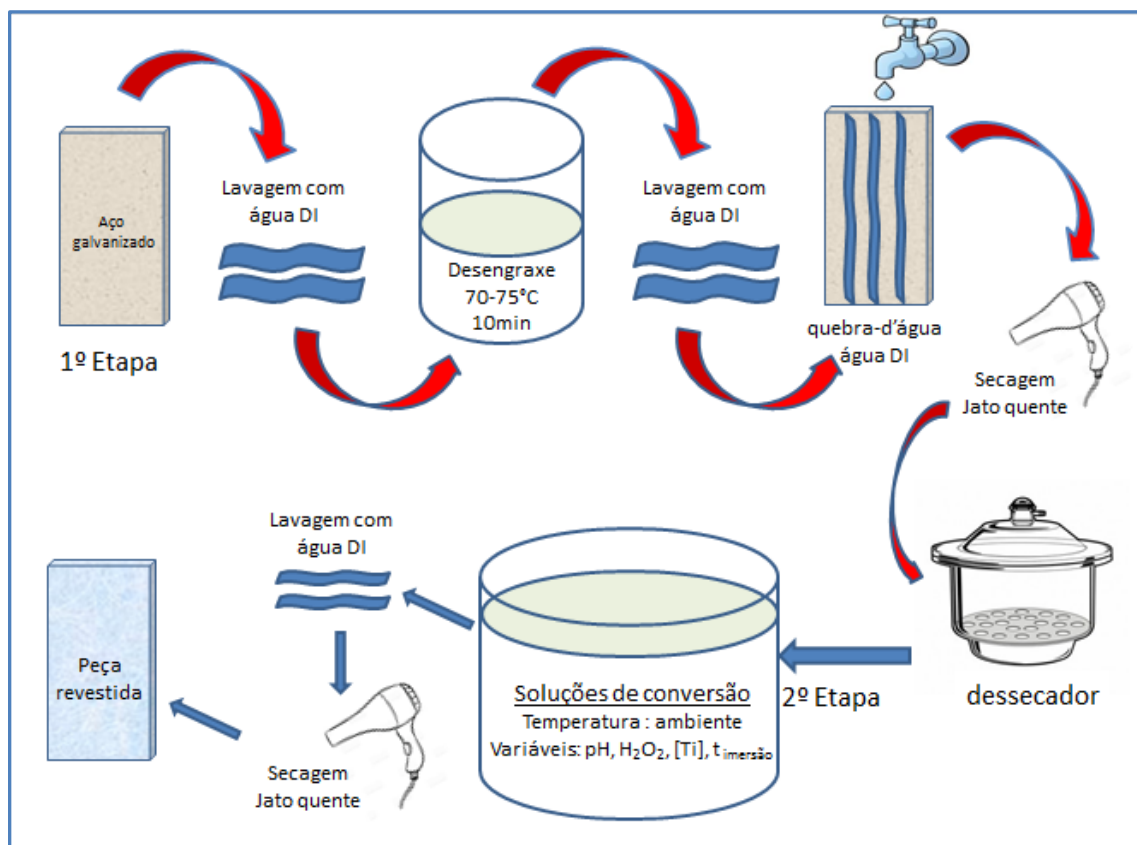


Figura 7. Diagrama de produção das amostras. Processos de preparação de superfície (etapa 1) e de revestimento de conversão com nanocerâmico (etapa 2).

4.1.3 Preparação da solução de H_2TiF_6 e obtenção do revestimento.

Nesta etapa de obtenção do revestimento de nanocerâmico foi utilizada uma solução de ácido hexafluortitânio com diferentes concentrações de titânio. Para ajustar o pH da mesma foi utilizado NaOH 1mol/L. Em alguns casos foi adicionado H_2O_2 (20ml/L) à solução, tornando necessário um novo ajuste do pH.

As peças, logo da preparação superficial, foram imersas na solução de conversão através do método de *dip-coating* (proporcionando maior exatidão no tempo de imersão e livre de tremores ou movimento das peças) com velocidade de entrada e retirada de imersão de $7\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ como mostrado na Figura 8. A escolha da velocidade foi baseada em trabalhos anteriores (39). Vale ressaltar que a cor amarela da solução de conversão na figura 8 ocorreu somente quando utilizado o

peróxido de hidrogênio. O sal de titânio, na presença de ácido diluído ou dióxido de titânio em ácido sulfúrico, é amarelo na presença de oxidante formando o peróxido hidratado $TiO_3 \cdot 2H_2O$. Conforme a literatura, a adição de peróxido de hidrogênio a uma solução ácida de titânio (IV) causará a formação de uma cor amarelo-laranja intensa, sendo laranja em soluções ácidas, amarelas em soluções de $pH \sim 8$ e incolor em meio alcalino forte (55).



Figura 8. Imagem a esquerda: *dip-coating*. Imagem a direita: célula de deposição dentro do *dip-coating*.

Foram variados alguns parâmetros na solução de titânio, como a concentração, o pH e a presença ou não de H_2O_2 . O tempo de imersão no *dip-coating* também foi uma variável considerada. A Figura 9 evidencia estes parâmetros e as faixas de valores utilizadas neste estudo. Para o caso de utilização de peróxido de hidrogênio, utilizou-se uma quantidade de 2ml/100ml de água para o H_2O_2 35%Vol (valor este utilizado por Madji et. al. (45)).

Após a deposição do revestimento, as amostras foram lavadas com água DI e secadas com secador de cabelo. Novamente os corpos de prova, com a camada de revestimento, eram guardados no dessecador até a realização dos ensaios correspondentes (Etapa dois da Figura 7).

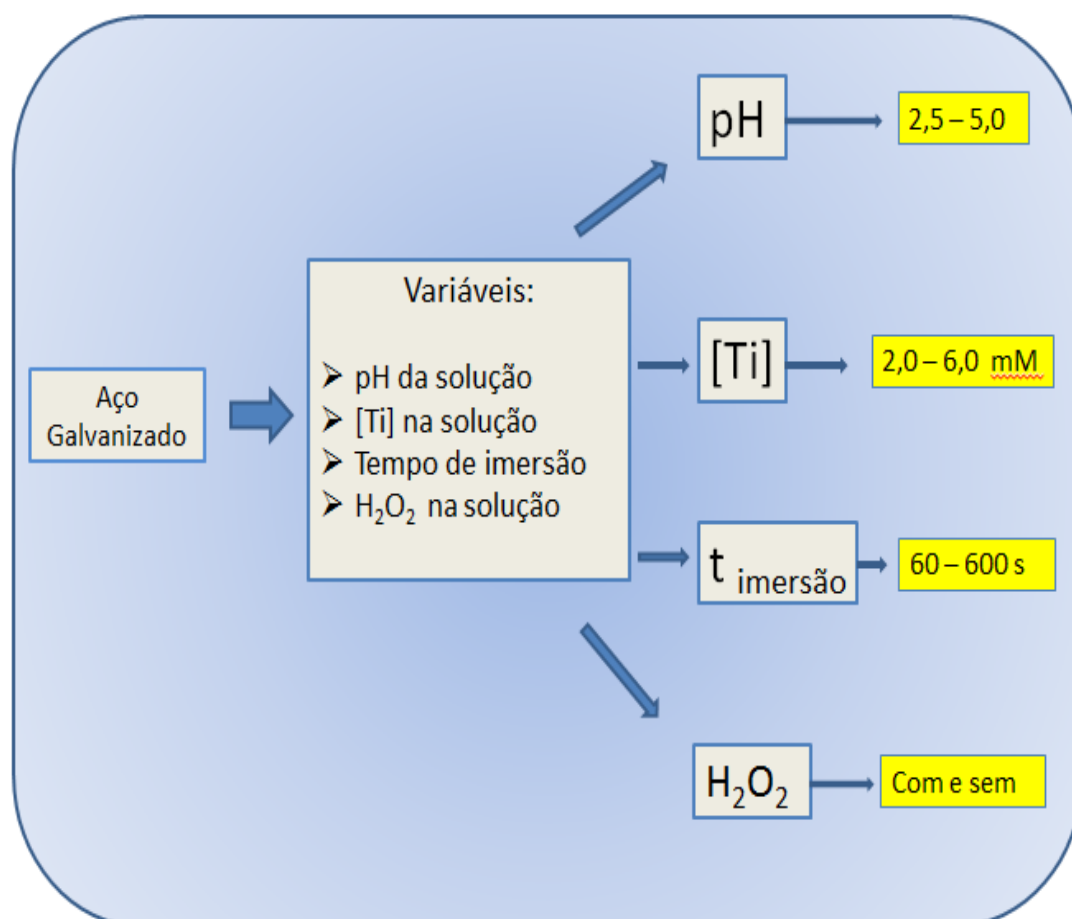


Figura 9. Parâmetros alterados e faixas de variação.

4.1.4 Cromatização.

Foi obtido o revestimento com cromo trivalente, SurTec 680, sobre a peça de aço galvanizado. Inicialmente foi repetido o tratamento de superfície (etapa um da Figura 7).

Para formular o banho foi utilizada uma concentração de 12,5 % em volume de SurTec 680, com pH 1,8 ajustado com ácido nítrico pA. O banho era mantido a uma temperatura de 60°C e as peças eram imersas durante 60 segundos. Após a retirada da amostra do banho, esta era lavada com água DI e secada com secador de cabelo.

As condições de uso e o preparo da solução foram realizados conforme ficha técnica do fornecedor. O revestimento obtido produz camadas verde-claras, com leve iridescência sobre zinco puro.

4.2 Projeto de experimento.

Este projeto utiliza ferramentas de estatística e cria com elas uma metodologia que organiza experimentos, reduzindo assim o tempo e a quantidade de matéria-prima necessária, mantendo a significância e confiança do experimento. Este método otimiza um sistema, onde se obtém resultados diferentes ao modificar os parâmetros do processo.

Existem três tipos diferentes de parâmetros de entrada: parâmetros que se deseja alterar, parâmetro constante e o ruído (não pode ser controlado já que é uma resposta do sistema).

Este projeto ocorre em quatro etapas: planejamento de experimento, execução, análise dos resultados e otimização do sistema, com o intuito de maximizar o desempenho do mesmo. O planejamento deve ser feito respeitando uma organização estatística. A análise de resultados é uma das principais partes do projeto, já que exige um entendimento da resposta de cada fator controlado. Utilizando a ferramenta da estatística para análise, obtém-se uma interpretação independente dos diversos fatores que afetam o resultado. A otimização ocorre a partir da comparação múltipla de medidas, as quais podem ser realizadas por diversos métodos como, por exemplo, Turkey Ou Duncan (54).

Foi utilizado então o Software estatístico Minitab® 17 (versão em espanhol), na ferramenta estatística para planejamento de experimentos (DOE). Este último apresenta algumas formas de organizar os experimentos, sendo que a escolhida neste trabalho foi criar um desenho de superfície de resposta.

Na realização do projeto foram escolhidos três fatores contínuos (pH, concentração de titânio e tempo de imersão) e um fator categórico (peróxido de hidrogênio). Os níveis escolhidos para cada fator tiveram como base a literatura consultada, trabalhos anteriormente realizados pelo grupo de pesquisa e alguns estudos preliminares. A tabela 2 possui os fatores e respectivos níveis empregados.

Tabela 2. Fatores utilizados e seus níveis.

Fatores	Nível baixo	Nível alto	Tipo de fator
pH	2,5	5,0	Contínuo
[Ti]	2 mmol	6 mmol	Contínuo
temperatura	60 s	600 s	Contínuo
H ₂ O ₂	Com	Sem	Catagórico

Dentro do desenho de superfície de resposta foi selecionado o desenho central composto com determinados valores de réplica, fatores, blocos entre outros (Figura 10).

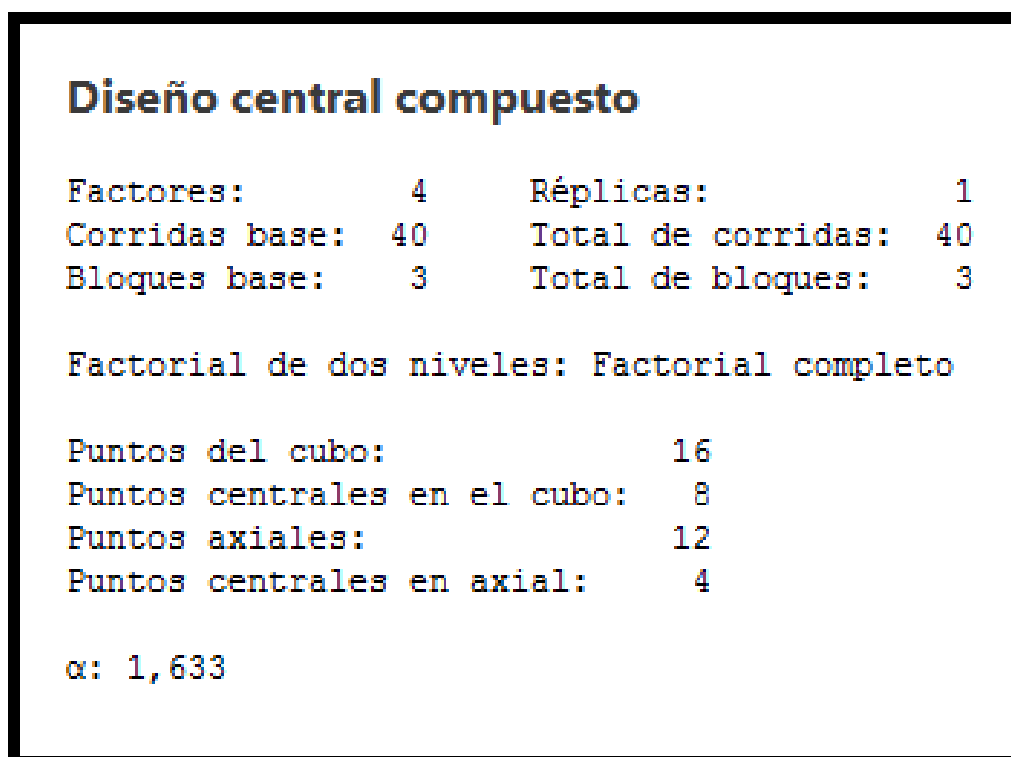


Figura 10. Parâmetros de superfície de resposta.

Optou-se pela blocagem do experimento por conta da impossibilidade de realização de todos os ensaios sob as mesmas condições experimentais, separando então em três blocos. Os blocos são usados nos projetos experimentais para minimizar vícios e erros resultantes de influências externas sobre o experimento (Tabela 3).

Tabela 3. Número de amostras propostas com seus respectivos valores de pH, concentração de Titânio , tempo de imersão e uso ou não H₂O₂. Assim como também o bloco de cada amostra.

			pH	Tempo de Imersão	Concentração de Ti	H2O2
Run	StdOrder	Blocks		segundos	mmol/L	
1	5	1	3,75	330	4,00	Não
2	6	1	3,75	330	4,00	Não
3	1	1	2,98	165	2,78	Não
4	10	1	2,98	495	5,22	Sim
5	3	1	4,52	165	5,22	Não
6	2	1	4,52	495	2,78	Não
7	7	1	2,98	165	2,78	Sim
8	8	1	4,52	495	2,78	Sim
9	11	1	3,75	330	4,00	Sim
10	9	1	4,52	165	5,22	Sim
11	12	1	3,75	330	4,00	Sim
12	4	1	2,98	495	5,22	Não
13	37	3	3,75	330	2,00	Sim
14	30	3	3,75	330	6,00	Não
15	28	3	3,75	600	4,00	Não
16	25	3	2,50	330	4,00	Não
17	40	3	3,75	330	4,00	Sim
18	38	3	3,75	330	6,00	Sim
19	29	3	3,75	330	2,00	Não
20	36	3	3,75	600	4,00	Sim
21	32	3	3,75	330	4,00	Não
22	39	3	3,75	330	4,00	Sim
23	33	3	2,5	330	4,00	Sim
24	27	3	3,75	60	4,00	Não
25	35	3	3,75	60	4,00	Sim
26	31	3	3,75	330	4,00	Não
27	34	3	5,00	330	4,00	Sim
28	26	3	5,00	330	4,00	Não
29	13	2	4,52	165	2,78	Não
30	19	2	4,52	165	2,78	Sim
31	16	2	4,52	495	5,22	Não
32	22	2	4,52	495	5,22	Sim
33	20	2	2,98	495	2,78	Sim
34	23	2	3,75	330	4,00	Sim
35	14	2	2,98	495	2,78	Não
36	15	2	2,98	165	5,22	Não
37	24	2	3,75	330	4,00	Sim
38	17	2	3,75	330	4,00	Não
39	18	2	3,75	330	4,00	Não
40	21	2	2,98	165	5,22	Sim

As variáveis de resposta escolhidas foram as resistências obtidas no eixo da componente real nos ensaios de impedância eletroquímica em 1 e 72 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M. Os tempos na névoa salina até aparecimento da corrosão branca, valores de OCP e polarização também foram variáveis de resposta.

4.3 Ensaios de resistência à corrosão.

Foram realizados três ensaios eletroquímicos: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Para a realização dos mesmos foi utilizado o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie. O módulo de análise de dados do software NOVA 1.11 foi empregado para obter os valores de resistência dos revestimentos.

4.3.1 Potencial de circuito aberto e Polarização potenciodinâmica.

É definido como OCP ou potencial de corrosão aquele potencial que um material alcança frente à ação de um eletrólito num determinado período de tempo. Os valores de potencial de corrosão variam com o tempo quando um material é exposto a um eletrólito. Este eletrólito interage com os elementos do material e os transforma. Esta transformação pode ser protetora (camada de passivação) ou degenerativa do material (camada porosa de óxido, por exemplo).

A medida de OCP é um dos principais parâmetros de corrosão e permite conhecer o potencial em estado estacionário de uma amostra submetida a circuito aberto. Através deste valor de potencial pode ser conhecida a tendência à capacidade protetora ou não do revestimento sobre o substrato.

Os ensaios foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. As medidas foram todas realizadas em solução de NaCl 0,1M e pH 5, sendo 0,63 cm² a área exposta do eletrodo. Uma gaiola de Faraday foi utilizada para evitar interferências externas no sinal. O OCP foi medido durante 1 hora de imersão com intervalo de medida de 1s (Figura 11).

O ensaio de Polarização Potenciodinâmica foi realizado após o ensaio de OCP, ou seja, após 1 hora de imersão na solução para estabilização do potencial. O intervalo de varredura foi de -150 mV até +600 mV (em relação ao OCP), com velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e intervalos de 0,5 mV.

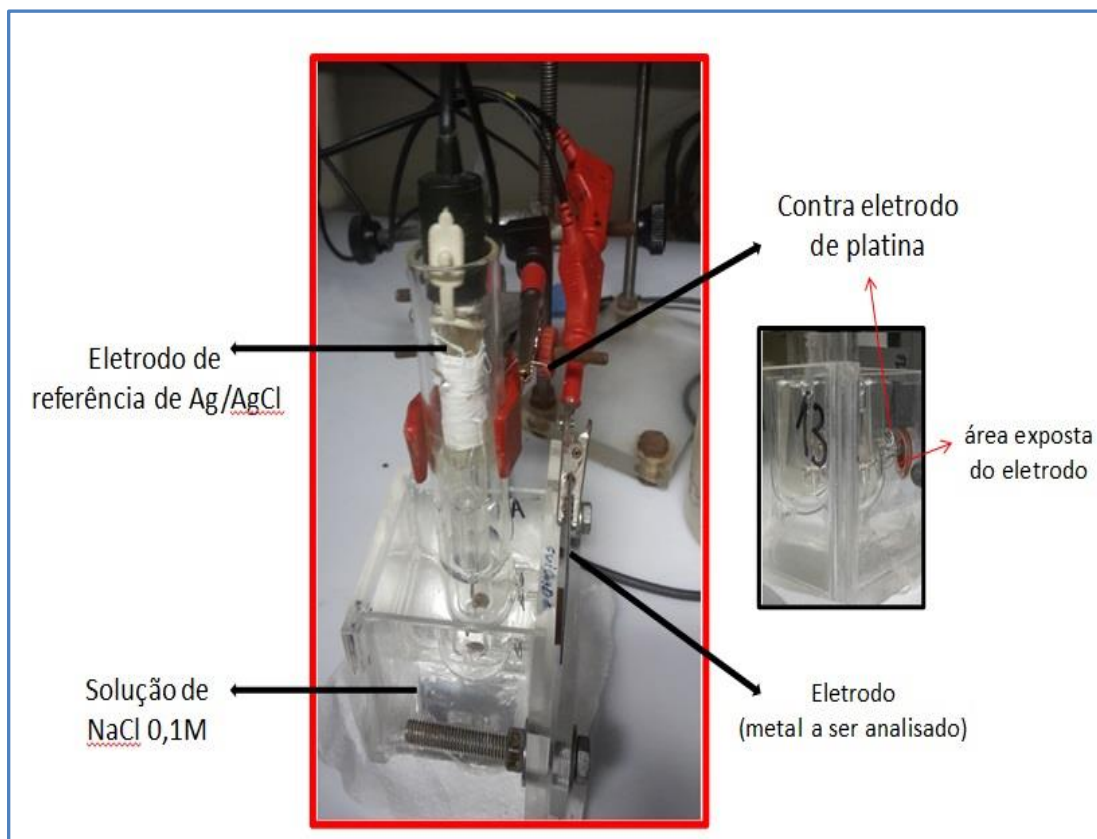


Figura 11. Diagrama esquemático da célula eletrolítica usada para ensaios de OCP, Polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletrônica.

4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Esta técnica consiste no estudo da resposta de um sistema quando nele ocorre uma perturbação de pequena amplitude, tanto em potencial como em corrente. A perturbação em potencial acaba sendo a mais utilizada já que as perturbações em potencial são muito mais rápidas. A variação da resposta na corrente é tanto menor quanto menor a amplitude de potencial. A impedância do sistema corresponde a esta relação temporal entre o potencial e a corrente. A impedância (Z) é definida como uma relação entre potencial (E) e corrente (i): $E(t) = Z \cdot i(t)$.

A impedância é a medida da capacidade de um circuito de resistir à passagem de corrente elétrica, assim como a resistência. A impedância, diferente da resistência, é dependente da frequência e não tem sinais de potencial e corrente em fase um com o outro. Quando a resposta de corrente não se encontra em fase com o potencial, o sistema possui características capacitivas ou indutivas e a impedância acaba apresentando um componente imaginário. Entretanto, quando não existe diferença de fase entre o potencial e a corrente a impedância possui somente um componente real e características resistivas (48).

As medidas de impedância são tipicamente representadas a partir dos diagramas de Nyquist e de Bode. Na Figura 12 é possível ver a representação de Nyquist que consiste em um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro $R_e + 0,5R_p$ sobre o eixo Z' , caracterizando a parte real, e o outro eixo Z'' representa a parte imaginária. R_p é a resistência de polarização e R_e é a resistência do eletrólito. Os valores de menor frequência (ω) encontram-se no lado direito do semicírculo, portanto o valor de $\omega=0$ se encontra no ponto R_e+R_p sobre o eixo Z' . À medida que a frequência aumenta, os pontos se deslocam para a esquerda alcançando o valor de $\omega_{\text{máx}}$ e logo tendem a se aproximar novamente do eixo Z' (no ponto R_e).

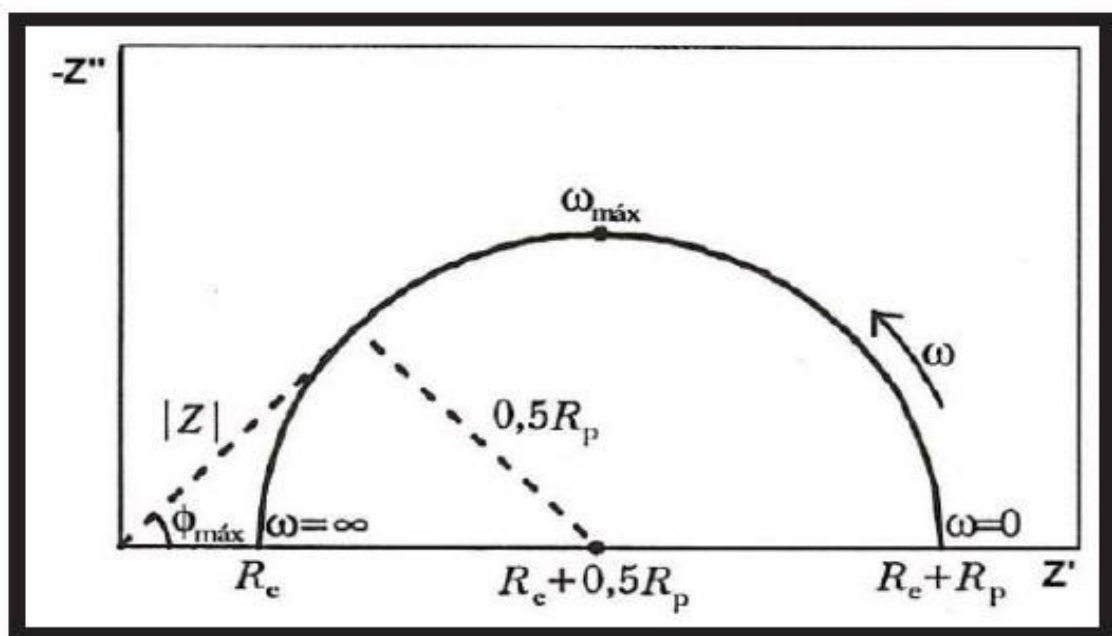


Figura 12. Diagrama de Nyquist.(39)

Para estes ensaios foi utilizado mesmo potenciostato e as mesmas células que nos ensaios anteriores, assim como também o mesmo contra eletrodo e eletrólito.

As medidas de EIE foram realizadas no OCP, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz. O sinal senoidal determinado foi 10mV e os sistemas foram monitorados após 1 hora e 72 horas de imersão no eletrólito.

4.3.3 *Ensaio de névoa salina*

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Estes têm por objetivo acelerar as condições encontradas em ambiente marinho, altamente corrosivo, através da nebulização de uma solução aquosa de cloreto de sódio (5% em massa) na temperatura $35 \pm 2^\circ\text{C}$, com pH entre 6,5 e 7,2, e umidade relativa de aproximadamente 97 %, seguindo a norma NBR 8094 (49).

Para a realização destes ensaios, as amostras foram cortadas pela metade com uma serra manual e assim poder reproduzir exatamente a mesma superfície onde foram executados os ensaios anteriores. As peças tiveram um acompanhamento de 48 horas, retirando as amostras já corroídas (corrosão branca) logo em seguida do aparecimento do primeiro sinal de corrosão e deixando na névoa as que ainda estavam resistindo.

Os critérios LACOR para avaliação da corrosão é: B = corrosão branca, onde: B0 = Perfeito; B1 = Pontos em áreas localizadas; B2 = Pontos em Geral; B3 = Áreas Localizadas; B4 = Parcial; B5=Total. No presente trabalho foi medido o tempo dentro da névoa salina, até o aparecimento do primeiro ponto indicando corrosão branca.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Phenom Pro-X. Esta técnica foi realizada com o objetivo de observar a composição e morfologia dos revestimentos nanocerâmicos depositado na superfície do substrato e compará-las com uma amostra de aço galvanizado e outra amostra cromatizada com cromo trivalente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

A abordagem neste capítulo foca nos resultados dos parâmetros avaliados através dos ensaios e utilizando o software e o modelo apresentado. Cada parâmetro será, então, avaliado separadamente. Os parâmetros ótimos serão comparados com a cromatização trivalente e o branco (peça sem revestimento). Na Tabela 4. é possível observar os valores numéricos obtidos para cada amostra, assim como também para uma amostra de aço galvanizado (branco) e três amostras que receberam cromatização trivalente, e seu respectivo ensaio. Estes valores foram utilizados no projeto de experimento.

Tabela 4. Valores numéricos obtidos em cada ensaio para cada amostra analisada.

amostras	OCP (V) 1 hora	Icorr (nA/cm ²)	Z (Ω) 1 hora	Z (Ω) 72 hs	N.S. (horas)
1	-0,8	683.600	5700,82	4930,40	24
2	-0,806	368.170	14179,90	1229,52	24
3	-0,811	548.470	4651,37	2044,72	5
4	-0,816	2.901.100	10407,70	11076,50	8
5	-0,79	346.010	27711,60	4968,56	24
6	-0,806	430.220	29537,20	3348,45	26
7	-0,815	507.190	23558,20	8245,54	8
8	-0,819	425.430	21630,80	5779,85	5
9	-0,826	913.910	8192,65	2015,00	24
10	-0,828	2.798.600	7483,66	2414,09	7
11	-0,823	625.470	7964,25	1480,38	25
12	-0,813	842.760	1190,28	1530,79	5
13	-0,818	494.330	6214,59	1273,66	7
14	-0,821	1.339.400	11486,60	2163,97	8
15	-0,811	758.340	5817,44	1901,10	48
16	-0,812	512.090	2075,87	2352,50	7
17	-0,854	112	18177,80	22782,6	5
18	-0,811	2.340.300	4738,19	1721,16	7
19	-0,802	1.486.100	2862,41	1453,23	24
20	-0,822	992.520	12263,10	6021,10	24
21	-0,811	466.410	13482,80	1975,48	24
22	-0,837	674.620	9880,25	2011,83	3
23	-0,851	8.693.400	3969,25	2734,24	2
24	-0,831	32.480.000	5794,77	1651,25	2
25	-0,826	4.633.000	20086,30	1635,27	5
26	-0,846	1.713.000	12608,20	1900,27	7
27	-0,838	39	20644,40	2168,68	5
28	-0,831	1.887.500	20460,40	1754,60	2
29	-0,842	6.461.100	13314,40	2221,67	5
30	-0,861	1.208.800	19144,00	1906,30	5
31	-0,843	12.795.000	4908,83	1463,76	24
32	-0,857	728.570	5222,78	2637,82	2
33	-0,855	6.795.800	14480,70	6483,86	3
34	-0,854	4.770.800	7428,30	1937,78	5
35	-0,846	5.437.900	3569,12	1188,96	3
36	-0,832	31.767.000	5690,19	1951,09	3
37	-0,839	12.125.000	4347,63	1189,89	5
38	-0,851	12.520.000	11423,20	1963,26	5
39	-0,855	16.994.000	6083,56	1110,37	7
40	-0,854	2.425.100	13252,80	1890,61	7
Aço Gal	-0,852	4.427.800	1920,44	1732,33	3
cromo III ①	-0,841	913.040	46971,10	38665,20	48
cromo III ②	-0,843	143.300	22178,10	30842,70	24
cromo III ③	-0,841	100.280	278,96	28810,60	48

OCP= Potencial de circuito aberto, Icorr= Corrente de corrosão, Z= Impedância, N.S.= Névoa Salina.

A análise foi realizada sobre a variância (DOE) para as variáveis de resposta analisadas. O P valor está relacionado com o Teste F e pode ser utilizado para verificar se um fator possui efeito significativo sobre a resposta do sistema. Se o P Valor de um determinado fator for menor que o nível de significância utilizado, então ele tem efeito significativo. Neste caso o nível de significância adotado foi de 0,05 para o p Valor (50).

5.1 Potencial de circuito aberto.

Neste ensaio foram obtidos dois p Valores abaixo de 0,05. Para a variável peróxido de hidrogênio se obteve o p Valor 0,003 e para a concentração de titânio ao quadrado ($[Ti]^2$) o valor obtido foi 0,020. O valor usado para cada ensaio, na análise estatística foi o último valor de OCP obtido após uma hora de transcorrido o mesmo (Tabela 5).

Tabela 5. Regressão de superfície de resposta: OCP (1h). vs. Blocks; pH; Tempo de Imersão; Concentração de Ti; H₂O₂.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	p Valor
pH	1	7,0E-06	7,0E-06	0,05	0,819
Tempo de Imersão (s)	1	1,1E-05	1,1E-05	0,08	0,775
Concentração de Ti (mmol)	1	0,0E+00	0,0E+00	0,00	0,968
H2O2	1	1,5E-03	1,5E-03	11,20	0,003
pH*pH	1	9,4E-05	9,4E-05	0,71	0,408
Tempo de Imersão (s)*Tempo de Imersão (s)	1	1,1E-04	1,1E-04	0,83	0,370
Concentração de Ti (mmol)*Concentração de Ti (mmol)	1	8,3E-04	8,3E-04	6,26	0,020
pH*Tempo de Imersão (s)	1	1,2E-05	1,2E-05	0,09	0,764
pH*Concentração de Ti (mmol)	1	0,0E+00	0,0E+00	0,00	0,966
pH*H2O2	1	1,0E-06	1,0E-06	0,01	0,917
Tempo de Imersão (s)*Concentração de Ti (mmol)	1	4,9E-05	4,9E-05	0,37	0,549
Tempo de Imersão (s)*H2O2	1	1,2E-05	1,2E-05	0,09	0,767
Concentração de Ti (mmol)*H2O2	1	4,0E-06	4,0E-06	0,03	0,862
Error	24	3,2E-03	1,3E-04		
Falta de ajuste	18	2,3E-03	1,3E-04	0,85	0,639
Error puro	6	9,0E-04	1,5E-04		
Total	39	1,4E-02			

O gráfico de contorno e de superfície para o OCP, não foi possível fazer, já que os valores de resposta relevantes não permitem isto, por ter uma variável contínua e a outra categórica.

Ao avaliar os efeitos principais para este ensaio, evidencia-se uma relação quadrática da concentração de titânio com o OCP, assim como também é possível observar que os melhores resultados foram obtidos quando não foi utilizado o peróxido de hidrogênio (figura 13). Desta forma, para valores intermediários ao intervalo utilizado para a concentração de titânio a atividade da superfície tende a ser superior (potenciais mais negativos), concluindo assim melhores resultados para concentrações muito baixas ou muito altas. Cabe salientar que o intervalo de tempo do ensaio de 1h é significativamente mais alto do que é usualmente empregado industrialmente para tratamentos com ácido hexafluorzircônia, por exemplo, (entre 20 e 120 s) (42). Entretanto este tempo é curto para permitir a estabilização do sistema.

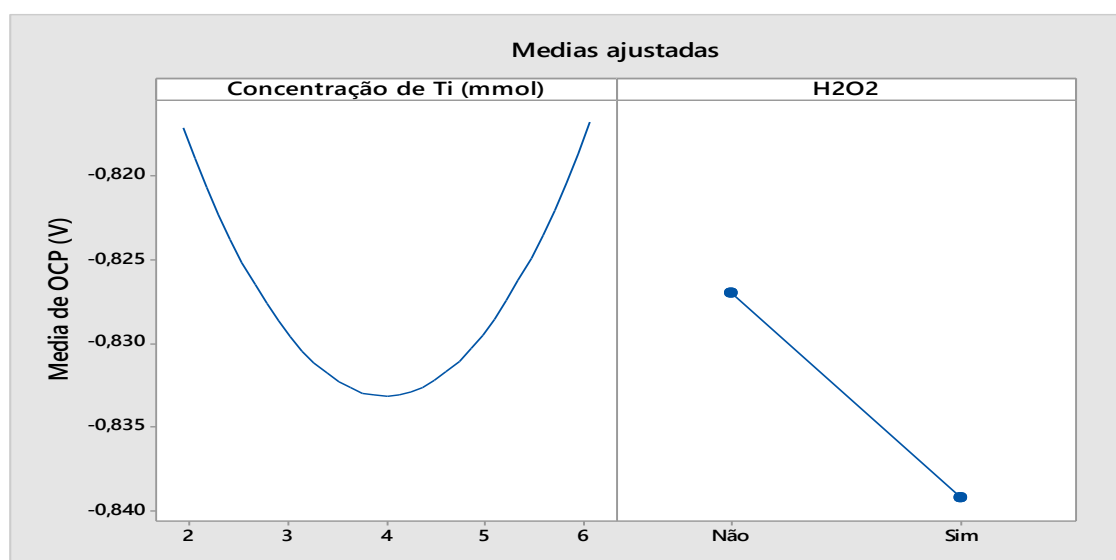


Figura 13. Gráfico dos efeitos principais (concentração de titânio e peróxido de hidrogênio) para o Potencial de circuito aberto (OCP).

Observando a tabela 4, pode-se notar os valores finais de OCP, onde os mais nobres (valores mais positivos) indicam uma menor tendência à corrosão da área submetida ao ensaio. A amostra número 5 ([Ti]=5,22mmol, pH=4,5, $t_{imersão}$ =165s, sem H₂O₂) apresenta um valor de OCP de -0,79 V, o mais nobre dentre as 40 peças, bem como quando comparada a triplicata de cromo trivalente e a peça sem revestimento. Na figura 14 é possível observar o comportamento do ensaio de OCP durante uma hora em NaCl 0,1M para três amostras diferentes, uma sem revestimento (aço galvanizado), uma cromatizada com cromo trivalente e a última

com revestimento nanocerâmico de titânio (peça com melhores resultados de ensaio).

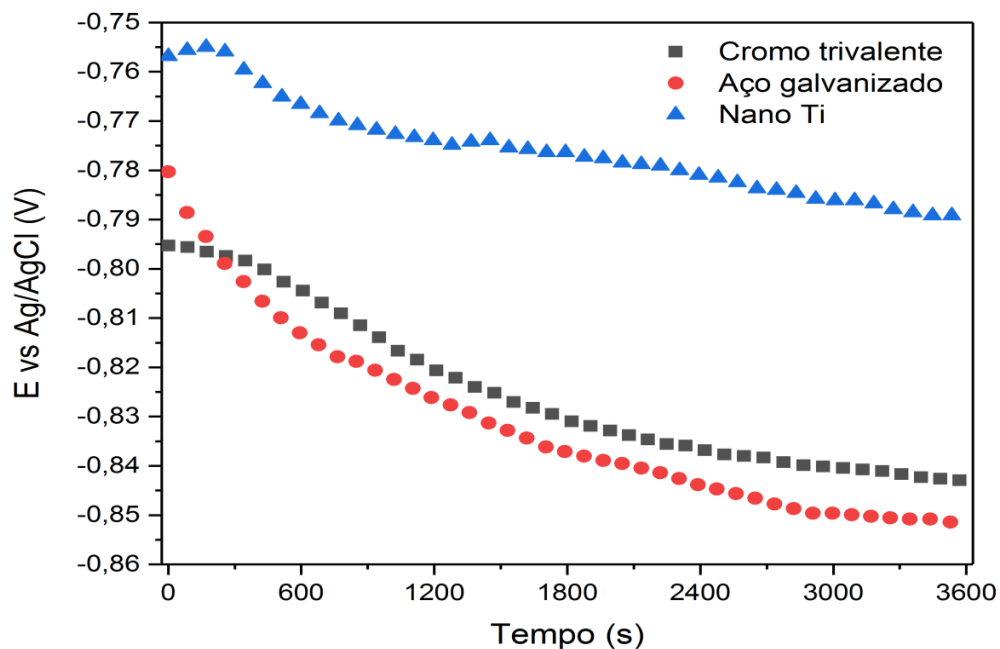


Figura 14. Potencial de circuito aberto (OCP) para amostras imersas, durante 1 hora, em solução de NaCl 0,1M –aço galvanizado (branco), nanocerâmico Ti e cromo trivalente.

5.2 Polarização Potenciodinâmica.

O comportamento eletroquímico do revestimento de conversão foi analisado através de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,1M, para 40 amostras. Nesta análise foi utilizado o valor de I_{corr} (nA) obtido no ensaio (Tabela 4), quando este valor for mais elevado representa uma maior corrente de corrosão e assim uma camada menos protetora. O valor de I_{corr} foi obtido através do método de extrapolação das linhas de Tafel (Figura 13).

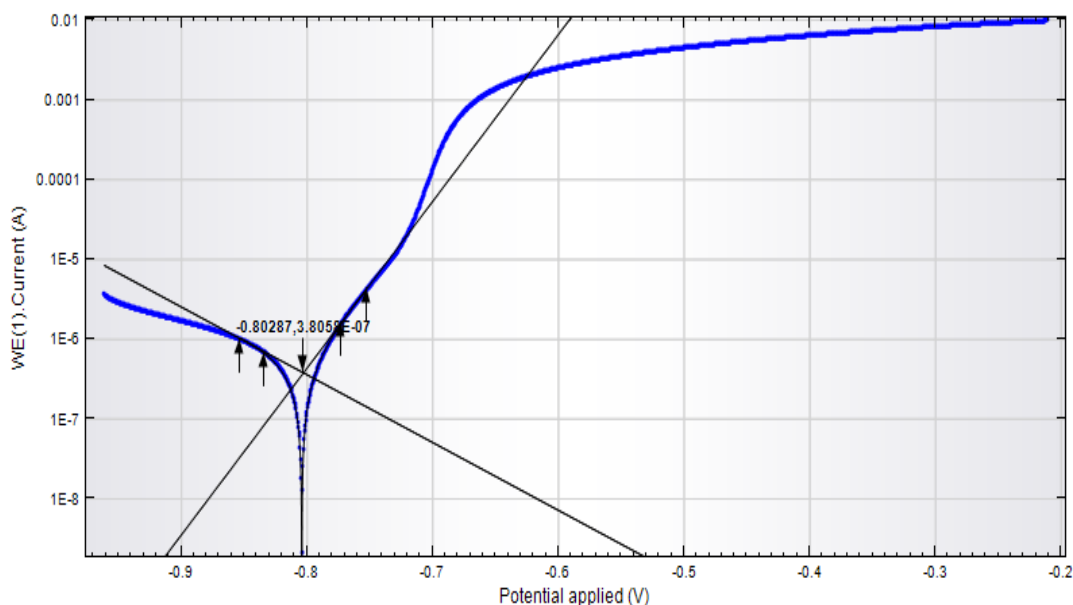


Figura 13. Exemplo das linhas de Tafel numa curva de polarização, valor no eixo y da intersecção das retas representa o I_{corr} .

Os p Valores obtidos para o tempo de imersão ($t_{imersão}$) e a interação entre este e o peróxido de hidrogênio ($t_{imersão} \cdot H_2O_2$) foram: 0,028 e 0,037, respectivamente. Por tanto estes dois apresentam relevância no ensaio (tabela 6).

Tabela 6. Regressão de superfície de resposta: Polarização. vs. Blocks; pH; Tempo de Imersão; Concentração de Ti; H2O2.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	p Valor
pH	1	5,4E+13	5,4E+13	1,46	0,238
Tempo de Imersão (s)	1	2,0E+14	2,0E+14	5,47	0,028
Concentração de Ti (mmol)	1	4,7E+13	4,7E+13	1,28	0,268
H2O2	1	1,4E+14	1,4E+14	3,88	0,060
pH*pH	1	8,2E+12	8,2E+12	0,22	0,642
Tempo de Imersão (s)*Tempo de Imersão (s)	1	1,1E+14	1,1E+14	2,99	0,096
Concentração de Ti (mmol)*Concentração de Ti (mmol)	1	3,0E+13	3,0E+13	0,81	0,376
pH*Tempo de Imersão (s)	1	3,3E+13	3,3E+13	0,88	0,357
pH*Concentração de Ti (mmol)	1	1,7E+13	1,7E+13	0,46	0,504
pH*H2O2	1	1,1E+12	1,1E+12	0,03	0,866
Tempo de Imersão (s)*Concentração de Ti (mmol)	1	3,7E+13	3,7E+13	1,01	0,325
Tempo de Imersão (s)*H2O2	1	1,8E+14	1,8E+14	4,88	0,037
Concentração de Ti (mmol)*H2O2	1	3,3E+13	3,3E+13	0,90	0,354
Error	24	8,9E+14	3,7E+13		
Falta de ajuste	18	8,5E+14	4,7E+13	7,42	0,010
Error puro	6	3,8E+13	6,4E+12		
Total	39	2,3E+15			

Na figura 15 estão representados os principais efeitos para o ensaio de polarização mostrando uma forte relação do tempo de imersão com a medida de I_{corr} do ensaio, onde um maior tempo de imersão (camada mais resistente à corrosão) sugere uma menor medida de corrente de corrosão.

Andreatta et al (35) acompanharam o desenvolvimento da camada de revestimento nanocerâmico em função do tempo sobre um substrato de alumínio tratado com uma solução à base de zircônio e titânio. Estes verificaram que a deposição começa nas áreas catódicas formadas pelas partículas intermetálicas após 60s de imersão na solução de conversão. Para tempos de imersão maiores que 120s a deposição se estendeu para áreas ao redor dos intermetálicos. Tempos mais longos de imersão (300s) resultaram em uma cobertura completa da superfície e aumento da espessura da camada de conversão, favorecendo assim uma melhor proteção. De forma análoga, Zaro (29) obtém seu melhor resultado de polarização na sua amostra com maior tempo de imersão (600s) analisado, justificando que para um tempo maior de imersão na solução de conversão apresentam-se camadas mais espessas ou deposição melhor distribuída pelo substrato.

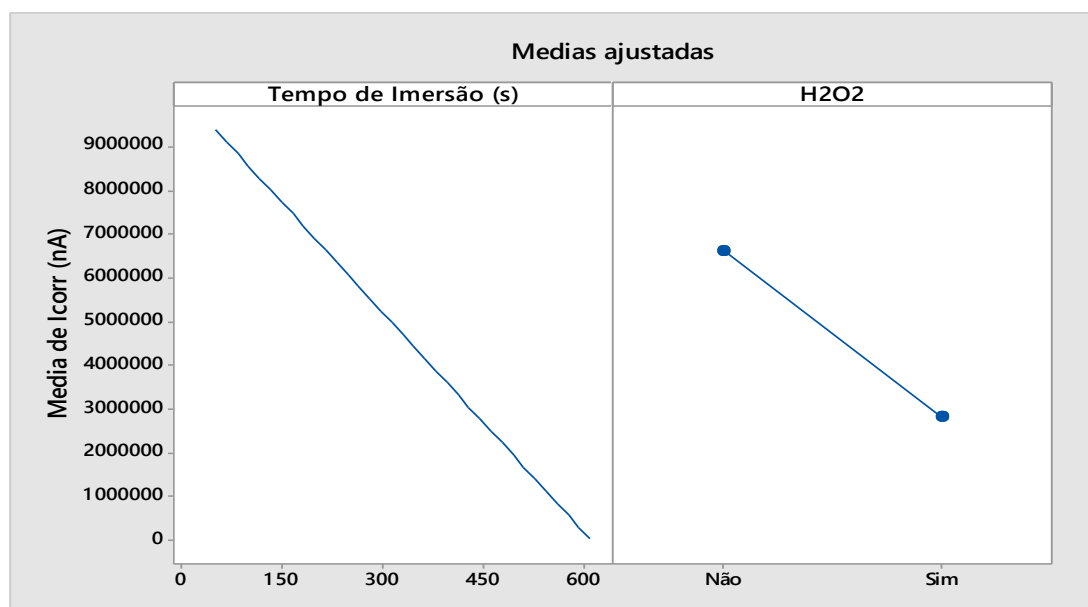


Figura 15. Gráfico com os principais efeitos sobre a polarização, medição feita através da corrente de corrosão.

Também é possível observar uma melhora quando foi empregado o peróxido de hidrogênio na solução de conversão, de forma oposta aos resultados obtidos pelo ensaio de OCP. Entretanto o p Valor obtido é relacionado com a interação do

peróxido de hidrogênio e o tempo de imersão. A figura 16 mostra a interação entre ambas variáveis.

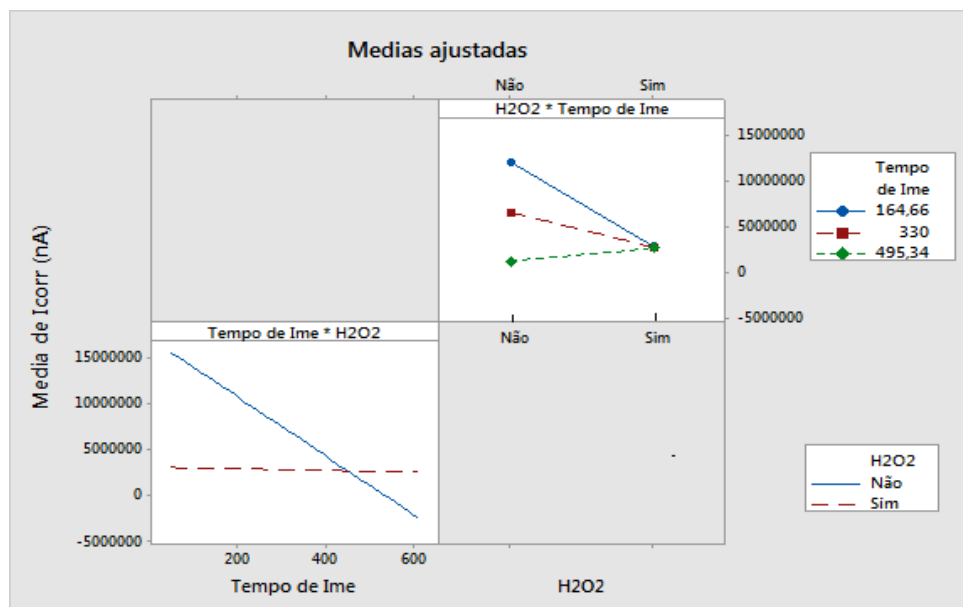


Figura 16. Interação entre variáveis: peróxido de hidrogênio e tempo de imersão.

Ao estudar o comportamento da interação das variáveis, obtém-se um comportamento quase constante do tempo de imersão sobre a corrente de corrosão quando é utilizado peróxido de hidrogênio. Desta forma, quando o peróxido é empregado, o tempo de imersão deixa de ser uma variável significativa, já que para diversos tempos de imersão a corrente de corrosão não muda significativamente. Entretanto, se o peróxido de hidrogênio não é utilizado verifica-se uma menor corrente de corrosão quando os tempos de imersão são maiores.

Quando comparado com a cromatização trivalente e o aço galvanizado sem revestimento (branco) através do ensaio de polarização em NaCl 0,1M pelo período de 750 segundos, obtém-se o gráfico da Figura 17. O revestimento nanocerâmico presente na figura foi preparado em uma solução de conversão com 4mmol de ácido hexafluortitânio, pH de 3,8 e sem utilização de peróxido de hidrogênio durante um tempo de imersão de 330 segundos. Esta curva foi escolhida aleatoriamente dentre as 40 amostras.

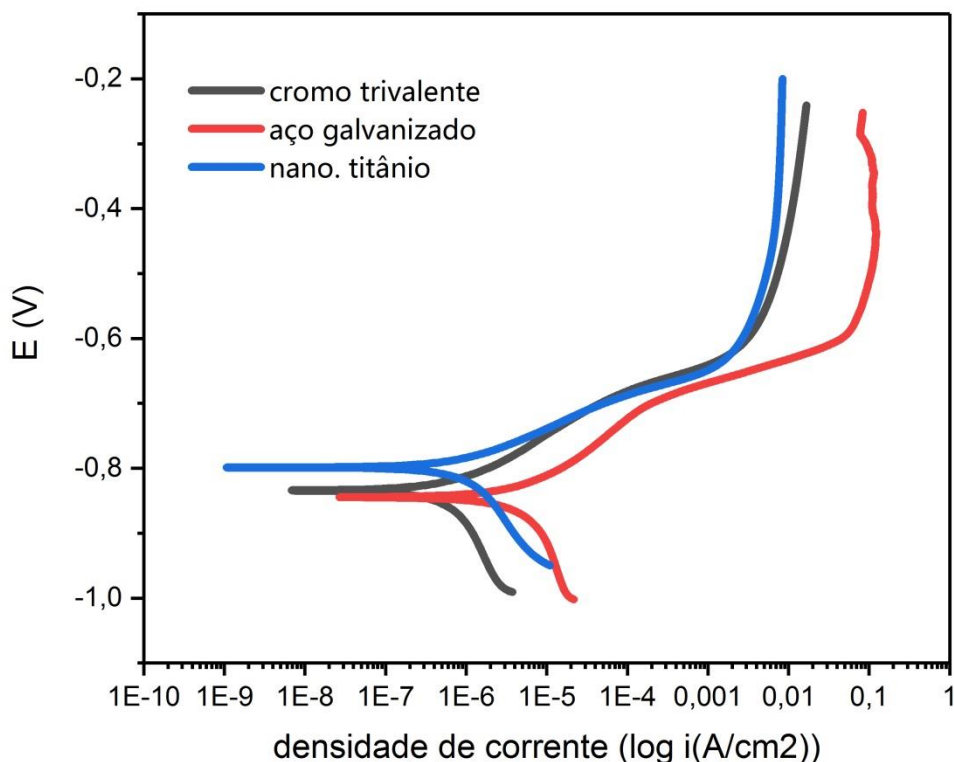


Figura 17. Curvas de Polarização para aço galvanizado revestido com nanocerâmico de titânio, cromo trivalente e sem revestimento, em solução de NaCl 0,1M.

Neste gráfico da figura 17 observam-se três curvas de polarização. É possível observar como a camada de nanocerâmico de titânio apresenta E_{corr} menos negativo durante o tempo de ensaio (750 segundos), e I_{corr} inferior ao aço galvanizado e da mesma ordem de grandeza do cromatizado.

5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para o ensaio de impedância foram analisados dois valores, a impedância $Z(\Omega)$ para 1 hora e para 72 horas em contato com o eletrólito, das 40 peças já citadas. Estes resultados colocados na análise estatística de superfície de resposta são trabalhados segundo seu p Valor.

Foram obtidos dois p Valores significativos para o ensaio em 1 hora (tabela 7), porém no ensaio a 72 horas isto não foi possível, já que nenhum p Valor menos do que 0,05 foi obtido (tabela 8). O pH apresentou um p Valor de 0,001 e a interação

do pH com o peróxido de hidrogênio um p Valor de 0,026. Ambos os valores foram avaliados estatisticamente pelas gráficas fatoriais da superfície de resposta.

Tabela 7. Regressão de superfície de resposta: Z(1h). vs. Blocks; pH; Tempo de Imersão; Concentração de Ti; H2O2.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	p Valor
pH	1	4,5E+08	4,5E+08	13,20	0,001
Tempo de Imersão (s)	1	5,0E+07	5,0E+07	1,48	0,236
Concentração de Ti (mmol)	1	6,7E+07	6,7E+07	1,98	0,173
H2O2	1	3,3E+07	3,3E+07	0,98	0,332
pH*pH	1	5,3E+07	5,3E+07	1,57	0,222
Tempo de Imersão (s)*Tempo de Imersão (s)	1	3,3E+07	3,3E+07	0,98	0,332
Concentração de Ti (mmol)*Concentração de Ti (mmol)	1	1,0E+07	1,0E+07	0,30	0,587
pH*Tempo de Imersão (s)	1	7,8E+06	7,8E+06	0,23	0,637
pH*Concentração de Ti (mmol)	1	3,2E+07	3,2E+07	0,94	0,343
pH*H2O2	1	1,9E+08	1,9E+08	5,62	0,026
Tempo de Imersão (s)*Concentração de Ti (mmol)	1	1,0E+08	1,0E+08	3,08	0,092
Tempo de Imersão (s)*H2O2	1	5,7E+06	5,7E+06	0,17	0,685
Concentração de Ti (mmol)*H2O2	1	8,4E+07	8,4E+07	2,47	0,129
Error	24	8,2E+08	3,4E+07		
Falta de ajuste	18	7,3E+08	4,0E+07	2,70	0,112
Error puro	6	9,0E+07	1,5E+07		
Total	39	2,1E+09			

Tabela 8. Regressão de superfície de resposta: Z(72h). vs. Blocks; pH; Tempo de Imersão; Concentração de Ti; H2O2.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	p Valor
pH	1	5,0E+06	5,0E+06	0,28	0,605
Tempo de Imersão (s)	1	8,9E+06	8,9E+06	0,49	0,491
Concentração de Ti (mmol)	1	7,3E+04	7,3E+04	0,00	0,950
H2O2	1	4,9E+07	4,9E+07	2,69	0,114
pH*pH	1	7,4E+05	7,4E+05	0,04	0,842
Tempo de Imersão (s)*Tempo de Imersão (s)	1	4,0E+04	4,0E+04	0,00	0,963
Concentração de Ti (mmol)*Concentração de Ti (mmol)	1	4,1E+06	4,1E+06	0,22	0,641
pH*Tempo de Imersão (s)	1	1,2E+06	1,2E+06	0,07	0,798
pH*Concentração de Ti (mmol)	1	4,2E+03	4,2E+03	0,00	0,988
pH*H2O2	1	1,5E+07	1,5E+07	0,84	0,369
Tempo de Imersão (s)*Concentração de Ti (mmol)	1	6,0E+05	6,0E+05	0,03	0,857
Tempo de Imersão (s)*H2O2	1	1,8E+07	1,8E+07	0,99	0,330
Concentração de Ti (mmol)*H2O2	1	1,3E+06	1,3E+06	0,07	0,790
Error	24	4,4E+08	1,8E+07		
Falta de ajuste	18	2,1E+08	1,2E+07	0,32	0,972
Error puro	6	2,2E+08	3,7E+07		
Total	39	5,7E+08			

Na figura 18 estão representados os efeitos principais (pH e H₂O₂) sobre a impedância, realizada após o repouso de uma hora na solução de NaCl. Medidas altas de impedância (Z) representam melhores valores por ser esta uma resistência à passagem de corrente.

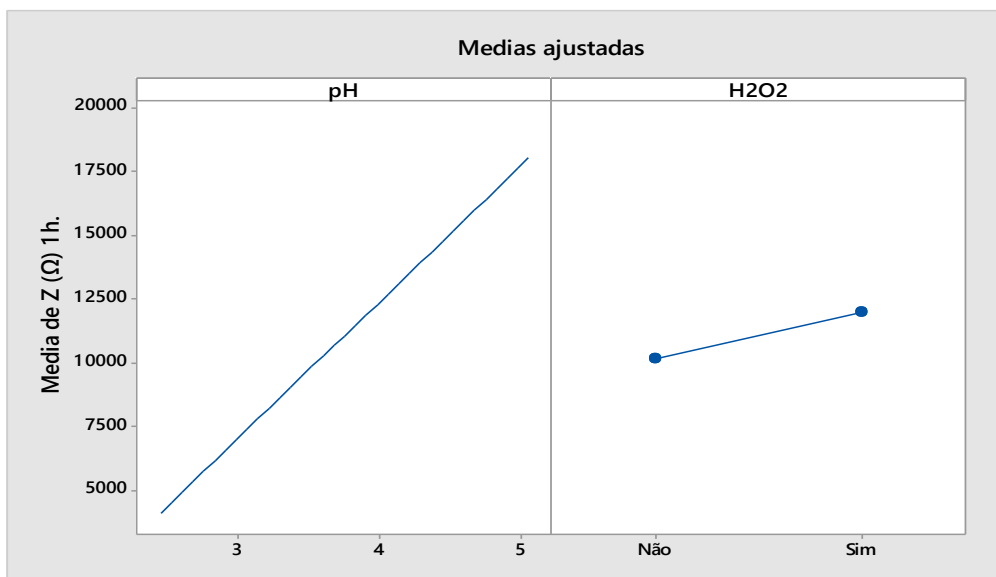


Figura18. Principais efeitos, pH e peróxido de hidrogênio, sobre a impedância.

O pH possui um forte efeito sobre a impedância, quando este aumenta provoca o aumento da medida Z e assim uma maior resistência a passagem de corrente pela área analisada. Do mesmo modo quando foi utilizado o peróxido, foram obtidos maiores valores de impedância, porém este aumento não foi tão pronunciado.

Zaro (39) em sua dissertação de mestrado analisa o desempenho das camadas de Zr formadas após 2 minutos de imersão nas soluções de H₂ZrF₆ em diferentes pH, frente a uma solução de NaCl 0,1M após 1 hora de contato, obtendo como melhor resultado o comportamento para a solução com pH 3,5.

Moore et al (51), ao realizarem este estudo em relação ao pH obtiveram como melhor resultado o pH entre 4,0 e 5,0 para o banho da solução a base de zircônio. Se o banho é utilizado em um pH mais elevado, pode ocorrer a formação de revestimento pobre (pouco protetor) e resultar na instabilidade do banho. Já se o pH for baixo, haverá mais ataque do substrato que deposição e o revestimento não irá acumular.

Mohammadloo et al.(40) verificaram que para a mostra preparada com pH 4,5 ocorre a menor densidade corrente de corrosão seguido por pH 3,5 e pH 5,5, indicando a existência de um pH ótimo para a deposição.

Ao analisar a interação entre pH e peróxido de hidrogênio, observa-se que a solução de conversão contendo peróxido provoca uma leve melhoria na resistência à corrosão quando o pH aumenta. Entretanto para soluções sem o peróxido ocorre uma melhoria mais pronunciada com o aumento do pH e a impedância obtém valores maiores, justificando assim que na presença do peróxido a variável pH possui uma menor influência sobre a resistência a corrosão, mesmo provocando um pequeno aumento. Quando este não está presente, a impedância obtém valores muito baixos ou muito altos dependendo do pH, como pode ser observado nos gráficos da Figura 19. Esse resultado torna o uso de peróxido importante quando o pH não pode ser controlado, já que ao variá-lo os valores de impedância não se alteram de forma muito acentuada.

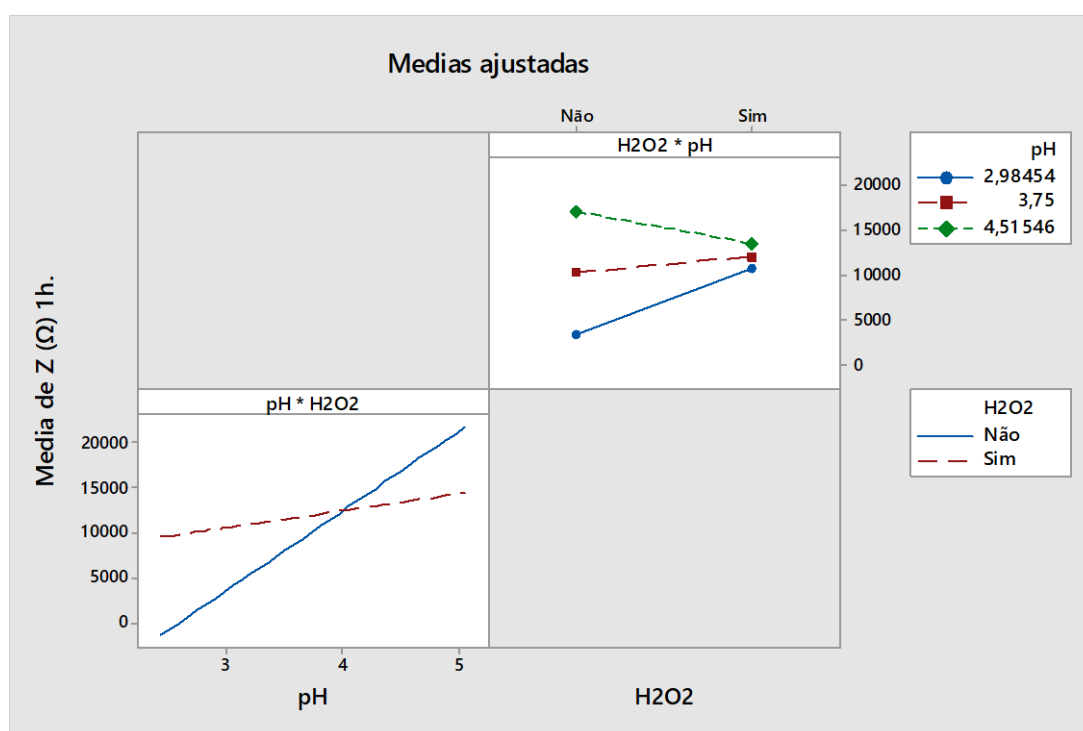


Figura 19. Gráficos de interação entre pH e H₂O₂ para a análise de impedância após uma hora de repouso na solução salina de NaCl 0,1M.

O gráfico da figura 20 foi apresentado para comparar peças com revestimento de titânio nas condições citadas acima conjuntamente com uma peça cromatizada (Cr III) e outra sem revestimento. E notável um decréscimo do raio no

diagrama de Nyquist a partir do cromo trivalente, seguido pelas peças revestidas com titânio e o menor raio representa a peça sem revestimento, provando assim uma maior resistência do aço galvanizado quando utilizado o revestimento de titânio. Entretanto esta não supera a resistência à corrosão presente na cromatização com cromo trivalente. Ao analisar as amostras com revestimento de titânio pode-se observar uma diferença maior da resistência (pH de 4,5 e 3,0) quando o peróxido não foi utilizado do que quando foi utilizado (pH de 5,0 e 3,0). Portanto quando o peróxido está presente e o pH é variado a alteração de resistência é menos significativa (Figura 20).

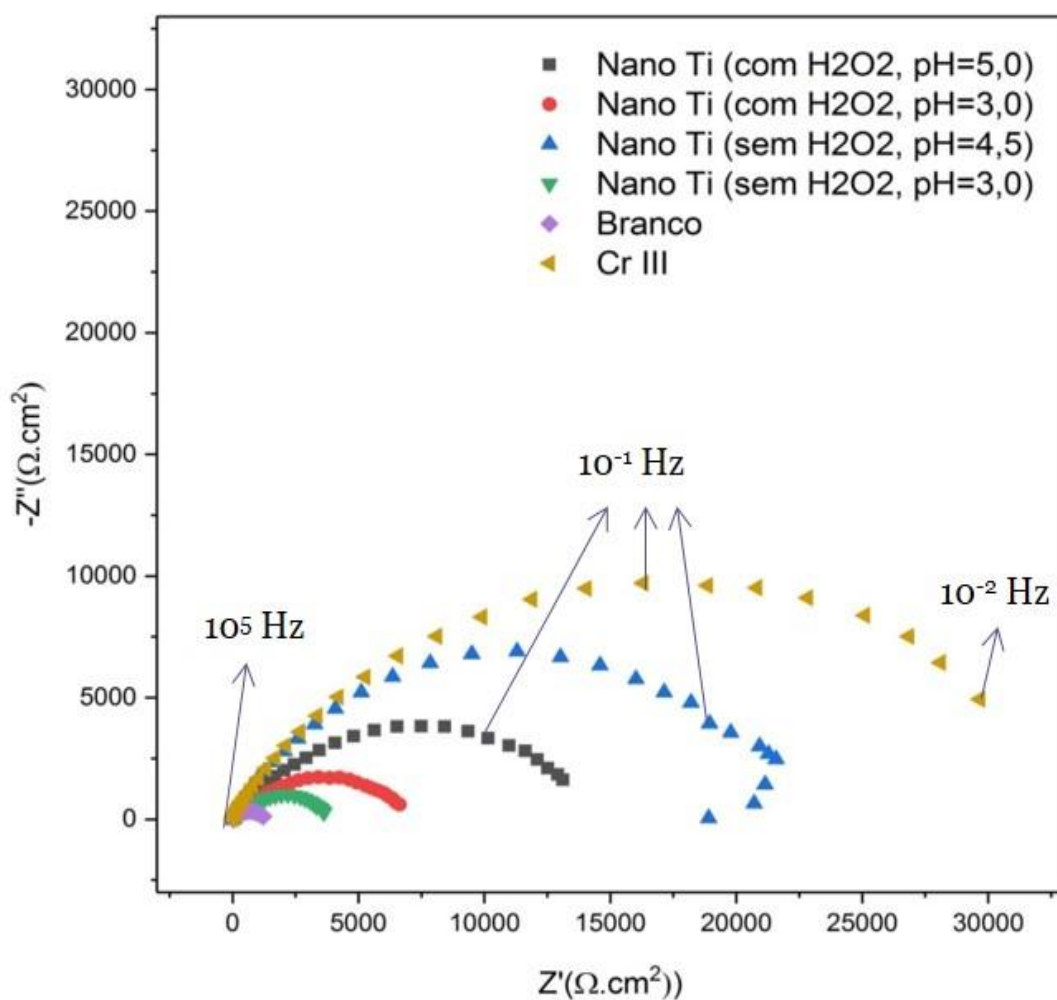


Figura 20. Diagrama de Nyquist do aço galvanizado, após uma hora em contato com solução de NaCl 0,1M, em 6 amostras diferentes: revestidas com nanocerâmico de titânio para diferentes pH de solução de conversão na presença ou não de H₂O₂, cromatizada (CrIII) e sem revestimento (branco).

Quando é analisada a impedância após 72 horas em contato com a solução de NaCl 0,1M, é possível observar uma queda no raio no diagrama de Nyquist. Isto prova, então, que a resistência á corrosão diminui para os revestimentos de titânio com o passar do tempo em relação à peça cromatizada. Entretanto estas peças continuam tendo maior resistência que o branco (sem revestimento) na maioria dos casos. Exceção à peça 39 que possui resistência inferior ao branco, como visto na figura21.

A peça 39, foi preparada utilizando um pH de 3,75, sem presença de oxidante, num tempo de imersão de 330 seg e uma concentração de hexafluortitânio de 4,0mmol.

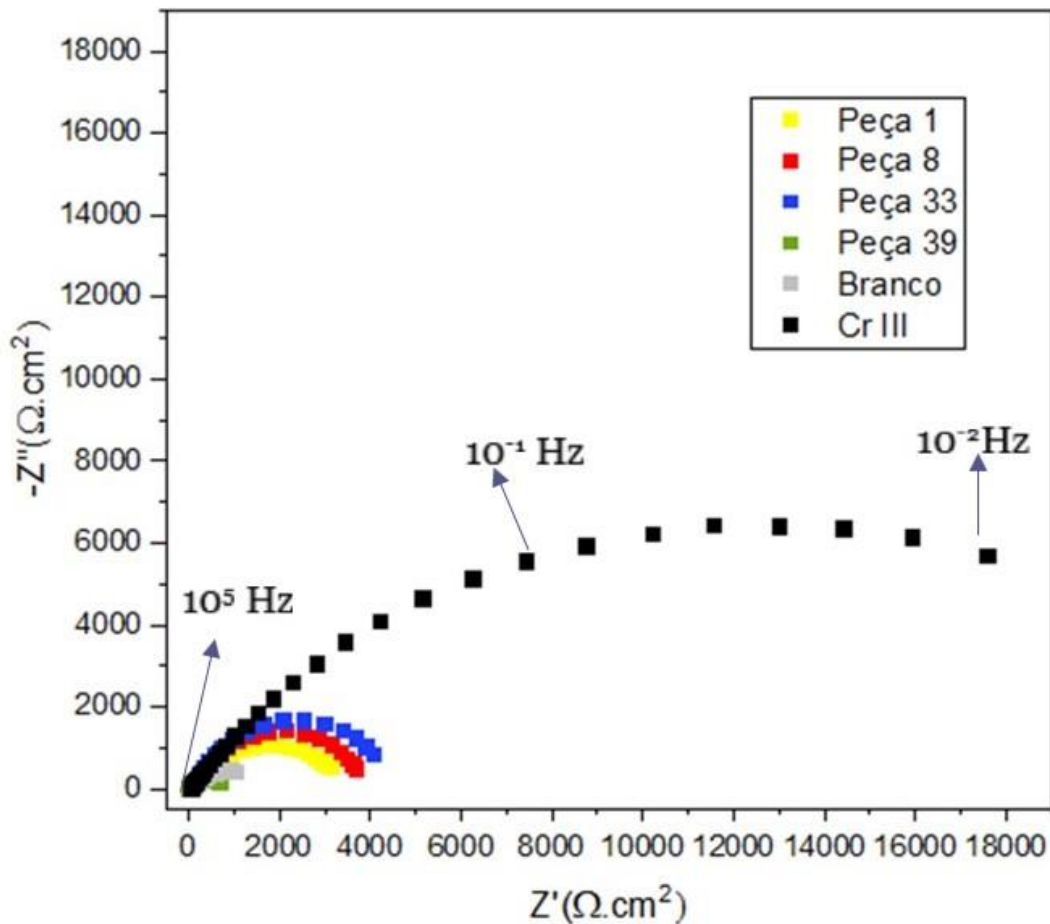


Figura 21. Diagrama de Nyquist do aço galvanizado, após 72 horas em contato com solução de NaCl 0,1M, em 6 amostras diferentes: quatro revestidas com nanocerâmico, uma cromatizada (CrIII) e outra sem revestimento (branco). A legenda se refere ao número da amostra analisada.

5.4 Névoa Salina.

Para avaliação da resistência à corrosão, realizou-se o ensaio de névoa salina. Este ensaio acelerado foi realizado em um tempo máximo de 48 horas, para 40 peças revestidas com nanocerâmico de titânio, 3 peças cromatizadas com CrIII e uma peça sem revestimento. Os resultados estão presentes na tabela 4, os valores em horas representam o tempo até o aparecimento de corrosão branca nas peças.

Os p Valores obtidos para este ensaio utilizando o método estatístico de superfície de resposta, foram significativos ($<0,05$) para o tempo de imersão (0,014), o peróxido de hidrogênio (0,047) e o quadrado do pH (0,023)(tabela 9).

Tabela 9. Regressão de superfície de resposta: N.S. vs. Blocks; pH; Tempo de Imersão; Concentração de Ti; H₂O₂.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	p Valor
pH	1	104,28	104,28	1,39	0,251
Tempo de Imersão (s)	1	523,43	523,43	6,96	0,014
Concentração de Ti (mmol)	1	1,41	1,41	0,02	0,892
H ₂ O ₂	1	330,63	330,63	4,4	0,047
pH*pH	1	441,60	441,60	5,87	0,023
Tempo de Imersão (s)*Tempo de Imersão (s)	1	87,23	87,23	1,16	0,292
Concentração de Ti (mmol)*Concentração de Ti (mmol)	1	43,03	43,03	0,57	0,457
pH*Tempo de Imersão (s)	1	25,00	25,00	0,33	0,570
pH*Concentração de Ti (mmol)	1	9,00	9,00	0,12	0,732
pH*H ₂ O ₂	1	121,56	121,56	1,62	0,216
Tempo de Imersão (s)*Concentração de Ti (mmol)	1	16,00	16,00	0,21	0,649
Tempo de Imersão (s)*H ₂ O ₂	1	205,85	205,86	2,74	0,111
Concentração de Ti (mmol)*H ₂ O ₂	1	5,52	5,52	0,07	0,789
Error	24	1805,42	75,23		
Falta de ajuste	18	1656,42	92,02	3,71	0,056
Error puro	6	149,00	24,83		
Total	39	4256,98			

Na figura 22 são representados os efeitos principais sobre o ensaio de névoa salina. Pode-se observar uma tendência a aumentar o tempo sem corrosão na névoa salina quando aumenta o tempo de imersão e quando não é utilizado o peróxido de hidrogênio. Também fica evidente o aumento da resistência em um pH intermediário ao intervalo utilizado.

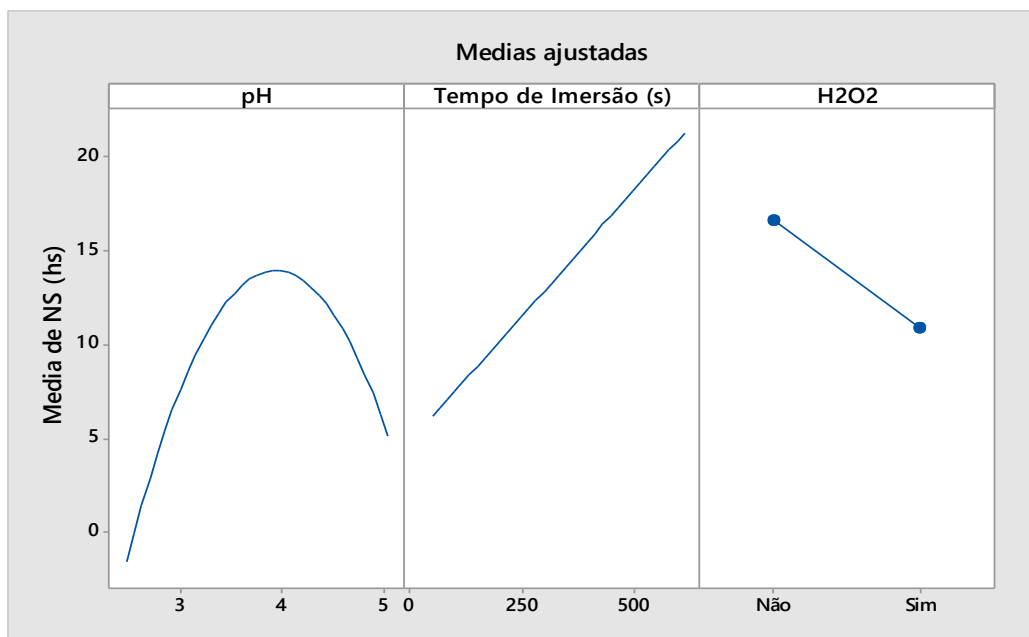


Figura 22. Principais fatores de influencia (pH, $t_{imers\tilde{a}o}$, H_2O_2) sobre o ensaio de nevoa salina.

Ao analisar os ensaios com e sem peróxido de hidrogênio, pode-se observar uma tendência similar em ambos os ensaios (figuras 23 e 24), porém fica evidente a melhoria na resistência à corrosão quando não é utilizado o oxidante. As regiões mais claras correspondentes à tempos maiores em névoa salina são maiores na figura 23, sem a utilização de peróxido de hidrogênio.

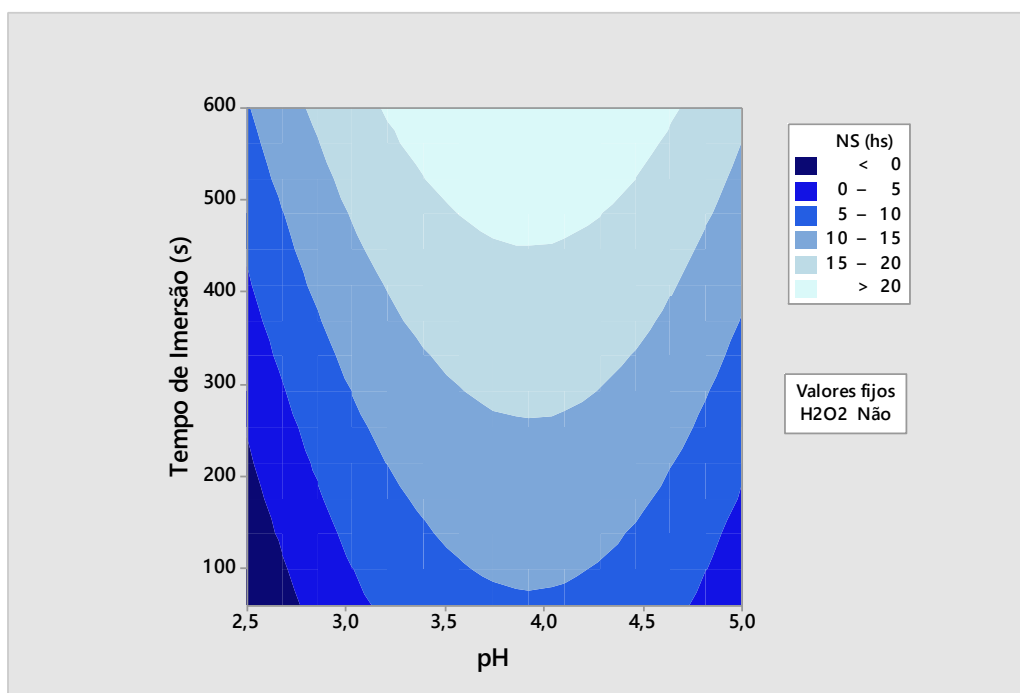


Figura 23. Gráfico de contorno para o ensaio de névoa salina em relação ao tempo de imersão e o pH, para amostras onde não foi utilizado o peróxido de hidrogênio.

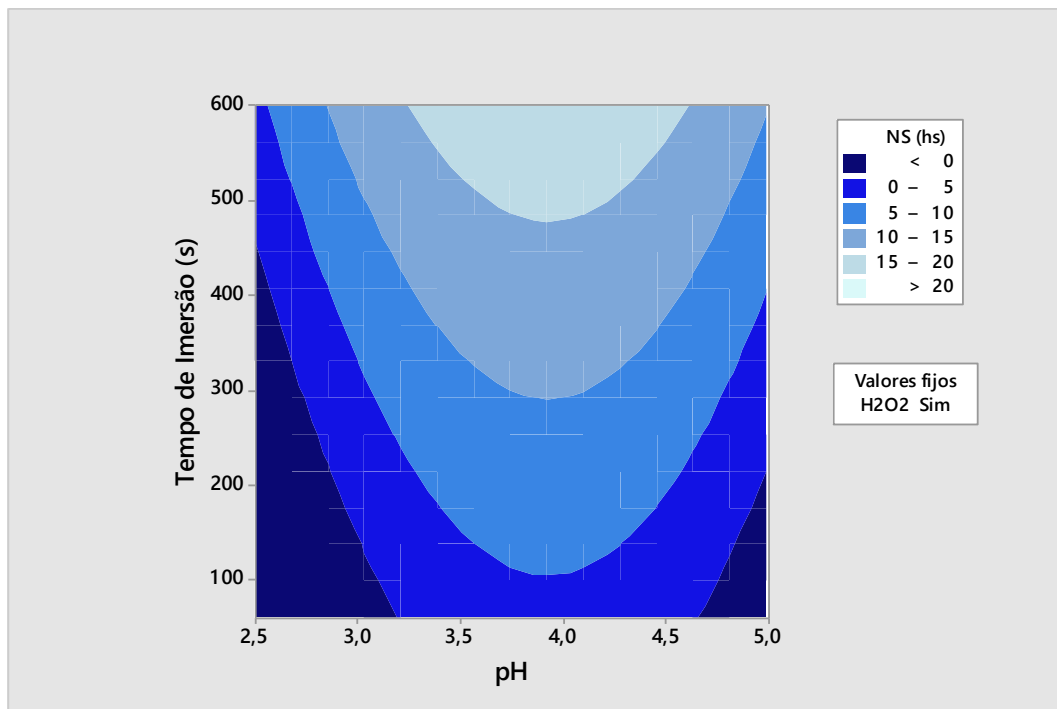


Figura 24. Gráfico de contorno para o ensaio de névoa salina em relação ao tempo de imersão e o pH, para amostras onde foi utilizado o peróxido de hidrogênio.

A análise também será focada no estudo das variáveis quando o pH é fixado no valor 4,0 com o intuito de observar o comportamento da concentração de titânio no ensaio. Este valor foi escolhido por ser aproximadamente o pH ideal para a névoa salina como visto anteriormente na figura 22.

Quando o valor de pH é fixado em 4,0 pode-se observar um novo comportamento em relação a concentração de titânio e o tempo de imersão. Quando não é usado o oxidante na solução de conversão foi possível perceber uma maior resistência à corrosão na névoa salina quando o tempo de imersão é elevado e os valores de concentração estão próximos de 3,6 (Figura 25). Por outro lado, se o peróxido de hidrogênio é colocado na solução de conversão (Figura 26) os melhores resultados são obtidos em altos tempos de imersão para uma concentração similar à análise anterior (aproximadamente 3,6), entretanto, quando os tempos de imersão são menores, foi observada uma melhoria na névoa salina para concentrações de titânio intermediárias, contradizendo os resultados obtidos no OCP (seção 5.1).

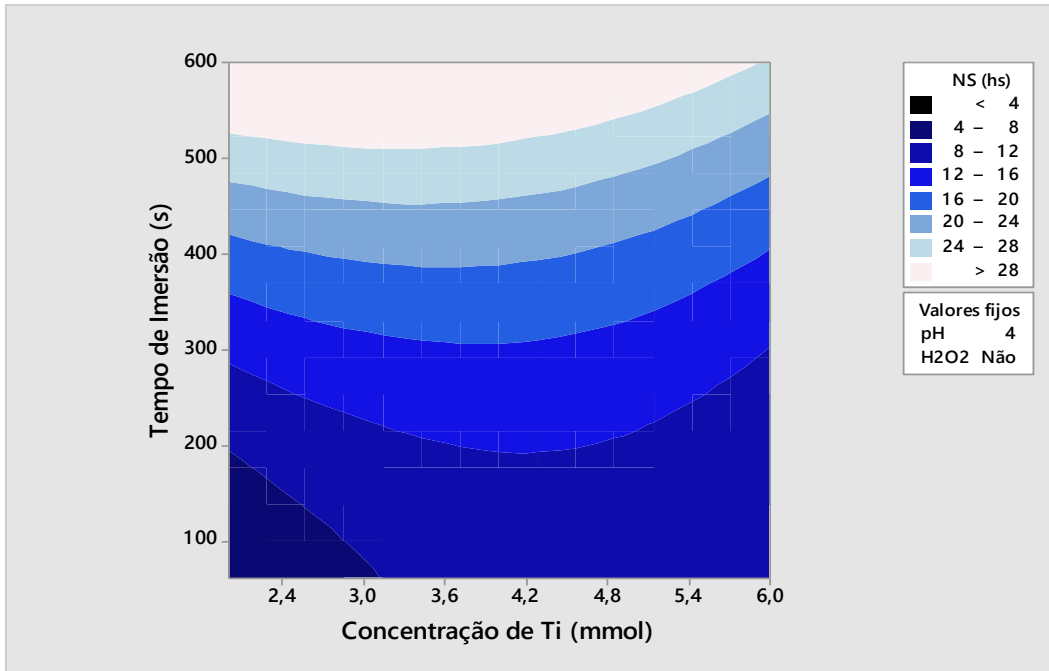


Figura 25. Gráfico de contorno para o ensaio de névoa salina em relação às variáveis concentração de titânio e tempo de imersão, com valores fixos de pH (4,0) e livre de peróxido de hidrogênio.

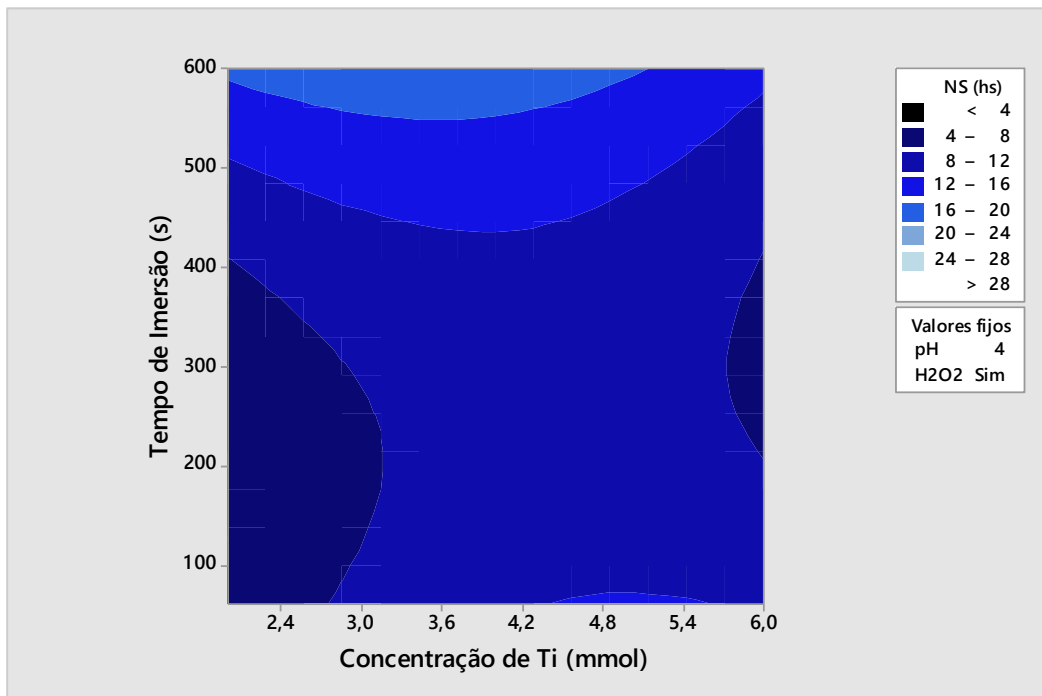


Figura 26. Gráfico de contorno para o ensaio de névoa salina em relação às variáveis concentração de titânio e tempo de imersão, com valores fixos de pH (4,0) e utilizando peróxido de hidrogênio.

Ao comparar as amostras cromatizadas com cromo trivalente e a amostra sem revestimento com as 40 peças revestidas com titânio (Tabela 4), torna-se evidente uma boa melhoria da resistência à corrosão quando usado o banho de hexafluortitânio. Neste ensaio acelerado, o aço galvanizado resistiu somente 3 horas até o primeiro sinal de corrosão branca e as amostras com cromo trivalente resistiram entre 24 e 48 horas. Dentre as 40 amostras, 32 resistiram mais que o aço galvanizado sem revestimento (3hs) e três permaneceram mais de 24 horas dentro da névoa salina até o aparecimento dos primeiros sinais de corrosão. Isto prova a melhora da resistência quando usado o revestimento nanocerâmico e como os parâmetros ótimos são necessários para obter uma camada mais resistente e uniforme.

Na figura 26 exibe-se as fotos obtidas para duas peças revestidas com cromo trivalente, o branco (sem revestimento) e as três peças mais resistentes utilizando revestimento nanocerâmico. Todas elas foram retiradas da névoa salina quando ocorreu o surgimento da primeira corrosão branca.

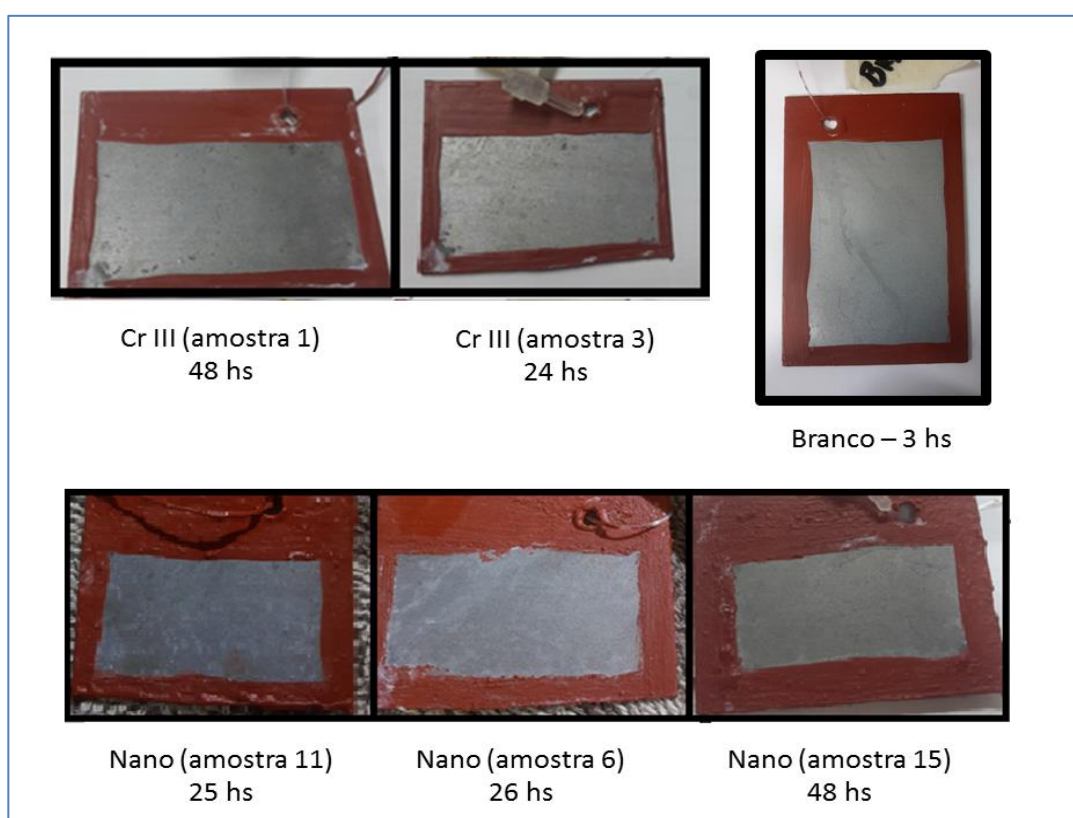


Figura 26. Imagem das amostras em névoa salina com seus respectivos tempos de resistência até a primeira corrosão branca.

5.5 Otimização de resposta

A otimização de resposta foi feita com o intuito de obter os melhores parâmetros dentro de cada variável analisada, em função das análises feitas logo acima para cada ensaio. Para que este método seja viável foram analisados os parâmetros relevantes em cada ensaio e estes foram interligados. Na figura 27 são representados os parâmetros relevantes em cada ensaio e seus valores ótimos.

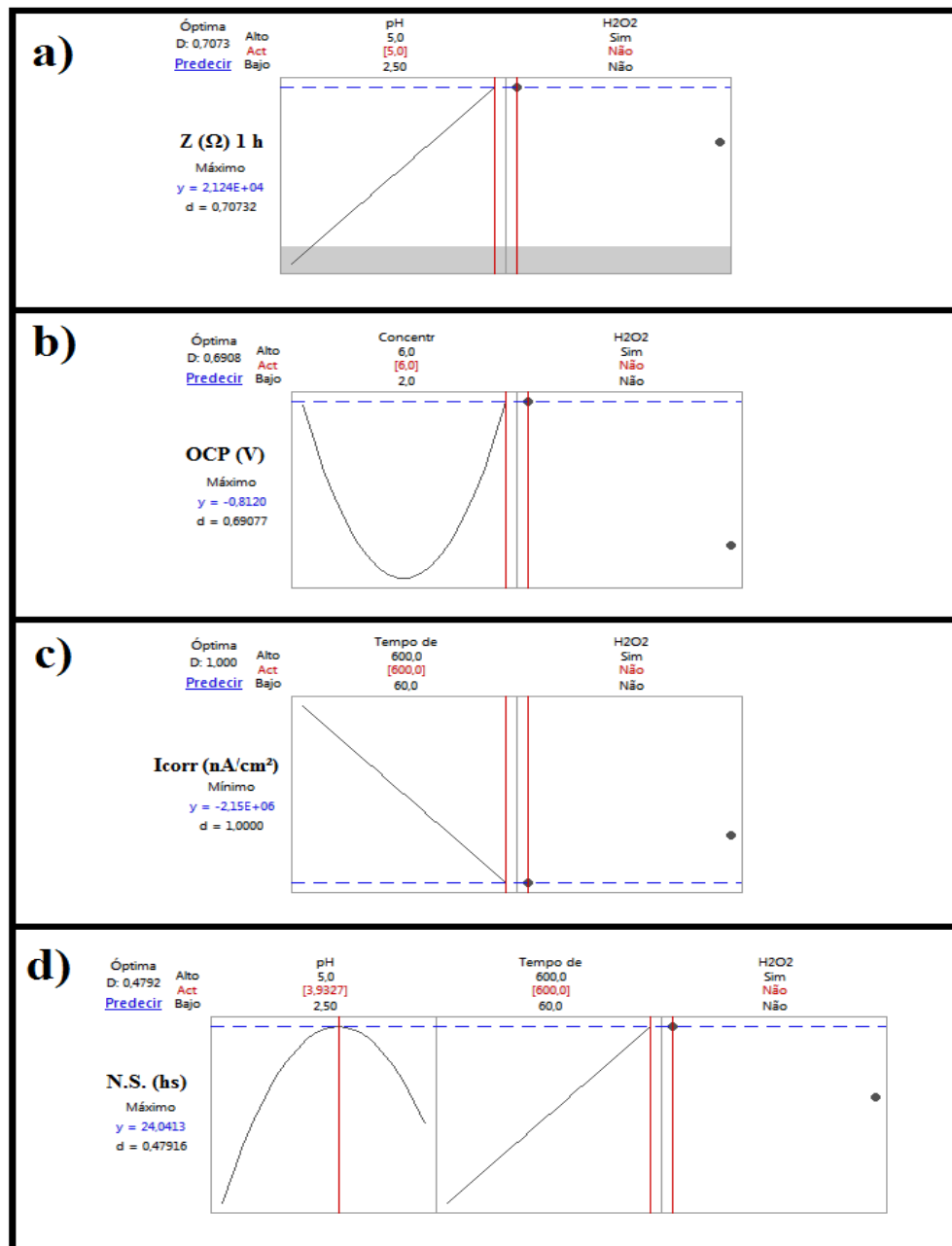


Figura 27. Otimização de parâmetros individualmente para cada ensaio (Impedância (a), OCP (b), Polarização (c) e Nevoa Salinas (d), com seus respectivos valores ideais de cada variável).

A otimização de resposta foi obtida usando somente estes 4 ensaios da Figura 27, deixando assim de lado o ensaio de impedância em 72 horas onde nenhuma variável possui uma relevância significativa para a análise estatística. Dentro destes ensaios foram considerados os parâmetros relevantes de cada um e em seguida interligados (Figura 28). Os valores ótimos são: pH 4,62, tempo de imersão de 600 segundos, concentração de titânio de 6,0 mmol e sem utilização de H₂O₂.

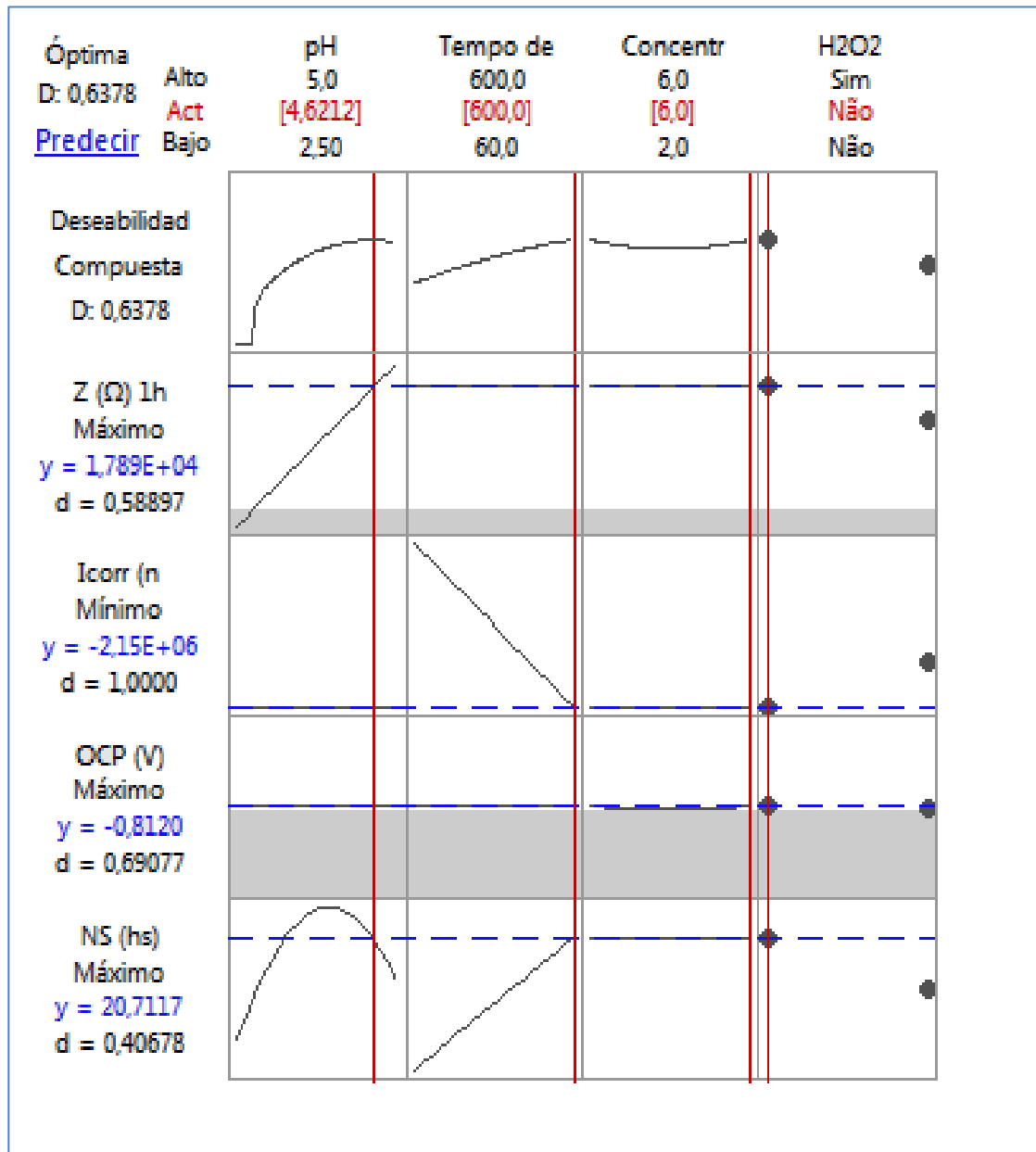


Figura 28. Comportamento das variáveis em cada ensaio (impedância, OCP, Nevoa Salina e Polarização) e otimização dos parâmetros em função dos mesmos.

Por ser o OCP um ensaio com pouca confiabilidade, devido à alta interferência de fatores externos e ao pouco tempo (1 hora) utilizado para medi-lo, o que não permite a devida estabilização do potencial de corrosão, o mesmo foi eliminado na otimização de resposta. Portanto foram obtidos valores iguais aos anteriores (Figura 28) porém sem o valor específico de 6,0 mmol como concentração ótima de titânio na solução de conversão (Figura 29).

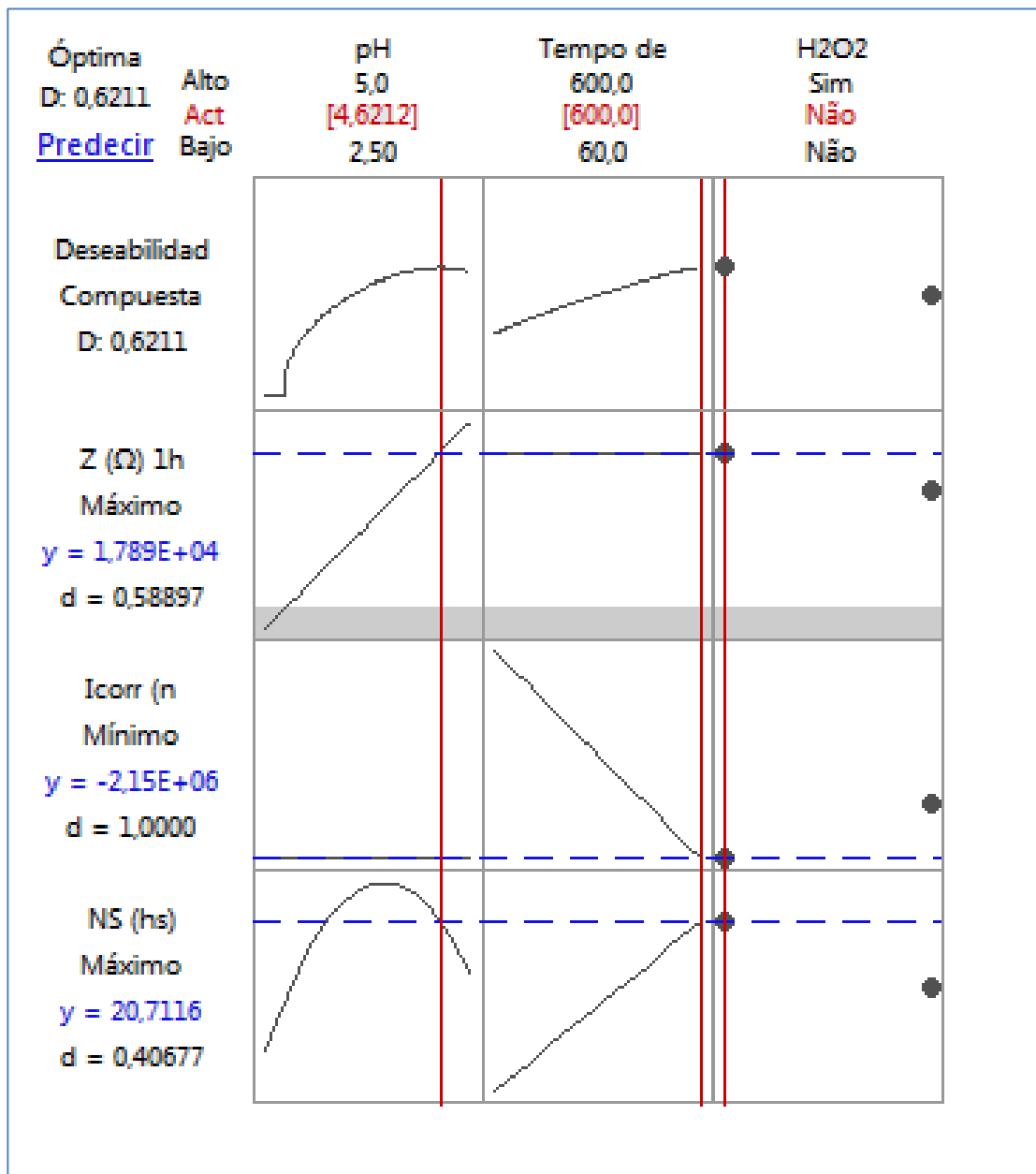


Figura 29. Comportamento das variáveis em cada ensaio (impedância, Nevoa Salina e Polarização) e otimização dos parâmetros em função dos mesmos.

Dentre as 40 peças analisadas, 3 destas se aproximam consideravelmente às condições ótimas (pH= 4,62, $t_{imersão}$ = 600s e sem H₂O₂), justificando assim a análise das mesmas. As amostras selecionadas foram: 6, 15 e 31 (Tabela 10).

Tabela 10. Amostras para análise, com suas variáveis próximas aos valores ótimos.

Peça	pH	$t_{imersão}$ (s)	H ₂ O ₂	[Ti] (mmol)
6	4,5	495	Sem	2,78
15	3,8	600	Sem	4,00
31	4,5	495	Sem	5,22
Ótimo	4,62	600	Sem	-----

5.5.1 MEV/EDS

Utilizando o ensaio de MEV é possível verificar se realmente há a deposição de revestimento na superfície do aço galvanizado. Com o auxílio do EDS verifica-se qualitativamente os elementos que estão depositados em determinado ponto ou área de interesse.

Foi realizada a análise da superfície com dois aumentos diferentes (2000x e 10000x), assim como também com duas tensões diferentes (5kV e 15kV). Estas tensões permitem analisar regiões diferentes, em que a menor tensão analisa a região mais próxima à superfície do revestimento e a tensão maior capta uma região mais profunda da peça.

As três peças juntamente com o branco e a cromatizada foram analisadas no aumento de 2000 vezes (tensão=15kV) e foi observada uma superfície muito similar entre todas elas (Figuras 30 e 31). Regiões grandes e claras com algumas regiões mais escuras distribuídas pela peça, apresentando variação de relevos.

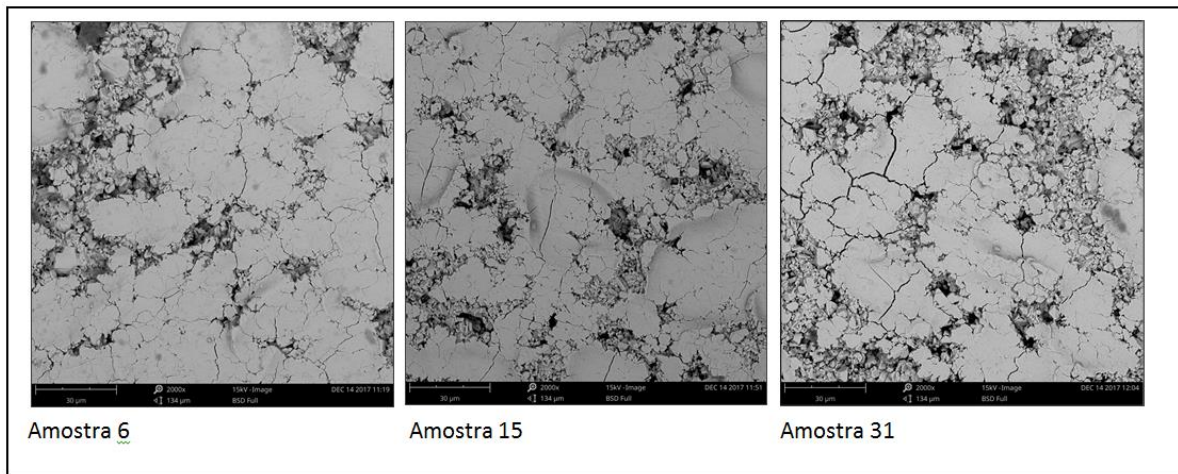


Figura 30. Análise da superfície (MEV) para as amostras 6, 15 e 31 no aumento de 2000x com tensão de 15kV.

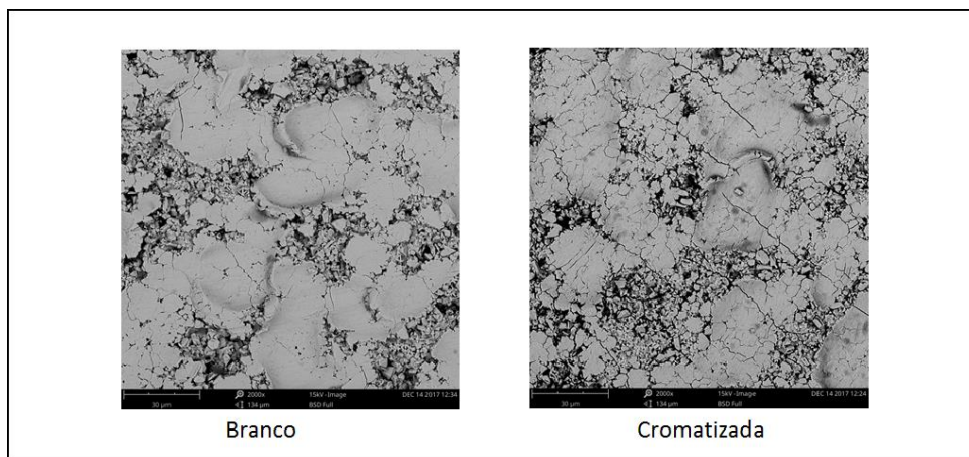


Figura 31. Análise da superfície (MEV) para o branco e a amostra cromatizada (CrIII) no aumento de 2000x com tensão de 15kV.

Quando foram analisados qualitativamente (EDS na tensão 15kV) os elementos de cada amostra, ficou demonstrada a presença de titânio nas três primeiras peças (6, 15 e 31), revestidas com hexafluortitânio. Assim como também ficou evidente a presença de cromo unicamente na amostra cromatizada. Provando então que ocorreu o depósito de interesse nas peças revestidas (tabela 11). Entretanto se analisadas as amostras numa tensão de 5kV (análise mais superficial) não é possível observar a presença de cromo na peça cromatizada e nas peças revestidas com titânio aumenta a porcentagem mássica e atômica de titânio (tabela12). Isto acontece pelo pico de energia dos elementos. O cromo possui dois

picos: um em 5,414keV que não será lido na análise quando a tensão for 5kV e o outro pico numa tensão de 0,573keV que é muito similar ao único pico do Oxigênio (0,523keV) e pode ser confundido. Já o titânio possui seus dois picos abaixo da tensão 5kV, ocorrendo a leitura deles em ambas as tensões utilizadas (5 e 15kV), portando o aumento da porcentagem na análise feita numa menor tensão pode ter ocorrido pela camada ser superficial e muito fina (diferente da camada na cromatização que são mais espessas). Quando a tensão utilizada é menor, a leitura ocorre numa profundidade menor dentro da peça, abarcando uma maior área superficial, favorecendo a leitura das camadas de nanocerâmico.

Tabela 11. Porcentagem mássico dos principais elementos para as 5 amostras analisadas (tensão= 15kV).

	amostra 6		amostra 15		amostra 31		Cromatizada		Branco	
	% atomica	%massica	% atomica	%massica	% atomica	%massica	% atomica	%massica	% atomica	%massica
Zn	38.91	69.82	54.23	78.36	51.42	77.30	34.08	66.47	67.09	84.83
C	35.31	11.64	18.89	5.01	22.33	6.17	37.54	13.45	16.94	3.94
O	17.29	7.59	16.63	5.88	17.00	6.25	21.29	10.16	7.79	2.41
Ti	0.72	0.95	0.94	1.00	0.65	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	5.39	8.26	6.58	8.12	6.40	8.21	4.42	7.36	8.17	8.83
Al	0.90	0.67	1.70	1.01	1.24	0.77	1.06	0.86	0.00	0.00
Mg	0.68	0.45	0.30	0.16	0.37	0.21	0.54	0.39	0.00	0.00
Si	0.80	0.62	0.73	0.46	0.58	0.37	0.49	0.41	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.58	0.90	0.00	0.00

Na tabela 12 pode-se observar uma maior porcentagem atômica de titânio na peça 31 do que na peça 6, que pode ser explicada pela maior concentração utilizada na solução de conversão da amostra 31 já que os outros três parâmetros (pH, $t_{imersão}$ e H_2O_2) foram iguais.

Se comparadas as amostras 6 e 15 (ambas sem peróxido de hidrogênio), verifica-se que o pH é uma variável importante. Na amostra 6 a concentração de titânio e o tempo de imersão foram menores que na peça 15, entretanto esta apresentou maior porcentagem atômica de titânio no revestimento. Observa-se então que o pH 4,5 favorece o depósito de óxido na superfície.

Ao analisar as três amostras, foi possível notar um menor depósito de óxido de titânio (porcentual atômico) na peça 15 onde o pH utilizado na solução de conversão foi 3,5. Já quando o pH aumenta para 4,5 (amostras 6 e 31) observa-se um maior depósito, justificando desta forma que ao aumentar o pH, próximo do valor

ótimo de 4,62 (figura 28), a camada aumenta e favorece a resistência a corrosão dentro dos parâmetros analisados.

Tabela 12. Porcentagem mássico dos principais elementos para as 5 amostras analisadas (tensão= 5kV).

	amostra 6		amostra 15		amostra 31		Cromatizada		Branco	
	% atomica	%massica	% atomica	%massica	% atomica	%massica	% atomica	%massica	% atomica	%massica
Zn	29.83	53.93	42.25	63.90	38.30	60.53	26.92	58.07	52.80	76.70
C	25.85	8.59	16.11	4.47	17.68	5.13	32.14	12.74	21.67	5.78
O	23.07	10.21	19.27	7.13	21.12	8.17	32.27	17.03	12.05	4.29
Ti	12.98	17.19	12.37	13.70	13.51	15.63	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	4.96	7.66	6.86	8.86	6.38	8.61	4.72	8.70	8.11	10.06
Al	1.39	1.04	1.52	0.95	1.60	1.04	1.89	1.68	2.53	1.52
Mg	0.99	0.66	0.71	0.40	0.76	0.45	0.95	0.76	1.38	0.75
Si	0.93	0.72	0.92	0.60	0.64	0.44	1.10	1.02	1.45	0.91
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

5.5.2 Névoa Salina

Quando observadas as três amostras (6, 15 e 31) na Tabela 4. pode-se notar que estas estão entre os maiores tempos dentro da névoa salina; 26, 48 e 24 horas respectivamente. Quando compradas as três peças cromatizadas (CrIII), as quais ficaram na névoa salina entre 24 e 48 horas, com as revestidas com titânio torna-se evidente a melhora das mesmas, já que o aço galvanizado somente resistiu 3 horas à nevoa salina.

5.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletrônica

Quando comparadas as três amostras com uma amostra revestida com cromo trivalente e outra sem revestimento, obteve-se uma grande melhora na peça 6, em que a concentração de titânio foi menor, contradizendo o resultado obtido no ensaio de OCP, em que a concentração indicada foi de 6mmol. Já nas outras amostras a impedância foi maior se comparada à peça sem revestimento (Branco), porém são inferiores à peça cromatizada (Figura 32).

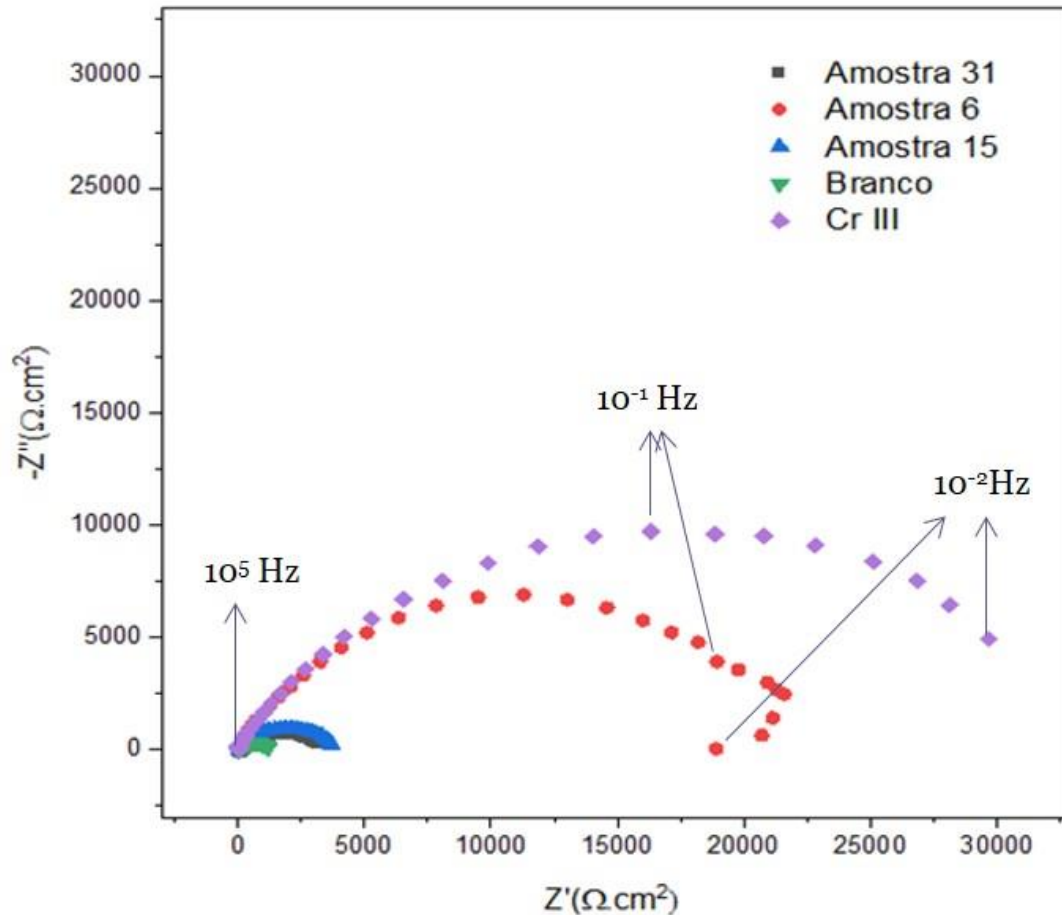


Figura 32. Diagrama de Nyquist do aço galvanizado, após uma hora em contato com solução de NaCl 0,1M, em 5 amostras diferentes: revestidas com nanocerâmico de titânio, cromatizada (Cr III) e sem revestimento (branco).

5.5.4 Polarização potenciodinâmica

Ao analisar a corrente de corrosão para as peças 6, 15 e 31 observam-se (tabela 4) valores muito diferentes para esta última, a qual acabou resultando num valor superior ($12.795.000 \text{ nA/cm}^2$) ao obtido para o aço galvanizado sem revestimento ($4.427.800 \text{ nA/cm}^2$). Quando este valor é mais elevado representa uma maior corrente de corrosão e assim uma camada menos protetora. O valor de I_{corr} foi obtido pelo método de extrapolação das linhas de Tafel (Figura 13). Entretanto para as peças 6 e 15 foi obtido o valor 430.220 nA/cm^2 e 758.340 nA/cm^2 , respectivamente, que se comparados ao cromo trivalente são levemente superior a duas das três peças cromatizadas, porém inferiores a uma de estas três (tabela 4).

6. CONCLUSÕES.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho foi possível concluir que a camada de conversão obtida com o emprego de ácido hexafluortitânio como pré-tratamento protetor é eficiente contra a corrosão e apresenta valores muito superiores ao aço galvanizado sem tratamento.

Foram obtidos os parâmetros ótimos para uma solução de conversão com um pH de 4,62, um tempo de imersão de 600 segundos (podendo ser maior, já que este foi o maior tempo analisado) e sem a utilização de peróxido de hidrogênio.

A utilização de peróxido de hidrogênio não favoreceu a proteção à corrosão por parte do revestimento. Porém quando este está presente na solução ocorre menor influência das outras variáveis na análise contra a corrosão do revestimento protetor.

A concentração de titânio é uma variável que não afeta diretamente a proteção anticorrosiva do revestimento de titânio quando analisado dentro das variáveis e seus intervalos tratados no trabalho.

As camadas nanocerâmicas apresentaram uma resistência similar ou até superior à cromatização trivalente nas primeiras horas de ensaio, contudo podem perder as propriedades com o tempo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Realizar ensaios em amostras com revestimento nanocerâmico de titânio empregando os parâmetros ótimos e mudando somente as concentrações de hexafluortitânio.

Utilizar o ensaio de impedância em maiores tempos de análise do revestimento, assim como também o emprego de câmara úmida além da névoa salina.

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

Obter análises de XPS para identificar as formas dos óxidos e hidróxidos presentes na superfície.

Utilizar um agente redutor (ácido cítrico) no lugar do agente oxidante (peróxido de hidrogênio).

Utilizar tempos de imersão maiores do que 600 segundos, mantendo os outros parâmetros dentro dos valores ótimos já obtidos.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. **Gentil, V.** Corrosão. Rio de Janeiro : LTC, 1996. 3ªed.
2. Fundamentos de Ciencia de los Materiales, cap.12 Corrosión y Protección [pdf]
3. **Bardal, E.** Corrosion and protection. Londres : Springer-Verlag, 2004.
4. **Junior, William D.Callister.** Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Uma abordagem integrada. Rio de Janeiro : LTC, 2006
5. **Nunes, L.P. e LOBO, A.C.O.** Pintura industrial na proteção anticorrosiva. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1990.
6. **William F. Smith, Javad Hashemi .**Fundamentos de la ciencia e ingenieria de materiales, 2006. 4ªed.
7. **Dutra, A.C. e Nunes, L.P.** Proteção catódica - Técnica de combate à corrosão. Rio de Janeiro: Editora Técnica,1987.
8. Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico (Revista Nº 19, maio 2004)
9. **Pierre R. Roberge.** Corrosion Engineering- Principles and practice; 2008.
10. **Ticianelli, E. A. e Gonzales, E. R.,** Eletroquímica: Princípios e aplicações. São Paulo, Brasil: Edusp, 1998.
11. Revista online - <http://economia.ig.com.br>
12. Zinc and Lead Statistics. London, U.K.: International Lead Zinc Study Group, 1996.
13. ICZ, Instituto de metais não ferrosos. Guia da Galvanização. São Paulo: s.n., 2012.
14. **Asgari, H.; Toroghinejad, M.R. e Golozar, M.A.** Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. Current Applied Physics . 2009, Vols. 9
15. **Reis de Santana e Santos, F; Liu Yao Chao; Silva, Maria R.** Estudo comparativo entre processo de cromatização hexavalente e trivalente. Universidade do vale de Paraiba.
16. **Eppensteiner, F. W. e Jenkins, M. R.** Chromate conversion coatings. Metal Finishing. 1999, Vol. 97, pp. 494-506.

17. **R.G. Duarte, A.C. Bastos, A.S. Castela, M.G.S. Ferreira.** A comparative study between Cr(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems. Progress in Inorganic Coatings, Vol: 52, (p: 320-327), 2005.
18. **Panossian, Z.** Cromatização, Pós tratamento do revestimento de Zinco: Parte III, Tratamento de Superfícies, São Paulo, nº 87, páginas 16-22, 1998.
19. **Chang, Y. T., et. al.** The effects of immersion time on morphology and electrochemical properties of the Cr(III)-based conversion coatings on zinc coated steel surface. Corrosion Science. 2008, Vol. 50, pp. 3494-3499.
20. **Srekanth, R., Pattabhi, V. e Rajan, S. S.** Molecular basis of chromium insulin interactions. Biochemical and Biophysical Research Communications. 2008, Vol. 369, pp. 725-729.
21. **Tocchetto, Marta R.L.** Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, PPGE3M-UFRGS. Porto Alegre: s.n., 2004.
22. **Júnior, Ruben B. e Carrara, Silvia M.C.M.** Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental: s.n.
23. **Soares, João Paulo.** A nanotecnologia e os impactos ambientais. [Online]pdf.
24. **Longo, Elson.** Nanotecnologia (UFSCAR), Cuiabá, MT. Julho de 2004 http://www.sbpcnet.org.br/livro/56ra/banco_conf_simp/textos/ElsonLongo.htm [Online]pdf.
25. **Brito, Edivaldo.** Saiba o que é nanotecnologia e como ela pode mudar o futuro. Techtudo, 2015. <http://www.techtudo.com.br/artigos/noticia/2013/03/saiba-o-que-e-nanotecnologia-e-como-ela-pode-mudar-o-futuro.html> [Online]
26. **Martins de Paiva Bastos, Ricardo.** Nanotecnologia: Uma revolução no desenvolvimento de novos produtos. Juiz de Fora, MG. Julho de 2006. Citação online: http://www.ufjf.br/ep/files/2014/07/2006_1_Ricardo.pdf
27. Nanotecnologia. [Online] Instituto de Inovação. http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf
28. L. Benedetti, P.L. Bonora, M. Sassoli, Proceedings of Eurocoat 94, Vol. II, Sitges, Spain, 1994, pp. 31-49.
29. **E. Almeida, L. Fedrizzi, T.C.** Diamantino, Surf. Coat. Technol. 105 (1998) 97.

30. **L. Fedrizzi et al.** The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3715–3724.
31. **Xuli Xia, Igor Zhitomirsky, Joseph R. McDermid.** Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coatings. *Journal of materials processing technology*, 2009.
32. **Nordliena, J.H., et al.** Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. *Surface and Coatings Technology*. 153, 2002.
33. **Paussa, L., Andreatta, F. e Aldighieri, P. E Fedrizzi, L.** Critical aspects in the electrochemical study of unstable coated metallic substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2010, Vol. 69, pp. 225-234.
34. **Stromberg, C.; Thissen, P.; Klueppel, I.; Fink, N.; Grundmeier, G.** Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochimica Acta* . 2006, Vols. 52 p.804–815.
35. **Andreatta F., Turco A., Graeve I., Terryn H., Fedrizzi L.** SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology* v: 201, p. 7668–7685. 2007.
36. **G. Gusmano, G. Montesperelli, M. Rapone, G. Padeletti, A. Cusmà, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Di Maggio.** Zirconia primers for corrosion resistant coatings. *Surface & Coatings Technology*. Vol: 201, (p: 5822-5828), 2007.
37. **L. Paussaa, N.C. Rosero Navarro, D. Bravin, F. Andreatta, A. Lanzutti, M. Aparicio, A. Durán, L. Fedrizzi.** ZrO₂ sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. *Progress in Organic Coatings*, Vol: 74, (p: 311-319), 2012.
38. **Tsai, Y. T., et al.** The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. *Thin Solid Films*. 2010, Vol. 518, pp. 7541-7544.
39. **Zaro, Gustavo.** Influencia dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorozircônio sobre aço galvanizado. Dissertação de mestrado. PPGEM, UFRGS. 2013
40. **Mahammadloo, H. E., et al.** Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface & Coatings Technology*. 2012, Vol. 206, pp. 4132.

41. **H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, R. Mohammad Hosseini, M. Sarayloo, H. Sameie, R. Salimi.** A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. *Progress in Organic Coatings*, Vol: 77, (p: 322-330), 2014.
42. **Verdier, S., et al.** Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. *Surface and Interface Analysis*. 2005, Vol. 37, pp. 509-516.
43. **Hamdy, A.S.; Farahat, M.** Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys. *Surface & Coatings Technology*. 2010, Vols. 204 p.2834–2840.
44. **Majdia M. R., Iman Danaeea, Seyyed Salman Seyyed Afghahib.** Preparation and Anti-Corrosive Properties of Cerium Oxide Conversion Coatings on Steel X52. 15, 2017.
45. **Onofre-Bustamante E, Domínguez-Crespo MA, Torres-Huerta AM, Olvera Martínez A, Genescá-Llongueras J, Rodríguez-Gómez FJ.** Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of AISI-1010 commercial carbon steel. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009;13(11):1785-1799.
46. **Hughes AE, Gorman JD, Miller PR, Sexton BA, Paterson PJK, Taylor RJ.** Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting. *Surface and Interface Analysis*. 2004;36(4):290-303.
47. **Wolynec, Stephan.** Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2003.
48. **NBR 8094.** Material metálico revestido e não revestido- corrosão por exposição à névoa salina. 1983.
49. **Montgomery, D. C.** Design and Analysis of Experiments. 7^a ed. Hoboken : John Wiley & Sons, 2008.
50. **Moore, R. ; Dunham, B.** Zirconation: The future of coating pretreatment process. *Metal Finishing*. 2008, Vols. p 46-55.
51. <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/protecao-dos-metais-contra-corrosao.htm>
52. <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840747/216/ApostilaDPMparte2.pdf> . Capitulo três: Controles de corrosão.

53. **Duarte Ribeiro, José Luis; Schwengber, Carla.** Série Monográfica Qualidade: Projeto de Experimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011.
54. **Bernard Moody ;** Comparative Inorganic Chemistry. Third Edition.