

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

NANOTECNOLOGIA APLICADA A TRATAMENTOS SUPERFICIAIS PARA O AÇO
CARBONO 1020 COMO ALTERNATIVA AO FOSFATO DE ZINCO

KELLY BOSSARDI

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2007

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

NANOTECNOLOGIA APLICADA A TRATAMENTOS SUPERFICIAIS PARA O AÇO
CARBONO 1020 COMO ALTERNATIVA AO FOSFATO DE ZINCO

Kelly Bossardi
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração ciência dos materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. JANE ZOPPAS FERREIRA
PPGEM - UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – DEMAT - UFRGS

Prof. Dra. Célia de Fraga Malfatti – DEMET - UFRGS

Prof. Dra. Lisete Cristine Scienza - UCS

Prof. Dr. Carlos Bergmann
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Ao meu noivo, Juliano Sadi Perotoni, pelo incentivo e apoio.

Aos meus pais, Adelchi Francisco Bossardi e Vilma Maria Aparecida Bossardi, pelo incentivo e apoio. Agradeço muito a eles.

À minha orientadora, Jane Zoppas Ferreira, pela confiança e orientação.

À Marcopolo S.A., pela oportunidade e confiança.

Ao LCOR-UCS pela disponibilização da sua infraestrutura para a realização dos testes de Kesternich e curvas de polarização. Especialmente à técnica Natália Fedumenti.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 CORROSÃO NOS AÇOS CARBONO.....	5
2.2 PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO	5
2.2.1 Fosfato de Zinco por imersão	10
2.2.2 Resíduos gerados pelo processo de fosfatização	15
2.3 NANOTECNOLOGIA	16
2.3.1 O surgimento e evolução da nanotecnologia.....	19
2.4 NANOTECNOLOGIAS APLICADAS AO TRATAMENTO SUPERFICIAL.....	20
2.4.1 Processo com Silanos	20
2.4.2 Processo Nanocerâmico.....	28
3. EXPERIMENTAL.....	33
3.1 CARACTERÍSTICAS DOS CORPOS-DE-PROVA.....	33
3.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS	34
3.2.1 Fosfato de zinco por imersão.....	34
3.2.2 Tratamento com silano	34
3.2.3 Tratamento nanocerâmico	35
3.2.4 Superfícies pintadas	36
3.2.5 Aspecto dos tratamentos utilizados em chapas de aço carbono	36
3.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	37
3.3.1 Flexibilidade.....	37
3.3.2 Impacto.....	38
3.3.3 Aderência.....	38
3.4 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO	40
3.4.1 Curvas de polarização	40
3.4.2 Testes de imersão	40
3.4.3 Ensaio acelerados em câmaras	41
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	44
4.1.1 Flexibilidade.....	44
4.1.2 Impacto.....	45
4.1.3 Aderência.....	45
4.2 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO	46
4.2.1 Curvas de polarização	46
4.2.2 Testes de imersão	52
4.2.3 Ensaio acelerados em câmaras.....	54
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	65
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
6. CONCLUSÕES	71

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processo de fosfatização simplificado	7
Figura 2.2 - Ação da camada de fosfato	8
Figura 2.3 - Processo de fosfatização por imersão: seqüência dos banhos	11
Figura 2.4 - Mecanismo de formação da camada de fosfato de zinco.....	12
Figura 2.5 - Esquema que ilustra a finalidade da passivação	14
Figura 2.6 - Escala nanométrica de objetos naturais e artificiais	18
Figura 2.7 - Marcos históricos da nanotecnologia	19
Figura 2.8 - Estrutura básica do silano	22
Figura 2.9 - Fórmula estrutural: (a) monossilano; (b) bissilano	23
Figura 2.10 - Mecanismo de ligação do sistema silano/metál: (a) bissilano ; (b) monossilano	24
Figura 2.11 - Visualização da morfologia da camada nanocerâmica comparada com o fosfato de ferro sobre aço	29
Figura 2.12 - Espessura da camada nanocerâmica comparada com as camadas obtidas pelos diferentes processos de fosfatização	30
Figura 2.13 - Massas do revestimento da nano-partícula do óxido de metal do titânio ou do zircônio que revestem o aço	30
Figura 2.14 - Performance da camada nanocerâmica	32
Figura 3.1 - Aspecto dos três diferentes tratamentos em aço carbono: (a) fosfato de zinco; (b) silano;(c) nanocerâmico e (d) pintadas	36
Figura 3.2 - Mandril cônico	37
Figura 3.3 - Equipamento utilizado para o teste de impacto	38
Figura 3.4 - Recipientes de imersão em pH2 e em pH10: (a) recipientes fechados e (b) recipientes abertos	41
Figura 3.5 - Câmara para ensaio de SO ₂ utilizada	42
Figura 3.6 - Câmara de umidade	43
Figura 4.1 - Aspecto das amostras com tratamento, sendo (a) fosfato de zinco, (b) silano e (c) nanocerâmico, com revestimento de pintura a pó, após realizado teste de flexibilidade	44

Figura 4.2 - Aspecto da amostra com o tratamento nanocerâmico e com o revestimento de pintura a pó, após realizado o teste de impacto	45
Figura 4.3 - Aspecto da amostra com o tratamento fosfato de zinco e com o revestimento de pintura a pó, após realizado o teste de aderência	46
Figura 4.4 - Curva de polarização potenciodinâmica anódica em solução de ácido sulfúrico 0,1M	47
Figura 4.5 - Curva de polarização potenciodinâmica catódica em solução de ácido sulfúrico 0,1M	47
Figura 4.6 - Curva de polarização potenciodinâmica anódica em solução de hidróxido de sódio 0,1M	48
Figura 4.7 - Curva de polarização potenciodinâmica catódica em solução de hidróxido de sódio 0,1M	49
Figura 4.8 - Curva de polarização potenciodinâmica anódica em solução de cloreto de sódio 0,1M	50
Figura 4.9 - Curva de polarização potenciodinâmica catódica em solução de cloreto de sódio 0,1M	50
Figura 4.10 - Amostras tratadas submetidas ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre após o primeiro ciclo: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano	55
Figura 4.11 - Amostras tratadas submetidas ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre após o segundo ciclo: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano	55
Figura 4.12 - Amostras tratadas submetidas ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre após o terceiro ciclo: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano	55
Figura 4.13 - Amostras tratadas submetidas ao ensaios de névoa salina neutra com 24 horas de exposição: (a) (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano.....	56
Figura 4.14 - Amostras tratadas submetidas ao ensaios de névoa salina neutra com 24 horas de exposição: (a) (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano.....	57
Figura 4.15 - Amostras tratadas e pintadas submetidas ao ensaio de névoa salina neutra com 48 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano	58
Figura 4.16 - Amostras tratadas e pintadas submetidas ao ensaio de névoa salina neutra: (a) fosfato de zinco com 432 horas de exposição, (b) nanocerâmico com 480 horas de exposição e (c) silano com 480 horas de exposição	59

Figura 4.17 - Amostras tratadas e pintadas submetidas ao ensaio de névoa salina neutra após 628 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano	59
Figura 4.18 - Chapas de aço carbono 1020 pintadas submetidas ao ensaio névoa salina neutras após 250 horas de exposição	60
Figuro 4.19 - Amostras tratadas submetidas ao ensaio de umidade com 24 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e(c) silano	62
Figura 4.20 - Amostras tratadas submetidas ao ensaio de umidade com 72 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e(c) silano	62
Figura 4.21 - Amostras tratadas submetidas ao ensaio de umidade com 240 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e(c) silano	63
Figura 4.22 - Amostras tratadas e pintadas submetidas ao ensaio de umidade com 1000 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e(c) silano	64
Figura 4.23 - Microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono sem tratamento superficial	65
Figura 4.24 - Microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono com tratamento fosfato de zinco	66
Figura 4.25 - Microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono com tratamento nanocerâmico	66
Figura 4.26 - Microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono com tratamento silano.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química do aço carbono	33
Tabela 3.2 - Etapas e condições do processo de fosfatização	34
Tabela 3.3 - Etapas e condições do processo de silano	35
Tabela 3.4 - Etapas e condições o processo do nanocerâmico	35
Tabela 3.5 - Classificação do grau de aderência conforme NBR 11003	39
Tabela 4.1 - Resultados do ensaio de imersão em água destilada	51
Tabela 4.2 - Resultados do ensaio de imersão em meios ácido (pH2) e alcalino (pH10)	53
Tabela 4.3 - Resultados do ensaio de exposição à névoa salina neutra das amostras pintadas	58
Tabela 4.4 - Resultados do ensaio de resistência à umidade	61
Tabela 4.5 - Resultados do ensaio de resistência à umidade das amostras pintadas	64

RESUMO

O sistema de tratamento do aço tem sido utilizado com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão e melhorar a adesão da tinta sobre o substrato. Porém, a fosfatização convencional traz danos ao meio ambiente. Com o intuito de realizar o desenvolvimento sustentável, novos processos de tratamentos têm sido desenvolvidos a fim de substituir o processo de fosfatização, reduzir o impacto ambiental e promover o progresso nos tratamentos. Neste trabalho foi realizada uma avaliação comparativa entre dois tratamentos superficiais para aço de baixo carbono isentos de metais pesados (nanocerâmico e silano) e a fosfatização. Para este estudo foram utilizadas chapas de aço carbono 1020 laminado a frio como substrato. Com o objetivo de verificar a resistência anticorrosiva dos tratamentos sem pintura foram realizados ensaios de exposição à umidade, imersão em água, imersão em soluções aquosas de pH 2 e pH 10 e curvas de polarização anódicas e catódicas e em soluções de NaCl, NaOH e H₂SO₄. As amostras pintadas com tinta a pó microtexturizada foram submetidas aos ensaios de exposição à névoa salina neutra, dióxido de enxofre e umidade, além dos ensaios mecânicos de aderência, flexibilidade e impacto. Os resultados de resistência mecânica demonstraram um bom desempenho de todos os tratamentos. Quanto à resistência anticorrosiva pode-se verificar, a partir das curvas de polarização anódicas e catódicas,, que os tratamentos testados se comportam de maneira peculiar nos diferentes meios, mostrando uma ligeira superioridade com relação ao fosfato de zinco. Os resultados quanto a resistência à corrosão, para as amostras cujos tratamentos foram conjugados com pintura a pó, mostraram que todos os sistemas obtiveram comportamento semelhante e satisfatório.

ABSTRACT

The steel treatment system had been using with purpose of increase the corrosion resistance and to improve the paint adhesion on substratum. However, the conventional phosphatation causes damage the environment. With purpose to permit a sustainable development, new treatment process has been developing in order to replace the phosphatation process, to minimize the environmental impact and to promote the progress in the treatments. In this work has been carried out an assessment comparative between two different steel treatment area of low carbon, free of heavy metals (nanoceramic and silane) and the phosphatation. During the study have been used as substratum, steel carbon plate 1020 which was laminated by cold. Having in mind to check the anticorrosive resistance treatments without painting, have been carried test out of exposure to humidity, water immersion besides immersion in water solution of pH 2 and pH 10 and variations of polarization anodic and cathodic besides solutions of NaCl, NaOH and H₂SO₄. The samples have painted with microtexturizada ink dust have been subjected test of exposition at the neutral saline mist, dioxide of sulfur and humidity, besides mechanical assays of tack, flexibility and impact. The resistance results mechanics had demonstrated a good performance of all the treatments. Regarding anticorrosive resistance, can be verified that from the anodic and cathodic curves of polarization, the tested treatments have had a peculiar performance in each different situations, showing a small superiority considering the phosphating of zinc. However the results of resistance corrosion, for the samples whose treatments had been conjugated with painting the dust, have been shown us that all the systems had gotten similar and satisfactory behavior.

1. INTRODUÇÃO

Em geral a aplicação industrial de pinturas sobre metais requer o uso de uma camada de conversão química, sobretudo quando há requisitos de qualidade, como resistência à corrosão elevada. Preferencialmente, a camada de conversão deve contribuir para que o sistema total proporcione a resistência à corrosão desejada, assim como promover uma forte aderência da tinta ao metal-base.

O uso do fosfato de zinco como tratamento superficial para melhorar a resistência à corrosão de substratos metálicos, remonta o início do século XX. Na década de 30 surge um novo conceito de proteção anti-corrosiva onde associava-se finas camadas de fosfato de zinco ao recobrimento com camadas de tintas. Com o desenvolvimento tecnológico das formulações de tintas e métodos de aplicação o processo de fosfatização sofreu diversas alterações. Porém, as altas exigências no aperfeiçoamento ainda maior do sistema de tratamento visando baixíssimas quantidades de resíduos gerados no processo, limitam o ciclo de vida do sistema de fosfatização. Estima-se que, em 10 anos, o processo de fosfatização não acompanhará as novas exigências do mercado de tratamento de superfície, mercado este que, de forma dinâmica, sempre visa atingir menor custo, menor impacto ambiental e maior vida útil do produto acabado. O uso da nanotecnologia, como fornecedora dos recursos necessários para cobrir as exigências atuais do processo de fosfatização, aponta como uma tecnologia promissora para o tratamento de superfícies metálicas (REIS, 2006).

O segmento de tratamento de superfície prévio à pintura emprega grandes esforços para o desenvolvimento de novos processos, sendo objetivada a busca por revestimentos que proporcionam melhor desempenho em relação à resistência à corrosão, maior produtividade e menor geração de resíduos. Devido à alta competitividade existente, os novos sistemas necessitam de maior dinamismo, como por exemplo, processos compactos e com menor tempo de processamento. Não é apenas o aumento de produtividade que é requerido, mas também processos que proporcionem reduções significativas em relação ao uso de recursos naturais (REIS, 2005).

Camadas de conversão à base de fosfatos (ferro, zinco, tricatiônico) têm sido utilizadas durante muitos anos. Entretanto, os regulamentos ambientais em diversos países estão cada vez mais rigorosos quanto aos compostos lançados nos efluentes provenientes do processo de fosfatização. Conseqüentemente, torna-se necessária a existência de alternativas aceitáveis à utilização dos fosfatizantes. (TESTA, 2005).

A redução de volume de efluentes, bem como da carga poluidora gerada nos processos industriais, tem se mostrado de fundamental importância na compatibilização das atividades produtivas com o meio ambiente. Atualmente considera-se indissociável a minimização de efluentes dos conceitos de produtividade (WENG, 1998).

Uma nova geração de tratamentos de conversão tem sido descoberta recentemente para substituir os revestimentos de fosfatos, com a melhoria significativa tanto no campo ecológico como na questão econômica. Estes processos estão livres de metais pesados tais como níquel, manganês, zinco, fósforo e cromo apresentam segurança dos trabalhadores e promovem a redução no uso de águas.

Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo entre um processo de fosfatização comercial e dois outros tipos de revestimentos, nanocerâmico e silano, também comerciais. Para este estudo foram utilizadas chapas de aço carbono 1020 laminado a frio como substrato. Com o objetivo de verificar a resistência anticorrosiva dos tratamentos sem pintura foram realizados ensaios de exposição à umidade, imersão em água, imersão em soluções aquosas de pH 2 e pH 10 e curvas de polarização anódicas e catódicas e em soluções de NaCl, NaOH e H₂SO₄. As amostras pintadas com tinta a pó microtexturizada foram submetidas aos ensaios de exposição à névoa salina neutra, dióxido de enxofre e umidade, além dos ensaios mecânicos de aderência, flexibilidade e impacto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORROSÃO NOS AÇOS CARBONO

O aço carbono é a liga metálica mais largamente utilizada para construção de estruturas e equipamentos devido as suas excelentes propriedades mecânicas.

Em geral define-se, metalurgicamente, “aço carbono” como sendo uma liga de ferro contendo entre 0,05 e 2,0% em massa de carbono. Além do ferro e do carbono, esses aços contêm sempre alguma quantidade de manganês, enxofre e fósforo, podendo apresentar ainda pequena quantidade de silício, alumínio e cobre.

Como o ferro é um metal considerado ativo, é quase sempre necessário a aplicação de um método de prevenção à corrosão, usualmente na forma de revestimentos metálicos ou não metálicos, orgânicos ou inorgânicos. O contato direto com a atmosfera ou qualquer outro meio contendo oxigênio, água ou umidade, produz no aço carbono uma forma de corrosão generalizada (vulgarmente chamada de ferrugem), com a formação de camadas de óxidos. A ferrugem é tanto mais intensa quando mais elevados forem a umidade e a temperatura, podendo ainda ser acelerada pela presença de agentes poluidores (cloretos, SO_2 e SO_3 , principalmente) (TELLES, 1976).

A corrosão é um processo natural, indesejável e, para atenuar essa tendência termodinâmica, dispõe-se de vários métodos de controle da corrosão, sendo que a pintura destaca-se como um dos mais utilizados.

2.2 PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO

Este processo foi descoberto em 1869 por Ross, sendo o grande desenvolvimento tecnológico realizado por diversos pesquisadores, valendo citar: Coslett, Richards, Machu e Rausch. Os frutos de trabalhos de pesquisa de aproximadamente 130 anos resultaram em um processo robusto e altamente eficiente. Entretanto, o processo de fosfatização apresenta problemas crônicos como, por exemplo, a necessidade de adição de íons de níquel para promover resistência à

corrosão adequada às normas e requisitos de qualidade. Com a necessidade do emprego de sais de níquel, surge a problemática enfrentada devido à classificação dos sais de níquel como possíveis causadores de câncer. Outra problemática relacionada do processo de fosfatização reside na alta geração de resíduos, em torno de 2 g/m² a 4 g/m² (lama seca), constituída principalmente por fosfato de ferro, lama esta que deve ser disposta como resíduo industrial (REIS, 2004). Durante anos empregaram-se grandes esforços na pesquisa de novos processos de fosfatização de zinco isentos de níquel. A isenção deste íon confere à camada depositada e ao conjunto fosfato/pintura resistência contra corrosão insuficiente para atendimento dos padrões de qualidade (REIS, 2005).

Segundo Sobrinho (2006) o processo de fosfatização, sendo o tratamento de superfície mais utilizado pelas indústrias automotivas, de eletrodomésticos e de deformação a frio, tem como finalidade proteger o substrato através da conversão química da superfície metálica depositando uma camada de fosfato de pequena espessura e microcristalina (fosfato de manganês, zinco e tricatiônico) ou uma camada amorfa (fosfato de ferro). O fato da camada formada ter quase a mesma estrutura do substrato (retículo cristalino) confere-lhe uma perfeita aderência ao metal-base e uma excelente capacidade de absorção.

Sabe-se que apenas o fosfato não pode ser usado como fim anticorrosivo, devido a sua porosidade apresentando pouca eficácia contra a corrosão dos metais quando usado isoladamente, porém, quando usado com um tratamento posterior, como pintura ou oleamento, apresenta um poder sinérgico, o que aumenta muito a eficiência de proteção anticorrosiva (MONTEMEZZO, 2003).

Conforme Andrade e Oliveira (2001) e Montemezzo (2003), embora a finalidade mais visada da fosfatização de metais seja o aumento da proteção anticorrosiva, existem outros motivos para o uso da mesma:

- preparar a superfície metálica para receber agente adesivo metal/borracha ou os vários tipos de camadas plásticas existentes;
- preparar o metal para sofrer deformações e para minimizar a fricção causada, agindo como base de aderência para os óleos e lubrificantes;
- melhorar resistência à corrosão de partes metálicas, propiciando a impregnação de óleos e ceras protetivas;

- proteger, temporariamente, a peça a ser recoberta;
- aumentar sensivelmente a ancoragem da tinta ao substrato;
- oferecer proteção contra a corrosão, durante o tempo de vida do produto;
- prevenir a formação de corrosão subcutânea.

A fosfatização promove, na superfície metálica, a formação de cristais de fosfato do metal, convertendo-a de metálica a não metálica. A fosfatização sozinha aumenta a resistência à corrosão em torno de 5 vezes, porém quando associada com a pintura, o aumento é de cerca de 700 vezes. A fosfatização consiste na reação de ácido fosfórico diluído e outras substâncias químicas formando uma camada de fosfato cristalino insolúvel. Na figura 2.1 é possível observar, simplifcamente, o que ocorre na superfície do metal durante o processo de fosfatização (GNECCO *et. al*, 2003).

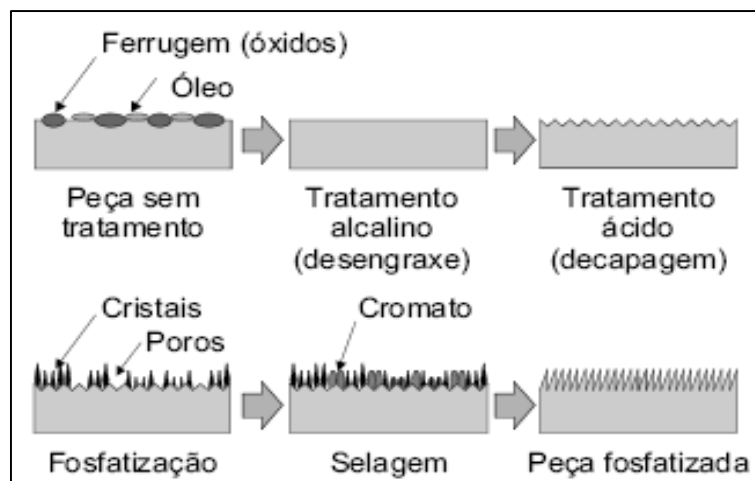


Figura 2.1 – Processo de fosfatização simplificado
 Fonte: GNECCO, 2003

Segundo Roy e Debnath (1993), o aumento da aderência é causado pelo fato da afinidade química entre camada de fosfato/metal e camada de fosfato/tinta ser maior que a afinidade metal/tinta. Outro fator é o fato da superfície fosfatizada apresentar maior rugosidade e maior porosidade que a superfície do metal cru, o que conferirá uma maior retenção da tinta. Esse fato duplo aumenta a proteção à corrosão.

O processo de fosfatização é usado com a finalidade de adequar a superfície metálica ao uso. A camada formada de fosfato de zinco é o resultado da reação

química entre uma solução ácida aquosa diluída, contendo metais solúveis, e um substrato metálico. Podendo essa reação ser ocasionada em sistemas de imersão, aspersão ou aplicação manual da solução no substrato a ser tratado (DONOFRIO, 2004). A camada formada apresentará a característica de camada densa, cristalina e uniforme, que fará parte integrante do substrato tratado. Por alteração do processo/solução do banho de fosfato, podemos obter desde camadas amorfas até camadas cristalinas (DONOFRIO , 2005).

A Figura 2.2 mostra como a camada de conversão do fosfato protege o aço contra a corrosão eletroquímica. Os cristais do fosfato de zinco formam uma camada inerte minimizando, desta forma, o efeito de micro-celulas em picos e vales.

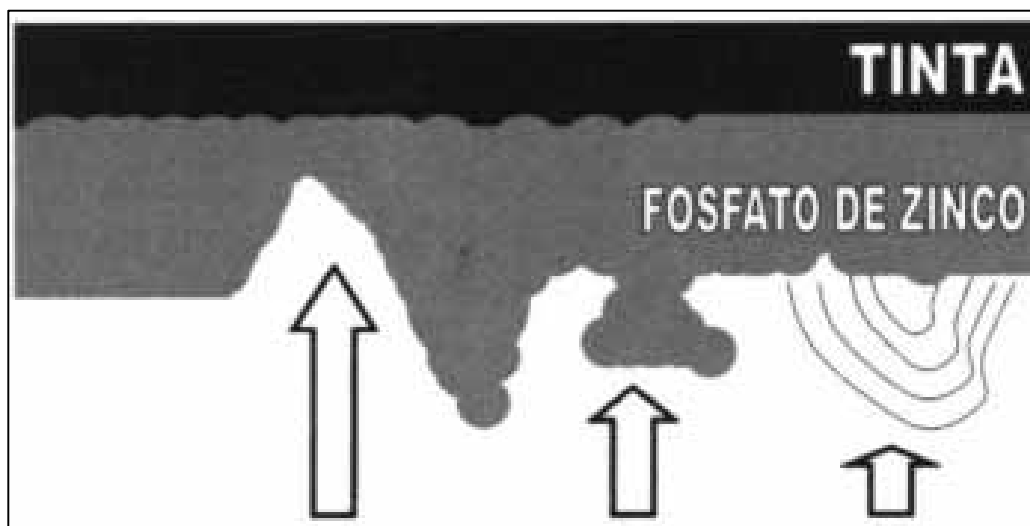


Figura 2.2 - Ação da camada de fosfato

Fonte: REIS, 2005

As camadas de fosfato produzidos no aço, aço galvanizado, alumínio e outros metais similares mostram uma estrutura cristalina com cristais que variam, aproximadamente, 100 micrômetros no tamanho. Há vários trabalhos que relataram um grande número de diferentes camadas de fosfato formadas. A composição das camadas de fosfato é influenciada por um número de fatores tais como o método de aplicação (spray ou imersão), o grau de agitação do banho, da química do banho, do tipo e da quantidade do acelerador, da presença de outros íons do metal. Além das diferentes composições das camadas de fosfato, o tamanho do cristal formado também

sofre alterações que depende de muitos fatores como a composição do banho, a temperatura, o método da preparação da superfície, do tempo de imersão ou exposição ao jateamento do *spray*, etc. Os cristais podem apresentar a forma de placas, de agulhas e de grãos, tendo a dimensão de algumas dezenas de micrômetros dependendo do tempo de imersão ou exposição ao chateamento do *spray* (NARAYANAN, 2005).

Montemezzo (2003), Donofrio (2005) e Gruss (2005) apresentam quatro tipos básicos de processos de fosfatização: fosfato tricatiônico, manganês, zinco e ferro. Desses quatro tipos o mais usual é o fosfato de zinco, com finalidade de proteção anticorrosiva e base para pintura.

Na seqüência, é possível verificar os dados técnicos do diferentes processos de fosfatização:

A) Fosfato de zinco e tricatiônico imersão/spray para pintura:

- Estrutura cristalina definida;
- Massa de camada: 1,8 a 4 g/m²;
- Excelente aderência de tintas;
- Excelente resistência à corrosão;
- Não há descarte do banho, somente em caso de contaminação.

B) Fosfato de zinco imersão para oleamento, trefila ou estampagem:

- Estrutura cristalina definida;
- Massa de camada: 4,0 a 6,0 g/m²;
- Excelente absorção de óleos e sabões;
- Excelente resistência à corrosão;
- Não há descarte do banho, somente em caso de contaminação.

C) Fosfato de manganês imersão para oleamento:

- Estrutura cristalina definida;
- Massa de camada: 10 a 25 g/m²;
- Excelente absorção de óleos;
- Excelente resistência à corrosão;

- Não há descarte do banho, somente em caso de contaminação.

D) Fosfato de ferro spray para pintura:

- Estrutura amorfa;
- Massa de camada: 0,6 a 1,5 g/m²;
- Excelente aderência de tintas;
- Boa resistência à corrosão;
- Exige descarte de banho periodicamente.

2.2.1 Fosfato de Zinco por imersão

Um revestimento protetor de metais deve agir como uma barreira física, química, ou ambas, a qual deve atuar contra os agentes agressivos do meio ao qual será exposto o metal. Os revestimentos à base de fosfato de zinco são obtidos pela formação de uma camada de fosfatos insolúveis, principalmente fosfato de zinco e fosfato de zinco e ferro hidratados. O revestimento formado é um conjunto de monocristais que se combinam e formam uma camada relativamente compacta e homogênea, com uma porosidade característica do nível de superposição dos cristais sobre o substrato. Esta porosidade é devida aos interstícios remanescentes entre os cristais. Os depósitos assim formados são conhecidos como revestimentos protetores por conversão química e podem ser definidos como um processo que consiste na transformação da superfície do metal de seu estado metálico num outro composto insolúvel (ROY e DEBNATH, 1993).

O fluxograma de um processo de fosfatização por imersão pode ser observado na figura 2.3.

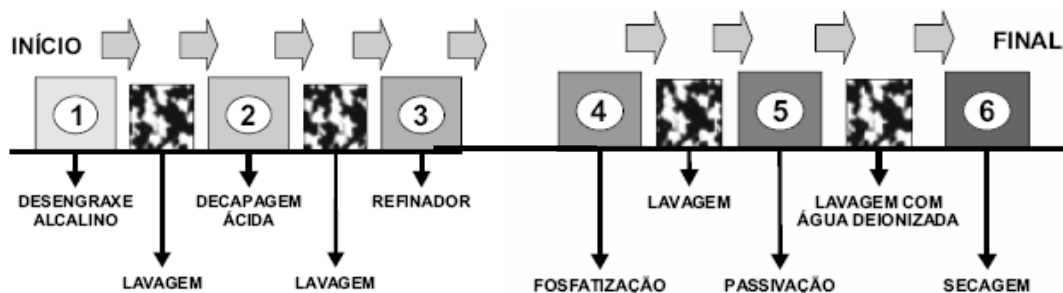


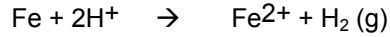
Figura 2.3 – Processo de fosfatização por imersão: seqüência dos banhos
 Fonte: GNECCO, 2003

No processo de fosfatização, a primeira etapa é constituída pelo desengraxe alcalino, que tem como objetivo a remoção dos óleos e sujidades que se encontram na superfície do metal. Os enxágües entre os processos possuem a finalidade de evitar a contaminação dos banhos posteriores e possibilitar a neutralização do material para prosseguir para a etapa seguinte. A decapagem ácida tem por objetivo a remoção da camada de óxidos e carepas de solda. (REIS e BARITS, 2004).

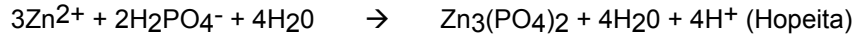
O refinador tem como finalidade criar pontos de nucleação na superfície metálica que induzam à formação de cristais pequenos e fortemente aderidos (REIS e BARITS, 2004). O tamanho dos cristais é importante para o desempenho da fosfatização. A boa eficiência do refinador, que é constituído de sais de titânio, depende de uma boa operação prévia de desengraxe e decapagem (DONOFRIO, 2004).

O objetivo da fosfatização é depositar uma camada de cristais pequenos e insolúveis sobre a superfície do metal. Os cristais se formam por uma série de reações químicas, o que lhes confere ótima ligação com o metal e praticamente cobrem toda a superfície (SOBRINHO, 2006). Assim a superfície do metal imerso da solução fosfatizante transforma-se em uma camada de fosfato. Para o fosfato de zinco sobre uma peça ferrosa, o mecanismo de fosfatização pode ser descrito como segue (WENG *et. al* 1998):

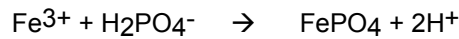
Ataque a partir da Acidez Livre



Formação dos Cristais de Fosfato



Formação da Lama de Fosfato (Borra)



Na primeira etapa ocorre o ataque à superfície metálica pela acidez livre do banho. Seguindo esta reação, na zona catódica, haverá a liberação do hidrogênio. A redução instantânea da acidez (pH) na interface metal / banho, favorece a precipitação da camada de “FOSFATO”, camada esta insolúvel em água e no meio em que se dá a sua formação (ANDRADE e OLIVEIRA, 2001). Portanto nas reações de formação dos cristais ocorre, primeiramente, a dissolução do metal e liberação de hidrogênio e após a hidrólise e precipitação do fosfato insolúvel (GNECCO, 2003). O mecanismo de formação da camada de fosfato de zinco pode ser observado na figura 2.4.

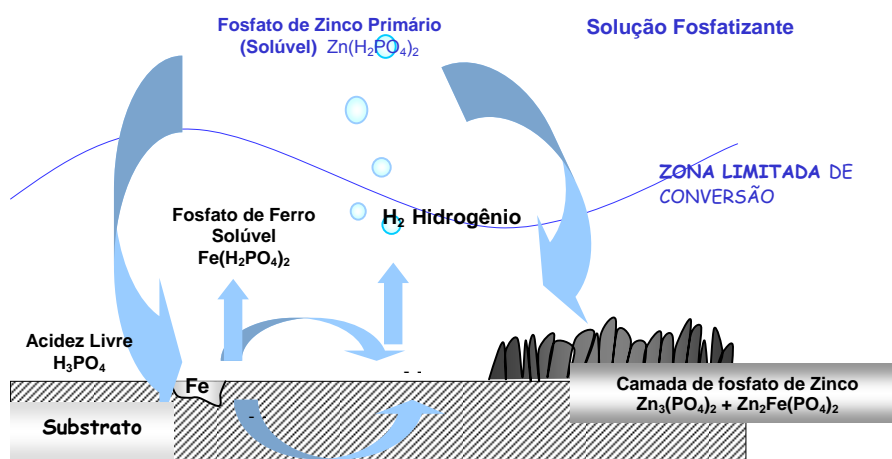


Figura 2.4 – Mecanismo de formação da camada de fosfato de zinco

Fonte: REIS, 2004

A primeira reação deve ser analisada não apenas como uma reação precursora, mas também como uma das responsáveis pela estrutura e tipo de camada que se deseja. A maior influência ocorre com o valor de acidez livre, sendo que, quanto maior for este valor, maior será o ataque ao metal base. Assim a massa de camada e até mesmo a sua formação sofrem grande interferência com este valor. A camada começará a ser formada quando, na interface, houver uma supersaturação. Em fosfatos trabalhados com baixo valor de acidez livre, há uma supersaturação da solução na interface, o que gera uma deposição mais acelerada. Esta primeira reação também é de vital importância sobre o que será gerado de resíduo. A quantidade de borra será determinada pela relação entre a perda do substrato no ato desta primeira reação pela massa de camada depositada. Quanto maior for esta relação, maior será a quantidade de borra formada (REIS e BARITS, 2004).

Nos processos de fosfatização, é usual a adição de aceleradores. A formação de camada de fosfato ocorre em tempo curto graças a adição destes aceleradores que são também chamados de agentes oxidantes. Quando em excesso, precipitam o ferro e o zinco da solução desequilibrando o banho e diminuindo a acidez livre tirando o banho de sua relação. Quando em menor quantidade que o recomendado, ocorre má deposição de fosfato de zinco ocasionando amarelamento da peça, cristalização grosseira e não uniforme (REIS, 2004). São adicionados nos banhos de fosfatização e não diretamente no produto concentrado por serem instáveis. Entre os agentes oxidantes utilizados, pode-se citar os nitratos, cloratos, nitritos e os peróxidos. São adicionados nos banhos por 3 motivos (MONTEMEZZO, 2003):

- Depolarização da superfície metálica (remove a camada de hidrogênio formada na superfície do metal devido ao ataque pela acidez livre do banho de fosfato);
- Acelera o processo de deposição dos cristais;
- Precipita o ferro que foi removido pela acidez livre e ficou em solução.

A passivação trata-se de uma etapa posterior à fosfatização que tem por finalidade selar os poros deixados na camada de fosfato, conforme figura 2.5. Esta etapa final de passivação também é chamada de “selagem com cromo” (SOBRINHO, 2006). Atualmente, o cromo hexavalente (Cromo VI) sofre restrições e em seu lugar é usado taninato para selar ou passivar (ANDRADE, 2001). Após a passivação, é

realizada a operação de secagem das peças, que seguem para a pintura. Geralmente as peças passam por fornos ou sopros de ar quente a temperaturas entre 100 e 150 °C, para que toda a umidade da superfície, que poderia formar bolhas e prejudicar a pintura, seja eliminada (REIS, 2004).

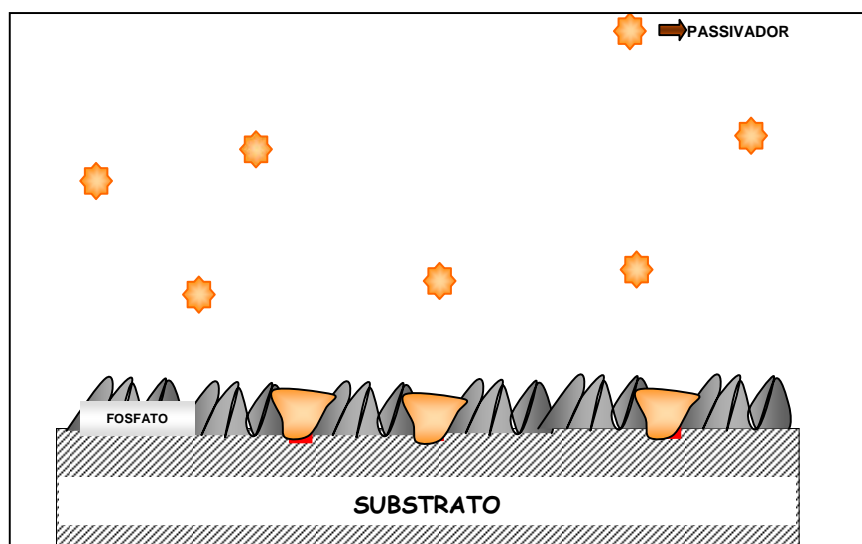


Figura 2.5 – Esquema que ilustra a finalidade da passivação

Fonte: REIS, 2004

Vários estudos mostram a tentativa de melhorar o processo de fosfatização convencional, dentre os quais segue a citação de dois:

Banczek *et. al* (2004) adicionou um composto orgânico aos banhos de fosfato de zinco e tricatiônico com intuito de melhorar o desempenho no processo inibidor da corrosão do metal base, além de diminuir uma das etapas existentes na indústria de tratamento de superfície, quando se emprega o inibidor de corrosão. O composto escolhido foi o tolitriazol (TTA) devido ao seu caráter inibidor misto (atuando tanto como inibidor anódico quanto catódico). A análise das curvas de polarização anódica revelaram que em toda faixa de potencial estudado ocorreu uma diminuição no valor da densidade de corrente com a adição do TTA na formulação dos banhos, sugerindo uma maior resistência à corrosão.

Rodrigues *et. al* (2005), objetivou seu estudo na substituição do níquel (Ni), presente em banhos de fosfato de zinco, por outro íon metálico (M) menos agressivo ao meio ambiente. A utilização do níquel em banhos de fosfatização melhora as

propriedades contra a corrosão e de adesão do revestimento de fosfato. Porém, por ser agressivo ao meio ambiente, há a necessidade de processos de fosfatização que minimizem consideravelmente a concentração de níquel presente na solução de fosfato, ou que o eliminem totalmente. Verificaram ainda que o Ni pode ser substituído pelo metal “M”, de baixa toxicidade, em banhos de fosfatização e que a adição de “M” não altera a massa da camada de fosfato, mas altera a morfologia dos cristais depositados na superfície metálica.

2.2.2 Resíduos gerados pelo processo de fosfatização

O processo de fosfatização é uma das técnicas mais apropriadas para o tratamento de superfície dos metais na prática industrial. Desde o último século os revestimentos de fosfato são amplamente aplicados para a melhorar a proteção contra a corrosão, como ancoragem para a pintura, na redução do desgaste, na lubrificação, na isolação, na decoração, etc. Uma grande quantidade de efluentes incluindo a borra e as águas de lavagens produzida durante processamento. Porém a fosfatização convencional induz a sérios impactos ao ambiente (WENG, 1998). Com o intuito de reduzir a carga ecológica e realizar o desenvolvimento sustentável, novos processos de pré-tratamentos tem sido desenvolvidos a fim de substituir o processo de fosfatização, reduzir o impacto ambiental e promover o progresso nos pré-tratamentos (STEINMETZ, 2006).

O resíduo denominado “borra de fosfato” é gerado por diversos tipos de indústrias cujo processo produtivo apresenta pintura em superfícies metálicas, especificamente na etapa de fosfatização. Esse resíduo é caracterizado como classe II pela norma ABNT NBR 10004 (GIFFONI e LANGE, 2005).

Esses resíduos, produzidos pelos processos industriais, têm se tornado um dos principais passivos ambientais da sociedade contemporânea. Uma das alternativas de destinação desses resíduos é a sua disposição em aterros industriais, porém essa é uma medida de custo elevado e que não traz garantias totais de segurança ao meio ambiente. Ou ainda são tratados através de processos como o de resina de troca iônica, o que gera mais custos para a empresa (ALTAFIN *et. al* 2004).

Outras possibilidades são a sua reutilização nos processos industriais, geração de novos produtos, ou o emprego na agricultura como fonte de nutrientes, dependendo da composição do resíduo.

Altafin *et. al* (2004) desenvolveram um trabalho com o objetivo de avaliar a possibilidade de reaproveitamento do lodo de fosfatização gerado a partir de um processo industrial de fosfatização, para produção de mudas de espécies nativas utilizadas em reflorestamento. As espécies nativas avaliadas foram a mirindiba-rosa (*Lafoensia glyptocarpa*), paineira (*Chorisia speciosa*) e aroeira-pimenteira (*Schinus terebinthifolia*). O crescimento das plantas foi avaliado pela determinação da massa de matéria fresca e da massa de matéria seca. Os resultados obtidos mostraram que o lodo de fosfatização possui alto potencial para utilização na agricultura, mas se fazem necessários mais estudos para dimensionar a dosagem adequada em plantações de nativas. A aroeira-pimenteira apresentou o melhor desempenho entre as espécies avaliadas.

Giffoni e Lange (2005) estudaram o reaproveitamento da borra de fosfato, através de sua utilização como matéria-prima alternativa para a fabricação de blocos cerâmicos (tijolos), visando reduzir os custos e prejuízos ambientais relativos à disposição final deste resíduo; além de reduzir os impactos ambientais decorrentes da extração de matérias-primas diretamente do meio ambiente. Os resultados obtidos naquele trabalho permitiram concluir que, para as diferentes formulações testadas, a quantidade de 10% de borra de fosfato usada na substituição da argila para a fabricação dos tijolos é a ideal, recomendando o seu uso.

2.3 NANOTECNOLOGIA

A definição freqüente de nanotecnologia usada pelas instituições e indústrias é a tecnologia que envolve a fabricação de estruturas, aparelhos e sistemas com propriedades e funções novas devido a arranjos dos seus átomos na escala de 1 a 100 nanômetros. A idéia de utilizar estruturas atômicas construídas átomo a átomo foi proposta por Richard Feynman num famoso discurso em 1959, durante um encontro da Sociedade Americana de Física na Universidade da Califórnia. Antes, nos anos 30, já

Arthur Von Hippel tinha tido idéias semelhantes. A capacidade de manipular o átomo abre muitas perspectivas. De fato observar a matéria e trabalhá-la à escala atômica constitui um horizonte fascinante de inovações prometedoras (SOARES, 2006).

Superfícies de vidro que repelem água, revestimentos que impedem a corrosão, blocos cerâmicos que absorvem moléculas de odor, roupas que não mancham, partículas que auxiliam no combate ao câncer e pintura de veículos resistente a riscos. Estes são alguns exemplos de produtos desenvolvidos com nanotecnologia. Trata-se de uma ciência transdisciplinar, a qual reúne e retrabalha conhecimentos e conceitos desenvolvidos pela física, química e biologia. A unidade básica de medida é o nanômetro, equivalente à bilionésima parte de um metro. A título de comparação, vale saber que um fio de cabelo humano equivale a 50 mil nanômetros. Nesse universo de escala tão ínfima, o comportamento dos átomos é diferente. Matérias conhecidas como ouro ou fuligem de carbono adquirem novas e surpreendentes propriedades. Dentre as áreas promissoras para o desenvolvimento da nanotecnologia estão a energia, a engenharia do meio ambiente, a tecnologia da informação e o tratamento de superfícies (DEGEN, 2006).

A Nanotecnologia engloba todo tipo de desenvolvimento tecnológico dentro da escala nanométrica, geralmente entre 0,1 e 100 nanômetros. O prefixo “*nano*” tem origem grega e significa anão. A figura 2.6 mostra a escala nanométrica de alguns objetos naturais e artificiais, onde é possível visualizar o significado da escala nano (INSTITUTO INOVAÇÃO, 2004 / 2005).

Dentre os materiais nanoestruturados têm-se as nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos. O grande diferencial destes materiais é potencializar as propriedades físicas e químicas dos produtos obtidos a partir dos mesmos. De uma maneira geral, os principais benefícios da nanotecnologia são (INSTITUTO INOVAÇÃO, 2004 / 2005):

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



Figura 2.6 – Escala nanométrica de objetos naturais e artificiais
 Fonte: INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005

Apesar de várias pesquisas em nanotecnologia se apresentarem ainda em estágio de desenvolvimento, diversos produtos inovadores baseados na nanotecnologia já são comercializados no mercado mundial. A Santista Têxtil elaborou um tecido recoberto com nanopartículas para combater a proliferação de microorganismos e eliminando o cheiro de suor. No mesmo ramo, a empresa têxtil Nano-tex elaborou um tecido impermeável, com as qualidades de conforto do algodão natural e com a mesma textura, porém mais resistente. Cabot, uma das líderes mundiais na produção de pneus, já testou com sucesso a introdução de partículas nano nos pneus, reduzindo a abrasão em 50% e dobrando a sua vida útil. Dentre outras aplicações inovadoras que já incorporam essa tecnologia, podem-se citar como exemplos: vidros para automóveis e óculos mais resistentes a riscos e com anti-reflexo, televisores com nanopigmentos que aumentam o contraste de cor, equipamentos esportivos mais leves e resistentes, cosméticos, revestimentos protetores devido as suas propriedades físicas, mecânicas e químicas superiores aos revestimentos convencionais e etc (FIESP, 2004).

2.3.1 O surgimento e evolução da nanotecnologia

Segundo Richard Feynman (INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005), os princípios da física não falam contra a possibilidade de se manipular as coisas átomo por átomo. Afirmou que há tanto lugar nessa pequena escala que, dominada a manipulação dos átomos individualmente, seria possível registrar tudo o que a humanidade escreveu até a presente data em um cubo de um décimo de milímetro de lado: ou seja, em um grão de poeira. O termo *Nanotechnology* foi criado em 1974, na Universidade de Ciências de Tóquio pelo professor Norio Taniguchi para descrever a manufatura precisa de materiais com tolerâncias nanométricas. Na década de 80, o termo foi reinventado e sua definição expandida pelo professor K. Eric Drexler do *Massachusetts Institute of Technology - MIT*, mais especificamente em seu livro “*Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology*”, de 1986. Sua tese de doutorado “*Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*”, publicado em 1992 reacendeu o interesse pela tecnologia no meio científico mundial. A figura 2.7 identifica alguns dos marcos dentro da evolução das técnicas, conceitos e descobertas da Nanociência.

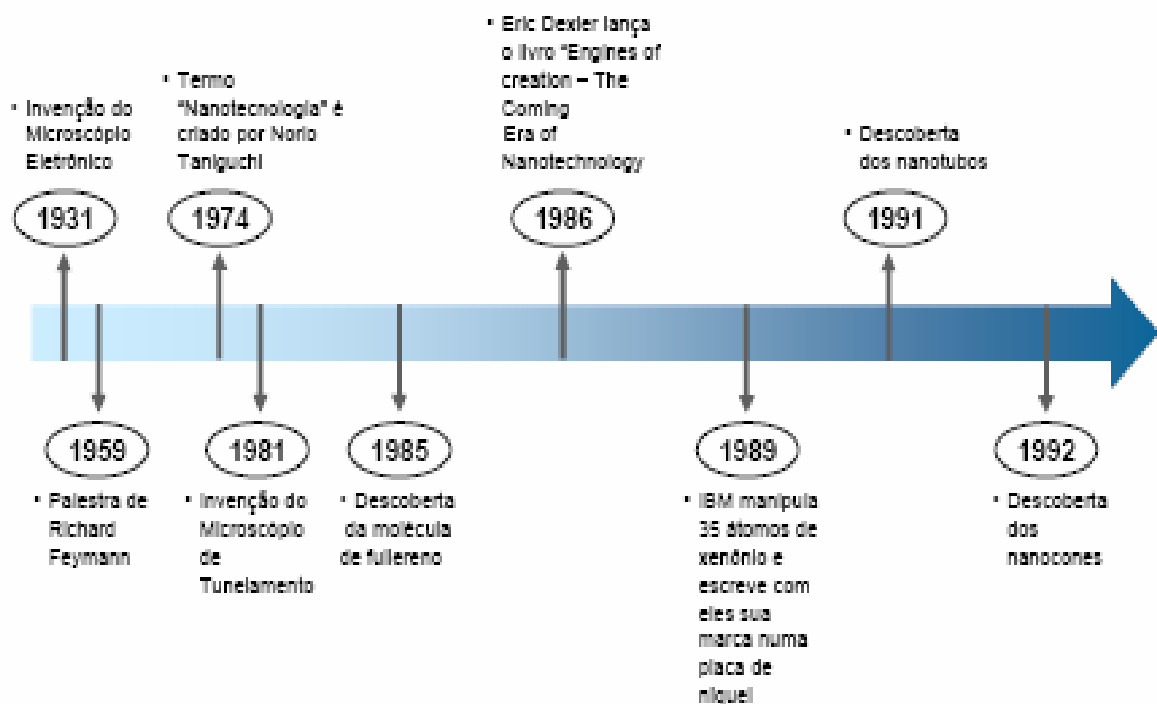


Figura 2.7 – Marcos históricos da nanotecnologia

Fonte: INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005

No dia 10 de agosto de 1982 a IBM conseguiu uma patente do Microscópio de Varredura por Tunelamento Eletrônico (*Scanning Tunneling Microscope* - STM). A partir do STM, pode-se chegar ao desenvolvimento do microscópio de microsondas eletrônicas de varredura (*scanning probe microscopes* - SPM), que além da visualização nanométrica de uma superfície, permite também manipular átomos e moléculas. O fato de que a ciência tenha elaborado os primeiros modelos atômicos há apenas algumas décadas atrás, e hoje já consiga desenvolver meios para a manipulação em escala atômica é no mínimo surpreendente. A evolução da Nanociência é um bom exemplo de como a pesquisa básica pode fundamentar a pesquisa aplicada, num curto espaço de tempo.

2.4 NANOTECNOLOGIAS APLICADAS AO TRATAMENTO SUPERFICIAL

Uma nova geração de processos de tratamentos superficiais nanotecnológicos tem sido descoberto recentemente para substituir os processos de fosfatos, com a melhoria significativa tanto no campo ecológico como na questão econômica. Estes processos estão livres de metais pesados tais como níquel, manganês, zinco, fósforo e cromo. Estes novos revestimentos têm como característica principal a fina camada formada, cuja espessura do filme formado é na escala nanométrica.

2.4.1 Processo com Silanos

Silanos são compostos híbridos orgânico-inorgânico que podem ser usados como agentes de acoplamento através de uma interface orgânica-inorgânica. Segundo a literatura, os tratamentos com silanos reduzem a corrosão subcutânea em materiais pintados, a corrosão por pites e filiforme em alumínio e a corrosão galvânica em diversos metais (SCIENZA e BOSSARDI, 2003).

Os silanos foram usados originalmente como os agentes de acoplamento usado no vidro, isto é, promotores da adesão para revestimentos nas superfícies de vidro.

Com o passar do tempo, a tecnologia do silano foi introduzida para a promoção da adesão e a proteção de corrosão em metais, como uma alternativa para os tratamentos contendo conversão do cromo e fosfatos (DE GRAEVE, 2006).

Os pré-tratamentos de superfícies metálicas que levam à formação de um filme protetor são geralmente realizados para mudar as propriedades da superfície, pois além de melhorar várias características do metal tais como resistência à corrosão, deverão também colaborar com a aderência das subseqüentes camadas de pintura que proporcionam o efeito visual e protetor efetivo da superfície metálica (AQUINO, 2006).

Segundo Morais (2006), o processo de deposição de silanos possui ampla gama de aplicação industrial, podendo ser utilizado para substituição de tecnologias existentes como, por exemplo, a fosfatização e a cromatização. Além dos possíveis ganhos tecnológicos, a principal tendência deste processo está no menor impacto ambiental.

Os pré-tratamentos baseados em silanos têm mostrado resultados promissores atraindo também a atenção da indústria nos últimos anos, pois os silanos melhoram a proteção temporária contra a corrosão do substrato e contribuem para a aderência de revestimentos orgânicos aplicados posteriormente, além de provocar impactos ambientais bem menores, comparados a fosfatização e a cromatização (TRABELSI, 2005; MORAIS, 2006). Diferentes formas de corrosão podem ser prevenidas utilizando silanos, incluindo corrosão generalizada, galvânica, por tensão fraturante e por pite. Nos últimos anos, vários pesquisadores têm proposto o uso de organossilanos como métodos protetores contra a corrosão de diferentes substratos. Resultados positivos foram obtidos sobre o alumínio e ligas de alumínio (OOIJ, 2001), cobre (ZUCCHI, 2004), ferro e aço, aço galvanizado (SUBRAMARIAN, 1998), zinco (YUAN, 1997) e até mesmo para ligas magnésio (GRASSI e ZUCCHI, 2006). Entre estes, o ferro e o alumínio são os metais mais estudados.

Silanos são compostos orgânicos à base de silício que, quando aplicados em condições adequadas promovem a polimerização de um filme homogêneo na superfície metálica que apresentam ótimas propriedades de promoção de aderência entre o metal e a camada de tinta. Na figura 2.8 pode ser observada a estrutura básica do silano.

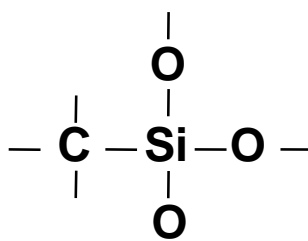


Figura 2.8 – Estrutura básica do silano
(SCIENZA, 2004)

Os silanos são amplamente usados em tintas, adesivos, selantes em plásticos etc. Além disso, os compostos formados podem resistir a longos períodos de molhagem apresentando pouca perda nas propriedades mecânicas (SUEGAMA, 2005).

Segundo Reis (2005) o processo de silano, composto essencialmente por Si, C e O, consiste na hidrólise em meio aquoso de moléculas formadas por esses elementos, e balanceamento adequado da solução para que o substrato, ao ser imerso, obtenha uma fina e aderente camada superficial que agirá como promotor de aderência. O uso de silanos pode ser dividido em duas famílias segundo forma de atuação: adsorção física ou adsorção química no substrato. Os chamados de silanos de primeira geração, atuam por adsorção física, que consiste na imersão do substrato em solução contendo compostos de silício que se agregam à superfície por simples contato. Posteriormente é necessário fornecer energia ao sistema para que a reação reversível se estabilize e, desta forma, a camada de silano formada no substrato apresente aderência adequada à utilização. Este processo relativamente simples implica no fornecimento de energia térmica, usualmente através de câmaras dotadas de aquecimento, com a finalidade de completar a reação entre o metal e a camada de silano. O surgimento dos silanos de segunda geração foi devido a deficiência da adsorção física de silanos. Esta deficiência foi suprida com a adição de agentes ancoradores. Estes agentes promovem a adsorção química dos silanos na superfície do substrato. Com o uso dos chamados silanos de segunda geração, as peças tratadas podem receber mais facilmente diversos tipos de pinturas, como por exemplo, pintura eletrostática a pó, líquida e também ou tintas cataforéticas. Isto confere a este processo maior versatilidade e possibilidades reais de substituição de processos como a fosfatização.

Os silanos mais comumente usados são moléculas orgânicas com estrutura química geral do tipo $(OR)_3Si(CH_2)_nR'$, sendo OR um grupo alcoxi hidrolisável tal como

etoxi (OCH_2CH_3) ou metoxi (OCH_3), enquanto R' é um grupo funcional orgânico como cloro ($-\text{Cl}$), amina ($-\text{NH}_2$), vinil ($-\text{C}=\text{C}$) ou outro grupo alcoxi hidrolisável $\text{Si}(\text{OR})_3$, ou ainda, um grupo CH_3 . O número n pode variar, mas normalmente $n=3$ (ZHU, 2003).

Assim, os silanos mais apropriados para proteção contra a corrosão podem ser classificados como monossilanos e bissilanos. Esta classificação é baseada no número de grupos hidrolisáveis (OR) presentes na molécula. A maior diferença entre o mono e o bissilano é que o número de grupos R hidrolisáveis na molécula de um bissilano é o dobro de um monossilano, conforme figura 2.9. A molécula de um monossilano (figura 2.9(a)) tem somente três grupos OR hidrolisáveis ligados ao átomo de silício e um grupo R' , podendo ser um grupo funcional orgânico ou um grupo CH_3 enquanto que uma molécula de um bissilano (figura 2.9(b)) tem seis grupos OR no total e dois átomos de silício na extremidade das cadeias, ou seja, três grupos OR ligados em cada átomo de silício (OOIJ, 2002). Entretanto os bissilanos podem conter ou não a presença de um grupo funcional orgânico (R') no interior da cadeia e, no caso da presença do grupo funcional, podem ser descritos como $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}'(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$ (SCHAFTINGHEN, 2004). Por este motivo, os monossilanos e bissilanos podem ser subdivididos em funcionais e não-funcionais. Os silanos (monossilanos e bissilanos) são denominados funcionais quando há presença de um grupo funcional orgânico (R') na molécula e não funcionais quando não há um grupo funcional orgânico presente.

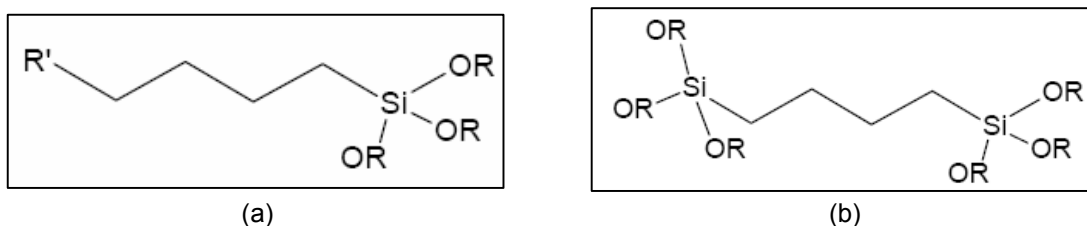


Figura 2.9 – Fórmula estrutural: (a) monossilano; (b) bissilano

Fonte: OOIJ, 2002

As moléculas do bissilano são capazes de reagir com a superfície do metal formando um filme com uma elevada densidade de ligações de MeOSi e da rede de SiOSi , resultando em uma espessura apreciável, como mostrado na figura 2.10(a). As

moléculas do monossilano, entretanto, não podem conseguir esta forte interação. A Figura 2.10(b) mostra uma região interfacial possível desenvolvida no sistema do monossilano. Aparentemente, a estrutura é muito mais porosa do que o sistema do bissilano, devido à falta de uma quantidade suficiente de grupos de SiOH. Baseado nesta comparação, é razoável esperar que os bissilanos tentam uma adesão mais forte à superfície do metal do que os monossilanos, e mais resistência à difusão da água porque as unidades de SiOSi são hidrofóbicas, ao contrário dos grupos de SiOH que são hidrófilos (OOIJ, 2002).

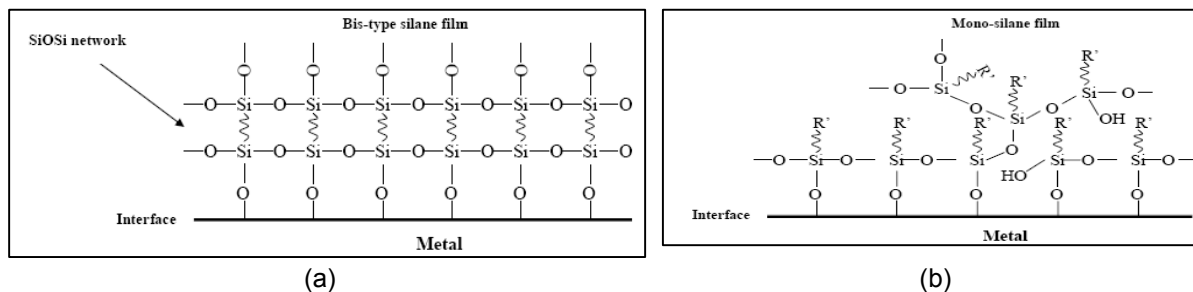


Figura 2.10 – Mecanismo de ligação do sistema silano/metal: (a) bissilano e (b) monossilano
Fonte: OOIJ, 2002

Os silanos não-funcionais são conhecidos como agentes reticuladores, mas este tipo de silano não promove uma boa adesão quando uma pintura é aplicada sobre ele, devido à ausência do grupo funcional em sua molécula (SCHAFTINGHEN *et. al*, 2004). Os grupos funcionais orgânicos são escolhidos por reatividade ou compatibilidade com a camada polimérica subsequente, pois os silanos funcionais, que também são conhecidos como agentes de ligação, apresentam uma habilidade única para ligações fortes com o metal e com uma subsequente camada de pintura (AQUINO e AOKI, 2006).

Testes de corrosão realizados por pesquisadores mostram que os bissilanos oferecem uma proteção contra a corrosão aos metais e suas ligas bem melhor que os monossilanos, principalmente quando não há aplicação de uma camada de pintura (REIS, 2005).

Os silanos são normalmente estocados no estado não-hidrolisado e, na maioria dos casos, precisam ser hidrolisados em uma solução aquosa, antes da sua aplicação.

Os filmes de silano normalmente são obtidos pela imersão do metal na solução de silano diluída e hidrolisada, seguida finalmente pela etapa de cura (OOIJ e ZHU, 2002).

A maior resistência à utilização do processo de silanos reside na alteração de conceitos e padrões adotados como verdades. Ao invés de uma camada cinza e cristalina produzida pela fosfatização, será obtida nos substratos de aço carbono uma camada dourada de até 100 nm de silanos (REIS, 2005).

Atualmente, os pré-tratamentos das superfícies metálicas à base de silanos tem sido desenvolvidos como uma alternativa promissora, não tóxica, para substituir com eficiência a cromatização e a fosfatização. O que atrai também a atenção da indústria nos últimos anos, pois os silanos melhoram a proteção contra a corrosão temporária do substrato e as propriedades de adesão dos revestimentos orgânicos aplicados posteriormente (AOKI, 2005). A “silanização” é uma tecnologia que vem sendo utilizada para multimetais, sendo que o objetivo é aumentar a adesão entre o substrato e/ou tratamento de conversão. Desta forma, esse tipo de tratamento obstrui as eventuais trincas presentes na superfície da camada de conversão, conferindo ao revestimento uma melhor resistência à corrosão (TOMACHUK, 2002).

Dentre as vantagens que os compostos de silano apresentam sobre outros inibidores de corrosão podem ser destacados o fato de não serem agressivos ao meio ambiente, proporcionarem proteção mesmo sem pintura e poderem ser mais eficientes que inibidores à base de cromato ou fosfato. Outra vantagem do tratamento à base de silano é a fácil preparação e versatilidade da aplicação, que pode ser por imersão ou a pincel, com baixa concentração de solventes (0,1-1%). Entre as desvantagens deste processo é conveniente citar o alto custo e a facilidade de contaminação (SCIENZA e BOSSARDI, 2004).

Estudos mostram que os revestimentos protetores à base de silanos são bastante promissores, conforme resumos relacionados abaixo:

A investigação da redução do processo corrosivo nas ligas de alumínio 3003, usando como inibidores o trietilsilano e o trietóximetilsilano, foi realizada por Scienza e Bossardi (2003 / 2004). Os tratamentos considerados constituíram na adição dos inibidores no processo de anodização em solução de ácido sulfúrico e /ou no posterior processo de selagem. Através das curvas de polarização anódica, os resultados mostraram que a presença do trietilsilano na etapa de selagem apresentou redução na

taxa de corrosão. Já a presença do trietóximetilsilano nos processos de anodização e/ou selagem apresentaram resultados menos satisfatórios quanto a proteção à corrosão. Em 2005, Zandi-zand estudou os revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos baseados em nanocompósito a base de silicone para a proteção contra corrosão de ligas de alumínio. Resultados mostraram o excelente desempenho da proteção à corrosão do alumínio dos revestimentos.

Zhu e Ooji (2004) realizaram pesquisas de tratamentos superficiais de metais a base de silano baseado na mistura de compostos solúveis, o bis-[trimethoxysilylpropyl]amine-[trimethoxysilylpropyl]amine e o vinyltriacetoxysilane. Este estudo foi desenvolvido com o intuito de substituir os processos de cromatização convencionais das indústrias. Uma variedade de testes de desempenho foi empregada para avaliar a habilidade anticorrosiva desta mistura do silanos em diferentes metais. Os resultados demonstraram que o desempenho da proteção de corrosão da mistura dos silanos é comparável ao dos cromatos.

Zucchi *et al.* (2004) obtiverem resultados promissores no estudo da inibição da corrosão do cobre por revestimentos a base de silano. E em 2006, ainda Zucchi *et al.*, efetuaram o estudo com ligas de magnésio, e os resultados obtidos também foram promissores.

Já Aoki e Aquino (2005) efetuaram a comparação do desempenho como pré-tratamento contra a corrosão do aço carbono de dois bissilanos. O BTSE (bissilano não funcional) e o BTSPA (bissilano funcional). Os resultados obtidos mostraram que o BTSPA fornece ao aço carbono uma maior resistência à corrosão comparada à camada de BTSE, pois o BTSPA promove a formação de um filme homogêneo.

Em paralelo, Suegama e Aoki (2005) estudaram o revestimento obtido do silano aditivado com diferentes concentrações de um inibidor. O inibidor utilizado foi a ftalocianina de cobre por apresentar alta ação inibidora devido a sua forte adsorção química sobre a superfície do metal. Os resultados eletroquímicos obtidos mostraram maior proteção à corrosão do aço na presença do inibidor.

A má aderência do sistema zinco/pintura faz com que as superfícies de zinco e de suas ligas necessitem de um pré-tratamento relativamente barato e efetivo, geralmente a base de Cromo (Cr+6) tóxico ao homem e meio ambiente. Filmes poliméricos contendo silanos organofuncionais, surgem como alternativa de passivação destes

substratos à base de zinco (SANTOS, 2005). Em 1997, Yuan e Ooji caracterizaram o revestimento a base de silano sobre substratos de zinco. Em 2004, Ferreira continuaram o estudo de silanos e sais de terra rara como alternativas ao cromato nos pré-tratamentos do aço galvanizado. Em 2005, Santos *et al.* complementou os estudos de revestimentos a base de silanos sobre o zinco, estudando a proteção à corrosão dos substratos de aço galvanizado e de aço revestido com ligas eletrodepositadas (Zn/Fe e Zn/Co), utilizando filmes contendo os silanos γ -UPS (γ -Ureidopropiltrióxissilano) e VS (Viniltrióxissilano). Os resultados indicaram que os sistemas estudados dependem do tipo de substrato metálico e do tipo de silano aplicado. Os sistemas VS/ZnCo e UPS/ZnFe demonstraram ser em termos de proteção à corrosão por barreira, os mais eficientes. A incorporação de inibidores de corrosão em revestimentos à base de silano para substratos de zinco foi avaliada por Trabelsi *et al.* (2006) e Triki *et al.* (2006). Os inibidores estudados foram o nitrato de cério e o nitrato de zircônio. Os resultados mostram que a presença do inibidor melhora as propriedades protetoras do pré-tratamento de silano. Além disso, encontrou-se que os pré-tratamentos com nitrato de cério são mais resistentes ao desenvolvimento da corrosão devido às propriedades da inibição da corrosão dos íons do cério.

Em 2006, Aquino e Aoki estudaram a influência do tempo e da temperatura de cura das camadas de silano à base de um bissilano funcional (BTSPA) aplicados sobre chapas de aço carbono. Os resultados obtidos mostraram que os revestimentos de silanos à base de BTSPA como pré-tratamentos são eficientes contra a corrosão, pois fornecem ao aço carbono uma maior resistência à corrosão. As temperaturas e os tempos maiores de cura propiciaram a reticulação do filme conferindo melhor qualidade protetora ao aço carbono.

Souza *et al.* (2006) estudaram o comportamento de um organossilano, copolímero de polioxilquileno e polidimetilsiloxano modificado (CPPM), como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio de ácido clorídrico 2 M. Para avaliar a eficiência desta molécula como inibidor de corrosão foram utilizadas as seguintes técnicas: ensaios gravimétricos, medidas de potencial de corrosão, curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O autor concluiu que o uso do organossilano em solução de HCl 2M para o aço carbono promoveu uma proteção significativa contra a corrosão, sendo um composto

promissor no uso como inibidor de corrosão em situações práticas e reais onde se tem elevada acidez como banhos de decapagem.

Segundo Deflorian et al. (2006) a aplicação de pré-tratamentos a base de silano como promotores da adesão para metais com revestimentos orgânicos está aumentando notavelmente na última década, porque os silanos oferecem um desempenho muito bom junto com a compatibilidade ambiental elevada. Estudaram o desenvolvimento de um pré-tratamento à base de silano para o cobre. O ponto de partida foi a partir de produtos existentes à base de silano para o alumínio, otimizando a composição e a aplicação (concentração, temperatura, pH do banho, etc..) a fim de desenvolver um pré-tratamento para ligas de cobre com desempenho elevado que aumente as propriedades protetoras e a adesão de um revestimento orgânico sucessivamente aplicado. Além disso estes pré-tratamentos podem ser usados para ligas de alumínio e cobre e, conseqüentemente, ser sugeridos para tratamento de multimetais.

Desta forma, pode ser visto que nos últimos cinco anos o número de publicações de trabalhos com silanos vem aumentando, o que prova a aceitação mundial deste novo tipo de tratamento superficial.

2.4.2 Processo Nanocerâmico

Baseados em uma combinação de nanoestrutura do tipo cerâmico óxido metálico, com metais tais como o titânio e/ou o zircônio, o revestimento nanocerâmico é produzido rapidamente e a película depositada de nanopartículas do óxido metálico é obtida dentro de 20 a 30 segundos (DRONIOU, 2006).

A nanotecnologia é um novo conceito em se aplicar ou incorporar às superfícies metálicas (metais ferrosos ou não-ferrosos) partículas nano-estruturadas que, após sua deposição e secagem, assumem uma característica nanocerâmica em virtude de a camada ser constituída de óxidos. Esta característica faz com que a camada aplicada seja mínima e uniforme, o que confere as mesmas propriedades especiais no recebimento da camada de tinta, tais como: aderência, flexibilidade, ausência de efeito

revelador de fundo e aumento da resistência à corrosão se comparado com fosfato de ferro e de zinco convencional.

O processo nanocerâmico utiliza uma composição à base de flúor e/ou zircônio e/ou titânio para produzir uma camada nanocerâmica sobre substratos metálicos (ferro, aço, zinco e alumínio), isento de metais pesados e componentes orgânicos. Este processo, aliado aos outros fatores, compõe uma camada nanocerâmica. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas. Devido a sua estrutura estas partículas possuem um tamanho na escala do nanômetro, ficando em torno de 20 nm de diâmetro. Essa camada pode ser visualizada através da AFM (Atomic Force Microscopy), conforme mostra na figura 2.11, apresentando-se fechada e amorfa. A espessura da camada nanocerâmica comparada com as camadas obtidas nos diferentes processos de fosfatização pode ser observada na figura 2.12 (TESTA, 2005).

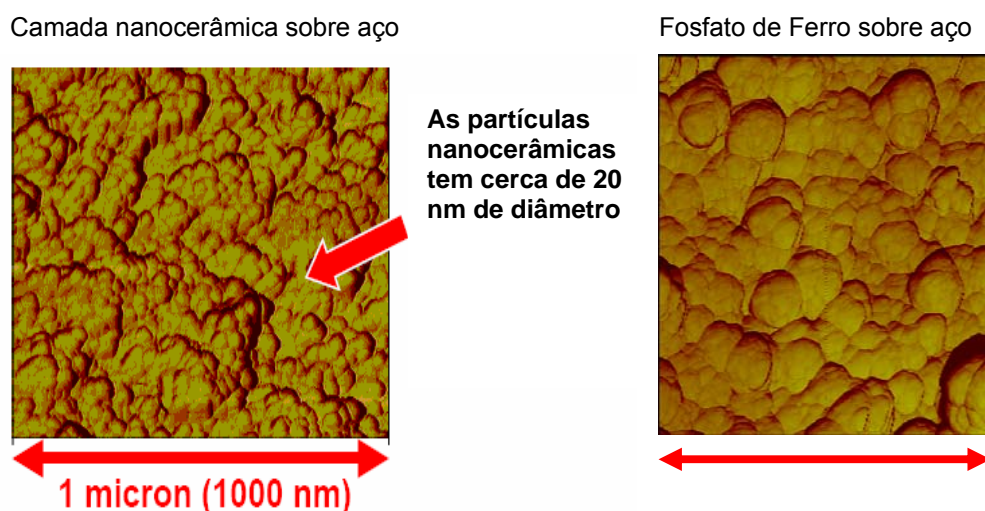


Figura 2.11- Visualização da morfologia da camada nanocerâmica comparada com o fosfato de ferro sobre aço

Fonte: TESTA (2005)

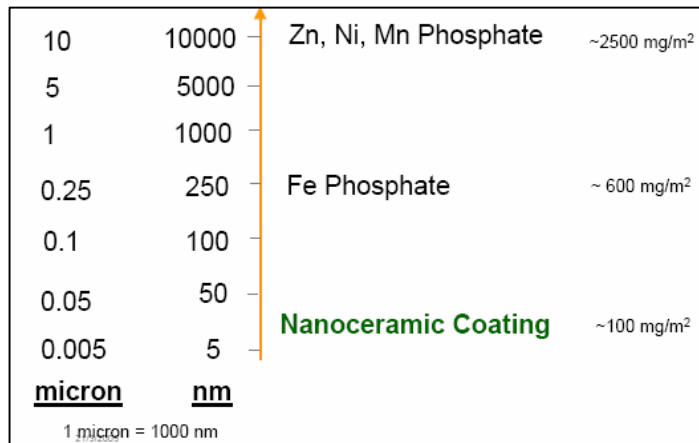


Figura 2.12 - Espessura da camada nanocerâmica comparada com as camadas obtidas pelos diferentes processos de fosfatização

Fonte: TESTA (2005)

O revestimento nanocerâmico é produzido em um tempo reduzido. A figura 2.13 mostra que o depósito das nanopartículas do óxido de metal alcança um pico dentro dos primeiros 20 a 30 segundos. Em seguida, as partículas do óxido de metal permanecem relativamente constantes e parecem seguir um mecanismo limitado de deposição. Os componentes do titânio e do zircônio continuam a aumentar linearmente. Enquanto o tempo decorre durante a aplicação, antecipa-se que o Zr ou o Ti estão depositados através da primeira matriz do óxido de metal, selando espaços vazios entre partículas (DRONIOU, 2005).

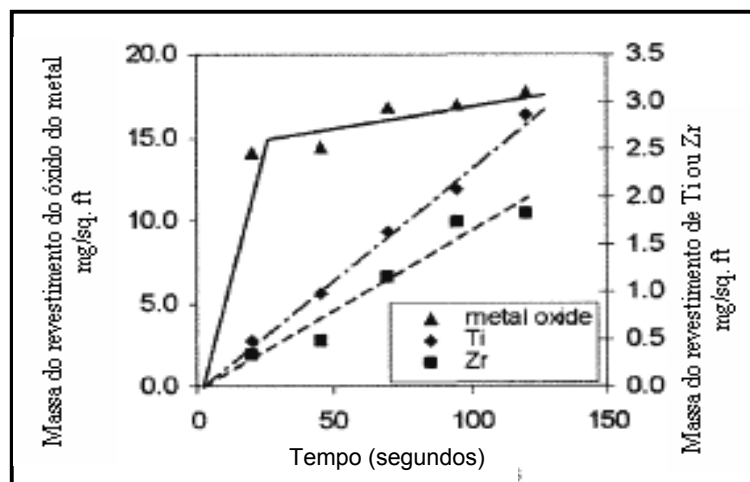


Figura 2.13 – Massas do revestimento da nanopartícula do óxido de metal e do metal do titânio ou do zirconium que revestem no aço.

Fonte (DRONIOU,2005)

A camada de conversão nanocerâmica é aplicada em um processo multi-estágio. Um processo típico inclui uma etapa de desengraxe alcalino para limpeza, duas lavagens sendo a segunda, que antecede o banho nanocerâmico, com água deionizada, o banho nanocerâmico, e uma última lavagem de água deionizada. O processo nanocerâmico de conversão é, conseqüentemente, mais curto do que o processo de fosfatização. Em termos de tempo de processo, ou da complexidade, o fosfato de ferro inclui uma etapa adicional da passivação. O fosfato de zinco é um processo ainda mais longo, porque inclui também uma etapa da ativação para a nucleação dos cristais do fosfato de zinco sobre a superfície metálica, o refinador (DRONIOU, 2005/2006).

Os benefícios da utilização da nova camada de conversão baseada em nanopartículas de flúor e zircônio são no âmbito ambiental, econômico e social. Em termos ambientais a nova conversão é isenta de metais pesados, isento de fósforo, proporciona redução significativa de lodos e limpezas, o banho não precisa ser descartado somente adicionado reforços, isento de DQO/DBO (Demanda Química de Oxigênio/ Demanda Bioquímica de Oxigênio), reduz a complexidade no processo. Na questão econômica pode-se ressaltar que o produto trabalha em temperatura ambiente, tempo de tratamento reduzido, redução no custo de tratamento de efluentes devido a isenção de metais pesados e baixo investimento inicial. Em termos sociais podem-se levar em consideração os dois aspectos anteriores como extremamente significativos para toda a sociedade (TESTA, 2005).

Droniou (2005) efetuou um estudo comparativo do processo de conversão nanocerâmico com os fosfatos de ferro e de zinco. Verificou que a camada nanocerâmica tem as propriedades de proteção contra a corrosão e de adesão da camada de tinta no mínimo iguais ao fosfato de ferro. Em determinados exemplos, antecipa-se que esta conversão alcançaria o nível de um processo de fosfato de zinco. Estas observações podem ser melhor visualizadas na figura 2.14, que mostra como a camada nanocerâmica se comporta em comparação as camadas de fosfato de ferro e de fosfato de zinco.

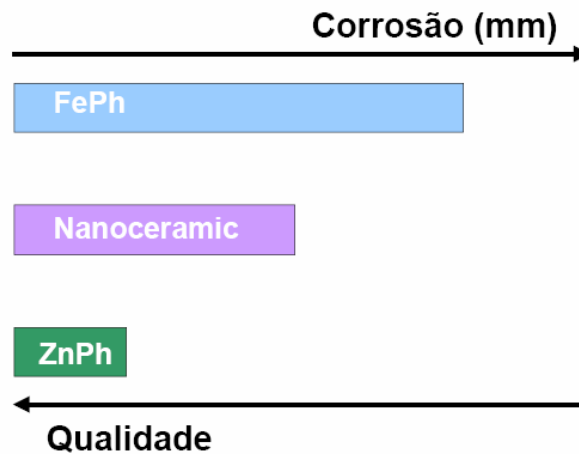


Figura 2.14 – Performance da camada nanocerâmica
 Fonte: DRONIOU, 2006

Segundo Zapparoli (2005) a principal vantagem é que o processo nanocerâmico permite a substituição dos fosfatos de ferro e zinco, utilizados há mais de 150 anos em processos de pré-tratamentos de metais, mas que exige elevados gastos em tratamento dos efluentes resultantes do processo. Outra vantagem é que o tratamento com a nova tecnologia é realizado a frio.

3. EXPERIMENTAL

No detalhamento experimental é descrito como foram executados os processos de tratamento superficial e os ensaios realizados.

3.1 CARACTERÍSTICAS DOS CORPOS-DE-PROVA

Foram utilizadas para os ensaios chapas de aço carbono 1020 laminado a frio. A tabela 3.1 mostra o resultado da análise da composição química da chapa de aço carbono utilizada. Estas chapas foram submetidas a três diferentes tratamentos: fosfatização, silano e nanocerâmico.

Tabela 3.1 – Composição química do aço carbono analisada conforme fornecedor

Elemento	Quantidade (%)
Fe	99,45
C	0,05
Si	0,03
Mn	0,26
P	0,011
S	0,020
Cr	0,03
Ni	0,03
Mo	0,00
Cu	0,054
Al	0,033
Sn	0,005
V	0,005
Ti	0,003

Para a realização dos ensaios foi necessário confeccionar corpos de prova de diferentes dimensões a partir de chapas de 150 mm x 750 mm, 20 mm x 50 mm, ambas com espessura de 0,9 mm.

Para as curvas de polarização a área dos corpos-de-prova foi delimitada em, aproximadamente, 1 cm² com parafina.

3.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

Foram utilizados três diferentes tratamentos superficiais comerciais conforme descrito a seguir. Todos os tratamentos foram efetuados através do processo de imersão, em uma linha de imersão de escala laboratorial. A linha, fabricada em polipropileno, possuía sete tanques seqüenciais com capacidade de 50 litros cada.

3.2.1 Fosfato de zinco por imersão

Para este tratamento a concentração, o tempo e a temperatura dos banhos permaneceram constantes durante o processamento das chapas. As etapas e condições do processo de fosfatização estão descritas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Etapas e condições do processo de fosfatização

Estágio	Produto	Concentração	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1°) Desengraxe	Desengraxe alcalino	60 g/L	10	60
2°) Enxágüe	Água potável	-----	1	25
3°) Refinador	Dióxido de titânio e fosfato de sódio dibásico	5,4 g/L	1	25
4°) Fosfato de zinco	Ácido fosfórico níquel Acelerador: nitrito de sódio	Ac. Total: 29 mL Ac livre: 1,5 mL Acelerador: 5 mL	4,5	25
5°) Enxágüe	Água potável	-----	1	25
6°) Passivador	Trietanolamina	0,7 g/L	0,45	25
7°) Secagem	-----	-----	20	150

3.2.2 Tratamento com silano

O tratamento superficial à base de silano foi efetuado conforme especificações constantes na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Etapas e condições do processo de silano

Estágio	Produto	Concentração (g/L)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1°) Desengraxe	Desengraxe alcalino	60 g/L	10	60
2°) Enxágüe	Água deionizada	1	25
3°) Enxágüe	Água deionizada	1	25
4°) Tratamento com silano	A base de silano	Pontagem: 30 mL	2	25
5°) Enxágüe	Água deionizada	1	25
6°) Secagem	-----	20	100°C

É importante ressaltar que o 4° estágio (banho do silano) foi montado com água deionizada, conforme especificações do fornecedor do produto.

3.2.3 Tratamento nanocerâmico

Neste caso foi utilizado um tratamento à base de flúor/zircônio, constituído pelas etapas abaixo descritas na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Etapas e condições do processo do nanocerâmico

Estágio	Produto	Concentração	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1°) Desengraxe	Desengraxe alcalino	60 g/L	10	60
2°) Enxágüe	Água potável	-----	1	25
3°) Enxágüe	Água deionizada	-----	1	25
4°) Tratamento nanocerâmico	A base de flúor/zircônio	50 g/L pH = 4,5	1	25
5°) Enxágüe	Água deionizada	-----	1	25
6°) Secagem	-----	-----	20	100°C

É importante ressaltar que o 4° estágio (banho do nanocerâmico) foi montado com água deionizada, conforme especificações contidas no boletim técnico do fabricante.

3.2.4 Superfícies pintadas

Para alguns ensaios foram confeccionadas amostras tratadas e pintadas com tinta em pó poliéster microtexturizada na cor preta. A aplicação da tinta em pó nos corpos-de-prova foi efetuada por um sistema eletrostático. Após a aplicação da tinta nas amostras, as mesmas foram curadas em estufa convencional com tempo de cura de 10 minutos a 200°C. A espessura da camada de tinta nos corpos-de-prova variou entre 70 a 75 μm .

3.2.5 Aspecto dos tratamentos superficiais utilizados em chapas de aço carbono

Na figura 3.1 é possível observar o aspecto das chapas de aço carbono após serem tratados com os três tratamentos descritos anteriormente. A figura 3.1(a) apresenta o aspecto acinzentado característico do tratamento com fosfato de zinco. As figuras 3.1 (b) e (c) mostram as chapas tratadas com nanocerâmico e com silano, respectivamente. Como pode ser observado, ao invés de uma camada cinza e cristalina produzida pela fosfatização, obtém-se uma camada dourada nas chapas tratadas com silano e levemente amarelada, com nanocerâmico. E a figura 3.1 (d) mostra a amostra tratada e pintada com tinta em pó preta.

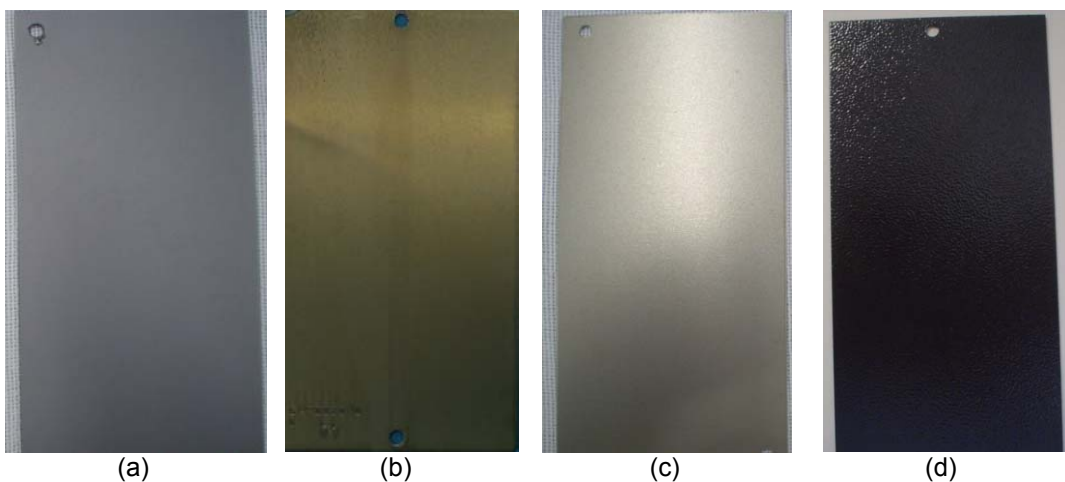


Figura 3.1 – Aspecto dos três diferentes tratamentos em aço carbono:
(a) Fosfato de zinco, (b) Silano, (c) Nanocerâmico e (d) Pintada

Nas condições de processo utilizadas, foram obtidas camadas de fosfato de zinco com massa de $3,0 \text{ g/m}^2 \pm 0,3$. As camadas de silano e nanocerâmico não foram possíveis medir por serem camadas nanométricas.

3.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os ensaios mecânicos de flexibilidade, impacto e aderência foram realizados com a finalidade de verificar a ancoragem da tinta nos tratamentos estudados. Os corpos-de-prova, após passarem pelos tratamentos estudados, foram pintados com tinta em pó preta poliéster microtexturizada. Abaixo segue descritos os ensaios realizados.

3.3.1 Flexibilidade

O teste foi realizado através do dobramento do material sobre um mandril cônico da marca Elcometer como mostra a figura 3.2. Este teste, baseado na norma NBR 14615 (ABNT, 2000), consiste na verificação da ocorrência ou não de fissuras visíveis a olho nu. Desta forma, é possível comprovar se o revestimento obteve uma boa ancoragem ao substrato.



Figura 3.2 - Mandril cônico
Fonte: Elcometer

3.3.2 Impacto

Através deste método de ensaio foi possível determinar a resistência da pintura aos tratamentos estudados em uma deformação causada por impacto. O ensaio foi realizado nos padrões da NBR 14127 (ABNT, 2002). A chapa foi presa a um suporte de onde um peso de 2 kg é largado inicialmente, no lado direito da película, de uma altura de 200 mm. Após, a chapa é virada ao seu lado reverso e este mesmo peso é largado de uma altura de 200 mm.

A avaliação do corpo-de-prova foi efetuada pela verificação do ponto de falha da película e/ou perda de aderência e deve ser observado a olho nu. A figura 3.3 mostra o equipamento onde foi realizado o ensaio.



Figura 3.3 - Equipamento utilizado para teste de impacto
Fonte: Elcometer

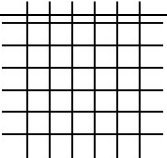
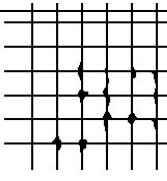
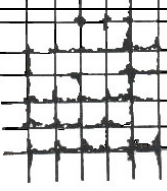


3.3.3 Aderência

O teste de aderência foi utilizado para determinar o grau de adesão da pintura a pó sobre os pré-tratamentos estudados. Este ensaio foi realizado conforme a norma NBR 11003 (ABNT, 1990) – Aderência corte em grade. A realização do ensaio ocorreu após 72 horas da aplicação de camada de tinta em pó. Primeiramente, cortou-se o filme com um estilete, usando pressão suficiente para o corte atingir o substrato. Repetiu-se a operação fazendo-se mais seis cortes cruzando os primeiros num ângulo de 90°. Deste modo, formou-se uma grade com 25 quadrados.

Foi colocado um pedaço da fita adesiva filamentosa sobre a área quadriculada, fixando-a bem. A fita foi esfregada contra o substrato para que se garantisse um bom contato com o filme. Foi aguardado um tempo de 90 segundos e, após, uma das extremidades da fita foi puxada com um golpe rápido.

A área ensaiada foi analisada conforme NBR 11003 (ABNT, 1990). A tabela 3.5 mostra a classificação do grau de aderência do sistema de pintura no substrato.

Tabela 3.5 - Classificação do grau de aderência conforme NBR 11003.

<p>GR 0 As bordas dos cortes permanecem. Completamente íntegras, nenhum dos quadrinhos foi destacado.</p>	
<p>GR 1 Pequenos fragmentos da película foram destacados ao longo das interseções. A área afetada é menor que 5%.</p>	
<p>GR 2 Pequenos fragmentos da película foram destacados nas interseções dos cortes. A área afetada é de 5 a 15% do quadriculado.</p>	
<p>GR 3 A película se destaca ao longo das bordas e em parte do quadriculado. A área afetada é de 15 a 35% do quadriculado.</p>	
<p>GR 4 A película se destaca das bordas dos cortes em grandes tiras e quadrinhos inteiros se destacam. A área afetada é de 65% ou mais do quadriculado.</p>	

3.4 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

3.4.1 Curvas de polarização

Para o levantamento das curvas de polarização, a área de teste foi delimitada, em aproximadamente 1 cm², com aplicação de parafina. Todos os reagentes empregados para a preparação das soluções eram de pureza analítica. Foram utilizadas soluções 0,1M de ácido sulfúrico, 0,1M de cloreto de sódio e 0,1M de hidróxido de sódio.

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas com um potenciostato PAR 362 da EG&G, a partir do potencial de corrosão na direção anódica e catódica, com velocidade de varredura de 5 mV/s. A célula eletroquímica, de um compartimento era constituída de três eletrodos: um fio de platina foi utilizado como contra-eletródo, um eletródo de calomelano saturado com KCl (ECS) inserido em um capilar de Luggin foi utilizado como eletródo de referência e o corpo-de-prova como eletródo de trabalho. O controle dos potenciais e a aquisição de dados foi feita através do software “microquímica-sistema para interficiar potenciostatos com MQI 12/8pPCC”. Neste trabalho todos os potenciais são referidos ao ECS.

3.4.2 Testes de imersão

Imersão em água: Neste ensaio foi possível determinar a resistência dos tratamentos estudados à imersão em água a $38 \pm 2^{\circ}\text{C}$. O ensaio foi realizado de acordo com a ASTM D870-02, onde três chapas com os tratamentos estudados, ficaram 2/3 de sua superfície mergulhados em água numa temperatura de 38°C , por um período de 144 horas. A avaliação ocorreu a cada 24 horas e foi baseada em observações visuais como produtos de corrosão e mudança de coloração no decorrer do ensaio.

Imersão em meio ácido (pH 2) e alcalino (pH 10): Neste método de ensaio, foi possível determinar a resistência dos tratamentos estudados à imersão em uma solução de NaOH com pH10 e em solução de HCl com pH 2. O ensaio foi realizado de

acordo com a ASTM D870-02, onde três chapas com os pré-tratamentos estudados, ficaram 2/3 de sua superfície mergulhados em uma solução de NaOH com pH10 e HCl pH 2 por um período de 96 horas, à temperatura ambiente. A avaliação ocorreu na primeira hora, assim que os corpos-de-prova foram imersos, e depois a cada 24 horas e foi baseada em observações visuais como produtos de corrosão e mudança de coloração no decorrer do ensaio. A figura 3.4 mostra o local onde os corpos-de-prova foram imersos com a solução de NaOH com pH10 e HCl com pH 2.



Figura 3.4 - Recipientes de imersão em pH 2 e em pH 10 (a) recipientes fechados e (b) recipientes abertos

3.4.3 Ensaios acelerados

Os ensaios acelerados foram realizados com todas as amostras, ou seja somente tratadas e/ou tratadas e pintadas.

Dióxido de Enxofre (SO₂): teste baseado na norma ASTM G – 085 com injeção de 0,2 L de SO₂, onde as amostras foram expostas a um meio extremamente agressivo, simulando uma atmosfera industrial. As condições no interior da câmara durante o ensaio são de 100% de umidade relativa e temperatura de 40 ± 3 °C. A câmara utilizada era modelo UK-DG-01/2001 da Bass Equipamentos Ltda, mostrada na figura 3.5.



Figura 3.5 - Câmara para o ensaio de SO₂ utilizada

Uma variação deste teste seguiu o método do ensaio de Kesternich (DIN 50018): um ciclo de 24 horas, sendo 8 horas com a câmara fechada, com injeção de 0,2 L de SO₂, e 16 horas com a câmara aberta, nas condições ambientais. As amostras submetidas a este ensaio foram somente tratadas e, tratadas e pintadas.

Névoa Salina Neutra (*salt-spray*): Neste ensaio procura-se simular as condições encontradas em ambiente marítimo, através da nebulização de uma solução aquosa de cloreto de sódio (5% em peso), em temperatura de $35 \pm 2^{\circ}\text{C}$, com pH da solução entre 6,5 e 7,2, e umidade relativa de aproximadamente 97%. O período de exposição foi de 628 horas. As amostras ensaiadas foram somente tratadas, e tratadas e pintadas e posicionadas na câmara com ângulo de 30° . O ensaio seguiu a norma ASTM B117-2003. O equipamento utilizado era o modelo da Equilan.

Após o término do ensaio as amostras foram submetidas ao ensaio de deslocamento da tinta seguindo a norma NBR 8754 – 1985. Assim que as amostras foram retiradas do ensaio de exposição à névoa salina neutra, foram lavadas utilizando um fluxo moderado de água em temperatura máxima de 40°C enquanto a região do risco era raspada vigorosamente, com o auxílio de uma espátula. A face da ferramenta de raspagem era mantida perpendicularmente à superfície do corpo-de-prova e sobre o risco.

Resistência à Umidade: Os ensaios de câmara úmida saturada simulam atmosferas com altíssima umidade relativa e altas temperaturas. Essa atmosfera acelera o processo de corrosão simulando, em pouco tempo de ensaio, o que aconteceria se a mesma amostra fosse exposta em intempérie real por tempo indeterminado. O ensaio foi realizado com os três diferentes tratamentos com e sem pintura a pó. Este teste foi baseado na norma NBR 7351. O objetivo deste ensaio é verificar o comportamento do material quando exposto em um meio de elevada umidade (U.R. 100%) e temperatura de 40°C. A câmara de umidade utilizada, fabricada pela Equilam, modelo 55600 UM e série 00010805m, está apresentada na figura 3.6, onde o corpo-de-prova é posicionado na vertical com distância de aproximadamente 15 cm. O período de exposição foi de 240 horas para as amostras não pintadas e de 1004 horas para as amostras pintadas com tinta em pó preta, sendo que as modificações da superfície foram cuidadosamente observadas a cada ciclo de 24 horas.



Figura 3.6 - Câmara de Umidade

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os ensaios de microscopia eletrônica foram realizados pelos fornecedores dos respectivos produtos estudados, portanto detalhes de equipamento e o método de análise não serão detalhados neste trabalho. Os corpos-de-prova enviados para análise de MEV foram produzidos na empresa, juntamente com as demais amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos a partir das diversas técnicas utilizadas para caracterização.

4.1 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

Para determinar a resistência mecânica dos três pré-tratamentos foram realizados os testes de flexibilidade, impacto e aderência. Os corpos-de-prova submetidos aos tratamentos de fosfatização, silano e nanocerâmico, pintados com tinta em pó, foram submetidos aos testes. Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos serão apresentados a seguir.

4.1.1 Flexibilidade

A figura 4.1 apresenta as amostras com os três tratamentos estudados, após ensaios de flexibilidade. Os resultados obtidos mostraram um excelente desempenho em todos os casos, ou seja, não houve aparecimento de rachaduras ou destacamento do filme de tinta, indicando uma boa ancoragem da tinta.

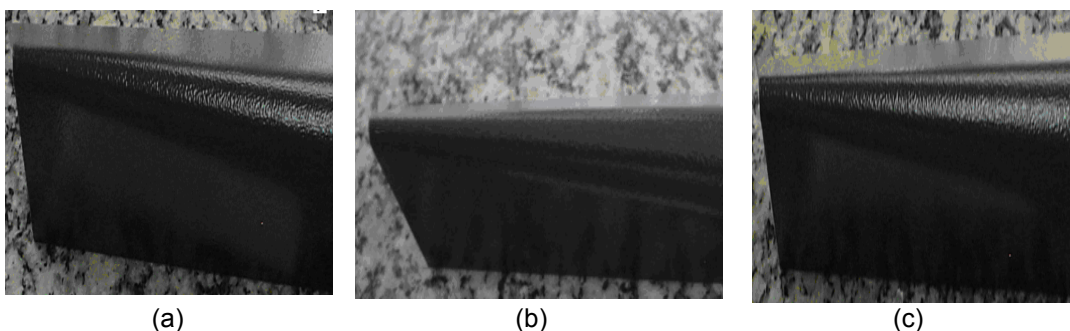


Figura 4.1 - Aspecto das amostras com tratamento, sendo (a) fosfato de zinco, (b) silano e (c) nanocerâmico, com o revestimento de pintura a pó, após realizado o teste de flexibilidade

4.1.2 Impacto

Os resultados obtidos após o ensaio de impacto também demonstram um excelente desempenho em todos os casos, ou seja, não houve aparecimento de rachaduras ou destacamento do filme de tinta. A figura 4.2 apresenta o aspecto da amostra pré-tratada com nanocerâmico, onde estão demarcadas as regiões submetidas ao ensaio de impacto frente e reverso. Este comportamento foi obtido com os outros dois tratamentos.

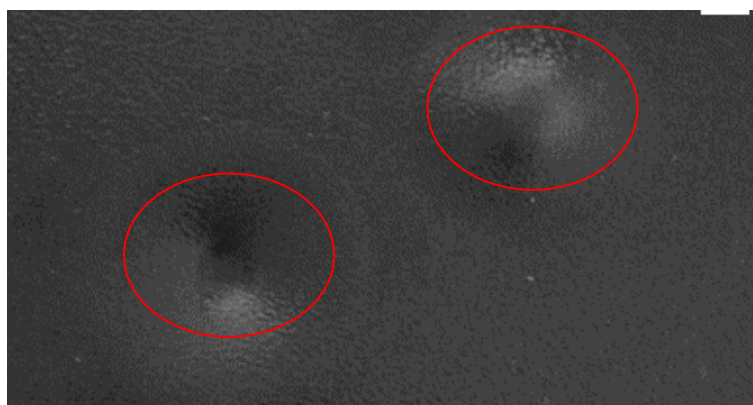


Figura 4.2 - Aspecto da amostra com o tratamento nanocerâmico e com o revestimento de pintura a pó, após realizado o teste de impacto

4.1.3 Aderência

O teste de aderência tem o objetivo de ver a adesão da tinta no substrato de aço com cada pré-tratamento estudado. Todos os corpos-de-prova obtiveram grau zero de acordo com a NBR 11003, o que demonstra uma ótima adesão da tinta no substrato. A figura 4.3 apresenta o aspecto da amostra tratada com fosfato de zinco e pintada. Independente do tratamento, o comportamento foi o mesmo.

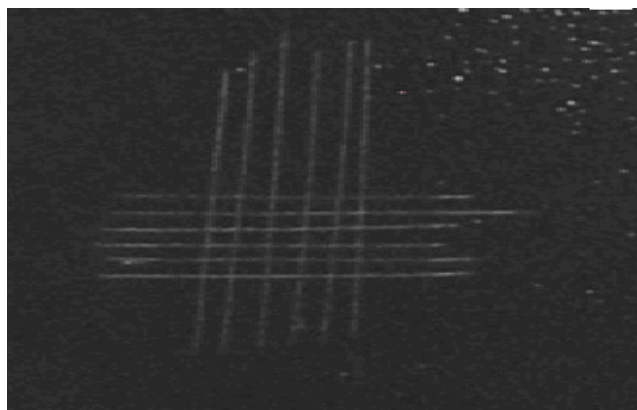


Figura 4.3 - Aspecto da amostra com o tratamento fosfato de zinco e com o revestimento de pintura a pó, após realizado o teste de aderência

4.2 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Nestes testes, o desempenho de resistência à corrosão foi verificado em diferentes meios e condições.

4.2.1 Curvas de polarização

Na figura 4.4 é possível observar as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em solução de ácido sulfúrico 0,1M. Todos os tratamentos apresentaram potencial de corrosão muito próximos ao do substrato, em torno de $-500 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$. Pode-se notar que o tratamento nanocerâmico apresentou menores densidade de corrente desde o potencial de corrosão até $800 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, que resulta em uma melhor proteção contra corrosão nesta faixa de potencial. A partir deste potencial, os picos de corrente podem ser interpretados como ataque localizado, talvez através de porosidade do filme, impedindo a passivação. Já para o silano, a partir de $800 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, se observou uma faixa de passivação bem definida, se comparada ao substrato nu ou tratado com fosfato de zinco. A figura 4.5 mostra as curvas de polarização catódica na mesma solução. É possível observar que os revestimentos que desenvolveram menores densidades de corrente em meio ácido foram o silano e o nanocerâmico, indicando uma maior polarização catódica da superfície revestida.

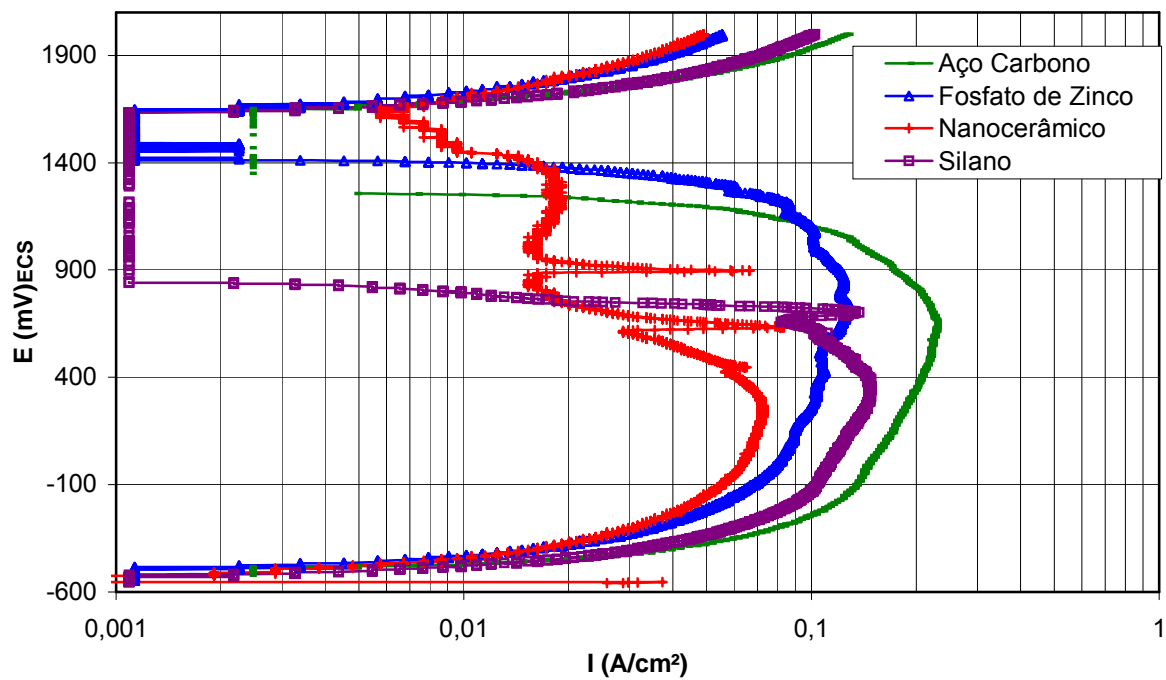


Figura 4.4 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica em solução de ácido sulfúrico 0,1M

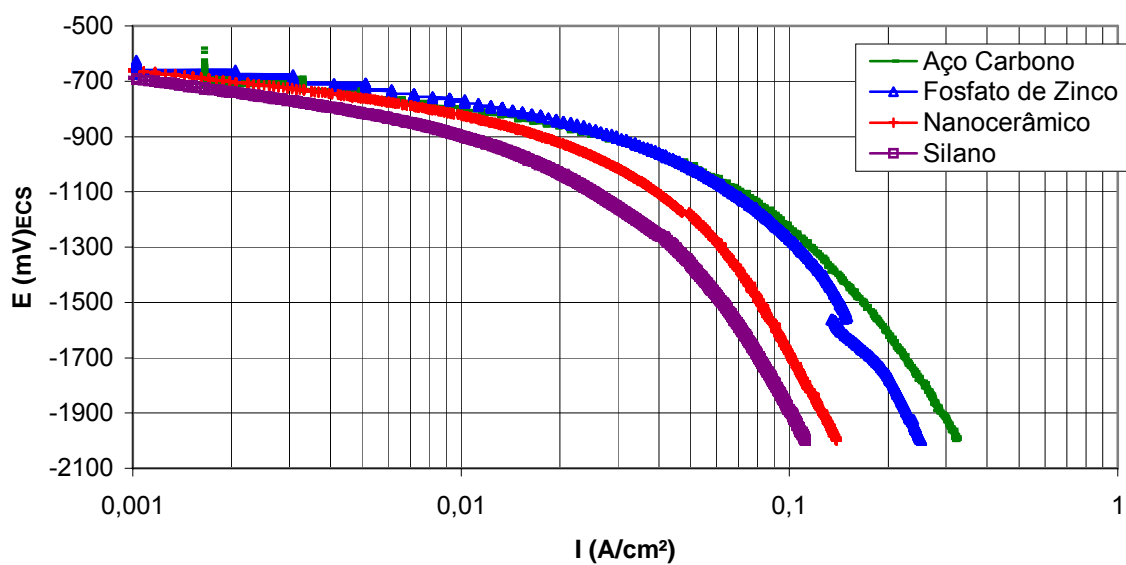


Figura 4.5 – Curva de polarização potenciodinâmica catódica em solução de ácido sulfúrico 0,1M

A figura 4.6 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em solução de hidróxido de sódio 0,1M. Na área demarcada é possível observar que desde o potencial de corrosão, $-500 \text{ mV}_{(ECS)}$ até, aproximadamente $700 \text{ mV}_{(ECS)}$, não houve desenvolvimento da corrente, permanecendo em, praticamente, zero. Em meio alcalino, portanto, o sistema não desenvolve corrente mesmo após polarização de mais de $1,0 \text{ V}$, independente do revestimento.

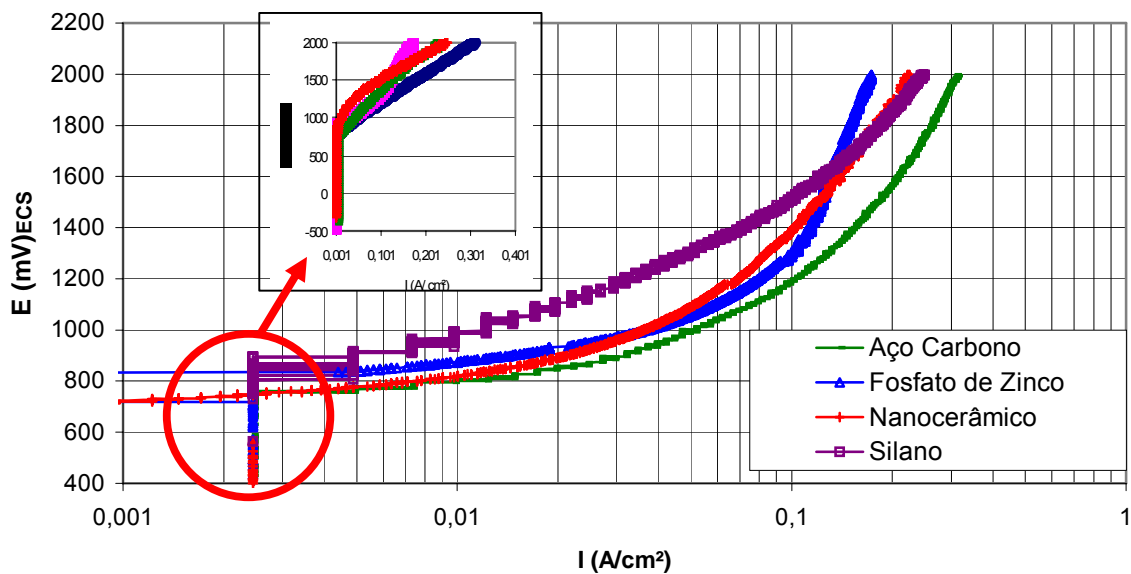


Figura 4.6 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica em solução de hidróxido de sódio 0,1M

A figura 4.7 apresenta as curvas de polarização catódica em solução de hidróxido de sódio 0,1M. Observa-se que não há alteração do comportamento eletroquímico. Portanto, em meio alcalino, os revestimentos estudados, aparentemente, não se degradam e mantêm a passividade do substrato.

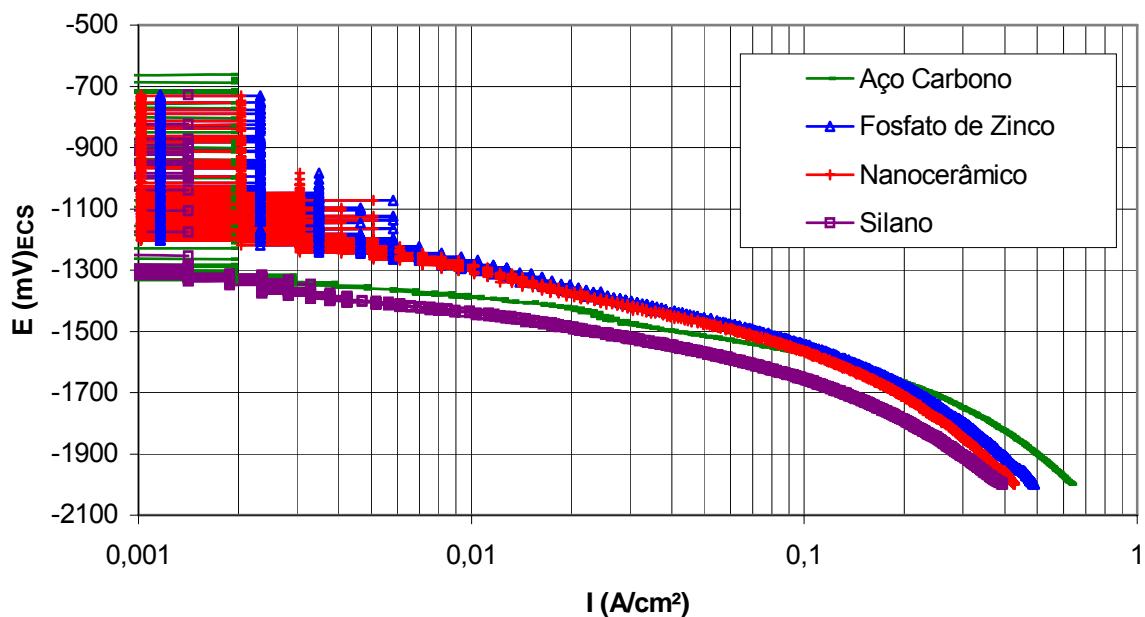


Figura 4.7 – Curva de polarização potenciodinâmica catódica em solução de hidróxido de sódio 0,1M

A figura 4.8 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em solução de cloreto de sódio 0,1M. Pode ser observado pequenas diferenças nos potenciais de corrosão (E_{corr}), que foram medidos a partir do levantamento das curvas. Os valores dos observados dos E_{corr} foram para o aço nu, -440 mV_{ECS} ; revestido com fosfato de zinco, -400 mV_{ECS} ; revestido com nanocerâmico, -438 mV_{ECS} e com silano, -380 mV_{ECS} . Isto mostra que o revestimento nanocerâmico pode apresentar porosidade ou defeitos, que deixam o substrato à mostra. Em meio salino o mesmo comportamento nos três tratamentos propostos pode ser observado. A figura 4.9 mostra as curvas de polarização catódica na mesma solução. Não se observou alteração significativa na densidade de corrente entre os tratamentos estudados.

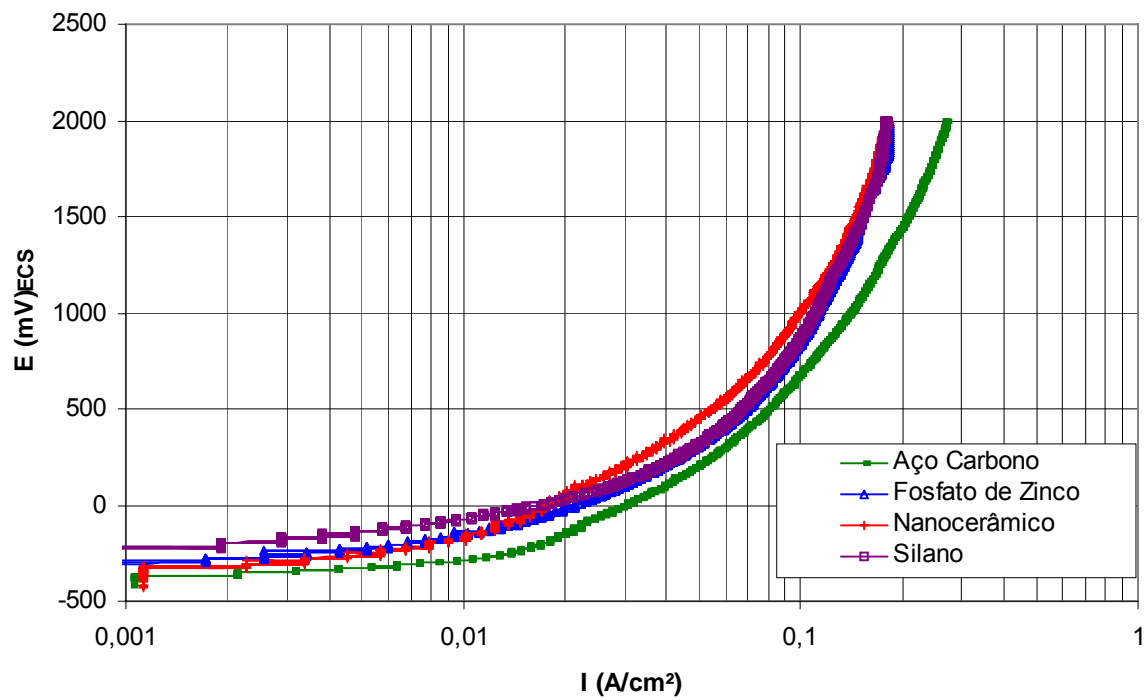


Figura 4.8 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica em solução de cloreto de sódio 0,1M

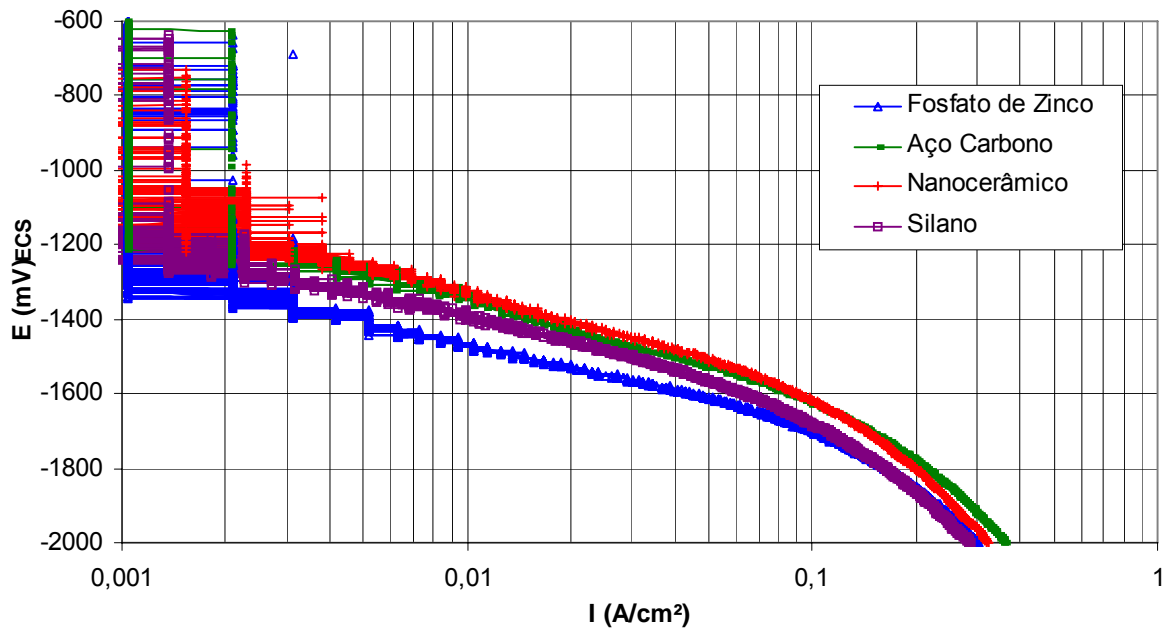





Figura 4.9 – Curva de polarização potenciodinâmica catódica em solução de cloreto de sódio 0,1M




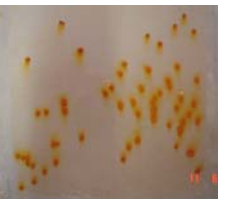

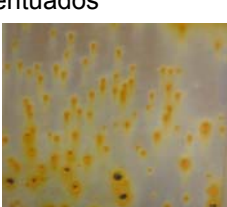
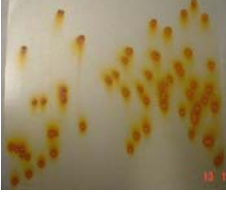


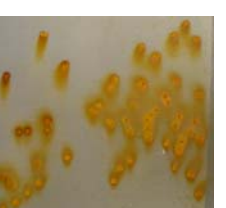
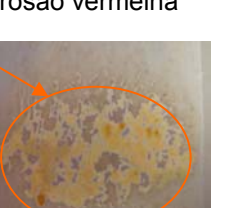

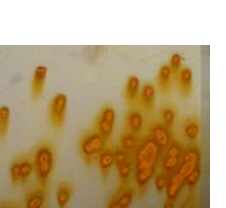


4.2.2 Testes de imersão

Os testes de imersão foram realizados com corpos-de-prova somente tratados. Os resultados dos testes de imersão em água e em meios ácido e alcalino podem ser observados a seguir.

Imersão em água: A tabela 4.1 mostra as observações obtidas durante a exposição de algumas amostras tratadas submetidas ao ensaio de imersão em água destilada. Com 24 horas de exposição já é possível observar pontos de corrosão vermelha na amostra fosfatizada e amarelamento na amostra tratada com nanocerâmico. Através das fotos é possível observar a evolução gradativa da corrosão nas chapas tratadas com fosfato de zinco. Nas chapas tratadas com nanocerâmico, com 48 horas a mancha amarela se intensifica e pontos de corrosão vermelha aparecem nesta região após 72 horas de imersão. O tratamento nanocerâmico retarda o aparecimento da corrosão vermelha. Já as chapas tratadas com silano mostram que a camada de silano apresenta pontos de corrosão vermelha mais intensos que nas amostras fosfatizadas já nas primeiras 24 horas. Com 48 horas observou-se o aparecimento de pontos pretos. É possível observar a evolução gradativa da corrosão vermelha e dos pontos pretos até o final do ensaio.

Tabela 4.1– Resultados do ensaio de imersão em água destilada

pré-tratamento tempo	Fosfato de Zinco	Nanocerâmico	Silano
24 horas	Pontos de Corrosão vermelha 	Amarelamento generalizado 	Pontos de corrosão vermelha 

<p>48 horas</p>	<p>Pontos de corrosão vermelha</p> 	<p>Manchas amarelas localizadas</p> 	<p>Pontos de corrosão vermelha acentuados e pontos preto</p> 
<p>72 horas</p>	<p>Pontos de corrosão vermelha acentuados</p> 	<p>Manchas amarelas localizadas e pontos de corrosão vermelha</p> 	<p>Pontos de corrosão vermelha e pontos preto acentuados</p> 
<p>96 horas</p>	<p>Pontos de corrosão vermelha acentuados</p> 	<p>Manchas amarelas localizadas e pontos de corrosão vermelha</p> 	<p>Pontos de corrosão vermelha e pontos preto ainda mais acentuados</p> 
<p>120 horas</p>	<p>Pontos de corrosão vermelha acentuados</p> 	<p>Manchas amarelas localizadas e pontos de corrosão vermelha</p> 	<p>Pontos de corrosão vermelha e mancha preta ainda mais acentuados</p> 
<p>144 horas</p>	<p>Pontos de corrosão vermelha acentuados</p> 	<p>Manchas amarelas localizadas e pontos de corrosão vermelha acentuados</p> 	<p>Pontos de corrosão vermelha e mancha preta ainda mais acentuados</p> 

Imersão em meio ácido - HCl (pH 2) e alcalino - NaOH (pH 10): Na tabela 4.2 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de imersão das chapas tratadas em meios ácido e alcalino.

Em pH 2 foi observada alteração acentuada nos três tratamentos estudados. A perda da proteção foi constatada já na primeira hora de imersão. Foi observada a presença de pontos pretos por toda superfície nas chapas fosfatizadas e na região das bordas nas chapas com nanocerâmico após 30 horas de imersão. Estes pontos pretos só apareceram nas chapas tratadas com silano após 48 horas de imersão. Pontos de corrosão vermelha apareceram nas chapas fosfatizadas e com nanocerâmico com 48 horas, e nas chapas tratadas com silano após 72 horas. Em 96 horas de imersão constatou-se intensa corrosão vermelha e a presença de pontos pretos. Durante todo ensaio ocorreu alteração do pH, sendo ajustado em $2 \pm 0,2$ a cada análise. O pH da solução, após 20 horas encontrava-se alterado, sempre com valor mais elevado, sugerindo a alcalinização do meio. O pH era ajustado após cada observação.

Já em pH 10 se observou um leve amarelamento das chapas fosfatizadas e nenhuma alteração nas chapas com os outros dois tratamentos propostos. Foi necessário ajuste de pH no ensaio das chapas tratadas com silano em 30 horas de imersão.

Tabela 4.2 – Resultados do ensaio de imersão em meios ácido (pH 2) e alcalino (pH 10)

Imersão em pH 2			
pré-tratamento	Fosfato de Zinco	Nanocerâmico	Silano
tempo			
1 hora	Alteração da coloração e evolução gasosa	Alteração da coloração e evolução gasosa	Alteração da coloração e evolução gasosa
20 horas	Alteração da coloração pH 5	Alteração da coloração pH 3	Alteração da coloração pH 3
30 horas	Pontos pretos espelhados por toda superfície pH 4	Pontos pretos na região das bordas pH 4	Alteração da coloração pH 4
48 horas	Pontos pretos espelhados por toda superfície e pontos de corrosão Vermelha. pH5	Pontos pretos na região das bordas e pontos de corrosão vermelha pH 5	Pontos pretos na região das bordas pH 5
72 horas	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos pH 5	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos pH 5	Pontos de corrosão vermelho e pontos pretos pH 5
96 horas	Corrosão vermelha intensa e pontos pretos pH 5	Corrosão vermelha intensa e pontos pretos pH 5	Corrosão vermelha intensa e pontos pretos pH 5

Imersão em pH 10			
pré-tratamento	Fosfato de Zinco	Nanocerâmico	Silano
tempo			
1 hora	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
20 horas	Amarelamento	Sem alteração	Sem alteração
30 horas	Amarelamento	Sem alteração	Sem alteração Redução do pH de 10 para 8
48 horas	Amarelamento	Sem alteração	Sem alteração
72 horas	Amarelamento	Sem alteração	Sem alteração
96 horas	Amarelamento	Sem alteração	Sem alteração

Os resultados dos ensaios de imersão em pH 10 estão de acordo com os resultados da curva de polarização em NaOH 0,1M que desenvolveu corrente anódica somente em potenciais mais positivos. Isto mostra que no potencial de repouso (corrosão) não se observa alteração.

4.2.3 Ensaios acelerados em câmaras

Os ensaios acelerados foram realizados com todas as amostras, ou seja, somente tratadas e, tratadas e pintadas.

Dióxido de Enxofre (SO₂): A figura 4.10 mostra as chapas somente tratadas submetidas ao método do ensaio de Kesternich após o primeiro ciclo. É possível observar o produto de corrosão em toda a superfície nas chapas com os três tratamentos estudados, entretanto nas amostras tratadas com nanocerâmico e silano a corrosão foi menos intensa. Ou seja, os revestimentos silano e nanocerâmico parecem retardar levemente o início do processo corrosivo. Na figura 4.11 é possível observar a intensificação da corrosão nos corpos-de-prova após o segundo ciclo. A figura 4.12 mostra as amostras após o terceiro ciclo do ensaio. Observa-se intensificação da corrosão.

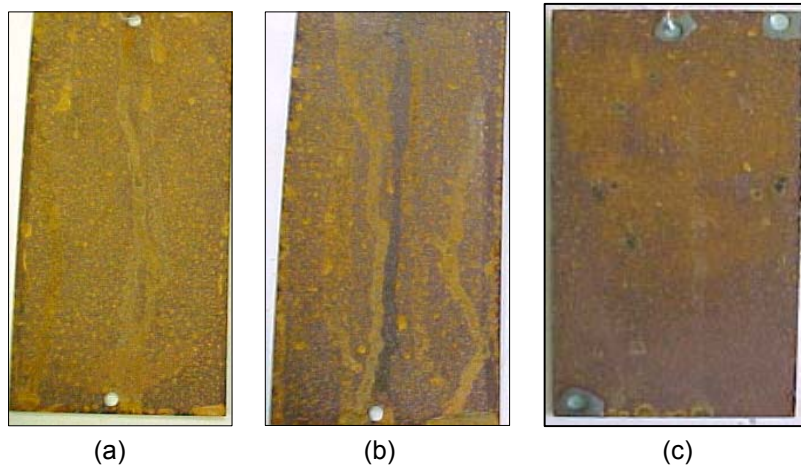


Figura 4.10 – Amostras tratadas submetidas ao ensaio exposição ao dióxido de enxofre após o primeiro ciclo: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano

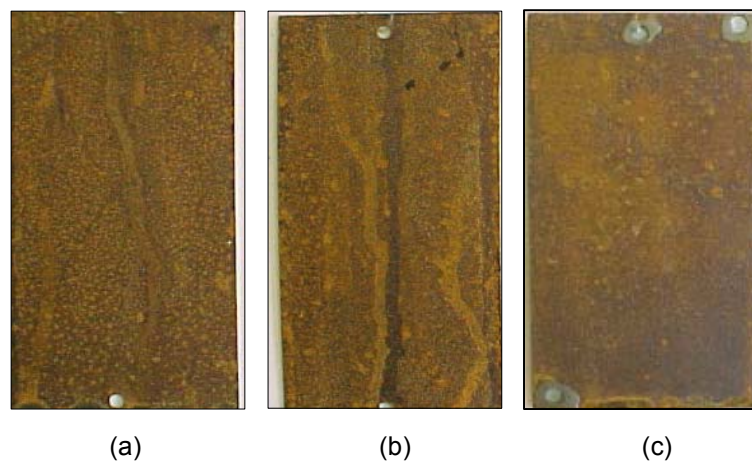


Figura 4.11 – Amostras tratadas submetidas ao ensaio exposição ao dióxido de enxofre após o segundo ciclo: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano

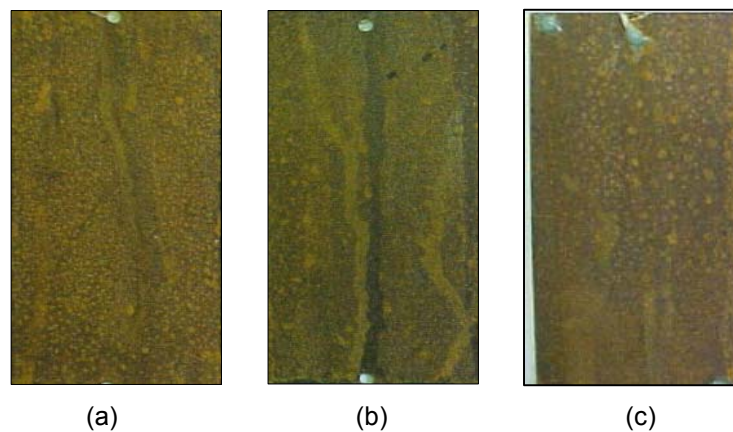
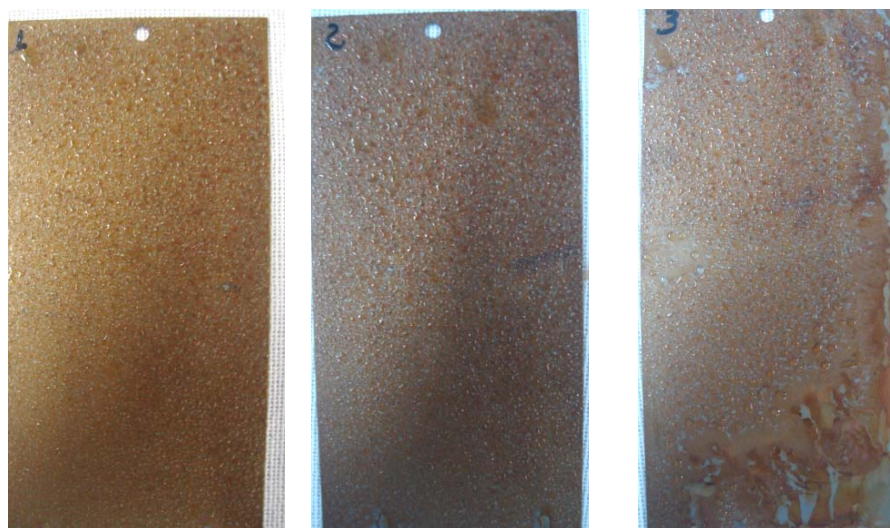


Figura 4.12 – Amostras tratadas submetidas ao ensaio de exposição ao dióxido de enxofre após o terceiro ciclo: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano

As amostras tratadas e pintadas expostas à atmosfera de dióxido de enxofre não apresentaram alterações significativas. Somente foi observado o aparecimento da corrosão vermelha no corte. Não se observou empolamento e deslocamento da tinta. As amostras ficaram expostas por 10 ciclos.

Névoa Salina Neutra (*salt-spray*): As amostras somente tratadas expostas à atmosfera salina durante 24 e 48 horas podem ser observadas nas figuras 4.13 e 4.14. Conforme pode ser observado após as primeiras 24h de exposição todas as amostras apresentam corrosão intensa, independente do tratamento utilizado, mostrando que os três tipos de tratamento não devem ser utilizados como tratamento superficial final, em função de porosidades e/ou imperfeições, deixando o substrato aparente ao meio agressivo.



(a) (b) (c)
Figura 4.13 – Amostras tratadas submetidas ao ensaio de exposição à névoa salina neutra após 24 horas: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano

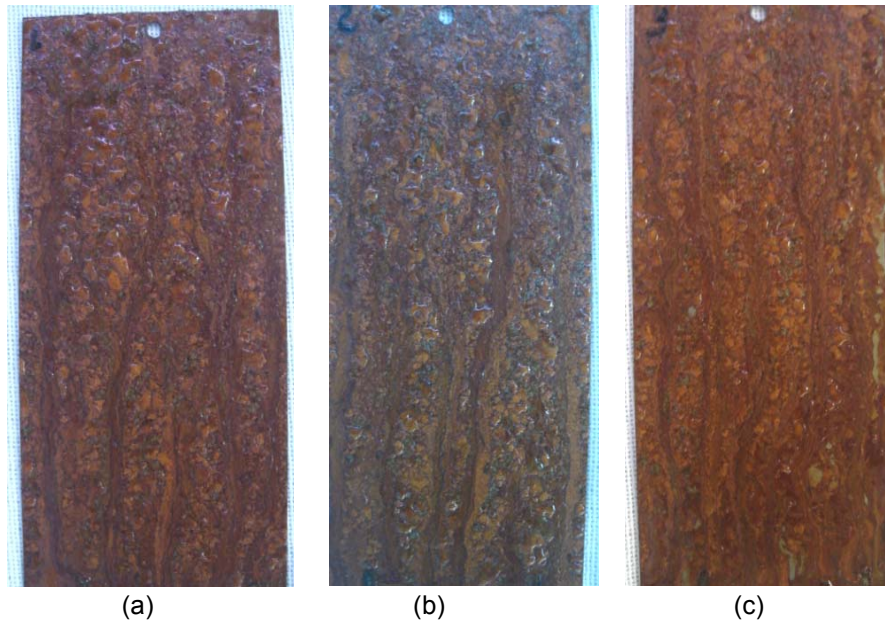


Figura 4.14 – Amostras tratadas submetidas ao ensaio de exposição à névoa salina neutra após 48 horas: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano

Na tabela 4.3 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à névoa salina neutra das chapas tratadas e pintadas com tinta em pó poliéster microtexturizada na cor preta. Em 48 horas de exposição começaram a aparecer alguns pontos de corrosão vermelha no corte conforme pode ser observado na figura 4.15. Esse comportamento se manteve até 384 horas, no caso da chapa fosfatizada.

A figura 4.16 mostra a intensificação da corrosão no corte das chapas tratadas e pintadas submetidas à exposição à névoa salina neutra. Nas chapas tratadas com fosfato de zinco a corrosão no corte se intensificou com 432 horas e os tratamentos nanocerâmico e silano com 480 horas.

Tabela 4.3 - Resultados do ensaio de exposição à névoa salina neutra das amostras pintadas

pré-tratamento tempo	Fosfato de Zinco	Nanocerâmico	Silano
24 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
48 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
96 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
144 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
192 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
240 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
288 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
336 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
384 horas	Corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
432 horas	Corrosão vermelha intensa no corte	Corrosão vermelha no corte	Corrosão vermelha no corte
480 horas	Corrosão vermelha intensa no corte	Corrosão vermelha intensa no corte	Corrosão vermelha intensa no corte
528 horas	Corrosão vermelha intensa no corte	Corrosão vermelha intensa no corte	Corrosão vermelha intensa no corte
628 horas	Corrosão vermelha intensa no corte	Corrosão vermelha intensa no corte	Corrosão vermelha intensa no corte

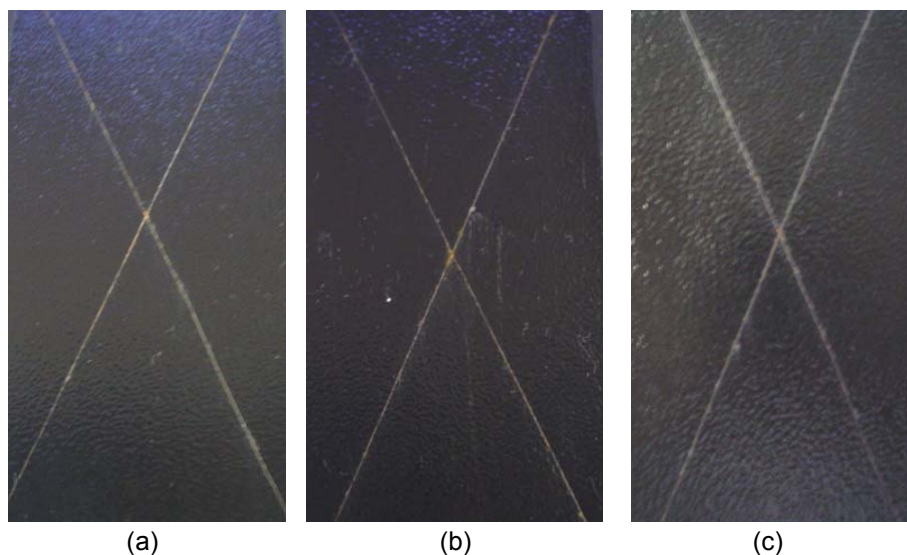
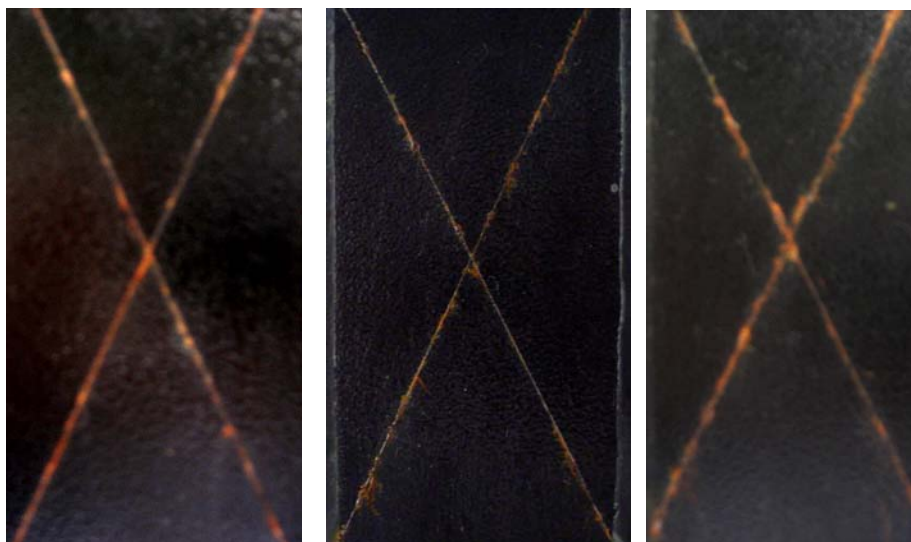
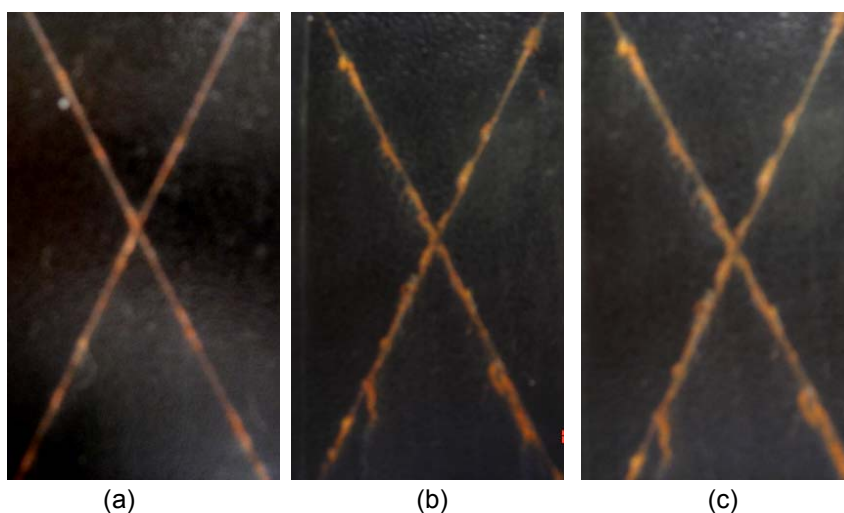


Figura 4.15 – Amostras tratadas e pintadas submetidas ao ensaio névoa salina neutras com 48 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano



(a) (b) (c)
Figura 4.16 – Amostras tratadas e pintadas submetidas ao ensaio névoa salina neutras: (a) fosfato de zinco com 432 horas de exposição, (b) nanocerâmico com 480 horas de exposição e (c) silano com 480 horas de exposição.

As chapas ficaram expostas à atmosfera salina até 628 horas. É importante ressaltar que não se observou o aparecimento de empolamento da tinta durante todo ensaio, indicando a perfeita ancoragem da tinta nos tratamentos estudados. Após o término do ensaio as chapas foram retiradas da câmara e submetidas ao ensaio de deslocamento da tinta. Em nenhuma das amostras houve o deslocamento da tinta e o aspecto final das amostras é mostrado nas fotos da figura 4.17.



(a) (b) (c)
Figura 4.17 – Amostras tratadas e pintadas submetidas ao ensaio névoa salina neutras após 628 horas de exposição e após teste de deslocamento: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano

Foram confeccionadas algumas amostras somente pintadas, ou seja, as chapas de aço carbono 1020 foram somente desengraxadas e pintadas. As amostras ficaram expostas em atmosfera salina durante 250 horas. Na figura 4.18 é possível observar a situação das amostras após as 250 horas. Sem o sistema de pré-tratamento ocorre deslocamento da tinta.

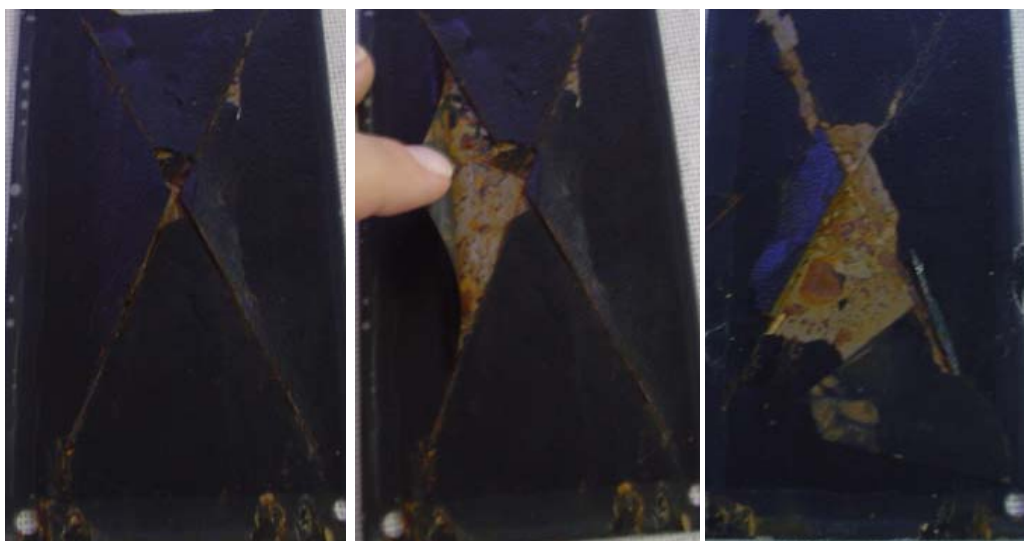
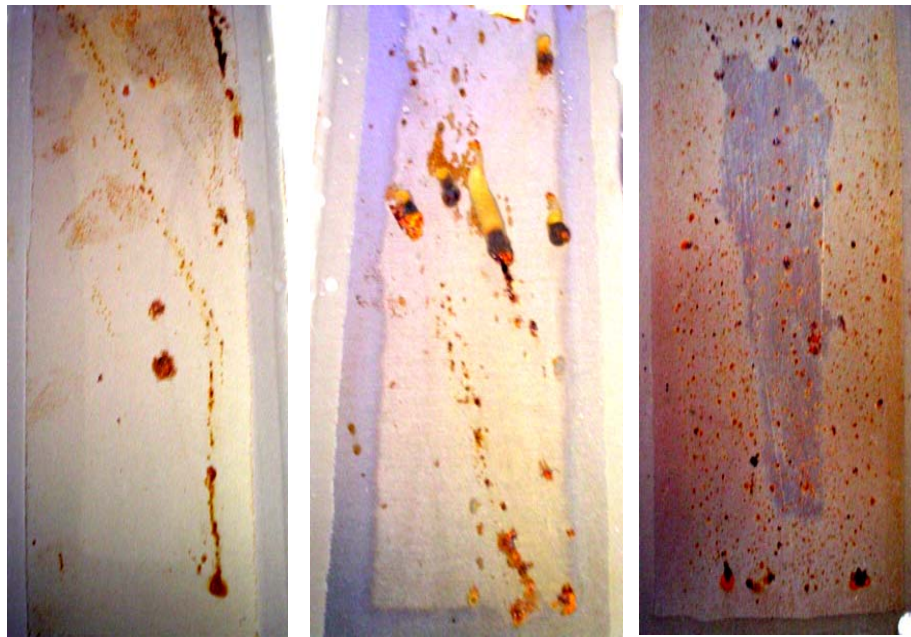


Figura 4.18 – Chapas de aço carbono 1020 pintadas submetidas ao ensaio névoa salina neutras após 250 horas de exposição

Resistência à umidade: A tabela 4.4 mostra as observações feitas durante o ensaio de câmara úmida das chapas somente tratadas com fosfato de zinco, nanocerâmico e silano. Nas primeiras 24 horas já se observou o aparecimento de pontos de corrosão vermelha nas chapas fosfatizadas, e pontos de corrosão vermelha e pontos pretos nas chapas tratadas com nanocerâmico e com silano, como mostra a figura 4.19. A intensificação da corrosão se observou com 72 horas de exposição à umidade como pode ser visto na figura 4.20. E na figura 4.21 é possível observar o aspecto das amostras após 240 horas de exposição, com a corrosão pouco mais acentuada

Tabela 4.4 Resultados do ensaio resistência à umidade

pré-tratamento tempo	Fosfato de Zinco	Nanocerâmico	Silano
24 horas	Pontos de Corrosão vermelha	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos generalizado
48 horas	Pontos de corrosão vermelho	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos generalizado
72 horas	Pontos de corrosão vermelha intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados
96 horas	Pontos de corrosão vermelha intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados
120 horas	Pontos de corrosão vermelha intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados
144 horas	Pontos de corrosão vermelha intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados
168 horas	Pontos de corrosão vermelha intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados
192 horas	Pontos de corrosão vermelha intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados
216 horas	Pontos de corrosão vermelha intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados
240 horas	Pontos de corrosão vermelha intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados	Pontos de corrosão vermelha e pontos pretos na parte central intensificados

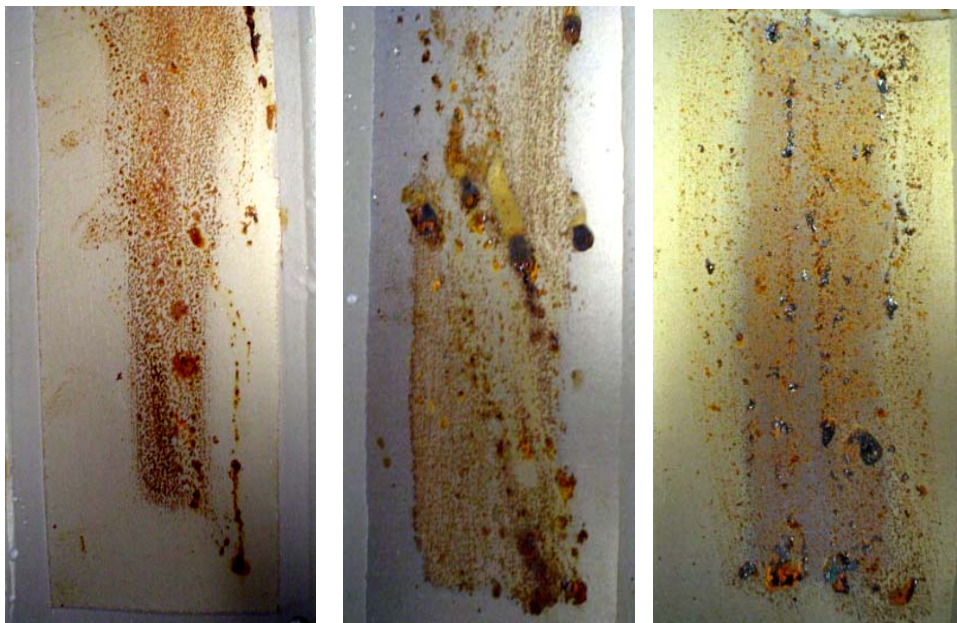


(a)

(b)

(c)

Figura 4.19 – Amostras tratadas submetidas ao ensaio umidade saturada com 24 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano



(a)

(b)

(c)

Figura 4.20 – Amostras tratadas submetidas ao ensaio umidade saturada com 72 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano

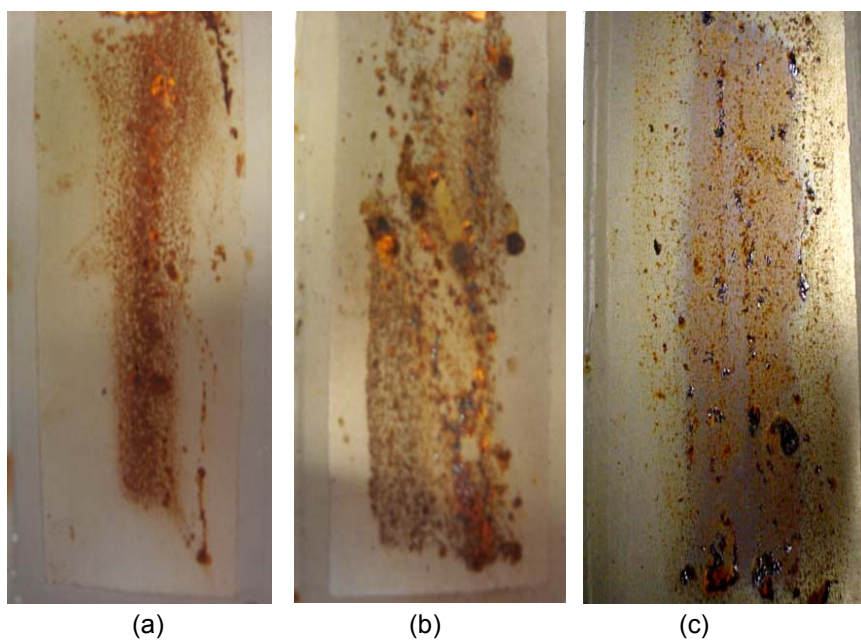


Figura 4.21 – Amostras tratadas submetidas ao ensaio umidade saturada com 240 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano

Comparando com os resultados do ensaio de imersão em água destilada observa-se comportamento semelhante, com uma ligeira superioridade nas chapas tratadas com nanocerâmico quando em imersão.

A tabela 4.5 mostra as observações feitas durante o ensaio de câmara úmida das chapas tratadas com fosfato de zinco, nanocerâmico e silano pintadas com tinta em pó poliéster microtexturizada na cor preta. Os três tratamentos apresentaram comportamentos muito semelhantes, aparecendo somente pontos de corrosão no corte após 600 horas de exposição. A figura 4.22 mostra as chapas ensaiadas após 1000 horas de exposição à umidade, e se observa que os pontos de corrosão não se acentuaram até o término do ensaio, sendo mais visível na chapa fosfatizada.

Tabela 4.5 Resultados do ensaio resistência à umidade saturada das amostras pintadas

pré-tratamento tempo	Fosfato de Zinco	Nanocerâmico	Silano
24 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
72 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
120 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
168 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
216 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
264 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
312 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
360 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
408 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
456 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
504 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
552 horas	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
600 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
648 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
696 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
744 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
792 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
840 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
888 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
936 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
984 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte
1004 horas	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte	Pontos de corrosão vermelha no corte

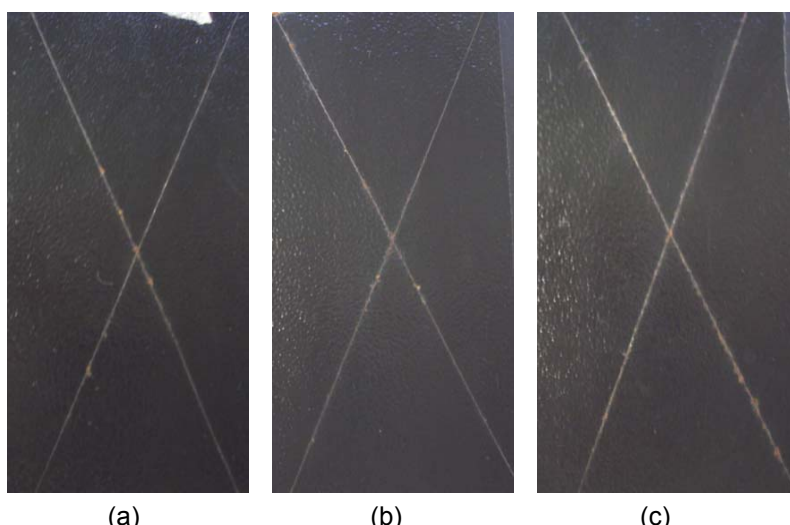


Figura 4.22 – Amostras tratadas e pintadas submetidas ao ensaio umidade com 1000 horas de exposição: (a) fosfato de zinco, (b) nanocerâmico e (c) silano

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A figura 4.23 mostra a microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono 1020 sem tratamento superficial. Na figura 4.24 é possível observar a camada de fosfato de zinco com grãos bem formados e bem compacta. Comparando a chapa sem tratamento superficial com a figura 4.25, chapa de aço tratada com nanocerâmica, é possível observar o encobrimento das imperfeições, indicando a presença de camada nanocerâmica. Estas imperfeições são visíveis na chapa crua. Não é possível visualizar morfologia da camada de nanocerâmica por se tratar de um revestimento nanométrico. O mesmo é observado na figura 4.26, que mostra a imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra de aço carbono tratada com silano. É observado o encobrimento das imperfeições mostrando a presença de um filme sobre o substrato.

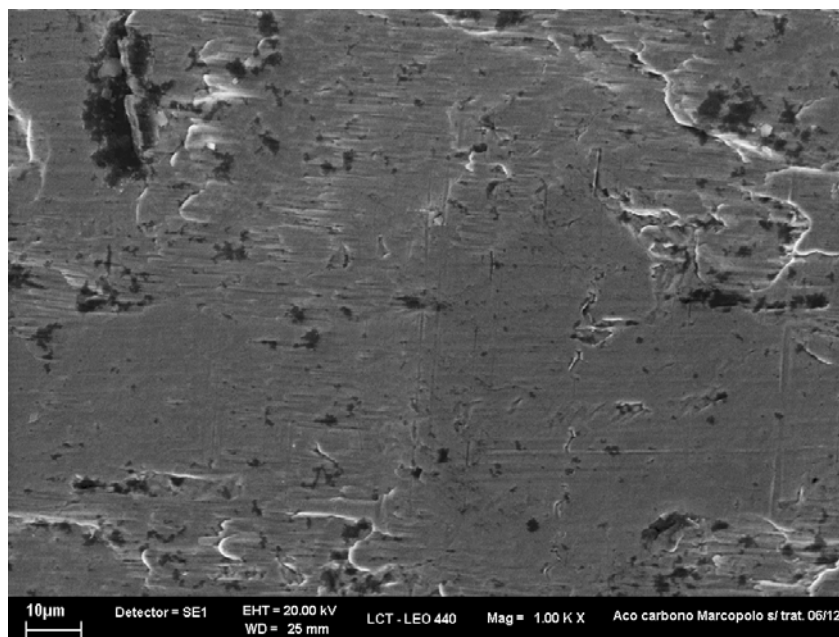


Figura 4.23 – Microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono sem tratamento superficial

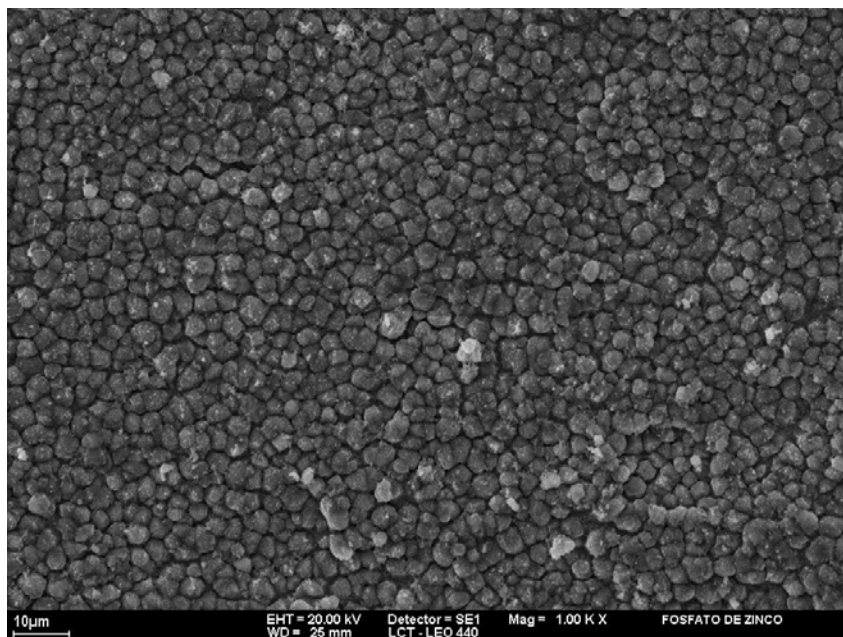


Figura 4.24 – Microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono com fosfato de zinco

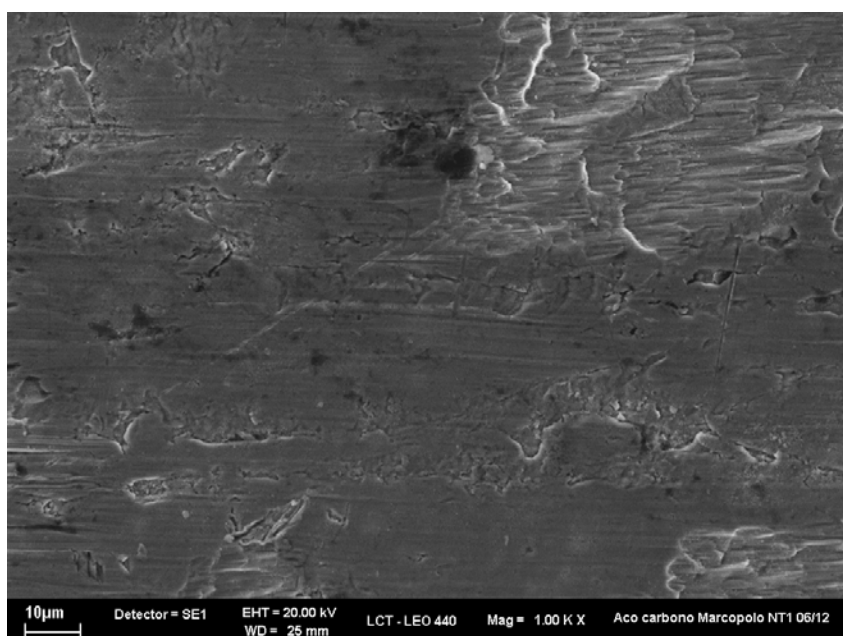


Figura 4.25 – Microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono com nanocerâmico

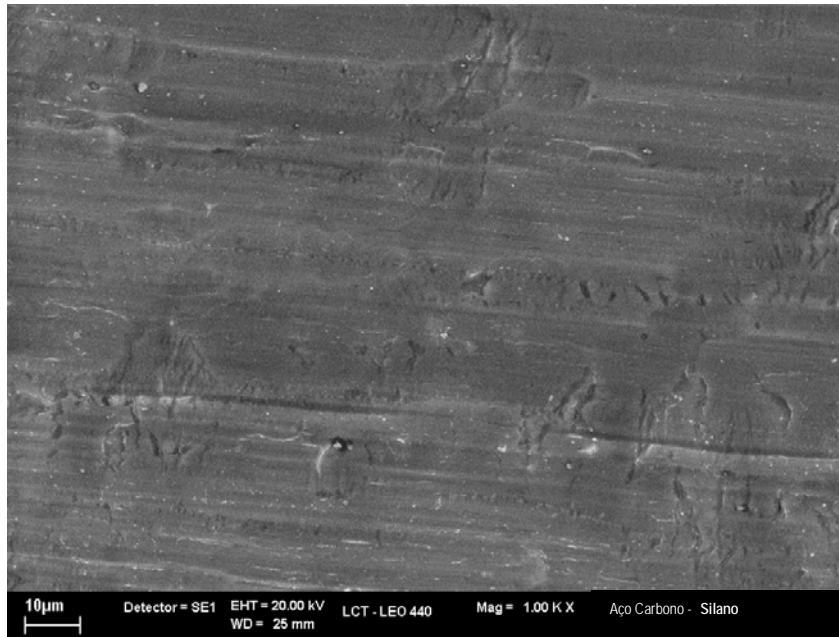


Figura 4.26 – Microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono com silano

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das curvas de polarização anódica em solução de H_2SO_4 0,1M é possível supor que os picos presentes na curva do tratamento nanocerâmico podem indicar porosidade ou defeitos na camada. Entretanto, foi o tratamento superficial que apresentou menores densidades de corrente e manteve uma certa região de passividade. Acredita-se que uma camada mais compacta, ou com menos defeitos, possa garantir uma melhor zona passiva. A camada de silano, apesar de desenvolver maiores densidades de corrente desde o potencial de corrosão até 800 mV, em comparação com o nanocerâmico e o fosfato de zinco, apresenta maior faixa de passividade a partir deste potencial. Todas as amostras apresentaram potenciais de corrosão muito parecidos o que pode indicar o substrato aparente, independente do tipo de tratamento.

Nas curvas de polarização anódica em solução de NaOH 0,1M, não há desenvolvimento de corrente mesmo após polarização de mais de 1,0 V, mantendo a corrente praticamente nula. Apresenta, portanto, passivação desde o potencial de corrosão, - 500mV, até 700 mV independente do revestimento. Acima de 700 mV o tratamento que apresentou melhor comportamento, ou seja, menores densidades de corrente para o mesmo valor de potencial foi o silano.

Já as curvas de polarização tanto anódica quanto catódica em solução de NaCl 0,1M não apresentaram alteração no comportamento para os três tratamentos estudados.

Quanto aos resultados apresentados no ensaio de imersão em água destilada se observou que o tratamento nanocerâmico retarda o aparecimento da corrosão vermelha, apresentando melhor resultado neste ensaio. Apesar da camada nanocerâmica ter menor espessura, quando comparada à camada de fosfato de zinco, esta apresenta, possivelmente, menor porosidade. Já a amostra tratada com silano mostrou apresentar a menor resistência à corrosão quando imerso em água, mostrando apresentar, possivelmente, porosidade e/ou defeitos na fina camada.

A partir dos resultados de imersão em solução pH 2, o filme de silano retardou o aparecimento da corrosão vermelha, e as camadas de fosfato de zinco e nanocerâmica apresentaram o mesmo comportamento. Em pH 10, se observou um leve

amarelamento das chapas fosfatizadas e nenhuma alteração nas chapas com os outros dois tratamentos propostos. Este resultado vem ao encontro daquele observado nas curvas de polarização anódica em meio alcalino, que começou a desenvolver corrente somente em potenciais elevados. No potencial de corrosão não se observou desenvolvimento de corrente.

No ensaio acelerado de exposição ao dióxido de enxofre, os três tratamentos estudados apresentaram comportamentos semelhantes, sendo fortemente oxidadas já no primeiro ciclo. O mesmo comportamento foi observado nas amostras somente tratadas expostas à névoa salina.

Os resultados obtidos das amostras pintadas submetidas ao ensaio de exposição à névoa salina mostraram que os tratamentos nanocerâmico e silano apresentam o mesmo comportamento, sendo ligeiramente mais resistentes à corrosão que o fosfato de zinco. É importante ressaltar que não se observou o aparecimento de empolamento da tinta durante todo ensaio, indicando a perfeita ancoragem da tinta nos três tratamentos estudados. Após o término do ensaio as chapas foram retiradas da câmara e submetidas ao ensaio de deslocamento da tinta. Em nenhuma das amostras houve o deslocamento da tinta.

Quanto aos resultados do ensaio de exposição à umidade, os três tratamentos apresentaram comportamentos muito semelhantes, tanto para as amostras com e sem pintura.

A literatura técnica descreve o tratamento nanocerâmico como sendo uma camada de conversão química, como é o fosfato de zinco, entretanto parece ser mais um processo de deposição química do filme, pois não ocorre a formação perceptível de borra. Outra colocação que a literatura apresenta sobre o tratamento nanocerâmico, é de apresentar proteção inferior ao fosfato de zinco. Os resultados mostraram nas condições apresentadas, comportamento semelhante e em alguns casos até superiores da camada nanocerâmico em comparação com o fosfato de zinco.

A literatura descreve que os bissilanos funcionais promovem uma boa adesão quando uma pintura é aplicada sobre o revestimento e boa proteção contra a corrosão. Como não se sabe qual tipo de silano foi usado, por se tratar de um produto comercial, é possível traçar apenas um paralelo com a literatura.. Portanto, é possível supor, que se trata se um bissilano funcional.

O fosfato de zinco ainda é o tratamento mais utilizado nas indústrias, porém gera muito efluente e resíduo passivo. Os tratamentos nanocerâmico e silano estão surgindo com a imagem de processos ecologicamente corretos.

No decorrer dos processos de aplicação dos tratamentos nanocerâmico e silano foi observado que estes banhos apresentaram sensibilidade à contaminação, o que não se observa com o processo de fosfatização. Foi necessário descartes dos banhos e montagem de novos banhos devido à contaminação, especialmente pelo desengraxante. Isso mostra que esses novos processos de tratamento superficial exigem maior controle, tornando-os mais dispendiosos quando na aplicação industrial.

Quase todo processo de tratamento superficial de silano e nanocerâmico deve ser com água desmineralizada devido a facilidade de contaminação, o que o processo de fosfatização não exige.

Os tratamentos propostos são processos mais curtos. Enquanto que o fosfato tem um tempo total de tratamento de 38 minutos, o silano possui tempo total de 35 minutos e o nanocerâmico pouco menos, 34 minutos, podendo estes tempos serem melhorados. Esta redução no tempo de processo é muito significativa industrialmente.

Convém ressaltar que os resultados obtidos neste trabalho foram com chapas, por isso não devem ser usados como parâmetros para amostras de geometria complexa com soldas e/ou cantos vivos. Os mesmos tratamentos, nas mesmas condições de processo podem apresentar resultados diferentes em função da geometria das peças.

6. CONCLUSÕES

- Os revestimentos nanocerâmico e silano apresentaram um melhor desempenho em meio ácido, por desenvolverem densidades de corrente inferiores ao aço nu ou tratado com fosfato;
- Ainda em meio ácido, o tratamento silano apresentou uma maior faixa de passivação se comparado ao aço nu ou tratado com fosfato de zinco;
- Em meio alcalino, de -500 mV até, aproximadamente 700 mV, os três tratamentos superficiais conferem uma passivação ao substrato de aço, pois não houve desenvolvimento de corrente, permanecendo em praticamente zero, independente do tratamento superficial;
- Os resultados mostraram que, nas condições estudadas, os processos nanocerâmico e silano apresentaram, de uma maneira geral, comportamento semelhante e, em alguns casos, até superior ao fosfato de zinco.
- Os processos nanocerâmico e silano são realizados em tempos mais curtos, quando comparados ao processo de fosfato de zinco, o que significa um ganho sob o ponto de vista industrial;
- Os três tratamentos superficiais conferiram excelente aderência da camada de tinta aplicada;
- Comparando o nanocerâmico com silano, os resultados mostraram comportamento muito semelhante entre eles, podendo ser indicado qualquer um na substituição do processo de fosfato de zinco;

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros podem ser citadas:

1. Caracterização da camada formada dos tratamentos propostos sobre o aço carbono – diferentes ligas;
2. Estudo dos tratamentos propostos sobre aço galvanizado;
3. Fazer a análise de custo dos processos propostos em comparação com o fosfato de zinco, para verificar a viabilidade;
4. Fazer um estudo do comportamento destes novos tratamentos superficiais em peças de geometria complexa com regiões de solda e cantos vivos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTAFIN, V. L. et al. Utilização de lodo de fosfatização na produção de mudas de espécies nativas. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v.1, n.1, p. 45 - 50, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERTIALS – ASTM B 117: Standard Test Method of Salt spray (fog) testing, 1995;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERTIALS – ASTM B 456;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERTIALS – ASTM B 870-02: Testing Water Resistance of Coatings. using Water Immersion, 1987;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERTIALS – ASTM G 085;

ANDRADE, E. A., OLIVEIRA, F. P. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: Tipologia galvanoplastia**. Recife: CPRH/GTZ. 2001. 107p.

AQUINO, Isabella Pacifico; AOKI, Idalina Vieira. Camadas de silanos com pré-tratamento contra a corrosão de aço carbono. In: INTERFINISH LATINOAMERICANO., São Paulo, 2006. XII EBRATS; II INTERFINISH. **Anais ...** São Paulo : ABTS, 2006. 1 CD-ROM.

AOKI, I. V., AQUINO, I. P. Comparação da resistência à corrosão de dois bissilanos como pré-tratamento de aço carbono. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2005. **.Net**. Disponível em: <<https://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1379-1.pdf>> Acesso em: 20 dez. 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR-10004: Resíduos sólidos-classificação*, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR-7361*, Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR-8754: Corpos de prova revestidos e expostos a ambientes corrosivos*, Rio de Janeiro, 1985;

BANCZEK, E. P. et al. Study of the electrochemical behaviour of tolitriazole in phosphating bathings of carbon steel 1008. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 23, p. 379-391, 2005.

DE GRAEVE, I. et al. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress in Organic Coatings**. Available online 10 out. 2006.

DEFLORIA, F., ROSSI, S., FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**. n. 51, p. 6097–6103, 2006.

DEGEN, C. A nanotecnologia sai dos laboratórios e chega ao mercado, 2006 .Net. Disponível em: <www.itba.com.br>. Acesso em 12 dez 2006.

DONOFRIO, J. Zinc phosphating. **Metals and Plastics Publications**, v.102, n.11A, p. 64-81, 2004.

DONOFRIO, J. Zinc phosphating. **Metal Finishing – Organic Finishing Guidebook & Directory**, v.103, n.12A, p. 71-112, 2005.

DRONIOU, P. et al. Nanoceramic-based conversion coating. **Focus on Powder Coatings**. n. 3, p. 5 – 6, 2006.

DRONIOU, P. et al. Nanoceramic-based Conversion Coating: ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. **Organic Finishing**. V. 103, n. 12, p. 41-43, 2005.

FERREIRA, M. G. S. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel. **Electrochimica Acta**. n. 49, p. 2927–2935, 2004.

FIESP. Nanotecnologia. 2004 .Net. Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/download/palestras/apres_nanotecnologia_decomtec.ppt>. Acesso em 14 nov 2006.

GIFFONI, P. de O., LANGE, L. C. Utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, n. 2, p.128 – 136, 2005.

GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio de Janeiro: IBS/SBCA, 2003. 94 p.

GRASSI, V. et al. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy. **Surface & Coatings Technology**. v. 200, p. 4136-4143. 2006.

GRUSS, B. Iron phosphating. **Metal Finishing – Organic Finishing Guidebook & Directory**, v.103, n.12A, p. 62 –70, 2005.

Instituto Inovação. Da pedra lascada aos nanomateriais, 2004 .Net. Disponível em: <www.pmt.usp.br/nanomateriais.pdf>. Acesso em 05 out 2006.

Instituto Inovação. Nanotecnologia, Set. 2005 .Net. Disponível em: <http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf>. Acesso em 05 out 2006.

MONTEMEZZO, E. da R. **Fosfatização**. Caxias do Sul, 2003. Apostila do curso de extensão da Universidade de Caxias do Sul.

MORAIS, F.; GRECCO, J. C. Tratamento multi-metal com base em nanocamadas de silanos. **Tratamento de Superfície**. n. 140, p. 30-33, 2006.

NARAYANAN, T. S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, n. 9, p. 130-177, 2005.

OOIJ, W. J. van; ZHU, D. Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[triethoxysilpropyl]tretasulfide on Al 2024-T3 substrates. **Corrosion**. v. 57, n. 5, p. 413-427, 2001.

OOIJ, W. J. van. et al. Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. Department of materials science and engineering. University of Cincinnati Ohio, 2002. **.Net.** Disponível em: <http://www.eng.uc.edu/~wvanooij/SILANE/pot_Chromate_repl.pdf>. Acesso em 21 dez. 2006.

REIS, F. M. dos; BARITS, R. **A Fosfatização**. São Paulo: Assahi Gráfica e Editora Ltda, 2004.

REIS, F. M. dos. Novas tecnologias em tratamento de superfície metálica – silanos. **Tratamento de Superfície**, n. 134, p. 36-40, Nov./Dez. 2005.

REIS, F. M. dos; GRECCO, J. C. O uso da nanotecnologia para substituição do fosfato de zinco. In: INTERFINISH LATINOAMERICANO., São Paulo, 2006. XII EBRATS; II INTERFINISH. **Anais ...** São Paulo : ABTS, 2006. 1 CD-ROM.

RODRIGUES, P. R. P., COSTA, I., BANCZEK, E. P. Efeito de aditivo em banho fosfatizante. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2005. **.Net.** Disponível em: <https://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T_1.pdf> Acesso em: 20 dez. 2006.

ROY, P. K.; DEBNATH, N. C. Study of the structure and composition of phosphate coatings on mild steel surface as a function of process parameters and design of the phosphating chemicals. **JOCCA**, USA, n.5, 1993, p. 214 – 220.

SANTOS, M. C. G. dos et al. Estudo de Filmes Poliméricos contendo os Silanos γ -UPS e VS como Passivantes em Superfícies Galvanizadas e Eletrodepósitos de Ligas Zn/Fe e Zn/Co. **Revista Matéria**, v. 10, n. 4, pp. 549 – 555, 2005.

SCHAFTINGHEN, T. van; TERRYN, H.; HORZENBERGER, F. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. **Electrochimica Acta**. v. 49, p. 2997-3004, 2004.

.SCIENZA, L. C.; C BOSSARDI, K. Tratamentos com silano na proteção à corrosão do alumínio. In: CONGRESSO REGIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLOGIA EM ENGENHARIA. 18. 2003, Itajaí. **Anais...** Itajaí. 2003. 1 CD-ROM.

SCIENZA, L.C.; BOSSARDI, K. O potencial uso de compostos de silanos na proteção à corrosão do alumínio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2004. 1 CD-ROM.

SOARES, J. P. A nanotecnologia e os impactos ambientais, 2006 **.Net**. Disponível em: <<http://www.ufmt.br/gpea/pub/jpsoares-nano.pdf>>. Acesso em 12 dez 2006.

SOBRINHO, A. C. de O. Fosfatização e noções de pintura. In: Associação Brasileira de Tratamento de Superfície. **Curso de tratamento de superfície**. São Paulo, 2006.

SOUZA, P. R. de; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C. **Comportamento de um organo silano como inibidor de corrosão para o aço carbono em HCl 2M**. Corrosão & Proteção. ano 3. n. 11: 2006 set/out p. 30-32.

STEINMETZ, J. New environmentally friendly conversion treatments for zinc **.Net**. Disponível em: <<http://www.nams.msisa.ru/SOURCE/seminar1/1-8.pdf>>. Acesso em 12 dez 2006.

SUBRAMARIAN, V. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes. **Corrosion**. v. 54, n. 3, p. 204-215, 1998.

SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V. Influência da adição de um inibidor a um filme de monossilano no comportamento eletroquímico do aço. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2005 **.Net**. Disponível em: <<https://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1336-1.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2006.

TELLES, P. C. da S. **Materiais para equipamentos de processo**. Rio de Janeiro: Interciência LTDA, 1976.

TESTA, A. **Camadas de conversão nanocerâmicas**. Tratamento de Superfície n. 130: v. 25, P. 38 – 43, 2005.

TOMACHUK, C. R. Alternativas ao cromo hexavalente de baixo impacto ambiental para eletrozincados e chapas de alumínio. **Tratamento de Superfície**. São Paulo, v. 23, n. 111, jan/fev 2002.

TRABELSI, W. et al. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pre-treated with aminosilanes. **Surface and Coatings Technology**, n.192, p. 284-290, 2005.

TRABELSI, W. et al. Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**. Available online 23 out. 2006.

TRIKI, E. et al. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. **Surface & Coatings Technology**. n. 200, p. 4240– 4250, 2006. ZANDI-ZAND, R., ERSHAD-LANGROUDI, A., RAHIMI, A.

Silica based organic- inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**. n.53, p.286–291, 2005.

ZAPAROLLI, D. Tratamento de superfície – Nanotecnologia substitui fosfatização. **Química e Derivados**. p. 12-22, junho/2005.

ZHU, D.; OOIJ, W. J. van. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[triethoxysilpropyl]tetasulfide in chloride solution Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**. v. 45, p. 2177-2197, 2003.

ZHU, D.; OOIJ, W. J. van. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. **Progress in Organic Coatings**. v. 49, p. 45 – 53, 2004.

ZUCCHI, F. et al. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. **Corrosion Science**. v. 43, p. 2853-2865, 2004.

ZUCCHI, F. et al. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy. **Surface & Coatings Technology**. n. 200, p. 4136– 4143, 2006.

WENG, D.; WANG, R.; ZHANG, G. Environmental impact of zinc phosphating in surface treatment of metals. **Metal Finishing**, p. 54-57, Set. 1998.

YUAN, W.; OOIJ, W. J. van. Characterization of organofunctional silanes films on zinc substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**. n.185, p. 197-209, 1997.