



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

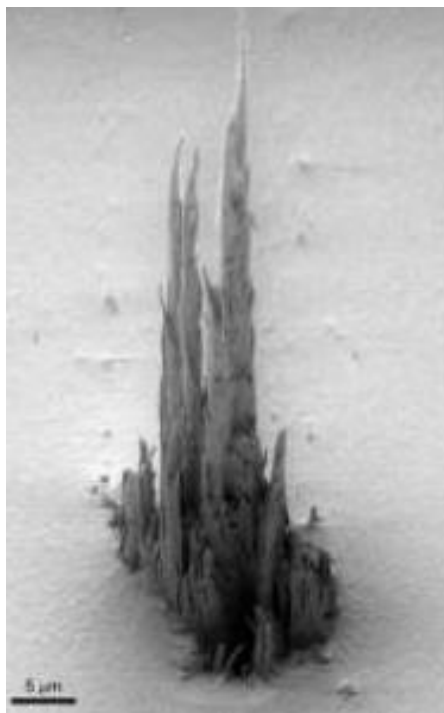


Foto: “Sagrada família nanométrica”. Irene Fernández.

Tratamento de superfícies metálicas por nanotecnologia

HELDER PEDRO DE SOUSA E ABREU PALMA MIGUEL
(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores: Doutora Ana Maria Barreiros
Doutor António José Silveiro Rodrigo

Júri: Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes (P)
Doutora Susana Paula dos Santos C. Piçarra Gonçalves (A)
Doutor Manuel José de Matos
Doutora Ana Maria Barreiros
Doutor António José Silveiro Rodrigo

Setembro de 2013

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus Pais todo o apoio e oportunidades que me têm proporcionado ao longo dos anos.

De seguida quero agradecer às minhas filhas Marta, Maria e Mariana por me proporcionarem a longa e difícil aprendizagem que é ser Pai e por, apesar do enorme esforço para o evitar, terem sido ao longo destes anos penalizadas por alguma falta de disponibilidade do Pai. Que fique o exemplo.

Agradeço também à minha mulher Carla Ribeiro por todo o apoio e incentivo que me proporcionou ao longo destes anos, o qual foi fundamental.

Agradeço também à restante família e amigos por me terem incentivado ao longo destes anos.

Um agradecimento muito especial ao António Rodrigo pelo voto de confiança em termos profissionais e académicos e por ter sido o impulsionador para que eu considerasse finalizar a minha Licenciatura e posteriormente o Mestrado, no qual me apoiou como orientador.

Agradeço a todos os docentes e colegas que ao longo destes anos contribuíram para a minha formação académica, com especial menção aos colegas Andreia Pires, Sérgio Catarino, Manuel Mendonça e Ana Marquês, assim como à minha orientadora Doutora Ana Maria Barreiros, por todo o apoio que me proporcionou na elaboração do trabalho final de mestrado.

Resumo

Ao longo dos últimos anos, as restrições ambientais têm sido cada vez maiores, com legislação específica para cada tipo de Indústria e para cada tipo de poluente, levando os industriais a procurar soluções alternativas com menor impacto ambiental, quer por uma crescente consciencialização ambiental, quer para reduzir custos associados à obrigatoriedade do tratamento dos diferentes poluentes, enquadrando-se no conceito de Desenvolvimento Sustentável.

Uma das principais indústrias poluidoras é a de tratamento de superfícies metálicas, nomeadamente ao nível dos fosfatos por aplicação dos métodos tradicionais de fosfatação amorfa ou cristalina no tratamento de superfícies. Este tipo de indústria é um relevante emissor de fosfatos, poluentes cada vez mais restritos. Estes poluentes são responsáveis pelo favorecimento da ocorrência do fenómeno da eutrofização no meio ambiente. Em outro tipo de indústrias, estão a ser restringidos em inúmeras aplicações com a utilização de soluções alternativas isentas de fosfatos. É o caso, por exemplo, das indústrias lácteas ou da indústria cervejeira. Também nos detergentes domésticos se restringe e/ou limita a utilização de fosfatos. Assim, um dos objetivos do atual trabalho é promover e estudar métodos alternativos às fosfatações amorfas e cristalinas, habitualmente utilizadas nas indústrias de tratamento de superfícies, mantendo ou incrementando, os resultados ao nível da resistência à corrosão, resistência mecânica e aderência da tinta.

Neste trabalho realiza-se o estudo da utilização de nanopartículas no tratamento de aço, por conversão da camada superficial. Após a realização de alguns ensaios experimentais à escala laboratorial e após os bons e promissores resultados obtidos, em termos de resistência à corrosão e aderência da tinta procedeu-se à implementação do método à escala industrial. A partir desses ensaios também foi possível comprovar que os processos de conversão com recurso a nanopartículas melhoram a resistência à corrosão face a métodos tradicionais, como a fosfatação amorfa. Um aspeto de elevado relevo é a aderência da tinta onde os resultados dos testes realizados superaram as melhores expectativas. O impacto ambiental é claramente inferior em termos de emissão de

fosfatos sendo de futuro necessário avaliar qual o impacto e qual a melhor forma de avaliar as consequências da emissão de nanopartículas para o meio ambiente. A atual dissertação focou-se no estudo do tratamento de conversão no aço comum, sendo relevante mencionar que estas tecnologias poderão ser aplicadas em outro tipo de metais, nomeadamente alumínio, onde já existem numerosos estudos e testes industriais com bons resultados com este tipo de tecnologia. Também relativamente à aderência da tinta existem recentemente desenvolvimentos para a aplicação de produtos promotores de aderência de pintura sobre superfícies metálicas, que se enquadram na designação de tratamento nanotecnológico dada a ordem de magnitude da capa produzida (nanómetros). Este tipo de produtos também aumenta a resistência à corrosão do conjunto substrato + pintura e são igualmente úteis como inibidores de corrosão em processos de tratamento anteriores à pintura.

Neste trabalho experimental compara-se o método de fosfatação amorfa com o método de conversão nanotecnológica realizada em 3 etapas. Conforme será desenvolvido e comprovado no presente trabalho existe uma franca melhoria ao nível da aderência da tinta. Com o método de conversão nanotecnológica também se obtiveram bons resultados de resistência à corrosão no teste de CNS. Também se conclui que existe uma redução ao nível de emissões de fosfatos. Existem outras melhorias, verificadas e comprovadas localmente, nomeadamente ao nível da manutenção das instalações, dado que, com menor formação de lamas e de incrustações, existe um menor entupimento dos injetores permanecendo também a instalação mais limpa.

Palavras-chave: Tratamento de aço, nanopartículas, nanotecnologia, tratamento de superfícies metálicas

Abstract

Over the past years, environmental restrictions have been increasing, with specific legislation for each type of industry and for every type of pollutant, leading manufacturers to seek alternatives with less environmental impact, either by growing environmental awareness, both to reduce costs associated with mandatory treatment of different pollutants, it fits into the concept of Sustainable Development.

One of the main polluting industries is the treatment of metal surfaces, particularly at the level of phosphates by applying the traditional methods of amorphous or crystalline phosphate surface treatment. This type of industry is an important emitting phosphate, pollutants increasingly restricted. These pollutants are responsible for facilitating the occurrence of the phenomenon of eutrophication in the environment. In other industries, are to be restricted in many applications the use of alternative solutions free of phosphates. This is the case, for example, dairy industry or brewing industry. Also in household detergents is limited and / or restricts the use of phosphates. Thus, one objective of the current work is to promote and study alternative methods to amorphous and crystalline phosphatizing, commonly used in the industries of surface treatment, keeping or increasing, the results in terms of corrosion resistance, mechanical resistance and paint adhesion.

This work is carried out to study the use of nanoparticles for the treatment of steel by converting the surface layer. After carrying out some experimental tests on a laboratory scale and after the good and promising results in terms of corrosion resistance and paint adhesion proceed to the implementation of the method on an industrial scale. From these tests it was also possible to establish that the conversion processes with the use of nanoparticles to improve corrosion resistance compared to traditional methods, such as amorphous phosphatizing. One aspect is the high relief where paint adhesion results of the tests exceeded all expectations. The environmental impact is clearly inferior in terms of emission of phosphates being of future necessary to evaluate the impact and how best to assess the consequences of the emission of nanoparticles into the environment. The current dissertation study focused on the conversion of treatment in ordinary steel, but is

relevant to mention that these technologies can be applied in other types of metals, including aluminum, where there are already numerous studies and industrial tests with good results with this type of technology. Also for paint adhesion are recent developments for applying product promoters paint adhesion on metal surfaces , which fall under the designation of nanotechnology treatment given the order of magnitude of the cover produced (nanometers) . Such products also increase the corrosion resistance of the whole paint + substrate and are also useful as corrosion inhibitors in treatment processes prior to painting.

In experimental work we compare the method of the amorphous phosphate conversion method nanotechnology done in 3 steps. As will be developed and demonstrated in this work there is a clear improvement in terms of paint adhesion. With the conversion method nanotechnology also obtained good results in the corrosion test chamber salt spray. We also conclude that there is a reduction in the level of emissions of phosphates. There are other improvements, verified and proven locally, particularly as regards the maintenance of facilities, since less sludge formation and fouling, there is less clogging of nozzles also staying cleaner installation.

Keywords: Treatment of steel, nanoparticles, nanotechnology, metal surface treatment.

Lista de figuras

Figura 1.1 – Figura ilustrativa da corrosão de uma estrutura metálica constituinte de um portão – 1	5
Figura 1.2 – Figura ilustrativa da corrosão de uma estrutura metálica constituinte de um portão – 2	5
Figura 1.3 - Corrosão por junção de metais diferentes	10
Figura 1.4 – Exemplo de corrosão uniforme.....	12
Figura 1.5 – Figura ilustrativa da corrosão galvânica	13
Figura 1.6 – Figura ilustrativa da corrosão localizada	14
Figura 1.7 – Figura ilustrativa da corrosão intersticial	16
Figura 1.8 – Figura ilustrativa da corrosão intersticial e localizada.....	16
Figura 1.9 – Figura ilustrativa do mecanismo do fenómeno da corrosão-erosão.....	18
Figura 1.10 – Figura ilustrativa do fenómeno da corrosão-cavitação	18
Figura 1.11 – Figura ilustrativa do funcionamento de uma pistola de metalização	21
Figura 1.12 – Figura ilustrativa da estrutura à superfície do alumínio após tratamento com crómio hexavalente, obtida com recurso a microscópio eletrónico de varrimento (SEM - <i>Scanning Electron Microscopy</i>), com aumento de 750 vezes	23
Figura 1.13 – Curva de neutralização do ácido fosfórico.- 1	25
Figura 1.14 – Curva de neutralização do ácido fosfórico.- 2	26
Figura 1.15 – Composição do banho de fosfatação, em função do pH.....	27
Figura 1.16 – Esquema generalizado de um ataque de uma solução ácida à superfície metálica	30
Figura 1.17 – Esquema generalizado da fosfatação amorfa.....	31
Figura 1.18 – Esquema generalizado da fosfatação cristalina (com recurso a Zinco)	31
Figura 1.19 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação amorfa sobre aço	32
Figura 1.20 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação cristalina sobre aço	33
Figura 1.21 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação microcristalina sobre aço.....	33
Figura 1.22 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, pelo processo de fosfatação cristalina sobre aço obtida com recurso a microscópio eletrónico de varrimento (SEM - <i>Scanning Electron Microscopy</i>), com aumento de 750 vezes	38
Figura 1.23 – Morfologia da capa formada na superfície do aço, pelo processo de fosfatação cristalina sem afinação (esquerda) e com afinação (direita)	39
Figura 1.24 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação microcristalina sobre aço, sem etapa de afinação	40
Figura 1.25 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação microcristalina sobre aço, com etapa de afinação	40
Figura 1.26 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, pelo processo de fosfatação microcristalina sobre aço, com etapa de afinação, obtida com recurso a microscópio eletrónico de varrimento (SEM - <i>Scanning Electron Microscopy</i>), com aumento de 750 vezes.....	41

Figura 1.27 – Diferentes tipos de estruturas obtidas à superfície do metal com os 3 tipos de fosfatação – amorfa, cristalina e microcristalina	42
Figura 1.28 – Figura ilustrativa de alguns exemplos de proteção catódica por ânodo sacrificial	44
Figura 1.29 – Proteção catódica do ferro. O zinco corrói e evita a corrosão do ferro.....	45
Figura 1.30 – Comparação entre as várias escalas do sistema métrico para a unidade de comprimento.....	47
Figura 1.31 – Exemplos de nano materiais a diferentes dimensões	48
Figura 1.32 – Esquema generalizado do tratamento sol-gel - 1	49
Figura 1.33 – Esquema generalizado do tratamento sol-gel – 2	49
Figura 1.34 – Formação do substrato da fase gel.....	51
Figura 1.35 – Formação do substrato da fase sol.....	52
Figura 1.36 – Figura ilustrativa da capa passivante filmogénia.....	52
Figura 1.37 – Diagrama de processo de tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel em 4 etapas	53
Figura 1.38 – Resultados em peças <i>zamak</i> de 140 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas	54
Figura 1.39 – Resultados em peças de alumínio de fundição de 140 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e 450 horas de CNS com tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas	55
Figura 1.40 – Resultados em peças de aço inoxidável de 100 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e 300 horas de CNS com tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas	56
Figura 1.41 – Resultados do teste de aderência da tinta em peças de aço inoxidável de 100 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e 300 horas CNS com tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas.	56
Figura 1.42 – Resultados do teste de aderência da tinta em peças de aço galvanizado de 100 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e 150 horas de CNS com tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas	57
Figura 1.43 – Resultados do teste de aderência da tinta em provetes de aço galvanizado com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas	58
Figura 1.44 – Figura ilustrativa do início de formação de capa no tratamento de conversão, com sais de Zircónio.....	59
Figura 1.45 – Figura ilustrativa da formação de capa no tratamento de conversão, com sais de Zircónio	59
Figura 1.46 – Figura ilustrativa da formação de capa no tratamento de conversão, com sais de Zircónio	59
Figura 1.47 - Imagem AFM (esquerda) e SEM (direita) de uma superfície metálica em que se depositou uma nano capa cerâmica	61
Figura 1.48 – Diagrama ilustrativo do processo de conversão nanotecnológico em 3 etapas	64
Figura 1.49 – Diagrama de pH do tratamento de conversão, com sais de Zircónio.....	64
Figura 1.50 – Influência do pH no tratamento de conversão e conseqüentemente no aspeto visual da peça tratada.....	65
Figura 1.51 – Influência do pH e do tempo de tratamento na conversão e conseqüentemente no aspeto visual da peça tratada.....	65

Figura 1.52 – Influência do pH e do tempo de tratamento na conversão e conseqüentemente no aspecto visual da peça tratada.....	66
Figura 1.53 – Influência do pH no peso da capa formada no processo de conversão nanotecnológica.....	66
Figura 1.54 – Diagrama de Sinner ilustrativo dos 4 fatores que influenciam o processo de desgorduramento.....	67
Figura 1.55 – Resultados da CNS para provetes de alumínio tratados e pintados pelo método de fosfatação amorfa (à esquerda) e pelo método de conversão nanotecnológica (à direita)	70
Figura 1.56 – Resultados da CNS para provetes de aço tratados e pintados pelo método de fosfatação amorfa (à esquerda) e pelo método de conversão nanotecnológica (à direita)	71
Figura 1.57 – Quadro comparativo da composição dos efluentes nos métodos de fosfatação amorfa comparativamente com o método de conversão nanotecnológica	74
Figura 1.58 – Quantidade de lamas formadas nos processos de conversão nanotecnológica e no processo de fosfatação amorfa, no processo e nos efluentes	76
Figura 1.59 – Exemplo de uma instalação de fosfatação amorfa.....	77
Figura 1.60 – Figura comparativa entre um túnel a funcionar com o método de conversão nanotecnológica (esquerda) um túnel a funcionar com o método de fosfatação amorfa (direita)	78
Figura 1.61 – Figura ilustrativa da distribuição e contribuição dos diferentes custos nos processos de fosfatação amorfa e conversão nanotecnológica.....	80
Figura 2.1 – Figura ilustrativa das estruturas metálicas (camas hospitalares) para tratamento – 1.....	83
Figura 2.2 – Figura ilustrativa das estruturas metálicas (camas hospitalares) para tratamento – 2.....	84
Figura 2.3 – Figura ilustrativa das estruturas metálicas (camas hospitalares) para tratamento na fase de pintura.....	84
Figura 2.4 – Exterior do túnel de aspersão utilizado no tratamento das estruturas metálicas anterior à pintura.....	85
Figura 2.5 – Depósito de preparação do banho de desgorduramento e conversão do túnel de aspersão utilizado no tratamento das estruturas metálicas anterior à pintura	85
Figura 2.6 – Saída do túnel de aspersão utilizado no tratamento das estruturas metálicas anterior à pintura.....	86
Figura 2.7 – Interior do túnel de aspersão utilizado no tratamento das estruturas metálicas anterior à pintura.....	86
Figura 2.8 – Figura ilustrativa do quadro de controlo do processo de tratamento (túnel), assim como da estufa de secagem e do forno de polimerização	88
Figura 2.9 – Figura ilustrativa da falta de aderência da tinta à estrutura metálica com o método de fosfatação amorfa -1	89
Figura 2.10 – Figura ilustrativa da falta de aderência da tinta à estrutura metálica com o método de fosfatação amorfa -2	90
Figura 2.11 – Figura ilustrativa da falta de aderência da tinta à estrutura metálica com o método de fosfatação amorfa -3	90
Figura 2.12 – Foto ilustrativa tentativa de, com recurso a abrasivos, melhorar a aderência da tinta à estrutura metálica.....	91
Figura 2.13 – Provetes 1 e 2 após 360 horas de CNS	98
Figura 2.14 – Chapas 3,4 e 5 após 360 horas de CNS	98
Figura 2.15 – Provetes 1 e 2 após 360 horas de CNS	99
Figura 2.16 – Provetes 3,4 e 5 após 360 horas de CNS	99

Figura 2.17 – Provete após teste de corte e dobragem com a utilização do método de fosfatação amorfa.....	100
Figura 2.18 – Figura de uma chapa de aço ilustrativa da falta de aderência da tinta à superfície metálica, com o método de fosfatação amorfa.....	101
Figura 2.19 – Provetes após teste de corte e dobragem com utilização do método de conversão nanotecnológica com recurso ao produto CONVERCOAT NA 2.....	102
Figura 2.20 – Figura de uma chapa de aço ilustrativa da excelente aderência da tinta à superfície metálica, com o método de conversão nanotecnológica	103
Figura 2.21 – Figura ilustrativa da excelente aderência da tinta à estrutura metálica, com o método de conversão nanotecnológica	104
Figura 3.1 – Figura ilustrativa do equipamento de controlo de pH utilizado no método de conversão nanotecnológica	113
Figura 3.2 – Possibilidade de aproveitamento de água no processo em 3 etapas	114
Figura 3.3 – Equipamento SOFT RAIN para aplicação por nebulização do promotor de aderência PASSIVIT ZR-1150-N	116
Figura 3.4 – Equipamento SOFT RAIN a realizar a nebulização do promotor de aderência PASSIVIT ZR-1150-N	117
Figura 3.5 – Resultados do teste de raspagem e impacto numa chapa de alumínio tratada por fosfatação amorfa com promotor de aderência (esquerda) e sem promotor de aderência (direita)	118
Figura 3.6 – Quadro de normas de descarga de águas residuais das indústrias de tratamento de superfícies.....	119
Figura 3.7 – Exemplo genérico do ciclo de vida de um produto contendo nano partículas.....	120
Figura 3.8 – Número de publicações científicas por campo de publicação	121

Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Comparação de diferentes processos de fosfatação, considerando parâmetros importante em termos práticos, num substrato de aço.....	43
Tabela 1.2 – Tabela ilustrativa das condições genéricas de funcionamento do processo nanotecnológico de conversão, com funcionamento em 6 etapas.....	62
Tabela 1.3 – Quadro ilustrativo das condições genéricas de funcionamento do processo nanotecnológico de conversão, com funcionamento em 3 etapas.....	63
Tabela 1.4 - Parâmetros da água de preparação de um banho de desengorduramento	69
Tabela 1.5 – Tabela ilustrativa do processo de conversão nanotecnológica em 3 etapas	70
Tabela 2.1 – Tabela ilustrativa do método de fosfatação amorfa implementado	87
Tabela 2.2 – Resultados dos provetes em CNS obtidos com o método de conversão nanotecnológica.....	97
Tabela 2.3 – Resultados dos provetes em CNS com o método de conversão nanotecnológica.....	99
Tabela 2.4 – Resultados dos provetes ao teste de corte e dobragem	101
Tabela 2.5 – Resumo do tratamento de resultados obtidos no controlo do banho de conversão.....	106

Lista de siglas e acrónimos

AC - Acidez Consumida

AFM - *Atomic Force Microscopy* - Microscopia de Força Atómica

AL - Acidez Livre

AT - Acidez Total

CNS – Câmara de Nevoeiro Salino

FDS - Ficha de Dados de Segurança

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* - União Internacional de Química Pura e Aplicada

SEM - Scanning Electron Microscopy - Microscopia Eletrónica de Varrimento

VMA - Valor Máximo Admissível

Índice

CAPÍTULO 1	1
Introdução	1
1.1 Corrosão.....	5
1.2 Formas de proteção.....	19
1.3 Novos métodos – Processos nanotecnológicos	46
1.3.1 Tratamento nanotecnológico sol-gel ou filmogénio	49
1.3.2 Tratamento nanotecnológico de conversão.....	58
1.3.3 Comparação entre métodos.....	71
CAPÍTULO 2	81
O tratamento nanotecnológico do aço	81
Introdução	83
2.1 Descrição da instalação industrial	83
2.2 Caracterização do processo de fosfatação amorfa	89
2.3 Caracterização do processo alternativo nanotecnológico	92
2.4 Métodos experimentais de análise	95
2.5 Análise e tratamento de resultados experimentais.....	97
2.5.1 Resultados dos testes de CNS	97
2.5.2 Teste de corte e dobragem	100
2.5.3 Controlo do banho de conversão e desengorduramento	104
2.5.4 Melhorias ambientais	106
CAPÍTULO 3	107
3.1 Principais conclusões e possíveis melhorias	108
3.2 Promotores de aderência.....	115
3.3 Tratamento / remoção de nanopartículas dos efluentes.....	118
3.4 Perspectivas futuras	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
ANEXOS	127

CAPÍTULO 1

Introdução

Atualmente, a corrosão tem um elevado impacto económico, ambiental e de segurança na sociedade. A corrosão afeta-nos no quotidiano nas mais diversas formas, como por exemplo a corrosão de veículos, pontes, estátuas e outro tipo de estruturas que implicam a utilização de estruturas metálicas. Os problemas de corrosão acontecem nas mais diversas atividades e pelo fato de, em muitas delas, os investimentos serem de grande valor, a exigência é de que o material seja resistente à corrosão e tenha uma grande durabilidade.

O fenómeno da corrosão pode implicar, como será explanado com maior detalhe no capítulo 1.1, elevada perda de competitividade em termos de desenvolvimento económico e industrial pois pode conduzir a elevados custos (diretos e indiretos como será adiante referido) e perdas financeiras consideráveis.

Para evitar o fenómeno da corrosão, desenvolveram-se inúmeros métodos de proteção das superfícies metálicas, que serão abordados nos capítulos 1.2 e 1.3, os quais se consideraram como os métodos tradicionais (capítulo 1.2) e os métodos em desenvolvimento (capítulo 1.3), onde se enquadram os métodos designados como processos nanotecnológicos.

Um dos problemas que se levantam com os métodos tradicionais de tratamento de superfícies prende-se com as crescentes limitações e constrangimentos em termos ambientais, nomeadamente ao nível das descargas de certas substâncias, como é o caso dos fosfatos, nos tratamentos de fosfatação. Os fosfatos são poluentes que possibilitam a ocorrência de eutrofização no meio ambiente. Os métodos tradicionais são também responsáveis pela emissão de uma quantidade excessiva de metais para o meio ambiente. A implementação de métodos alternativos, como os métodos nanotecnológicos, permite uma franca redução da quantidade de metais emitidos nos efluentes, como será desenvolvido no capítulo 1.3.

Como se tem vindo a verificar, também os custos energéticos têm vindo a sofrer elevados incrementos nos últimos anos, sendo, assim, mais uma grande razão para encontrar novos

métodos menor impacto energético. Outro fator determinante para a procura de soluções alternativas aos métodos tradicionais é o aumento da exigência ao nível da qualidade no tratamento de superfícies metálicas, nomeadamente no setor automóvel.

Assim, existem fortes motivações, sobretudo económicas e de carácter ambiental, para procurar métodos alternativos que se enquadrem na crescente preocupação num desenvolvimento sustentável. Conforme será explícito no capítulo 2.5, estes métodos alternativos também podem trazer melhorias de carácter técnico de funcionamento, em termos industriais, como por exemplo ao nível da aderência da tinta.

Consciente da necessidade de encontrar processos inovadores e alternativos aos processos tradicionais, a PROQUIMIA, empresa dedicada ao fabrico e comercialização de produtos químicos desde 1971, investe fortemente na procura de processos alternativos, ambientalmente e economicamente mais sustentáveis, nomeadamente os processos nanotecnológicos.

Ao falar de nanotecnologia referimo-nos ao processo capaz de gerar uma capa de uns poucos nanómetros, em comparação com a espessura na ordem dos micrómetros, obtidos com os métodos tradicionais, como a fosfatação amorfa e outras de fosfatações. O objetivo com estes processos é gerar uma camada de poucos nanómetros, na superfície do metal, por conversão ou por deposição, que permita obter todas as características que se desejam no tratamento de superfícies metálicas.

A PROQUIMIA também dispõe de soluções que se enquadram nos métodos tradicionais, como as fosfatações amorfas e cristalinas, sendo líder Ibérico em algumas dessas aplicações [PROQUIMIA S.A.]. A PROQUIMIA fabrica e comercializa especialidades químicas, fornecendo soluções integrais para contribuir para o progresso do setor industrial e institucional, assim como para o bem-estar dos clientes. Pelo elevado grau de especialização e relação qualidade-serviço, a PROQUIMIA tem-se convertido em uma das empresas com maior implantação em toda a península ibérica. Posiciona-se como empresa ibérica líder no setor da higiene e tratamentos químicos industriais.

A PROQUIMIA, dado às diferentes divisões e mercados em que opera, Higiene e Industrial, possui uma vasta gama de produtos químicos e de equipamentos de aplicação e controlo, que permitem responder a qualquer necessidade de qualquer indústria com soluções tecnicamente, economicamente e ambientalmente vantajosas.

Atualmente mantém a procura permanente de soluções inovadoras, que permitam manter ou melhorar tecnicamente os processos atuais, mas com melhorias em termos ambientais, económicos, energéticos ou de simplicidade de processo. A título de exemplo, figuram soluções de tratamento nanotecnológico filmogéneo com tecnologia “*No-rinse* “, ou os promotores de aderência.

A motivação para desenvolver um trabalho no tratamento de superfícies metálicas, prende-se com o facto de a PROQUIMIA estar a desenvolver tecnologia totalmente inovadora, nomeadamente no tratamento nanotecnológico, mas também com um vasto leque de soluções para o tratamento de superfícies, nomeadamente desengorduramento.

Apesar de não desenvolver trabalho na Divisão Industrial da PROQUIMIA, existe uma forte motivação com este tipo de indústria, nomeadamente de tratamento de superfícies, sendo uma excelente oportunidade para alargar o leque de conhecimentos e em simultâneo, aproveitando sinergias, contribuir para a implementação à escala industrial deste novo tipo de tecnologia no tratamento de superfícies.

Em paralelo, também permite à PROQUIMIA, sustentar e solidificar a implementação destes métodos alternativos, quer em termos operacionais, com o aproveitamento de recursos, quer em termos académicos com o estreitar da ligação entre o conhecimento baseado e obtido em trabalhos experimentais, com o conhecimento académico desenvolvido nesta e em futuras dissertações sobre o tema.

Aproveitando sinergias com outras divisões da PROQUIMIA e assente numa longa e vasta experiência nas indústrias de tratamento de superfícies, a PROQUIMIA lança no mercado uma gama de processos alternativos, designados por nanotecnológicos, quer de conversão quer filmogénios (sol-gel) como será detalhado no capítulo 1.3.

Assim, neste trabalho, o objetivo é implementar um método alternativo à fosfatação amorfa que permita melhorias técnicas, especificamente ao nível da aderência da tinta. Em paralelo, pretende-se evidenciar as vantagens da implementação de um novo método, no caso de conversão nanotecnológica, proposto e implementado pela PROQUIMIA com o produto químico CONVERCOAT NA2, comparando os resultados deste novo método com os resultados obtidos no método tradicional de fosfatação amorfa. Procura-se estudar, e verificar a aplicação do processo de conversão nanotecnológica no tratamento de aço, antes da pintura,

relativamente aos designados métodos tradicionais, as fosfatações, nomeadamente focando em 3 fatores comparativos, que são:

- ✓ Resistência à corrosão;
- ✓ Aderência da tinta;
- ✓ Impacto ambiental.

A resistência à corrosão e a aderência da tinta são fatores determinantes para considerar um método alternativo tecnicamente eficiente em termos práticos e industriais pois são parâmetros críticos de controlo neste tipo de Indústria. A implementação deste novo método permitiu ao industrial melhorar significativamente o processo de tratamento anterior à pintura, principalmente com a resolução de um reconhecido problema ao nível da aderência da tinta, assim como outros inúmeros benefícios que se irão comprovar experimentalmente.

A estrutura do trabalho foi concebida com o objetivo de, sequencialmente, explicar quais as principais formas de corrosão que existem e o impacto económico que originam, os principais processos de tratamento que evitam o fenómeno da corrosão, com especial enfoque nos métodos mais utilizados e que serão base de análise comparativa, ou seja, as fosfatações. De seguida inicia-se o desenvolvimento dos métodos alternativos, ou seja, os processos nanotecnológicos, focando os 2 tipos de tratamento diferenciados: tratamento filmogénio ou sol-gel e tratamento de conversão. O desenvolvimento experimental é realizado com um caso de estudo industrial, no tratamento por conversão de peças de aço, sendo realizado inicialmente a caracterização do processo da fosfatação amorfa e posteriormente a do processo de implementação do método de conversão, com a descrição dos métodos experimentais utilizados e que servem, posteriormente e por análise dos resultados experimentais, para comparar os dois métodos: fosfatação amorfa e conversão nanotecnológica.

Por último realiza-se o resumo dos principais resultados obtidos com o método de conversão nanotecnológica, assim como possíveis melhorias no método implementado. Também se procura deixar a perspetiva da importância de se realizarem estudos mais aprofundados sobre possíveis implicações das nanopartículas no meio ambiente. Ou seja, a necessidade de verificar a interação das nanopartículas com o meio ambiente, assim como o impacto ambiental que possam causar, a curto, médio e longo prazo, e a forma como podem ser removidas dos efluentes.

1.1 Corrosão

A corrosão afeta a sociedade de várias maneiras: utilização de maiores coeficientes de segurança, necessidade de manutenção preventiva (pintura), utilização de materiais mais nobres, paragem da utilização do equipamento ou da estrutura, contaminação de produto, perda de eficiência, perda de credibilidade, entre outros, como por exemplo o efeito visual e estético.

A corrosão afeta-nos no quotidiano nas mais diversas formas, como por exemplo a corrosão de veículos, pontes, estátuas e outro tipo de estruturas que implicam a utilização de estruturas metálicas, conforme se procura ilustrar e pode ser observado nas seguintes figuras:



Figura 1.1 – Figura ilustrativa da corrosão de uma estrutura metálica constituinte de um portão



Figura 1.2 – Figura ilustrativa da corrosão de uma estrutura metálica constituinte de um portão

Estas figuras ilustram a forma como a corrosão nos afeta no quotidiano e em diferentes estruturas que usamos regularmente. Ilustram a degradação da estrutura causada pela corrosão, que implica o futuro mau funcionamento, a degradação estética e visual, com os custos inerentes à sua reparação ou substituição. Trata-se, no caso ilustrado, de um fenómeno de corrosão generalizada.

A corrosão metálica tem grande impacto em diferentes utilizações, algumas das quais em crescente utilização, como é o caso do setor da construção civil, em que são utilizadas mais estruturas metálicas do que em tempos mais remotos em que se recorria mais à pedra para construir diferentes estruturas, como edifícios e pontes. Atualmente, a escolha de materiais no setor da construção civil, com o objetivo de resistir aos fenómenos de corrosão, é de grande importância. Os meios envolventes também são cada vez mais agressivos, devido, por exemplo, à crescente poluição atmosférica, que proporciona uma atmosfera mais agressiva e mais propícia à oxidação e conseqüente degradação das estruturas metálicas expostas ao ar. Também em domínios industriais, são vulgarmente utilizados meios envolventes e reagentes agressivos e perigosos, como por exemplo, o uso na indústria alimentar e de bebidas a soda caustica. Assim, em todos os campos de utilização é de fundamental importância garantir superfícies e componentes metálicos com elevado índice de resistência à corrosão.

Em algumas utilizações mais específicas, como é o caso da indústria de energia atômica ou na área espacial, o recurso a metais de elevado custo, como o ouro, platina, entre outros para garantir elevada resistência à corrosão, pode ser mais um motivo ao avanço nestas áreas.

Globalmente a corrosão tem um impacto económico relevante na economia de um País, a que se pode dar, a título de exemplo, um estudo encomendado pelo Congresso Americano, realizado de 1999 a 2001 nos EUA, que estimou que os custos diretos da corrosão são 3,1% do PIB americano e que 20% a 30% desses custos poderiam ser evitados. [DIVISÃO TÉCNICA DE CORROSÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS, 2013]

Considerando as diferentes definições de corrosão, nomeadamente e segundo a Federação Europeia da Corrosão, *“Interação físico-química entre um metal e o meio envolvente, da qual resultam mudanças nas propriedades do metal, levando frequentemente à sua inutilização ou do sistema técnico do qual faz parte ou ainda à alteração do meio ”* (Federação Europeia de Corrosão, ISO 8044-1986) ou segundo a norma IUPAC *“Corrosão é a reação interfacial irreversível de um material (metálico, cerâmico, polimérico) com o meio envolvente, que*

resulta no consumo do material ou na dissolução para o interior do material de um componente do meio. Normalmente, embora não necessariamente, os efeitos da corrosão comprometem a utilização do material. Processos exclusivamente físicos ou mecânicos, como a fusão, a evaporação, a abrasão ou a fratura mecânica, não estão abrangidos pela definição de Corrosão“ [DIVISÃO TÉCNICA DE CORROSÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS, 2013]. Entende-se de qualquer das definições que a corrosão provoca a alteração e deterioração das características dos metais, provocando a sua deterioração e mesmo a sua eventual inutilização.

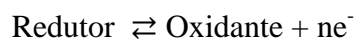
Esta deterioração causada pela interação físico – química entre o material e o seu meio operacional, ou meio ambiente, representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tal como desgaste, alterações químicas ou de estrutura tornando-o inadequado para a sua utilização.

Existem duas classificações distintas para dois modos de corrosão: [Jones, Denny A.,1996]:

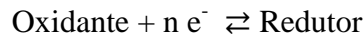
- ✓ Corrosão seca, também designada por oxidação direta ou de alta temperatura, entre um metal e a atmosfera, na ausência de água ou de uma outra fase líquida apropriada, ou seja, sem transporte iónico em solução líquida;
- ✓ Corrosão húmida, também designada por aquosa, molhada, eletroquímica ou de baixa temperatura. Envolve soluções aquosas ou, de uma forma mais abrangente, soluções eletrolíticas (condutoras iónicas).

A corrosão húmida de um metal é um fenómeno exclusivamente eletroquímico, comparável ao que sucede nas pilhas ou na electrólise, em que se dão transformações de oxidação-redução, havendo transferências eléctricas das regiões catódicas para as regiões anódicas.

Um metal quando isolado e em contacto com um meio eletrolítico, em condições de corrosão, leva à criação, na sua superfície, de zonas anódicas e catódicas denominadas micropilhas. É nestas zonas que ocorrem reacções envolvendo o transporte de electrões de uma substância para outra, através do eletrólito. Estas reacções designam-se por reacções redox (oxidação-redução). A semirreacção que envolve a perda de electrões, por parte do agente redutor, é denominada reacção de oxidação:



A semi-reação que compreende o ganho de elétrons, por parte do agente oxidante, denomina-se de redução:



É de referir que o fenómeno de oxidação é simultâneo, isto é, sempre que há uma oxidação, há também uma redução. Por definição, o elétrodo onde ocorre oxidação é chamado ânodo e o elétrodo em que se dá a redução é o cátodo.

Em relação às propriedades, a corrosão prejudica a resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, além do aspeto decorativo para algumas situações. O controlo da corrosão deve ser realizado para evitar desde pequenos reparos até grandes catástrofes.

Como anteriormente referido, a corrosão tem um elevado impacto económico, ambiental e de segurança na sociedade.

Em termos económicos, a análise pode ser realizada considerando os custos diretos e indiretos. Os custos diretos são imputados aos proprietários ou operadores das estruturas, fabricantes de produtos e fornecedores de serviços e estão dependentes dos seguintes fatores:

- ✓ Seleção de materiais mais resistentes e aumentos de espessuras;
- ✓ Utilização de revestimentos, inibidores de corrosão, técnicas eletroquímicas;
- ✓ Inspeção, manutenção e reparação;
- ✓ Controlo das condições ambientais;
- ✓ Perdas de produtividade.

Os custos indiretos são mais difíceis de quantificar, por vezes não são considerados e estão relacionados com os seguintes aspetos:

- ✓ O impacto no ambiente, na qualidade da água e do ar;
- ✓ A preservação de monumentos;
- ✓ A segurança das pessoas e bens;
- ✓ A saúde pública;
- ✓ A sustentabilidade dos recursos naturais.

A corrosão geralmente é um processo espontâneo, e caso não existisse a aplicação de revestimentos protetores teríamos a total destruição dos materiais metálicos. Os processos de

corrosão são reações eletroquímicas, onde acontece uma transferência de elétrons de um componente químico para outro.

Termodinamicamente, o potencial de oxidação do eletrodo, funcionando reversivelmente, está relacionado com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) do sistema:

$$\Delta G = - n F E \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

n – Número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo;

F – Constante de Faraday = 96500 Coulomb.mol⁻¹;

E – Potencial do eletrodo, em Volt.

ΔG – Energia livre de Gibbs, expressa em Joule/mole.

Através desta equação, pode-se prever a possibilidade de ocorrerem determinadas reações.

Assim,

Se $E < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$: a reação não é espontânea

Se $E > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$: a reação é espontânea

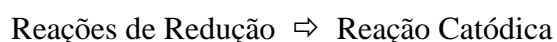
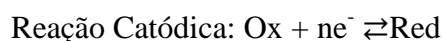
Como,

$$E = E_{\text{eq, cátodo}} - E_{\text{eq, ânodo}} \quad (\text{Equação 2})$$

para que a reação seja espontânea deverá ser respeitada a condição fundamental da corrosão:

$$E_{\text{eq, catódico}} > E_{\text{eq, anódico}}$$

Quando um eletrólito (agente oxidante) apresenta um potencial superior ao potencial do metal nele mergulhado, há probabilidade de ocorrência de corrosão deste. Isto deve-se ao facto de o elemento com o potencial mais elevado ter tendência a reduzir-se, atuando como cátodo, provocando a oxidação do metal que possui um potencial inferior:



De acordo com o pH do meio podem ocorrer as seguintes reações de redução:



A corrosão é assim favorecida quando o metal está em contacto com outro metal electroquimicamente mais nobre, através de uma união condutora de electricidade, nestas condições o primeiro metal constitui o ânodo de uma pilha galvânica, sendo neste que ocorre a oxidação, e conseqüentemente a perda de massa por parte do metal. Este fenómeno de corrosão pode ser observado, a título de exemplo na Figura 1.3.



Figura 1.3 - Corrosão por junção de metais diferentes

A localização de ânodos e cátodos numa interface, sendo uma o metal e a outra o eletrólito, pode ser posta em evidência, através de indicadores sensíveis às alterações electroquímicas, provocadas pelo desenrolar das respetivas reacções de oxidação redução. No metal a corrente é transportada por eletrões – condutor electrónico – e no eletrólito por iões - condutor iónico.

Variáveis como pH e temperatura do eletrólito condicionam o processo de corrosão do metal.

Para um determinado metal podemos classificar 3 domínios de estabilidade, sendo possível encontrar-se o mesmo domínio de estabilidade mais do que uma vez ao longo da variação de pH: [Vicente Gentil, 1996]

- **Domínio de Imunidade:** Neste domínio não há alteração do metal. Corresponde a um conjunto de valores de potencial e pH para os quais o metal é estável e se encontra no

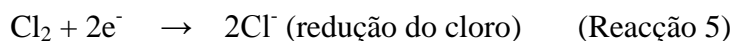
estado de oxidação zero, ou seja, para potenciais baixos e pH ácidos o metal está imune à corrosão.

- **Domínio de Corrosão**: Conjunto de valores de potencial e pH aos quais corresponde um metal no estado iónico M^{n+} , ou seja, um metal reativo. Assim para potenciais altos e pH ácidos o metal encontra-se em corrosão.
- **Domínio de Passivação**: Corresponde aos valores de potencial e pH em que há formação de óxidos e hidróxidos do metal. No domínio de passivação dá-se o enobrecimento do metal, o que implica potenciais mais altos (mais catódicos, ou mais nobres).

Neste último domínio forma-se uma camada / película de produto de corrosão – denominada de película passivante – o metal apresenta assim uma velocidade de corrosão baixa e apresenta-se como uma resistência natural que alguns metais apresentam á corrosão.

A caracterização das formas de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. Esta pode ocorrer de forma homogénea (ou uniforme), em que ocorre perda uniforme de espessura, uma vez que a corrosão processa-se em toda a extensão da superfície, ou de forma heterogénea (ou localizada), em que só certas áreas da superfície do metal se apresentam degradadas.

Assim, por exemplo, o ferro metálico em presença de cloro oxida-se enquanto o cloro se reduz, conforme exemplificado nas reações abaixo:



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

Uma das formas de calcular a Taxa de Corrosão é determinada a partir da seguinte expressão, já utilizada em trabalhos académicos: [Vicente Gentil, 2007]

$$\text{Taxa de Corrosão} = \left(\frac{P_i - P_f}{P_i} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Para a velocidade de corrosão, em m.d.d (mg. dm².dia), utiliza-se a seguinte expressão:

$$\text{Velocidade de Corrosão} = \frac{P_i - P_f}{\text{Area} \times t} \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo P_i e P_f, o peso inicial e final da peça ou estrutura metálica sujeita à corrosão, respectivamente.

A corrosão pode ocorrer de diversas formas, sendo que o conhecimento delas é muito importante para o estudo de casos. As formas de corrosão podem ser apresentadas de acordo com a maneira como se manifesta, aparência ou forma de ataque, como por exemplo: [Antera Seabra, 1981]

➤ Corrosão uniforme ou de ataque generalizado

Este tipo de corrosão provoca um ataque uniforme em toda a superfície do metal, sendo facilmente detetável e normalmente antes de começar a afetar estruturalmente a peça. Por essas razões é considerada menos perigosa do que outro tipo de corrosão, como a corrosão localizada. Este tipo de corrosão também é consideravelmente fácil de evitar, usando técnicas de proteção da superfície metálica. Apresentam velocidades de corrosão normalmente baixas. Este tipo de corrosão é ilustrado na Figura 1.4:



Figura 1.4 – Exemplo de corrosão uniforme
[Jones, Denny A.,1996]

➤ Corrosão galvânica

Este tipo de corrosão ocorre quando existem dois metais diferentes em contacto, na presença de um eletrólito. A diferença de potencial que se estabelece entre os dois metais em contacto leva à corrosão do metal menos nobre. A figura 1.5 ilustra o funcionamento, a título de exemplo da corrosão galvânica:

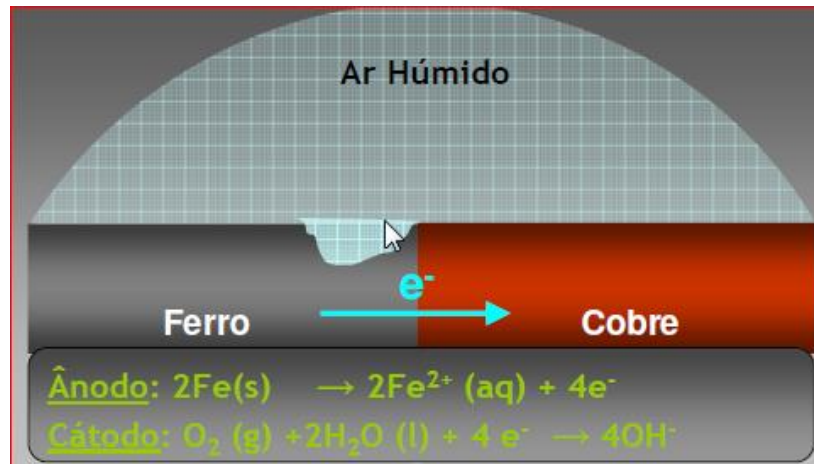


Figura 1.5 – Figura ilustrativa da corrosão galvânica
[Jones, Denny A.,1996]

Alguns fatores relevantes na corrosão galvânica são:

- ✓ A disponibilidade de oxigénio no meio;
- ✓ A diferença entre os potenciais dos metais em contacto: quanto maior for a diferença entre os potenciais maior será o fluxo de elétrons trocados entre os metais e consequentemente maior será a velocidade de corrosão;
- ✓ A razão entre as áreas catódicas e anódicas: uma razão de áreas desfavorável é aquela que corresponde a uma grande área catódica e a uma pequena área anódica.

Em termos práticos, a importância da relação entre as áreas catódica e anódica, indica que, por exemplo, quando utilizamos rebites, é importante que estes sejam de um metal menos nobre do que a estrutura base.

Como medidas preventivas deste tipo de corrosão, podem ser tomadas algumas medidas como por exemplo o uso de metais semelhantes em termos de série galvânica, evitar relações desfavoráveis entre áreas catódica e anódica (devem usar-se cátodos pequenos e ânodos grandes), evitar o contacto entre metais com recurso a um isolante entre os dois metais,

aplicação de revestimentos (sobretudo no ânodo), evitar rebites e parafusos com a sua substituição por soldadura com soldas nobres, usando o metal menos nobre para que seja mais facilmente substituído e eventualmente o recurso à proteção catódica protegendo ambos os metais.

➤ Corrosão por picadas (*pitting corrosion*)

A corrosão por picadas também é designada por corrosão localizada, pela forma como ocorre. Este tipo de corrosão, origina cavidades ou picadas com uma área pequena e que podem atingir uma profundidade considerável. A figura 1.6 ilustra este tipo de corrosão:



Figura 1.6 – Figura ilustrativa da corrosão localizada
[Antera Seabra, 1981]

Este tipo de corrosão é típico em metais passivos, como os aços inoxidáveis, alumínio e suas ligas ou o ferro, na presença de certos iões agressivos, como, por exemplo o ião cloreto, Cl^- . Este tipo de corrosão envolve a existência de um filme protetor e de iões agressivos.

Pela forma como ocorre, este tipo de corrosão é muito mais difícil de ser detetada, sendo as suas consequências difíceis de prever. A velocidade de corrosão, no ponto de ataque, pode ser muito elevada, devido à relação entre as áreas anódica e catódica. Por estas razões este tipo de corrosão é considerado mais perigoso do que a corrosão uniforme ou generalizada.

O mecanismo da corrosão por picadas pode ser dividido em duas fases. A primeira fase, designada por nucleação, o ataque inicia-se em locais onde a velocidade de corrosão é maior, por exemplo em inclusões e outras heterogeneidades na estrutura e na composição da

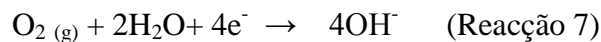
superfície do metal, ou em locais em que existe diferença nas concentrações dos iões e do oxigénio dando origem a células de concentração. A segunda fase, designada por propagação ou crescimento das picadas, envolve a progressão a elevada velocidade da reacção anódica no interior da picada. A reacção catódica ocorre na superfície do metal em redor da picada, ficando, desta forma, o metal à volta da picada protegido catodicamente. O aumento da concentração de iões do metal no interior da picada, carregados positivamente, atrai electrostaticamente, os iões cloreto que vêm manter a neutralidade de carga eléctrica. Assim, o cloreto do metal reage com a água, hidrolisando-se, dando origem ao hidróxido do metal e a ácido livre, de acordo com a seguinte reacção genérica:



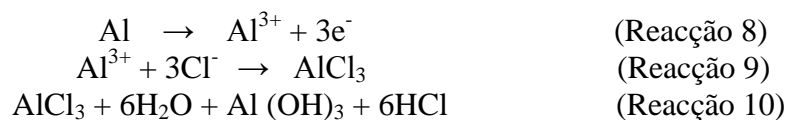
Desta forma, cria-se uma elevada concentração de ácido no fundo da picada, o que provoca o aumento da velocidade da reacção anódica e tornando o processo autocatalítico.

Considerando, a título de exemplo o ataque por picadas ao alumínio, as reacções que ocorrem são:

CÁTODO:



ÂNODO:



➤ Corrosão intersticial (*crevice corrosion*)

A corrosão intersticial é uma forma de corrosão localizada, que ocorre no interior de fendas ou debaixo de superfícies recobertas nas quais existem soluções estagnadas onde a oxigenação é difícil. Assim, este tipo de corrosão ocorre em zonas protegidas e está associada à existência de zonas de pequenos volumes de solução estagnada, frestas por exemplo, cuja renovação e oxigenação é difícil, conforme se procura ilustrar na figura 1.7:

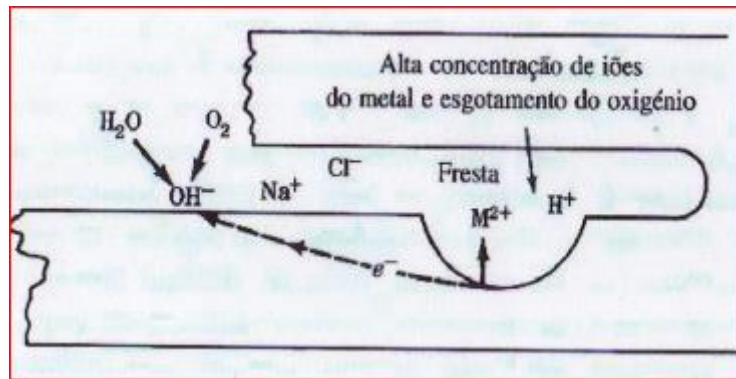
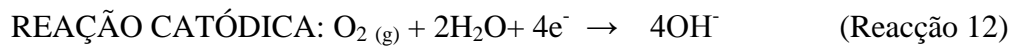
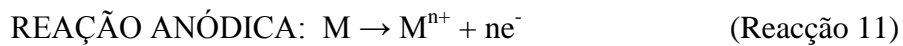


Figura 1.7 – Figura ilustrativa da corrosão intersticial
[Antera Seabra, 1981]

Em termos genéricos, as reações que ocorrem são:



No interior da fenda o metal continua a corroer-se, originando grande concentração de íons com carga positiva, ocorrendo, assim, um processo autocatalítico como no interior de picadas, relatado anteriormente.

A corrosão intersticial ocorre em muitos tipos de liga como os aços inoxidáveis, ligas de titânio, de alumínio e de cobre, conforme a corrosão localizada e conforme se ilustra, também em termos comparativos, na figura 1.8:

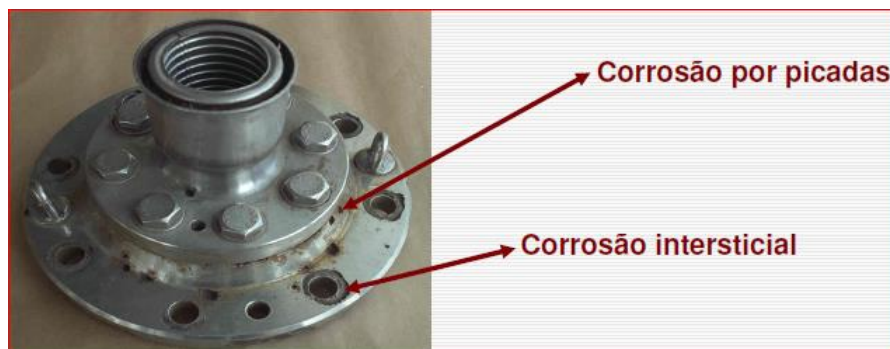


Figura 1.8 – Figura ilustrativa da corrosão intersticial e localizada
[Antera Seabra, 1981]

➤ Corrosão intergranular

Este tipo de corrosão pode ocorrer quando existem ou se criam diferenças de reatividade relevantes entre os limites de grão e o grão por, por exemplo, existir no processo de solidificação do metal ou liga, concentração de compostos, inclusões ou impurezas no limite de grão. Este tipo de corrosão ocorre se os limites de grão se tornarem anódicos relativamente aos grãos, ou se o potencial de picada do limite de grão for inferior ao dos grãos.

➤ Corrosão sob solicitações mecânicas

- Corrosão sob tensão;

A corrosão sob tensão envolve a deterioração de material devido à presença, em simultâneo, de tensões aplicadas ou residuais e de um meio corrosivo. Também pode ser designada por corrosão sob tensão fraturante (*stress corrosion cracking*) dado que normalmente também envolve a fratura do material. Com ação simultânea e sinérgica da tensão e do meio corrosivo, a quebra do material dá-se em tempo mais curto. Trata-se de um fenómeno localizado, dado que a maior parte do suporte não é afetado, enquanto em algumas zonas se dão fissuras que vão progredindo através do metal ou liga, provocando a sua rotura ou quebra. Normalmente, o que se verifica é que praticamente não existe perda de massa por parte do material e que o suporte permanece visualmente em bom estado até se dar a quebra.

- Corrosão sob fadiga;

Este tipo de corrosão ocorre quando um metal ou liga é sujeito a tensões cíclicas, provocando a sua designada fadiga. A resistência de um determinado material à fadiga é determinada através de ensaios de fadiga, sujeitando o material a tensões cíclicas de diferentes amplitudes, registando o número de ciclos até à fratura.

- Corrosão com fricção:

A corrosão com fricção (*fretting corrosion*) ocorre nas áreas de contacto entre materiais, quando estes estão sujeitos a carga e efetuam movimentos de escorregamento ou vibração. Por isso, verifica-se mais frequentemente em motores, componentes mecânicos de automóveis, sistemas metálicos aparafusados, carris de caminho-de-ferro, entre outros. A

corrosão por fricção provoca o desgaste metálico e a formação de partículas de óxidos, levando ao aparecimento de folgas entre as superfícies de contacto.

- Corrosão-erosão:

A corrosão-erosão consiste no aumento ou aceleração do ataque a um metal como resultado do movimento relativo entre o fluido corrosivo e a superfície metálica. O ataque tem carácter localizado direccional que facilmente se relaciona com o movimento do fluido, conforme se ilustra na figura 1.9.

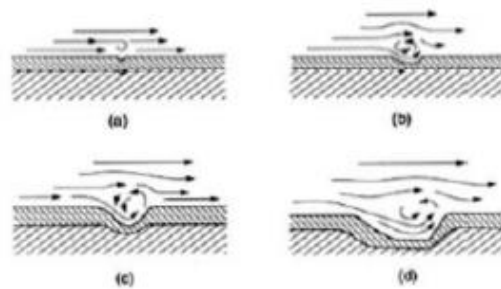


Figura 1.9 – Figura ilustrativa do mecanismo do fenómeno da corrosão-erosão
[Jones, Denny A.,1996]

- Corrosão-cavitação;

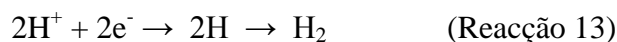
Este processo de corrosão deve-se, como a designação define, ao processo hidrodinâmico de cavitação. Pode ser considerado um caso particular da corrosão-erosão. Este fenómeno é ilustrado na figura 1.10.



Figura 1.10 – Figura ilustrativa do fenómeno da corrosão-cavitação
[Jones, Denny A.,1996]

-
- Fragilização pelo hidrogénio.

Este tipo de corrosão tem origem no hidrogénio, na sua forma atómica que, dadas as suas reduzidas dimensões, facilmente penetra e se difunde na estrutura cristalina dos metais. A sua presença na rede cristalina vai-se traduzir na degradação das propriedades mecânicas e metalúrgicas do metal. O hidrogénio atómico é um intermediário da reação de redução do ião H^+ , que influi num processo de corrosão:



Assim, a maioria do hidrogénio atómico tende a combinar-se formando hidrogénio molecular (gasoso), sendo que, com a presença de outro tipo de substância, nomeadamente iões enxofre, cianeto ou antimónio, a formação de hidrogénio molecular é retardada, aumentando o tempo de residência do hidrogénio atómico à superfície e facilitando, assim, a sua penetração no metal. Por exemplo, o ácido sulfídrico, H_2S , é particularmente perigoso, dado facultar o ião enxofre, que retarda a formação de hidrogénio molecular, mas também fornece iões H^+ .

O hidrogénio também pode penetrar no metal por intermédio de tratamentos térmicos ou processos de soldadura.

1.2 Formas de proteção

Neste subcapítulo, procura-se abordar os diferentes tipos de proteção de superfícies metálicas e respetivas formas de aplicação ou processos de implementação, de forma generalizada.

Genericamente, as superfícies metálicas não devem sofrer corrosão. A pintura tem como principal função, além da função estética e/ou funcional, proteger a superfícies metálica da corrosão. Contudo, os processos de pintura são por vezes realizados em superfícies que não foram devidamente tratadas. Neste caso, a interação entre as superfícies metálica e a pintura torna-se extremamente vulnerável e, por exemplo, um pequeno grão de sujidade ou impureza numa zona mal pintada da superfície metálica, é suficiente para desencadear um processo de corrosão.

Para proteger superfícies metálicas e evitar ou retardar o processo de corrosão, há diversos mecanismos: uso de inibidores de corrosão no meio, modificação da superfície metálica,

proteção catódica e proteção anódica. No caso de modificação superficial, os revestimentos protetores atuam basicamente por três mecanismos de proteção: proteção por barreira, proteção catódica e proteção anódica.

➤ Proteção por revestimentos ou por barreira

Este tipo de tratamento consiste em formar uma camada entre o substrato (metal) e o meio corrosivo, podendo este processo ocorrer de forma natural ou artificial. Em casos onde acontece uma proteção natural (filme de oxidação), esta camada formada geralmente é porosa e permeável permitindo assim a corrosão do material. Os revestimentos usados para reduzir a corrosão podem ser inorgânicos, metálicos ou orgânicos. O revestimento deve possuir um grau elevado de adesão à superfície. Os revestimentos inorgânicos são chamados de revestimentos de conversão devido à forma como são obtidos. Normalmente são porosos, necessitando um tratamento posterior. Como exemplo deste tipo de revestimento, temos a fosfatação, anodização e cromatação. Já no revestimento metálico usa-se outro metal mais nobre ou mais ativo para revestir o metal base. No caso de usar um metal mais ativo, este mesmo atua como ânodo de sacrifício ocorrendo a sua corrosão antes do metal a proteger.

Em caso de revestimento com metal mais nobre, a proteção será maior desde que o revestimento seja uniforme e não contenha ranhuras ou falhas, pois caso isso ocorra, o substrato irá corroer, independente do revestimento.

Existem diferentes métodos de aplicação de revestimentos metálicos, tais como:

- “*Cladding*”, que consiste na laminação conjunta, a quente, de chapas de metal base e do revestimento, ou por explosão, em que a união de chapas é alcançada pelo efeito de aquecimento intenso e forte prensagem resultante de uma explosão realizada sobre duas chapas metálicas sobrepostas;
- Imersão a quente, que consiste na imersão do material metálico a tratar num banho de metal protetor fundido. Trata-se de um processo largamente utilizado no tratamento de aço, com recurso a metais como o zinco, alumínio, estanho e cobre. O

caso mais comum e conhecido é o da designada galvanização, que consiste na imersão do aço em zinco fundido originando o aço galvanizado.

Quando a peça de aço é mergulhada em banho de zinco, o aço é levado à temperatura do banho, formando-se, a esta temperatura, uma camada aderente de liga Zn-Fe na superfície do aço sobre a qual se forma uma camada de zinco puro. Esta camada formada de Fe/Zn/Zn de estrutura complexa terá uma espessura que depende da temperatura do banho e do tempo de imersão. A sua formação será tanto mais rápida quanto mais elevada for a temperatura, assim como a espessura também aumenta proporcionalmente ao tempo de imersão e permanência no banho. Normalmente, os banhos são mantidos a temperaturas de 440-480 °C, sendo o tempo de imersão variável entre 1 a 2 minutos para alcançar uma camada de galvanização de cerca de 600 a 700 g/m². As superfícies galvanizadas podem ser posteriormente pintadas, sendo neste caso e conforme será posteriormente e com base em resultados experimentais, mais difícil a aderência da tinta sendo para alcançar bons resultados, um eficaz e rigoroso pré-tratamento.

- Metalização, que consiste na aplicação de um revestimento metálico, recorrendo a uma pistola de metalização, dotada de uma chama oxiacetilénica e alimentada com um fio ou arame do material metálico a ser usado no revestimento. O metal é fundido e projetado na superfície a revestir recorrendo a ar comprimido, conforme, por exemplo, ilustrado na figura 1.11:

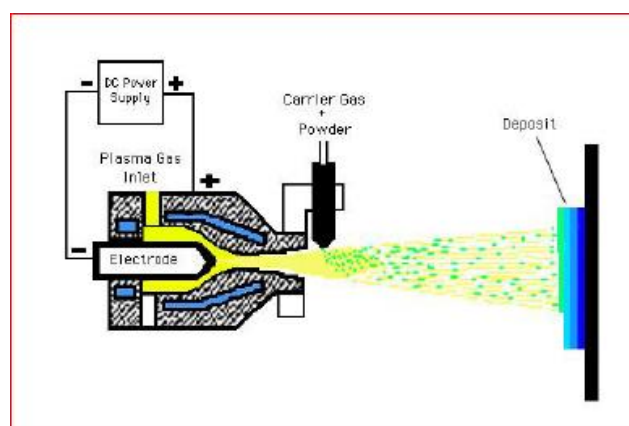
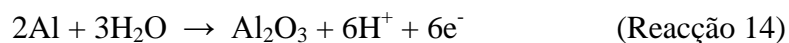


Figura 1.11 – Figura ilustrativa do funcionamento de uma pistola de metalização
[Jones, Denny A.,1996]

-
- Electrodeposição, que é um processo muito utilizado e com o qual se consegue um revestimento muito fino e praticamente sem poros. Normalmente são usados como revestimentos Au, Ag, Cu, Sn, Ni, Cd, Cr e Zn. O material a ser protegido é colocado como cátodo de uma célula eletrolítica, onde o electrólito contém um sal do metal a ser usado no revestimento. A espessura da película assim como as suas propriedades dependem da intensidade da corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivos e natureza do metal base.

Relativamente aos revestimentos inorgânicos não metálicos, são compostos, conforme o nome indica, por compostos inorgânicos que são depositados diretamente na superfície ou formados sobre essa superfícies, designando-se também, por essa razão, tratamentos de conversão. Alguns exemplos de compostos inorgânicos utilizados são, esmaltes, vidros, carbonetos, entre outros.

Um dos tratamentos mais comuns e mais conhecidos é a designada anodização, utilizada na proteção do alumínio, de acordo com a seguinte reação:



As camadas anodizadas têm habitualmente espessuras variadas, desde 20 a 40 μm até 200 μm . Normalmente a elasticidade é pequena, mas com boa aderência e elevada resistência à corrosão e ao desgaste mecânico. Os meios mais comuns para realizar a anodização são o ácido sulfúrico, ácido crómico e o ácido oxálico. Após a anodização, dado que a camada formada apresenta elevada porosidade, realiza-se a colmatação dos poros da camada, tornando-a mais resistente a ataques químicos, como, por exemplo, nevoeiro salino. Esta colmatação pode ser realizada com recurso a água em ebulição durante cerca de 30 minutos.

➤ Cromatação

Outro tipo de tratamento ainda utilizado industrialmente, por exemplo em alumínio, é a cromatação. Este tipo de tratamento de conversão crómica oferece tradicionalmente um bom tratamento de superfícies metálicas, como por exemplo o alumínio. Este tratamento consiste no tratamento químico ou eletroquímico com soluções ácidas que contenham misturas de

crómio hexavalente e outros componentes. Este tratamento converte a superfície do metal numa capa que contém misturas de compostos baseados em crómio. A fosfocromatação é um tratamento similar que incorpora ácido fosfórico na sua composição, pelo que a capa gerada é principalmente fosfato de crómio. Nestes processos, com a transformação da superfície do alumínio numa capa de compostos crómicos, juntamente com a pintura, oferecem uma boa resistência à corrosão e resistência mecânica. Este tipo de tratamento apresenta uma limitação ambiental, que é a utilização de crómio hexavalente, dado a sua toxicidade.

Na figura 1.12 ilustra-se uma imagem detalhada da estrutura formada à superfície do alumínio tratada com uma solução química de cromatação, baseada em crómio hexavalente.

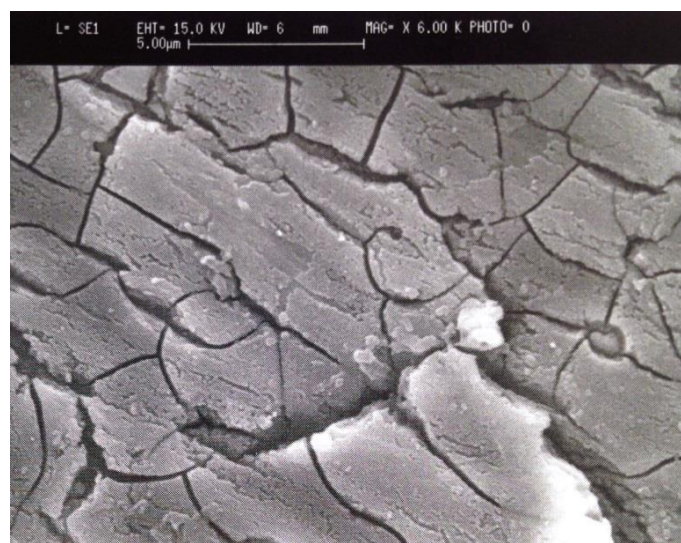


Figura 1.12 – Figura ilustrativa da estrutura à superfície do alumínio após tratamento com crómio hexavalente, obtida com recurso a microscópio eletrónico de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*), com aumento de 750 vezes

[PROQUIMIA S.A.]

➤ Fosfatação

Outros tratamentos que se enquadram neste grupo e largamente utilizadas em diferentes tipos de superfícies metálicas são as fosfatações, as quais, dada a sua importância e larga utilização e sendo também o método comparativo no presente trabalho em relação ao processo nanotecnológico de conversão, serão abordadas com maior detalhe neste trabalho.

A fosfatação consiste na transformação química de superfícies metálicas, em novas superfícies não metálicas, com propriedades não metálicas e com propriedades não condutoras. Trata-se de um tratamento largamente utilizado à escala Industrial, habitualmente com 4 grandes objetivos ou finalidades:

- ✓ Base para posterior pintura;

O objetivo da fosfatação é, neste caso e para esta aplicação, a formação de uma superfícies estável e uma base inerte, de forma a aumentar a aderência da tinta a aplicar posteriormente, assim como o prazo de vida útil das peças pintadas. Em concreto, temos como objetivos:

- Uma boa aderência do revestimento sobre o suporte por meio da capa de conversão fosfórica;
- Uma boa resistência contra a corrosão do conjunto formado “revestimento/capa fosfórica/suporte”.

- ✓ Base para plástico e borracha;

A fosfatação promove uma superfície limpa e apta para aplicação de capas plásticas e de borracha. Proporciona também uma proteção contra a corrosão nas áreas devidamente cobertas por estes compostos.

- ✓ Deformação metálica e lubrificação;

A fosfatação cristalina proporciona uma superfície apta para a deformação metálica a frio como por exemplo estirado, desenho de tubos, cravação, entre outros. Proporciona e facilita a fricção do metal sem formação de “aparás”.

- ✓ Prevenção da corrosão;

As superfícies de aço ou ferro não tratadas são instáveis quando expostas a elementos de oxidação, sofrendo ataque de corrosão. A fosfatação forma capas mais estáveis e resistentes. A estrutura não metálica formada é tal que absorve e contém compostos que previnem a corrosão de forma muito mais eficaz que as superfícies não tratadas, em particular o aço.

Muitos elementos de aço necessitam uma boa proteção à corrosão já que são elementos internos de estruturas, mas necessitam de um acabamento atrativo como a pintura, a

niquelagem, etc. Estas superfícies devem ser, idealmente, tratadas com uma combinação de fosfatação e lubrificação (óleo de proteção ou ceras).

As maiorias dos fosfatos metálicos são insolúveis em água e solúveis em ácidos minerais. Esta é a base da fosfatação.

Um banho de fosfatação é uma dissolução de fosfatos metálicos e ácido fosfórico. Normalmente, contém os seguintes componentes:

- ✓ Ácido fosfórico: H_3PO_4 ;
- ✓ Fosfato metálico primário: $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, em que Me representa o metal;
- ✓ Acelerador.

O ácido fosfórico, composto base nos processos de fosfatação, apresenta a curva ácido-base, ou curva de neutralização representada na figura 1.13 e 1.14:

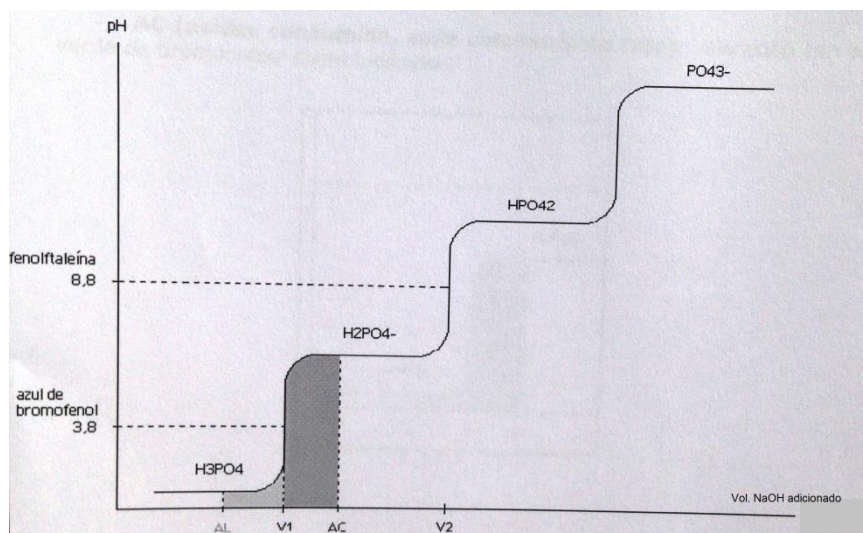


Figura 1.13 – Curva de neutralização do ácido fosfórico.- 1
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

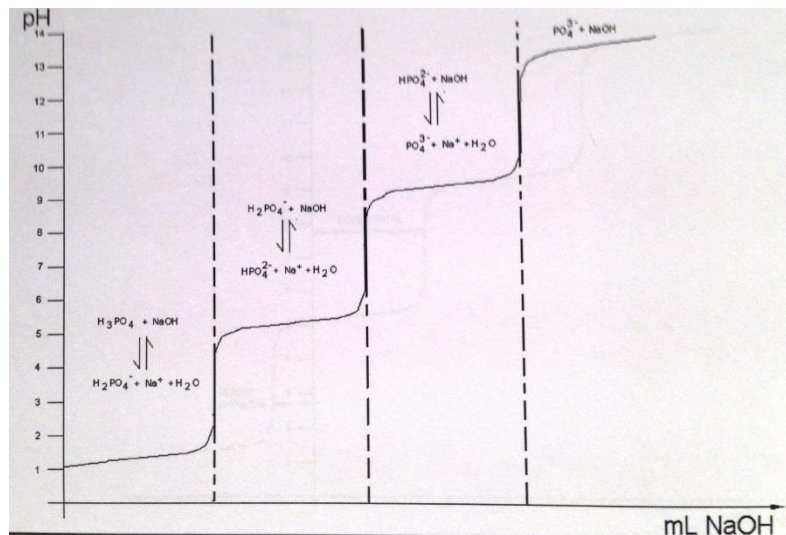


Figura 1.14 – Curva de neutralização do ácido fosfórico.- 2
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

Em termos práticos, no controlo de um banho que contenha ácido fosfórico, a análise centra-se apenas em duas das três zonas de viragem de pH representadas no diagrama ilustrado na figura 1.13:

Zona 1 – Volume V_1 a um pH de 3,8 (azul de bromofenol);

Zona 2 – Volume V_2 a um pH de 8,8 (fenoftaleína).

Definimos V_1 como acidez livre – AL e o volume V_2 como acidez total – AT.

Num banho de ácido fosfórico puro cumpre-se a seguinte relação:

$$V_1 = V_2 - V_1 \text{ ou seja, } 2.V_1 = V_2 \text{ que se traduz em } 2.AL = AT \quad (\text{Equação 6})$$

No entanto, num banho parcialmente neutralizado, já não se cumpre a relação mencionada, podendo diferenciar-se duas situações principais, em função do ponto da curva onde nos encontramos:

- Acidez livre – AL, caso em que se titula com uma base (normalmente NaOH 0,1N), por exemplo clorídrico, utilizando azul de bromofenol ou verde de bromocresol como indicador;
- Acidez consumida – AC, em que se titula com um ácido (normalmente HCl ou H₂SO₄ 0,1 N), utilizando azul de bromofenol ou verde de bromocresol como indicador.

A acidez livre dá indicação da quantidade de ácido fosfórico disponível no banho para o processo de fosfatação, sendo que a acidez consumida dá indicação da quantidade de ácido fosfórico que reagiu e precipitou na forma de fosfato metálico na superfície e no banho.

Quando se prepara um banho de fosfatação, à concentração de trabalho recomendada, o pH da solução fica entre 3 e 4, em função da água utilizada. Nestas condições, encontram-se no banho as seguintes espécies químicas: ácido fosfórico (H_3PO_4), fosfato sódico primário (NaH_2PO_4) e acelerador. Para fosfatar o banho deverá ter um pH entre 4,5 e 6. Nestas condições, já não existe ácido fosfórico livre (H_3PO_4) em solução mas sim fosfato sódico primário (NaH_2PO_4) em equilíbrio com fosfato sódico secundário (Na_2HPO_4). Para neutralizar o excesso de ácido livre deverá ser adicionado ao banho soda cáustica (NaOH). Se continuar a adição de NaOH ao banho, o pH aumenta, já que seriam neutralizados por completo os fosfatos primários e secundários, até chegar a obter apenas fosfato de sódio (Na_3PO_4), o que ocorre a pH próximo de 10.

A acidez total (AT) designa-se por pontuação do banho e indica a concentração do produto químico usado na fosfatação. É um parâmetro que se analisa localmente na implementação do método, através de recolha de amostra do banho de tratamento.

A acidez livre (AL) e a acidez consumida (AC) indicam a quantidade de ácido fosfórico livre (AL) e o consumido ou neutralizado (AC). A acidez consumida também se poderia expressar como a acidez livre negativa.

A composição do banho em função do pH encontra-se ilustrada na figura 1.15:

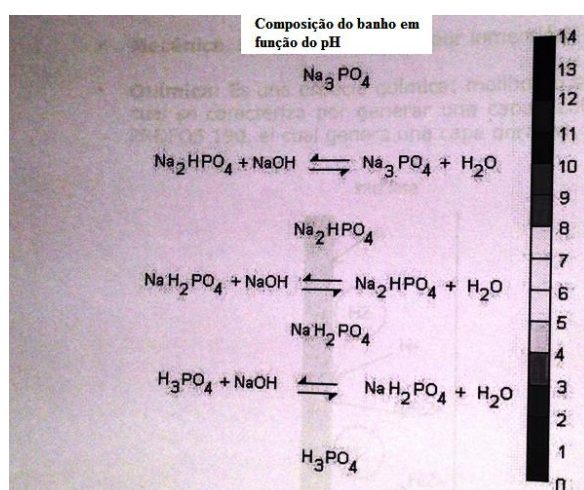


Figura 1.15 – Composição do banho de fosfatação, em função do pH
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

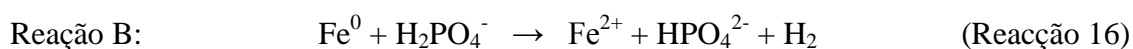
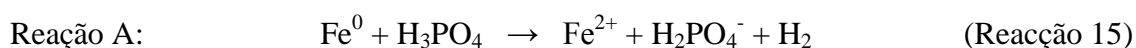
O metal, genericamente representado por Me, é maioritariamente Zinco, mas pode ser também Manganês, Níquel, Cálcio e/ou Ferro. Todos estes metais se podem utilizar isolados ou em combinação.

O acelerador é um componente, normalmente inorgânico, que é oxidante. Consiste num sal dos metais mencionados anteriormente, ou, em alternativa, de sódio ou amónio.

Os aceleradores têm como objetivo/função aumentar a velocidade de formação da capa de fosfato e diminuir o tamanho do cristal formado. Os aceleradores habitualmente mais utilizados à escala industrial são Nitritos, Nitratos, Cloratos, Peróxidos e/ou uma combinação destes. O mais utilizado pode-se considerar que é o Nitrito de Sódio. Os Peróxidos são relativamente instáveis, o que dificulta o seu controlo no banho e os cloratos geram depósitos poeirentos.

Para fosfatar é necessário um banho de ácido fosfórico parcialmente neutralizado, ou seja, a dissolução de fosfatos metálicos primários – $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e ácido fosfórico. Quando um metal reativo é colocado na solução de fosfatação, ocorre um ligeiro ataque na superfície metálica e uma consequente diminuição da concentração de ácido na interfase metal-líquido. Como consequência deste ataque, o substrato metálico da interfase dissolve-se, passando ao banho uma parte como ião metálico e insolubilizando-se o restante como fosfato do ião correspondente. Destes fosfatos metálicos insolúveis, uma determinada parte precipitará sobre a superfície metálica, formando a capa de fosfato, sendo que o restante formará as conhecidas lamas dos processos de fosfatação. Como subproduto da reação também se forma hidrogénio.

As reações de ataque são:



O ferro, metal considerado neste caso, reage preferencialmente com o H_3PO_4 , de seguida com o H_2PO_4^- e por último com o HPO_4^{2-} .

Como referido anteriormente, o H_3PO_4 indica se estamos em situação de acidez livre e o H_2PO_4^- , que será maior quanto maior for a acidez total. Assim, deve-se manter um equilíbrio entre as reações de ataque, que permite formar Fe^{2+} e a reação de fosfatação, que origina a precipitação de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, necessário à formação da capa de fosfato.

Se não conseguirmos este equilíbrio, pode suceder que conseguimos apenas o ataque à superfície metálica, que é o que acontece quando temos soluções demasiado ácidas em que predomina o H_3PO_4 , ocorrendo apenas reações de ataque.

Assim, o processo de fosfatação tem fundamentalmente 3 etapas:

1. Ataque inicial do metal pelo ácido ou ácidos presentes na solução;
2. Formação da capa de fosfato;
3. Crescimento/desenvolvimento da capa de fosfato.

Idealmente, o ataque ácido ao metal produzir-se-ia de forma homogénea, em toda a superfície do suporte metálico, já que nessa superfície um ponto se comportaria como uma zona catódica e no instante seguinte se comportaria como uma zona anódica e assim sucessivamente. Na prática não funciona desta forma ideal e produzem-se polaridades preferenciais em determinados pontos.

Esta polarização, ou seja, a acumulação de catiões na interfase, atua como barreira elétrica. Como consequência, a reação torna-se mais lenta e pode inclusivamente deixar de ocorrer. Assim, é normalmente utilizado um acelerador, ou seja, um composto que em pequenas quantidades elimine esta barreira e mantenha a reação a velocidade aproximadamente constante. Deste ponto de vista, torna-se evidente que a própria agitação do banho, como por exemplo em processos de aspersão, será benéfica para destruir esta capa elétrica de isolamento.

Assim, um metal em contacto com uma solução aquosa corrosiva (ácido) gera superficialmente um multieléctrodo, formando-se zonas anódicas e zonas catódicas, de onde se liberta, pela reação química, hidrogénio. O processo de ataque à superfície metálica encontra-se ilustrado na figura 1.16.

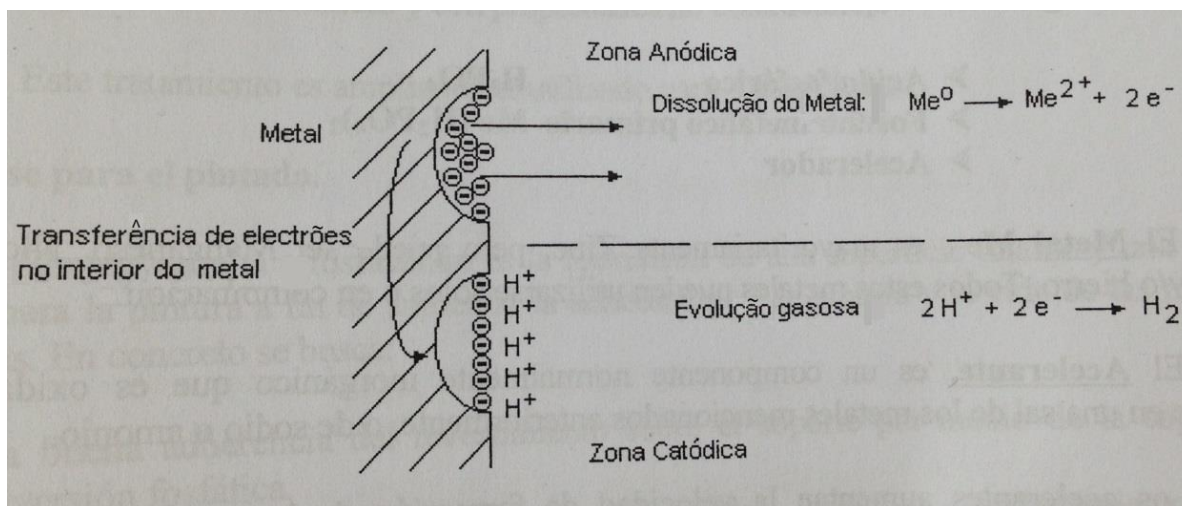


Figura 1.16 – Esquema generalizado de um ataque de uma solução ácida à superfície metálica
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

Esta reação produz um aumento de pH na interfase metal/solução, que desloca a reação de equilíbrio fosfórico/fosfato, originando a precipitação de um sal insolúvel na interfase metal/solução.

O pH da solução é particularmente estável, variando entre determinados limites. Esses valores variam segundo o tipo de fosfato e em função se o banho utilizado é de imersão ou de projeção. A solução deve aquecer-se a uma temperatura suficientemente alta (normalmente entre 40 e 100°C), à qual o metal é atacado pelos ácidos presentes, preferencialmente o ácido fosfórico. A elevada temperatura também facilita o processo de limpeza da superfície metálica, libertando-a de alguma sujidade e ficando mais suscetível ao ataque químico. Quando o metal reativo é submerso na solução de fosfatação, ocorre um ligeiro ataque (decapagem química) e a concentração de ácido diminui na interfase metal-solução. O substrato metálico é dissolvido, gerando libertação de hidrogénio, e precipita a capa de fosfato pretendida.

A composição da capa de fosfato depende do tipo de fosfatação, mas maioritariamente é composta por fosfatos metálicos terciários, enquanto o constituinte básico da solução de fosfatação é um fosfato primário solúvel.

O caso mais simples, em que todo o metal do fosfato depositado na interface provém exclusivamente do ataque ácido, é representado na figura 1.17:

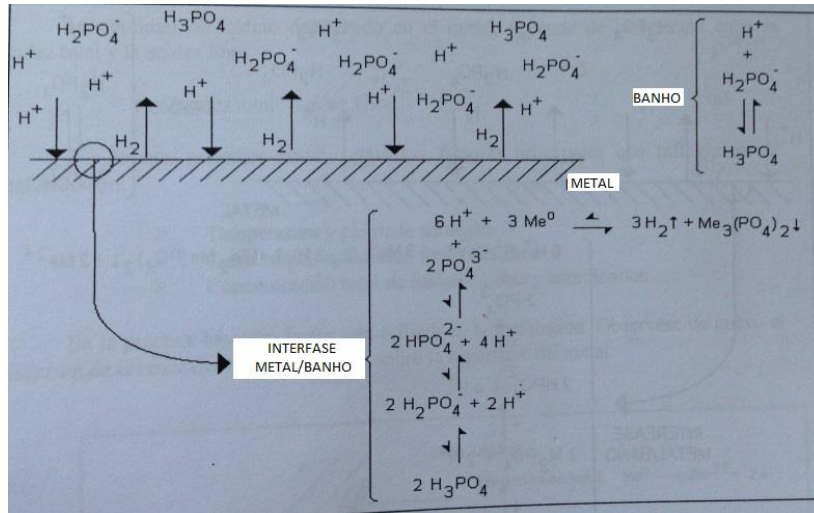
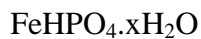
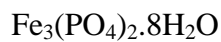


Figura 1.17 – Esquema generalizado da fosfatação amorfa
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

Esta é a base da fosfatação amorfa, em que a capa de fosfato está constituída maioritariamente por fosfatos complexos de ferro do seguinte tipo:



Um pouco mais complexa é a fosfatação a Zinco, em que se obtém uma capa cristalina ou microcristalina, dependendo se existe ou não etapa de afinação, responsável pela designação de fosfatação cristalina. Neste caso, no banho, para além de ácido fosfórico e fosfato diácido, aparece também outro metal no banho: o Zinco. Este banho origina a formação de fosfatos mistos. Este processo encontra-se ilustrado na figura 1.18.

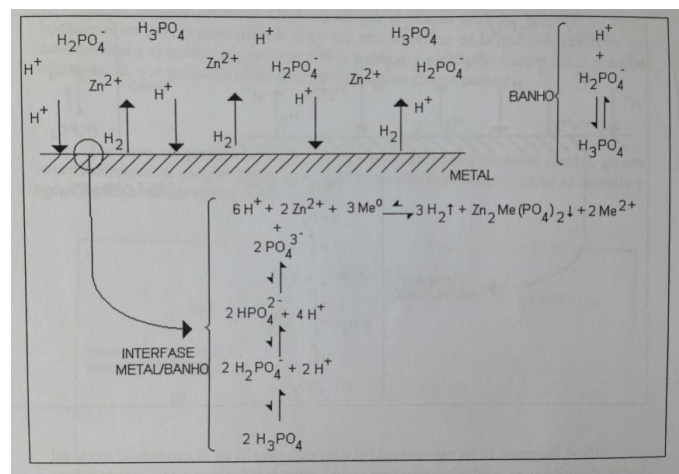


Figura 1.18 – Esquema generalizado da fosfatação cristalina (com recurso a Zinco)
[PROQUIMIA S.A.]

Basicamente, os compostos formados podem ser:

Hopeita – $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (fosfatação cristalina ou microcristalina sobre suportes zincados ou sobre aço ou ferro)

Fosfofilita – $Zn_2(Fe^{2+} \cdot Mn)(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (fosfatação cristalina ou microcristalina sobre aço ou ferro)

Scholcita – $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Fosfatação microcristalina Zinco/Cálcio sobre aço ou ferro)

Em diferentes processos também podem ocorrer diferentes combinações entre estes distintos compostos.

Uma variante da fosfatação com zinco é a fosfatação com manganês. A química da reação é equivalente à anteriormente descrita, mas permitindo deposições com elevado peso de capa.

Os diferentes tipos de fosfatação distinguem-se geralmente em função da capa de fosfato gerada. A seleção, em termos práticos e industriais, de determinado processo de fosfatação, depende naturalmente do tipo de produto final pretendido e qual será a sua utilização final, ou seja, os requisitos em termos de resistência corrosão, aderência da pintura, entre outros fatores.

Na figura 1.19 pode-se visualizar a morfologia da estrutura formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação amorfa sobre aço, obtida por fotografia microscópica com aumento de 600 vezes.



Figura 1.19 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação amorfa sobre aço
[PROQUIMIA S.A.]

Analisando a figura verifica-se que a estrutura não está definida, ao contrário da estrutura morfológica obtida com o processo de fosfatação cristalina ou micro cristalina, em que se obtém uma estrutura organizada, conforme se pode visualizar nas figuras 1.20 e 1.21, correspondentes à estrutura morfológica na superfície metálica obtida com os processos de fosfatação cristalina e micro cristalina, respetivamente, obtidas por fotografia microscópica com aumento de 600 vezes.

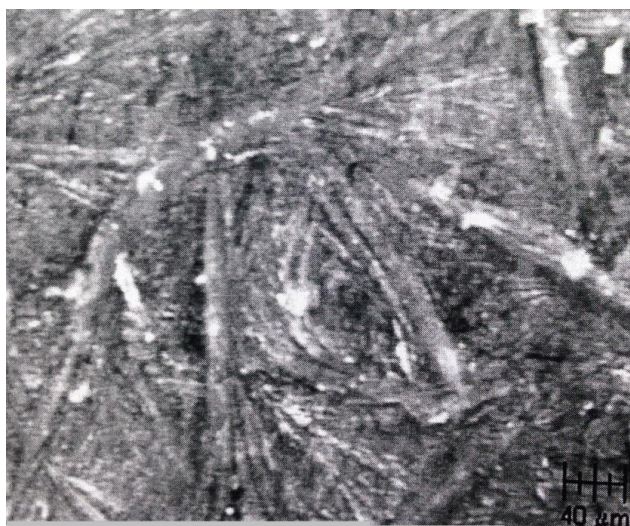


Figura 1.20 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação cristalina sobre aço
[PROQUIMIA S.A.]

Analisando a figura 1.20, é visível a estrutura cristalina da capa formada, com cristais em forma de agulha e com um tamanho de cristal na ordem de 100 a 150 μm .



Figura 1.21 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação microcristalina sobre aço
[PROQUIMIA S.A.]

Analisando a figura 1.21 verifica-se que a estrutura também é cristalina, sendo formada por cristais depositados com um tamanho de cristal de aproximadamente 10 a 20 μm .

Os principais fatores que influenciam o processo de fosfatação são:

- ✓ Temperatura da solução;
- ✓ pH da solução;
- ✓ Concentração de ácido fosfórico livre – Acidez livre;
- ✓ Concentração total de fosfatos livres e combinados – Acidez total;
- ✓ O acelerador.

A quantidade de fosfato depositado no metal depende da relação entre a acidez total e a acidez livre. [equação 7]

$$r = \frac{\textit{acidez total}}{\textit{acidez livre}} \quad (\text{Equação 7})$$

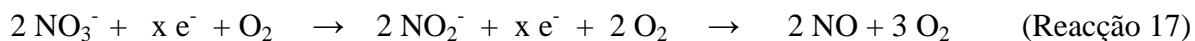
Como referido anteriormente, na prática, existe outro fator que influencia o processo de fosfatação. Observando a figura 1.16 da reação anódica e catódica na superfície do metal, verifica-se que a transferência de elétrões se produz rapidamente no início da reação. Os elétrões são consumidos na formação de hidrogénio, ao mesmo tempo que os catiões metálicos formados passam para a solução.

Assim, à medida que o processo de fosfatação progride, cria-se um gradiente de concentração de catiões metálicos nas zonas anódicas. Isto produz uma certa polarização, referida anteriormente, ou seja, a acumulação de catiões metálicos na interfase, que atua como barreira elétrica. Para evitar este fenómeno recorre-se, como mencionado, a um acelerador.

Na fosfatação amorfa, utilizam-se oxidantes como catalisadores, como por exemplo, molibdatos, peróxidos e certos oxidantes orgânicos.

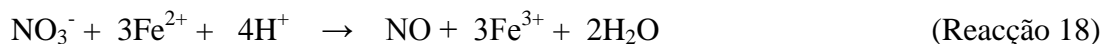
Na fosfatação cristalina e microcristalina o acelerador mais utilizado é o ião nitrito em combinação com nitratos, que se pode adicionar de forma regular e em pequenas quantidades no banho, ou também se pode criar, de forma espontânea, nos banhos de fosfatação cristalina (se bem que por vezes esta formação não seja suficiente se devam realizar adições pontuais de nitrito de sódio). Estes compostos produzem um efeito duplo na reação de fosfatação:

1 – Na zona anódica:



A redução do nitrato a nitrito e posteriormente do nitrito a óxido de azoto é favorecida pela concentração de iões hidrogénio nas zonas polarizadas. Estas reacções também são favorecidas pela temperatura e por certos elementos como o molibdénio ou o cobre.

2 – Na zona catódica:



Esta reacção provoca a não acumulação de catiões na interfase metal / banho, eliminando a barreira eléctrica e permitindo que a reacção de fosfatação prossiga. Assim, verifica-se que o ião nitrito serve para acelerar a reacção através de:

- ✓ Eliminação de iões ferrosos, que passam a iões férricos. Estes iões precipitam na forma de fosfato de ferro e são a base das lamas que se formam nos processos de fosfatação;
- ✓ Despolarização da superfície do metal, em particular nas zonas de elevada densidade de electrões.

Uma desvantagem da utilização do nitrito como acelerador do processo de fosfatação é que, mesmo que o banho não se encontre em funcionamento, o ião nitrito é consumido e passa a nitrato. Isto significa que se deve controlar a quantidade de acelerador no banho, realizando, se necessário, a respetiva adição de pequenas quantidades de nitrito de sódio, de forma regular.

Resumindo, existem diferentes tipos de capas de fosfatos formados nos processos de fosfatação, os quais, por ordem crescente de peso de capa, dão o nome ao tipo de fosfatação:

- ✓ Fosfatação amorfa (ferro);
- ✓ Fosfatação microcristalina (zinco fino);
- ✓ Fosfatação cristalina (zinco grosso);
- ✓ Fosfatação com manganês.

Existem diferentes técnicas de aplicação do processo de fosfatação, sendo que o tipo de processo utilizado na fosfatação influencia a composição da capa formada na superfície

metálica, assim como na sua morfologia. A fosfatação microcristalina, por exemplo, é um dos processos em que o tipo de aplicação é de vital importância.

De seguida enunciam-se alguns dos métodos de aplicação do processo de fosfatação, colocados por ordem de importância de aplicação industrial:

- ✓ Projeção;
- ✓ Imersão;
- ✓ Vapor ou ar comprimido;
- ✓ Baixa temperatura.

O sistema de projeção, ao contrário do de imersão, provoca um impacto da solução fosfatante sobre a superfície a tratar. Como consequência, este impacto permite produzir um efeito de limpeza e de fosfatação, com um tempo inferior. As aplicações por projeção raramente excedem 60 segundos, dependendo, no entanto, do peso de capa pretendido. As principais vantagens que o método de projeção apresenta são:

- ✓ Maior capacidade de produção (menor tempo de operação);
- ✓ Maior efeito de limpeza;
- ✓ Menor custo de mão-de-obra;
- ✓ Menores perdas de produto químico;
- ✓ Permite operações de acabamento em contínuo.

Geralmente, ao nível de aplicação industrial, o método de projeção é aplicado na fosfatação amorfa ou microcristalina, sendo o processo de imersão mais utilizado na fosfatação cristalina.

Pelas razões já mencionadas, o processo de projeção é utilizado quando se produz em maior escala, dado que, como exige mais investimento ao nível de equipamentos, só se justifica para volumes de produção mais elevados. Os equipamentos utilizados neste processo são geralmente túneis de projeção.

A fosfatação aplicada por imersão apresenta menores custos de investimento em equipamento, assim como também são inferiores os custos de operação, dado que as necessidades de aquecimento são inferiores, assim como os de manutenção ou os elétricos.

Como referido, nos processos por imersão, os tempos de operação necessários são superiores aos requeridos na fosfatação por projeção, sendo os tempos de imersão de 5 a 15 minutos, implicando também, devido ao maior tempo de exposição, capas maiores e mais pesadas que as obtidas no processo de projeção.

O processo de aplicação por vapor ou ar comprimido é utilizado quando se pretende tratar peças metálicas de elevadas dimensões, não sendo dessa forma possível recorrer aos processos de projeção ou de imersão. Nestes casos, as soluções de fosfatação podem ser aplicadas recorrendo a vapor ou ar comprimido e ocasionalmente aparelhos portáteis de alta pressão.

O processo de aplicação a baixa temperatura pode ser aplicado quando existe necessidade de reduzir os custos de aquecimento, recorrendo a fosfatos de ferro e zinco que, por projeção ou imersão, são aplicáveis a temperatura ambiente, ou seja, entre 16 e 49°C, reduzindo assim os custos de aquecimento, mas também produzindo menor quantidade de lamas.

- Fosfatação amorfa

A fosfatação amorfa é bastante utilizada em indústria de tratamento de superfícies dado, como referido, a sua simplicidade de aplicação e também os reduzidos custos operacionais, nomeadamente os custos dos produtos químicos (custos diretos).

Trata-se de um processo em que a superfície metálica, no final do processo, se encontra coberta por uma capa formada essencialmente por fosfatos de ferro, cujas principais características são: [PROQUIMIA S.A.]

- ✓ Peso de capa: 0,1 a 1 g/m²;
- ✓ Estrutura amorfa fina;
- ✓ Excelente superfície para adesão da pintura;
- ✓ Boa resistência à corrosão como tratamento anterior à pintura;
- ✓ Baixo custo de equipamentos;
- ✓ Baixo custo de produtos;
- ✓ Fácil controlo.

-
- Fosfatação cristalina (zinco grosso)

Ao contrário da fosfatação amorfa, a fosfatação cristalina pode ser de zinco, manganês, ou outro metal, em função do banho e não da peça a tratar. Em função do metal, gera-se fosfato de zinco, se o banho contém iões Zn^{2+} , ou fosfato de manganês, se o banho contém iões Mn^{2+} .

Estes fosfatos precipitam sobre a superfícies do metal, por exemplo o aço, como $Zn_3(PO_4)_2$ ou $Mn_3(PO_4)_2$. A probabilidade de predominarem estes fosfatos sobre o fosfato de ferro, gerado pelo ataque ao metal, é grande, dado existirem mais iões não ferrosos (Zn^{2+} ou Mn^{2+}) em solução do que iões Fe^{2+} .

A estrutura dos fosfatos formados neste tipo de fosfatação é regular, formando-se cristais. Para conseguir maximizar a quantidade de fosfatos precipitados na superfície metálica, interessa que estes cristais sejam de maior dimensão.

As principais características deste tipo de fosfatação são: [PROQUIMIA S.A.]

- ✓ Peso de capa de fosfatação com zinco: 3 a 10 g/m²;
- ✓ Peso de capa de fosfatação com manganês: 5 a 30 g/m²;

A estrutura formada encontra-se ilustrada na figura 1.22:



Figura 1.22 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, pelo processo de fosfatação cristalina sobre aço obtida com recurso a microscópio eletrônico de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*), com aumento de 750 vezes

[PROQUIMIA S.A.]

Com a utilização de um banho prévio de afinação é possível transformar o processo de fosfatação cristalina num processo de fosfatação microcristalina, que será de seguida desenvolvido. Neste banho de afinação, utiliza-se um produto composto por sais insolúveis que se mantêm em suspensão no banho de afinação. Ao submergir a peça a fosfatar, esta fica coberta por uma capa de sais que atuam como núcleos de cristalização, afinando a estrutura, conforme ilustrado na figura 1.23

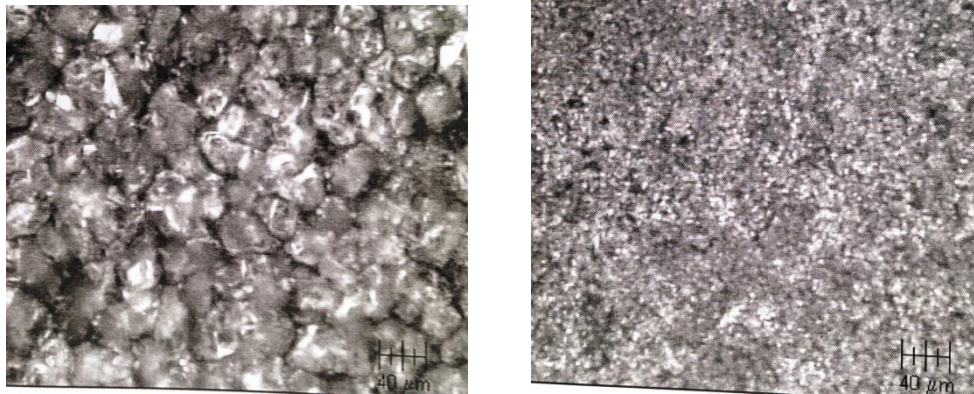


Figura 1.23 – Morfologia da capa formada na superfície do aço, pelo processo de fosfatação cristalina sem afinação (esquerda) e com afinação (direita). [PROQUIMIA S.A.]

Visualizando a figura 1.23, verifica-se que a estrutura obtida pelo processo de fosfatação cristalina com afinação apresenta cristais mais finos, de dimensão mais reduzida e mais organizados.

Existe uma relação entre o peso de capa formado e o tamanho do grão dos cristais depositados. Em idênticas circunstâncias de tratamento (tempo, temperatura, concentração) uma peça com uma estrutura mais fina terá um peso de capa inferior. Isto terá benefícios em termos de obter uma capa mais resistente à corrosão, dado a capa formada ser menos porosa.

- Fosfatação microcristalina (zinco fino)

No caso da fosfatação microcristalina, é aconselhado, como anteriormente referido, uma etapa anterior à etapa de fosfatação que se designa por etapa de afinação ou de ativação. Esta etapa consiste num banho de sais insolúveis a temperatura ambiente, que se depositam sobre o metal, atuando como núcleo de cristalização e contribuindo, desta forma, para formar uma capa compacta e fina de fosfato. Nas figuras 1.24 e 1.25, obtidas por fotografia microscópica

com 600 vezes de aumento, apresentadas de seguida, pode-se visualizar as diferenças entre as estruturas microcristalinas formadas sem e com etapa de afinação, respetivamente:

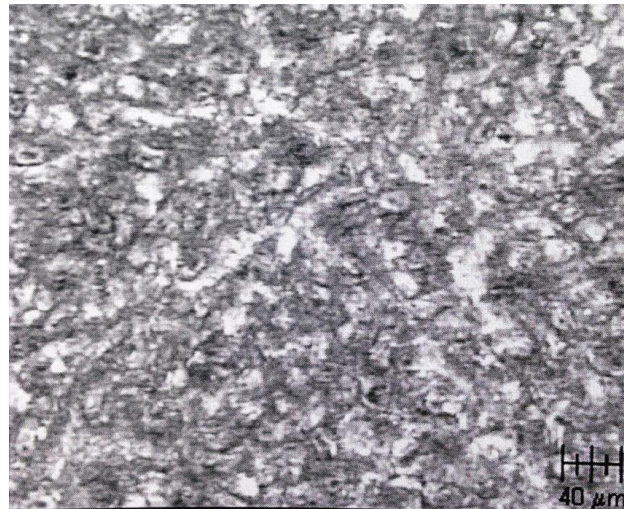


Figura 1.24 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação microcristalina sobre aço, sem etapa de afinação

[PROQUIMIA S.A.]

Como referido anteriormente, a estrutura cristalina formada apresenta cristais depositados com tamanho de cristal na ordem de 10 a 20 μm .

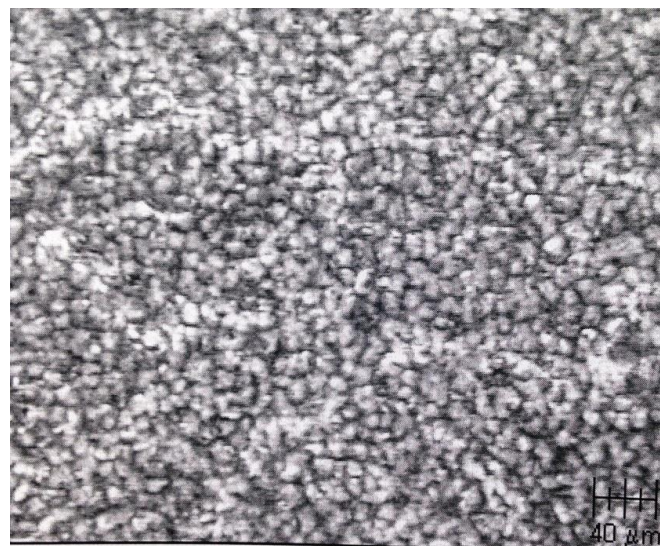


Figura 1.25 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, obtida pelo processo de fosfatação microcristalina sobre aço, com etapa de afinação

[PROQUIMIA S.A.]

Analisando a figura 1.25, verifica-se que, com etapa de afinação, a estrutura cristalina formada apresenta cristais de menores dimensões e com uma estrutura mais definida e mais organizada.

A estrutura cristalina formada apresenta cristais com um tamanho de cristal de cerca de 5 a 10 μ m.

Na figura 1.26, pode-se visualizar a estrutura cristalina formada num processo de fosfatação microcristalina do aço, por imersão, obtida com recurso a um microscópio eletrónico de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*), com aumento de 750 vezes:

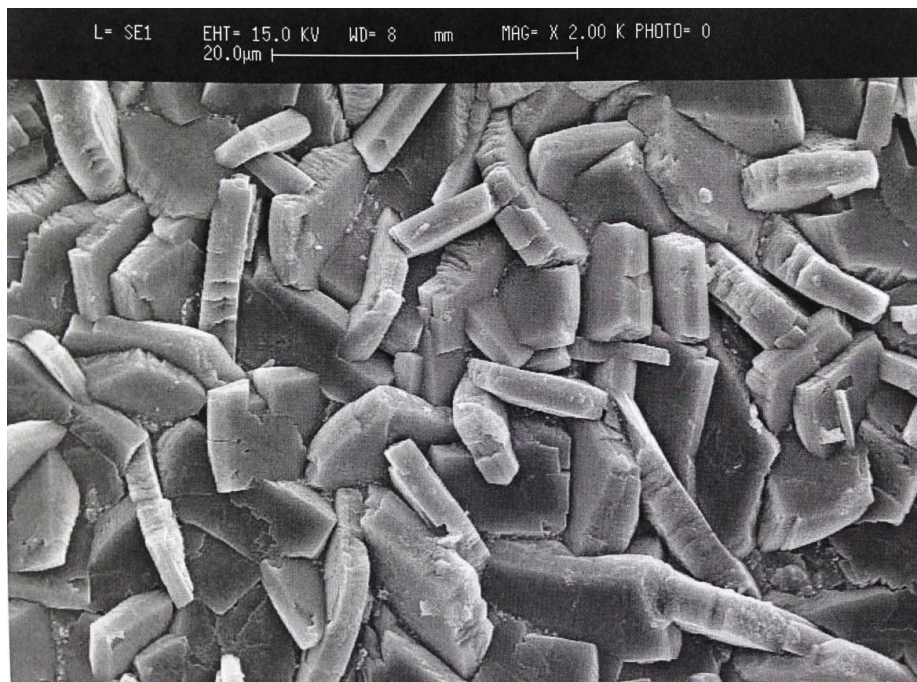


Figura 1.26 – Morfologia da capa formada na superfície metálica, pelo processo de fosfatação microcristalina sobre aço, com etapa de afinação, obtida com recurso a microscópio eletrónico de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*), com aumento de 750 vezes

[PROQUIMIA S.A.]

Resumindo, os diferentes tipos de fosfatação detalhados anteriormente, com elevada utilização à escala industrial, apresentam diferentes capas de proteção depositadas na superfície metálica, conforme ilustrado, esquematicamente, na figura 1.27:

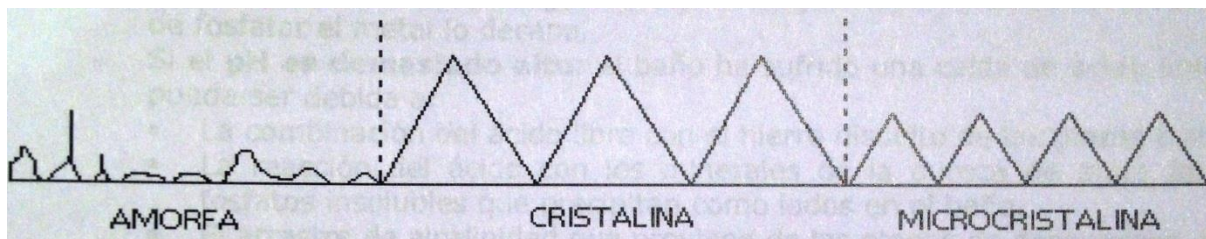


Figura 1.27 – Diferentes tipos de estruturas obtidas à superfície do metal com os 3 tipos de fosfatação – amorfa, cristalina e microcristalina

[PROQUIMIA S.A.]

Analisando a figura 1.27, verifica-se que existem semelhanças entre a estrutura morfológica obtida com os processos de fosfatação cristalina e microcristalina. Estas estruturas são ambas organizadas diferindo apenas na dimensão dos cristais formados e conseqüentemente no peso de capa obtido, que é inferior na fosfatação microcristalina. Assim, a porosidade da capa formada pelo método de fosfatação microcristalina é menor. Em termos de resistência à corrosão a fosfatação microcristalina terá benefícios face à fosfatação cristalina, dado a estrutura morfológica permitir uma capa com menor porosidade.

Com a fosfatação amorfa, a estrutura formada é desorganizada, formando assim uma capa com maior porosidade. Torna-se a estrutura com tendência a oferecer menos resistência à corrosão, devido à sua maior permeabilidade.

Na tabela 1.1, apresentada de seguida, procura-se comparar os principais processos de fosfatação utilizados à escala industrial, considerando diferentes parâmetros relevantes, sobre uma superfície metálica de aço:

Tabela 1.1 – Comparação de diferentes processos de fosfatação, considerando parâmetros importante em termos práticos, num substrato de aço
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

	Fosfatação amorfa (tradicional)	Fosfatação com zinco		Fosfatação com manganês
		Microcristalina	Cristalina	Microcristalina / Cristalina
Estrutura	Amorfa	Microcristalina	Cristalina	Microcristalina / Cristalina
Capas	$Fe_3(PO_4)_2$	Em função do substrato a tratar (Hopeita, Fosfilita)	$Zn_3(PO_4)_2$ Hopeita	$Mn_3(PO_4)_2$
Peso capa (g/m^2)	0,1 a 1 (0,4-0,6)	Maiores que a fosfatação amorfa. Os cristais de fosfato de zinco são maiores que os de fosfato de ferro e para selar toda a superfície metálica requerem a formação de 2 capas		5 a 30
		2 a 6	3 a 10	
Resistência à corrosão	Boa (como tratamento anterior à pintura)	Muito boa (como tratamento anterior à pintura)	Boa	Boa
Controle e produtos	Baixo custo de parâmetros a analisar: AT e AL (por vezes pH)	Maior custo que na amorfa. O maior peso de capa requer mais análises ao banho e mais adição de químicos. Parâmetros a analisar: AT, AL e acelerador		Custos muito elevados de produtos e também temperatura
Duração dos banhos	Baixo	Alto (comparando com outros tipos de fosfatação)		Alto (comparando com outros tipos de fosfatação)
Formação de lamas	Baixo (comparando com outros tipos de fosfatação)	Mais elevado dado que o peso de capa também é superior. É recomendável purgar as lamas formadas continuamente ao longo do processo, por exemplo com um fundo cónico. Provoca também muitas incrustações.		Produz elevadas incrustações, devido aos choques térmicos para aquecimento dos banhos.

Os revestimentos orgânicos também são largamente utilizados e compreendem as tintas, vernizes e alguns polímeros oxidáveis.

➤ Proteção catódica

A proteção catódica é uma técnica usada para proteger, por exemplo, tubagens subterrâneas (gasodutos, oleodutos), plataformas marinhas, navios e embarcações e em grande parte de peças que envolvam o transporte de petróleo. Tem como grande virtude um controle seguro da corrosão, não sendo necessário desenterrar a tubulação, por exemplo, para avaliação. A proteção catódica é uma técnica de proteção eletroquímica que consiste em garantir condições que impossibilitem o desenvolvimento das reações anódicas, responsáveis pela dissolução do metal.

Esta situação é conseguida desde que para o metal em estudo, flua uma corrente tal que a sua tensão baixe para valores de potencial, correspondentes à zona de imunidade, nas condições consideradas.

A corrente que garante esta situação pode ser conseguida por duas técnicas diferentes: usando ânodo de sacrifício ou por corrente imposta.

Como exemplo deste tipo de proteção pode-se considerar, por exemplo, a proteção dos depósitos de acumulação de água nos coletores solares, em que é utilizado um ânodo sacrificial, de um metal menos nobre, por exemplo de magnésio, conforme ilustrado na figura 1.28.

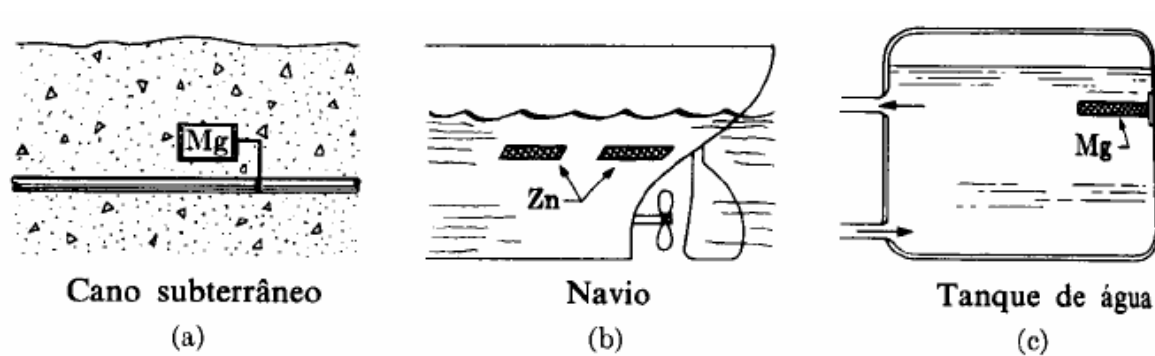


Figura 1.28 – Figura ilustrativa de alguns exemplos de proteção catódica por ânodo sacrificial [Jones, Denny A.,1996]

No caso de revestimentos a proteção catódica ocorre quando um metal mais oxidável é usado como revestimento de um metal mais nobre. Um bom exemplo é o aço galvanizado.

Caso ocorra uma falha neste material, um par galvânico fica exposto e, como o zinco oxida mais facilmente do que o ferro, ele funcionará como ânodo e o ferro como cátodo, conforme ilustrado na figura 1.29.

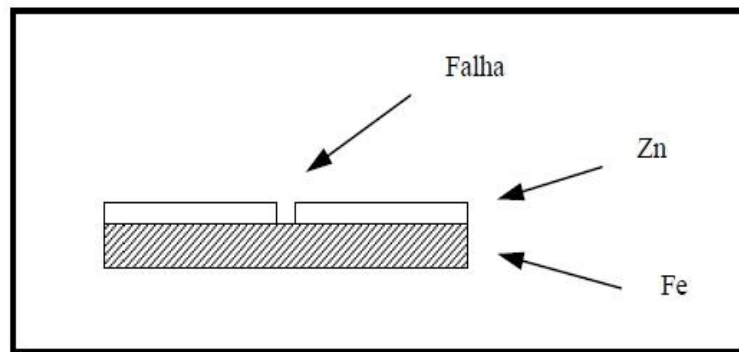


Figura 1.29 – Proteção catódica do ferro. O zinco corrói e evita a corrosão do ferro
[Nelson Capiotto, 2006]

➤ Proteção anódica

A proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora, através da aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente possibilita a passivação do material metálico. No entanto, deve-se ter o controle do potencial, uma vez que um potencial muito alto pode voltar a dissolver o metal. É uma técnica usada em condições extremamente corrosivas. Nesta técnica há uma distribuição uniforme de densidade de corrente, necessitando apenas um só cátodo auxiliar para proteger grandes extensões.

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

1.3 Novos métodos – Processos nanotecnológicos

Ao longo de muitos anos, os métodos de fosfatação têm sido largamente utilizados no tratamento de superfícies metálicas, em particular a fosfatação amorfa, devido essencialmente à facilidade de utilização, facilidade de controlo dos diferentes parâmetros e boa resistência à corrosão para múltiplas aplicações. Atualmente, existem trabalhos de investigação para encontrar aplicações alternativas que aportem vantagens competitivas no tratamento de superfícies, de forma a minimizar o impacto ambiental e que cumpram, ao nível industrial, as seguintes condições principais [PROQUIMIA S.A.]:

- 1) Qualidade idêntica ou superior à obtida com fosfatações nos parâmetros definidos;
- 2) Facilidade de aplicação (reduzindo ou não aumentando o numero de etapas necessárias);
- 3) Robustez (que tolere um certo grau de contaminação dos banhos);
- 4) Redução do impacto ambiental, quer por redução do volume de efluentes, quer por redução do teor de fosfatos do efluente;
- 5) Custo global da operação competitivo (inferior ou idêntico).

A nanotecnologia tem-se estendido amplamente entre todas as disciplinas científicas e tecnológicas. O setor do tratamento de superfícies não ficou à margem, e tem centrado as últimas investigações na incorporação deste novo conceito de tecnologia em todos os seus âmbitos de aplicação.

O prefixo “nano”, faz referência à milionésima parte de um metro, quer dizer, um nanómetro que equivale à milésima de micra. Este prefixo provém da palavra grega *nanos* que significa anão. No sistema métrico representa mil milhões de partes (10^{-9}) da unidade, pelo que 1 nanómetro (1 nm) representa 10^{-9} metro (10^{-9} m).

Na figura 1.30 encontra-se a comparação entre as várias escalas do sistema métrico, para a unidade de comprimento.



Figura 1.30 – Comparação entre as várias escalas do sistema métrico para a unidade de comprimento
Adaptado de [National Nanotechnology Initiative, 2011]

Ao falar de nanotecnologia referimo-nos ao processo capaz de gerar uma capa de uns poucos nanómetros, em comparação com a espessura cerca do micra, obtidos com os métodos tradicionais, como a fosfatação amorfa e outras de fosfatações.

A nanotecnologia é uma área em desenvolvimento existindo uma recomendação da União Europeia, de 18 de Outubro de 2011, sobre a definição de nanomaterial. Nesta recomendação, a dimensão das partículas deverá ser entre 1 e 100 nm para serem designadas por nanopartículas. Esta recomendação refere também as condições para a designação de nanomaterias, que de seguida se transcreve: “Por «nanomaterial», entende-se um material natural, incidental ou fabricado, que contém partículas num estado desagregado ou na forma de um agregado ou de um aglomerado, e em cuja distribuição número-tamanho 50 % ou mais das partículas têm uma ou mais dimensões externas na gama de tamanhos compreendidos entre 1 nm e 100 nm.”. [Jornal Oficial da União Europeia, 2011]

Esta recomendação encontra-se de acordo com definição estipulada pelo National Nanotechnology Initiative, segundo o qual “Nanomateriais são todos os materiais que apresentam, pelo menos, uma dimensão inferior a 100 nm”. [National Nanotechnology Initiative, 2011]

Atendendo a este conceito podem distinguir-se nanomateriais a:

- a) 1 dimensão, como por exemplo filmes;
- b) 2 dimensões, o caso das fibras, e;
- c) 3 dimensões, tal como partículas [Government, 2006]

representados na figura 1.31:

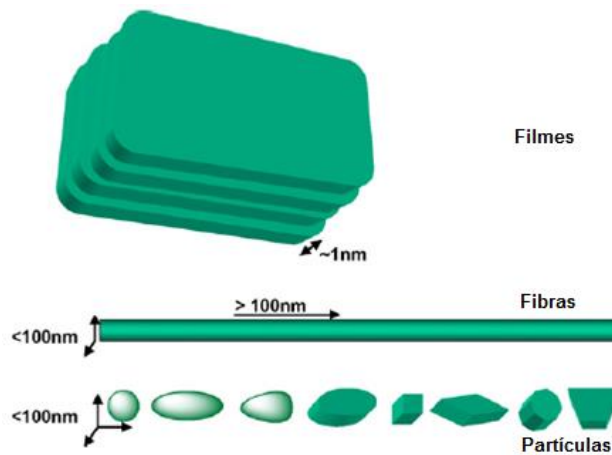


Figura 1.31 – Exemplos de nano materiais a diferentes dimensões
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

Os métodos ou processos de tratamento de superfícies metálicas em desenvolvimento, designados por tratamentos nanotecnológicos, podem-se dividir em dois grupos distintos: tratamento sol-gel ou filmogénio e tratamento de conversão, que serão de seguida desenvolvidos.

1.3.1 Tratamento nanotecnológico sol-gel ou filmogénio

O tratamento nanotecnológico de superfícies metálicas designado de sol-gel ou filmogénio, consiste na deposição de uma camada de dimensões nanométricas na superfície do metal. Esta fase é normalmente designada por fase sol, em que as ligações estabelecidas entre as nanopartículas e a superfície do metal, assim como entre as próprias nanopartículas, são fracas.

Estas nanopartículas mantêm-se quimicamente ativas, formando ligações e interações frágeis, até chegar à etapa de secagem ou polimerização. Nesta fase, habitualmente designada por fase gel, a camada gerada e depositada na superfície metálica passa por um processo de cura, numa estufa a alta temperatura, sofrendo um processo de polimerização, originando a formação de ligações fortes entre a superfície metálica e as nanopartículas, assim como no interior da capa de nanopartículas, formando cadeias e redes poliméricas. O processo encontra-se esquematizado nas figuras 1.32 e 1.33 [PROQUIMIA, S.A.]

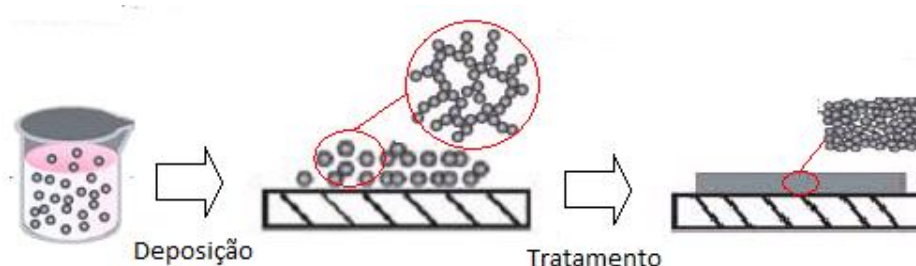


Figura 1.32 – Esquema generalizado do tratamento sol-gel - 1
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

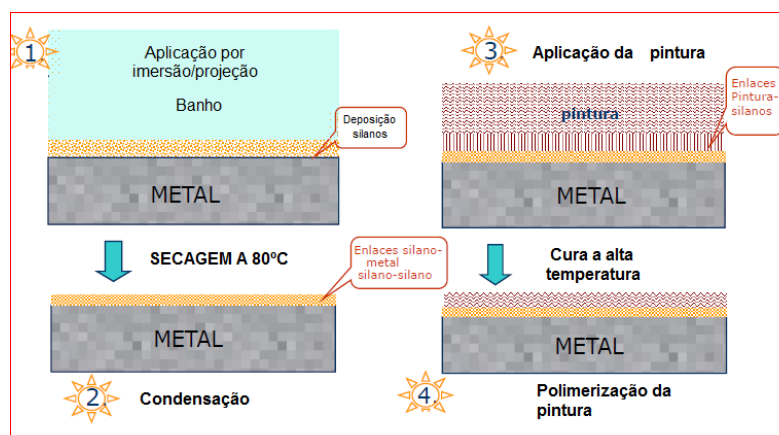


Figura 1.33 – Esquema generalizado do tratamento sol-gel – 2
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

O tratamento de superfícies através deste processo, não deve contemplar enxaguamento final, já que se fosse realizado seria eliminada a capa de tratamento alcançada. Denominam-se, na generalidade, processos “*no-rinse*”.

Estes tratamentos estão baseados em silanos ou polisilanos.

Os silanos ou organosilanos são compostos constituídos por átomos de silício ligados a quatro grupos substituintes. Estes grupos substituintes podem ser uma combinação de grupos não reativos, ou reativos orgânicos ou inorgânicos.

A estrutura básica dos silanos pode ser esquematizada como:

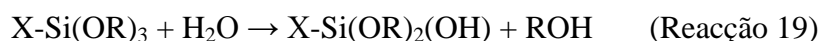
$X_nSi(OR)_{4-n}$ em que X é um grupo alquil, aril ou um grupo organofuncional (não hidrolisável) e OR um grupo metoxi ou etoxi (hidrolisável). Assim, os organosilanos são compostos híbridos, orgânicos-inorgânicos, que podem funcionar com intermediários e promover a adesão entre matrizes orgânicas (pintura) e não orgânicas (metais) através da sua dupla reatividade.

A formação da camada formada na superfície do metal é alcançada por um processo de imersão ou projeção, designado por sol-gel.

A designação sol-gel advém de se tratar de um processo em que podemos distinguir duas fases distintas: a da formação do sol, ou seja, do substrato e a da formação do gel. O processo da formação do sol consiste na formação de soluções coloidais (sol) de dimensão nanométrica (no banho), com posterior gelificação deste sol na superfície do metal.

O grupo $Si(OR)_3$ reage com a superfície metálica, por hidrólise, enquanto que o grupo organofuncional (amino, vinil ou epóxi) reage com a resina polimérica. A reatividade inorgânica consiste na formação de ligações covalentes entre o oxigénio do silano (-OR) e a matriz inorgânica do metal (Si-O-M) ou entre si mediante uma ligação siloxano (-Si-O-Si). Esta é a base química do funcionamento dos silanos no tratamento de superfícies.

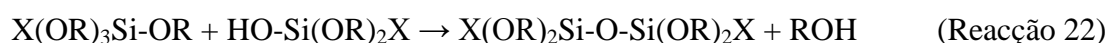
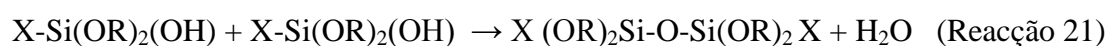
No banho, os grupos alcoxi hidrolisam para formar silanóis, mediante a adição de água ou com a água residual da superfície metálica. As reações do processo de hidrólise são:



Uma vez hidrolisados, os silanóis aderem à superfície metálica pela formação de pontes de hidrogénio com os grupos –OH do metal.

Na evaporação da água à temperatura ambiente ou a elevada temperatura, produz-se uma reação de condensação entre o metal e as moléculas de silanol, formando-se ligações oxano (Si-O-M).

Para além das reações com a superfície metálica, os organosilanois também se podem ligar entre eles numa reação de condensação, segundo as seguintes reações:



Estas reações podem progredir, formando-se uma larga estrutura mediante polimerização. Se as moléculas dos organosilanóis contêm dois ou mais grupos hidrolisados (-OH), as cadeias formadas podem-se unir em reticulação (*crosslinking*) para formar estruturas tridimensionais. Com a secagem a elevadas temperaturas produz-se a cura, reduzindo a sua reatividade.

A reatividade orgânica (ligação à pintura) produz-se graças ao grupo funcional orgânico da molécula, que pode polimerizar com uma matriz orgânica da rede polimérica da pintura.

A formação do gel, fase gel, dá-se habitualmente por polimerização em fornos de alta temperatura.

O processo descrito encontra-se ilustrado nas seguintes figuras:

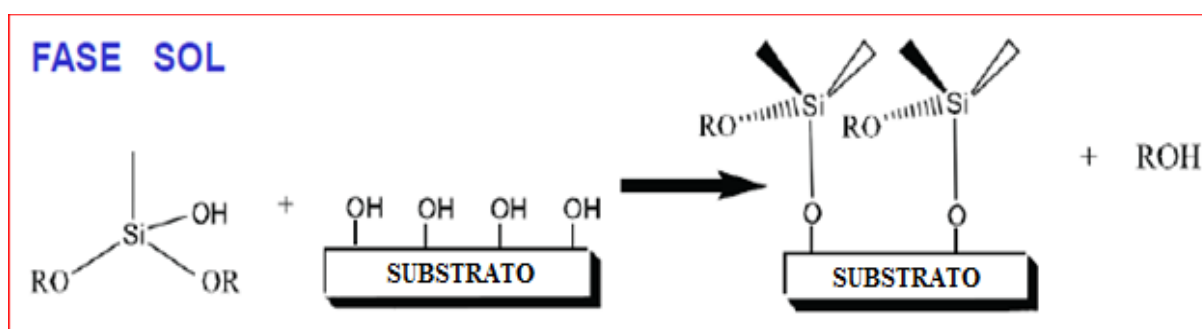


Figura 1.34 – Formação do substrato da fase gel
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

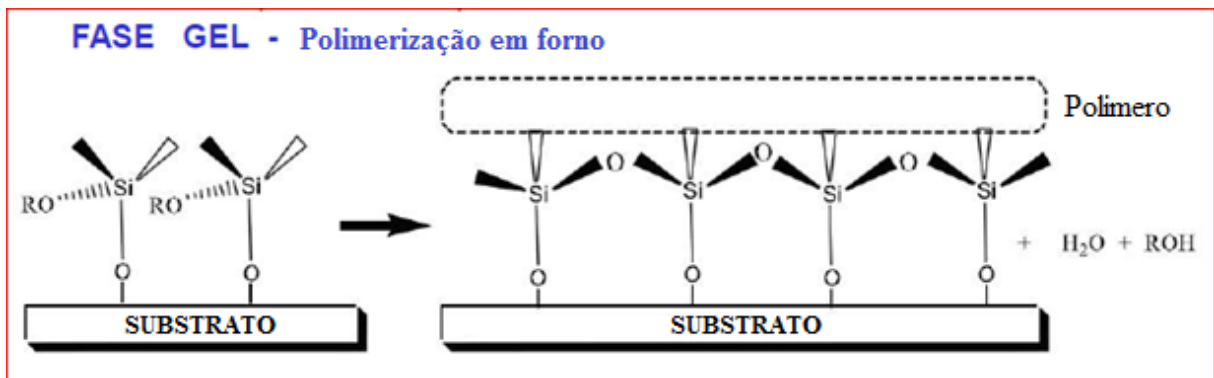


Figura 1.35 – Formação do substrato da fase sol
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

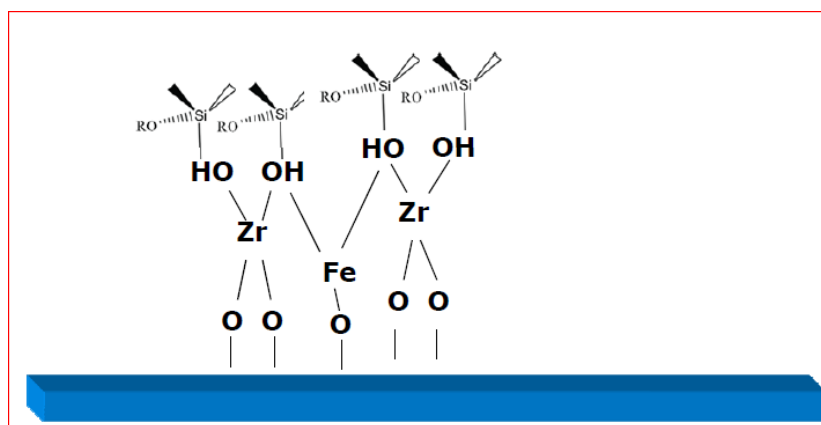
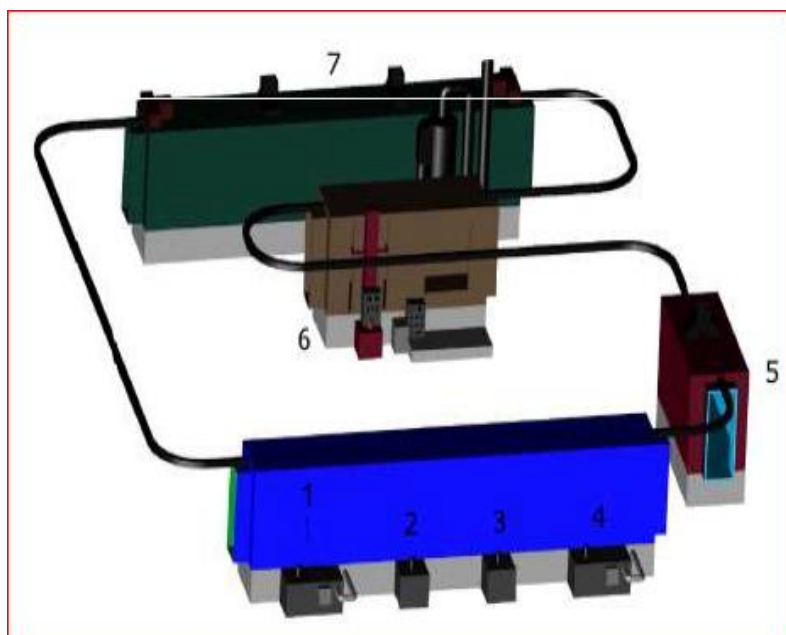


Figura 1.36 – Figura ilustrativa da capa passivante filmogénia
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

O tratamento nanotecnológico pelo processo de sol-gel é utilizado em diferentes aplicações e superfícies, em particular quando existe alguma dificuldade ao nível de aderência da tinta. Por exemplo, em superfícies como aço galvanizado, alumínio de fundição, designado zamak, composto essencialmente por zinco e com 3,8 a 4,2% de alumínio (alumínio de baixa qualidade) ou o aço inoxidável.

Com o tratamento nanotecnológico filmogénio é possível melhorar a resistência à corrosão e em simultâneo a aderência da tinta.

Os produtos concebidos para o tratamento nanotecnológico de sol-gel possibilitam a deposição de uma capa nanométrica sobre a superfície da peça. Para garantir bons resultados, este processo deverá ser, idealmente, um processo em 4 etapas, conforme ilustrado na figura 1.37, com processo de secagem /polimerização a elevada temperatura, ou seja, entre 80 e 200°C.



LEGENDA:

- 1- Pré-lavagem
- 2- Desengorduramento
- 3- Desengorduramento
- 4- Enxaguamento
- 5- Tratamento nanotecnológico
- 6- Secagem/ Polimerização
- 7- Pintura

Figura 1.37 – Diagrama de processo de tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel em 4 etapas
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

Neste processo não deverá realizar-se, como anteriormente referido, o enxaguamento final.

A PROQUIMIA dispõe de uma gama específica de produtos químicos para tratamento nanotecnológico por sol-gel.

Para demonstrar os bons resultados dos processos sol-gel, foram realizados, no laboratório da PROQUIMIA S.A., diferentes testes comparativos em peças de zamak ZL 3, alumínio de fundição e aço inoxidável, entre o processo de fosfatação amorfa com o produto químico PROFOS 320, produto líquido ácido para a fosfatação amorfa por projeção e imersão de superfícies de ferro, aço, alumínio, zinco e suas ligas e o produto químico utilizado para tratamento nanotecnológico por processo sol-gel – PROSILAN 310, produto químico de pH alcalino e totalmente isento de sais de crómio hexavalente, fluoretos e fosfatos. As fichas técnicas dos produtos referidos são colocadas no Anexo I.

Este processo melhora a resistência à corrosão comparativamente com o método de fosfatação amorfa, conforme se comprova com os testes realizados, em laboratório numa câmara de nevoeiro salino (CNS), em peças de zamak. Os testes de CNS são testes realizados em laboratório, num equipamento próprio, em que se simula um ambiente salino, agressivo para o metal. Estes testes permitem analisar a resistência à corrosão de diferentes metais ou ligas

metálicas, nas quais se realiza um corte em forma de cruz de Santo André e que, após exposição ao ambiente salino proporcionado na câmara durante um determinado período, se verifica qual a distância de alargamento verificada na incisão provocada na peça. Assim, é possível verificar qual a resistência à corrosão da estrutura, assim como realizar testes comparativos, como os que se apresentarão ao longo deste trabalho. Estes testes encontram-se devidamente descritos no capítulo 2.4.

Foram realizadas, em ambas as peças de *zamak* ZL 3, 160 horas de CNS.

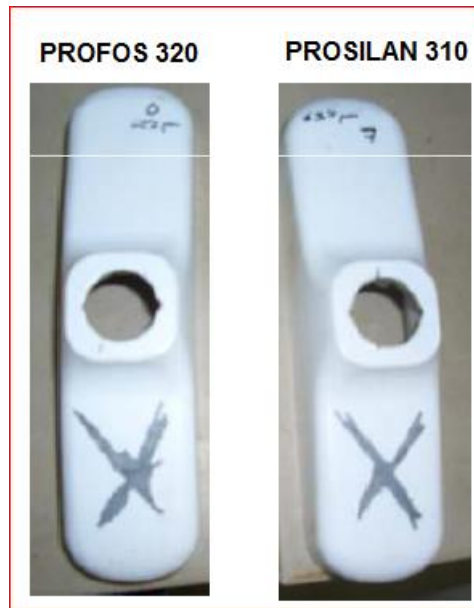


Figura 1.38 – Resultados em peças *zamak* de 140 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas

Analisando a figura 1.38, verifica-se que a resistência à corrosão com o processo nanotecnológico sol-gel é significativamente melhor do que o obtido com fosfatação amorfa, dado existir clara redução do desvio de ataque no lado da incisão.

Na figura 1.39, ilustra-se o resultado obtido em peças de alumínio de fundição, com o processo de fosfatação amorfa com o produto PROFOS 320 e o produto de tratamento nanotecnológico por sol-gel PROSILAN 310, também realizado em 4 etapas. Na peça tratada por fosfatação amorfa foram realizadas apenas 140 horas de CNS, sendo a peça tratada com PROSILAN 310 sujeita a 440 horas de CNS.



Figura 1.39 – Resultados em peças de alumínio de fundição de 140 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e 450 horas de CNS com tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas

Por análise da figura 1.39, também se verifica que, em peças de alumínio fundido, a resistência à corrosão melhora significativamente com o processo de tratamento nanotecnológico sol-gel, comparativamente com o processo de fosfatação amorfa. Com um tempo de CNS superior em mais de 3 vezes das peças tratadas com PROSILAN 310, o desvio pelo lado da incisão é, ainda assim e conforme se comprova visualmente, ligeiramente inferior ao verificado na peça tratada com o método de fosfatação amorfa.

Para peças de aço inoxidável foram realizados os mesmos testes comparativos de resistência à corrosão, em CNS, da fosfatação amorfa com o produto PROFOS 320 e o processo nanotecnológico de sol-gel com o produto PROSILAN 310, cujos resultados se podem visualizar na figura 1.40. A peça tratada com PROSILAN 310, tratamento nanotecnológico de sol-gel, foi sujeita a 300 horas de CNS e a peça tratada com PROFOS 320, processo de fosfatação amorfa, foi sujeita a 100 horas de CNS. Ambas as peças foram sujeitas a tratamento num processo de 4 etapas.



Figura 1.40 – Resultados em peças de aço inoxidável de 100 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e 300 horas de CNS com tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas

Analisando a figura 1.40, verifica-se que as peças tratadas com o PROSILAN 310 apresentam maior resistência à corrosão do que as peças tratadas com PROFOS 320, conforme demonstra o desvio do lado da incisão na peça tratada com PROSILAN 310, que é significativamente menor e com o triplo das horas em CNS.

Paralelamente e dado a frequente dificuldade de aderência da tinta neste tipo de metal, realizaram-se testes de aderência da tinta, com um teste de raspagem. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na figura 1.41.

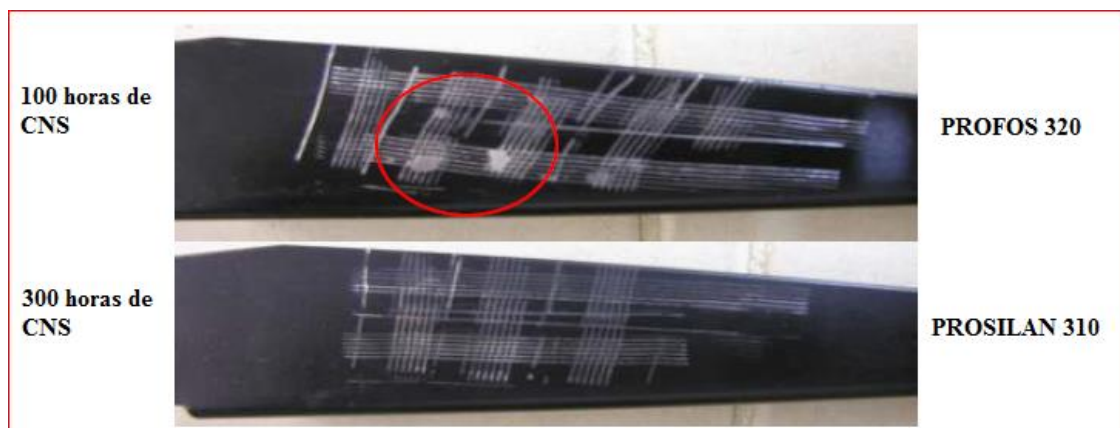


Figura 1.41 – Resultados do teste de aderência da tinta em peças de aço inoxidável de 100 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e 300 horas CNS com tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas.

Analisando a figura 1.41, comprova-se o melhor resultado ao nível de aderência da tinta com o método nanotecnológico de sol-gel, com PROSILAN 310, em comparação com o método de fosfatação amorfa com o produto PROFOS 320. A falta de aderência da tinta na peça tratada com fosfatação amorfa encontra-se devidamente assinalada na figura 1.41, onde é notório o desprendimento da tinta, ao contrário da peça tratada pelo método filmogénio, em que não existe nenhum desprendimento da tinta.

Este tipo de tratamento nanotecnológico, designado por sol-gel ou filmogénio, é, como referido, utilizado em substratos tradicionalmente mais complexos ao nível do tratamento anterior à pintura, nomeadamente ao nível de aderência da tinta. Os substratos já referidos foram o zamak ZL3, o alumínio de fundição e o aço inox. Outro substrato que deverá ser referido é o aço galvanizado, dado que é um substrato mais difícil de garantir bons resultados ao nível da aderência da tinta, em comparação, por exemplo, com o aço comum. Assim, existem processos de tratamento deste tipo de superfícies baseados também em silanos, ou seja, tratamentos nanotecnológicos de sol-gel. O caso experimental neste tipo de substrato foi também realizado com o produto químico PROSILAN 310. O substrato metálico utilizado foi o aço galvanizado. Na figura 1.42 apresentam-se os resultados dos testes de aderência da tinta, por raspagem da peça metálica, com o método tradicional de fosfatação amorfa com PROFOS 320 e o método de tratamento nanotecnológico sol-gel, ambos os processos em 4 etapas.



Figura 1.42 – Resultados do teste de aderência da tinta em peças de aço galvanizado de 100 horas de CNS de tratamento com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e 150 horas de CNS com tratamento nanotecnológico pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas

Analisando a figura 1.42, é notório o melhor resultado alcançado com o método nanotecnológico por sol-gel. É visível que com a fosfatação amorfa existiu um considerável

desprendimento da tinta, ao passo que com o processo sol-gel o desprendimento da tinta é nulo.

A melhoria significativa na aderência da tinta com o método de tratamento nanotecnológico de sol-gel também é visível analisando a figura 1.43, em que, realizando o teste de raspagem e dobragem, que será descrito no capítulo 2.4, existe um claro e acentuado desprendimento na tinta no caso do provete sujeito ao tratamento de fosfatação amorfa, não existindo qualquer desprendimento de tinta no provete sujeito ao tratamento nanotecnológico de sol-gel, com PROSILAN 310.

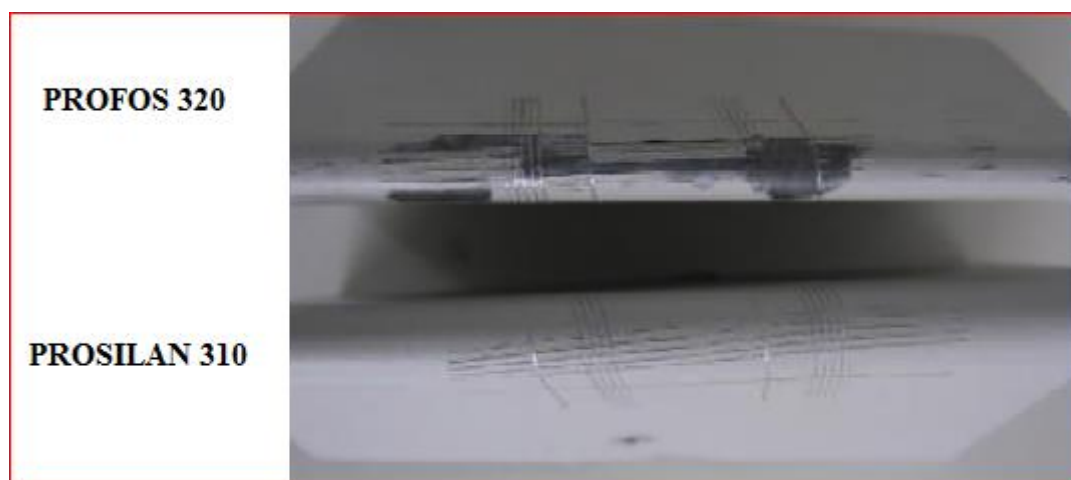


Figura 1.43 – Resultados do teste de aderência da tinta em provetes de aço galvanizado com fosfatação amorfa – PROFOS 320 e pelo processo sol-gel – PROSILAN 310, em 4 etapas

1.3.2 Tratamento nanotecnológico de conversão

O tratamento de conversão nanotecnológico assemelha-se mais com a fosfatação no sentido em que existe uma reação química entre o banho e a superfície metálica durante o tempo de contacto, ainda que a capa gerada seja de muito menor espessura, apenas de alguns nanómetros. Mediante este processo, produz-se um ataque e conversão da superfície metálica, formando-se uma capa nano-estruturada, responsável pela proteção do metal contra a corrosão. Este ataque e conversão na superfície metálica é ilustrado nas Figuras 1.44, 1.45 e 1.46.

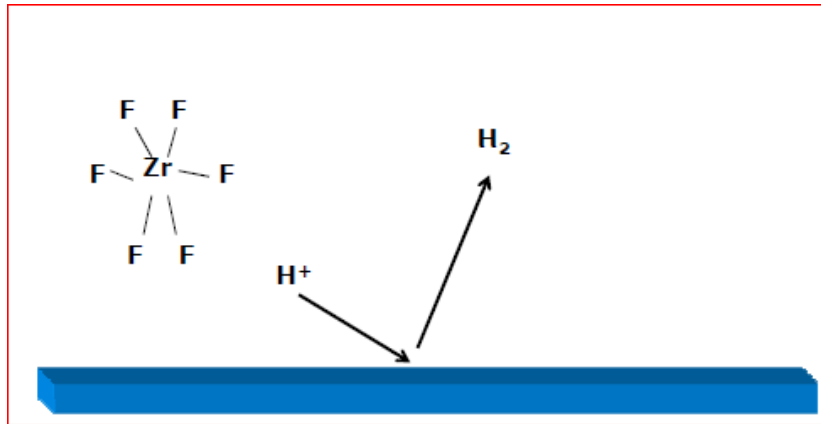


Figura 1.44 – Figura ilustrativa do início de formação de capa no tratamento de conversão, com sais de Zircónio [PROQUIMIA S.A.]

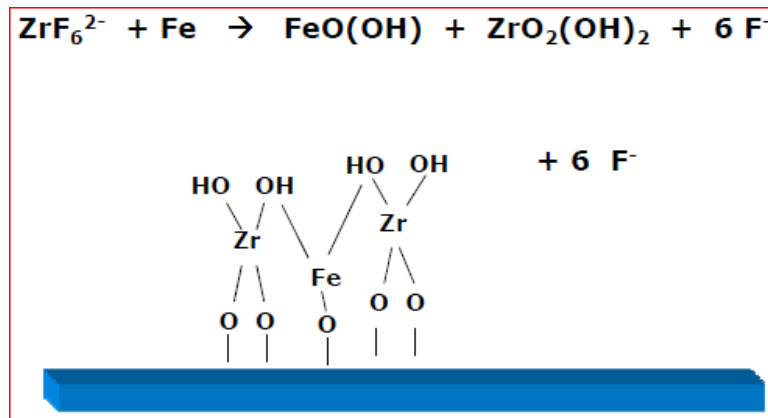


Figura 1.45 – Figura ilustrativa da formação de capa no tratamento de conversão, com sais de Zircónio [PROQUIMIA S.A.]

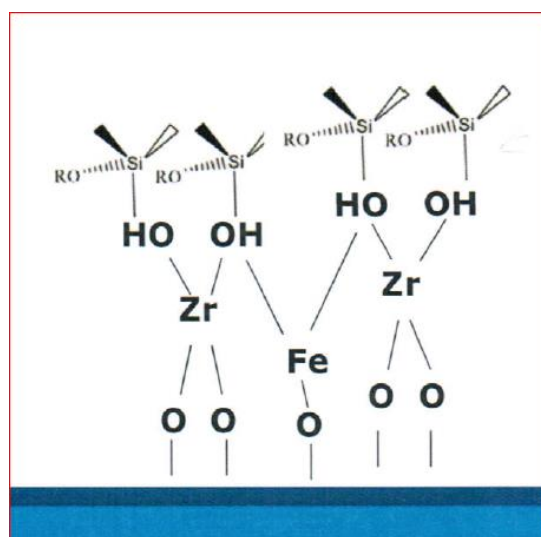
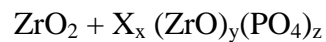


Figura 1.46 – Figura ilustrativa da formação de capa no tratamento de conversão, com sais de Zircónio [PROQUIMIA S.A.]

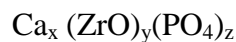
A composição básica da capa formada é:



Em que: X=Fe,Zn,Al

A maior ou menor proporção de X depende do pH de trabalho e do material a tratar.

Em função do tipo de água utilizada também se pode formar:



Normalmente a composição de capa formada é:

Zr: 10 – 50 mg/m²

PO₄: 20 – 80 mg/m²

Este tipo de tecnologia, também se diferencia do anterior mecanismo, de sol-gel ou filmogénio, dado que requiere um posterior enxaguamento, apesar de estarem em desenvolvimento, para tratamento de alumínio, soluções de conversão “*No Rinse*”, ou seja, sem enxaguamento, que funcionam a concentrações reduzidas, permitindo uma otimização do consumo de produtos químicos com as inerentes vantagens associadas, evitando a formação de pó nas peças metálicas depois da conversão e, assim, evitar problemas futuros de aderência. Este tipo de tratamentos será referido no capítulo 3.4.

Estes tratamentos, designados de conversão, estão baseados em derivados de sais inorgânicos, como de zircónio ou mesmo de ácidos fosfónicos.

Da mesma forma que nos tratamentos de fosfatação, os produtos utilizados nos tratamentos de conversão geram uma capa inerte sobre a superfície do metal, que previne a corrosão e permite incrementar ou promover a aderência, para posterior pintura. Tal como se observa nas imagens obtidas mediante microscopia de força atómica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) a cobertura é perfeita e a espessura da capa é da ordem dos 25 nm (em função do produto utilizado).

Uma vantagem deste processo é que pode, de forma Industrial, ser aplicado em instalações similares às usadas para a fosfatação.

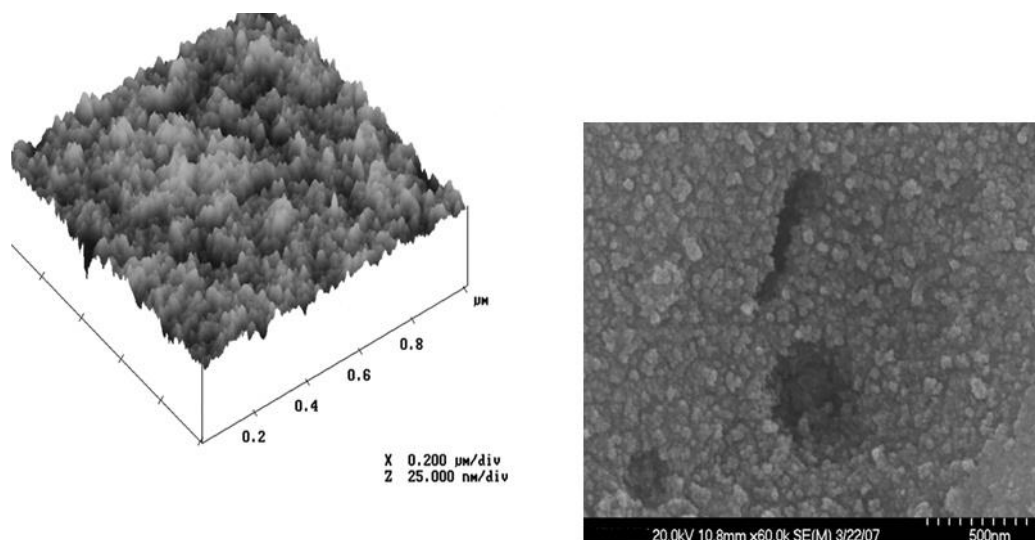


Figura 1.47 - Imagem AFM (esquerda) e SEM (direita) de uma superfície metálica em que se depositou uma nano capa cerâmica
[PROQUIMIA S.A.]

Por análise da figura 1.47, verificamos que as capas formadas pelo método de conversão nanotecnológica são capas mais compactas do que as formadas pelos métodos de fosfatação amorfa ou mesmo microcristalina. A cobertura é de estrutura amorfa, do tipo cerâmico, muito resistente a altas temperaturas, ao contrário do fosfato de zinco que se decompõe. A espessura de capa é de dimensão nanométrica e o peso de capa é habitualmente de 0,1 a 0,2 g/m². A composição de capa dos elementos essenciais, zircónio e fosforo – Zr e P, pode ser determinada em laboratório por difração de raio X ou por dissolução da capa. Por essa razão, não é um parâmetro de controlo regular que se realiza no local do tratamento.




Normalmente, o processo de tratamento nanotecnológico, por conversão, de uma superfície metálica, como por exemplo o aço, é constituído por 6 etapas, que serão desenvolvidas e aprofundadas no capítulo 2. Estas etapas são: [PROQUIMIA S.A.]

- 1º Desengorduramento alcalino;
- 2º Enxaguamento com água de rede;
- 3º Enxaguamento com água desmineralizada;
- 4º Tratamento (imersão ou aspersão);
- 5º Enxaguamento com água de rede;
- 6º Enxaguamento com água desmineralizada.

Posteriormente realiza-se a secagem da peça ou estrutura tratada.

Na tabela 1.2 apresenta-se esquematicamente as etapas, assim como os restantes parâmetros de funcionamento, nomeadamente nome e tipo de produto, concentração, temperatura e o tempo de contacto normalmente utilizado, considerando o tipo de material AISI 304, habitualmente utilizado nestas aplicações:

Tabela 1.2 – Tabela ilustrativa das condições genéricas de funcionamento do processo nanotecnológico de conversão, com funcionamento em 6 etapas
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

ETAPA	PROCESSO	PRODUTO			
1	Desengorduramento alcalino	Desengordurante alcalino	3%	40-80°C	2-3 min.
2	Enxaguamento	Água de rede	-	Ambiente	30 - 45 seg.
3	Enxaguamento	Água desmineralizada	-	Ambiente	30 - 45 seg.
4	Tratamento de conversão	Produto de conversão	15-25 g/L	25 - 50°C	Função do equipamento
5	Enxaguamento	Água de rede	-	Ambiente	30 - 45 seg.
6	Enxaguamento	Água desmineralizada	-	Ambiente	30 - 45 seg.

Este processo em 6 etapas é o considerado ideal dado que se realizam as fases de desengorduramento e de tratamento em etapas distintas e com os respetivos enxaguamentos independentes. O método de conversão nanotecnológica pode ser implementado com um número de etapas inferiores, em função das condições existentes em cada indústria. Pode ser implementado em processos de 5,4 ou 3 etapas.

Estas diferentes etapas podem ser alteradas e até mesmo eliminadas, em função das características do processo, do substrato, das condições de operação, dos objetivos de tratamento, entre outros parâmetros que carecem sempre de análise para melhor propor e implementar um processo de tratamento. Ou seja, estas etapas são passíveis de otimização.

Por exemplo, o processo de tratamento de conversão nanotecnológico que será abordado num dos casos experimentais, em particular na implementação do método à escala industrial, explanados no capítulo 2.3 são realizados em apenas 3 etapas, graças à tecnologia PROQUIMIA que permite realizar o desengorduramento e a conversão numa só etapa. Para tal, recorre-se a uma solução em que se utiliza um produto químico – o ADEX 222, composto e formulado essencialmente por tensoativos, que não afeta o pH do banho dadas as suas características neutras, conforme será desenvolvido no seguinte capítulo 2.3. Assim, o procedimento da implementação do método de conversão nanotecnológico realizado em 3 etapas, com utilização de CONVERCOAT NA 2 e ADEX 222 no mesmo banho é expresso na tabela 1.3:

Tabela 1.3 – Quadro ilustrativo das condições genéricas de funcionamento do processo nanotecnológico de conversão, com funcionamento em 3 etapas
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

ETAPA	PROCESSO	PRODUTO				MATERIAL DO EQUIPAMENTO
1	Desengorduramento + Tratamento de conversão	ADEX 222 + CONVERCOAT NA 2	1-4g/L + 15-25 g/L	45-60°C	2-3 min	AISI 304
2	Enxaguamento	Água de rede	-	Ambiente	30 - 45 seg.	AISI 304
3	Enxaguamento	Água desmineralizada	-	Ambiente	30 - 45 seg.	AISI 304

O funcionamento do processo nanotecnológico de conversão em 3 etapas mencionado, encontra-se esquematizado na figura 1.48:

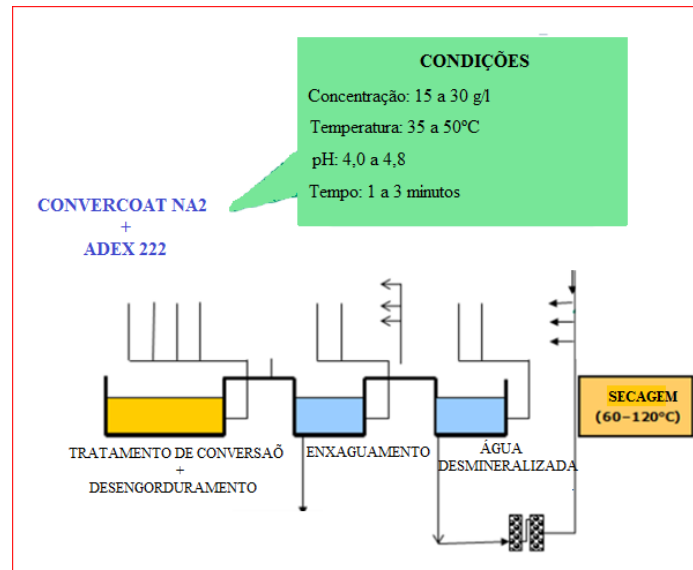


Figura 1.48 – Diagrama ilustrativo do processo de conversão nanotecnológico em 3 etapas
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

Os fatores que afetam o processo de tratamento nanotecnológico por conversão, que de seguida serão desenvolvidos, são o pH e a etapa de desengorduramento considerando a importância da qualidade da água utilizada neste processo.

O controlo de pH neste método é de crucial importância dado que a variação de pH influencia o tipo de conversão realizado, conforme se pode observar na figura 1.49, que representa o diagrama de pH, em função da fracção dos compostos que se formam à superfície do metal, ou seja, dos constituintes da capa formada. [PROQUIMIA S.A.]

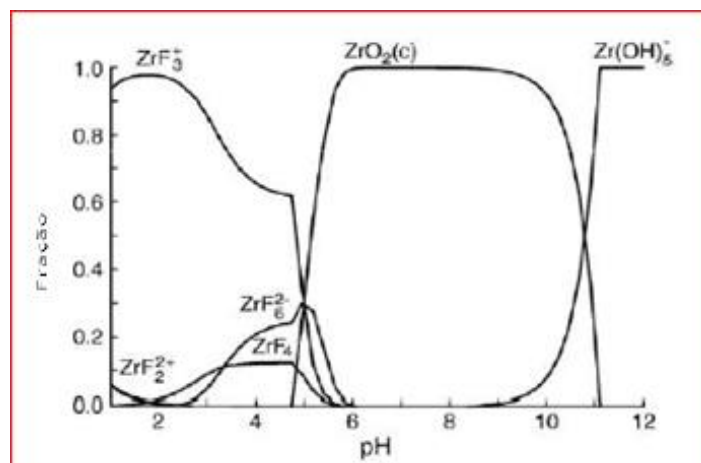


Figura 1.49 – Diagrama de pH do tratamento de conversão, com sais de Zircónio
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

A variação de pH pode afetar o tipo de conversão realizado e conseqüentemente o aspecto visual da peça tratada, conforme se procura ilustrar nas figuras 1.50 e 1.52:

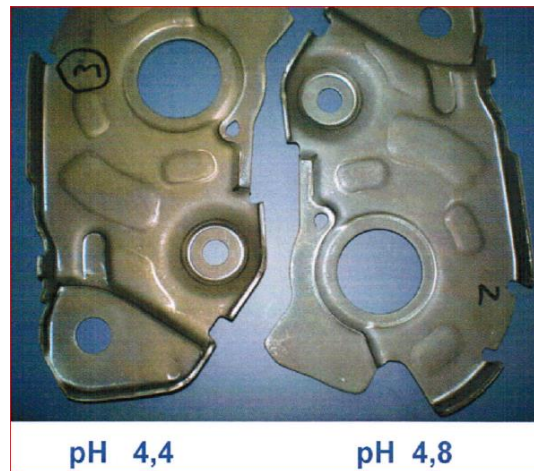


Figura 1.50 – Influência do pH no tratamento de conversão e conseqüentemente no aspecto visual da peça tratada

Conforme se pode observar na figura 1.50, uma variação de apenas 0,4 no pH do banho, origina tipos de capa à superfície metálica diferentes e conseqüentemente diferentes acabamentos na peça metálica.

Neste caso, a pH de 4,4 obteve-se uma peça mais escura e menos uniforme do que a obtida a pH 4,8.

A variação do pH origina, conforme mencionado, diferentes composições da capa nanométrica formada, assim como o tempo de conversão associada à variação de pH, conforme se procura ilustrar na figura 1.51:

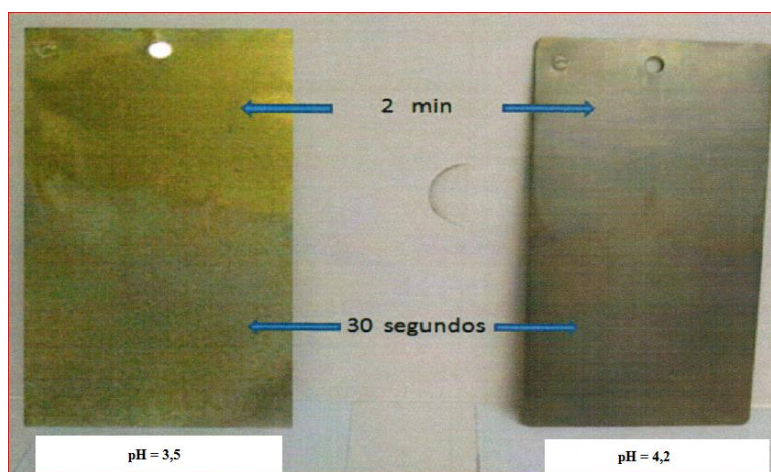


Figura 1.51 – Influência do pH e do tempo de tratamento na conversão e conseqüentemente no aspecto visual da peça tratada

Analisando a figura 1.51, verifica-se que, a pH 4,2 a peça torna-se menos escura e mais homogênea e brilhante com o aumento do tempo, sendo que a pH 3,5 a peça se torna mais escura com o aumento de tempo de tratamento.

Estas variações podem originar diferenças significativas e por vezes indesejáveis quando não existe um controlo rigoroso do pH do banho e do tempo de tratamento. Por exemplo, conforme se procura ilustrar na figura 1.52, podem existir diferenças significativas entre os resultados obtidos em laboratório, com rigoroso controlo dos parâmetros de pH e tempo de tratamento e os obtidos industrialmente quando não existe um controlo rigoroso destes parâmetros.

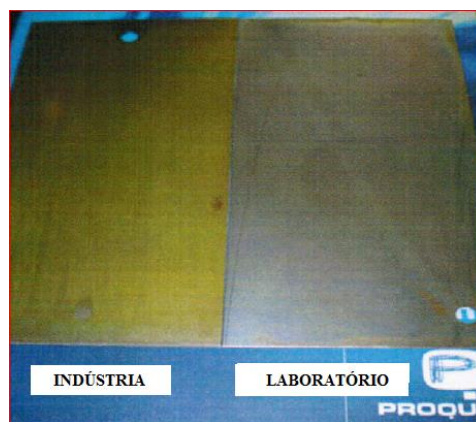


Figura 1.52 – Influência do pH e do tempo de tratamento na conversão e conseqüentemente no aspeto visual da peça tratada
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

A variação de pH afeta não só o aspeto visual das peças mas também o peso de capa, conforme se procura ilustrar na figura 1.53:

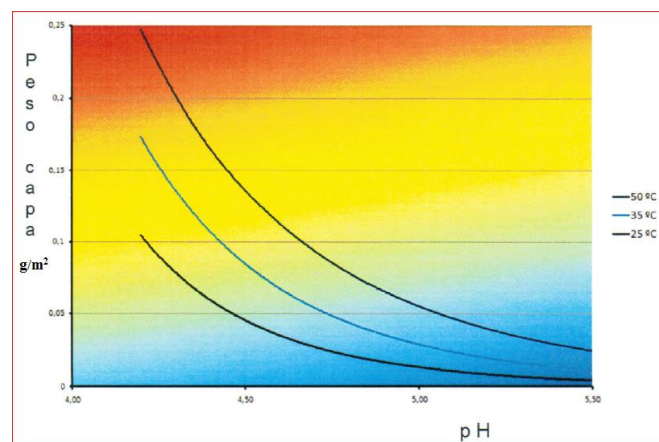


Figura 1.53 – Influência do pH no peso da capa formada no processo de conversão nanotecnológica
[PROQUIMIA S.A.]

Analisando a figura, verifica-se que a variação de pH afeta o peso da capa formada no substrato.

O desgorduramento de superfícies, mesmo as não metálicas, depende de vários fatores, sendo a água, como referido, fundamental. No caso das superfícies metálicas, o desgorduramento eficiente é importante antes do tratamento químico, dado facilitar o ataque químico à superfície metálica.

Assim, um desgorduramento eficiente depende de fatores como a temperatura do banho, o tempo de contacto, a concentração do produto e a designada ação mecânica, ou seja, por exemplo, a pressão de aspersão no caso de desgorduramento por aspersão. Estes fatores podem ser ilustrados recorrendo ao chamado diagrama de Sinner, o qual pode ser visualizado na figura 1.54 [Forni, R.]:

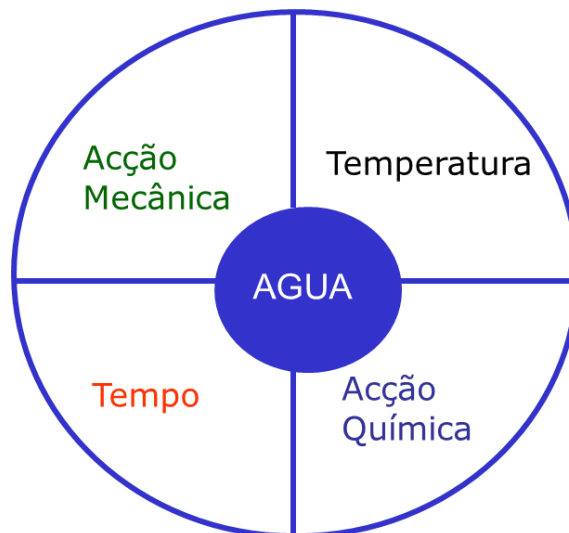


Figura 1.54 – Diagrama de Sinner ilustrativo dos 4 fatores que influenciam o processo de desgorduramento
Adaptado de [Forni, R.]

Num processo de limpeza, tal como os processos de desgorduramento das superfícies metálicas, influem de forma direta 4 parâmetros: o tempo da operação, a ação química, a temperatura e a ação mecânica. A conjugação destes fatores permite modificar e otimizar as condições do meio de limpeza, sendo que no caso de se alterar algum dos parâmetros, devemos ajustar os restantes para continuar a ter processos de limpeza eficazes.

O tempo de operação ou tempo de contacto entre a solução e o substrato a limpar varia com o tipo de instalação, o método de limpeza, a temperatura de trabalho e a concentração de produto químico. É necessário encontrar o tempo de limpeza ótimo, ou seja, que seja

suficiente para remover toda a sujidade, mas que não seja demasiado longo para evitar a sua redeposição.

A ação mecânica é um parâmetro que complementa a ação de limpeza dado que acelera a eliminação da sujidade. Também este parâmetro não deverá ser ajustado em excesso, considerando o risco de deformação do substrato metálico e mesmo os custos de operação. Existem diversas formas de promover maior ação mecânica nos processos de limpeza, nomeadamente:

- Agitação (dos banhos de imersão);
- Aplicação por projeção (túnel de aspersão);
- Ultrassons (por cavitação).

O sistema de aplicação utilizado também é considerado na escolha do produto químico adequado à limpeza.

A ação química depende das características do produto escolhido para a limpeza, assim como da sua concentração. Em função do método de aplicação, do tipo de sujidade a remover, da temperatura, do substrato a limpar e do tempo da operação, deverá ser escolhido um produto adequado a esse processo. Alguns fatores terão que ser considerados na escolha do produto químico indicado: alcalinidade, concentração de tensoativos, presença de emolientes, formação de espuma, entre outros.

Por último, a temperatura também é um importante parâmetro a considerar nos processos de limpeza e desengorduramento. Depende do produto químico utilizado, do substrato a limpar, do método e dos recursos disponíveis. O aumento da temperatura facilita o processo de limpeza dado que diminui a tensão superficial entre a sujidade e o substrato, aumenta e potencia a ação dos produtos químicos e dissolve parte das gorduras presentes, facilitando a sua remoção. Naturalmente existem limitações ao aumento exagerado da temperatura nomeadamente: custo energético, agressividade do meio de limpeza para equipamento e operadores, aumento de incrustações calcárias e uma possível alteração do substrato.

De referir que a qualidade da água usada na preparação do banho de desengorduramento num processo nanotecnológico, mas também válido para outros processos, é de elevada importância, dado que a maior parte do banho, geralmente 97%, para desengorduramento, é água. Por essa razão, encontra-se no centro do diagrama de Sinner. Assim, é importante que a

água tenha o mínimo de qualidade ao nível de alguns parâmetros. Por exemplo, com águas de dureza elevada, equivalente a aproximadamente 350 p.p.m. de CaCO_3 , é aconselhável realizar uma prévia desmineralização da água, por exemplo por osmose inversa, para minimizar precipitações elevadas que se geram em águas de elevada dureza, provocando por sua vez perdas de produto, obstruções de tubos e bicos injetores, degradação de material, possível corrosão, assim como maior dificuldade de transferência térmica.

Resumindo, a água a utilizar na montagem de banhos de desengorduramento deverá satisfazer os seguintes intervalos, conforme resumido na tabela 1.4:



Tabela 1.4 - Parâmetros da água de preparação de um banho de desengorduramento
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

Parâmetro	Intervalo
pH	6-8
Resíduo salino	Inferior a 500 mg/L (para o enxaguamento final, inferior a 300mg/L)
Cloretos	Inferior a 100mg/L
Sulfatos	Inferior a 300mg/L
Dureza	Inferior a 35°F
Matéria orgânica	Isenta
Turbidez	Isenta
Cor	Isenta

As principais aplicações do método de conversão nanotecnológica são o aço e o alumínio. O alumínio, ou as ligas dos quais é constituinte, tem aplicações diversas como construção civil (caixilharias), indústria automóvel, componentes eletrónicos, eletrodomésticos, entre outros. A PROQUIMIA já apresenta uma grande experiência no tratamento nanotecnológico de conversão neste tipo de aplicações. De seguida são expostos alguns casos experimentais, realizados no laboratório da PROQUIMIA S.A., em diferentes substratos e que comprovam os bons resultados, em diferentes parâmetros, dos métodos de conversão nanotecnológica em comparação com a fosfatação amorfa.

Os testes foram realizados, no laboratório da PROQUIMIA S.A. com o processo em 3 etapas de tratamento, mais a etapa de secagem, ou seja, processo descrito na tabela 1.5:

Tabela 1.5 – Tabela ilustrativa do processo de conversão nanotecnológica em 3 etapas

ETAPA	PROCESSO	PRODUTO			
1	Desengorduramento + tratamento	CONVERCOAT NA-2 + ADEX 222	30 g/L + 3 g/L pH =4,55	45°C	150 seg.
2	Enxaguamento	Água de rede	-	Ambiente	45 seg.
3	Enxaguamento	Água desmineralizada	-	Ambiente	30 seg.
4	Secagem	Ar quente	-	90 °C	120 seg

Na figura 1.55 apresentam-se os resultados obtidos na CNS, com um tempo de exposição de 288 horas, para o processo de fosfatação amorfa e de conversão nanotecnológica, para provetes de alumínio.



Figura 1.55 – Resultados da CNS para provetes de alumínio tratados e pintados pelo método de fosfatação amorfa (à esquerda) e pelo método de conversão nanotecnológica (à direita)

Por análise da figura 1.55, comprova-se que os resultados obtidos nos provetes de alumínio são superiores com o método de conversão face aos obtidos com fosfatação amorfa.

Na figura 1.56 apresentam-se os resultados obtidos na CNS, com um tempo de exposição de 288 horas, para o processo de fosfatação amorfa e de conversão nanotecnológica, para provetes de aço.



Figura 1.56 – Resultados da CNS para provetes de aço tratados e pintados pelo método de fosfatação amorfa (à esquerda) e pelo método de conversão nanotecnológica (à direita)

Por análise da figura 1.56, comprova-se que os resultados obtidos nos provetes de aço são superiores com o método de conversão face aos obtidos com fosfatação amorfa.

1.3.3 *Comparação entre métodos*

Existem diferenças entre os dois métodos nanotecnológicos abordados, de conversão e sol-gel, não só relativamente ao modo de funcionamento, mas também ao nível das principais aplicações.

Como referido, os métodos de atuação são distintos dado que no processo de conversão existe ataque químico à superfície do metal, o que não acontece com o processo sol-gel. Esta diferença em termos de funcionamento também permite prever que o nível de formação de lamelas será ligeiramente superior no processo de conversão.

Esta diferença no modo de funcionamento também explica a maior utilização, à escala industrial, dos métodos sol-gel em substratos que tradicionalmente apresentam dificuldades acrescidas ao nível da aderência da tinta, como é o caso do aço galvanizado e do aço

inoxidável. Sendo substratos em que o ataque químico é mais difícil, recorre-se frequentemente a processos nanotecnológicos filmogénios como processo alternativo ao de fosfatação. Em superfícies metálicas onde o ataque químico é mais facilitado, como o aço comum ou o alumínio, recorre-se frequentemente a métodos de conversão.

Em termos ambientais, ambos os processos apresentam uma forte redução do impacto ambiental, por redução da emissão de fosfatos, por redução da formação de lamas e por redução da emissão de metais. Entre os dois métodos nanotecnológicos pode-se concluir que, dada a diferença do modo de atuação entre eles, o método de sol-gel terá uma ligeira redução da emissão de fosfatos, de formação de lamas e da emissão de metais. Esta diferença nunca põe em causa a franca redução do método de conversão face aos métodos de fosfatação, ficando sempre largamente inferior aos limites estabelecidos.

Em termos técnicos, não são visíveis diferenças significativas entre os dois métodos, nomeadamente ao nível da resistência à corrosão ou aderência da tinta. Não obstante, é sempre suscetível de um estudo comparativo mais aprofundado entre estes dois métodos.

Por último, é de referir que em termos de custos de operação, considerando as diferentes vertentes anteriormente mencionadas, o método de sol-gel apresenta custos diretos com produtos químicos significativamente mais elevados. Os custos energéticos também são superiores, dada a necessidade do processo de cura, a altas temperaturas, para polimerização. Os custos com produtos químicos para o processo sol-gel são, geralmente, quase 4 vezes superiores aos custos com produtos de conversão.

Em resumo, pode-se afirmar que o processo sol-gel apresenta os mesmos benefícios de carácter técnico e ambiental que o processo de conversão, mas, dado apresentar custos de operação consideravelmente mais elevados, é utilizado quando as estruturas metálicas a tratar apresentam algumas dificuldades com o processo de conversão, que implica um ataque químico, como é o caso do aço galvanizado e do aço inoxidável.

Como referido, o processo nanotecnológico sol-gel é normalmente utilizado em substratos metálicos que tradicionalmente apresentam maiores dificuldades ao nível da aderência da tinta, como é o caso do aço galvanizado ou do aço inoxidável. Em comparação com a fosfatação amorfa os resultados obtidos são significativamente mais satisfatórios conforme comprovado anteriormente. No entanto, também são alcançados melhores resultados ao nível

da aderência da tinta com o processo sol-gel em comparação com a fosfatação amorfa em superfícies de zamak e alumínio de fundição.

A resistência à corrosão também é um parâmetro em que se consegue melhores resultados com o processo sol-gel, conforme se verificou anteriormente.

Este processo também apresenta vantagens ao nível ambiental, com uma significativa redução da emissão de fosfatos, que criam condições à ocorrência do fenómeno de eutrofização, assim como menor formação de lamas e de incrustações nos equipamentos das instalações. Assim, o processo nanotecnológico por sol-gel permite a redução de custos do tratamento químico ou biológico dos efluentes, assim como da remoção e tratamento das lamas.

Resumindo, com o processo sol-gel consegue-se, em comparação com o método tradicional de fosfatação amorfa:

- ✓ Melhorar a aderência da tinta;
- ✓ Aumentar a resistência à corrosão;
- ✓ Reduzir o impacto ambiental, por redução da emissão de fosfatos e da produção de lamas;
- ✓ Reduzir as incrustações e a degradação dos equipamentos;
- ✓ Manter ou reduzir os custos globais de tratamento, por redução dos custos ambientais, energéticos e de manutenção.

Os tratamentos nanotecnológicos de conversão podem traduzir inúmeras vantagens em comparação com os métodos tradicionais, nomeadamente a fosfatação amorfa, tais como:

- ✓ Melhores resultados de proteção à corrosão que a fosfatação amorfa;
- ✓ Melhoria da aderência da tinta em comparação com os processos de fosfatação amorfa;
- ✓ Menor temperatura de trabalho, logo menores custos energéticos;
- ✓ Menor formação de incrustações, logo, no caso de aspersão, menores entupimentos dos bicos injetores, com conseqüente redução dos custos de manutenção das instalações;
- ✓ Eliminação de alguns elementos tóxicos e nocivos (Ni, Mo, NO₂, Cr, entre outros)
- ✓ Banho mais duradouros, com menor necessidade de renovação, logo com menores custos e menos geração de efluente;

- ✓ Redução da renovação/reposição dos banhos de desengorduramento;
- ✓ Menor emissão de efluentes;
- ✓ Forte redução da emissão de fosfatos;
- ✓ Menor consumo de produtos na ETARI;
- ✓ Menor formação de lamas;
- ✓ Pode ser aplicado com água de rede de Qualidade inferior (condutividade \ll 500 μ S/cm).

Como já referido, o impacto ambiental é uma forte motivação para encontrar alternativas às fosfatações, dado que estes métodos são importantes fontes poluidoras. Os métodos de fosfatação têm uma elevada concentração de fosfatos, com a conseqüente emissão para o meio ambiente. Os fosfatos são responsáveis, como anteriormente referido, pelo fenómeno de eutrofização no meio ambiente. As emissões de efluentes nas indústrias de tratamento de superfícies obedecem a legislação específica, determinada pela portaria 1030/93 de 14 de Outubro, que, entre outros, define os limites de emissão para fosfatos, no qual o Valor Máximo Admissível (VMA) é de 10 mg/L de fósforo. [Portaria 1030/93]

Na figura 1.57 compara-se a composição média dos efluentes de dois processos implementados de tratamento de superfícies: um processo de fosfatação amorfa implementado pela PROQUIMIA, com o produto químico PROFOS 321 HP e em processo de conversão nanotecnológica com o produto químico CONVERCOAT NA 2.

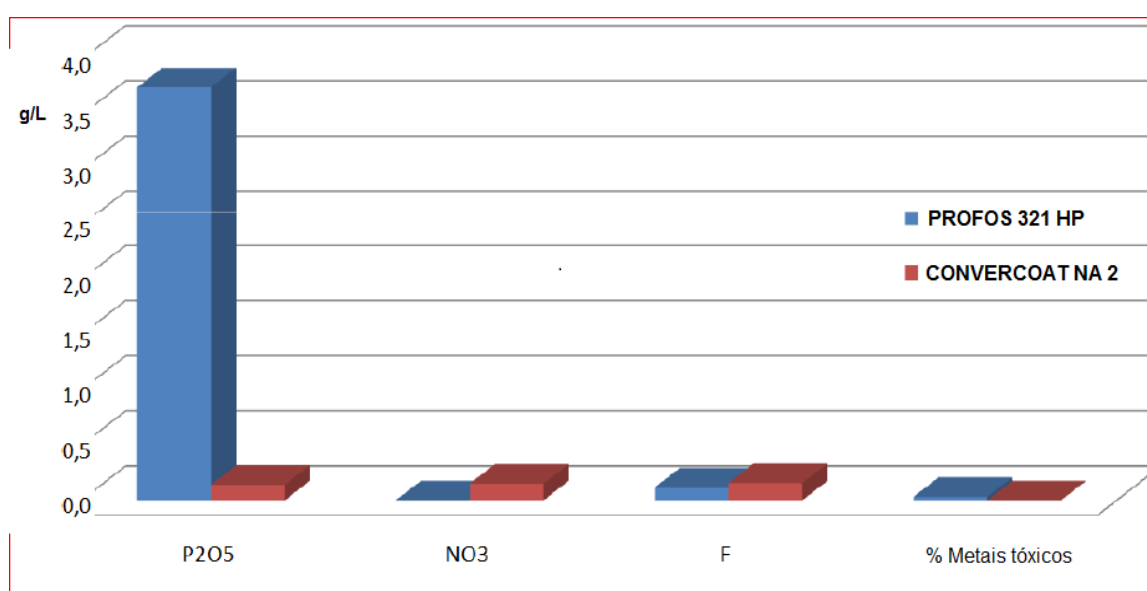


Figura 1.57 – Quadro comparativo da composição dos efluentes nos métodos de fosfatação amorfa comparativamente com o método de conversão nanotecnológica
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

Por análise do gráfico da figura 1.57, verifica-se a acentuada descida na emissão de fosfatos com o método de conversão nanotecnológico implementado com o CONVERCOAT NA2, em termos comparativos com o método de fosfatação amorfa implementado com o produto químico PROFOS 321 HP. Conforme se pode verificar, existe uma redução em termos médios de 3,7 g/L de fosfatos com o método de fosfatação amorfa para valores na ordem de 0,2 g/L alcançados com o método de conversão nanotecnológica. Trata-se de uma redução de 3,5 g/L de fosfatos no efluente, a que corresponde uma redução na ordem dos 94,6%. É efetivamente o grande impacto ambiental na comparação entre os dois métodos.

Apesar da subida ligeira dos valores de nitratos (e convertendo o valor para azoto total par comparação com o valor mencionado na Portaria 1030/93 que refere limites para NO₂) e de fluor estes valores ainda se encontram dentro dos limites definidos pela Portaria 1030/93, ou seja, dado o reduzido valor e o ligeiro acréscimo que sofrem, não assumem qualquer relevância em termos ambientais.

Por último, de salientar também a redução percentual da emissão de metais tóxicos com o método de conversão nanotecnológica que, apesar de ligeira, assume alguma relevância dado os limites de emissão para alguns destes metais, segundo a Portaria 1030/93, serem reduzidos, como por exemplo o crómio hexavalente (0,1 mg/L) ou do cádmio (0,2 mg/L).

As capas formadas pelos processos nanotecnológicos não contêm metais que são considerados como tóxicos ou nocivos na Portaria 1030/93, formulada especificamente para as indústrias de tratamento de superfícies, conforme já referido. A formação de lamas também é minimizada e consequentemente o custo de tratamento também. Esta redução na formação de lamas também origina uma redução do custo de manutenção necessário, ao ser alargado a vida do banho, reduzindo, simultaneamente, as incrustações e bloqueios dos bicos. Ao tratar-se de banhos com baixa concentração salina, o volume de águas de lavagem pode ser mais reduzido.

A menor formação de lamas com o processo de conversão nanotecnológica, comparativamente com outros processos, quer no processo, quer na emissão nos efluentes, encontra-se ilustrada na figura 1.58:

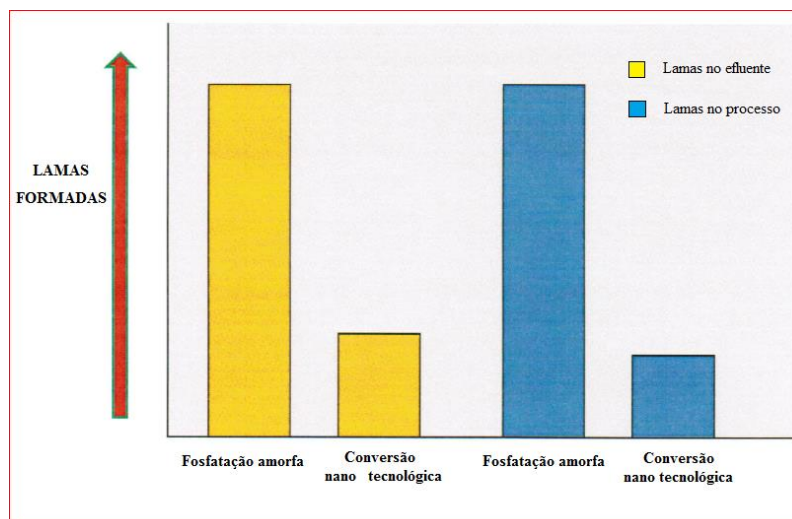


Figura 1.58 – Quantidade de lamas formadas nos processos de conversão nanotecnológica e no processo de fosfatação amorfa, no processo e nos efluentes
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

Na tabela 1.6 encontra-se um resumo de alguns pontos comparativos entre os métodos de fosfatação amorfa e de conversão nanotecnológica:

Tabela 1.6 – Tabela comparativa entre os métodos de fosfatação amorfa e conversão nanotecnológica [PROQUIMIA, S.A.]

	FOSFATAÇÃO AMORFA	CONVERSÃO NANOTECNOLÓGICA
Tempo mínimo de tratamento	30 Segundos	30 Segundos
Temperatura (°C)	30 - 60 °C	20 - 60 °C
Concentração (g/l)	20 - 50	20 - 50
pH	3,5 - 6	4 - 5
Método de aplicação	Aspersão, imersão	Aspersão, imersão
Nº mínimo de etapas	3	3
Formação de lamas	Significativa	Quase nula
P₂O₅ (g/l no banho)	3,0 – 7,5	0,1 – 0,25
Metais tóxicos (g/l no banho)	0,1 – 0,25	0

Analisando a tabela 1.6, verifica-se que existem diferenças consideráveis e relevantes em termos ambientais, sendo o método de conversão nanotecnológica ambientalmente mais sustentável, dado que existe uma significativa redução da emissão de fosfatos e de metais tóxicos para o meio ambiente. Existem também, como já referido, menos formação e emissão de lamas formadas durante o processo. Em termos operacionais, pode-se afirmar que o método de conversão nanotecnológico também pode funcionar a temperatura mais baixa que o método de fosfatação amorfa, originando menores custos de aquecimento, sendo esta também mais uma vantagem em termos ambientais.

Além das referidas vantagens ambientais, os processos de conversão nanotecnológicos também permitem outros benefícios, tais como a redução dos custos de manutenção de equipamentos.

Como já foi referido, os processos de fosfatação, por se realizarem com uma acidez mais alta do que os processos nanotecnológicos de conversão, provocam e geram uma elevada quantidade de lamas, que provocam uma acentuada degradação das instalações industriais e acarretando elevados custos de manutenção, nomeadamente remoção e limpeza de incrustações, desentupimento dos bicos, degradação mecânica de equipamentos, dificuldades de transferência térmica, acarretando também mais custos energéticos, problemas de corrosão, inúmeras não conformidades por falta de tratamento correto por entupimento de bicos, entre outros e podendo levar mesmo à paragem e inutilização dos equipamentos, conforme ilustrado na figura 1.59:



Figura 1.59 – Exemplo de uma instalação de fosfatação amorfa
[PROQUIMIA S.A.]

Este é um dos fatores que levam ao desenvolvimento e procura de processos alternativos, ou seja, a necessidade de encontrar processos mais ecológicos e ambientalmente sustentáveis, mas também com menores custos de operação, que minimizem ou eliminem os pontos atrás referidos, ou seja, com menor produção de lamas, menor ataque aos materiais dos equipamentos, menores incrustações e entupimentos, entre outros. Para termos comparativos, ilustra-se na figura 1.60 uma instalação a funcionar com um método de conversão nanotecnológico em que é perfeitamente visível o bom funcionamento dos bicos aspersores constituintes dos diferentes anéis, assim como o estado consideravelmente limpo do equipamento, isento de incrustações ou resíduos das lamas geradas nos processos de fosfatação e outra instalação, no caso também um túnel de aspersão, que funcionava como método de fosfatação amorfa.



Figura 1.60 – Figura comparativa entre um túnel a funcionar com o método de conversão nanotecnológica (esquerda) um túnel a funcionar com o método de fosfatação amorfa (direita)

Conforme se pode concluir, uma das grandes vantagens do processo nanotecnológico de conversão face à fosfatação amorfa, processos comparados no caso experimental aprofundado no capítulo 2, é a menor formação de lamas do processo nanotecnológico e consequente

redução de sujidade nos equipamentos, incrustações das superfícies, bicos injetores e resistências elétricas. A formação de incrustações também dificulta a transferência de calor nos processos de aquecimento, originando também um aumento do custo energético de aquecimento.

Os processos de conversão nanotecnológicos também geram uma capa inerte que permite uma eficaz proteção contra a corrosão mas também uma excelente aderência da tinta.

Outro fator relevante para a implementação de um método alternativo é naturalmente o custo de operação, ou seja, o custo global do processo de tratamento anterior à pintura, considerando todos os fatores que contribuem para o custo global, nomeadamente, produtos, energia, mão-de-obra, tratamento de afluentes, entre outros, conforme ilustrado na figura 1.61, em que se considera a contribuição dos custos de manutenção de equipamentos e estruturas, com menor contribuição no método de conversão nanotecnológica, devido à menor formação de incrustações, de ataque a materiais, formação de lamas, conforme anteriormente explicado. O custo com tratamento de efluentes também é menor no método de conversão nanotecnológica por redução do teor de fosfatos, menor formação de lamas e também redução do volume de efluentes. O custo com o tratamento de superfícies, que considera custos com produtos químicos, não tem diferenças significativas entre os dois métodos. Por último, os custos energéticos também serão inferiores no método de conversão nanotecnológica dado que, conforme referido, é possível trabalhar com uma temperatura de tratamento consideravelmente mais baixa. Por exemplo, na implementação do método à escala industrial, descrita no capítulo 2.3, reduz-se a temperatura de tratamento de 60°C para valores na ordem dos 40 °C. Em termos globais, os custos de operação ficam inferiores com o método de conversão nanotecnológico implementado, em comparação com o método de fosfatação amorfa.

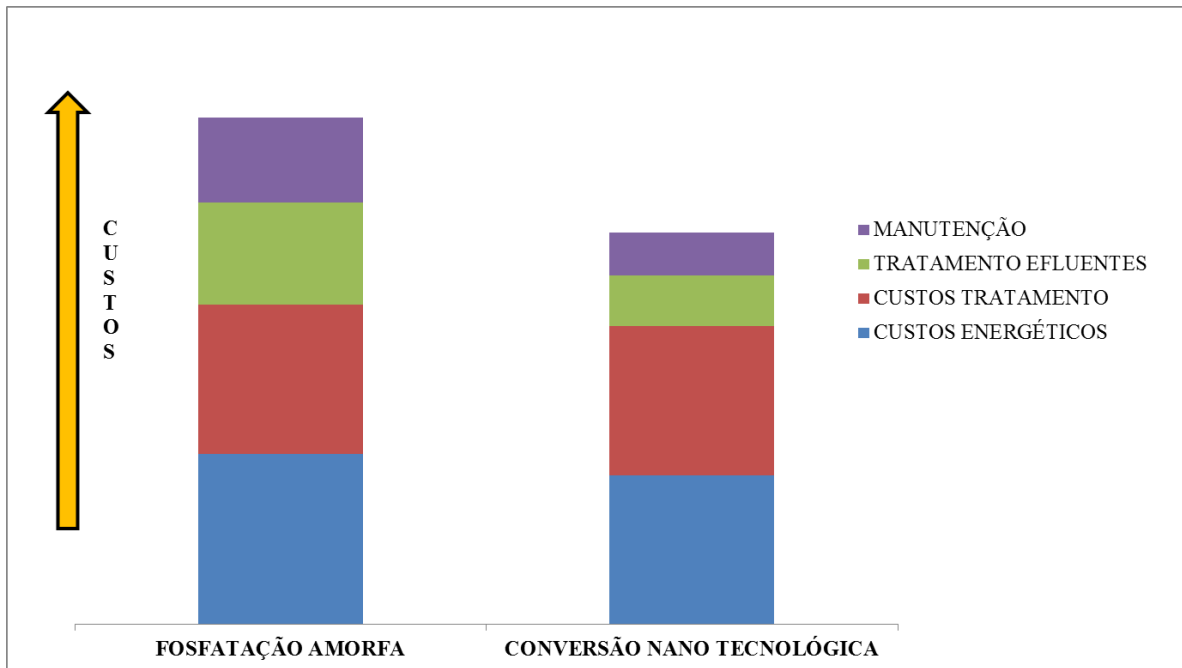


Figura 1.61 – Figura ilustrativa da distribuição e contribuição dos diferentes custos nos processos de fosfatação amorfa e conversão nanotecnológica
Adaptado de [PROQUIMIA S.A.]

CAPÍTULO 2

O tratamento nanotecnológico do aço

Após introdução aos diferentes tipos de tratamento nanotecnológico, procura-se descrever, neste capítulo, os métodos experimentais utilizados nos testes laboratoriais e industriais, que permitiram comparar os resultados obtidos com o método de fosfatação amorfa que estava implementado, com o método alternativo, de conversão nanotecnológico, proposto pela PROQUIMIA, tendo como objetivo melhorar alguns aspetos técnicos relevantes, nomeadamente a aderência da tinta, melhorias de carácter ambiental, diminuição da concentração de fosfatos e de metais tóxicos no efluente, bem como a diminuição da quantidade de lamas produzida, manutenção das instalações e dos equipamentos, entre outros.

Os trabalhos experimentais realizados para comprovar as vantagens e benefícios do método de conversão nanotecnológica face à fosfatação amorfa foram realizados em aço, mais especificamente em estruturas metálicas de camas hospitalares, numa indústria de tratamento e pintura de diferentes tipos de estruturas metálicas, onde estava implementado o método de fosfatação amorfa. O processo era realizado num túnel de aspersão sem controlo automático de concentração e pH, mas com controlo da temperatura do banho, conforme será desenvolvido no capítulo 2.1.

Foram, na fase de estudos e levantamentos técnicos preliminares, detetados problemas ao nível da aderência da tinta com o método de fosfatação amorfa, conforme será desenvolvido e apresentado no capítulo 2.2. Este problema de falta de aderência da tinta, em conjunto com as possíveis melhorias ambientais e sempre com o objetivo de manter ou mesmo reduzir os custos globais da operação de tratamento, motivaram os responsáveis da indústria a estudar, testar e implementar um método alternativo de tratamento de conversão nanotecnológico. Foi proposto um método alternativo, de conversão nanotecnológica, utilizando o produto químico de conversão CONVERCOAT NA 2, utilizando, conforme será detalhado no capítulo 2.3, o mesmo equipamento disponível, ou seja, realizando o tratamento em 3 etapas. Foram

realizados testes utilizando provetes, recorrendo a testes de corrosão em CNS e testes de aderência recorrendo aos testes de raspagem e dobragem, descritos no capítulo 2.4. De seguida, realizou-se a implementação do método à escala industrial, com utilização de um desgordurante composto essencialmente por tensioativos – ADEX 222, assim como um corretor de pH – PROSAL GR 2. O controlo do banho foi feito localmente e foi analisado o pH e a pontuação do banho, ou seja a acidez do banho, que indica a concentração do produto, conforme desenvolvido no capítulo 2.4.

A análise dos resultados experimentais realiza-se no capítulo 2.5, focando os resultados obtidos nos testes de CNS, nos testes de corte e dobragem, no controlo do banho de tratamento e desgorduramento e nas melhorias ambientais.

2.1 Descrição da instalação industrial

A indústria que foi alvo de estudos e testes preliminares que antecederam a implementação do processo de conversão nanotecnológico é uma empresa que se dedica ao tratamento de superfícies metálicas e posterior pintura. Trata-se de uma industria que se dedica a realizar o tratamento de superfícies metálicas e pintura para múltiplas aplicações, dado dedicar-se a preparar estruturas para posterior fabrico do produto final realizado por outras industrias suas clientes, não se dedicando exclusivamente ao tratamento de um tipo de superfície metálica especifica. Pode realizar tratamento de aço, aço galvanizado, alumínio, ou outro tipo de estrutura ou superfície metálica que um cliente solicite.

Na fase dos testes realizados e da posterior implementação do método, esta indústria preparava estruturas de camas hospitalares, em aço, realizando o tratamento da superfície metálica e a respetiva pintura, conforme ilustram as figuras 2.1, 2.2 e 2.3.

A linha de produção apresentava uma velocidade de 1,2 m/h, que permitia, aproximadamente, produzir 60 camas por hora. Ou seja, uma produção diária de 480 camas.



Figura 2.1 – Figura ilustrativa das estruturas metálicas (camas hospitalares) para tratamento



Figura 2.2 – Figura ilustrativa das estruturas metálicas (camas hospitalares) para tratamento



Figura 2.3 – Figura ilustrativa das estruturas metálicas (camas hospitalares) para tratamento na fase de pintura

A configuração da fase de tratamento anterior à pintura é composta por um túnel de aspersão, conforme ilustram as figuras 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7:



Figura 2.4 – Exterior do túnel de aspersão utilizado no tratamento das estruturas metálicas anterior à pintura



Figura 2.5 – Depósito de preparação do banho de desengorduramento e conversão do túnel de aspersão utilizado no tratamento das estruturas metálicas anterior à pintura

Na figura 2.5 é possível visualizar o tanque de preparação e controle do banho, com os respectivos filtros da solução de tratamento.



Figura 2.6 – Saída do túnel de aspersão utilizado no tratamento das estruturas metálicas anterior à pintura



Figura 2.7 – Interior do túnel de aspersão utilizado no tratamento das estruturas metálicas anterior à pintura

O túnel de aspersão representado nas figuras 2.5, 2.5, 2.6 e 2.7 é composto por 3 zonas distintas, possibilitando a implementação de um método com 3 etapas e com a aplicação de produtos químicos por projeção, conforme esquematizado na tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Tabela ilustrativa do método de fosfatação amorfa implementado

Etapa	Tipo de tratamento	Concentração (g/L)	Temperatura (°C)	Tempo de contacto (min)
1	Desengorduramento	3	60°C	2
2	Fosfatação	30	Ambiente	2
3	Enxaguamento	-	Ambiente	1

Este equipamento não dispunha de nenhum tipo de automação, quer ao nível de doseamento de produtos químicos, de desengorduramento ou de fosfatação, quer ao nível de correção de pH.

A pressão de projeção facultada pelo industrial era de 1 a 2 kg/cm² em todas as etapas de tratamento.

A temperatura é controlada por uma sonda de temperatura (termopar) colocada no interior do banho, que envia informação ao quadro de controlo, ilustrado na figura 2.8, acionando, ou não, uma resistência elétrica no interior do tanque do banho de tratamento, em função do desvio entre a temperatura lida e a temperatura definida pelo *Set-Point*.



Figura 2.8 – Figura ilustrativa do quadro de controlo do processo de tratamento (túnel), assim como da estufa de secagem e do forno de polimerização

Na figura 2.8 são visíveis alguns parâmetros de controlo do processo da indústria em estudo, nomeadamente temperatura do banho de tratamento, da estufa de secagem e do forno de polimerização. Este painel é um painel táctil que permite, de forma fácil e intuitiva, alterar alguns parâmetros críticos do processo.

As estruturas metálicas em estudo, são de uma liga considerada como aço de baixa liga [William F. Smith, 1998], ou seja um aço-carbono, que neste caso é designado por aço CK45. Estes tipos de aços podem ser usados em aplicações onde as exigências e os requisitos em termos de resistência mecânica e outros parâmetros de Engenharia, como a resistência à corrosão, a torção, entre outros parâmetros, não sejam demasiado exigentes [William F. Smith, 1998], conforme é o caso em estudo. Estes aços são relativamente baratos, mas também têm algumas limitações, nomeadamente em termos de condições de endurecimento, de tratamentos térmicos como por exemplo a têmpera, baixa resistência à corrosão e oxidação, assim como baixa resistência ao impacto a temperaturas baixas. [William F. Smith, 1998] Dada a referida reduzida resistência à oxidação e corrosão, é de extrema importância um bom tratamento anterior à pintura, assim como uma pintura de elevada qualidade e durabilidade, sendo, assim, extremamente relevante a boa aderência da tinta à superfície do aço.

Os estudos realizados, que permitiram diagnosticar o problema de falta de aderência da tinta que será exposto no capítulo 2.2, assim como os testes preliminares, foram realizados numa fase em que a indústria realizava o tratamento de estruturas em aço, onde se notavam alguns problemas e pontos de melhoria sobretudo ao nível da aderência da tinta após tratamento, conforme será explanado no capítulo 2.2. Por questões de confidencialidade não é mencionado o nome da indústria onde foram realizados os testes e a implementação do método à escala industrial.

2.2 Caracterização do processo de fosfatação amorfa

Na fase anterior aos estudos, propostas, testes e implementação do método de conversão nanotecnológica, era o método de fosfatação amorfa que estava implementado nesta indústria. Com este método existiam alguns problemas e claros pontos de melhoria, que possibilitaram e alavancaram a implementação desta nova tecnologia. Existiam problemas ao nível da aderência da tinta, conforme ilustrado nas figuras 2.9, 2.10 e 2.11. Estas incidências de falta de aderência da tinta têm repercussões ao nível do processo, refletindo-se, naturalmente, em termos de qualidade final do produto, assim como, dadas as alterações e intervenções manuais necessárias, uma forte afetação do custo final de produção. Por diversas vezes, as estruturas, na fase final do processo e após pintura, tinham de regressar a novo tratamento e nova pintura, sendo que, nesta fase, o tratamento era bastante mais complicado dada a presença de tinta na estrutura, com a necessidade de a remover com recurso a métodos de decapagem.



Figura 2.9 – Figura ilustrativa da falta de aderência da tinta à estrutura metálica com o método de fosfatação amorfa



Figura 2.10 – Figura ilustrativa da falta de aderência da tinta à estrutura metálica com o método de fosfatação amorfa

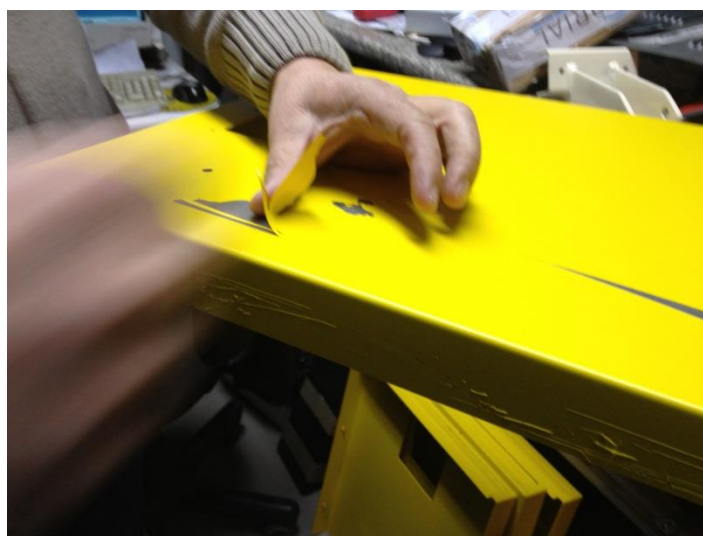


Figura 2.11 – Figura ilustrativa da falta de aderência da tinta à estrutura metálica com o método de fosfatação amorfa

Este problema era de tal forma acentuado e provocava tantas não conformidades, com todo o prejuízo que isso implica, que se chegou a testar abrasivos nas peças metálicas no sentido de melhorar a aderência da tinta à estrutura metálica, conforme se procura ilustrar na figura 2.12:



Figura 2.12 – Foto ilustrativa tentativa de, com recurso a abrasivos, melhorar a aderência da tinta à estrutura metálica

Apesar de existir este problema que favorecia de forma relevante o estudo e posterior implementação de métodos alternativos, existiam outros pontos que teriam clara e notória melhoria com a implementação do método de conversão nanotecnológica, nomeadamente a possibilidade de uma acentuada redução do teor de fosfatos emitidos no efluente, traduzindo-se também, desta forma, numa possível redução de custos de tratamento. Trata-se de um fator com cada vez mais influência na decisão de implementação destes novos métodos, dado a contínua e crescente pressão para restrições ambientais neste tipo de indústria.

Como o método que estava implementado era de fosfatação amorfa em 3 etapas, conforme referido no capítulo anterior, a carga de fosfatos era elevada com uma forte produção de lamas, o que origina também custos acrescidos na remoção e tratamento.

Também era notória, devido às consequências do método implementado de fosfatação amorfa, as elevadas incrustações que existiam no túnel de aspersão sendo frequentes também o entupimento dos bicos que acarretavam paragens de produção por deficiente tratamento das superfícies metálicas. A elevada formação de lamas obrigava a frequentes limpezas dos filtros do tanque da solução de tratamento, para evitar quebras de fluxo e eventual entupimento. Estes factores também levam a um aumento de custos de operação.

De referir que, devido à elevada formação de incrustações com o método de fosfatação amorfa, a transferência de calor realizada através de resistência elétrica era dificultada, originando também um aumento de custos de energia necessária ao aquecimento. Apesar de a energia perdida por presença de incrustações no aquecimento da solução de tratamento não ser um parâmetro facilmente quantificável, é um fator que é tido em conta na análise comparativa.

Não sendo a resistência à corrosão um parâmetro crítico de decisão para implementação de um método alternativo ao de fosfatação amorfa, dado não existirem até à data ocorrências ou não conformidades do produto final, este parâmetro é um ponto importante na análise comparativa entre métodos de tratamento de superfícies metálicas. Para comparação dos resultados obtidos neste parâmetro foram realizados testes em CNS, segundo a norma ASTM B-117-09, que serão descritos no capítulo 2.4.

2.3 Caracterização do processo alternativo nanotecnológico

Neste capítulo pretende-se descrever os testes experimentais realizados com recurso ao método de conversão nanotecnológica, utilizando o produto de conversão CONVERCOAT NA 2. Esta descrição comparativa baseia-se nos fatores anteriormente descritos com pontos-chave de funcionamento, nomeadamente:

- 1) Resistência à corrosão;
- 2) Aderência da tinta;
- 3) Redução do impacto ambiental por redução da emissão de fosfatos e das lamas produzidas;
- 4) Redução do volume de lamas produzido;
- 5) Redução das incrustações nos equipamentos;
- 6) Redução dos custos de manutenção com equipamentos;
- 7) Redução dos custos energéticos com aquecimento do banho;
- 8) Manutenção ou redução dos custos globais da operação.

Os testes realizados foram efetuados com recurso a provetes, antes da implementação à escala industrial. Estes testes foram realizados utilizando a solução de conversão CONVERCOAT NA 2, simulando as condições disponíveis na realidade industrial em laboratório, mas sem a

fase de desgorduramento, nem a correção de pH com recurso às soluções ADEX 222 e PROSAL NA, respetivamente. O CONVERCOAT NA2 é um produto desenvolvido para o tratamento de superfícies metálicas anterior à pintura. Pode ser aplicado sobre aço, aço zincado e alumínio, formando uma capa de conversão inorgânica nanométrica que permite melhorar a aderência da pintura, assim como a resistência à corrosão da peça.

As principais propriedades físico-químicas são, conforme a ficha técnica colocada no Anexo I:

- ✓ Líquido incolor.
- ✓ Densidade a 20°C: $1,03 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.
- ✓ pH a 1%: 3,2 – 3,5.

Este produto produz uma capa de conversão nanométrica baseada em compostos cerâmicos sintéticos, aplicando-se por aspersão, projeção ou imersão. Pode ser aplicado em múltiplas superfícies, tais como o aço, aço galvanizado, alumínio, entre outros. Uma das inúmeras vantagens deste produto é que pode ser aplicada com recurso a água desionizada ou água da rede, ao contrário de outros produtos químicos que necessitam, para garantir um bom funcionamento, de água desionizada. [FT CONVERCOAT NA 2, 2011] O produto CONVERCOAT NA 2 também permite reduzir a temperatura de desgorduramento em 10°C, produzindo uma poupança energética e limitando também a formação de lamas no banho, permitindo, assim, o aumento da vida útil do banho e reduzindo o consumo de produtos químicos na estação de tratamento de águas. Outra grande vantagem do produto CONVERCOAT NA 2, que se traduz também numa enorme versatilidade, é o facto de poder incorporar tensioativos, por exemplo da gama ADEX, permitindo realizar o processo desgorduramento e tratamento numa só etapa. [FT CONVERCOAT NA2, 2011] Neste trabalho foi utilizado este método, com recurso ao produto desgordurante de base tensioativos – ADEX 222. O produto CONVERCOAT NA 2 também se utiliza em combinação com um produto neutralizante, como por exemplo o PROSAL GR 2, da gama PROSAL, para ajustar as condições do pH do banho. [FT CONVERCOAT NA2, 2011] Este produto químico, PROSAL GR 2, foi utilizado, conforme será referido, na implementação do método à escala industrial, para realizar aumentos de pH do banho. Trata-se de um produto químico para corrigir pH e alcalinidade. [FT PROSAL GR-2, 2012] As principais propriedades físico-químicas são, conforme ficha técnica colocada no Anexo I:

-
- ✓ Líquido denso incolor.
 - ✓ Densidade a 20°C: $1,52 \pm 0,02$ g/cm³.

Este produto químico é facilmente solúvel em água [FT PROSAL GR-2, 2012] e passível de ser doseado automaticamente por uma bomba doseadora resistente a produtos fortemente alcalinos. Uma característica importante é o facto de ser isento de materiais ou componentes tóxicos.

O produto químico desengordurante, de base tensioativos, utilizado, também apenas na fase de implementação do método à escala industrial, foi o ADEX 222. Este produto químico é um desengordurante neutro para banhos de projeção e imersão, adequado para o desengorduramento e limpeza por projeção de todo o tipo de metais. [FT ADEX 222, 2012] As principais propriedades físico-químicas são, conforme a ficha técnica colocada no Anexo I:

- ✓ Líquido ligeiramente amarelado.
- ✓ Densidade a 20°C: $1,01 \pm 0,01$ g/cm³.
- ✓ pH a 1%: $6,0 \pm 0,5$.

Este produto é composto por uma mistura sinérgica de tensioativos, que proporcionam um elevado poder desengordurante para todo o tipo de sujidades. Sendo um produto neutro não ataca nenhum tipo de superfície. Pode ser utilizado como aditivo ao banho de tratamento, aumentando o poder desengordurante em banhos de projeção e/ou imersão, reduzindo os tempos de tratamento e como consequência o custo dos mesmos. [FT ADEX 222, 2012] No presente trabalho este produto foi utilizado como aditivo ao banho de tratamento, juntamente com o produto de conversão nanotecnológica – CONVERCOAT NA 2. Tratando-se de um produto de espuma controlada, mesmo à temperatura ambiente, facilita as operações com algum grau de turbulência e/ou agitação, como é o caso dos banhos de projeção utilizados no presente trabalho. Também minimiza as perdas por reposição do nível do banho, por presença de espuma, com a consequente poupança de produto químico e de água. Sendo utilizado como aditivo a banhos de tratamento, é importante o facto de ser completamente solúvel e estável com os ácidos usados normalmente na decapagem e/ou tratamento de peças metálicas (sulfúrico, clorídrico e fosfórico). Tem um enxaguamento fácil e rápido, facilitando esta etapa e reduzindo/eliminando o risco da presença de produto após a última etapa de enxaguamento.

Pode ser utilizado em água de qualquer dureza, o que lhe confere maior versatilidade de uso e eficácia em todo o tipo de águas. Também pode ser aplicado com doseamento automático [FT ADEX 222, 2012], com recurso, por exemplo a doseadores proporcionais ou bombas doseadoras.

Assim, foram realizados testes, à escala laboratorial, com uma concentração de produto de 25g/L. O pH foi de 4,5 e a temperatura de 50°C.

2.4 Métodos experimentais de análise

Neste capítulo procura-se descrever e enunciar quais os métodos experimentais de análise que permitiram realizar, quando possível e aplicável, a comparação entre os métodos em estudo, nomeadamente o método designado por atual, ou seja de fosfatação amorfa e o método designado de alternativo, ou seja, o método de conversão nanotecnológica.

➤ CNS

Neste ensaio pretende-se estudar e avaliar a resistência à corrosão em câmara de névoa salina, segundo a norma ASTM B-117-09, sem interrupções de ensaio, ou seja, sendo o ensaio realizado em contínuo.

A preparação dos provetes foi realizada provocando uma incisão numa das faces planas da proveta, até alcançar o metal base, em forma de cruz de Santo André.

A medida da espessura da pintura é verificada com recurso a um equipamento Fischer Dualscope MP20. UNE-EN ISO 2178 (metal base magnético)/ UNE EN ISO 2360 (metal base não magnético).

A evolução dos provetes foi efetuada segundo o método standardizado ASTM D1654 (Método 2).

As peças ensaiadas foram provetes de aço pintados de amarelo – peças 1 e 2, assim como chapas de aço pintadas de amarelo – peças 3,4 e 5.

Os resultados provisórios, ao fim de 360 horas de CNS, foram realizados com recurso a uma solução salina com um conteúdo de NaCl de 5%, um pH de 7,0 e uma temperatura de camara

de 35°C. A névoa recolhida, em 80 cm² foi de 1,2 mL/hora e a pressão de funcionamento de 1,0 kg/cm².

➤ Aderência da tinta – teste de corte e dobraagem

Os denominados testes de corte e dobraagem têm como objetivo mesurar a eficiência da aderência da tinta às superfícies metálicas. Neste teste são realizados cortes em forma de grelha ao longo das chapas de aço, realizando posteriormente uma dobraagem da chapa de 180°, com raio aproximado de dobraagem de 3 mm. O objetivo é verificar visualmente se existe algum desprendimento da tinta, em algum quadrado da grelha definida pelo corte.

Os testes de corte e dobraagem foram realizados segundo a norma UNE-EN ISO 2409 e foram realizados recorrendo a 4 provetes de chapa branca, pintados de cor creme, referência 19/12/12.

➤ Controlo do banho de conversão e desengorduramento

O controlo do banho foi realizado localmente, através de recolha de amostras do banho de conversão e desengorduramento.

- Acidez total (AT):

Esta análise é realizada localmente, recolhendo uma amostra do banho de tratamento. Pretende-se determinar a AT do banho que nos indica a concentração do produto de conversão CONVERCOAT NA 2. Nos resultados experimentais obtidos expressos no capítulo 2.5, assim como na ficha técnica colocada no Anexo I, este parâmetro também é designado por pontuação ou pontos de acidez. Para determinar e controlar a acidez total, recolhe-se uma amostra de 50ml de banho com uma proveta e passamos a um Erlenmeyer. Adicionamos 4-5 gotas de fenolftaleína como indicador. Titula-se com hidróxido sódio 0,1M até coloração rosada permanente.

Os ml de hidróxido de sódio 0,1M consumidos indicam os pontos de acidez total (AT) do banho.

- **pH:**

Pelo menos uma vez por turno deve-se medir o pH do banho mediante um elétrico de vidro.

- **Temperatura:**

A temperatura do banho foi medida com recurso a um termómetro.

2.5 Análise e tratamento de resultados experimentais

Neste capítulo pretende-se realizar o tratamento de resultados experimentais obtidos que permitem posteriormente avaliar e comparar os dois métodos em estudo, retirando as respetivas conclusões.

2.5.1 Resultados dos testes de CNS

Os resultados provisórios obtidos nos provetes 1 e 2 e nas chapas 3,4 e 5 são explícitos na tabela 2.2:

Tabela 2.2 – Resultados dos provetes em CNS obtidos com o método de conversão nanotecnológica

REFERÊNCIA	ESPESSURA PINTURA (μm)	Horas de CNS (h)	Desvio máximo por lado de incisão (mm)	Desvio médio por lado de incisão (mm)
1	51	360 (ensaio não finalizado)	3	2
2	61	360 (ensaio não finalizado)	2	1
3	38	360 (ensaio não finalizado)	3	2
4	50	360 (ensaio não finalizado)	3	2
5	72	360 (ensaio não finalizado)	4	3

No final dos testes, foram realizadas fotos que permitem, visualmente, conferir os resultados provisórios, com 360 horas de CNS, ilustradas na figura 2.13 e 2.14:

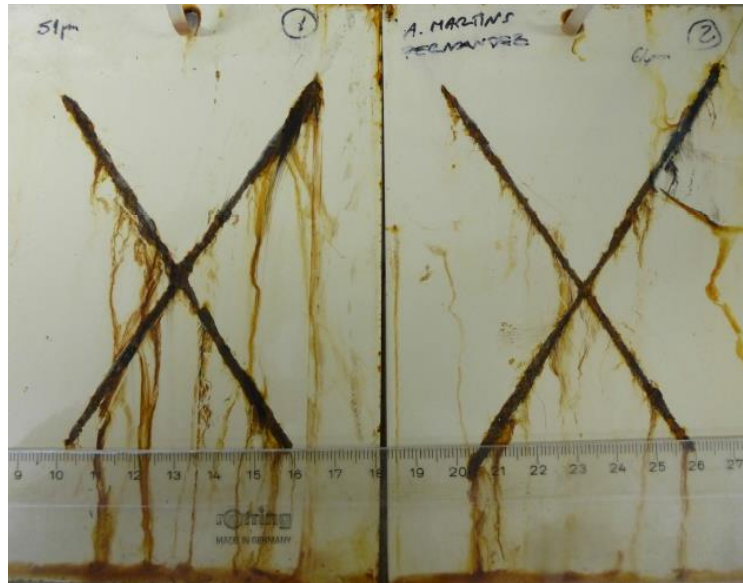


Figura 2.13 – Provetes 1 e 2 após 360 horas de CNS

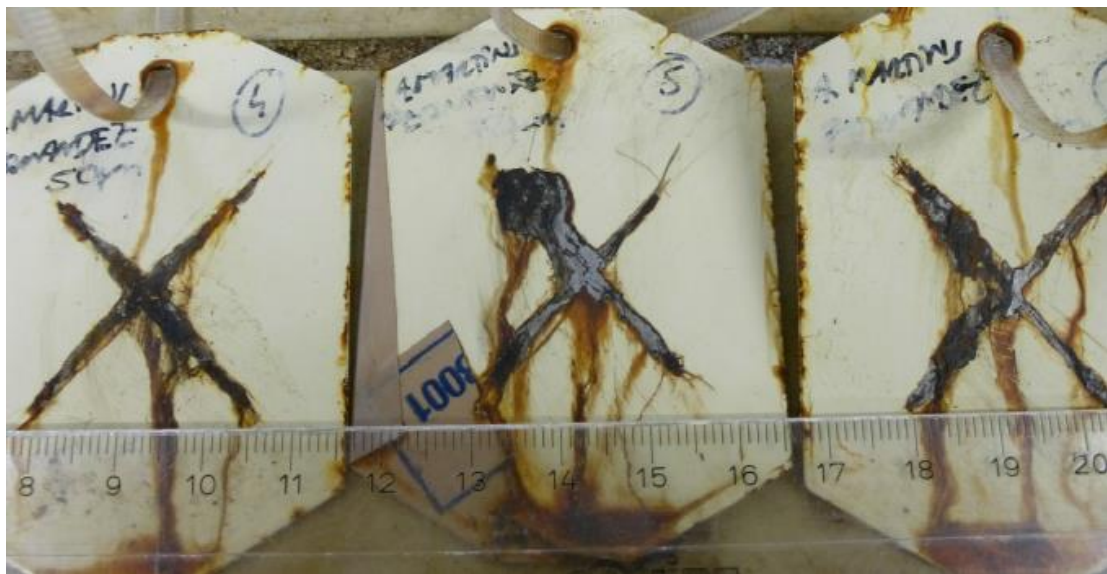


Figura 2.14 – Chapas 3,4 e 5 após 360 horas de CNS

Após o teste de 360 horas de nevoeiro salino, o mínimo aceitável na perspectiva do industrial, verifica-se que os resultados obtidos são muito bons e promissores, dado que todas as peças apresentam um desvio médio pelo lado da incisão inferior a 3 mm. Considera-se bom resultado quando o desvio médio pelo lado da incisão é inferior a 4 mm. Após os bons resultados obtidos, realizou-se o teste de 650 horas nas peças 1 e 2 e de 580 horas nas peças 3,4 e 5. Os resultados obtidos resumem-se na seguinte tabela:

Tabela 2.3 – Resultados dos provetes em CNS com o método de conversão nanotecnológica

REFERÊNCIA	ESPESSURA PINTURA (μm)	Horas de CNS (h)	Desvio máximo por lado de incisão (mm)	Desvio médio por lado de incisão (mm)
1	51	650	5	4
2	61	650	5	4
3	38	580	5	3
4	50	580	4	3
5	72	580	6	3

É possível observar os resultados nas figuras 2.15 e 2.16:



Figura 2.15 – Provetes 1 e 2 após 650 horas de CNS



Figura 2.16 – Provetes 3,4 e 5 após 580 horas de CNS

Por análise dos resultados obtidos, verifica-se que foram novamente bons e promissores, uma vez que 3 das 5 peças ensaiadas cumprem a especificação de menos de 4 mm de desvio médio pelo lado da incisão, com 580 horas de CNS e as restantes 2 peças (peça 1 e 2) apresenta 4 mm de desvio médio pelo lado da incisão, mas com 650 horas de CNS, superando desta forma a especificação do industrial de 360 horas de CNS.

De referir, que, tendo as estruturas metálicas tratadas e após pintura, uma utilização no interior de edifícios, nomeadamente Hospitais, as exigências ao nível da resistência à corrosão não são tão acentuadas como outro tipo de aplicações como, a título de exemplo, estruturas metálicas para utilização em exterior, em ambientes salinos, ou outros ambientes agressivos. Assim, em conformidade com os requisitos do cliente, consideram-se os resultados de resistência à corrosão obtidos em ambiente de CNS bastante positivos, superando mesmo as expectativas.

Os bons resultados obtidos à escala laboratorial e em provetes, permitiram elevar o grau de confiança neste novo método de conversão nanotecnológica, de modo a desenvolver e implementar o método à escala industrial.

2.5.2 Teste de corte e dobragem

Como referido, existiam problemas de deficiente aderência da tinta com o método de fosfatação amorfa. Para termo de comparação, pode-se recorrer à figura 2.17, em que é possível observar qual era o comportamento de uma chapa de aço ao teste de corte e dobragem realizado no local, com o método anteriormente utilizado de fosfatação amorfa e com reconhecidos e visíveis problemas de adesão da tinta à superfície metálica.

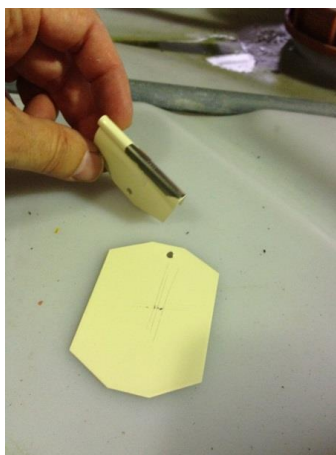


Figura 2.17 – Provette após teste de corte e dobragem com a utilização do método de fosfatação amorfa

Visualmente, verifica-se por análise da figura anterior um quase total desprendimento da tinta da superfície metálica, apenas com o efeito de dobragem do respetivo provete, ou seja, mesmo sem realizar o corte em forma de grelha.

Outra figura que ilustra bem a falta de aderência da tinta à superfície metálica verificada anteriormente com o método de fosfatação amorfa, é observada na figura 2.18, em que foi utilizada uma chapa de aço pintada a cor branca:

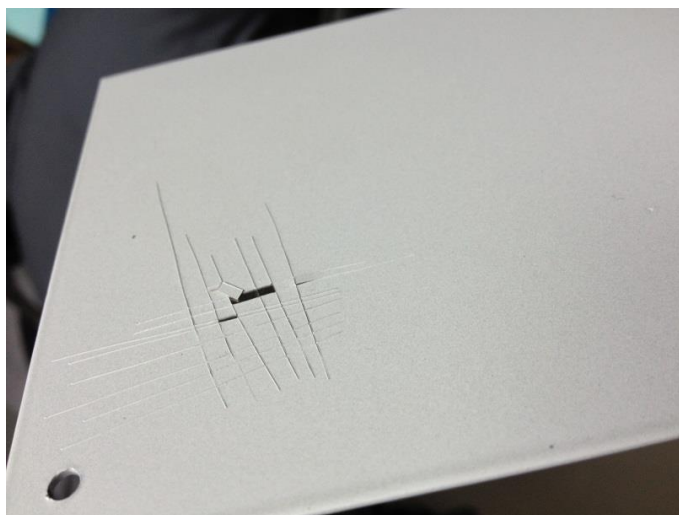


Figura 2.18 – Figura de uma chapa de aço ilustrativa da falta de aderência da tinta à superfície metálica, com o método de fosfatação amorfa

Por análise da figura 2.18, verifica-se que imediatamente e apenas com o corte em forma de grelha da superfície, existe desprendimento da tinta.

Com o método de conversão nanotecnológica foram utilizados 4 provetes, sujeitos ao teste de corte e dobragem. Os resultados obtidos no teste de corte e dobragem desses 4 provetes encontram-se resumidos na tabela 2.4:

Tabela 2.4 – Resultados dos provetes ao teste de corte e dobragem

PROVETE	SUBSTRATO	ESPESSURA DA PINTURA (μm)	CLASSIFICAÇÃO	ASPETO
1	Aço	76	0	Os bordes das incisões são perfeitamente lisos; nenhum quadrado da rede se desprende.
2	Aço	65	0	
3	Aço	99	0	
4	Aço	80	0	

Visualmente, podem-se verificar os bons resultados obtidos na figura 2.19:

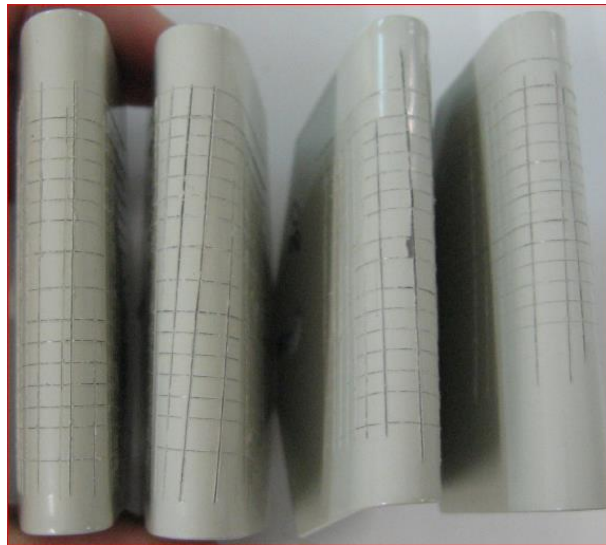


Figura 2.19 – Provete após teste de corte e dobragem com utilização do método de conversão nanotecnológica com recurso ao produto CONVERCOAT NA 2

Verificou-se que se manteve uma boa aderência em todos os provetes, não existindo qualquer desprendimento da tinta em nenhum dos provetes.

Após este teste de corte e dobragem, também se verificou que os resultados da aplicação do método de conversão nanotecnológica, com recurso ao produto CONVERCOAT NA 2, são extremamente positivos e promissores em comparação com os obtidos anteriormente com o método de fosfatação amorfa, conforme problemas já mencionados.

Pode-se mesmo afirmar que os resultados superaram as melhores expectativas, quer do industrial, quer dos técnicos de acompanhamento da PROQUIMIA.

Resumindo e analisando a sequência de figuras apresentada, obtidas nos testes à escala laboratorial, verifica-se que existe uma forte e significativa melhoria ao nível da aderência da tinta com o método de conversão nanotecnológica por conversão com utilização do produto CONVERCOAT NA2. Estes resultados, aliados aos mencionados anteriormente na CNS, em que a resistência à corrosão cumpre e supera as exigências estabelecidas, permitiram elevar o grau de confiança e motivar fortemente todos os intervenientes envolvidos a implementar o método de conversão nanotecnológica à escala industrial.

Durante a implementação do método de conversão nanotecnológica, aproveitou-se para realizar um teste de dobragem a um provete sujeito a tratamento por conversão e posterior pintura com tinta amarela, tendo obtido resultados muito bons, dado que se verificou que a

aderência da tinta é excelente, superando quaisquer expectativas mais otimistas. Verificou-se, como é possível confirmar visualmente na figura 2.20, que após dobagem não existiu qualquer desprendimento da tinta e mesmo recorrendo a fortes e violentas pancadas, com recurso a um martelo, no provete também não se verificou o mínimo desprendimento da tinta. Apenas com recurso a forte e violenta abrasão, se conseguiu que existisse algum desprendimento da tinta (no caso um alicate).

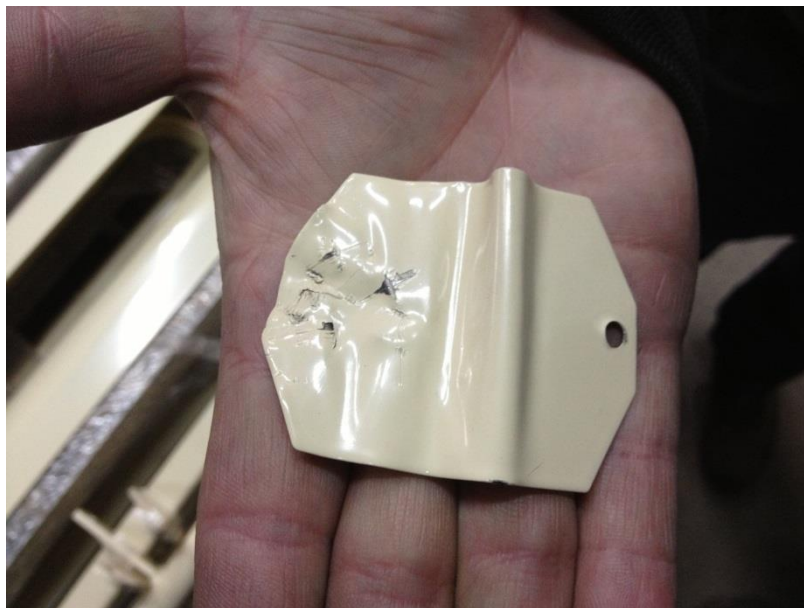


Figura 2.20 – Figura de uma chapa de aço ilustrativa da excelente aderência da tinta à superfície metálica, com o método de conversão nanotecnológica

Ao longo do período de implementação do método de conversão nanotecnológica, verificou-se que os resultados ao nível da aderência da tinta melhoraram significativamente em relação ao método implementado anteriormente de fosfatação amorfa, não existindo qualquer desprendimento da tinta, como acontecia antigamente. Estes resultados levaram à plena satisfação, por razões óbvias, dos responsáveis da indústria, assim como, naturalmente, do corpo técnico da PROQUIMIA. Ao longo de todo o período de implementação e acompanhamento do método de conversão nanotecnológico, não se verificou qualquer incidência ou relato de má aderência da tinta, como acontecia anteriormente com o método de fosfatação amorfa, conforme procuramos ilustrar na figura 2.21:



Figura 2.21 – Figura ilustrativa da excelente aderência da tinta à estrutura metálica, com o método de conversão nanotecnológica

2.5.3 Controlo do banho de conversão e desengorduramento

Os testes à escala industrial foram realizados nas mesmas condições e com os mesmos equipamentos que se encontravam disponíveis, ou seja, que eram usados no método anterior de fosfatação amorfa. Assim, não existiam equipamentos de doseamento automático de produtos químicos ou de controlo de pH. O controlo e ajuste dos diferentes parâmetros que influenciam o método foram feitos de forma manual e localmente, nomeadamente:

- ✓ pH;
- ✓ pH 1 hora após adição de produto químico;
- ✓ Temperatura;
- ✓ AT ou pontos de acidez, que indicam a concentração de CONVERCOAT NA 2.

Um excerto do quadro criado para registos de controlo destes parâmetros é colocado no Anexo II.

Por análise e tratamento dos resultados, verifica-se que, ao longo do período considerado de implementação do método, em que foi realizado um controlo mais regular das condições do banho, a temperatura de trabalho, em média, no túnel de conversão foi de 29,6°C, atingindo um máximo de 39,2°C e um mínimo de 24,4°C.

O valor de pH foi medido no momento em que se inicia o controlo do banho e também 1 hora após a adição de determinada quantidade do produto químico de conversão CONVERCOAT NA 2, uma vez que a adição de produto afeta o pH do banho. Assim, o valor de pH no início do controlo das condições do banho foi, ao longo do período de implementação do método de 5,1, tendo atingido um máximo de 5,8 e um mínimo de 4,6.

Analisando e calculando os valores de pH medidos após uma hora da adição de determinada quantidade de CONVERCOAT NA2, verifica-se que o valor médio de pH, ao longo do período considerado, obtido foi de 4,7, tendo sido o valor máximo de 5,5 e o valor mínimo de 3,8.

Por último, analisando e tratando os resultados obtidos para a AT ou pontos de acidez, verifica-se que, em termos médios, ao longo do período considerado, obteve-se 18,4, tendo como máximo 35 e mínimo de 14.

Apesar de uma visível oscilação e uma amplitude considerável em termos de pontos de acidez, verifica-se que, em termos médios, os valores se encontram dentro do estabelecido e desejado. O mesmo se considera relativamente aos valores de pH e temperatura. Naturalmente que, conforme será aprofundado no capítulo 3.1, os resultados, ao nível de otimização de processo, em termos de consumo de produtos químicos, energia de aquecimento e rigor e estabilidade dos parâmetros críticos de controlo, podem ser melhorados significativamente recorrendo a equipamento de controlo e ajuste automático de concentração (pontos de acidez) e de pH.

Por análise da amplitude de variação, verifica-se que é efetivamente no parâmetro de pontos de acidez que se ocorre a maior amplitude, no caso, de 60%. Para a temperatura, a amplitude de variação é de 38% e para o pH, medido no início do controlo do banho, é de 21%, sendo que, para o pH medido uma hora após adição de produto químico, essa amplitude de variação é de 31%. Para um caso em que o controlo e ajuste de parâmetros é feito de forma manual e não permanente, como seria com equipamento de controlo e ajuste automático e permanente, pode-se afirmar que os desvios, ou seja, a amplitude de variação, está dentro dos limites aceitáveis e desejados.

Assim, resume-se os valores enunciados na tabela 2.5:

Tabela 2.5 – Resumo do tratamento de resultados obtidos no controlo do banho de conversão

	T (°C)	pH	pH (1 hora após adição de CONVERCOAT NA 2)	Pontos de Acidez ou AT
Valor médio	29,6	5,1	4,7	18,4
Valor mínimo	24,4	4,6	3,8	14
Valor máximo	39,2	5,8	5,5	35
Amplitude de variação (%)	38	21	31	60

2.5.4 Melhorias ambientais

Neste capítulo pretende-se evidenciar e quantificar ou estimar a obvia redução do teor de emissão de fosfatos nos efluentes com a implementação do método de conversão nanotecnológica em comparação com o método existente de fosfatação amorfa. Assim, por comparação com o teor ácido fosfórico presente em cada um dos produtos químicos utilizados, assim como as concentrações de utilização no banho, verifica-se que existe uma significativa redução do teor de fosfatos emitidos, quer por perdas de solução do banho e respetivas reposições, quer por arraste de solução por parte das peças metálicas. Outros factores que contribuem são também a menor frequência da reposição de solução, assim como de renovação do banho.

Por análise das fichas de dados de segurança dos produtos utilizados na fosfatação amorfa e no método de conversão nanotecnológica – CONVERCOAT NA 2, constata-se, por indicação do fabricante, que a concentração em ácido fosfórico da solução de fosfatação amorfa contém entre 5 e 15% de ácido fosfórico, sendo que o produto utilizado na conversão nanotecnológica apresenta, conforme a ficha de dados de segurança, uma concentração em ácido fosfórico inferior a 5%. Considerando também a inferior concentração de utilização do CONVERCOAT NA 2 em comparação com o utilizado na fosfatação amorfa, ou seja 25 g/L do CONVERCOAT NA 2 contra 30 mg/L do produto de fosfatação amorfa, conclui-se que, obrigatoriamente, a concentração de fosfatos emitidos no meio ambiente terá que ser inferior.

CAPÍTULO 3

Conclusões e perspectivas futuras

Neste capítulo procura-se resumir e enunciar as principais conclusões da análise comparativa entre os dois métodos em estudo no caso prático industrial abordado, ou seja, a fosfatação amorfa em 3 etapas anteriormente implementada e o método de conversão nanotecnológica também em 3 etapas. Procura-se também focar alguns pontos de melhoria do método implementado na indústria em estudo, nomeadamente ao nível do controlo do banho e da optimização do consumo de água, assim como soluções que permite melhorar o tratamento de conversão no caso de pretendermos tratar aço galvanizado. Alguns pontos de melhoria do presente trabalho também serão referidos.

Neste capítulo também são referidas algumas soluções mais recentes de soluções nanotecnológicas, com outro tipo de aplicações industriais, nomeadamente os promotores de aderência da tinta, com caracter também nanotecnológico –PASSIVIT ZR-1150-N, desenvolvido no capítulo 3.2. Com elevada importância e relevo, aborda-se, no capítulo 3.3, a necessidade futura de estudar o tratamento e remoção ou tratamento das nanopartículas no ambiente e qual o seu efeito nos meios de tratamento atuais.

Por último, no capítulo 3.4, referenciam-se alguns métodos em estudo e desenvolvimento por parte da PROQUIMIA S.A. Refere-se a utilização de processos de conversão nanotecnológica para a indústria de lacagem de alumínio, em particular métodos sem enxaguamento, designados por “*No Rinse*”, como alternativa à utilização de cromo, assim como a obtenção da certificação Qualicoat. Também é referido o desenvolvimento de métodos de conversão nanotecnológica para tratamento de componentes da indústria automóvel, que garantam a certificação Steelcoat e superem as 1000 horas de CNS.

3.1 Principais conclusões e possíveis melhorias

Neste capítulo pretende-se, de forma concisa e resumida, focar as principais conclusões dos trabalhos experimentais realizados no caso de estudo. Foram considerados dois focos de análise e respetivas conclusões:

- 1) Resultados da implementação do método de conversão nanotecnológica, realizado em 3 etapas, com o produto químico de conversão CONVERCOAT NA-2, em conjunto com o desengordurante ADEX 222, descrito no capítulo 2.4;
- 2) Análise comparativa entre o método em estudo e implementado de conversão nanotecnológica, com o método anterior e designado de tradicional – fosfatação amorfa.

Assim, analisando os resultados descritos no capítulo 2.5, pode-se concluir que o principal objetivo dos estudos, testes à escala laboratorial e posterior implementação do método de conversão nanotecnológica à escala industrial foi alcançado, ou seja, foi resolvido o problema de falta de aderência da tinta existente com o método de fosfatação amorfa.

Paralelamente, também se conclui que o método de conversão nanotecnológico implementado oferece uma boa resistência à corrosão, conforme comprovado com os testes em CNS descritos no capítulo 2.5, satisfazendo e superando os requisitos do cliente em termos de horas de nevoeiro salino.

Em termos de custos de operação, conclui-se, em análise conjunta com os responsáveis industriais, que os custos diretos, ou seja custos de compra de produtos químicos, do método de conversão nanotecnológica são perfeitamente justificáveis.

Considerando todas as vantagens que o método aporta, amplamente comprovadas durante e após a implementação do método de conversão nanotecnológica, os quais implicam também uma redução dos custos indiretos, possibilitando assim a redução do custo global de operação. Assim, os benefícios observados com a implementação do método de conversão nanotecnológica foram:

-
- 1) Excelentes resultados ao nível da aderência da tinta;
 - 2) Bons resultados de resistência à corrosão;
 - 3) Boas condições do equipamento, túnel de aspersão, não sendo necessário manutenção, nomeadamente limpezas dos filtros, desentupimento dos bicos e poucas incrustações;
 - 4) Baixa formação de lamas;
 - 5) Baixa temperatura de tratamento;
 - 6) Ausência de não conformidades por desprendimento da tinta.

Em termos comparativos com a fosfatação amorfa, procura-se dividir a comparação em 3 grupos importantes de análise: melhorias técnicas, melhorias ambientais e melhorias económicas. Naturalmente, existem algumas melhorias que se enquadram em 2 ou mais grupos de análise. Assim, o método de conversão nanotecnológico permitiu as seguintes melhorias nos 3 grupos mencionados:

- **Melhorias técnicas:**

- 1) Melhores resultados ao nível da aderência da tinta;
- 2) Visível melhoria das condições do equipamento, túnel de aspersão, em termos de incrustações do equipamento, bicos aspersores e filtros;
- 3) Ausência de não conformidades por desprendimento da tinta.

Em termos de resistência à corrosão, importante parâmetro neste tipo de aplicações, não existem dados que permitam uma comparação efetiva entre o método de fosfatação amorfa e o método de conversão nanotecnológica, uma vez que não existem resultados de análise deste parâmetro em CNS com o método de fosfatação amorfa. Eram testes que o industrial não realizava, dado a utilização das peças tratadas não terem grande exigência neste parâmetro. De qualquer das formas, conclui-se que os resultados de resistência à corrosão são extremamente satisfatórios, como já referido.

- **Melhorias ambientais:**

- 1) Redução da emissão de fosfatos no ambiente superior a 50%;

A redução da emissão de fosfatos é alcançada, principalmente, pela menor concentração em ácido fosfórico dos produtos utilizados no tratamento. Como referido, a concentração em ácido fosfórico de um produto de conversão é cerca de 3 vezes inferior à de um produto de fosfatação amorfa. Outro fator que permite a forte redução na emissão de fosfatos é a concentração de utilização do CONVERCOAT NA2 ser quase 20% inferior ao produto utilizado na fosfatação. De referir também que a menor frequência com que se realiza a renovação do banho de tratamento contribui para a redução da emissão de fosfatos no ambiente. Com o método de fosfatação amorfa a renovação do banho era realizada mensalmente, passando a ser trimestral com o método de conversão nanotecnológica.

- 2) Redução superior a 60% da formação de lamas e consequente necessidade de remoção e tratamento;

A redução do volume de lamas formadas é superior a 60%, sendo a limpeza e remoção das lamas, para posterior tratamento, realizada trimestralmente com o método de conversão nanotecnológica. Anteriormente, com o método de fosfatação amorfa a limpeza e remoção das lamas era realizada mensalmente.

- 3) Redução do consumo energético para aquecimento até 50%;

A redução do consumo energético é alcançada pela redução em 50% da temperatura de tratamento. Com o método de fosfatação amorfa a temperatura de tratamento era de 60°C e com o método de conversão nanotecnológica é de 40°C.

Outro fator que contribui para a redução dos consumos de energia para aquecimento do banho é a ausência de incrustações no método de conversão nanotecnológica, contribuindo assim para uma transferência de calor com menos perdas.

-
- 4) Redução do volume de efluentes, dada a maior durabilidade do banho de tratamento;

Como referido no ponto 1), a durabilidade do banho com o método de conversão nanotecnológica é superior, reduzindo assim o volume de efluentes.

- 5) Redução do consumo de água para reposição do banho de tratamento.

Pelas razões mencionadas nos pontos 1) e 4) existe uma redução do consumo de água necessária à reposição do banho de tratamento. Esta redução é superior a 60%.

- **Melhorias económicas:**

- 1) Ausência de não conformidades, com eliminação de:

- ✓ Custo com processos de decapagem para repintura das estruturas;
- ✓ Custo de mão-de-obra com as intervenções manuais para remoção, preparação, decapagem, tratamento e repintura das peças não conformes;
- ✓ Custo com devoluções de estruturas por parte de clientes;
- ✓ Custo de possíveis perdas de negócio por falta de requisitos suficientes.

Apesar de as reduções de custos mencionadas não serem facilmente mesuráveis, pode-se afirmar que os custos com mão-de-obra em conjunto com as possíveis perdas de negócio foram os fatores que mais contribuíram para a decisão do industrial em optar pelo método de conversão nanotecnológica. Ou seja, dada a elevada contribuição dos custos de mão-de-obra nos custos globais de produção, este foi o fator que mais contribuiu para a decisão final em optar pelo método de conversão nanotecnológica. No mínimo, estima-se que a redução dos custos, só com mão-de-obra, seja superior a 1.200,00 € mensais. Considerando os custos com decapagem, estimados em cerca de 2.500,00€ mensais, a redução de custos devido à eliminação das não conformidades por falta de aderência da tinta serão superiores a 3.700,00€ mensais.

-
- 2) Redução dos custos energéticos do tratamento, por redução da temperatura de funcionamento, estimada em 50%;
 - 3) Redução do consumo de água por menor frequência na substituição do banho de tratamento, superior a 60%;
 - 4) Redução de custo com remoção e tratamento de lamas, de pelo menos 60%;
 - 5) Redução dos custos com tratamento de efluentes, estimada em 50%.

Na análise de possíveis melhorias futuras, optou-se por realizar esta análise focando dois pontos distintos: possíveis melhorias do processo estudado e possíveis melhorias do trabalho apresentado.

- **Melhorias do processo estudado**

A primeira melhoria a implementar seria a automatização do controlo do banho de conversão. Considerando o caso experimental apresentado neste trabalho, existe uma melhoria técnica passível de introduzir no processo que é, conforme já foi referido, o controlo automático e em contínuo do pH e conseqüentemente da concentração do produto químico CONVERCOAT NA2. Este controlo permitiria não só uma melhoria processual mas também uma otimização do consumo de produtos químicos. A melhoria processual seria eliminar ou reduzir o gradiente de pH existente ao longo do tempo, conforme verificado no acompanhamento realizado e descrito no capítulo 2.5, assim como a variação da concentração do produto químico, CONVERCOAT NA2. Este controlo poderia ser realizado por um equipamento de controlo de pH e conseqüentemente da concentração de produto químico de conversão, dado variar proporcionalmente com o pH. Este equipamento encontra-se ilustrado na figura 3.1:



Figura 3.1 – Figura ilustrativa do equipamento de controlo de pH utilizado no método de conversão nanotecnológica [PROQUIMIA S.A.]

O equipamento atua como regulador para conseguir manter o banho em concentrações de produtos ótimas, ou seja, as definidas previamente. Está preparado para dosar produto de conversão e corretor de pH de forma proporcional à leitura de pH e um aditivo desengordurante com uma regulação constante, definida em função do tempo de funcionamento do processo de tratamento. Este equipamento tem correção de temperatura automática.

Com a utilização deste equipamento de controlo, todo o processo de tratamento estaria com medição em contínuo, durante todo o período de funcionamento. Assim, seria possível ajustar os parâmetros definidos, em qualquer altura, de forma a otimizar o processo em função das necessidades ou requisitos ou em função do tipo de material a tratar.

Com a instalação deste equipamento, o consumo de produtos químicos, baseado em outros casos industriais, pode ser reduzido em cerca de 30%, rentabilizando rapidamente o investimento inicial necessário. Estima-se que o retorno do investimento realizado seria inferior a 1 ano.

Outra melhoria possível de implementar teria como objectivo otimizar o consumo de água no processo de tratamento.

Considerando o caso experimental apresentado neste trabalho, em que o processo de tratamento é realizado em 3 etapas, existe uma possibilidade de reduzir o consumo de água com o método de conversão nanotecnológica, com o reaproveitamento da água de enxaguamento final.

Para reduzir o consumo de água, pode-se recorrer a um sistema de enxaguamento em cascata e em contra corrente. Neste sistema, realiza-se o envio de água limpa ao final do processo, através de um ou dois últimos anéis. O excesso de água da última etapa é bombeado através de uma picagem na tubagem de impulsão e regulado por um caudalímetro, até à etapa II, onde finalmente transborda a água. Este processo encontra-se ilustrado na figura 3.2:

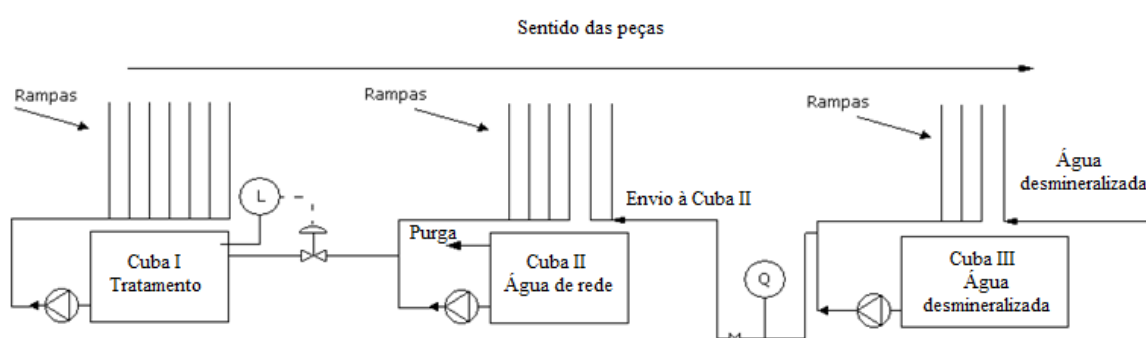


Figura 3.2 – Possibilidade de aproveitamento de água no processo em 3 etapas
Adaptado de [PROQUIMIA, S.A.]

Com a implementação deste processo, estima-se uma redução do consumo de água de pelo menos 20%, devido ao menor consumo de água na etapa II e na etapa I, assim como uma ligeira redução do consumo do produto de conversão, dado a água de enxaguamento ainda conter alguns vestígios de produto químico que seriam reaproveitados.

- **Melhorias do trabalho apresentado**

Em termos do presente trabalho desenvolvido, existem algumas melhorias que poderiam ser implementadas de forma a complementar a análise comparativa realizada entre os diferentes métodos abordados. Assim, poderia ser feita uma análise da estrutura obtida nas superfícies metálicas consideradas no caso de estudo, com recurso a microscópio eletrónico de

varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*), que permitisse, ao nível da estrutura formada, justificar os bons resultados alcançados.

Paralelamente ao estudo da estrutura, poderia ser analisada a espessura e o peso de capa formada pelos diferentes métodos abordados, permitindo um conhecimento mais profundo do funcionamento de cada uma das estruturas e ampliando o campo de comparação entre os métodos. Outros testes também poderiam ter sido realizados, como por exemplo o teste de impacto que será descrito no capítulo 3.2.

Da mesma forma, seria interessante desenvolver, aprofundar e quantificar qual é efetivamente a redução do teor em fosfatos e metais, emitidos pelos diferentes métodos estudados, através da análise química dos efluentes industriais. Este estudo comparativo poderia ser realizado para os métodos de fosfatação amorfa, e para os métodos nanotecnológicos de conversão e sol-gel.

Outro ponto que permitia alargar o estudo dos processos nanotecnológicos abordados, sol-gel e conversão, seria implementar a nível industrial e no presente caso de estudo, o processo sol-gel de forma a comparar os resultados, nas suas diferentes vertentes, com o método de conversão.

Por último, também podiam ter sido realizados outros casos de estudo utilizando outro tipo de superfícies metálicas, como por exemplo o alumínio, ou outros casos de estudo com a implementação do processo de conversão em mais etapas, de forma a podermos comparar as diferenças do método nanotecnológico implementado em 3,4,5 ou 6 etapas. Idealmente poderia ser realizado com os dois métodos abordados: de conversão e sol-gel.

Algumas melhorias também podiam ter sido realizadas com a referência a outros campos de aplicação da nanotecnologia, como por exemplo a indústria farmacêutica, assim como os processos de síntese e preparação das nanopartículas e dos nanomateriais.

3.2 Promotores de aderência

A PROQUIMIA tem desenvolvido soluções que visam melhorar o processo de tratamento de superfícies antes da pintura, nomeadamente com produtos cuja finalidade é principalmente promover e melhorar a aderência da tinta. Um dos produtos inovadores, quer pela sua natureza quer pelo método de aplicação é o PASSIVIT ZR-1150-N. Este produto é isento de

sais de crómio hexavalente, fluoretos e fosfatos. As suas principais características físico-químicas são, conforme a ficha técnica colocada no Anexo I:

- ✓ Líquido incolor;
- ✓ Densidade a 20°C = 1,005 ± 0,005 g/cm³;
- ✓ pH al 1 % = 10,0 ± 0,5.

O produto PASSIVIT ZR-1150-N é um produto que se enquadra no âmbito de produtos nanotecnológicos, dada a ordem de magnitude da capa produzida (nanómetros). Trata-se de um produto promotor de aderência de pintura sobre todo tipo de superfícies, especialmente metálicas, que aumenta a resistência à corrosão do conjunto substrato + pintura. Pode também ser útil como inibidor de corrosão em processos de tratamento antes da pintura.

Uma das particularidades deste produto é que pode funcionar como complemento final nos processos tradicionais de fosfatação, promovendo a melhoria da aderência da tinta. Ou seja, não implica a alteração dos métodos de fosfatação, caso sejam estes a ser aplicados pelo industrial. Para além de promover a aderência da tinta, melhora também a qualidade do tratamento, dado que aumenta a resistência à corrosão da peça ou estrutura metálica tratada.

Outra importante característica do produto é que foi concebido para permitir a sua aplicação por nebulização, no final do processo de tratamento, mediante a utilização de um equipamento de nebulização especificamente concebido para esta aplicação, denominado SOFT RAIN.

Este equipamento encontra-se ilustrado na figura 3.3:



Figura 3.3 – Equipamento SOFT RAIN para aplicação por nebulização do promotor de aderência PASSIVIT ZR-1150-N [PROQUIMIA, S.A.]

Na figura 3.4 ilustra-se o equipamento SOFT RAIN em funcionamento:



Figura 3.4 – Equipamento SOFT RAIN a realizar a nebulização do promotor de aderência PASSIVIT ZR-1150-N
[PROQUIMIA, S.A.]

Visualizando a figura é notória a névoa realizada pelo equipamento que possibilita a nebulização das estruturas.

A aplicação do produto por nebulização, através do equipamento SOFT RAIN instalado no final da linha de tratamento, permite os seguintes benefícios:

- ✓ Minimização do consumo de produto químico, uma vez que a quantidade nebulizada é mínima (na ordem de 1 L/hora);
- ✓ Dada a aplicação ser em contínuo e não com solução recuperada, a solução está sempre em boas condições, isenta de contaminantes;
- ✓ Excelente versatilidade de utilização do PASSIVIT ZR-1150-N, mesmo em instalações de apenas duas ou três etapas, dado ser de implementação modular.

Na figura 3.5 apresenta-se um caso experimental realizado numa chapa de alumínio. Uma das chapas com tratamento de fosfatação amorfa sem aplicação de promotor de aderência – PASSIVIT ZR-1150-N, e outra sujeita ao mesmo processo de fosfatação amorfa mas com

nebulização do promotor de aderência. Ambas as peças foram sujeitas ao teste de impacto. O teste de impacto é muito utilizado também para verificar a eficaz aderência da tinta, em particular em peças de alumínio. Este teste consiste em realizar na peça metálica cortes em forma de grelha e depois realizar a queda de um corpo, de massa e diâmetro conhecidos, de uma determinada altura. Este teste encontra-se normalizado pela norma UNE-EN ISO 6272.

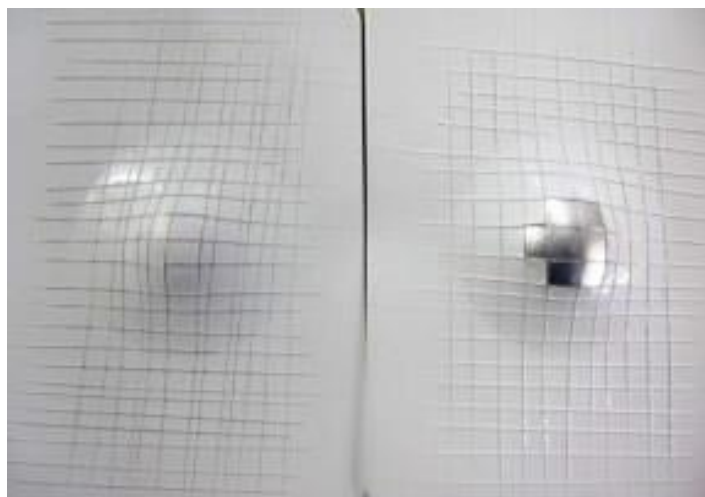


Figura 3.5 – Resultados do teste de raspagem e impacto numa chapa de alumínio tratada por fosfatação amorfa com promotor de aderência (esquerda) e sem promotor de aderência (direita)
[PROQUIMIA S.A.]

É visível a melhoria da aderência da tinta na peça de alumínio tratada com PASSIVIT ZR-1150-N, em que se verifica que não ocorre nenhum desprendimento da tinta após o teste de impacto.

3.3 Tratamento / remoção de nanopartículas dos efluentes

Tradicionalmente, as indústrias de tratamento de superfícies metálicas, onde se enquadra o tipo de indústria em estudo como tratamento do aço, são indústrias em que a emissão de efluentes têm um elevado relevo e um forte impacto ambiental, devido à presença de substâncias e elementos particularmente tóxicos. [Portaria 1030/93] A Portaria 1030-93 afirma perentoriamente, no ponto 2 do artigo 3º que “A toxicidade dos produtos químicos; e dos métodos utilizados nos tratamentos de superfície justifica a necessidade de diminuir significativamente a quantidade daquelas substâncias poluidoras nas águas residuais das unidades industriais do setor dos tratamentos de superfície.”. Para tal, refere que as normas de

descarga de águas residuais à saída das indústrias de tratamento de superfícies se devem focar na redução de 3 pontos fundamentais: [Portaria 1030/93]

- ✓ Caudais máximos de poluentes, ou seja, da quantidade de poluentes descarregados por linha de tratamento e por unidade de tempo;
- ✓ Concentrações das substâncias poluentes nas águas residuais descarregadas;
- ✓ Caudais das águas residuais descarregadas.

Para tal, define diversos procedimentos que visam alcançar as reduções mencionadas nos anteriores pontos, nomeadamente a reciclagem de águas, recuperação e regeneração de banhos saturados e águas de lavagem. [Portaria 1030/93] É mesmo definido, na Portaria 1030-93, um rácio de água residual proveniente de lavagem, no processo, por cada m² de superfície tratada, sendo o valor definido de 8 L / m² de superfície tratada.

No entanto, e analisando o quadro colocado na figura 3.6, a referida portaria não define VMA como norma de descarga, apenas referindo que, no caso de a indústria incluir outro tipo de metais e/ou elementos não metálicos, para além dos indicados no quadro referido, como por exemplo o zircónio, molibdéneo, titânio, prata, vanádio, cobalto, magnésio, entre outros, a licença de descarga deverá conter uma norma específica para estes elementos, expressa em concentração nas águas residuais.

QUADRO
Normas de descarga de águas residuais do sector dos tratamentos de superfície

Parâmetros (*)	Expressão dos resultados	Normas de descarga (VMA)**
Σ metais	mg/l	(³) 15,0
Crómio hexavalente	mg/l Cr (VI)	0,1
Crómio trivalente	mg/l Cr (III)	3,0
Cádmio	mg/l Cd	0,2
Níquel	mg/l Ni	5,0
Cobre	mg/l Cu	2,0
Zinco	mg/l Zn	5,0
Ferro	mg/l Fe	5,0
Alumínio	mg/l Al	5,0
Chumbo	mg/l Pb	1,0
Estanho	mg/l Sn	2,0
Hidrocarbonetos totais	mg/l	5,0
Cianetos	mg/l CN	0,1
Fluoretos	mg/l F	15,0
Nitritos	mg/l NO ₂	1,0
Fosfatos	mg/l P	10,0

Figura 3.6 – Quadro de normas de descarga de águas residuais das indústrias de tratamento de superfícies [Portaria 1030/93]

Relativamente à presença de nanopartículas no ambiente, não existem ainda limitações ou normas definidas para a emissão ou para a presença de nanopartículas nas águas residuais.

É no entanto claro que ao longo de todo o ciclo de vida dos produtos contendo nanomateriais, assim como de outras matérias, representado na figura 3.7, por mais eficiente que seja a sua utilização, existe sempre a possibilidade de libertação para o meio ambiente, seja na fase sólida (libertação para o solo) seja através de lixiviados (libertação para o meio aquático).

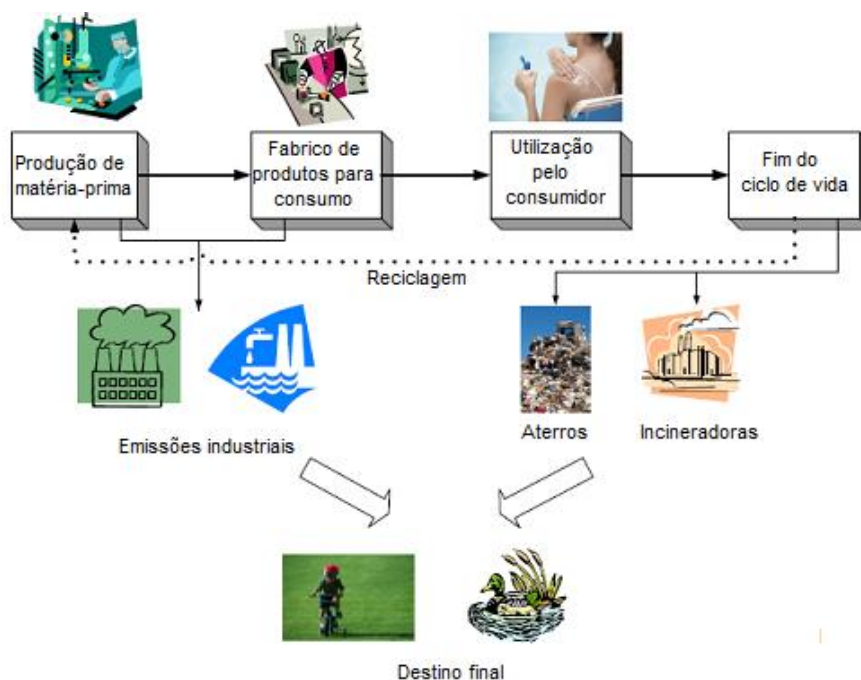


Figura 3.7 – Exemplo genérico do ciclo de vida de um produto contendo nano partículas.
Adaptado de [U.E. Agency, 2007]

Existem ainda poucos estudos disponíveis sobre o destino final dos nanomateriais no ambiente, razão pela qual não são ainda bem conhecidas as suas propriedades fundamentais relativas a esse aspeto [U.E. Agency, 2007].

A escassez de estudos sobre o destino final dos nanomateriais é bem evidenciada no levantamento efetuado por Brar [S. Brar, 2010]. Como se observa na figura 3.8, o autor verificou que existe muito pouca informação relativamente aos efeitos dos nanomateriais nos vários compartimentos ambientais, uma vez que a esmagadora maioria das publicações recai sobre a sua síntese. Neste estudo apenas foram consideradas nanopartículas de origem antropogénica, ou seja, com origem Humana.

Também a monitorização quantitativa das emissões de nanomateriais para o ambiente está ainda numa fase inicial, no entanto os poucos estudos disponíveis revelam que a sua entrada no ambiente é feita maioritariamente através das águas residuais, lamas e incineração de produtos contendo nanomateriais [Gottschalk & Nowack, 2011].

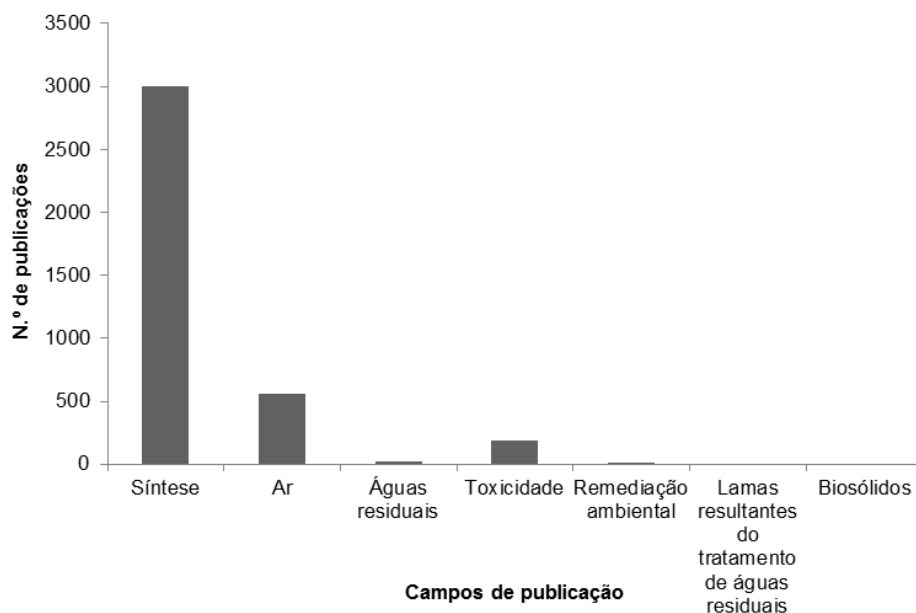


Figura 3.8 – Número de publicações científicas por campo de publicação
Adaptado de [S. Brar, 2010]

Neste trabalho não existiu, por limitações de tempo e de meios, forma de aprofundar o efeito das nanopartículas na ETARI existente, sendo apenas referido a redução do teor de fosfatos, que se definiu como um dos objetivos da implementação de um método alternativo à fosfatação amorfa. Dada, como referido, a interação das nano partículas no meio ambiente, é de referir que deve ser uma área de estudos a desenvolver num futuro próximo

Atualmente, é do conhecimento geral que as águas residuais podem ser submetidas a diversos tipos de tratamento, onde se incluem o físico, o químico e o biológico, dependendo das características do efluente e da sua proveniência (doméstico ou industrial). Em termos gerais, as nano partículas são mais suscetíveis de serem afetadas por processos de aglomeração (por exemplo, no decantador primário) e, eventualmente, por reações químicas [Gottschalk & Nowack, 2011]. A capacidade de qualquer um desses processos para imobilizar ou destruir as nano partículas dependerá de vários fatores, nomeadamente:

-
- Propriedades específicas da partícula – tamanho, forma, composição química, carga superficial e revestimento;
 - Estado da partícula – livre ou incorporada numa matriz;
 - Propriedades químicas do meio que contém as nanopartículas – pH, força iónica, composição iónica, teor de matéria orgânica;
 - Condições hidrodinâmicas – por exemplo o tempo de residência das nano partículas em cada órgão da estação de tratamento de efluentes, regime de escoamento, agitação, entre outros fatores. [Petrosa, Jaisi, Quevedo, Elimelech, Tufenkji, 2010]

Foram já desenvolvidos alguns estudos relativamente à toxicidade de alguns tipos de nano partículas nos microrganismos que compõem o sistema de lamas ativadas [U.E. Agency, 2007].

3.4 Perspectivas futuras

Neste capítulo procura-se fazer referência a algumas aplicações no campo nanotecnológico que estão actualmente a ser desenvolvidas pela PROQUIMIA S.A., no sentido de dar resposta às crescentes solicitações dos industriais em encontrar métodos alternativos aos atuais, em diferentes aplicações.

Uma das indústrias que tem uma forte presença na indústria de tratamento de superfícies metálicas é a indústria de lacagem do alumínio, dadas as múltiplas aplicações deste tipo de material, como por exemplo a construção. A PROQUIMIA tem vindo a desenvolver, estando prestes a entrar em fase de ensaios à escala industrial, métodos alternativos aos normalmente utilizados neste tipo de indústria, baseados em cromatação com crómio hexavalente e trivalente – Cr^{6+} e Cr^{3+} . Dada a toxicidade destes metais, provocando um elevado impacto ambiental, procuram-se métodos alternativos que reduzam esse impacto ambiental, através da eliminação destes metais. A PROQUIMIA está a desenvolver métodos de conversão nanotecnológica de conversão que permitirão num futuro próximo a substituição dos métodos de cromatação utilizados. Os processos de conversão nanotecnológica em desenvolvimento são designados por *Rinse*, dado que têm enxaguamento após a conversão, mas também estão em desenvolvimento processos de conversão designados por “*No-Rinse*” dado não ser necessário enxaguamento após a etapa de tratamento. Estes métodos “*No-Rinse*”, além de

todas as vantagens mencionadas para os métodos nanotecnológicos também permitem uma considerável redução do consumo de água e conseqüentemente do volume de efluentes emitidos. Este tipo de tratamento nanotecnológico do alumínio tem sido desenvolvido para que cumpra as normas utilizadas neste tipo de indústria conhecidas por normas Qualicoat.

Outra indústria que se encontra em contínuo desenvolvimento e com elevados graus de exigência é a indústria automóvel. A PROQUIMIA tem vindo a desenvolver métodos nanotecnológicos de conversão de forma a superar um dos pontos necessários à homologação por parte deste tipo de indústria que, por exemplo, exige uma resistência à corrosão superior a 1000 horas de CNS. O desenvolvimento dos métodos de conversão para este tipo de indústria têm como objectivo funcionar como alternativas à fosfatação microcristalina, assim como garantir a certificação segundo as normas para tratamento de aço, conhecidas por Steelcoat.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agency, U. E. (2007). *Nanotechnology White Paper*. U.S. Environmental Protection Agency.

Brar, S., Verma, M., Tyagi, R.D., & Surampalli, R.Y. (2010). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewatersludge - Evidence and impacts. *Waste Management, Vol.30*, 504-520.

Capiotto, Nelson. (2006). *Uso do silano BTSE como protectivo contra a corrosão de laminados de aço carbono*. Escola Politécnica de São Paulo.

Carné, Josep Vives PhD. (2008). *Manual de fosfatación y nuevas tecnologías alternativas*. PROQUIMIA S.A.

Ficha Técnica do produto ADEX 222, emitido pela PROQUIMIA S.A. em fevereiro de 2012

Ficha Técnica do produto CONVERCOAT NA 2, emitido pela PROQUIMIA S.A. em dezembro de 2011

Ficha Técnica do produto PROSAL GR-2, emitido pela PROQUIMIA S.A. em janeiro de 2012

Forni, R. (2007). *Projeto Mecânico de um Sistema de Higienização CIP (Cleaning-In-Place)*. Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Gentil, Vicente. (1996). *CORROSÃO*. 3ª Edição, ABDR.

Gentil, Vicente. (2007). *CORROSÃO*. 5a edição, Editora Guanabara.

Gottschalk, F., & Nowack, B. (2011). The release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit.*, Vol.13, 1145-1155.

Jones, Denny A. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion* (2nd Edition). Prentice Hall. Upper saddle River ISBN 0-13-359993-0

Petosa, A., Jaisi, D., Quevedo, I., Elimelech, M., & Tufenkji, N. (2010). Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. *Environmental Science and Technology*, Vol.44, 6532-6549.

Seabra, Antera V. (1981); *Metalurgia Geral, vol. I, II e III*, Ed. LNEC, Lisboa.

Smith, William F. (1998). *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. 3ª Edição McGrawHill.

Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais

Disponível em URL:

<http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao/>

Retirado em 16 de março de 2013

National Nanotechnology Initiative

Disponível em URL:

<http://www.nano.gov/nanotech-101/what/nano-size>.

Retirado em 12 de janeiro de 2013

Portaria 1030/93 de 14 de outubro

Disponível em URL:

<http://dre.pt/pdf1sdip/1993/10/241B00/57945795.pdf>

Consultado em 16 de Setembro 2013

Recomendação da comissão 2011/696/UE de 18 de outubro de 2011, Jornal Oficial da União Europeia

Disponível em URL:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:PT:PDF>

Consultado em 28 de Outubro de 2013

ANEXOS

ANEXO I

Fichas Técnicas dos produtos químicos mencionados, colocados por ordem alfabética

Produtos químicos mencionados:

ADEX 222

CONVERCOAT NA 2

PASSIVIT ZR-1150-N

PROFOS 320

PROFOS 321 HP

PROSILAN 310

PROSAL GR 2

ANEXO II

Excerto do quadro utilizado no registo dos parâmetros de controlo do banho de tratamento de conversão e desengorduramento

Data	hora (h)	T (°C)	pH	pH (após adição e passado +ou- 1 hora)	Convercoat (Lt - subir o ph e produto)	ADEX (Lt)	PONTUAÇÃO (15-30)	PROSAL NA (Lt)
29-05-2012			5,1	5	10	0,5	23	
30-05-2012				5		1		
31-05-2012	11:30	33,1	4,8			1	17	
31-05-2012	18:00		5,3	5	1	0,5		
03-06-2012	09:20		5,3			1	16	
03-06-2012	17:10	30	5,3		1	0,5		
04-06-2012	08:30	30,6					15	
04-06-2012	10:30	30,2	5,3		1		17	
05-06-2012	10:15	30,1	5,3		2	1	15	
05-06-2012	12:20	30	4,8		4		17	
08-06-2012	10:45	31,4	5,3	5	4		17	
08-06-2012	15:30	30,7		5	4	0,5		
11-06-2012	15:20	30,5	5,3	5	7	0,5	17	
25-06-2012	08:20		5,8	5,5	1,5	0,5		
03-07-2012	09:20				10	0	16	
03-07-2012	17:00		5,8	5,3	20	0		
04-07-2012	10:30	30,2		5	10	0	17	
05-07-2012	14:00	30,1		4,9	12	0		
06-07-2012	14:35	30,5		4,9	15	0,5		
09-07-2012	14:05		4,8	5	6	0		
10-07-2012	14:25	30,1		5	9	0	16	
11-07-2012	10:30	30,2		4,5	42	0	18	
12-07-2012	10:00	29,3	4,8		0	0	16	
12-07-2012	16:00	29,8		5	0	0		0,1
13-07-2012	14:15	30,4	4,9	5	8	0	18	0,1
16-07-2012	14:30		5	4,9	10	0		
17-07-2012	15:30			4,8	10	0,2	19	
18-07-2012	14:45	28,9	5	4,8	0	4		
18-07-2012	15:00	29,3		5	0	0	17	0,1
19-07-2012	09:34	30,1	5		0	1		
19-07-2012				4,9	4	0	20	
23-07-2012	10:00	29,8		5	4	0		
24-07-2012	13:20			4,9	8	0,5	14	
24-07-2012	15:45	30,2			5	0		
25-07-2012	13:20		5	5	10	0	15	
26-07-2012	14:35	29,8	4,9	4,9	11	0	14	
26-07-2012	15:30	29		4,8	8	0	16	0,1
27-07-2012	13:25	28,7	5,1	4,9	10	0	15	
22-08-2012	10:00			5	10	1	14	
22-08-2012	14:45	30,2	4,8	5	8	0	17	
23-08-2012	09:00				3	1		0,1
23-08-2012	14:45	30,1		5	7	0	16	
24-08-2012	16:22	30,5		4,9	10	1		
27-08-2012	17:15	29,8		4,9	10	1	14	
28-08-2012	16:05	30	4,6		22	1	24	
29-08-2012	15:00	30,5		4,8	0	0		0,15
30-08-2012	16:00	30		4,9	4	1	22	
31-08-2012	15:50			5	4	1	24	
03-09-2012	14:40			5,1	0	1	22	
04-09-2012	13:35		5,2	5,1	4	1	23	
06-09-2012	11:00			5,2	6	2	22	
07-09-2012	12:00	31,1		5,2	5	1	23	
10-09-2012	11:00	30,9		4,8	23	2	18	
11-09-2012	14:00	30		4,9	11	1		
12-09-2012	09:30		5,2	5	10	1	23	
12-09-2012	13:30	28,9		4,8	10	0		
13-09-2012	09:00	29,8	4,9		0	1		
13-09-2012	12:00	30,2	5		0	0		
13-09-2012	13:15	29,1		4,3	50	0	35	
13-09-2012	15:25	30		4,5	0	0		
14-09-2012	09:35		4,7		0	0		
14-09-2012	16:30			4,8	20	1		
17-09-2012	09:10	25	4,6	4,4	15	2		
17-09-2012	11:00	24,4		3,8	45	0	29	
18-09-2012	10:00	24,5		4	10	1		
19-09-2012	08:45	24,6		4	20	2		