

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO - PR

**PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO A BASE DE FERRO II
CONTENDO TOLITRIAZOL PARA O AÇO CARBONO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARILEI DE FÁTIMA OLIVEIRA

GUARAPUAVA-PR

2008

MARILEI DE FÁTIMA OLIVEIRA

**PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO A BASE DE FERRO II CONTENDO
TOLITRIAZOL PARA O AÇO CARBONO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2008

“Inspira nossas ações, Senhor, e acompanha-as com teu auxílio, para que qualquer das nossas ações tenha sempre em ti o seu início e o seu cumprimento.”

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir a realização de mais este importante passo em minha vida.

Ao meu Orientador Paulo Rogério Pinto Rodrigues, pelo incentivo, amizade e auxílio às atividades e discussões no andamento deste trabalho.

A professora Dra. Isolda Costa do CNEN/IPEN (SP), pelo apoio incondicional em ceder seus aparelhos para as medidas finais deste trabalho.

A empresa Esquadria Art Ferro, pelo auxílio na pintura eletrostática a pó, para realização do ensaio de *salt spray*.

Aos colegas de laboratório, Cristiane, Tiago, Martha, pela amizade e ajuda constante na realização experimental.

Aos meus amigos Maico Taras da Cunha e Everson do Prado Banczek, pelas dicas e sugestões que facilitaram o desenvolvimento da pesquisa.

A minha família, especialmente a minha irmã Loreni pela ajuda e paciência em tolerar minha ausência.

A todos os colegas e professores do Mestrado, pelo apoio e entusiasmo demonstrado ao longo do curso.

E finalmente a Deus, pela oportunidade de realização de mais este importante passo em minha vida.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	i
Resumo	iv
Abstract	v
1. Introdução.....	1
2. Objetivos	4
3. Referencial Teórico	5
3.1 Metais ferrosos.....	5
3.2. Corrosão.....	6
3.3. Inibidores de corrosão.....	7
3.4 Tolitriazol.....	10
3.5 Revestimentos protetores.....	10
3.5.1 Revestimentos metálicos.....	11
3.5.2 Revestimentos não-metálicos inorgânicos.....	12
3.5.3 Revestimentos orgânicos.....	12
3.6 Fosfatização.....	13
3.6.1 Histórico e evolução do processo.....	15
3.6.2 Reações químicas do processo de fosfatização.....	16
3.6.3 Efeitos do pH na fosfatização de metais ferrosos.....	19
3.6.4 Tipos de camadas e formas de aplicação.....	20
3.6.5 Fosfato de ferro.....	20
3.6.6 Fosfato de zinco.....	21
3.6.7 Fosfato tricatiônico (zinco, manganês, níquel).....	22
3.6.8 Processo de fosfatização por imersão.....	22
3.6.9 Processo de fosfatização por spray.....	23
4. Materiais e Métodos	24
4.1. Soluções utilizadas.....	24
4.2. Eletrodos.....	24
4.3. Células de trabalho.....	24
4.4 Equipamentos.....	25
4.5 Temperatura de trabalho.....	25
4.6 Preparo de soluções.....	26
4.6.1 Preparo de solução de fosfato de zinco.....	26
4.6.2 Preparo de solução de fosfato de ferro.....	27
4.7 Procedimento experimental.....	27
4.7.1 Determinação da Acidez Total.....	27
4.7.2 Determinação da Acidez Livre.....	27
4.7.3 Determinação de Nítrito de Sódio.....	28
4.7.4 Preparo dos eletrodos de trabalho.....	28
4.7.5 Medidas gravimétricas.....	29
4.7.6 Medidas de potencial de circuito aberto.....	29
4.7.7 Medidas de polarização e impedância eletroquímica.....	30

4.7.8 Microscopia Óptica.....	30
4.7.9 Microscopia eletrônica de varredura.....	30
4.7.10 Análise de <i>Salt Spray</i>	31
5. Resultados e Discussão	32
5.1 Análise de Gravimétrica.....	32
5.2 Determinação do Potencial de corrosão.....	34
5.3 Curvas de polarização potenciodinâmica anódica.....	36
5.3.1 Análise das curvas de polarização do aço carbono a base de fosfato de zinco.....	36
5.3.2 Análise das curvas de polarização do aço carbono a base de fosfato de ferro.....	38
5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	42
5.4.1 Diagrama de impedância eletroquímica do aço carbono a base de fosfato de zinco.....	42
5.4.2 Diagrama de impedância eletroquímica do aço carbono a base de fosfato de ferro.....	44
5.5 Microscopia óptica.....	48
5.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	50
5.7 Ensaio de Salt Spray.....	58
6. Conclusões	62
7. Referências Bibliográficas	64
Anexo I	
Sugestões de trabalhos futuros.....	69

1- INTRODUÇÃO

O metal ainda é mais importante⁽¹⁾ dos materiais para a indústria mundial, um profundo conhecimento de suas propriedades e comportamentos, aliados ao constante aperfeiçoamento dos métodos de fabricação, desenvolvimento de novas ligas e de novos tratamentos, fazem com que sejam largamente utilizados em diversas aplicações, tais como ornamentos, engenharia civil, moveis, automóveis, talheres, etc.

Com exceção de alguns metais nobres, que podem ocorrer no estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza sob a forma de óxidos e sulfetos⁽²⁾. Como os óxidos e sulfetos têm conteúdo de energia inferior ao dos metais no estado sólido, são mais estáveis. Desta forma, os metais tendem a reagir espontaneamente com os líquidos ou gases oxidantes do meio ambiente.

De certo ponto de vista, a corrosão pode ser considerada o inverso do processo metalúrgico, ou seja, há a transformação do ferro em óxido de ferro. Assim o metal exposto à atmosfera ambiente tende a oxidar-se, voltando à condição inicial de óxido.

Pesquisas⁽³⁾ demonstram que a corrosão é responsável pelo maior índice de destruição do ferro e do aço, consumindo cerca de 20% da produção mundial para repor as peças oxidadas. Na tentativa de reduzir estes índices, enormes esforços são realizados, por pesquisas no mundo.

O aço é atualmente a mais importante liga metálica, sendo empregue de forma extensiva em diferentes áreas e instrumentos: máquinas, ferramentas, em construção civil, na indústria de eletrodomésticos, automobilística, etc. A grande utilização do aço é devido a sua nítida superioridade frente às demais ligas, tais como: fatores econômicos, resistência à oxidação, praticidade, beleza plástica e existência de numerosas jazidas de minerais de ferro suficientemente ricas, puras e fáceis de exploração, além da possibilidade de se reciclar a sucata gerada.

O filme do produto de oxidação que se forma⁽⁴⁾ nas superfícies de aços seja em meio atmosféricos, ou em ambientes químicos, são opostos aos filmes auto-protetores encontrados em alguns metais não ferrosos. Os filmes ferrosos têm formações descontínuas, permeáveis, solúveis e com tendência a crescer indefinidamente até a completa degradação do material metálico. Desta forma faz-se necessário à utilização de técnicas de proteção para estes

substratos ferrosos. Uma das técnicas muito utilizada é a aplicação de revestimentos sobre a superfície do metal base.

A fosfatização é uma das técnicas mais conhecidas para o tratamento de superfície de metais ferrosos e não ferrosos, sendo um processo⁽⁵⁾ de conversão química essencial para componentes automotivos e aplicações domésticas.

Normalmente o tratamento de superfície por fosfatização destina-se a peças de aço carbono, que posteriormente são pintadas com tinta eletrostática em pó ou tinta eletroforética catódica⁽⁶⁾. Este tipo de pintura hoje possui uma vasta área de aplicação industrial e necessita da fosfatização como sistema de pré-tratamento, para permitir total aderência da tinta, garantindo a proteção da peça metálica.

Existem vários fatores que podem fazer com que o processo de fosfatização de um metal base, aumente ou diminua a vida útil da peça metálica: a composição e concentração do banho de fosfatização, a temperatura e até as condições da superfície metálica.

À medida que passam os anos, a exigência por produtos mais duráveis e versáteis tem aumentado, provocando pesquisas e desenvolvendo sistemas de tratamento de superfícies metálicas, mais econômicas, de melhor eficiência e ecologicamente correta.

As indústrias, em geral, empregam⁽⁷⁾ os banhos de fosfato de zinco ou os multicatiônicos, como por exemplo, os de fosfato de zinco e manganês, ou fosfato tricatiônico (Zn, Ni e Mn). Os banhos tricatiônicos são os mais empregados industrialmente, devido a sua maior eficiência na inibição da corrosão, entretanto é o de maior custo e o mais oneroso quanto ao tratamento de resíduos industriais. Também se utiliza industrialmente o banho com baixo teor de ferro, de baixo custo, como pré-tratamento para materiais metálicos que não estão expostos a ambientes agressivos, devida a baixa resistência a corrosão.

O grande desenvolvimento das técnicas de tratamento de superfícies e a preocupação com o impacto ambiental levarão à substituição de camadas de fosfato inorgânicas por camadas orgânicas, como alternativa ecologicamente correta. Entretanto é necessário um profundo conhecimento dos mecanismos de proteção, relativos à formação do filme de fosfato e modificações nos seus processos.

A busca de uma melhoria no desenvolvimento dos banhos de fosfatização poderá resultar em: economia de energia, menor emissão de gases e diminuição de contaminantes de efluentes.

Uma das formas de melhorar a resistência à corrosão de um revestimento protetor é a inserção de inibidores de corrosão.

Trabalhos na literatura ⁽⁸⁾ mostram que já existe a inserção de inibidores de corrosão orgânicos e inorgânicos em sistemas de fosfatização, porém após a etapa de fosfatização, sendo mais um estágio do sistema de tratamento.

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver uma melhor performance a corrosão para um banho de tratamento de superfície por fosfatização a base de fosfato de ferro, pela inserção de um inibidor de corrosão de caráter misto, na solução fosfatizante, eliminando assim uma etapa do sistema de tratamento, além de se obter um filme de fosfato de ferro com melhor resistência a corrosão, permitindo substituição do fosfato de zinco que possui em sua composição íons, como níquel e zinco. O fosfato de zinco produz um lodo mais difícil de tratamento e têm em sua composição o níquel, elemento este considerado responsável pelo aumento de incidência de casos alérgicos em seres humanos. Estudos executados mostram⁽⁹⁾ que a concentração de níquel em um banho de fosfato tricatiônico varia de 400 a 1000 ppm, sendo que a camada depositada contém de 0,5 a 1,2% de níquel, dependendo do substrato a ser tratado. A GARW limita que a concentração máxima admissível de níquel em águas residuais em 0,5 ppm. A BMW em 1996 estabeleceu o uso de no máximo de 0,2 ppm de níquel em seu sistema de fosfatização. Isso demonstra a tendência mundial, em se utilizar processos de fosfatização livres de níquel, indo de encontro com o objetivo de deste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Desenvolvimento de um novo sistema de fosfatização para aços e ligas ferrosas, baseado no fosfato de ferro II.

2.1 Objetivos específicos

- Analisar os processos de fosfatização do aço carbono 1008, com fosfatos a base de zinco ou de ferro, na presença e ausência de TTAH;
- Obter um banho monocatiônico de baixa concentração de ferro, contendo TTAH, que aumente ou tenha a mesma resistência a corrosão para o aço carbono que um banho de fosfato de zinco, possibilitando a sua substituição.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Metais ferrosos

De forma geral⁽¹⁰⁾ os metais podem ser classificados em:

Metais Não-ferrosos: alumínio, cobre, zinco, estanho, níquel, ligas binárias e ternárias isentas de ferro, entre outros.

Metais Ferrosos: aços e ferros fundidos. Os metais ferrosos em sua maioria são ligas de ferro e carbono.

Os *Ferros Fundidos* se caracterizam por terem uma porcentagem de aço superior a 2% e os aços por possuir uma porcentagem entre 0,008% e 2%.

O aço é atualmente a mais importante liga metálica, sendo empregue de forma intensiva em numerosas aplicações tais como: máquinas, ferramentas, em construção civil, etc.

Alguns elementos químicos apresentam⁽¹¹⁾ variedades alotrópicas, isto é, estruturas cristalinas diferentes que passam de uma para outra em determinadas temperaturas, chamadas temperaturas de transição. O ferro apresenta três variedades, conforme descrito a seguir.

Ao se solidificar (temperatura de aproximadamente 1540°C), o ferro apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, chamada de ferro δ , permanece nesta condição até cerca de 1390°C e, abaixo desta, transforma-se em ferro γ , com estrutura cúbica de face centrada. Abaixo de 912°C, readquire a estrutura cúbica de corpo centrado (ferro α). Continuando o resfriamento, a 770°C ocorre o ponto de *Curie*, isto é, ele passa a ter propriedades magnéticas. Entretanto, isto não se deve a um rearranjo da disposição atômica, mas sim à mudança do direcionamento da rotação dos elétrons (spin).

Ligado com o carbono, o comportamento das variedades alotrópicas do ferro e a solubilidade do carbono nele variam de forma característica, dependendo da temperatura e do teor de carbono. Isso pode ser visto na figura 1, ou seja, no diagrama de equilíbrio ferro-carbono. No diagrama têm-se os seguintes termos, para separação das diferentes fases do ferro:

Austenita: solução sólida do carbono em ferro gama (γ).

Ferrita: solução sólida intersticial de carbono em ferro alfa (α).

Cementita: carboneto de ferro (Fe_3C).

Grafita: variedade alotrópica do carbono (estrutura cristalina hexagonal).

Ponto F: corresponde ao máximo teor de carbono que a austenita pode conter, isto é, 2,11%. É usado na distinção do aço em relação ao ferro fundido.

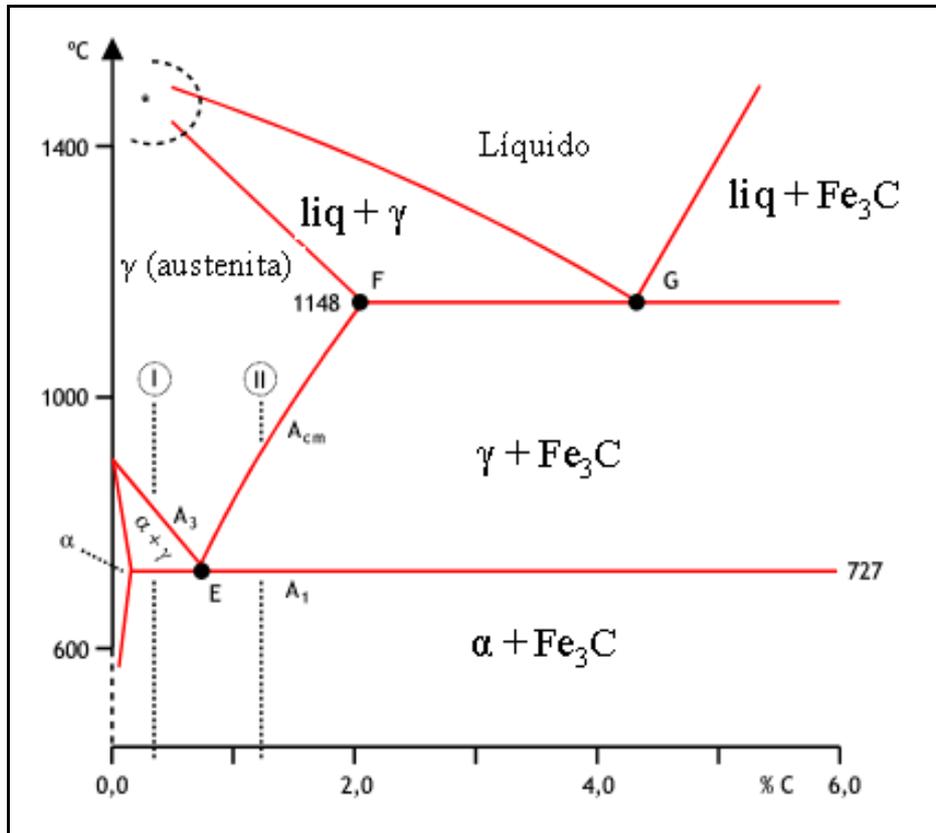


Figura 1: Diagrama de Fases Ferro-Carbono.

3.2 Corrosão

A corrosão⁽¹²⁾ é um processo de deterioração de um material metálico espontâneo, seja por ação química do meio ambiente ou ação combinada química e esforço mecânico.

Com exceção de alguns metais nobres, que são encontrados na natureza no estado elementar, a maioria dos metais está na forma de óxidos e sulfetos metálicos.

Existem diferentes tipos de corrosão⁽¹³⁾, como por exemplo:

Corrosão uniforme, em que há perda regular ou uniforme da espessura do material;

Corrosão alveolar e por pites, ou puntiforme, formas de corrosão que ocorrem em pequenas áreas; os alvéolos são cavidades na superfície metálica, de fundo arredondado e

profundidade menor que seu diâmetro, enquanto os pites têm as mesmas características dos alvéolos, mas com profundidade maior que o diâmetro;

Corrosão intergranular ou intercristalina, localizada nos contornos dos grãos de um metal ou liga;

Corrosão intragranular, ou transgranular, que ocorre através dos grãos de um metal ou liga;

Corrosão filiforme, mais freqüente sob as películas de tintas ou outros revestimentos, em meios úmidos, e caracterizada pelo aspecto de filamentos que toma o produto da corrosão.

3.3 Inibidores de Corrosão

Pode-se definir⁽¹⁴⁾ um inibidor de corrosão, como uma substância que adicionada em pequenas concentrações é capaz de reduzir significativamente, a velocidade do processo de corrosão. Entretanto deve-se tomar o cuidado, que se a concentração for muito pequena, poderá se adsorver em certos pontos preferências do substrato metálico, ocasionando desta forma uma aceleração do processo corrosivo e não minimização.

Um dos efeitos inibidores⁽¹⁵⁾ é a adsorção de uma substância sobre a superfície de um metal retardando a reação de dissolução anódica do metal, ou a reação catódica de evolução do hidrogênio, ou ambas classificando-o como inibidor de caráter misto.

A atuação de um inibidor pode ocorrer por diferentes mecanismos:

Alteração da dupla camada elétrica;

Formação de barreira física;

Adsorção Química;

Redução da reatividade do metal;

Participação do inibidor no processo eletroquímico;

Quanto à classificação de um inibidor⁽¹⁶⁾, em primeiro lugar se verifica a sua ação *quanto a sua composição química*, ou seja, se ele é um composto químico orgânico ou inorgânico.

Em segundo lugar se verificar sua ação *quanto ao comportamento oxidante*, não-oxidante, anódico ou de adsorção.

A grande maioria dos *inibidores inorgânicos* (nitritos, cromatos, molibdatos, etc.) atuam promovendo uma rápida oxidação do metal dando origem a uma camada de óxidos que

passa a ocupar o local dos sítios ativos de oxidação, reduzindo consideravelmente os processos anódicos.

Os *inibidores orgânicos* apresentam algumas propriedades especiais em relação aos inibidores inorgânicos. Muitos inibidores orgânicos são substâncias com pelo menos um grupo funcional responsável pela reação central do processo de adsorção química, neste caso, a força de ligação da adsorção está relacionada à densidade eletrônica do heteroátomo e a polarizabilidade do grupo funcional. Por exemplo, a eficiência do inibidor da série homóloga das substâncias orgânicas ⁽¹⁷⁾ difere somente no heteroátomo utilizado, de acordo com a seqüência abaixo:



Compostos orgânicos como os alcinos, que contenham grupamentos polares (ex: acetileno) em sua cadeia carbônica, terão as triplas ligações enfraquecidas. Como o fenômeno de adsorção destes compostos ocorre principalmente via tripla ligação, o poder de inibição aumenta.

A densidade eletrônica nos inibidores orgânicos aromáticos e heterocíclicos, diz quanto à estrutura pode ser afetada pela introdução de substituintes em diferentes posições do anel aromático ou heterocíclico. Estudos revelam que a inibição aumenta quando a densidade eletrônica do heteroátomo aumenta.

Os *inibidores de adsorção* formam películas protetoras na superfície metálica, bloqueando, assim, a superfície do metal da ação dos agentes agressivos em solução, provocando uma redução considerável no processo corrosivo. Quando acontece a adsorção do inibidor, ele pode atuar sobre a semi-reação anódica, catódica ou ambas, levando a ser classificado respectivamente como inibidor anódico, catódico ou misto.

No caso dos inibidores anódicos estes atuam sobre as reações anódicas de dissolução do metal, deslocando o potencial de corrosão para valores mais positivos.⁽¹⁸⁾

Os inibidores catódicos por sua vez reprimem as reações de redução, geralmente através da formação de um produto insolúvel nos sítios catódicos, impedindo a difusão do oxigênio e do íon hidrogênio (no caso de meios ácidos) até a superfície metálica. Como conseqüência do mecanismo de ação dos inibidores catódicos o potencial de corrosão sofre um deslocamento para valores negativos quando comparado ao sistema na sua ausência.

Os inibidores mistos atuam de modo a suprimir as reações anódicas e catódicas simultaneamente. Na maioria das vezes⁽¹⁹⁾ estes inibidores formam uma película que recobre

totalmente a superfície metálica. Neste caso, como ambas as densidades de corrente (anódica e catódica) são alteradas, a variação do potencial de corrosão pode ser aleatória.

Os inibidores mais comuns são⁽²⁰⁾:

Fosfatos: é o inibidor mais comum e o mais difundido. Ele é conhecido como um inibidor de corrosão nos metais ferrosos, uma vez que o fosfato trissódico é usado para limpar as chapas metálicas. Fabricantes de automóveis têm especificado fosfato porque é altamente eficaz, evitando simultaneamente a cavitação e não têm propensão para precipitar em água dura;

Nitratos: ocorrem em quase todas as fórmulas de pacotes inibidores;

Toltriazol: trata-se do mesmo modo que o nitrato, mas sua eficácia é mais relatada na literatura quanto à prevenção da corrosão do cobre;

Molibdatos: é um aditivo muito eficiente. Impede corrosão de metais e muitos atuam sinergicamente com fosfatos e silicatos para evitar a corrosão;

Silicatos: são considerados os melhores protetores de alumínio, entretanto o problema dos silicatos é a não estabilidade em solução. Na década de 1920, utilizaram⁽²¹⁾ adições de silicato de sódio na proteção de aço carbono sujeitas a águas agressivas.

3.4 Tolitriazol

O tolitriazol (TTAH), apresenta⁽²²⁾ massa molecular de 113,15 g mol⁻¹ e fórmula estrutural C₇H₇N₃. A estrutura molecular do TTAH é apresentada na figura 2.

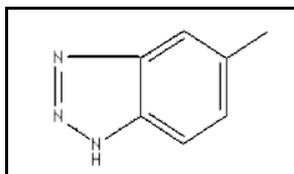


Figura 2: Estrutura do Tolitriazol

Os sinônimos para tolitriazol são: metil-1H-benzotriazol, 5-metil benzotriazol, 5-metil-1,2,3 benzotriazol.

Uma das mais importantes características químicas do TTAH é o grau de toxidez, que ao ser analisada via oral em rato foi classificada como LD 50, ou seja, atóxico até 1600 mg/Kg.⁽²³⁾ Outras duas características importantes de serem conhecidas é o ponto de Ebulição, de 160 °C e solubilidade em água de no máximo 0,01 g a cada 100 mL.

A presença de elétrons deslocalizados e do elemento eletronegativo nitrogênio em sua estrutura, podem ser os responsáveis pela formação de ligações químicas na interfase metal-eletrólito, em virtude de sua habilidade de formar complexos, em particular com metais de transição.

Em meio ácido o tolitriazol se encontra protonado (TTAH₂⁺), sugerindo a existência de uma contribuição eletrostática na região catódica.⁽²⁴⁾

O tolitriazol vem sendo empregado, como agente antidesbotamento para metais, anti-séptico, agente anticoagulante e como inibidor de corrosão em sistemas de fosfatização, em conjunto com fosfato de zinco.⁽²⁵⁾

3.5 Revestimentos protetores

O principal pergunta para quem trabalha com tratamento de superfície é: *Como se evitar a corrosão do substrato metálico?* Devido à complexidade dos processos da corrosão onde os mecanismos podem se alterar significativamente dependendo do meio ao qual foi

exposto. Portanto existem diversas formas de se minimizar ou impedir o processo de corrosão de uma superfície metálica, mas os estudos sobre o tipo de metal e meio são complexos.

A boa resistência⁽²⁶⁾ da maioria dos metais não-ferrosos à corrosão é devida à formação de uma película, normalmente transparente, impermeável, contínua e insolúvel. Essas películas se originam de transformações químicas, em meios atmosféricos convencionais, CNTP ou com eletrólitos naturais que resulta em compostos que aderem ao metal base. Esta película leva o nome de camada de passivação.⁽²⁷⁾

Os revestimentos protetores são películas aplicadas sobre a superfície metálica que dificultam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a degradação da mesma pela ação do meio.

O tempo de proteção dado por um revestimento depende do tipo de revestimento (natureza química), das forças de coesão e adesão, da sua espessura e da permeabilidade à passagem do eletrólito através da película. Influenciará também, neste tempo, o mecanismo de proteção. Assim, se a proteção é somente por barreira, tão logo o eletrólito chegue à superfície metálica, iniciará o processo corrosivo, enquanto que, se houver um mecanismo adicional de proteção, haverá prolongamento da vida do revestimento.

O principal mecanismo de proteção dos revestimentos é por barreira, mas, dependendo da sua natureza, poderá também proteger por inibição anódica ou por proteção catódica.

Os revestimentos protetores se dividem em três categorias:

3.5.1 Revestimentos Metálicos

Consistem⁽²⁸⁾ na interposição de uma película metálica entre o meio corrosivo e o metal que se quer proteger. Os mecanismos de proteção das películas metálicas podem ser: por formação de produtos insolúveis, por barreira, por proteção catódica, dentre outros.

As películas metálicas protetoras, quando constituídas de um metal mais catódico que o metal base, devem ser perfeitas, ou seja, isentas de poros, trincas, etc., para que se evite que diante de uma eventual falha provoquem corrosão na superfície metálica do metal de base ao invés de evitá-la.

Os revestimentos metálicos mais comuns são: cladização, que é a imersão do material metálico em um banho do metal fundido, metalização, eletrodeposição (estanhagem, cobreação, zincagem, cromagem) e deposição química.

3.5.2 Revestimentos não-metálicos Inorgânicos

Consistem ⁽²⁹⁾ na interposição de uma película não-metálica inorgânica entre o meio corrosivo e o metal que se quer proteger. Os mecanismos de proteção são, essencialmente, por barreira e por inibição anódica.

Os revestimentos inorgânicos mais comuns são: anodização, cromatização, fosfatização, revestimentos com material cerâmico, revestimentos com esmalte vítreo.

3.5.3 Revestimentos Orgânicos

Consiste na interposição de uma camada de natureza orgânica entre a superfície metálica e o meio corrosivo.

Os principais revestimentos orgânicos são, pintura industrial e revestimentos com borrachas.

Os revestimentos protetores devem possuir uma série de características para que possam cumprir as suas finalidades.

Os revestimentos protetores devem possuir uma série de características:

- Boa e permanente aderência ao metal;
- Baixa taxa de absorção de água;
- Resistividade elétrica;
- Resistência mecânica;
- Boa estabilidade sob efeito de variação de temperatura;
- Resistência à acidez, alcalinidade, sais e bactérias do solo;
- Durabilidade;
- Econômica.

É praticamente impossível encontrar um revestimento que atenda a todas estas características sendo que os melhores são aqueles que atendem ao maior número dessas características.

A eficiência destes revestimentos ou recobrimentos protetores depende, todavia, do preparo da superfície receptora.

Uma superfície metálica bem limpa, livre de ferrugem, graxa, sujidades e umidade são características de um melhor substrato⁽³⁰⁾ para um bom recobrimento protetor ou decorativo.

Pode-se então, dizer que esse recobrimento não é melhor do que a superfície à qual foi aplicado, e sim que seu desempenho é função direta da limpeza e preparo da superfície a proteger.

Até a presente atualidade diferentes processos de revestimentos protetores de materiais ferrosos e não ferrosos foram desenvolvidos com intuito de se obter revestimentos com propriedades mecânicas e físico-químicas que venham a satisfazer as exigências econômicas e industriais requeridas, durante este processo de revestimento ou até criar uma camada de proteção inibidora de elevada eficiência e durabilidade no metal base.

A duração de um revestimento pode ser ampliada quando ele possui pigmentos inibidores, como é o caso de tintas de fundo contendo zarcão, cromato de zinco, fosfato de zinco, dentre outros, os quais conferem um mecanismo de inibição anódica.

Inibidores anódicos são compostos que formam produtos insolúveis nas áreas anódicas, produzindo uma polarização anódica, como exemplo os hidróxidos, carbonatos, fosfatos, etc.

No caso da proteção catódica, ⁽³¹⁾ forma-se uma pilha galvânica entre o metal base e o metal ou pigmento metálico do revestimento. Este fato ocorre quando se utiliza revestimento metálico menos nobre que o metal a se proteger, ou tintas com pigmentos de zinco ou micro partículas metálicas.

3.6 Fosfatização

Um processo de fosfatização é composto por três principais etapas⁽³²⁾:

Desengraxe: esta etapa tem o objetivo de remover os filmes e agregados de sujidades que se encontram aderidos à superfície metálica, para isso utilizam-se soluções de detergentes (desengraxantes alcalinos) a quente para aplicação por imersão ou a jato.

Nos processos de tratamento de superfície, a preparação da base do substrato é um dos fatores mais importantes, e poderá interferir diretamente no resultado final.

Ativação (refinador): existem aditivos ⁽³³⁾ destinados à ativação da estrutura cristalina do fosfato, mas os sistemas mais utilizados consistem em tratar as peças a serem fosfatizadas com uma solução coloidal de dióxido de titânio. As partículas coloidais são atraídas eletrostaticamente sobre as zonas catódicas do metal a ser tratado, formando núcleos, que dão origem a cristais, de fosfatos.

Fosfatização: etapa que permite a obtenção de camadas insolúveis de fosfatos metálicos de fina cristalização sobre a superfície ferrosa.

Entre as etapas citadas têm-se as etapas de enxágüe em água para evitar a contaminação do banho da seqüência.

A seguir é descrito em detalhes o sistema de fosfatização.

A aplicação de um revestimento não-metálico inorgânico, seguido de um processo de pintura mostra-se extremamente eficaz no combate ao processo destrutivo de corrosão. Por tal razão, consegue-se muitas vezes melhor resistência à corrosão através da precipitação na superfície metálica de sais ligeiramente solúveis, tais como os fosfatos.

A fosfatização corresponde ⁽³⁴⁾ a um método de proteção de metais onde a solução fosfatizante, aplicada por aspersão ou imersão, é normalmente constituída por água, ácido fosfórico livre, uma mistura de sais de fosfato de zinco, ferro ou manganês, e agentes oxidantes.

Os produtos que constituem estas camadas não são provenientes somente do meio fosfatizante (o banho), mas também do substrato metálico. O banho fosfatizante consiste de uma solução aquosa diluída contendo elementos anódicos e catódicos capazes de reagir com a superfície metálica para provocar a formação de cristais sobre a superfície como uma mistura de fosfatos neutros (PO_4^{3-}) e monoácidos [$\text{H}(\text{PO}_4)_2^{2-}$], de zinco, ferro ou manganês. Como os fosfatos desses elementos são pouco solúveis em água, se depositam sobre a superfície metálica na forma de uma fina camada de cristais quando em contato com determinadas soluções, sob determinadas condições. A velocidade de deposição, o retículo e a forma do revestimento dependem da germinação e crescimento dos cristais.

As principais propriedades da camada de fosfatos são:

- Baixa porosidade;
- Alto poder isolante, impedindo a propagação de correntes galvânicas (causas desta forma de corrosão);
- Grande aderência à superfície metálica;
- Boa afinidade para óleos e tintas;
- Baixo custo de aplicação;
- Preserva as propriedades mecânicas e magnéticas e;
- Evita o alastramento da ferrugem para áreas em que a pintura foi destruída.

O revestimento obtido, em geral de cor cinza escuro, possui uma ação anticorrosiva não muito significativa isoladamente, mas sua presença em superfícies pintadas exalta a eficiência de outros meios convencionais de proteção.

Uma vez que se deposita sobre uma superfície levemente atacada pelas operações de preparação da superfície anterior, (decapagem alcalina) o resultado é uma película extremamente aderente. Este efeito é consequência do aumento da porosidade e área específica da superfície tratada, que permitem uma maior penetração de tinta ou absorção de óleos lubrificantes protetivos.

O estudo⁽³⁵⁾ freqüente das reações químicas envolvidas no processo e de soluções para a formação de camada de fosfatos insolúveis sobre superfícies metálicas (como ferro, zinco, alumínio, cádmio e magnésio) possibilitou a evolução do processo que atualmente permite formar revestimentos protetivos a temperaturas alta e ambiente, com significativa economia de água e energia. As camadas de fosfato podem, em certos casos, substituir deposições metálicas, sendo este tratamento o mais simples e mais barato.

3.6.1 Histórico e evolução do processo de fosfatização.

As primeiras tentativas⁽³⁶⁾ de obtenção de uma camada protetora de fosfatos sobre uma superfície metálica datam do século passado, e são narradas como a imersão de peças ao rubro em misturas de carvão e fosfato diácido de cálcio, ou no próprio ácido fosfórico.

Em 1906, o inglês Thomas W. Coslett patenteou a fosfatização em solução aquosa de metais com fosfato de ferro. Seu processo baseava-se na imersão da peça metálica em uma solução quente de ácido fosfórico diluído contendo aparas do mesmo metal, para atenuar o ataque; e as primeiras aplicações apareceram em 1908 com o nome de *Coslettização*.

Em 1910, Coslett já utilizava soluções à base de ácido fosfórico e fosfato de zinco.

Em 1911, R. G. Richards propôs um banho fosfatizante pela dissolução de carbonato de manganês em ácido fosfórico seguido de diluição em água.

Em 1916 W. H. Allen relacionou o sal diácido e o teor de ácido fosfórico livre, patentando dois novos processos que foram difundidos como *Parkerização*.

Em 1924 foi patentado um processo denominado *Eletrogranodine*, através do qual as peças a serem fosfatizadas eram submetidas a uma corrente alternada promovendo uma redução significativa do tempo de operação. Difundiu-se, portanto, a partir desta data, a

utilização de corrente elétrica ou substâncias orgânicas e inorgânicas como aceleradores da fosfatização.

Em 1928, o processo *Atramentol* utilizou fosfatos diácidos de manganês II e III com ácido fosfórico livre.

Em 1929, o processo desenvolvido e chamado de *Bonderização*, baseava-se no uso de soluções de ácido fosfórico e sais diácidos diversos contendo nitratos e compostos de cobre, que permitiam a formação da camada de revestimento em intervalos de 1 a 5 minutos.

Após a Segunda Guerra Mundial, a fosfatização veio a ter uma verdadeira importância industrial. No início da década de 50, surgem processos mais eficientes para a fosfatização cristalina e a fosfatização ao ferro, os quais vêm a sofrer nas décadas de 60 e 70 novos desenvolvimentos, implementados, fundamentalmente pela indústria automobilística.

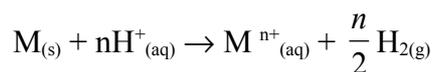
Atualmente, pode constatar-se que as investigações neste domínio continuam, encontrando-se processos, produtos e instalações envolvidas nesta técnica em permanente evolução.

3.6.2 Reações químicas do processo de fosfatização

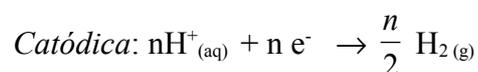
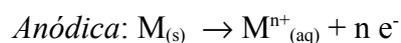
O processo básico⁽³⁷⁾ envolvido na formação de qualquer revestimento por fosfatização consiste na precipitação de um metal divalente e íons fosfatos (PO_4^{3-}) em uma superfície metálica. Os sais de fosfatos, principalmente os sais de metais divalentes, são solúveis em soluções ácidas e insolúveis em soluções neutras e básicas. Os banhos de fosfato são ácidos o suficiente para manter os íons em solução.

Quando um metal é imerso em um banho fosfatizante, tem-se um ataque ácido ao metal base, devido à presença de íons H^+ (acidez livre), então se inicia um processo de decapagem e a concentração do ácido fosfórico livre é reduzida na superfície metal/líquido, assim o fosfato primário precipita sob a forma de fosfato terciário.

O processo de fosfatização inicia-se com uma simples reação de corrosão:



Semi-reações:



Onde:

M – Metal base

n – Coeficiente estequiométrico

e⁻ – elétrons

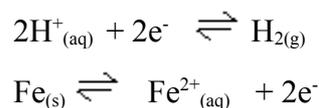
A ação do ácido é de natureza eletroquímica, ou seja, no ânodo processa-se a dissolução do ferro, enquanto no cátodo se forma hidrogênio e pela simultânea hidrólise processa-se à precipitação da camada do fosfato.

Portanto a camada⁽³⁸⁾ de fosfato acontece exclusivamente nas regiões catódicas do metal, desta forma nos meios que há o favorecimento do processo catódico, acelera-se a formação da camada de fosfato, enquanto nos processos anódicos há o favorecimento da dissolução do metal base, diminuindo a velocidade da fosfatização.

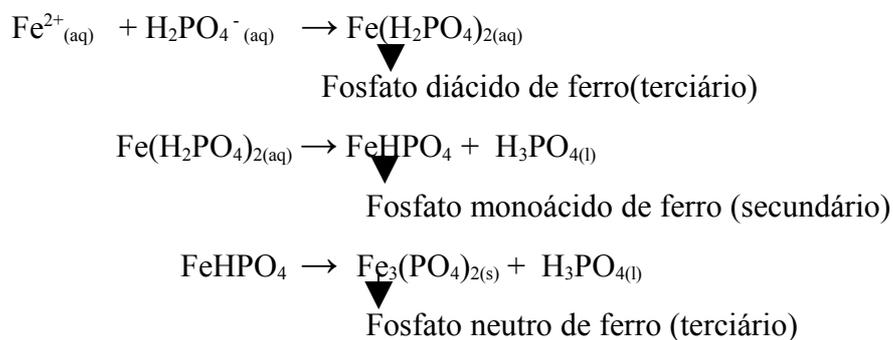
O ácido fosfórico atua apenas como agente corrosivo, formando o fosfato primário do metal (solúvel). Além disso, tem-se a formação de fosfatos secundários e terciários (insolúveis), que podem se depositar sobre a superfície metálica. O controle do pH, concentração do banho e temperatura, proporciona a transformação do fosfato primário em terciário, conforme as reações mostradas abaixo.

Para uma solução diluída de ácido fosfórico, contendo fosfato diácido de ferro, no mecanismo de fosfatização as seguintes reações podem ocorrer na interfase metal/banho:

1º Estágio:



2º Estágio:



A constante ⁽³⁹⁾ de equilíbrio da reação de formação do fosfato terciário, varia com a natureza do íon metálico do fosfato diácido e neutro, da temperatura e do pH do banho. Quanto maior é o valor de K, maior, será a velocidade de formação dos fosfatos insolúveis

constituintes da camada fosfatizada.

Os valores de K a uma temperatura de 98°C, para os diferentes íons metálicos, citados na tabela 1.

Tabela 1: Constantes de equilíbrio para diferentes íons metálicos a 98°C.

Íon	K
Férrico (Fe ³⁺)	290
Zinco (Zn ²⁺)	0,71
Manganês (Mn ²⁺)	0,040
Ferroso (Fe ²⁺)	0,0013

De acordo com os dados da tabela 1 pelos valores de K pode-se concluir que para a mesma temperatura, o fosfato do íon metálico com maior valor de K formar-se-á primeiro. Assim, dentre os quatro íons metálicos, o fosfato férrico forma-se primeiro, seguido, nesta ordem, pelo fosfato de zinco, fosfato de manganês e finalmente pelo fosfato ferroso.

Num banho a base de fosfato de zinco, adicionam-se substâncias para oxidar os íons Fe²⁺ a íons Fe³⁺. O íon férrico sendo insolúvel se precipita e forma a lama dos banhos de fosfato.

Os valores de K aumentam com a temperatura ($\Delta G^\circ = -RT \ln K$) e no caso do fosfato de zinco, tem-se os seguintes valores:

Tabela 2: Variação da constante de equilíbrio com a temperatura, para a reação de formação do fosfato terciário de zinco:

T / °C	K
25	0,013
37	0,029
98	0,71

Estes valores ilustram bem o fato de que a velocidade de formação das camadas fosfatizadas aumenta com o aumento da temperatura, porém no processo de fosfatização se faz o controle da temperatura de acordo com a formulação do banho, pois um superaquecimento pode proporcionar uma formação generalizada de fosfatos neutros, gerando muita lama e liberando o ácido livre.

3.6.3 Efeito do pH na fosfatização de metais ferrosos

Os componentes fundamentais de um banho de fosfatização são ácido fosfórico livre, fosfato diácido do metal formador da camada e aceleradores, nitritos, cloratos etc. Nestes banhos ⁽⁴⁰⁾ o ácido fosfórico é responsável pelas mudanças de pH do banho.

O ácido fosfórico livre é definido como sendo todo ácido não combinado, ou seja, o produto da dissociação completa do ácido fosfórico, a saber:



Pela reação anterior, pode-se verificar que o ácido fosfórico livre está diretamente relacionado com quantidade de íons H^+ presentes na solução, portanto, sendo função direta do pH do banho. A acidez livre refere-se a quantidade de íons H^+ livres presentes no banho fosfatizante, ou seja, é a responsável pelo ataque ao substrato de aço durante o processo de fosfatização. A acidez total de um banho é definida como a quantidade de íons H^+ livres e combinados [$\text{H}_2(\text{PO}_4)^-$ e $\text{H}(\text{PO}_4)^{2-}$].

Na prática, a acidez, tanto a livre como a total, é obtida titulando-se uma pequena quantidade da solução fosfatizante com uma solução padronizada de hidróxido de sódio. No caso da acidez livre, a titulação é feita até atingir um pH ao redor de 4. Para tanto, utiliza-se como indicador o alaranjado de metila ou o azul de bromofenol. No caso da acidez total, a titulação é feita até se atingir pH ao redor de 9. Para tanto, utiliza-se a fenolftaleína como indicador.

Assim sendo, pode-se ver que é de fundamental importância manter a acidez livre e total dentro dos padrões preestabelecidos. Nos banhos de fosfatização, a acidez total é sempre muito maior do que a acidez livre, vide equação (I).

$$[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2] = K \frac{\text{acidez total}}{\text{acidez livre}}$$

Equação (I)

A equação I, de maneira simplificada indica que a quantidade de fosfato formada é uma função da acidez total, acidez livre e da constante de equilíbrio da reação de formação de fosfato de zinco terciário.

De acordo com a equação I, pode-se escrever que:

- Quanto maior a relação entre a acidez total e a acidez livre, maior será

quantidade de fosfato depositada sobre a superfície metálica;

- A quantidade de fosfato depositada aumenta com o aumento da acidez total e diminui com o aumento da acidez livre.

3.6.4 Tipos de camadas e formas de aplicação.

A estrutura inorgânica⁽⁴¹⁾ da camada de fosfato depende principalmente da espessura do filme, que pode ser classificada como:

Espessura fina de 0,2 – 1,4 g/m²: apresenta uma estrutura amorfa.

Espessura média de 1,4 – 7,5 g/m²: filme de estrutura cristalina.

Espessura alta de 7,7 – 30 g/m²: filme de estrutura cristalina.

A camada de fosfato dependerá da concentração do banho e precipitação do fosfato de zinco terciário. A densidade da camada gerada pode ser relacionada a espessura da mesma, como por exemplo, a espessura de uma camada de fosfato de 1µ corresponderá a 1,5 – 2 g/m².

3.6.5 Fosfato de Ferro

As camadas à base de fosfato de ferro II foram as primeiras a serem utilizadas comercialmente. É constituída de uma mistura de fosfato de ferro, a vivianita de fórmula molecular Fe₃(PO₄)₂.8H₂O, e cerca de 70% a 80% de óxido de ferro, a magnetita de fórmula molecular Fe₃O₄. Este tipo de camada é normalmente submetido após a fosfatização, a uma selagem, fato que melhora as suas características anticorrosivas.

Estes banhos possuem⁽⁴²⁾ teor de ferro baixo, apresentando cristais com granulação tão fina que são geralmente denominadas de amorfas. Estas são produzidas sobre metais ferrosos, através do uso combinado de sais de fosfato ácidos; ácido fosfórico livre e aceleradores. Para metais não ferrosos tais como alumínio ou zinco, uma superfície microgravada é produzida no lugar da formação da camada de fosfato de ferro.

O fosfato não cristalino de ferro é indicado⁽⁴³⁾ como agente de aderência da pintura. Em combinação com a película de tinta, este fosfato confere à superfície metálica uma boa proteção anticorrosiva, mas em contrapartida exige que a aplicação de pintura seja realizada imediatamente após a fosfatização, pois nos minutos seguintes à aplicação do fosfato a peça se vê tomada por uma fina camada de ferrugem. Em ambientes muito úmidos ou em

condições de imersão contínua, os óxidos presentes na camada transformam-se em outros óxidos não protetores. Desta forma, é necessária uma boa sincronização entre as operações de fosfatização e pintura.

A fosfatização com fosfato de ferro é reservada⁽⁴⁴⁾ para aplicações em utilidades domésticas, armários de aço, e implementos que permanecerão geralmente protegidos em interiores, embora a proteção oferecida seja razoável, quando em combinação com a película de tinta, proporciona boa resistência a corrosão. Também se encontra utilização para deformação a frio de pára-choques, cápsulas de cartuchos, estampados profundos, trefilação de arames, tubos e barras, extrusão, virolamento, etc. Sua principal vantagem é o custo mais baixo e a facilidade de controle do banho.

Para operação de uma solução de fosfato de ferro deve-se trabalhar em uma faixa de pH de 3.5 a 5.0, sendo este o único controle operacional do banho.

Para resistência anticorrosiva e ancoragem de pintura no ferro e no aço ou superfícies galvanizadas, o fosfatizante forma quimicamente uma película a qual é parte integrante do metal base, e que em conjunto com lubrificantes adequados facilita a deformação mecânica a frio do aço, acelera a deformação, aumenta a vida útil das ferramentas e reduz as rejeições.

3.6.6 Fosfato de zinco

As camadas à base de fosfato de zinco são obtidas⁽⁴⁵⁾ a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido de zinco, além de aceleradores e outros constituintes do banho eventualmente adicionados, por exemplo, para controlar o crescimento dos cristais e aumentar ou diminuir a espessura da camada.

Estas camadas apresentam um custo mais elevado do que o custo das camadas à base de fosfato de ferro, mas, apesar disto, são as mais utilizadas na prática, pela maioria das aplicações da indústria, constituem-se em excelente base para a pintura. Em ambientes muito agressivos, o fosfato de zinco é preferido em relação ao fosfato de ferro, além de permitir a geração de camadas de fosfato de zinco desde baixa densidade superficial (1g/m^2) até elevada densidade ($7\text{-}12\text{ g/m}^2$).

As camadas⁽⁴⁶⁾ deste tipo, obtidas a partir da grande maioria dos banhos utilizados na prática, são cristalinas e de coloração acinzentada. São formadas por fosfato tetra hidratado de zinco, a hopeíta, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e fosfato duplo de ferro e zinco tetra hidratado, a fosfilita $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A composição do banho e as condições de operação determinam a

quantidade relativa de um ou de outro.

3.6.7 Fosfato tricatiônico (Zinco, Níquel e Manganês)

As camadas de fosfato de zinco podem ser modificadas⁽⁴⁷⁾ adicionando-se ao banho sais de níquel e manganês. Nestes casos, têm-se na camada fosfatos duplos do tipo $Zn_2Me(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. O zinco continua sendo o principal constituinte da camada. A adição dos íons de níquel e manganês promove um refinamento de grão e um aumento da resistência à corrosão da camada fosfatizada.

Trata-se de uma solução de alto rendimento⁽⁴⁸⁾, para produção de camadas microcristalinas em superfícies de ferro, aço e aço galvanizado, para a máxima aderência da pintura e resistência anticorrosiva do acabamento, especialmente indicado para pintura eletroforética catódica, utilizados pela indústria automobilística, pois atendem às especificações mais rigorosas deste setor.

3.6.8 Processo de fosfatização por imersão

Este modo de aplicação é o mais difundido⁽⁴⁹⁾ devido à maior qualidade da camada obtida (homogeneidade, aderência, espessura, performance), e é utilizado para peças pequenas, como parafusos e chapas para estampagem.

Como os banhos são maiores, a temperatura é mais estável e o custo com seu aquecimento é menor, assim como a interferência a contaminações. A adição de níquel ao revestimento é mais eficiente em fosfatização por imersão, o que melhora a performance da corrosão dos revestimentos de zinco e manganês em aços galvanizados.

O procedimento é mais lento e requer maior espaço físico para os banhos em comparação com o *spray*, mas estas desvantagens podem ser superadas com a utilização de banhos com maior concentração.

3.6.9 Processo de Fosfatização à Jato ou Spray

Quando a fosfatização é feita por jateamento⁽⁵⁰⁾ ou *spray*, observando-se o ângulo de

incidência e a pressão empregada, obtêm-se bons resultados, levando em conta o tempo reduzido e a qualidade da camada.

Este modo de aplicação é empregado para objetos de grandes dimensões, como peças para automóveis e cabines refrigerantes, sem muitos detalhes, pois para partes complexas o recobrimento pode ser pequeno ou inexistente.

Em linhas a jato, utiliza-se geralmente fosfato de zinco ou fosfato tricatiônico. A ação mecânica é muito importante no desengraxamento, na limpeza e para aumento da velocidade da formação de camada de fosfato, reduzindo o tempo de tratamento em até cinco vezes, para se obter o mesmo peso de camada.

As aplicações a jato,⁽⁵¹⁾ geralmente não excedem a 90 segundos no estágio de fosfato, obtendo-se camadas *finas e densas*. Nessas aplicações, obtém-se alta capacidade de produção, melhor limpeza e arraste reduzido, porém exigem alta tecnologia em cabines e bombas para aplicação e muitas vezes esse é o fator econômico que impede a utilização deste tipo de processo industrial. Todavia varias vantagens como, maior rendimento do produto, agilidade de produção e automatização do processo, justificam sua utilização industrial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Soluções utilizadas

Foram utilizadas no desenvolver deste trabalho de pesquisa as seguintes soluções:

Fosfato de Zinco comercial;

Fosfato de Ferro II comercial;

Tolitriazol 10^{-2} mol.L⁻¹;

Dióxido de Titânio Industrial 2 g.L⁻¹;

Ácido Sulfúrico 1 mol.L⁻¹;

Hidróxido de Sódio 1 mol.L⁻¹;

Cloreto de Sódio 1 mol.L⁻¹;

Cloreto de Sódio 0,5 mol.L⁻¹;

Hidróxido de Sódio 50%;

Fenolftaleína;

Azul de Bromofenol.

4.2 Eletrodos

Os eletrodos empregados foram três:

Eletrodos de Trabalho: Aço carbono 1008, na forma de um quadrado de área média de 1 cm², utilizados nas medidas de polarização e impedância.

Eletrodo Auxiliar: Platina de grande área, de aproximadamente 30 cm².

Eletrodos de Referência: sulfato mercurioso (ESM), prata / cloreto de prata (Ag/AgCl) e óxido mercurioso / hidróxido (HgO/OH).

4.3 Células de trabalho

Foram empregadas três células de trabalho (vide figura 3):

Célula 1 - Para aplicação do Ativador;

Célula 2 - Para aplicação do Fosfato de Zinco ou de Ferro;

Célula 3 - Para medidas de polarização e impedância eletroquímica.

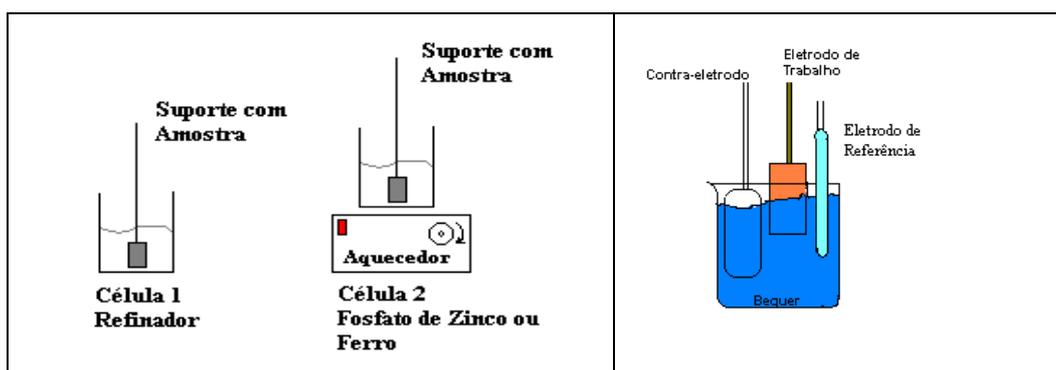


Figura 3: Esquematização das células de trabalho 1, 2 e 3.

4.4 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho têm as seguintes especificações:

Balança Analítica - marca AND, modelo HR-120, precisão de $\pm 0,0008\text{g}$;

Aquecedor modelo - marca Marcon, modelo MA-085;

Termômetro escala: -10 a 100°C precisão $\pm 0,1^\circ\text{C}$;

Aparelho de polarização/ impedância, marca Gamry, modelos PC4 300 e EIS 400;

Voltímetro de $3 \frac{1}{2}$ dígitos, marca Minipa, modelo ET-2201;

Microscópio Óptico, marca Olympus, modelo metalográfico BX 44;

Câmara Salina, marca Equilam, modelo SSE 500;

Estufa, marca Quimis, modelo Q.317B-52;

Banho de Ultra-som, marca Ultra Sonic Cleaner, modelo USC 700;

Densímetro de $1,0$ a $2,0 \text{ g/mL}$;

Medidor de pH, marca Labmeter, modelo PHS-3B;

Microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL 30.

4.5 Temperaturas de trabalho

A solução de refinador foi utilizada à temperatura ambiente de $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Para fosfatização das amostras de aço carbono, com fosfato de zinco foi utilizada uma faixa de temperatura de 20°C a 30°C e com a solução de fosfato de ferro de 50 a 60°C .

As medidas eletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente de $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Os ensaios de névoa salina foram executados a temperatura de 45 °C.

4.6 Preparo de soluções

Todas as soluções descritas a seguir foram preparadas com água destilada.

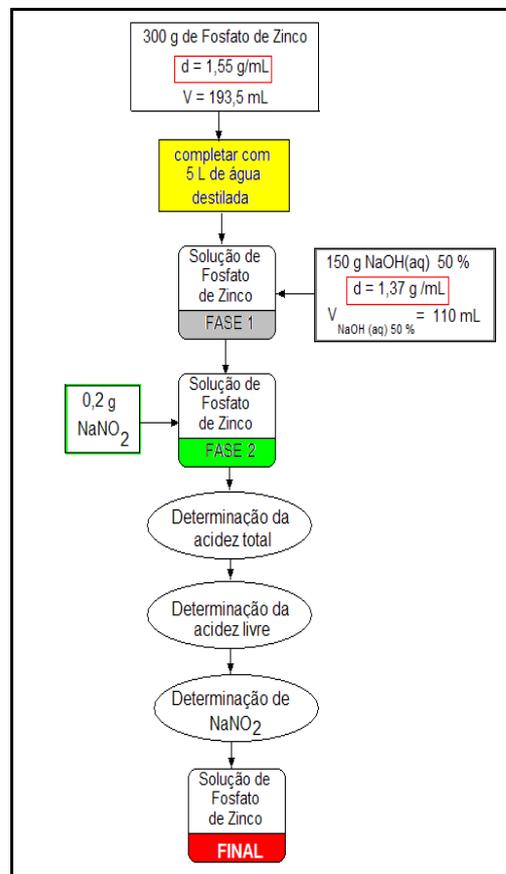
Solução de TiO_2 (ativador) = 2 g.L^{-1} ;

Solução de TTAH = $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

Solução de H_2SO_4 = 1 mol.L^{-1} .

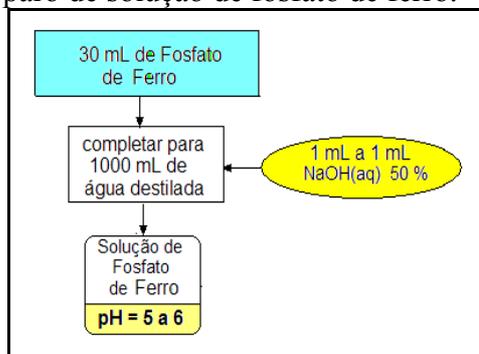
4.6.1 Preparo da solução de fosfato de zinco

Fluxograma 1: Preparo da solução de fosfato de zinco



4.6.2 Preparo da solução de fosfato de ferro

Fluxograma 2 – Preparo de solução de fosfato de ferro.



4.7 Procedimento experimental

4.7.1 Determinação da Acidez Total

Pipeta-se 10 mL da solução e transfere-se para um erlenmeyer de 250ml.

Acrescentam-se 50 mL de água destilada.

Utilizam-se 5 gotas de indicador fenolftaleína $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Titula-se com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ até o ponto de viragem do incolor para rosa.

A acidez total para uma solução de fosfato de zinco, de acordo com padrão estabelecido pelo fabricante é de 25 - 30,0 pontos.

4.7.2 Determinação da Acidez Livre

Pipeta-se 10 mL da solução e transfere-se para um erlenmeyer de 250 ml.

Acrescentam-se 50 mL de água destilada.

Utilizam-se 5 gotas de indicador azul de bromofenol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Titula-se com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ até o ponto de viragem do amarelo para azul.

A acidez total para uma solução de fosfato de zinco, de acordo com padrão estabelecido pelo fabricante é de 1,5 a 2,0 pontos.

OBSERVAÇÃO: Quando não se tem o padrão desejado adiciona-se $\text{NaOH } 50\%$ para correção, e novamente se faz à verificação da acidez através da titulação.

4.7.3 Determinação de Nitrito de Sódio

Esta medida foi efetuada através da leitura no aparelho de vidro chamado recarômetro.

Enche-se o recarômetro, (Figura 4) eliminando-se as bolhas de ar.

Colocam-se 2 gramas de ácido sulfâmico PA.

Fecha-se rapidamente a boca do aparelho com o dedo polegar e vira-se a 180° para que o ácido alcance o topo da parte graduada.

Coloca-se o recarômetro na posição original e deixa-se em repouso por alguns minutos até cessar a reação.

Executa-se a leitura do volume de gás formado na coluna de reação.

O teor de aditivo para uma solução de fosfato de zinco, de acordo com padrão estabelecido pelo fabricante é de 0,3 – 0,5 pontos. Abaixo deste valor deve-se adicionar mais aditivo.

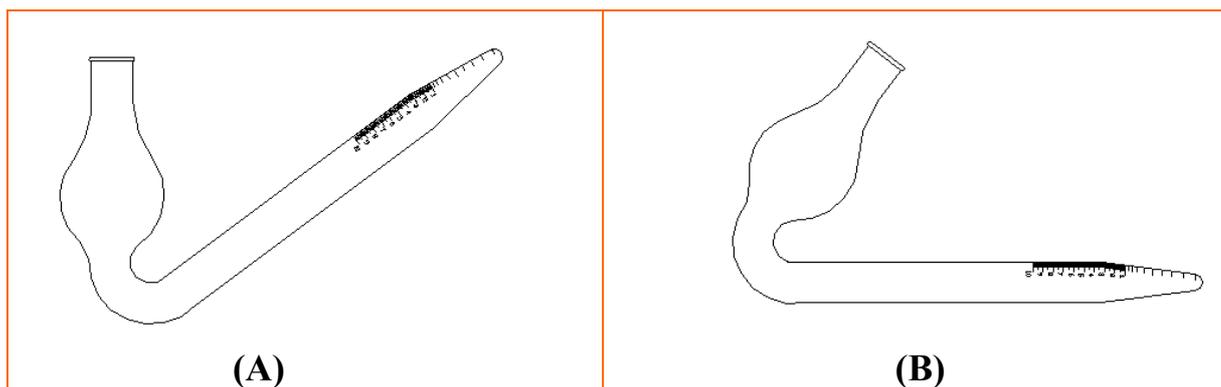


Figura 4: Desenho do Recarômetro, em A posição vertical e B posição horizontal.

4.7.4 Preparação dos eletrodos de trabalho

1ª. Etapa: Lixa-se a peça utilizando lixas de SiC, granas 320, 400 e 600, retirando-se totalmente a oxidação.

2ª. Etapa: Após o enxágüe mergulha-se a peça na solução de refinador deixando-a por 60 segundos. Após essa etapa finalmente coloca-se a peça na solução de fosfato de zinco/ferro deixando-a imersa por 3 minutos, obtendo-se assim a deposição de fosfato de zinco/ferro sobre a peça metálica. Retira-se a peça fosfatizada e a submete a um novo enxágüe em água corrente.

4.7.5 Medidas gravimétricas.

A análise gravimétrica tem como objetivo avaliar a influência do tempo de imersão no ativador sobre a camada de fosfato de zinco/ ferro. Para determinar a massa da camada de fosfato, pesou-se em balança analítica a amostra antes e depois da fosfatização, variando-se o tempo de imersão no banho de refinador.

4.7.6 Medidas de Potencial de Circuito Aberto (Eca).

Ao investigar os processos de eletrodo é expressamente importante fazer o controle do potencial de corrosão (E_{corr}). Quando a corrente é nula tem-se o potencial de corrosão, onde a velocidade de oxidação é igual à velocidade de redução, portanto a densidade de corrente $j_{ox} = j_{red}$.

Para as medidas de obtenção do potencial de corrosão, monta-se em uma célula de dois eletrodos: referência e trabalho, ligados ao voltímetro, vide figura 5. A diferença de potencial entre os dois eletrodos é medida e como o potencial do eletrodo de referência é constante, variações no potencial da célula são devidas somente à interfase do eletrodo de trabalho, que corresponde à atividade de espécies em solução às quais o eletrodo é sensível.

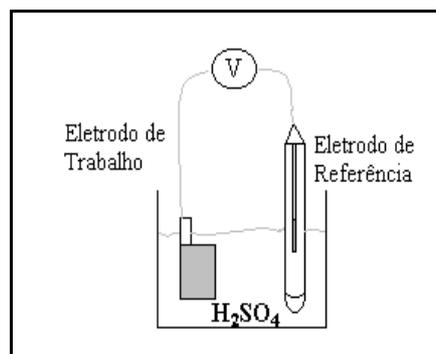


Figura 5: Arranjo Experimental para medições do potencial de corrosão.

4.7.7 Medidas de polarização e impedância eletroquímica.

Na polarização potenciodinâmica anódica, as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas. A polarização permite a obtenção de parâmetros cinéticos importantes, para avaliação do desempenho de diversos materiais frente à corrosão, através da polarização de um eletrodo.

Como complementação dos métodos de polarização utiliza-se a impedância eletroquímica, pois torna possível os estudos da interface do eletrodo que normalmente é representado por uma capacitância, C e uma resistência R_p ou R_{tc} , de acordo com os dados obtidos variando a frequência. Portanto avalia-se o desempenho do filme de fosfato, como barreira à corrosão, com e sem inibidor, para os dois fosfatos de zinco e ferro.

Para medidas de polarização e impedância aguarda-se a estabilização do E_{corr} (potencial de corrosão) do eletrodo de trabalho e depois se aplica o salto de sobretensão. No caso das medidas de polarização o salto pode ocorrer, por exemplo, de 10 em 10 mV por segundo. Nas medidas de impedância eletroquímica aplica-se a sobretensão desejada aguarda-se a estabilização da densidade de corrente e depois faz uma perturbação em potencial.

4.7.8 Análise Óptica

Após o polimento, fosfatização e ataque das amostras metálicas se registrou a imagem microscópica da superfície com diferentes aumentos (ex. 50 x, 100 x) por meio de um microscópio óptico com intuito de se analisar o estado de oxidação da superfície e se comparar com os resultados gravimétricos e de polarização.

4.7.9 Análise de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o mesmo intuito da microscopia ótica, porém com aumento superiores de 1.000 a 50.000 x, além de se poder por meio da análise química por energia dispersiva de raios – x se verificar a composição superficial da camada, de pontos selecionados (inclusões e fosfatos) e da matriz metálica.

4.7.10 Análise de Salt Spray

As amostras de aço carbono fosfatizadas com fosfato de zinco e fosfato de ferro, com e sem TTAH, foram pintadas com tinta pó poliéster branca, eletrostaticamente, e colocadas à câmara de Salt Spray por 500 horas, de acordo com a norma ASTM B 117, utilizando névoa de solução de NaCl 0,5 mol.L⁻¹, a 45 °C. Esta análise pode quantificar a resistência da camada de fosfato após pintura e exposição em câmara salina. Uma das principais⁽⁵²⁾ vantagens do ensaio de névoa salina contínuo está em ser um procedimento normalizado, cujas condições de ensaio são conhecidas e aceitas técnica e industrialmente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise gravimétrica

A influência do tempo de imersão do substrato no ativador na formação da camada de fosfato de zinco é verificada na figura 6.

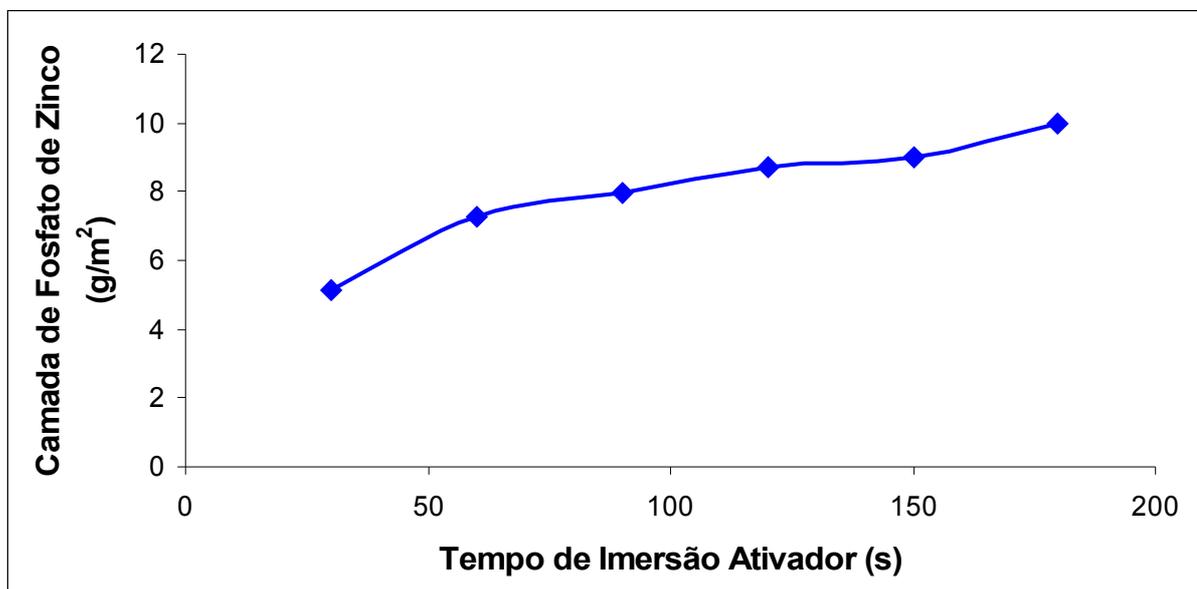


Figura 6: Influência do tempo de imersão no ativador, sobre a camada de fosfato de zinco.

De acordo com a figura 6, o tempo de imersão do substrato no ativador, foi estabelecido em 130 segundos, pois neste tempo, atinge-se o momento em que, mesmo aumentando o tempo de imersão no ativador, a camada de fosfato obtida ultrapassa a densidade superficial de 8 a 10 g m⁻², este valor médio de densidade é o utilizado industrialmente (ver item 3.6.6 desta dissertação), não sendo necessário um tempo maior de imersão do substrato na solução.

A influência do tempo de imersão no ativador na formação da camada de fosfato ferro é mostrada na figura 7.

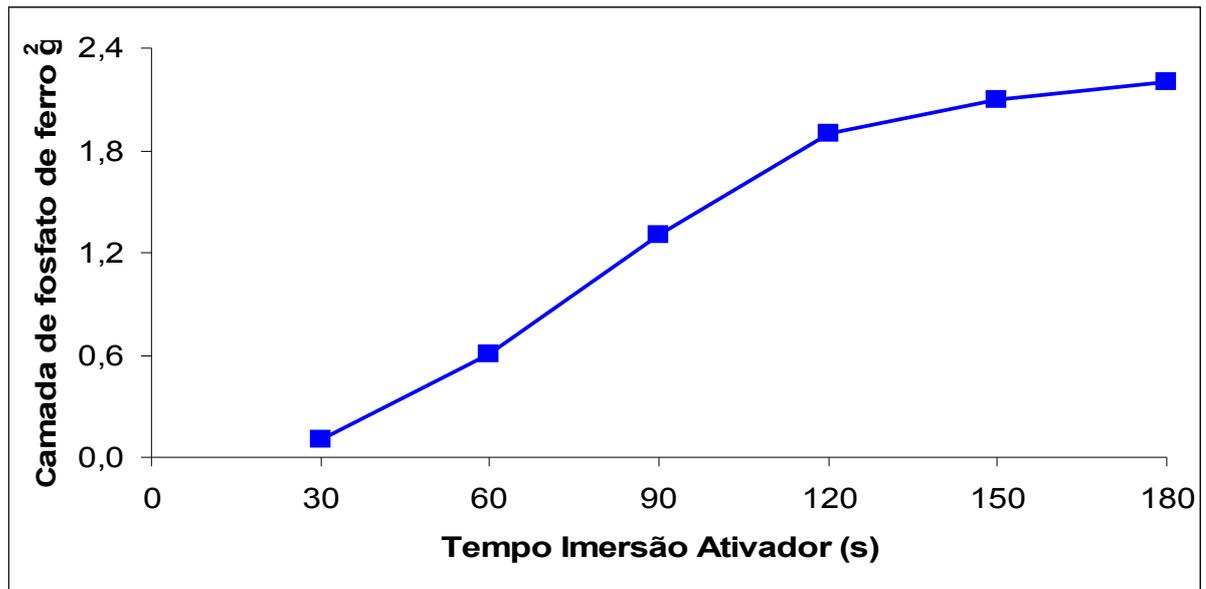


Figura 7: Influência do tempo de imersão no ativador, sobre a camada de fosfato de ferro.

Nessas condições a figura 7 mostra que o tempo de imersão do substrato no ativador foi estabelecido em 120 segundos, pois neste tempo obtém-se uma camada uniforme de fosfato de ferro sobre a superfície metálica também, verifica-se que a massa média da camada de fosfato é de aproximadamente de 2 g/m^2 , neste tempo.

De acordo com as figuras 6 e 7 verifica-se que a camada depositada sobre a amostra de aço carbono está diretamente ligada ao tempo de imersão da amostra no banho de ativador, para os dois tipos de fosfato.

5.2 Determinação do potencial de corrosão

O comportamento do potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008 em ácido, neutro e básico é mostrado nas figura 8A, 8B e 8C.

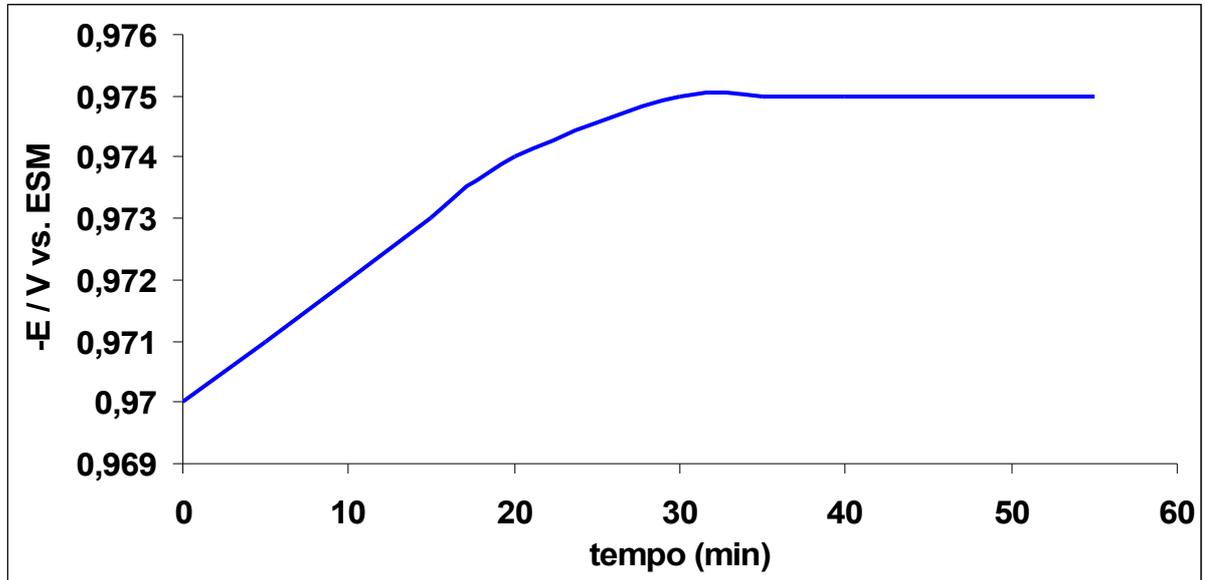


Figura 8A: Potencial de Circuito aberto para o aço carbono 1008 em meio de H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹.

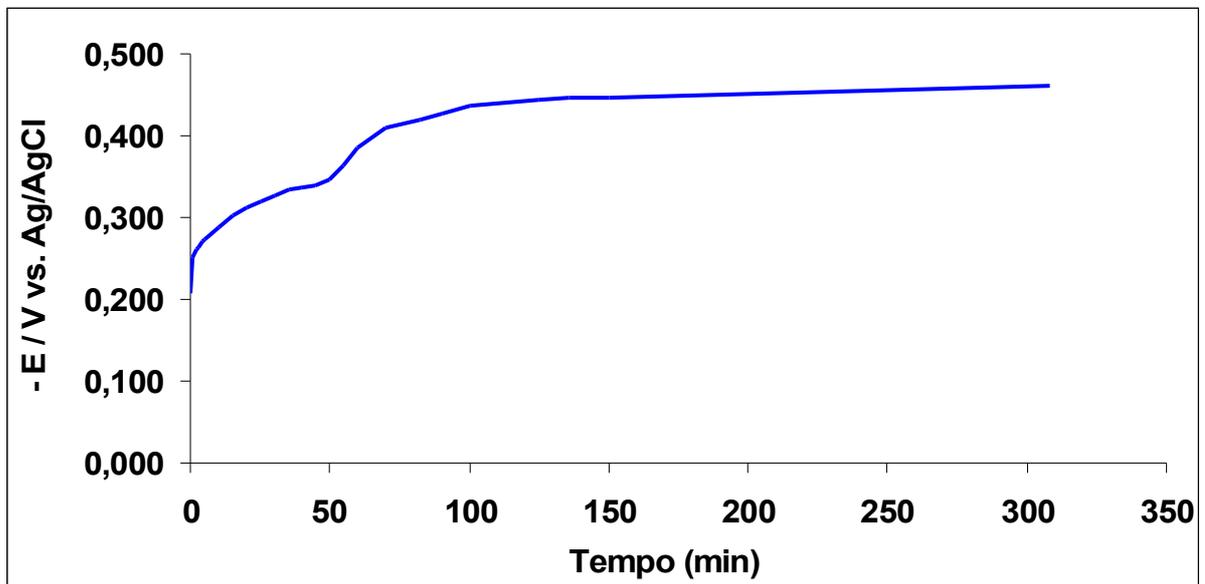


Figura 8B: Potencial de Circuito aberto para o aço carbono 1008 em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹.

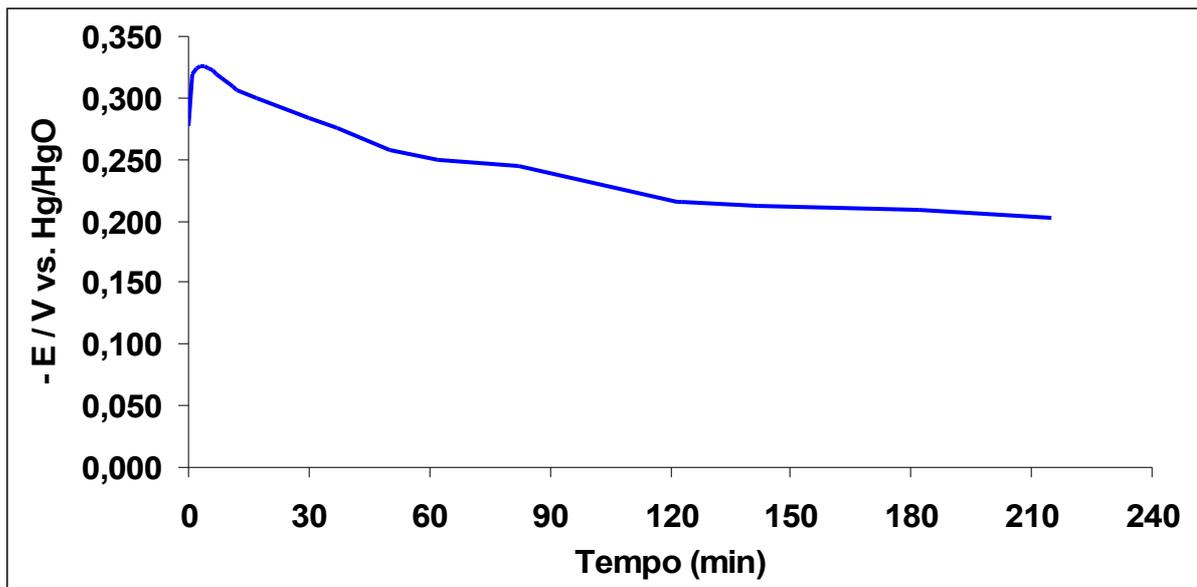


Figura 8C: Potencial de Circuito aberto para o aço carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol.L⁻¹.

Para os outros meios estudados figura 8 B e C, neutro e alcalino (NaCl e NaOH 0,5 mol L⁻¹), o comportamento do potencial de circuito aberto é semelhante ao da figura 8 A, ou seja o potencial muda de valores mais negativos para valores mais positivos, estabelecendo o potencial de corrosão (E_{corr}), vide tabela 3. Nota-se na figura C, que em meio de NaOH a evolução é para valores mais positivos inicialmente, depois de um certo tempo a evolução é para valores mais negativos, até a estabilização do E_{corr} .

Tabela 3: Potencial de corrosão para eletrodo de aço carbono 1008, com e sem fosfatização da superfície, após imersão em diferentes meios.

E_{corr} / mV	1008	1008 /PhZn	1008 /	1008 /PhFe	1008 /
Meio (referência)			PhZnTTAH		PhFeTTAH
H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ (ESM)	-975 ± 30	-960 ± 07	-900 ± 08	-935 ± 05	-940 ± 05
NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ (Ag/AgCl)	-450 ± 60	-300 ± 27	-250 ± 48	-680 ± 50	-572 ± 42
NaOH 0,5 mol.L ⁻¹ (HgO/OH)	-290 ± 10	-310 ± 05	-308 ± 12	-214 ± 05	-200 ± 15

Na tabela 3 nota-se que a adição de TTAH ao fosfato não alterou significativamente o valor do E_{corr} , sugerindo que não há alteração no mecanismo de nucleação do fosfato.

5.3 Curvas de polarização potenciodinâmica anódica

5.3.1 Análise das curvas de polarização para fosfatização do aço carbono a base de fosfato de zinco.

Nas figuras 9 a 11 têm-se as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008, apenas polido, contendo fosfato de zinco na presença ou ausência de TTAH, em meio ácido, neutro e básico.

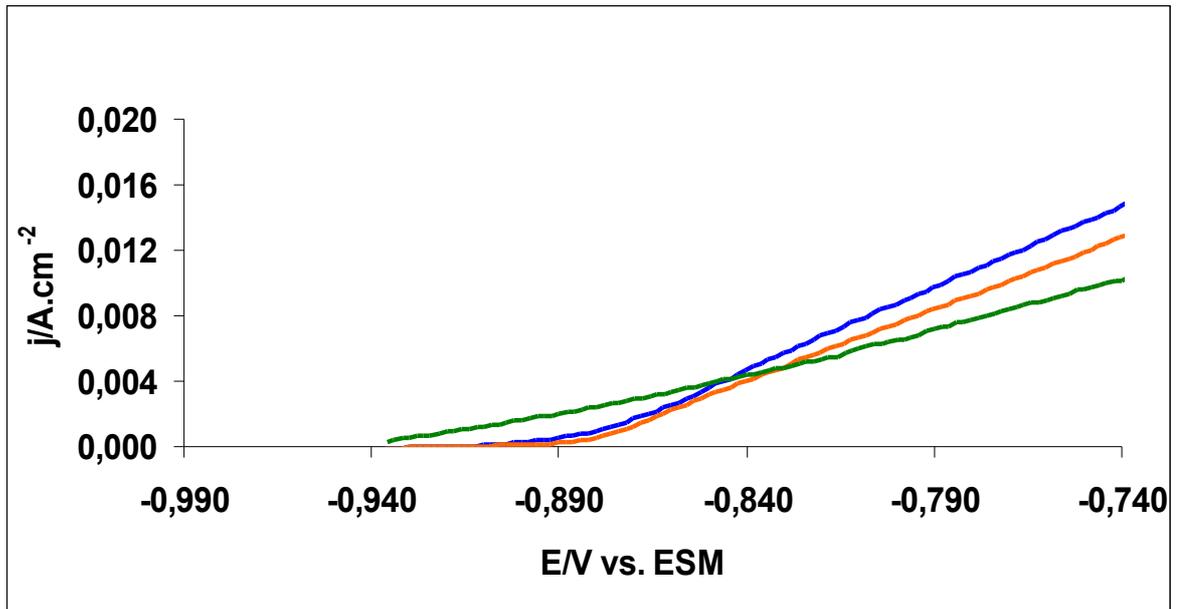


FIGURA 9: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} .

(—) apenas polido, (—) contendo PhZn, (—) contendo PhZnTTAH.

De acordo com a figura 9, em meio ácido, nota-se que o 1008/PhZnTTAH apresentou menor densidade de corrente em quase todo trecho de potencial anódico estudado, sugerindo uma maior resistência a oxidação do metal base. Visualizando a figura 9 em forma de sobretensão (figura 13) e não em potencial, pode-se prever PhZnTTAH terá menor densidade de corrente em toda extensão de potencial anódico estudado.

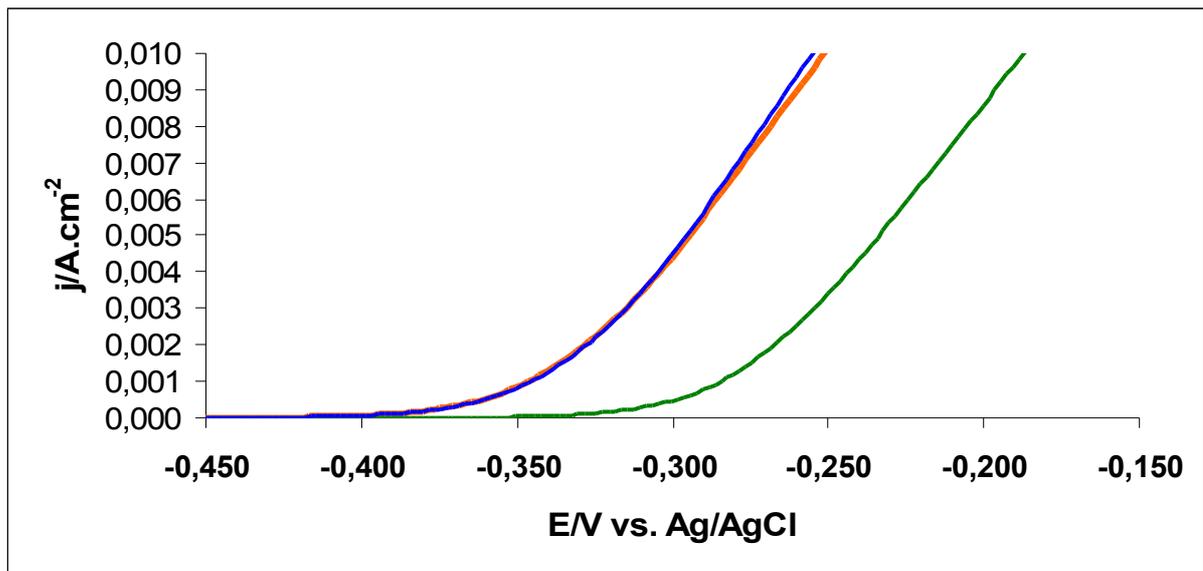


FIGURA 10: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹. Velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹.

(—) apenas polido, (—) contendo PhZn (—) contendo PhZnTTAH.

Em meio neutro, figura 10, verifica-se que a amostra 1008/PhZnTTAH, apresentou um potencial de transpassivação (designado de potencial de pite, E_p) mais positivo do que os outros sistemas, sugerindo que o aço 1008 com PhZnTTAH é menos susceptível a pites.

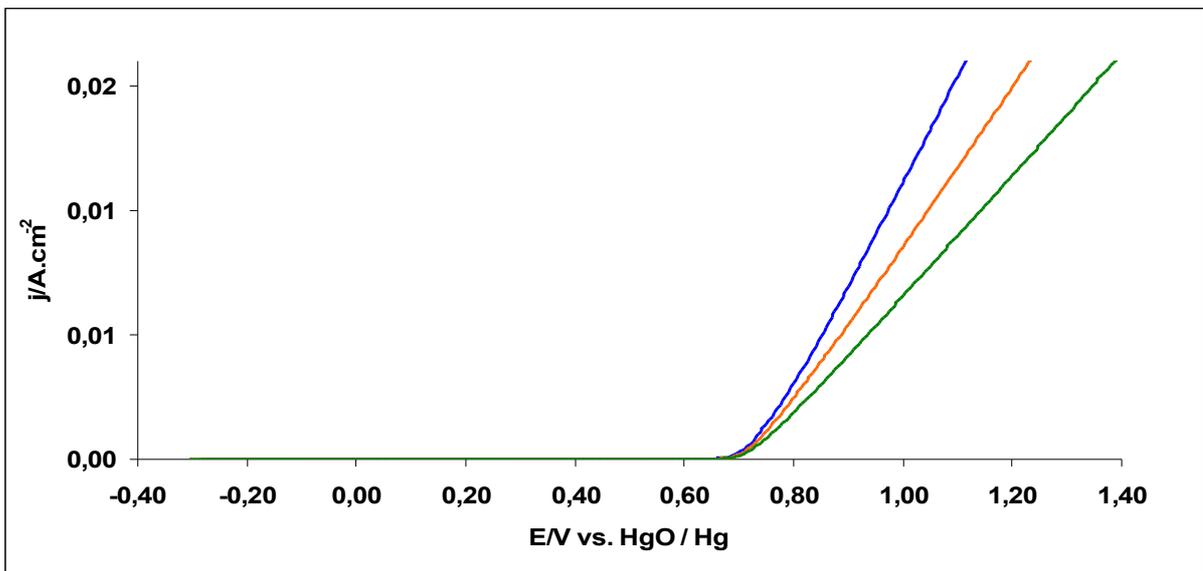


FIGURA 11: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹.

(—) apenas polido, (—) contendo PhZn, (—) contendo PhZnTTAH.

A figura 11 mostra que inicialmente a corrente permanece constante, com o aumento do potencial, isso é devido provavelmente a passivação da superfície do eletrodo pela geração de óxido e hidróxidos na superfície, porém em aproximadamente 700 mV a densidade de corrente aumenta, quando há o desprendimento destes óxidos e liberação de oxigênio. Nesta faixa de potencial de transpassivação nota-se que a amostra 1008/PhZnTTAH apresenta densidade de corrente menor em todo o trecho estudado sugerindo uma maior proteção ao metal base do que os outros sistemas estudados neste meio .

5.3.2 Análise das curvas de polarização para Fosfatização do aço carbono a base de fosfato de ferro.

As figuras 12, 14 e 16 referem-se às curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008 apenas polido e contendo fosfato de ferro na ausência e presença de TTAH, em meio ácido, neutro e básico.

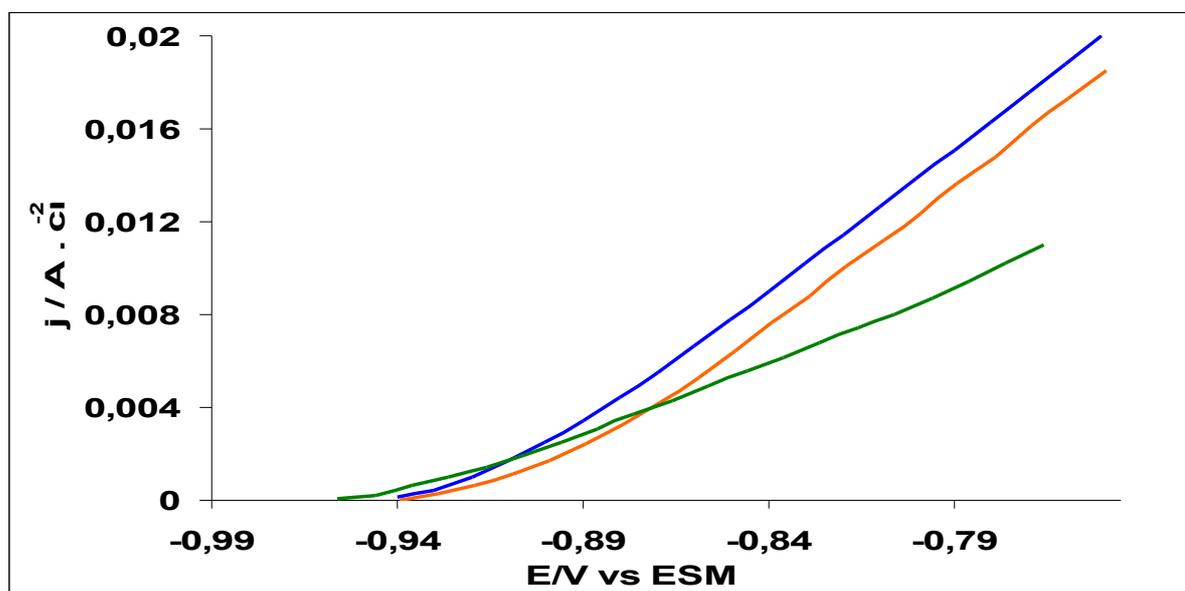


FIGURA 12: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} .

(—) apenas polido, (—) contendo PhFe, (—) contendo PhFeTTAH.

Verifica-se na figura 12 que a amostra de 1008/PhFeTTAH, apresenta menores valores de densidade de corrente (j) somente a partir do $E = -870 \text{ mV}$ versus ESM, entretanto

pode-se atribuir este comportamento ao deslocamento do E_{corr} .

Outra observação importante é em meio ácido o 1008/PhFeTTAH apresenta menor densidade de corrente em todo trecho anódico estudado do que o sistema 1008/PhZn, sugerindo que o fosfato de ferro com TTAH pode substituir o fosfato de Zinco, quando o aço carbono é exposto ao meio ácido. Esta observação é melhor verificada na figura 13.

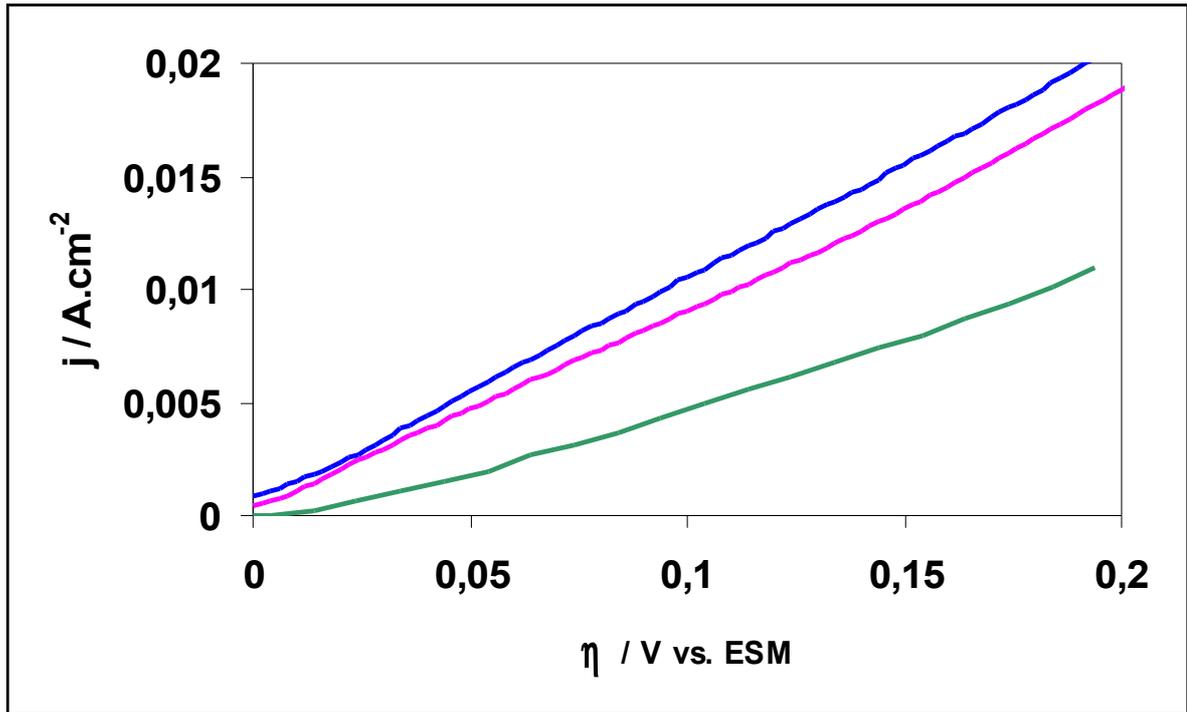


FIGURA 13: Curvas de sobretensão anódica do aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, v.v.= 1 mV.s^{-1} : (—) apenas polido, (—) contendo PhZn e (—) contendo PhFeTTAH.

Na figura 14 são apresentadas às curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008, fosfatizados e não, em NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

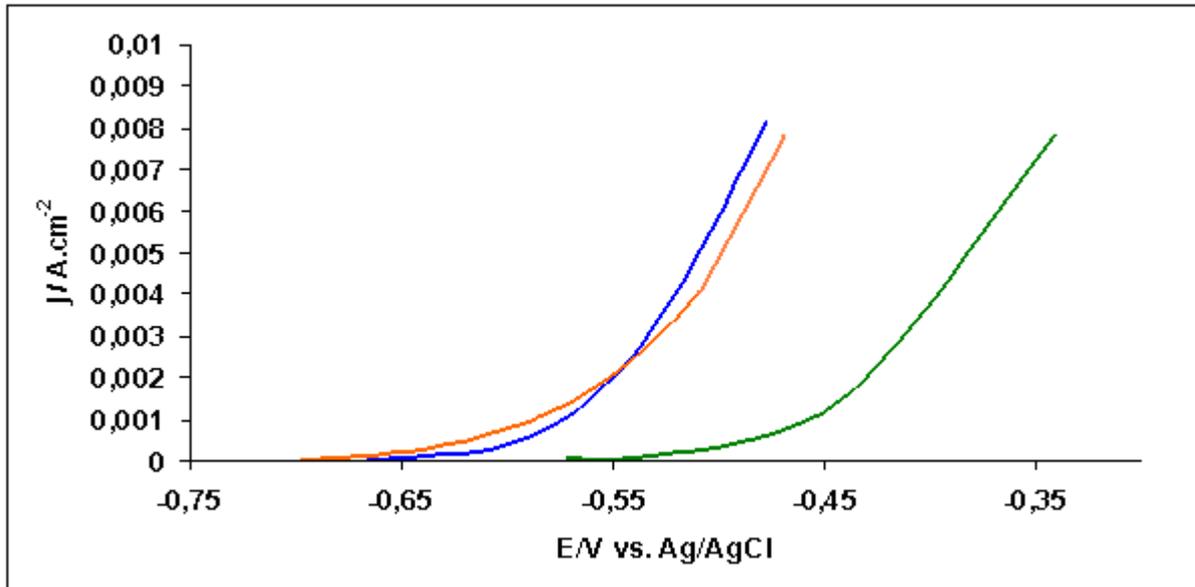


FIGURA 14: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹. Velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹.
 (—) apenas polido, (—) contendo PhFe, (—) contendo PhFeTTAH.

Na figura 14, visualiza-se os resultados de polarização anódica em meio neutro, NaCl 0,5 mol L⁻¹, nota-se que a amostra 1008/ PhFeTTAH, apresentou um potencial de pite mais positivo do que os outros sistemas, sugerindo que o aço 1008 com PhFeTTAH é menos susceptível a pites.

Para comprovação desta discussão na figura 15 é mostrada a microscopia óptica da amostra de aço 1008/PhFeTTAH, após a polarização anódica em meio NaCl 0,5 mol L⁻¹.

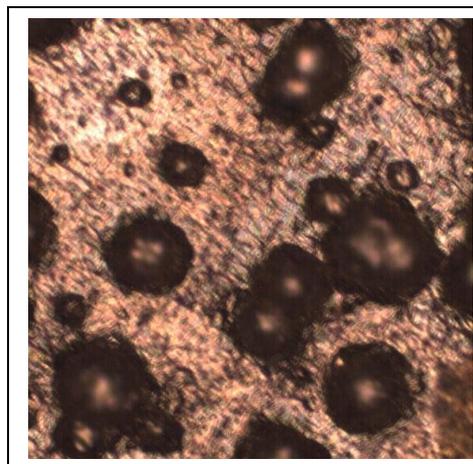


FIGURA 15: Microscopia óptica da superfície da amostra 1008/PhFeTTAH, após a polarização anódica em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹. Aumento de 200 x.

Na figura 15 é possível visualizar a formação de pites na superfície do metal, caracterizada por pequenas áreas alveolares (pites). O diâmetro do pite diminui com a profundidade, caracterizado nesta microscopia pelo brilho no interior do pite.

Verifica-se, ao se comparar os resultados do aço 1008/PhZnTTAH, vide figura 10, e o outro fosfatizado com PhFeTTAH, figura 14, observa-se que o potencial de pite é mais nobre para o último sistema, sugerindo que o aço 1008/PhFeTTAH é mais resistente ao processo de geração de corrosão por pites.

A figura 16 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008, sem e com fosfatização, em meio de NaOH 0,1 mol.L⁻¹.

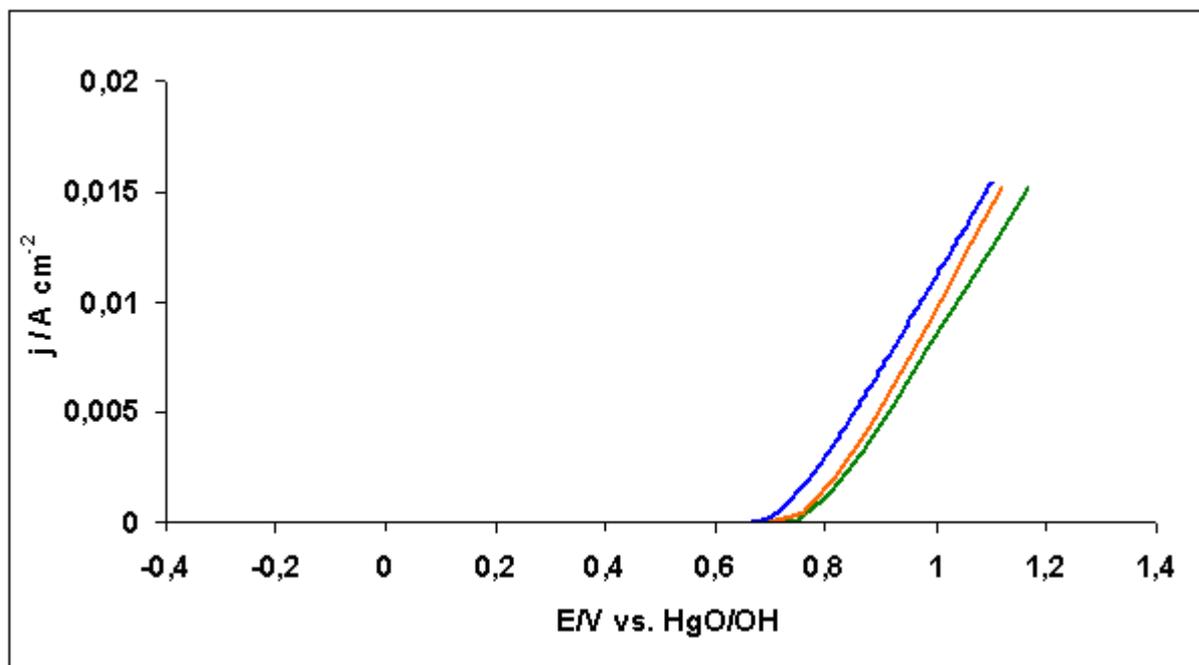


FIGURA 16: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹.

(—) apenas polido, (—) contendo PhFe, (—) contendo PhFeTTAH.

A polarização do aço carbono com fosfato de ferro com e sem TTAH, em meio alcalino, obedece ao mesmo comportamento que o sistema com fosfato de zinco, vide figura 11. Inicialmente tem-se a região de passivação da superfície somente próximo de 700 mV a densidade de corrente aumenta, provavelmente devido a quebra desta camada passiva. Assim como para o fosfato de zinco com TTAH, o potencial de transpassivação é levemente maior

para o aço fosfatizado com ferro na presença do TTAH

Ao se comparar o potencial de transpassivação para aço 1008/ PhZn (700 mV) da figura 11 e o potencial transpassivação para o aço 1008/PhFeTTAH da figura 16, este é um pouco mais positivo (750 mV), sugerindo que o filme PhFeTTAH seja mais resistente do que o PhZn, permitindo uma maior proteção a corrosão para o aço 1008 neste meio alcalino.

5.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

5.4.1 – Diagramas de impedância para o sistema com tratamento a base de fosfato de zinco.

As figuras 17 a 19 referem-se aos diagramas de impedância eletroquímica para aço carbono 1008 polido, contendo fosfato de zinco, com e sem TTAH, em meio ácido, neutro e básico.

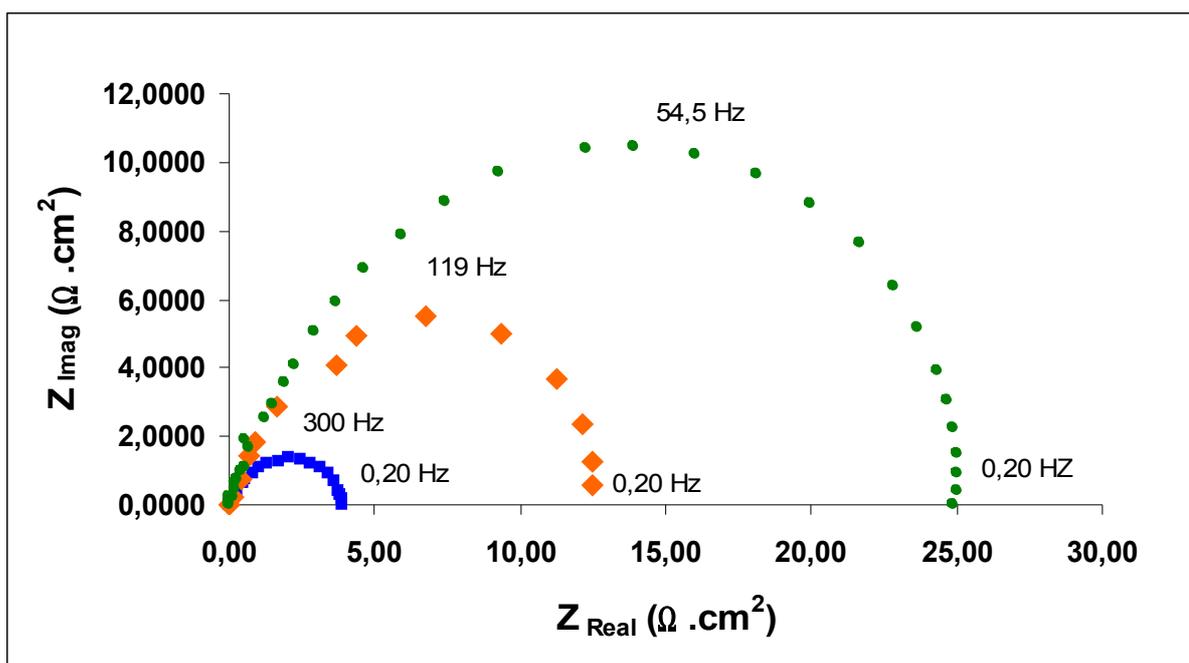


FIGURA 17: Diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{perturbação}} = \pm 5 \text{ mV}$ em relação ao E_{corr} vs. ESM.

(-■-) apenas polido, (-◆-) contendo PhZnTTAH, (-●-) contendo PhZnTTAH.

Observa-se na figura 17, em meio ácido, a resistência à polarização do aço 1008 aumenta na seguinte seqüência:

- $R_p 1008 = 4,1 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$;
- $R_p 1008/ \text{PhZn} = 12,3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$;
- $R_p 1008/\text{PhZnTTAH} = 24,9 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$.

Estes resultados mostram que o sistema contendo fosfato de zinco na presença do TTAH apresenta melhores propriedades de barreira à corrosão, do que o filme de fosfato de zinco sem inibidor, confirmando os resultados de polarização anódica anteriores.

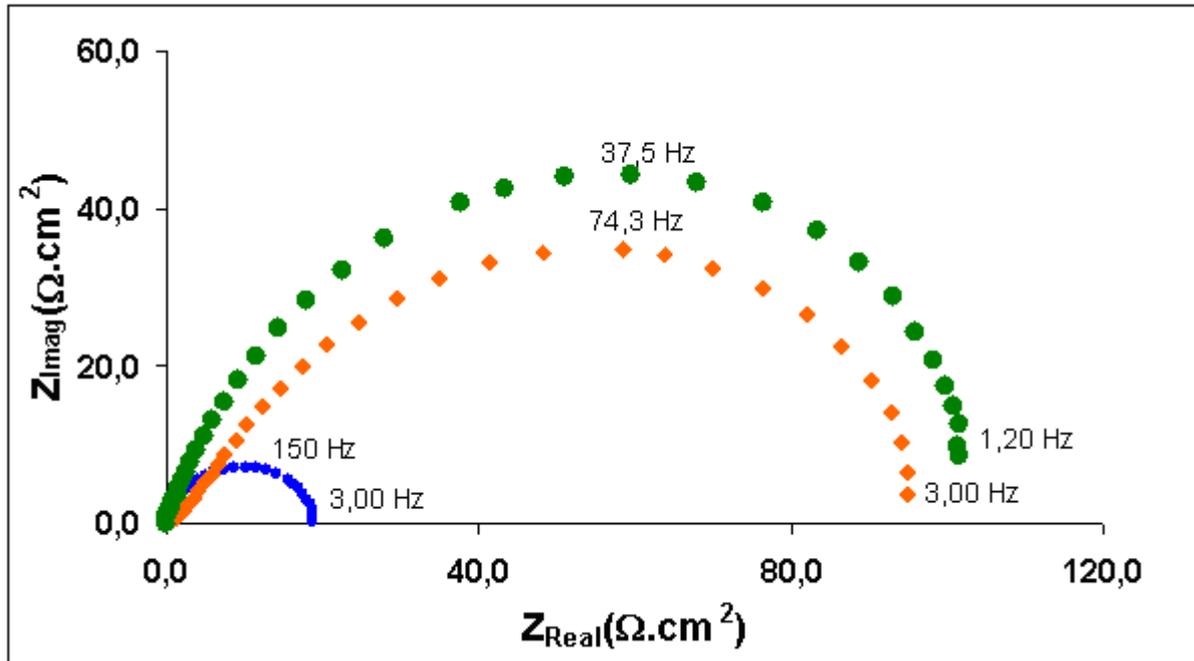


FIGURA 18: Diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008 em meio de $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{perturbação}} = \pm 5 \text{ mV}$ em relação ao E_{corr} vs. Ag/AgCl .

(-■-) apenas polido, (-◇-) contendo PhZnTTAH, (-●-) contendo PhZnTTAH.

De acordo com a figura 18 a resistência à polarização para o aço 1008 aumenta na seguinte seqüência:

- $R_p 1008 = 18,5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$;
- $R_p 1008/ \text{PhZn} = 93,5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$.

Verifica-se que a resistência a polarização em meio de NaCl é maior para 1008/PhZn. A resistência à polarização do substrato contendo PhZnTTAH apresenta valor elevado e o arco capacitivo não se fecha, sugerindo, portanto, que o TTAH melhore a inibição da reação de oxidação do material metálico.

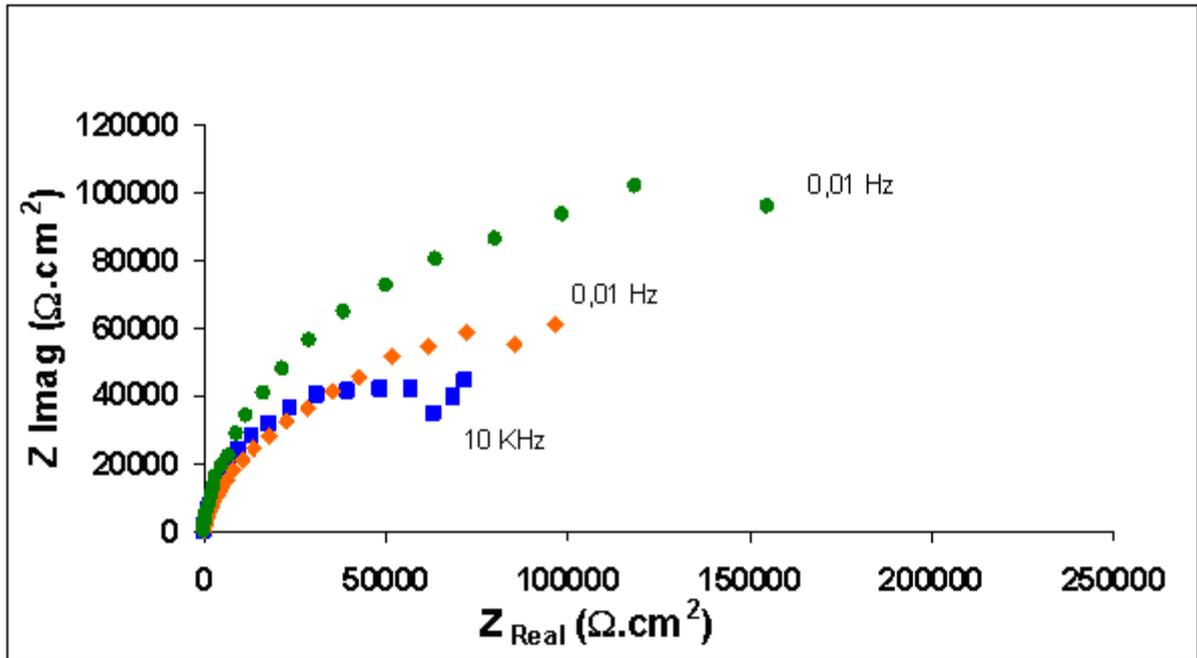


FIGURA 19: Diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, E_{perturbação} = ±5 mV em relação ao E_{corr} vs. HgO/Hg.

(-■-) apenas polido, (-◆-) contendo PhZnTTAH, (-●-) contendo PhZnTTAH.

De acordo com a figura 19, em meio alcalino, o diagrama de impedância mostra que as resistências tendem a valores muito elevados, ou seja, os arcos capacitivos não se fecham, sugerindo uma elevada resistência do filme gerado na superfície do metal.

5.4.2 – Diagramas de impedância para o sistema com tratamento a base de fosfato de ferro.

As figuras 20 a 22 referem se aos diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008: polido, contendo fosfato de ferro, com e sem TTAH, em meio ácido, neutro e básico.

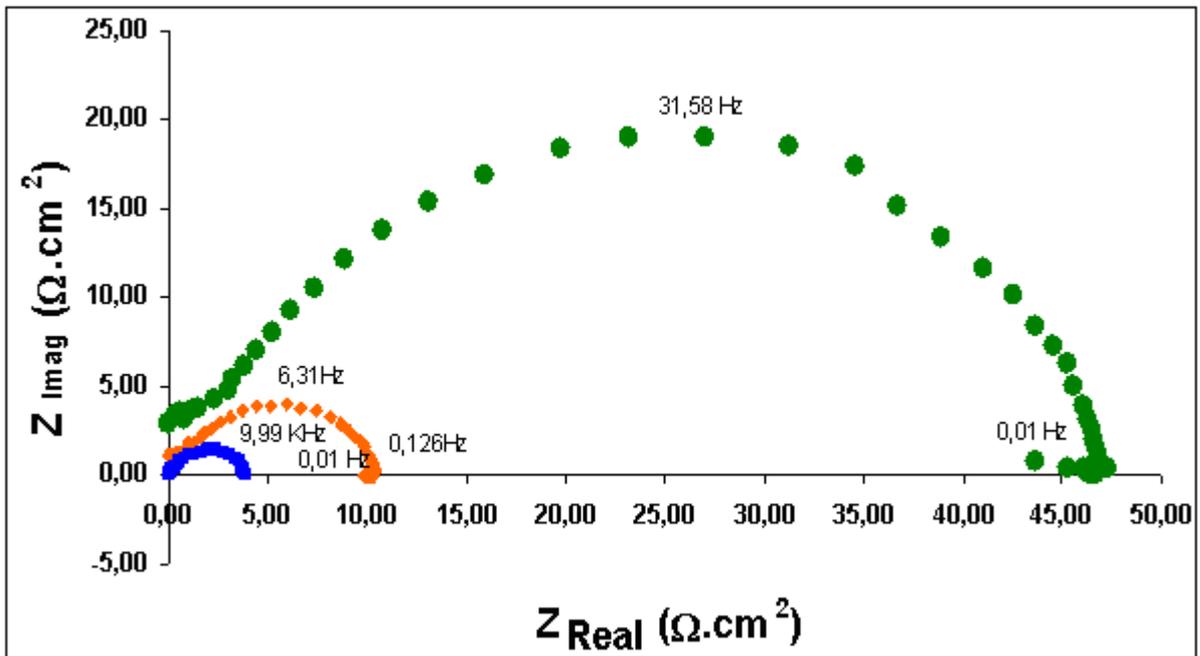


FIGURA 20: Diagrama de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{perturbação}} = \pm 5 \text{ mV}$ em relação ao E_{corr} vs. ESM.

(-■-) apenas polido, (-◆-) contendo PhFe, (-●-) contendo PhFeTTAH.

A resistência à polarização do aço 1008, sem e com fosfato, em meio ácido da figura 20, aumenta na seguinte seqüência:

- R_p 1008 = $4,1 \text{ } \Omega.\text{cm}^{-2}$
- R_p 1008/ PhFe = $9,65 \text{ } \Omega.\text{cm}^{-2}$
- R_p 1008/ PhFeTTAH = $43,6 \text{ } \Omega.\text{cm}^{-2}$

Este resultado mostra que o filme 1008/ PhFeTTAH apresenta maior R_p , sugerindo um filme mais resistente a corrosão neste meio ácido.

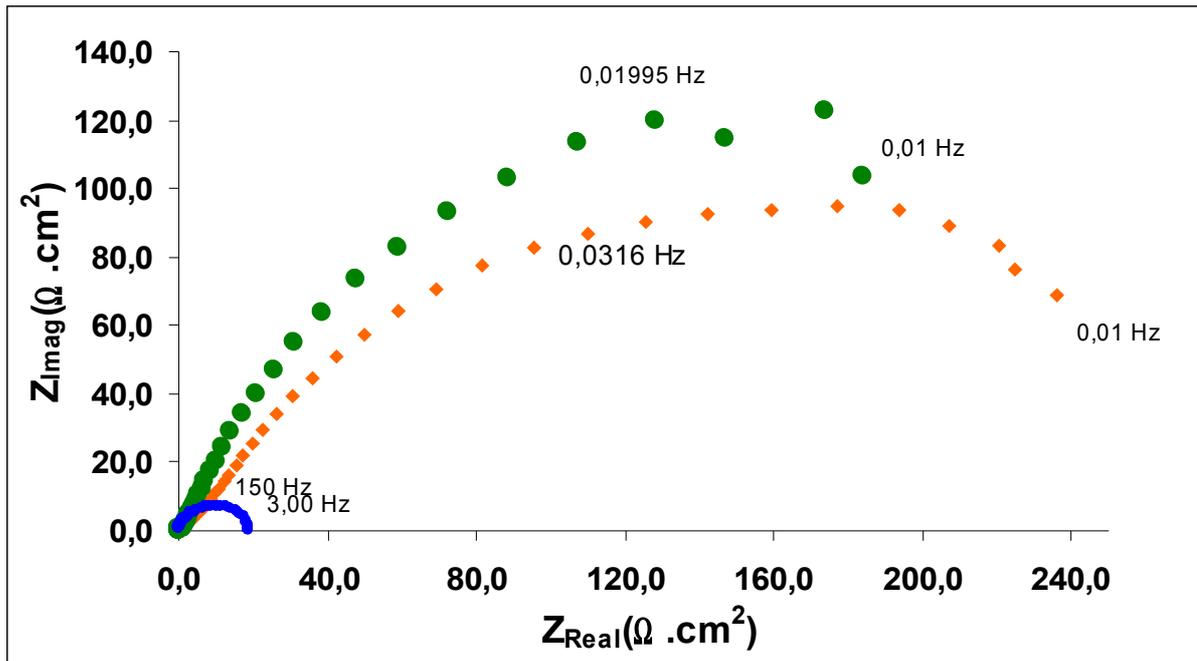


FIGURA 21: Diagrama de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008 em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹, E_{perturbação} = ±5 mV em relação ao E_{corr} vs. Ag/AgCl.

(-■-) apenas polido, (-◇-) contendo PhFe, (-●-) contendo PhFeTTAH.

Ao realizar a medida de impedância, para avaliação do filme de fosfato de ferro, percebe-se através do resultado da figura 21, que a resistência à polarização no meio salino, segue o mesmo comportamento do filme de fosfato de zinco, vide figura 18. As resistências tendem a valores muito elevados o que sugere uma elevada resistência do filme na superfície do metal neste meio.

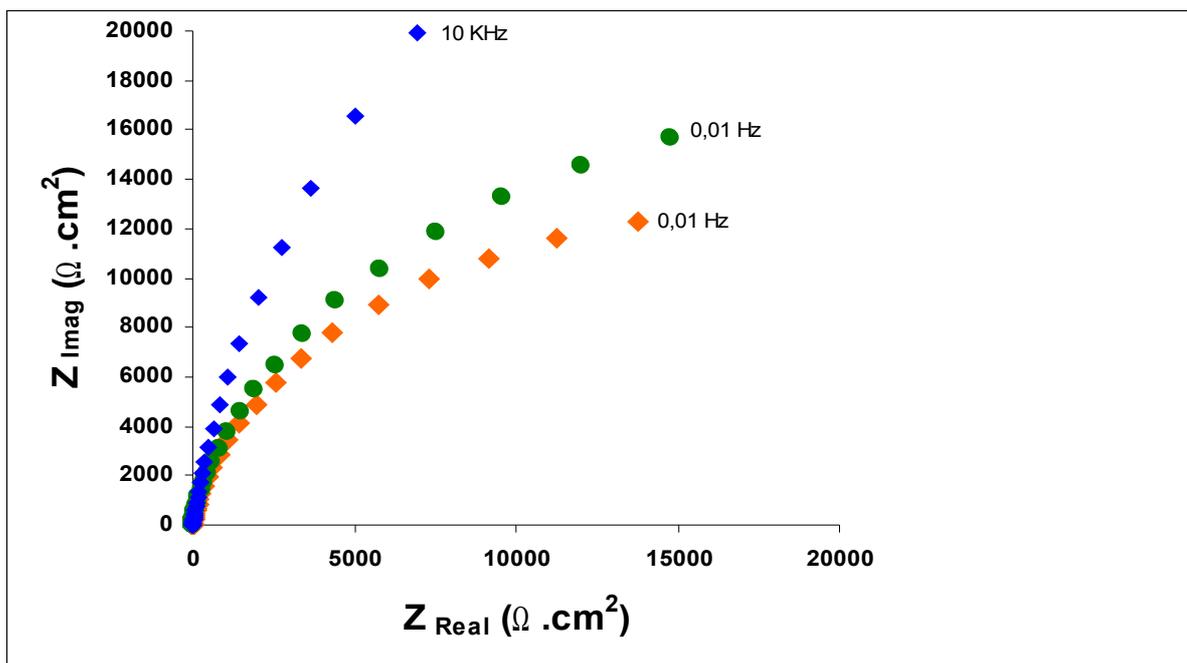


FIGURA 22: Diagrama de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, E_{perturbação} = ±5 mV em relação ao E_{corr} vs. HgO/Hg.

(-■-) apenas polido, (-◇-) contendo PhFe, (-●-) contendo PhFeTTAH.

Para o meio alcalino, a figura 22 mostra que realmente têm-se valores elevados de resistência, para as três amostras estudadas. Neste meio tem-se o praticamente o mesmo comportamento para os dois tratamentos estudados, fosfato de zinco, vide figura 19 e fosfato de ferro, neste caso tem-se as resistências tendendo ao infinito, sugerindo um filme mais resistivo no caso do 1008/ PhFeTTAH.

Na tabela 4 tem-se a comparação das resistências à polarização para o aço 1008 com fosfato de zinco e fosfato de ferro na presença de TTAH.

Tabela 4: Comparação entre a resistências a polarização para as amostras de aço 1008 com fosfato de zinco e ferro com TTAH.

SUBSTRATO	R _p / Ω.cm ⁻²		
	Ácido	Neutro	Alcalino
1008/ PhZn	12,3	93,5	∞
1008/ PhFeTTAH	43,6	> 200	∞

Na tabela 4 evidencia-se a maior resistência à polarização para o filme de PhFeTTAH

para o aço carbono nos três meios estudados, sugerindo que o em relação a oxidação o 1008/PhZn pode ser substituído pelo PhFeTTAH, o qual é mais econômico industrialmente e causa menor impacto ao meio ambiente.

5.5 Microscopia Óptica

A figura 23 mostra a morfologia da superfície da matriz de aço carbono, contendo fosfato de zinco, com e sem TTAH.

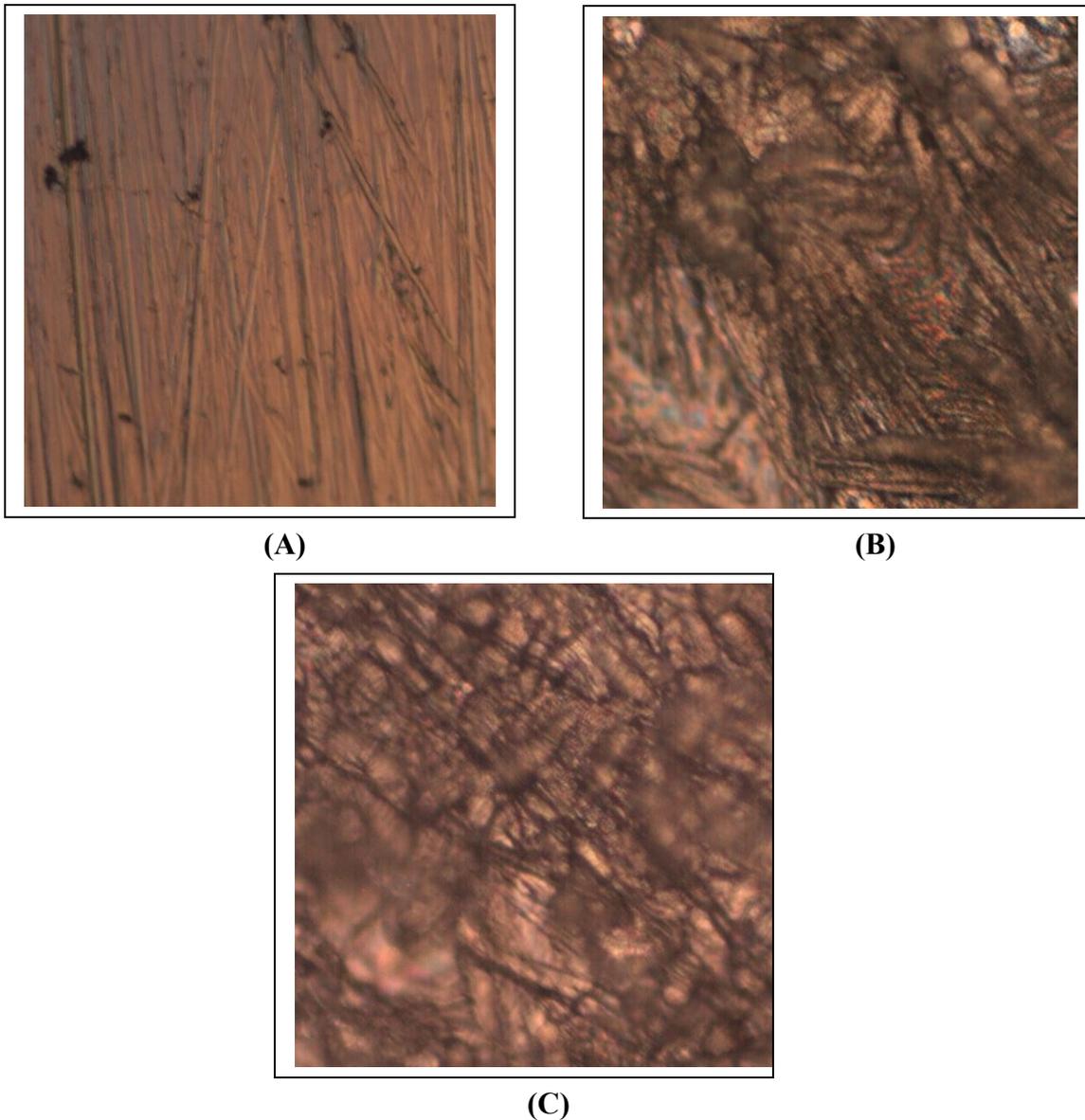


Figura 23: Microscopias ópticas com aumento de 500 x: (A) para o substrato polido, (B) substrato com fosfato de Zinco e (C) Substrato com fosfato de Zinco + tolitriazol.

Os resultados da micrografia óptica da figura 23 sugerem que o filme de fosfato de zinco é bastante uniforme, sugerindo uma estrutura no formato de grãos, que recobrem toda a superfície metálica, porém a morfologia da superfície fosfatizada na presença do TTAH é mais compacta, com menor porosidade.

A figura 24 mostra a morfologia da superfície da matriz de aço carbono, contendo fosfato de ferro, com e sem TTAH.

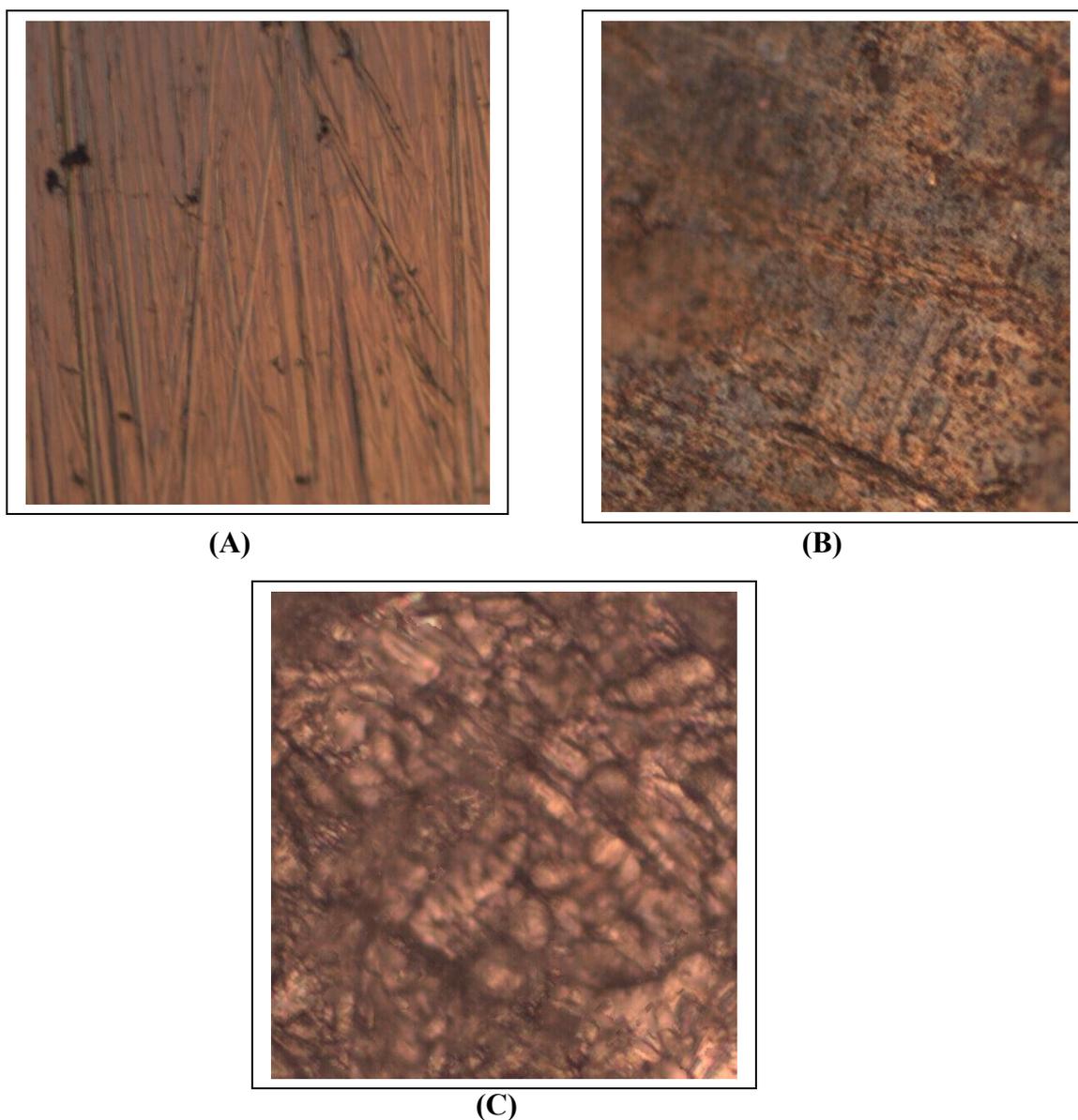


Figura 24: Microscopias ópticas com aumento de 500 x: (A) para o substrato polido, (B) substrato com fosfato de Ferro e (C) Substrato com fosfato de Ferro + tolitriazol.

Os resultados da micrografia óptica da figura 24 sugerem um filme de fosfato de ferro fino, pouco uniforme, porém ao comparar-se o filme de fosfato de ferro sem e com TTAH, percebe-se uma maior uniformidade do filme de fosfato de ferro na presença do TTAH.

5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 25 a 29 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras do substrato metálico polido e fosfatizado com fosfato de zinco com e sem inibidor.

A figura 25 mostra a morfologia da superfície do substrato metálico, apenas polido.

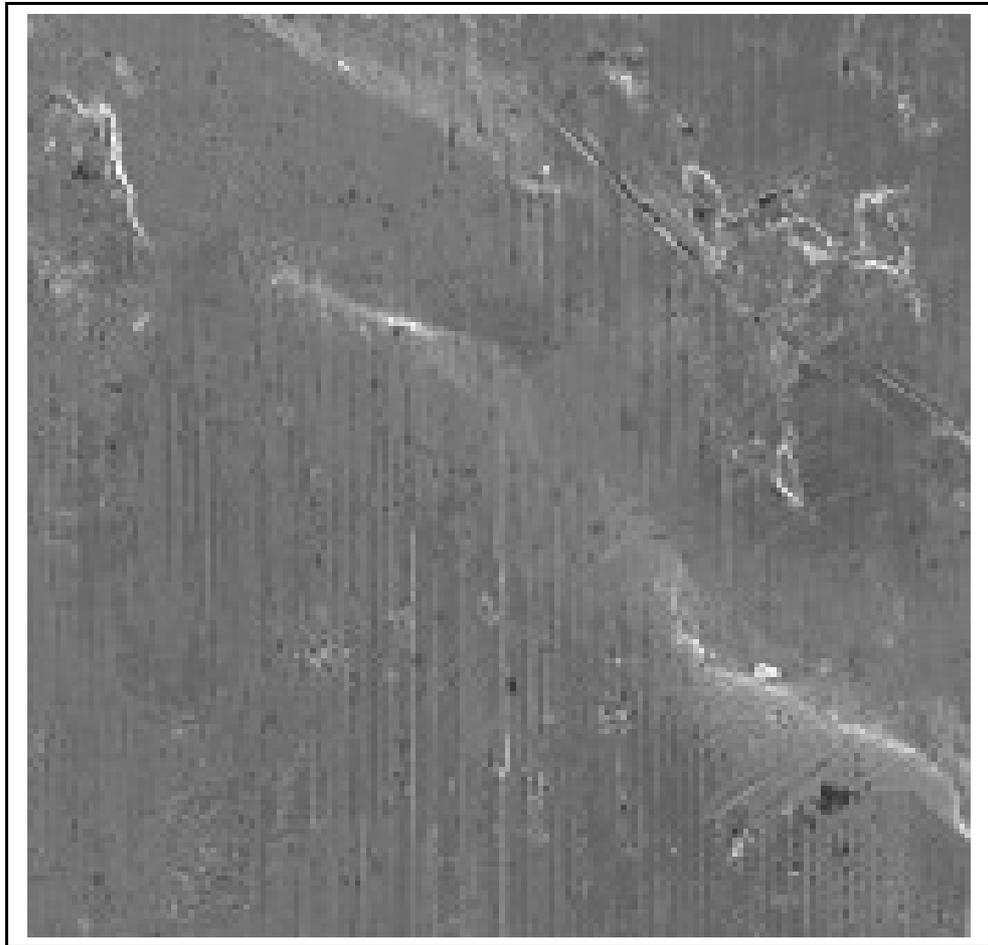


Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura da superfície gerada por energia dispersiva da matriz de aço carbono 10008 apenas polida até 1 μm com aumento de 1000 x.

Na figura 25, verifica-se a existência de “buracos” alveolares e ilhas brancas na superfície do aço 1008, os buracos podem ser atribuídos as inclusões arrancadas no polimento

e as ilhas brancas a ilhas perliticas⁽¹⁴⁾.

A figura 26 mostra a morfologia da superfície do substrato metálico com fosfato de zinco.



Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura da superfície gerada por energia dispersiva do aço 1008 contendo fosfato de zinco com aumento de 2500 x.

A imagem da figura 26 mostra a característica dos cristais de fosfato de zinco no formato de agulhas. Na figura 27 é verificada a distribuição média do tamanho das partículas.

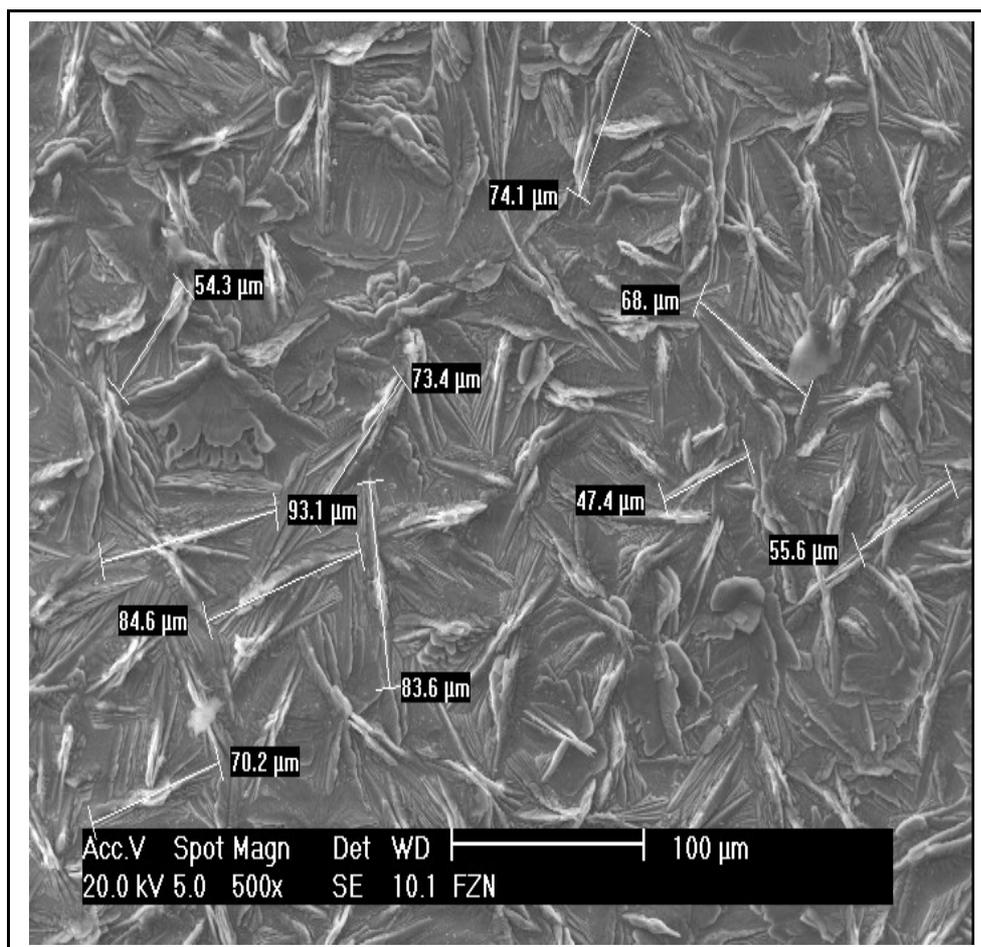


Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura da superfície gerada por energia dispersiva do aço 1008 contendo fosfato de zinco com aumento de 500 x.

Através da figura 27 verifica-se que o tamanho médio dos cristais de fosfato de zinco no formato de agulhas de 70,42 μm de comprimento.

A figura 28 mostra a morfologia da superfície do substrato metálico, fosfatizado com fosfato de zinco, na presença do TTAH.

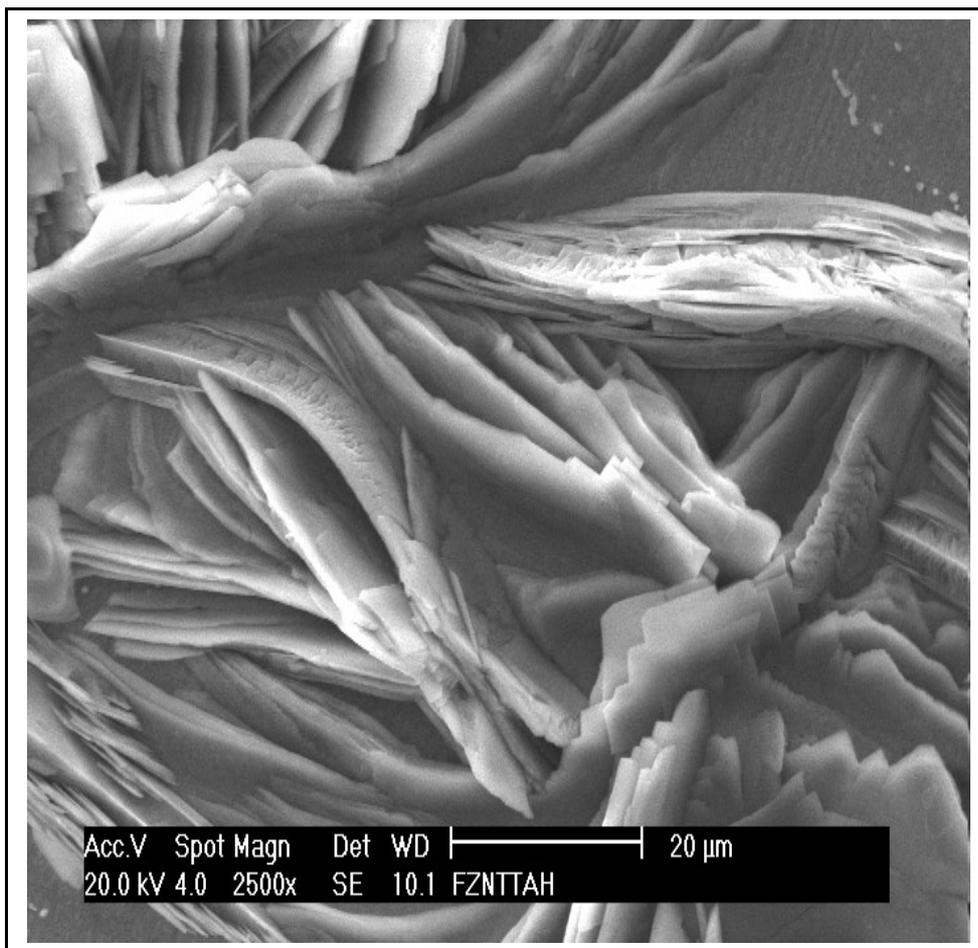


Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura da superfície gerada por energia dispersiva do aço 1008 contendo fosfato de zinco com TTAH em um aumento de 2500 x.

A figura 28 evidencia que os cristais de fosfato de zinco com TTAH são maiores que os cristais de fosfato de zinco sem TTAH. Na figura 29 é verificada a distribuição média do tamanho das partículas.

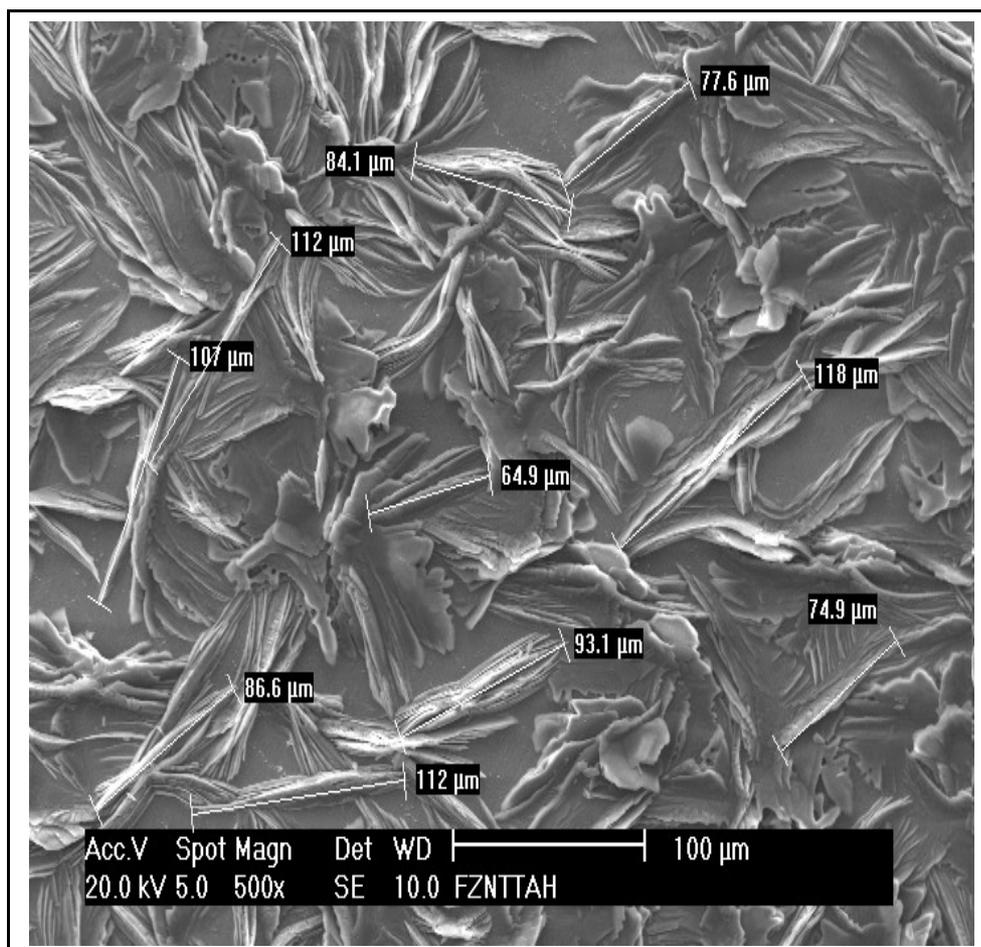


Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura da superfície gerada por energia dispersiva do aço 1008 contendo fosfato de zinco com TTAH em um aumento de 500 x.

Através da figura 29 que a largura média dos cristais de fosfato de zinco com TTAH no formato de agulhas é 93 μm . Comparando-se os resultados da figuras 29 e 27, nota-se que na presença do TTAH formam-se cristais de fosfato de zinco maiores, diferente dos estudos do grupo⁽²⁵⁾ onde o benzotriazol diminui os cristais do fosfato de zinco.

As figuras 30 e 31 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras do substrato metálico fosfatizado com fosfato de ferro com e sem inibidor.

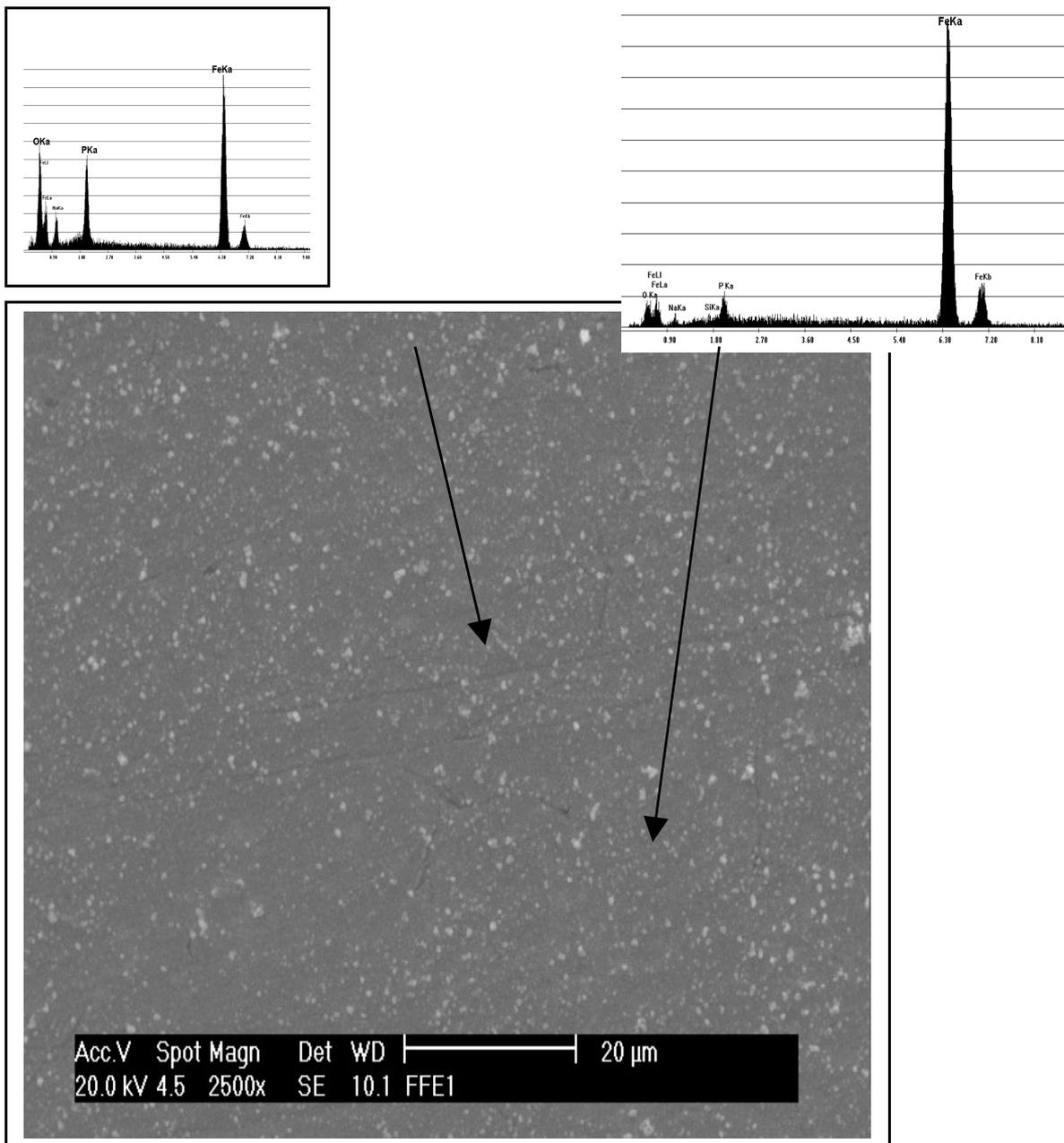


Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura da superfície gerada por energia dispersiva do aço 1008 contendo fosfato de ferro em um aumento de 2500 x.

Através da figura 29 é possível perceber que o filme de fosfato de ferro é amorfo e apresenta pontos brancos e pretos, que identificam a composição da camada. De acordo com os difratogramas gerados pelo MEV, os pontos brancos correspondem ao fosfato de ferro sobre a superfície, já os pretos indicam a superfície de ferro da amostra, portanto o filme de fosfato de ferro possui maior porosidade que o filme de fosfato de zinco.

Na figura 31, com aumento de 10.000 x esses pontos são melhor visualizados.

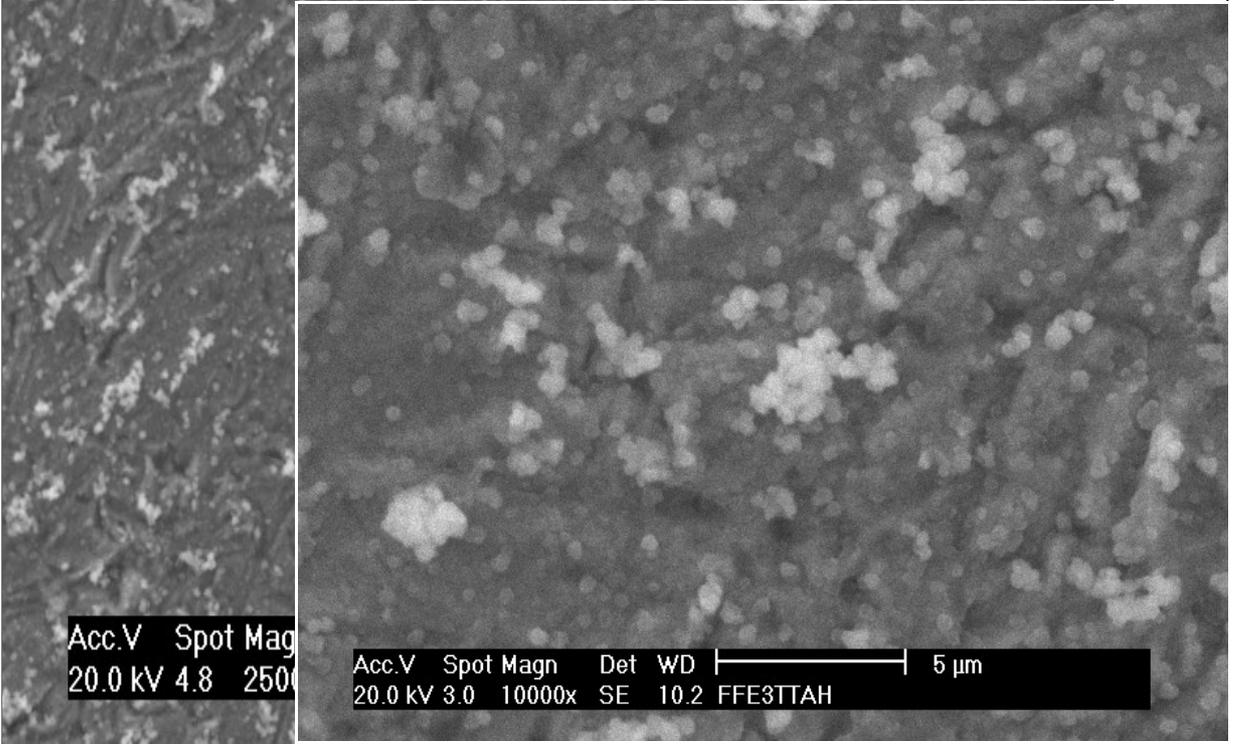
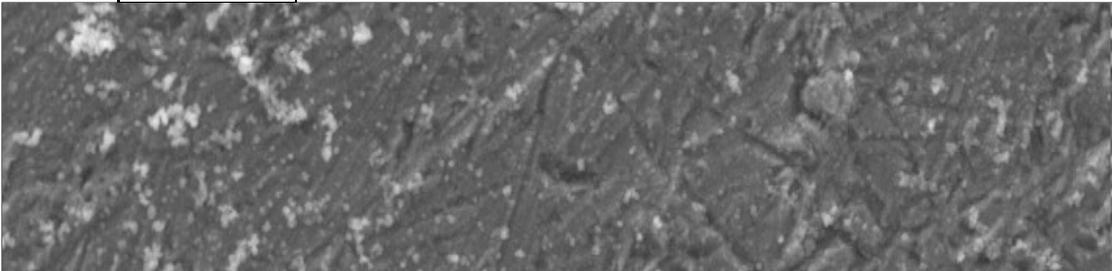
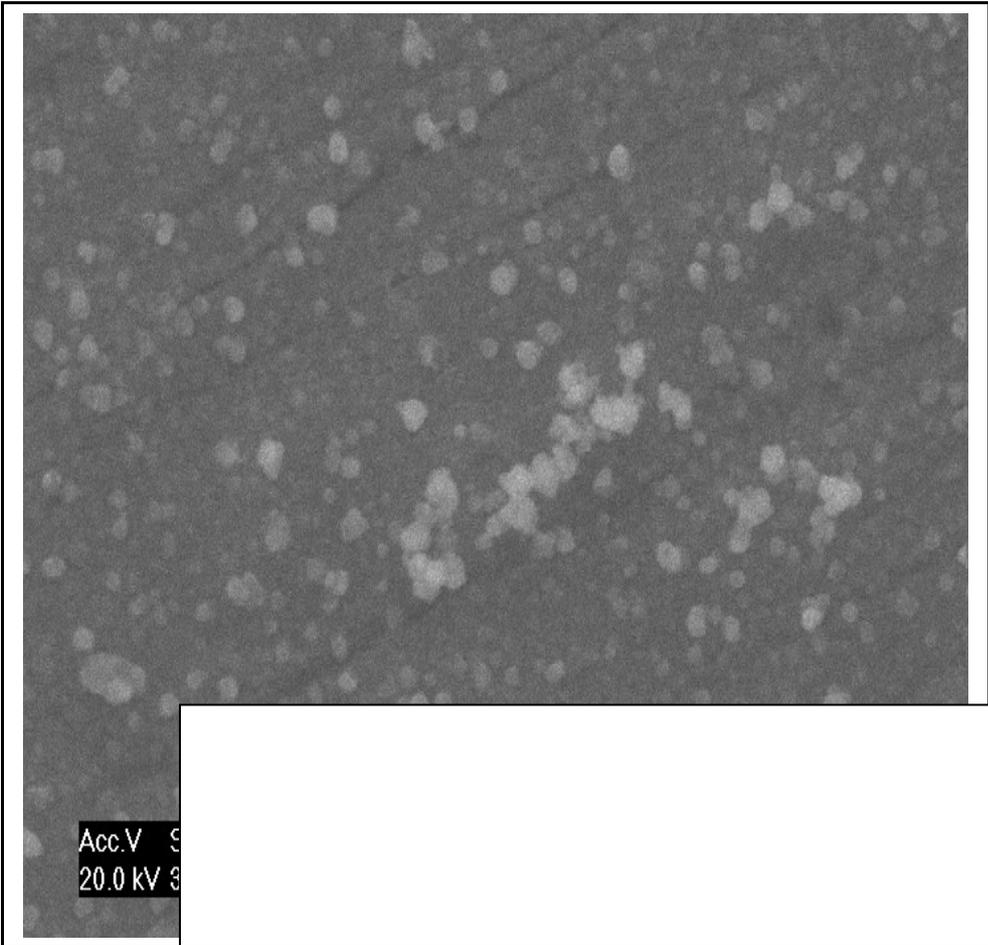


Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura da superfície gerada por energia dispersiva do aço 1008 contendo fosfato de ferro com TTAH em um aumento de 2500 x e 10.000 x.

Ao adicionar o TTAH no banho de fosfato de ferro, obtém-se um filme mais uniforme de fosfato, isso fica claro quando se compara nas figuras 31 e 32. Na presença do TTAH (fig. 32) tem-se uma quantidade maior de pontos brancos na superfície, que correspondem ao fosfato de ferro precipitado sobre a superfície.

5.7 Ensaios em câmara de *Salt Spray*

Até o presente momento em termos de ensaios eletroquímicos, óticos e de microscopia eletrônica de varredura, pode-se verificar que o filme de fosfato de ferro contendo TTAH é mais resistente à corrosão que o de fosfato de zinco, entretanto a MEV mostrou uma

distribuição falha do PhFe na superfície do aço 1008, e isto poderia quando se aplica a tinta permitir infiltração e pouca resistência da tinta na superfície, podendo gerar corrosões localizadas mais acentuadas.

Para se averiguar se isto ocorre ou não nesta etapa experimental procede-se a análise dos filmes gerados sobre a superfície do aço, pintados com tinta pó poliéster, da cor branca e se executa os ensaios em câmara salina.

A figura 33 mostra o resultado da análise de *salt spray* em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% para amostras de aço carbono fosfatizadas com fosfato de zinco com e sem TTAH.

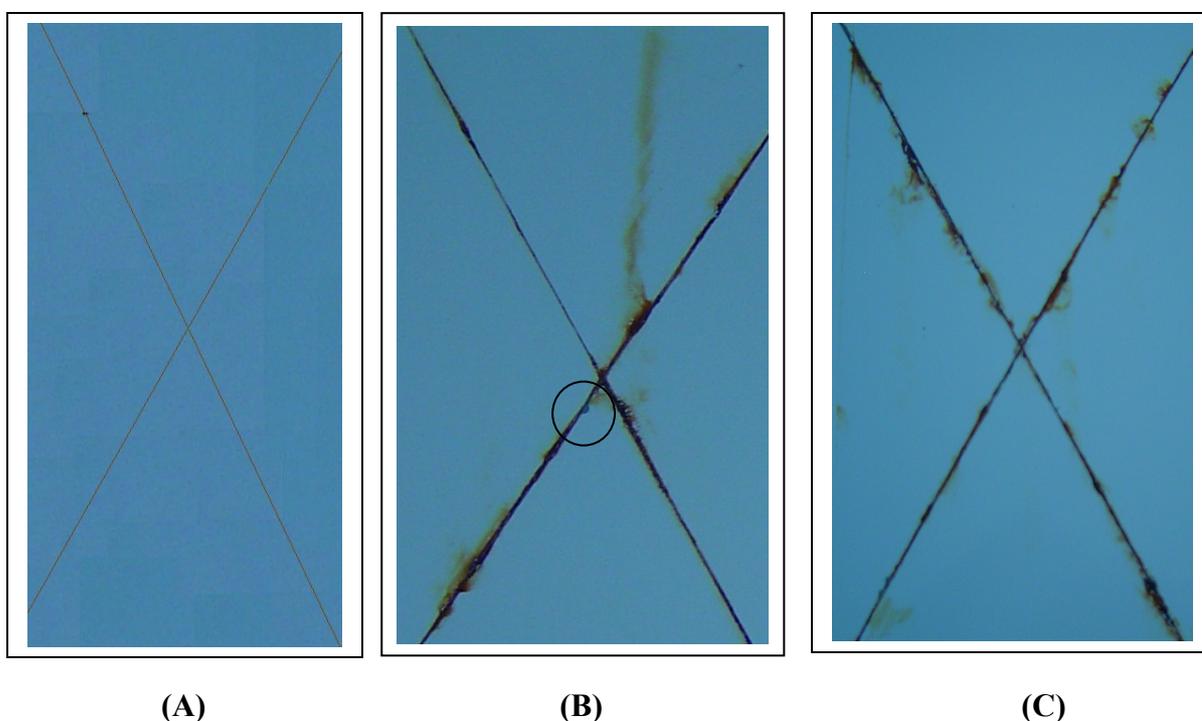


Figura 33: Fotografia de resistência à corrosão, 500 horas em ensaio de névoa salina neutra, conforme ASTM B 117, da amostra de aço: (A) 1008/PhZn/Tinta antes do ensaio, (B) 1008/PhZn/Tinta após o ensaio e (C) 1008/PhZnTTAH/Tinta após o ensaio. Imagem com Redução de 2 vezes em relação à peça original.

Verifica-se pela figura 33 que o filme de fosfato que ancora a camada de tinta sobre o substrato protege o aço carbono contra a corrosão filiforme, proporcionando uma película impermeável contra a água e ar, evitando assim que a corrosão filiforme se inicie, ou se propague, junto aos cortes feitos sobre o metal pintado.

Na figura 33 B após a exposição à névoa salina, verifica-se que não ocorreu corrosão

acentuada nos locais do corte cruzado, havendo uma pequena diferença entre as amostras com e sem TTAH, onde a amostra contendo o TTAH no filme de fosfato de zinco produziu uma menor corrosão. O círculo na figura 33 B indica um pequeno deslocamento da tinta menor que um milímetro, porém este não é significativo de acordo com a normatização da ABNT.

A figura 34 mostra o resultado da análise de *salt spray* em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% para amostras de aço carbono fosfatizadas com fosfato de ferro com e sem TTAH.

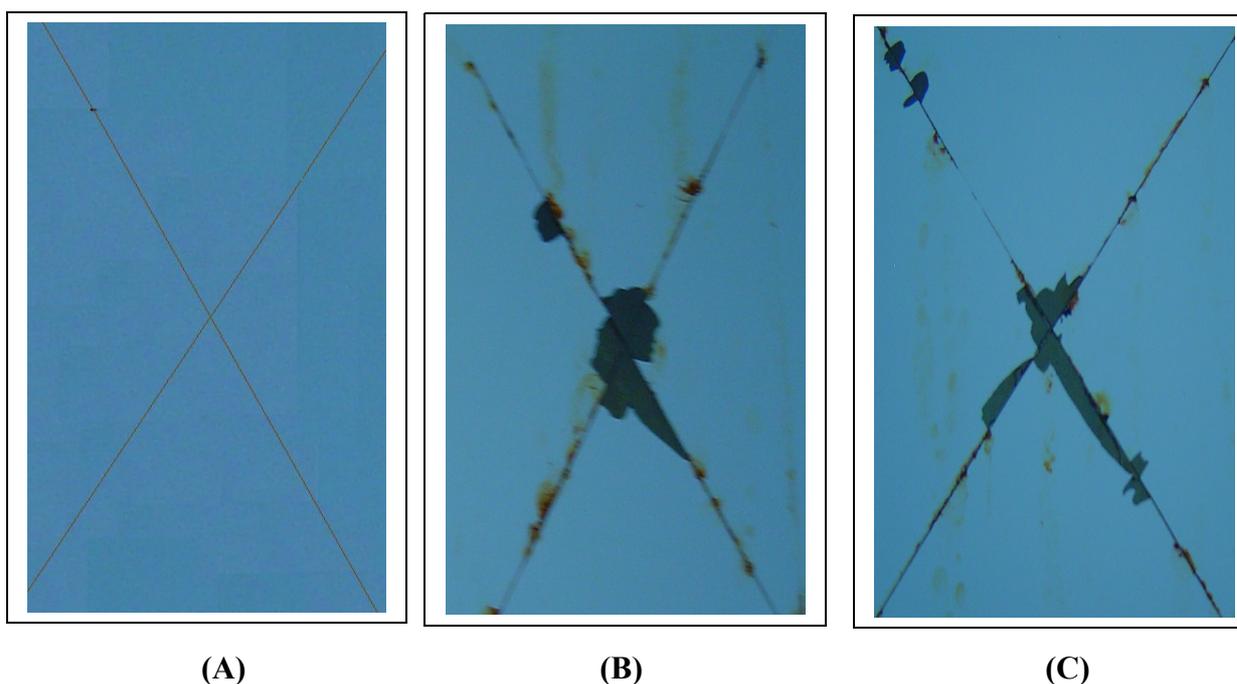


Figura 34: Fotografia de resistência à corrosão, 500 horas em ensaio de névoa salina neutra, conforme ASTM B 117, da amostra de aço: (A) 1008/PhFe/Tinta antes do ensaio, (B) 1008/PhFe/Tinta após o ensaio e (C) 1008/PhFeTTAH/Tinta após o ensaio. Imagem com Redução de 2 vezes em relação à peça original.

Como já citado, o fosfato de ferro possui como característica um filme fino, com maior porosidade que o filme de fosfato de zinco, isso resulta em uma menor resistência à corrosão, a qual é observada na figura 34 B, onde se verifica o deslocamento da tinta após o teste de resistência a corrosão. Isso também se deve a estrutura não cristalina do fosfato de ferro o que dificulta a ancoragem da tinta, facilitando o ataque por baixo da camada de tinta.

Quando se tem à presença do TTAH juntamente com o fosfato de ferro obtém-se melhor ancoragem da tinta sobre o substrato, retardando o processo de corrosão filiforme.

A figura 35 faz-se a comparação do resultado da análise de *salt spray* em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% entre as amostras de aço carbono fosfatizadas com fosfato de zinco e fosfato de ferro com TTAH.

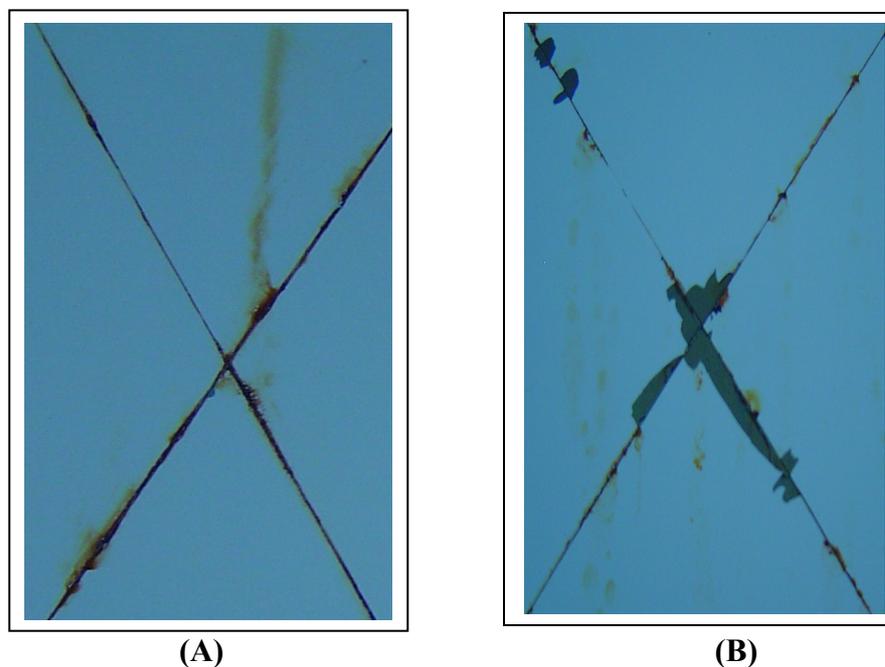


Figura 35: Fotografia de resistência à corrosão, 500 horas em ensaio de névoa salina neutra, conforme ASTM B 117, da amostra de aço: (A) 1008/PhZn/Tinta após o ensaio e (B) 1008/PhFeTTAH/Tinta após o ensaio. Imagem com Redução de 2 vezes em relação à peça original.

Mesmo ocorrendo o deslocamento Figura 35 B, devido a baixa resistência do filme de fosfato de ferro, os produtos de corrosão são menos observados quando compara-se com a corrosão sobre o corte da figura 35 A, onde tem-se o fosfato de zinco sem o inibidor. Nesta característica, percebe-se que o inibidor, auxilia na proteção a corrosão do metal base.

A tabela 5 mostra o resultado do ensaio para os tratamentos estudados para o aço carbono 1008. De acordo com especificações⁽⁵³⁾ para fosfato zinco pintado com tinta eletrostática pó, dentro da linha branca (linha de fabricação de eletrodomésticos), com exposição de 500 horas o deslocamento não deve passar de 2 mm.

Tabela 5: Resultados típicos de ensaio de corrosão acelerada, para os diferentes tratamentos.

Tratamento	Deslocamento (mm)
PhZn/Tinta	0,5
PhZnTTAH/Tinta	n.o.
PhFe/Tinta	8
PhFeTTAH/Tinta	4

* n.o. = não ocorreu deslocamento da tinta.

Pelos resultados da tabela 5, nota-se que o tratamento de fosfatização a base de fosfato de ferro com a inserção do TTAH, melhorou as características estruturais do filme, permitindo uma melhor ancoragem tinta sobre o substrato e dentro do tempo estudado no ensaio de 500 horas foi significativa, a inserção no inibidor no sistema de fosfato de ferro, apesar de que o mesmo não impediu o deslocamento da tinta no final do experimento. O fosfato de zinco contendo TTAH teve melhor desempenho neste ensaio salino.

6. CONCLUSÕES

6.1 – As amostras de aço 1008/PhZnTTAH e aço 1008/PhFeTTAH apresentaram menores densidades de corrente nas curvas de polarização potenciodinâmica anódica e maior resistência a polarização, do que as não fosfatizadas e as fosfatizadas sem TTAH, quando expostas ao meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estes resultados levam a conclusão que a adição de $[\text{TTAH}] = 1\text{mM}$ na composição dos banhos de fosfato de zinco ou ferro, auxilia na proteção do metal base quanto à oxidação em meio de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;

6.2 – As amostras de aço 1008/PhFeTTAH apresentaram menores densidades de corrente nas curvas de polarização potenciodinâmica anódica e maior resistência a polarização as fosfatizadas com PhZn, quando expostas ao meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, mostrando que o fosfato de zinco pode ser substituído pelo fosfato de ferro contendo TTAH quando o material ferroso for exposto a este tipo de meio ácido;

6.3 – As amostras de aço 1008/PhFeTTAH apresentaram maior região passiva nas curvas de polarização potenciodinâmica anódica e maior resistência a polarização, do que as não fosfatizadas, e as fosfatizadas com fosfato de ferro ou zinco sem TTAH, quando expostas ao meio de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estes resultados levam a conclusão que a adição de TTAH na composição do banho de fosfato de ferro, auxilia na proteção do metal base quanto a oxidação em meio NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;

6.4 – As amostras de aço 1008/PhZFeTTAH apresentaram um potencial de pite mais elevado nas curvas de polarização potenciodinâmica anódica e resistência a polarização infinita, do que as não fosfatizadas e as fosfatizadas com fosfato de ferro ou zinco sem TTAH, quando expostas ao meio de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Estes resultados levam a conclusão que a adição de TTAH na composição do banho de fosfato e Ferro, auxilia na proteção do metal base quanto a corrosão por pites;

6.5 – As amostras de aço 1008/PhZnTTAH e aço 1008/PhFeTTAH apresentaram melhores características estruturais do filme, permitindo uma melhor ancoragem da tinta pó poliéster de cor branca sobre o substrato, e dentro do tempo estudado no ensaio de 500 horas em câmara salina. O fosfato de zinco contendo TTAH teve melhor desempenho neste ensaio, sem provocar deslocamento da tinta;

6.6 – O PhFeTTAH pode substituir o PhZn na proteção do aço carbono em meios ácido, alcalino e neutros, com boa eficiência quanto a proteção a corrosão do metal base, entretanto o fosfato de ferro permite pouca aderência da tinta sobre a superfície, tornando-se necessário estudos de inserção de novos aditivos para aumentar esta aderência e melhor desempenho nos ensaios em câmara salina.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- VICENTE, G. **Corrosão**. Rio de Janeiro: 4ª Edição, Editora Guanabara, 1987 p. 319-384.
- 2- PANNONI, D. F. Fundamentos da Corrosão. **Pintura Industrial**, São Paulo, v.48, n.16, p. 32-35, mar. 2007.
- 3- UHLIG, H.; REVIE, R. W. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. New York: 3a. Edição, John Wiley & Sons, 1985 p. 39-58.
- 4- ABRACO. Inibidores e Revestimento. Disponível em: [http// www.abraco.com.br](http://www.abraco.com.br). Acesso em 16 jan.2008.
- 5- GUANGYU, Li^a.; LIYUAN N.; JIANSHE L.; ZHONGHAO J. A black Phosphate Coating for C1008 Steel. *Surface & Coatings Technology*. São Paulo, v.176, n.2, p. 215-221, jan. 2004.
- 6- VIEIRA, S.C.A. Técnicas de Proteção Superficial em Metais: Pintura eletroforética Catódica e Pintura a Pó. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, v.2 n.136, p.30-35, abril 2006.
- 7- NARAYANAN, S. Influence of various factors on phosphatability – an overview. **Metal Finishing**, New York, v.94, n.6, p.86-90, June 1996.
- 8- Patente: Zinc Phosphating with Subsequent Passivation, US2002011281 **Henckel Corporation**, Inventors: GEKE, Juergen, january 2002.
- 9- WIMMER, W.; GOTTSCHICH, J. Nickel and Nitrite Free Pretreatment of Car Bodies. *Metal Finishing*, New York , v.96, n.5 p.16-19, May 1998.
- 10- ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. New York: 5ª Edição, Oxford University Press, 1994. 102p.
- 11- CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: 2ª Edição, LTC, 1986. 300p.

- 12- BRETT, C. M. A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry: Principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University Press, 2005. 150p.
- 13- IOPE. **Revestimentos não metálicos**. Disponível em: www.iope.com.br/corosao_5htm. Acesso em: 10 jan. 2008
- 14- RODRIGUES, P. R.P. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meio de ácido sulfúrico**. 1997 12p. Tese (Doutorado em Ciências, área de fisicoquímica, sub-área de eletroquímica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- 15- KUZNETSOV, Y. I. **Organic Inhibitors of Corrosion of Metals**. Rio de Janeiro: Plenum, 1996. 200p.
- 16- KHAMIS, E. The Effect of Temperature on the acid dissolution of steel in the presence of inhibitors. **Corrosion**, São Paulo v. 46, n.6, p. 476-484, june 1990.
- 17- FELHOSI, I. CALMAN, E. Corrosion Protection by Self Assembly. **Russian Journal of Electrochemistry**, São Paulo, 2002 v.38 p. 265-273.
- 18- TRABANELLI, G. Fundamental and general aspects of inhibition science. **Corrosion**, New York, v.89, p.192 abril 1991.
- 19- RODRIGUES, P. R.P. **Ação do benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço inoxidável austenítico 304 em meio de ácido sulfúrico 2mol/L empregando como solventes água e mistura água-etanol**. 1993. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de fisicoquímica, sub-área de eletroquímica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- 20- RAMAN, A.; LABINE, P. **Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology**, Houston: Editora Nace International, 1993. 98p.
- 21- MAINIER, F.; SILVA, R. R. C. M.. As formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente. **Engevista**, São Paulo, v.6, n.3, p. 106-112, dez.2004.

- 22– CUNHA, T. Maico. **Estudo Comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico**, 2003. 10p. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de fisicoquímica, sub-área de eletroquímica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- 23– **Tolitriazole**. Disponível em : <http://www.merck.com/product/> Acesso em: 20 jan.2008.
- 24– SILVA, D. K.; RIBAS, G. C. B.; CUNHA, M. T.; AGOSTINHO, S. M. L.; RODRIGUES, P. R. P. Benzotriazole and tolytriazole as corrosion inhibitors of carbon steel 1008 in sulfuric acid.. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Portugal, v. 24, p. 323-335, out. 2006.
- 25– OLIVEIRA, F. M.; BANCZEK, P.; RODRIGUES, P. R. P. Study of the Electrochemical Behavior of Tolitriazole in Phosphating Bathings of Carbon stell 1008. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Portugal v. 23, p. 379-391, 2005.
- 26– JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**, New Jersey: 2^a Edição, Editora Macmillan Publishing Company, 1992. 500p.
- 27– FELHOSI, I. CALMAN, E. Kinetics of self-assembled layer formation on Iron. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Portugal, v.47 p.2335-2340, 2002.
- 28– PAINEL. **Processos Produtivos**. Disponível em: www.painel.ind.br/prc.php?procl=6. Acesso em: 24 jul. 2007.
- 29– MURPHY, M. Techical developments inorganic metallic finishes, processes and equipament, **Metal Finishing**, New York, v.89 p.41-50, fev.1991.
- 30– D'AMARO, C. J. Cuidados na Preparação de Superfícies. **Tratamento de Superfície**. São Paulo v.132, n.136 p.38-49. Abril 2006.
- 31– PIVETTA, L. Utilização de Proteção Catódica por Corrente Impressa para Proteger Estruturas Metálicas da Corrosão. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, v.142, nº139, p.30-32. Outubro 2006.

- 32– SUGAMA, T. J. Zinc Phosphate Conversion Coatings. **Coatings Technology**, v.66, nº 11, p. 43, set.1994.
- 33– Patente: Activating Agent for Use in Phosphating Processes, US5160551 **Henckel Corporation**, Inventors: GEKE, Juergen, Apr. 1991.
- 34– PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. Fosfatização de Metais Ferrosos – Parte 5 – Mecanismos de Fosfatização. **Corrosão & Proteção**, São Paulo, v.4, n.13, p.24-26, Jan. 2007.
- 35– PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. Fosfatização de Metais Ferrosos – Parte 6 – Mecanismos de Fosfatização. **Corrosão & Proteção**, São Paulo, v.3, n.10 p. 22-25, Mar. 2007.
- 36– PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. Fosfatização de Metais Ferrosos – Parte 1 – Histórico. **Corrosão & Proteção**, São Paulo, v.3, n.9, p. 22-23, Maio 2006.
- 37– PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L., Fosfatização de Metais Ferrosos – Parte 2 – Tipos de Camadas Fosfatizadas. **Corrosão & Proteção**, São Paulo, v.3, n.11, p. 24-26, Jul. 2006
- 38– GIACONELLI, C. **Estudo por Métodos eletroquímicos e microscópicos de filmes de fosfatos formados sobre superfícies de ferro**. 2004. 5p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- 39– BUTLER, J. N; COGLEY, D. R. **Ionic equilibrium: solubility and pH calculations**. New York: John Wiley e Sons, 1998. 559p.
- 40– PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L., Fosfatização de metais ferrosos – Parte 7 – Efeitos do pH. **Corrosão & Proteção**, São Paulo, v. 5, n.15, p.26-29, Maio. 2007.
- 41– LORIN, G. Phosphating of Metals. Great Britain: **Metal Finishing**, New York, v. 112 p. 34, mar. 1974.
- 42– HAMILTON, A.J. Iron Phosphate Spray Systems. **Plating and Surface Finishing**, v. 66, nº8, p. 28-34, Aug. 1979.

- 43- GRUSS, B. Iron Phosphating - Pretreatment & Process Inc., **Metal Finishing**, New York, v.98, p. 52-56, nov. 2000.
- 44- BOREAL. **Fosfatização**. Disponível em: www.borealnet.com.br/fosfatizacao.htm. Acesso em: 25 jul. 2007.
- 45- KUSHNER, M.A. Phosphate Conversion Coating. **Metal Finishing**, v. 83, n. 8, p.15-18, Aug. 1985.
- 46- NARAYANAN, S. SANKARA, N.S.T. Formation of Zinc Phosphate Coating by Anodic Electrochemical treatment. **Surface and Coating Technology**, New York, v.200 n.2 p. 6014-6021, may 2006.
- 47- DONOFRIO, John. Zinc Phosphating. **Metal Finishing**, New York, v.98, p. 57-73, nov. 2000.
- 48- SCISLOWSKI, Stan. Phosphating Part 1 – formulation of phosphating chemicals and how they work. **Metal Finishing**, New York, v. 88, n. 12, p. 39-40. 1990.
- 49- FOSFER. **Tratamento de Superfícies**. Disponível em: www.fosfer.com.br. Acesso em: 25 jul. 2007.
- 50- ITALFINISH. **Spray para Fosfatização**. Disponível em ;http://www.italfinish.com.br/fosfat_cont.htm Acesso em: 20 jan. 2008.
- 51- MACIEL, A.C. Ensaios acelerados de corrosão atmosférica.- **Tratamento de Superfícies**, São Paulo, n.138, p.32- 34, Agosto 2006.
- 52- MORAIS, F. Tratamento multi-metal com base em nanocamadas- **Tratamento de Superfícies**, São Paulo, n.140, p.30- 33, Dezembro 2006.
- 53- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11003: Tintas - Determinação da aderência - Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1990.14p.

ANEXO 1

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- 1- Realizar ensaio de câmara salina de 1000 horas para o sistema a base de fosfato de zinco;
- 2- Mudar as condições de tempo e temperatura de imersão para fosfatização a base de fosfato de ferro com TTAH;
- 3- Inserir outro composto orgânico, para se conseguir um efeito sinérgico de atuação no deslocamento da tinta após ensaio em câmara salina;
- 4- Estudar a inserção de moléculas auto-organizáveis na composição do banho de fosfato e se estudar a nucleação dos filmes gerados;
- 5- Estudar o fosfato orgânico com inserção do TTAH no processo de fosfatização durante e após o processo;
- 6- Estudo de inserção de novos aditivos em banhos de ativação antes da fosfatização para melhor a ancoragem da tinta pelo PhFeTTAH.