INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE FOSFATO DE
ZINCO/NÍQUEL E ZINCO/NÍÓBIO**

EVERSON DO PRADO BANCZEK

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientadora:

Prof^a. Dra. Isolda Costa

São Paulo

2008

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE FOSFATO DE
ZINCO/NÍQUEL E ZINCO/NÍÓBIO**

EVERSON DO PRADO BANCZEK

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientadora:

Prof^a. Dra. Isolda Costa

São Paulo

2008

Dedico este trabalho a toda minha família que me apoiou e sempre acreditou em mim durante esta difícil jornada que agora se cumpre.

AGRADECIMENTOS

- À DEUS, em primeiro lugar, pela proteção.
- Meus sinceros agradecimentos a minha orientadora Prof^a. Dra. Isolda Costa, pela orientação, confiança, incentivo e amizade. Sua confiança, incentivo e apoio foram essenciais para a conclusão deste trabalho.
- Ao professor Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues por, em mais oportunidade, ter depositado sua confiança. Agradeço pelo incentivo e companheirismo.
- Ao IPEN pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pela bolsa concedida.
- Ao Prof. Dr. Stephan Wolynech à Prof. Dra. Neusa Alonso Faleiros, pelas valiosas contribuições oferecidas no Seminário Geral de Área.
- À Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki e ao Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo, pelas contribuições oferecidas no exame de qualificação.
- Ao Laboratório de Análises Químicas e Ambiental do CQMA/IPEN, pelas análises de ICP-OES realizadas.
- À Prof. Dra. Sizue O. Rogero pela colaboração com as análises de citotoxicidade do benzotriazol.
- Ao “Tio Olandir” pelo apoio no laboratório, amizade e auxílio nos experimentos.
- À minha namorada Paula, que durante a redação da tese me incentivou estando sempre do meu lado. Muito obrigado!
- Ao “Marcelão” amigo de longa data. Sentirei falta das partidas de futebol disputadas no GREIC”.
- Às amigas Maysa e Marina pela amizade, companheirismo e colaboração nos trabalhos.
- Ao amigo Rogério e à sua esposa Janaina. Obrigado pela força!
- A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE FOSFATO DE ZINCO/NÍQUEL E ZINCO/NIÓBIO

EVERSON DO PRADO BANCZEK

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a viabilidade de substituição do níquel presente em banhos de fosfato de zinco para a fosfatização do aço carbono (SAE 1010) por niobatos, ou oxalato de nióbio e amônio (Ox) e benzotriazol (BTAH). A substituição do passivador das camadas de fosfato obtidas, baseado em cromo hexavalente, por um banho passivador contendo Ox, também foi avaliada. Os resultados do presente trabalho mostraram que os compostos de nióbio podem substituir o níquel em banhos de fosfatização com várias vantagens, principalmente ambientais. Camadas com melhores propriedades foram obtidas com os banhos em presença de compostos de nióbio, pois um aumento da massa de fosfato depositada com menor tempo de imersão foi observado para estes banhos. Maior resistência à corrosão e maior eficiência de proteção foram obtidas para os revestimentos de fosfato de zinco em presença de niobatos (PZn+Nb) e de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAH), quando comparados a camada tradicional em presença de níquel (PZn+Ni). As melhores propriedades de proteção, obtidas para os revestimentos testados foram relacionadas à morfologia dos cristais, espessura das camadas e com a menor porosidade dos revestimentos em presença de compostos de nióbio e de benzotriazol. Os resultados obtidos com os passivadores mostraram que o selante à base de Ox pode substituir o constituído por CrO_3 , mas somente sob determinadas condições de aplicação, aumentando a proteção contra a corrosão do aço carbono promovida pela camada de PZn+Ni.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF ZINC/NICKEL AND ZINC/NIOBIUM PHOSPHATE LAYERS

EVERSON DO PRADO BANCZEK

ABSTRACT

In the present study, the viability of the substitution of nickel found in some phosphating baths by niobates or by ammonium and niobium oxalate (Ox) with benzotriazole (BTAH), was investigated. The possible substitution of chromium hexavalent as passivating agent by Ox, was also evaluated. The results showed that the niobium compounds might replace the nickel from phosphating baths with many advantages, mainly due to the non toxic properties of these compounds. The phosphate layers obtained in the baths with niobium compounds presented better properties comparatively to that obtained in the nickel containing bath used as reference. The phosphate layers mass obtained in the baths with niobium compounds was superior to that deposited in the nickel containing ones, and were obtained at lower phosphating periods. Increased corrosion resistance and better protection efficiency were associated to the phosphate layers obtained in the baths with niobates (PZn+Nb) or niobium and ammonium oxalate with benzotriazole (PZn+Ox+BTAH), comparatively to that produced in the bath with nickel (PZn+Ni). The better protection properties of the phosphate layers obtained in the niobium compounds and benzotriazole containing solutions were related to the morphology of the deposited crystals, the phosphate layer thickness and the porosity of these layers. The results also showed that the Ox tested can be used as a sealing compound for phosphate layers and might replace the passivating CrO_3 , with the advantage of being environmentally friendly, resulting in increased corrosion resistance of the phosphate layer obtained in the solution with nickel (PZn+Ni).

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	21
2. OBJETIVOS.....	26
2.1. Objetivo geral	26
2.2. Objetivos específicos	26
3. REVISÃO DA LITERATURA E ASPECTOS DE ALGUMAS TÉCNICAS UTILIZADAS.....	28
3.1. Fosfatização.....	28
3.2. Formas de obtenção dos revestimentos e etapas envolvidas.....	31
3.3. Reações envolvidas no processo.....	34
3.4. Níquel empregado como aditivo em banhos de fosfatização	37
3.5. O emprego do benzotriazol em banhos de fosfatização	38
3.6. Química do nióbio e niobatos.....	42
3.7. Passivadores empregados nos processos de fosfatização.....	44
3.7.1. Passivadores à base de cromo	44
3.7.2. Passivadores isentos de cromo	45
3.8. Caracterização eletroquímica das camadas de fosfato.....	46
3.9. Emprego de circuitos elétricos equivalentes para a análise e ajuste dos resultados de impedância	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1. Obtenção e caracterização dos niobatos	53
4.2. Preparação das amostras metálicas	53
4.3. Preparação dos banhos de fosfatização	54
4.3.1. Banho desengraxante e refinador	54
4.3.2. Fosfato de Zinco	54
4.3.3. Padronização dos Banhos de Fosfato de Zinco.....	56
4.4. Avaliação da citotoxicidade do benzotriazol.....	58
4.5. Banhos passivadores.....	59
4.6. Ensaio gravimétrico	60
4.7. Avaliação da passivação promovida pelos banhos contendo niobatos e oxalato de nióbio e amônio	61
4.8. Caracterização físico-química dos revestimentos de fosfato	61

4.8.1. Determinação da morfologia, composição semi-quantitativa, espessura e tamanho dos cristais de fosfato.....	61
4.8.2. Determinação das fases presentes nos revestimentos de fosfato	62
4.8.3. Determinação da rugosidade dos revestimentos	63
4.8.4. Determinação da porosidade e fissuras dos revestimentos	63
4.8.4.1. Avaliação da solubilidade dos revestimentos de fosfato	63
4.8.4.2. Determinação da porosidade dos revestimentos	63
4.9. Caracterização eletroquímica.....	65
4.9.1. Célula eletroquímica.....	65
4.9.2. Soluções empregadas e condições dos ensaios eletroquímicos	66
4.9.3. Ajuste dos diagramas de impedância com circuitos elétricos equivalentes	67
4.9.4. Corrosão acelerada.....	68
4.9.5. Ensaios de aderência de tinta	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1. Caracterização dos niobatos obtidos	71
5.2. Otimização dos banhos de fosfatização.....	72
5.2.1. Resultados obtidos com banho de fosfato de zinco em presença de niobatos (PZn+Nb)	72
5.2.2. Resultados obtidos com banho de fosfato de zinco em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAA)	77
5.2.3. Avaliação da citotoxicidade do benzotriazol.....	78
5.2.4. Avaliação do efeito do benzotriazol como aditivo para o banho de fosfato de zinco.....	81
5.3. Avaliação da passivação superficial quando da substituição do níquel por nióbio	87
5.4. Caracterização físico-química dos revestimentos de fosfato	91
5.4.1. Ensaios gravimétricos – determinação da massa e do tempo de estabilização das camadas de fosfato	91
5.4.2. Determinação das fases presentes nos revestimentos de fosfato	93
5.4.3. Determinação da morfologia dos cristais e composição da camada de fosfato	95
5.4.4. Determinação do tamanho dos cristais	98
5.4.5. Determinação da espessura	99
5.4.6. Determinação da rugosidade	100

5.4.7. Determinação das discontinuidades dos revestimentos de fosfato - porosidade	101
5.4.7.1. Passivação do substrato metálico	101
5.4.7.2. Determinação da porosidade	108
5.5. Caracterização eletroquímica dos revestimentos de fosfato	109
5.5.1. Caracterização eletroquímica - Seleção do eletrólito	110
5.5.2. Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo.....	118
5.5.3. Curvas de polarização potenciodinâmica - anódicas e catódicas	119
5.5.4. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	123
5.6. Substituição do passivador à base de cromo hexavalente.....	125
5.6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	125
5.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas	136
5.7. Ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica a circuitos elétricos equivalentes – Substrato metálico	137
5.8. Ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica a circuitos elétricos equivalentes – Substrato revestido com fosfato	139
5.9. Ensaios de corrosão acelerada – névoa salina.....	148
5.10. Ensaios de aderência de tinta	152
6. CONCLUSÕES.....	156
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	156
Anexo A - Ficha de segurança de produtos químicos - Nb ₂ O ₅	159
Anexo B - Ficha de segurança de produtos químicos – (Ox)	163
Anexo C- Ficha de segurança de produtos químicos - BTAH.....	166
Anexo D - Ficha de informações da tinta - Interlac 636	172
CURRICULUM VITAE	176
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	182

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1. Características de alguns revestimentos de fosfato empregados industrialmente.....	22
Tabela 2. Composição das camadas de fosfato de acordo com o tipo de substrato e íon divalente metálico.	28
Tabela 3. Vantagens e desvantagens de alguns aceleradores empregados em banhos de fosfatização.	29
Tabella 4. Composição química do aço carbono (SAE 1010) utilizado como substrato para a fosfatização.	53
Tabela 5. Composição dos banhos concentrados de fosfato.....	54
Tabela 6. Composição das soluções concentradas de fosfato.	55
Tabela 7. Condições para a aplicação das soluções diluídas de fosfatização.....	56
Tabela 8. Composição da solução tampão empregada para ajuste de pH.....	59
Tabela 9. Condições empregadas para a avaliação da passivação superficial. ...	61
Tabela 10. Composição das soluções tampão empregadas nos testes.	64
Tabela 11. Composição das soluções empregadas como eletrólito.	66
Tabela 12. Condições para fosfatização com o banho de PZn+Ni adotado como referência.	72
Tabela 13. Condições empregadas para a fosfatização com o banho de PZn+Nb.	76
Tabela 14. Resultados da porcentagem de viabilidade celular de diferentes concentrações de Benzotriazol no ensaio preliminar de citotoxicidade.	78
Tabela 15. Porcentagem de viabilidade celular para diferentes concentrações de benzotriazol.....	80
Tabela 16. Condições empregadas para a fosfatização com o banho de PZn+Ox+BTAAH.	85
Tabela 17. Massa média e tempo de estabilização das camadas de fosfato.	92
Tabela 18. Composição química semi-quantitativa das camadas de fosfato.....	97
Tabela 19. Tamanho dos cristais de fosfato obtido por MEV.....	98
Tabela 20. Espessura média determinada da seção transversal de amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado.....	99

Tabela 21. Rugosidade da superfície do aço carbo (SAE 1010) revestido com as camadas de fosfato propostas neste estudo.....	100
Tabela 22. Ensaios de perda de massa para o revestimento de PZn+Ni.	103
Tabela 23. Concentração de Fe, Ni e Zn na solução teste após ensaios de DAV obtida por ICP-OES.	103
Tabela 24. Densidade de carga e porosidade média determinados por DAV.....	108
Tabela 25. Análise química semiquantitativa dos elementos detectados no revestimento após ensaios de imersão e de polarização.....	117
Tabela 26. Valores médios de i_{corr} , E_{corr} e eficiência de inibição de corrosão (θ) obtidos das curvas de polarização catódica.....	122
Tabela 27. Análise química elementar semi-quantitativa da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e tratado com CrO_3 ou Ox.	129
Tabela 28. Análise química elementar semi-quantitativa da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado com Ox em pH= 8...	132
Tabela 29. Valores dos componentes de circuitos elétricos equivalentes, obtidos através do ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica para o substrato.	139
Tabela 30. Valores dos componentes de circuitos elétricos equivalentes, obtidos através de ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica...	144
Tabela 31. Valores dos componentes de circuitos elétricos equivalentes, obtidos através de ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica...	147

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estrutura do benzotriazol.	38
Figura 2. Modelo para a adsorção do BTAH sobre eletrodo de Fe em (a) meio ácido, (b) meio neutro e (c) meio ácido contendo íons Iodeto [65].....	40
Figura 3. Representação esquemática de uma autoclave utilizada em síntese hidrotérmica.	43
Figura 4. Representação do revestimento de fosfato passivado. Os números indicados na figura referem-se a (1) substrato metálico, (2) cristais de fosfato, (3) fissuras intercristalinas, (4) substrato metálico passivado; (5) bloqueio por fosfato de cromo.	44
Figura 5. Circuito elétrico equivalente, empregado para revestimentos de fosfato de zinco e de fosfato de manganês.	50
Figura 6. Circuito elétrico equivalente proposto para resultados de impedância de revestimentos de fosfato obtidos em solução de borato pH= 9.2.....	50
Figura 7. Circuito elétrico equivalente, empregado para ajuste de dados de impedância eletroquímica de revestimentos de fosfato de zinco.	51
Figura 8. Representação do recarômetro.	57
Figura 9. Representação esquemática de amostras preparadas para a determinação da espessura de revestimentos de fosfato.	62
Figura 10. Representação da célula eletroquímica empregada.	65
Figura 11. Representação esquemática do contra eletrodo utilizado.....	65
Figura 12. Representação esquemática do eletrodo de trabalho.....	65
Figura 13. Representação esquemática do eletrodo de trabalho embutido para os ensaios eletroquímicos.	66
Figura 14. Configuração das amostras para os ensaios de névoa salina.	68
Figura 15. Corte em X para os ensaios de nevoa salina e aderência de tinta.	69
Figura 16. Difratoograma de raios-X dos niobatos obtidos por fusão alcalina e picos indexados para a fase de KNbO_3 , empregando-se as fichas (JCPDS 32-0822) e para a fase $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ foi empregada a ficha (JCPDS 76-0977).....	71
Figura 17. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com (A) $\text{PZn}+\text{Ni}$ e (B) $\text{PZn}+\text{Nb}$ com 1,0 g de niobatos e (C) $\text{PZn}+\text{Nb}$ com 0,5 g de niobatos. Tempo de fosfatização = 5 minutos.	73

Figura 18. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Nb em presença de 0,5 g de niobatos e (A) 1,0 gL ⁻¹ de NaNO ₂ , (B) 1,5 gL ⁻¹ de NaNO ₂ e (C) 2,0 gL ⁻¹ de NaNO ₂ . Tempo de fosfatização = 5 minutos.	75
Figura 19. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de fosfato de zinco com 0,5 gL ⁻¹ de NaNO ₂ e oxalato de nióbio e amônio PZn+Ox mais (A) 100 mgL ⁻¹ de Nb, (B) 50 mgL ⁻¹ de Nb e (C) 5 mgL ⁻¹ de Nb. Tempo de fosfatização = 5 minutos.....	77
Figura 20. Curva de viabilidade celular do benzotriazol obtida do ensaio de citotoxicidade <i>in vitro</i> pelo método de incorporação do vermelho neutro.....	79
Figura 21. Curvas de viabilidade celular do benzotriazol, obtidas do ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.	80
Figura 22. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em presença de 5 mgL ⁻¹ de Nb e 0,5 gL ⁻¹ de nitrito de sódio e com (A) 1x10 ⁻⁴ molL ⁻¹ , (B) 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ e (C) 1x10 ⁻² molL ⁻¹ de BTAH. Tempo de fosfatização = 5 minutos.	82
Figura 23. Micrografia, obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de fosfato de zinco em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAH). [NaNO ₂] = 0,5 gL ⁻¹ e [Nb] = 5 mgL ⁻¹ . Tempo de fosfatização = 5 minutos.	83
Figura 24. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de PZn+Ox+BTAH em (A) 1,0 gL ⁻¹ e (B) 1,5 gL ⁻¹ de NaNO ₂ . [BTAH] = 1x10 ⁻² molL ⁻¹ e [Nb] = 5 mgL ⁻¹ . Tempo de fosfatização = 5 minutos.	83
Figura 25. Micrografia da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com fosfato de zinco em banho sem Níquel (PZn). Tempo de fosfatização = 5 minutos.	86
Figura 26. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de PZn+Ni com (A) 1,0 gL ⁻¹ de NaNO ₂ , (B) 1,5 gL ⁻¹ de NaNO ₂ e (C) 2,0 gL ⁻¹ de NaNO ₂ . Tempo de fosfatização = 5 minutos.	87
Figura 27. Variação da concentração de ferro em função do tempo de imersão nos banhos de fosfato de zinco estudados.	88
Figura 28. Variação da concentração de nióbio nos banhos de fosfato de zinco de (PZn+Nb) e (PZn+Ox+BTAH) em função do tempo de imersão.	90

Figura 29. Massa e tempo de estabilização das camadas de fosfato estudadas..	91
Figura 30. Difrátogramas, obtidos por difração de raios-X, da superfície do aço carbono (SAE 1010) revestido com as camadas de fosfato de zinco estudadas e picos indexados empregando-se o programa de análise de dados de difração de Raios-X PCPDFWIN. Para a fase de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (<i>hopeite</i>), foram utilizadas as fichas (JCPDS 33-1474) e (JCPDS 37-0465) e, para a fase de $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (<i>phosphophyllite</i>), foi empregada a ficha (JCPDS 29-1427)...	93
Figura 31. Micrografias da superfície do aço carbono (SAE 1010) (A) sem revestimento e revestido com (B) PZn+Ni (5 min), (C) PZn+Nb (3 min) e (D) PZn+Ox+BTAH (5 min).	95
Figura 32. Espectros, obtidos por EDS, da superfície aço carbono (SAE 1010) sem revestimento (A); fosfatizado em (B) PZn+Ni por 5 min; (C) PZn+Nb por 3 min; (D) PZn+Ox+BTAH por 5 min.	97
Figura 33. Micrografias da seção transversal do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de (A) PZn+Ni (5 min), (B) PZn+Nb (3 min) e (C) PZn+Ox+BTAH (5 min).	100
Figura 34. Curvas de dissolução/passivação do aço carbono (SAE 1010), obtidas pela técnica de dissolução anódica voltamétrica (DAV).	102
Figura 35. Curvas de dissolução anódica voltamétrica (DAV) para o aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni.	104
Figura 36. Micrografias da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni após ensaios de polarização nas soluções com (A) pH= 7, (B) pH= 8, (C) pH= 10 e (D) pH= 12.	105
Figura 37. Micrografias da superfície do aço carbono (SAE 1010) revestido com PZn+Ni e polarizado em (A) pH= 7, (B) pH= 8, (C) pH=10 e (D) pH=12.	106
Figura 38. Curvas anódicas de dissolução/passivação para (A) aço carbono (SAE 1010) e (B) fosfatizado com PZn+Ni, obtidas em solução tampão de pH= 8.	107
Figura 39. Sobreposição das curvas de dissolução/passivação do aço carbono (SAE 1010), sem e com os revestimentos de fosfato de zinco testados.	108
Figura 40. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, obtidas em meio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , para o aço carbono (SAE 1010) não revestido e fosfatizado com PZn+Ni.	110

Figura 41. Diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode, obtidos em solução $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , para amostras de aço carbono (SAE 1010) sem revestimento e com camada de PZn+Ni.	111
Figura 42. Micrografias e espectros de EDS da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni após (A) 2 horas de imersão em $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 e (B) 2 horas de imersão e polarização anódica em $0,1 \text{ molL}^{-1}$ H_2SO_4	113
Figura 43. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, obtidas em meio de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, de amostras de aço carbono (SAE 1010) não revestido e fosfatizado com PZn+Ni.	114
Figura 44. Diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode, obtidos em meio de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, para o aço carbono (SAE 1010) não revestido e fosfatizado com PZn+Ni.	115
Figura 45. Micrografias, obtidas por MEV e espectros de EDS, da superfície do aço carbono (SAE 1010) revestido com PZn+Ni após (A) 2 horas de imersão e (B) 2 horas de imersão seguida por polarização em NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$	116
Figura 46. Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono (SAE 1010) em solução de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, sem e com os revestimentos de fosfato estudados.	118
Figura 47. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, obtidas em NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, de amostras de aço carbono, sem e com camadas de fosfato.	119
Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmicas catódicas, obtidas em NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, para aço carbono (SAE 1010) não revestido e aço fosfatizado com as várias camadas testadas.	121
Figura 49. Diagramas de Nyquist (A) e de ângulo de fase de Bode (B) obtidos em NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para amostras de aço carbono (SAE 1010) não revestidas e fosfatizadas nos banhos propostos para estudo.	123
Figura 50. Diagramas de Nyquist (A) e de ângulo de fase de Bode (B), obtidos em meio de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, para amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado com CrO_3 ou Ox.	126
Figura 51. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado com (A) 200 mgL^{-1} de Cr^{6+} e $\text{pH}= 3,4$, (B) 150 mgL^{-1} de Nb e $\text{pH}= 3$, (C) 200 mgL^{-1} de Nb e $\text{pH}= 3$ e (D) 250 mgL^{-1} de Nb e $\text{pH}= 3$. O nióbio foi adicionado através de Oxalato de nióbio e amônio.	128

Figura 52. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado com (A) 150 mgL ⁻¹ de Nb e pH= 8, (B) 200 mgL ⁻¹ de Nb e pH= 8 e (C) 250 mgL ⁻¹ de Nb e pH= 8. O nióbio foi adicionado através de Oxalato de nióbio e amônio.....	131
Figura 53. Diagramas de Nyquist (A) e de ângulo de fase de Bode (B), obtidos em meio de NaCl 0,5 molL ⁻¹ , de amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni, sem e com tratamento de passivação.....	133
Figura 54. Diagramas de Nyquist (A) de ângulo de fase de Bode (B) e Nyquist com um ângulo de 45° em relação ao eixo real (C), obtidos em meio de NaCl 0,5 molL ⁻¹ , para a melhor condição de aplicação de Ox como passivador.	134
Figura 55. Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas obtidas em solução de NaCl 0,5 molL ⁻¹ , para amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado em CrO ₃ ou (Ox).	136
Figura 56. Circuito elétrico equivalente e modelo empregados para ajustar os dados de impedância em meio de NaCl 0,5 molL ⁻¹ , obtidos para o aço carbono (SAE 1010).....	137
Figura 57. Ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica ao circuito elétrico equivalente, considerando um capacitor ideal para o substrato não revestido.	138
Figura 58. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato.....	138
Figura 59. Circuitos elétricos equivalentes e modelos empregados para o ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica para o aço carbono (SAE 1010) (A) revestido com fosfato de PZn+Ox+BTAH e PZn+Ni+CrO ₃ (passivado com CrO ₃), (B) revestido com fosfato de PZn+Ni, PZn+Nb e PZn+Ni+Ox (passivado com Ox).....	141
Figura 60. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ni.....	142
Figura 61. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Nb.....	142

Figura 62. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ox+BTAH.....	142
Figura 63. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ni e passivado com CrO ₃	143
Figura 64. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ni e passivado com Ox.	143
Figura 65. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ox+BTAH.....	146
Figura 66. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ni e passivado com CrO ₃	147
Figura 67. Fotografias das amostras de aço carbono (SAE 1010)+Tinta (A) e fosfatizado com (B) PZn+Ni+Tinta, (C) PZn+Nb+Tinta, (D) PZn+Ox+BTAH+Tinta e pintado com tinta líquida branca de base poliéster.	150
Figura 68. Fotografias das amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com (A) PZn+Ni+Tinta, (B) PZn+Ni+CrO ₃ +Tinta, (C) PZn+Ni+Ox+Tinta.....	151
Figura 69. Fotografia de amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e pintado antes do ensaio de névoa salina e após teste de aderência de tinta.	152
Figura 70. Fotografias das amostras de aço carbono (SAE 1010) (A) fosfatizado com (B) PZn+Ni, (C) PZn+Nb, (D) PZn+Ox+BTAH, (E) PZn+Ni+CrO ₃ , (F) PZn+Ni+Ox, pintadas e submetidas a 504 horas de ensaio de névoa salina e testadas quanto à aderência de tinta.	153

Lista de siglas e abreviaturas

AF – Altas frequências;
ATCC – American Type Culture Collection;
BF – Baixas frequências;
BTAH – Benzotriazol;
BTAH2+ - Benzotriazol protonado;
CBMM – Companhia brasileira de mineração e metalurgia;
CEE- Circuito elétrico equivalente;
CMC – Concentração micelar crítica;
CPE – Elemento de fase constante;
DAV – Dissolução Anódica Voltamétrica;
DC- Densidade de carga.
DO – Densidade Óptica;
ECA – Potencial de Circuito Aberto;
 E_{corr} – Potencial de Corrosão;
ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado.
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva;
EDTA – Etilenodiaminatetraácido;
EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
ESM – Eletrodo de Sulfato Mercuroso;
EtOH – Etanol;
FISQ – Ficha de informações de Segurança de Produtos Químicos;
 i_{corr} – Densidade de Corrente de Corrosão;
ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES);
 i_L – Densidade de corrente limite;
MEM – Meio de cultura celular;
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
MF – Média frequência;
MO – Microscopia Óptica;
NCTC – Cultura de células de tecido conectivo de camundongo;
Ox – Oxalato de nióbio e amônio;
PBS – Solução Tampão Salina de Fosfato;
PZn – Fosfato de zinco isento de níquel;
PZn+Nb – Fosfato de zinco em presença de niobatos;

PZn+Ni – Fosfato de zinco em presença de níquel;

PZn+Ni+CrO₃ – Fosfato de zinco em presença de níquel e passivado com CrO₃;

PZn+Ni+Ox - Fosfato de zinco em presença de níquel e passivado com (Ox);

PZn+Ox+BTAAH – Fosfato de zinco em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol;

SDS – Dodecil sulfato de sódio;

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Entre os processos de tratamento de superfícies metálicas mais utilizados, encontra-se a fosfatização [1-10]. A fosfatização é um tratamento de conversão que permite o revestimento da superfície com uma camada de sais insolúveis de fosfato, na maioria das vezes, fosfato de zinco [11,12], com a finalidade de proteção contra a corrosão do metal base, preparação para a pintura, separação elétrica e decoração [11,12]. Os revestimentos de fosfato podem ser aplicados em aços carbono [1-5], aço galvanizado [4,10,13], ferro [6], magnésio [8,14,15], alumínio [9,16] e zinco [17].

Os banhos de fosfato podem ser à base de zinco [1,17-20], manganês [4,21-23], tricatiônico (Zn, Ni, Mn) [24], orgânico [6,25,26] ou ainda, uma combinação destes, sendo que o tipo de banho utilizado dependente da aplicação para a qual esta direcionada o metal base.

Os fosfatos podem ser classificados em duas classes, os inorgânicos e os orgânicos. A Tabela 1 mostra algumas características de revestimentos de fosfato empregados industrialmente [27].

Entre os fosfatos inorgânicos podem ser citados:

- Fosfato de Ferro: $[(Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O)]$;
- Fosfato de zinco: $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$;
- Fosfato de manganês: $[(Mn-Fe)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O]$;
- Fosfato tricatiônico: (Zn, Ni, Mn);
- Fosfato de zinco e nióbio: (Zn, Nb).

Muitos processos de fosfatização empregam uma etapa de proteção final, com a finalidade de selagem, ou seja, passivação da camada de fosfato. É um complemento e ao mesmo tempo um nivelamento dos cristais, que é empregado com o intuito de aumentar a resistência à corrosão das peças

tratadas. Geralmente, a passivação é efetuada pela imersão de amostras fosfatizadas em um banho de trióxido de cromo. A passivação com íons de Cr^{6+} deverá encontrar alternativas ambientalmente amigáveis, uma vez que gera resíduos/descartes tóxicos.

Tabela 1. Características de alguns revestimentos de fosfato empregados industrialmente.

Característica	Tipo de revestimento		
	Fosfato de ferro	Fosfato de zinco	Fosfato pesado
Massa da camada	0,16-0,8 g/m ²	1,4-4,0 g/m ²	7,5-30 g/m ²
Tipos	Desengraxante/revestimento Padrão Fosfato orgânico	Padrão Modificado por Níquel Modificado por cálcio Baixo zinco Modificado por manganês	Fosfato de manganês Fosfato de zinco Fosfato de ferro
Aceleradores	Nitrito/nitrato Clorato Molibdato	Nitrito/nitrato Clorato Ácido nitrobenzeno sulfônico	Clorato Nitrato Nitroguanidina
Temperatura	Ambiente-70 °C	Ambiente-70 °C	60-100 °C
Acidez livre	2,0-2,0 pontos	0,5-3,0 pontos	3,6-9,0 pontos
Acidez total	5-10	10-25	20-40
Condições de pré-fosfatização	-	Fosfato de titânio.	Fosfato de manganês Fosfato de titânio.
Principal uso	Base para pintura para ambientes de baixa corrosão.	Base para pintura para ambientes de alta corrosão.	Não é empregado como base para pintura.
Limitações	Baixa resistência à corrosão sem pintura e após pintura	Baixa resistência à corrosão sem pintura.	Processo caro e tempo de processo longo.
Material dos tanques	Aço baixo carbono.	Aço baixo carbono, aço inoxidável e aço revestido com plástico.	Aço baixo carbono ou aço inoxidável.
Método de aplicação	Nebulização ou imersão.	Nebulização ou imersão.	Somente imersão.

No início, os processos de fosfatização eram muito demorados, mas o estudo detalhado das reações envolvidas permitiu a diminuição do tempo de imersão e a obtenção de revestimentos em temperaturas menores, próximas da ambiente [11]. A adequação do processo aconteceu devido à alteração das condições de operação para obtenção dos revestimentos e a principal modificação realizada nos banhos de fosfatização foi em relação à sua composição. Essa alteração se deu pelo uso de aditivos que são empregados para acelerar o processo (aceleradores) e obter melhores propriedades dos revestimentos [11].

Os aceleradores apresentam duas funções: (1) despolarizar a superfície do metal, agindo em particular nas áreas de densidade eletrônica elevada (catódicas) e (2) oxidar os metais dissolvidos nas regiões de ataque anódica, causando a precipitação de sais insolúveis de fosfato [11].

Além dos aceleradores, podem ser utilizados outros aditivos dependendo da aplicação do revestimento. O aditivo que gera maiores problemas é o níquel, pois seu uso torna difícil o controle dos resíduos gerados, visto que este elemento é agressivo ao meio ambiente.

Na literatura [28] foram relatados os seguintes riscos relacionados à contaminação com níquel:

- alergias;
- rinites, sinusites e enfermidades respiratórias;
- cânceres das cavidades nasais, de pulmão e de outros órgãos;
- distúrbios renais e hepáticos;
- infertilidade;
- apatia, insônia, diarreia e náuseas.

As principais fontes de contaminação de níquel [28] são as seguintes:

- exposição ao fumo;
- baterias de níquel;
- ligas metálicas;
- poluição industrial.

Devido aos problemas ambientais gerados e aos riscos à saúde humana, as possibilidades de substituição do níquel por outros aditivos orgânicos ou inorgânicos, em banhos de fosfatização, devem ser estudadas. O emprego de substâncias menos agressivas ao meio ambiente pode se tornar uma inovação tecnológica de grande importância para a indústria de tratamento de superfícies metálicas. A potencialidade do uso de nióbio e do benzotriazol (BTAH) é uma alternativa a ser avaliada para substituição do níquel em banhos de fosfatização.

O presente trabalho dedicou-se ao desenvolvimento, caracterização e otimização de novas formulações para banhos de fosfato de zinco. As novas soluções fosfatizantes foram obtidas através da substituição do níquel presente nos banhos de fosfatização por niobatos, oxalato de nióbio e amônio e benzotriazol. Foi empregado, como referência, um banho de fosfato de zinco com níquel (PZn+Ni). Os banhos de teste foram de fosfato de zinco em presença de niobato (PZn+Nb) e de fosfato de zinco em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAH). Além da substituição do níquel, também foi proposto um banho passivador alternativo ao banho de cromo hexavalente empregado tradicionalmente. Como aspectos inovadores, destacaram-se a substituição do níquel, devido aos problemas ambientais gerados por este elemento e a substituição de um passivador agressivo ao meio ambiente, à base de íons de cromo, por outro à base de oxalato de nióbio e amônio (Ox).

O emprego de compostos de nióbio, para a substituição do níquel e do banho passivador à base de cromo, poderá ser uma alternativa com vantagens ambientais. A compatibilidade ambiental pode ser observada através das fichas de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) do pentóxido de nióbio, apresentada no anexo A, e oxalato de nióbio e amônio, no anexo B, que foram empregados neste trabalho.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Os objetivos gerais desta tese foram o desenvolvimento, a caracterização e a otimização de novas formulações para banhos de fosfato de zinco.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- 1) Substituição do níquel presente em banhos de fosfato de zinco por niobatos obtidos através de fusão alcalina.
- 2) Substituição do níquel presente em banhos de fosfato de zinco por oxalato de nióbio e amônio.
- 3) Avaliar a viabilidade da utilização de benzotriazol como aditivo para banho de fosfato de zinco.
- 4) Testar um banho passivante em substituição ao banho passivador à base de cromo hexavalente tradicionalmente utilizado.

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO DA LITERATURA E ASPECTOS DE ALGUMAS TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1. Fosfatização

Os revestimentos de conversão de fosfato apresentam suas propriedades associadas aos aditivos adotados e ao substrato a ser fosfatizado. Na literatura [27], foram apresentados o efeito da adição de íons divalentes, tais como: Zn^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} na composição de camadas de fosfato e a aplicação destas camadas em diferentes substratos metálicos.

Na Tabela 2, é relatada a composição de camadas de fosfato de acordo com o tipo de substrato e íon divalente metálico [27].

Tabela 2. Composição das camadas de fosfato de acordo com o tipo de substrato e íon divalente metálico.

Tipo de camada	Substrato metálico		
	Ferro/Aço	Zinco	Alumínio
Fosfato de ferro (isento de íon divalente)	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ óxidos de ferro	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$AlPO_4$
Fosfato de zinco (Zn^{2+})	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Fosfato de zinco (Zn^{2+} , Ni^{2+})	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Fosfato de zinco (Zn^{2+} , Ca^{2+})	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Fosfato de zinco (Zn^{2+} , Mn^{2+})	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Fosfato de manganês (Mn^{2+})	$Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot H_2O$ $Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Fosfato de ferro (Fe^{2+})	$Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ $FePO_4$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	-

Entre os aceleradores químicos, podem ser citados o nitrito de sódio [1,7,14,29-31], os nitratos [3,7,8,14,15,29,30,32,33] e os cloratos [32,34]. Outras podem ser usadas, como aditivos, para obtenção de propriedades específicas. Entre estes aditivos se empregam os íons de cálcio [7,34-37], íons de manganês [19, 21, 23, 32, 37-39], ácido tartárico [8,15], íons fluoreto [8,14-16,29,31], íons de níquel [1,16,19,30,32,34,40], íons de cobre [41], íons de molibdênio [15,39].

A fosfatização também pode ser acelerada pelo emprego de corrente elétrica [2,5,7,17,18], entretanto o consumo de energia deste procedimento faz com que seja pouco utilizado e aplicado industrialmente.

A Tabela 3 relata as vantagens e desvantagem de alguns aceleradores utilizados em banhos de fosfatização [27].

Tabela 3. Vantagens e desvantagens de alguns aceleradores empregados em banhos de fosfatização.

Acelerador	Vantagens	Desvantagens
Nitrito	Não gera subprodutos prejudiciais, remove ferro dos banhos, é muito ativo.	É instável no banho, constante adição deve ser feita.
Clorato	É estável no banho, remove o ferro, é muito ativo.	Subprodutos prejudiciais.
Nitrato	Não gera subproduto prejudicial, é estável no banho.	Baixa acidez e não remove o ferro.
Peróxido de hidrogênio	Não gera subproduto prejudicial, é muito ativo e remove o ferro do banho.	Instável no banho deve haver constante adição.
Nitroguanidina	Muito ativo	Não viável como líquido concentrado, não remove o ferro e não deve ser transportado puro.
Acido Nitrobenzeno sulfônico	Muito ativo	Não remove o ferro e gera subproduto prejudicial.

A fosfatização é um processo de cristalização. A velocidade de formação dos cristais de fosfato depende do número de núcleos formados e da velocidade de crescimento desses núcleos [11].

Os fatores que influenciam a velocidade de formação dos cristais são: composição do metal base; preparação da superfície; composição do banho de fosfato e controle e execução do processo. Os cristais são formados mais rapidamente em banhos com oxidante. Com estes banhos, é possível obter camadas de fosfato em alguns tipos de aços, os quais não são atacados em banhos sem oxidante.

O aumento no teor de ferro, no banho de fosfato, produz camadas porosas e de pouco valor de proteção. Entre os diferentes íons metálicos, os de zinco, manganês e níquel são os que oferecem melhor proteção.

O estado da superfície do metal base tem grande influência na obtenção da camada de fosfato, pois, para se conseguir uma fosfatização de qualidade, a superfície metálica deve estar totalmente limpa. A limpeza superficial pode ser obtida de três maneiras: desengraxe alcalino, decapagem ácida e ação mecânica [11].

No desengraxe alcalino, há a remoção dos óxidos leves e sujidades orgânicas, além do condicionamento da superfície. Os resíduos alcalinos atuam até certo ponto de modo benéfico, criando condições mais favoráveis para a formação da camada de fosfato. Porém, em quantidades elevadas, podem formar depósitos pulverulentos e soltos, pois a boa formação da camada de fosfato depende muito das condições do pH na interface metal/solução [11].

A decapagem ácida destina-se à eliminação de depósitos de produtos de laminação e óxidos ou outros produtos de corrosão. As principais objeções relacionadas a este processo de limpeza estão relacionadas com a grande ativação superficial. Logo após esse tratamento a superfície tende a mostrar sinais de corrosão ao ar. Objetam-se também a ação corrosiva dos banhos, que, além de atacar as películas de óxidos, também atacam o metal base, consumindo-o e fragilizando-o devido à liberação de hidrogênio. Na maioria das vezes, são adicionados inibidores de corrosão aos banhos de decapagem ácida para diminuir o efeito do ataque corrosivo à superfície metálica. Os principais ácidos utilizados são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, o ácido fosfórico, o ácido nítrico e o ácido fluorídrico [11].

Decapagens ácidas prolongadas têm a tendência de influir na fosfatização, pois geram cristais de fosfato muito grandes. Já uma decapagem moderada, com uma distribuição uniforme nos pontos de ataque, atua de maneira benéfica, pois pode gerar núcleos de deposição [11].

Outro processo de limpeza da superfície metálica é a ação mecânica, pela qual os óxidos e outros tipos de sujidades presentes na superfície do metal são retirados por abrasão, produzindo uma superfície limpa [11].

Os processos que empregam ação mecânica podem ser divididos em processos manuais (escovas, martelos, lixas, etc) e processos mecanizados

(raspadeiras, lixadeiras, politrizes, etc). Entre os processos mecânicos, o jateamento é o processo mais adotado para a remoção das sujidades. É o método preferido por apresentar melhores características, tanto em rapidez como em rendimento, e por apresentar melhores características de limpeza. O jateamento deixa a superfície com certa rugosidade, bastante propícia para a ancoragem da camada de fosfato [11].

A temperatura também tem grande influência na formação dos revestimentos de fosfato. Os revestimentos formam-se com maior facilidade em temperaturas mais altas. Com o abaixamento da temperatura de um banho, sem alteração de composição, o valor de proteção das camadas diminui sensivelmente. Isto ocorre porque a constante de dissociação depende da temperatura e aquela é responsável pela deposição da camada. Consequentemente, a composição do banho deve estar de acordo com a temperatura na qual o banho será usado [11].

3.2. Formas de obtenção dos revestimentos e etapas envolvidas

A etapa de fosfatização dura entre 2 min e 60 minutos, podendo ser realizada via imersão ou aspersão, à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas próximas ao ponto de ebulição da água [11, 12].

Como nos processos de imersão o tempo é mais longo, os cristais são maiores e as camadas mais pesadas. O grande questionamento industrial sobre essa forma de aplicação é referente à agilidade de produção. Esta agilidade nem sempre é conseguida, devido à necessidade de cumprir fielmente os tempos de imersão para garantir a eficiência do tratamento.

O processo via imersão é mais econômico, pois é manual, apresentando baixo consumo de energia, além dos custos com equipamentos e manutenção serem reduzidos. Nessa forma de aplicação, tem-se um constante cuidado com o lodo gerado que permanece no tanque e que pode aderir às peças. Um sistema de recirculação da solução de fosfato para um decantador é empregado, para a retirada constante do lodo.

O tempo das aplicações de fosfato em peças metálicas via “spray” não excede a 90 segundos, gerando camadas mais finas e densas. As aplicações via spray têm alta capacidade de produção, melhor limpeza e arraste do lodo

reduzido, porém exigem alto investimento com cabines e bombas para a aplicação e, muitas vezes, este é o fator que impede a utilização deste tipo de processo industrial em pequenas empresas. Todavia, essa técnica apresenta várias vantagens que podem justificar sua utilização, tais como: maior rendimento no processo, camadas uniformes e boa eficiência de fosfatização.

Um processo normal [24] de fosfatização por imersão pode ser descrito através das seguintes etapas:

- 1) Desengraxante alcalino a 70 °C, t = 5 min;
- 2) Enxágüe à temperatura ambiente, t = 1 min;
- 3) Refinador a 25 °C, t = 90 seg;
- 4) Fosfatização a 25 °C, t = 5 min;
- 5) Enxágüe à temperatura ambiente, t = 1 min;
- 6) Passivação a 35 °C, t = 60 seg;
- 7) Enxágüe à temperatura ambiente, t = 1 min.

Os desengraxantes têm como finalidade remover todos os tipos de óleos e graxas das peças e, sem eles, a fosfatização não seria possível. O mais usado no tratamento de superfícies é o desengraxante alcalino, não só pelas facilidades que apresenta, como também pelo seu baixo custo [11].

A composição e a natureza dos desengraxantes variam de acordo com o tipo de trabalho. Os chamados alcalinos pesados são usados em peças de aço ou ferro fundido, sendo ideais para grandes quantidades de sujeira de natureza severa. Já os alcalinos médios são usados em alumínio, latão e zinco, enquanto os alcalinos leves são totalmente isentos de alcalinidade por hidróxidos e são indicados para metais e ligas facilmente atacados [11].

As camadas de fosfato apresentam, em geral, granulação grosseira e o refinamento destas pode ser obtido através de soluções coloidais de fosfato de titânio, constituídas por $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$. Estas aumentam o número de cristais de fosfato, e diminuem o tempo de obtenção do revestimento [42,43].

Na literatura [42-46], alguns autores afirmam que partículas de fosfato de titânio são adsorvidas na superfície metálica durante a ativação e atuam como agentes de nucleação durante a fosfatização, orientando a superfície para uma deposição da camada de fosfato com cristais menores e maior homogeneidade.

A fosfatização propriamente dita é a etapa que resulta no recobrimento do substrato metálico com fosfatos mono ácidos e neutros de zinco, ferro, manganês, ou cálcio, aumentando a área superficial, o que permite uma boa penetração da tinta, melhorando a sua aderência e a resistência da superfície à corrosão. Sendo pouco solúveis em água, os fosfatos depositam-se sobre a superfície metálica em contato com as soluções, sob a forma de finas camadas de cristais.

Muitos processos de fosfatização empregam uma etapa de proteção final, que é um processo que tem como finalidade a selagem, ou seja, passivação da camada de fosfato.

A passivação é um complemento e, ao mesmo tempo, um nivelamento dos cristais da camada de fosfato. As regiões descobertas (poros, fissuras) são responsáveis pelo início da corrosão e estas áreas tornam-se mais resistentes quando seladas. Historicamente, o selador utilizado é o cromo hexavalente na forma de trióxido de cromo [27].

Há dois tipos básicos de banhos selantes à base de cromo [27]. O primeiro tipo contém somente cromo hexavalente e o outro é composto por uma mistura de cromo hexavalente/trivalente. Banhos selantes de cromo hexavalente são os mais utilizados. São empregados sem enxágüe antes da pintura e podem ser aplicados para muitos tipos de fosfato, mas são mais benéficos para revestimentos mais frágeis [27].

Banhos de cromo hexavalente/trivalente são usados quando as amostras são enxaguadas após a passivação. A resistência à corrosão promovida por este banho é diminuída após o enxágüe, provavelmente devido à solubilidade do cromato. A adição de cromo trivalente reduz este efeito pela formação de compostos insolúveis [27].

A preocupação com os problemas ambientais e os custos envolvidos com o tratamento dos resíduos dos banhos para evitar contaminação ambiental conduz à necessidade de desenvolvimento de passivantes livres de cromo hexavalente. Um grupo efetivo de passivantes isentos de cromo no estado de oxidação +6 são os banhos que contêm cromo +3. Porém, os problemas gerados no tratamento dos rejeitos indicam que estudos devem ser realizados para o desenvolvimento de soluções isentas do elemento cromo em qualquer estado de oxidação. Existem dois tipos básicos de banhos isentos de cromo sendo

desenvolvidos: sais de metais ambientalmente amigáveis e polímeros ou oligômeros [27].

3.3. Reações envolvidas no processo

Quando um metal é imerso em banho fosfatizante, tem-se um ataque ácido ao metal base, devido à presença de íons H^+ que compõem o banho. As equações químicas que descrevem as reações químicas que iniciam o processo de fosfatização são apresentadas abaixo:

onde M representa o metal ativo do substrato metálico a ser fosfatizado e a concentração de H^+ é obtida através da acidez livre presente no banho de fosfato.

Considerando uma solução fosfatizante constituída de ácido fosfórico diluído, há a seguinte reação:

Conforme pode ser observado pelas equações, o ácido fosfórico atua apenas como agente corrosivo, formando o fosfato primário (solúvel) do metal ativo. Além disso, tem-se a formação de fosfatos secundários e terciários (insolúveis), que podem depositar-se na superfície do metal base [11].

A reação de corrosão (oxidação) do metal ocorre nas regiões anódicas, o que causa o enriquecimento destas regiões com íons de Fe^{2+} . A reação de redução de íons hidrogênio ocorre nas regiões catódicas, o que determina o aumento de pH da solução nestas regiões. Este conceito é muito aceito pelos pesquisadores que estudam os mecanismos de fosfatização [47].

Para o caso do substrato metálico de aço carbono (SAE 1010), pode-se admitir as seguintes reações:

Os primeiros núcleos de fosfato são formados nas regiões catódicas, devido ao aumento de pH [12].

A solução fosfatizante é ácida com pH entre 1,5 e 3,0 e, para que ocorra a precipitação da camada de fosfato, o pH deve ser elevado para valores entre 4 e 6 [12,47]. Entretanto, em processos de fosfatização por aspersão, esta elevação de pH, muitas vezes, não pode ser atingida, pois as condições operacionais destes banhos não permitem que estes valores de pH sejam alcançados.

Quando o metal base reage com os íons H^+ presentes em solução, há um consumo destes íons, com um conseqüente aumento do pH na interface. Inicialmente, haverá a formação de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, que é solúvel, para então, em pH ao redor de 4-5, formar-se o FeHPO_4 , que é insolúvel e deposita-se na forma de cristais [11].

Quando é utilizada a fosfatização à base de zinco, tem-se:

Somando as equações (8), (9) e (10), tem-se:

onde $x\text{FeHPO}_4.y\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2.z\text{H}_2\text{O}$ é o depósito de fosfato

As equações químicas anteriores mostram que nem todos os íons Fe^{2+} formados serão aproveitados na formação da camada de fosfato, com isso, haverá um aumento progressivo na concentração deste íon em solução. Isto causará uma mudança no equilíbrio descrito pela equação (9), que se desloca para a esquerda. Como esta reação é a de partida do sistema de fosfatização, em um dado momento o processo cessará. A fim de solucionar este problema, são utilizadas substâncias oxidantes, como por exemplo, o nitrito de sódio (NaNO_2) [1-7,14,29-31,48], que oxidam os íons de ferro II (Fe^{2+}) da solução para ferro III (Fe^{3+}), formando FePO_4 , insolúvel e responsável pela lama dos banhos fosfatizantes [11].

A deposição do revestimento de fosfato na forma de fosfatos secundários e terciários ocorre nas regiões catódicas, onde ocorre também a evolução de hidrogênio (equação química 1). A adsorção de bolhas de hidrogênio à superfície forma um filme que inibe o crescimento do revestimento de fosfato sobre a superfície metálica [48]. A reação é então polarizada pelo hidrogênio e pode ser despolarizada pela adição de agentes oxidantes, podendo ser empregado peróxido de hidrogênio, cuja reação de despolarização pode ser descrita pela seguinte equação:

A despolarização da reação catódica também acelera a reação anódica com o aumento das áreas catódicas disponíveis [48].

Para o caso do emprego de nitrito de sódio como oxidante em meio de ácido fosfórico, a equação que descreve a reação de despolarização do hidrogênio é a seguinte:

3.4. Níquel empregado como aditivo em banhos de fosfatização

A adição de pequenas quantidades de íons de níquel no revestimento de fosfato melhora a adesão dos revestimentos de tinta. A maioria dos banhos de fosfato de zinco contém pequenas quantidades de níquel (0,15 a 0,5 gL⁻¹), principalmente devido ao seu alto custo. Entretanto, maiores quantidades deste elemento podem ser adicionadas (0,6 a 4,0 gL⁻¹) para melhorar as propriedades das camadas obtidas [27].

A presença de Ni²⁺ em banhos de fosfatização promove o surgimento de microregiões anódicas e catódicas, com a subsequente formação de micropilhas Fe-Ni, que aceleram o ataque corrosivo, dando início ao processo de fosfatização. As micropilhas são formadas quando o ferro (oriundo do substrato metálico) desloca os íons de Ni no banho, promovendo sua redução para o estado de oxidação zero e, conseqüentemente, sua deposição sobre a superfície metálica [11].

Existem duas formas descritas na literatura para a atuação do níquel sobre as propriedades dos revestimentos de fosfato. A primeira atribui um efeito de acelerador de deposição, atuando sobre a superfície metálica com a formação das micropilhas com metal ativo do substrato. Na segunda, o Ni entra na composição dos cristais de fosfato, alterando sua morfologia e a rugosidade do revestimento.

Na literatura [49, 50], encontram-se trabalhos cujos autores estudaram a solubilidade de camadas de fosfato em função da presença de níquel e manganês, em meio de NaOH 0,1 molL⁻¹ utilizando a técnica de ICP e espectroscopia Raman, respectivamente. Observou-se que os íons Ni²⁺ diminuem a solubilidade do revestimento devido à sua pequena incorporação aos cristais de fosfato. Os autores propuseram que o Ni²⁺ diminui a solubilidade da camada aumentando sua resistência devido à deposição de níquel metálico nos poros, onde o substrato está exposto, atuando da mesma forma que o banho passivador de cromo hexavalente.

Segundo trabalho publicado na literatura [30], os íons de Ni²⁺, nos banhos de fosfatização, podem ser incorporados à estrutura do revestimento ou podem ser depositados sobre a camada. Empregando a técnica de fluorescência de raios-X, estes autores determinaram a concentração de níquel incorporado ao

revestimento de fosfato e observaram que a maior quantidade deste elemento encontra-se incorporada à camada de fosfato.

Os íons de níquel atuam nas propriedades dos revestimentos de fosfato, reduzindo a massa depositada, as taxas de corrosão, a solubilidade e a porosidade. A mudança nas propriedades pode ser atribuída à mudança de morfologia dos cristais, da estrutura e composição química do revestimento devido à aceleração das reações envolvidas no processo [31].

3.5. O emprego do benzotriazol em banhos de fosfatização

O benzotriazol (BTAH), cuja estrutura é ilustrada na Figura 1 é um inibidor de corrosão muito conhecido e eficiente para a proteção do cobre e suas ligas [51-57].

Figura 1. Estrutura do benzotriazol.

Apesar de ser muito empregado como inibidor da corrosão do cobre, o benzotriazol tem sido muito utilizado para a proteção de aços inoxidáveis [58, 59], aço carbono [60-63], alumínio [64] e ferro [65].

Os elétrons deslocalizados e o elemento eletronegativo nitrogênio podem ser os responsáveis pela característica inibidora do BTAH. A presença do nitrogênio no BTAH permite que ligações químicas na interface metal/eletrólito sejam formadas em virtude da sua habilidade para formar complexos, em particular, com íons de metais de transição. Além disso, o equilíbrio envolvendo os íons BTA^- e BTAH^{2+} pode contribuir para a adsorção física, através de interações eletrostáticas e de modificações da estrutura da dupla camada elétrica [66, 67].

No processo de adsorção química, ocorre a formação de uma ligação química coordenada entre o metal e o inibidor. Tal interação é mais forte que as interações geradas por adsorção física, pois na adsorção química ocorre a sobreposição de orbitais.

O tipo de interação existente entre metal/inibidor vai depender de alguns fatores como: tamanho das ramificações na cadeia carbônica do inibidor, natureza do substrato metálico, presença de grupamentos que apresentam elétrons livres e que se encontram fracamente atraídos.

Trabanelli, citado na revisão publicada por Cunha [66] e Rodrigues [67], mostrou que compostos orgânicos homólogos, com diferenças apenas do grupo funcional, geralmente apresentam a seguinte ordem de eficiência inibidora:

A ordem da seqüência pode ser explicada em função da polarizabilidade e eletronegatividade dos elementos. Outra explicação para esta ordem reside na teoria do orbital molecular, que através da série espectroquímica a seguir, pode prever a força de ligação entre um metal de transição e um ligante[68].

$I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < EtOH < \text{oxalato} < H_2O < EDTA < (NH_3 \text{ e piridina}) < \text{etilenodiamina} < \text{dipiridina} < \text{o-fenantroníla} < NO_2^- < CN^- < CO$

A série permite indicar que ligantes que apresentam elementos mais eletropositivos, ou seja, com um maior número de camadas, apresentam a formação de ligações mais fortes com metais de transição. Esse comportamento se explica devido a esses ligantes possuírem orbitais com simetria adequada aos orbitais t_{2g} do metal, podendo formar, além de uma ligação π , uma ligação σ metal/inibidor através da retrodoação.

O modelo para adsorção do benzotriazol sobre substratos metálicos baseia-se nas condições em que é empregado este inibidor. O fator que contribui para determinar se a adsorção será física ou química é, entre outros, o pH do eletrólito.

Um modelo proposto [65] para adsorção do benzotriazol considerando o meio ácido e neutro é apresentado na Figura 2.

Segundo os autores [65], em solução ácida (Figura 2 (a)), o BTAH se adsorve sobre a superfície do ferro sob as formas neutras ou protonadas. Em meio neutro, a adsorção do inibidor se dá preferencialmente pela forma neutra do BTAH (Figura 3(b)). A adição de ânions como, por exemplo, o iodeto, promove

uma competição pela superfície do metal, mudando a composição do filme adsorvido e substituindo o BTAH da superfície. A substituição de BTAH torna-se mais fácil com o aumento da concentração de íons de iodeto I^- em solução. No final do processo, um filme de íons I^- adsorvido é formado, e o BTAH pode interagir eletrostaticamente sob a forma de seu íon protonado na forma de $BTAH^{2+}$ [65].

Além do meio empregado, a concentração do inibidor também tem grande importância no processo de adsorção e também no efeito inibidor do filme formado. Concentrações elevadas de inibidor não são benéficas para o processo de adsorção, pois interações inibidor/inibidor começam a ser favorecidas, além das interações entre solvente/inibidor, que também podem começar a influenciar. Se o favorecimento dessas interações paralelas for muito grande, essas podem, em muitos casos, se sobrepor às forças e às energias liberadas no processo de adsorção metal/inibidor, tornando a adsorção não espontânea.

Figura 2. Modelo para a adsorção do BTAH sobre eletrodo de Fe em (a) meio ácido, (b) meio neutro e (c) meio ácido contendo íons iodeto [65].

Normalmente, costuma-se trabalhar em concentrações abaixo da concentração micelar crítica (CMC) para evitar a tendência do inibidor em formar micelas. Para o caso do benzotriazol, a literatura mostra que são usadas concentrações na faixa entre 10^{-2} e $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ [55,57,63,69,70].

A literatura [55,57,60,63] relata alguns trabalhos nos quais foi estudado

o efeito inibidor do benzotriazol da corrosão de variados materiais metálicos.

O efeito inibidor do benzotriazol adicionado a uma solução de dodecilsulfato de sódio (SDS) foi avaliado [55]. A partir dos resultados obtidos de ensaios de polarização de eletrodos de cobre, os autores mostraram que o benzotriazol apresenta um efeito sinérgico para inibição da corrosão do cobre em meio de HCl. O BTAH atuou na reação de redução de íons hidrogênio de acordo com a reação descrita pela equação química (1) a seguir:

A maioria dos trabalhos empregando o benzotriazol apresenta o estudo deste inibidor para o controle da corrosão generalizada do cobre e suas ligas. Entretanto, na literatura [57] foi realizado um estudo sobre o efeito do BTAH como inibidor da corrosão intergranular do cobre em meio de NaCl 3.5 % m/m. Utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e técnicas eletroquímicas, os autores [57] observaram que o benzotriazol passiva a superfície do cobre em meio de NaCl 3.5 % m/m, sendo que, o efeito passivante aumenta com o aumento da concentração de BTAH. Além de apresentar regiões passivas, o metal sofre corrosão intergranular em presença de 1 mmolL^{-1} do inibidor.

Gomma [60] estudou o efeito da concentração do BTAH em soluções de H_2SO_4 1 molL^{-1} no processo de inibição da corrosão do aço baixo carbono. Usando-se medidas eletroquímicas, observou-se que o aumento na concentração do inibidor aumentava a resistência à corrosão do substrato metálico, e a máxima eficiência inibidora (98,5%) foi obtida para a concentração de $9 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$.

Papova [63] utilizou a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização para estudar o efeito inibidor do benzotriazol na corrosão do aço carbono. Seus estudos foram realizados em meio de HCl e H_2SO_4 , e seus resultados mostraram que o efeito inibidor do BTAH está relacionado com a quimissorção deste inibidor na superfície do eletrodo.

Para a proteção contra a corrosão do alumínio e suas ligas, o BTAH também se mostrou eficiente [64]. Compostos triazólicos e tiazólicos vêm sendo estudados para a proteção contra a corrosão do alumínio AA-2024 [64]. Entre os compostos triazólicos estudados, foi empregado o benzotriazol. Em seus resultados, os autores [64] mostraram que o BTAH diminuiu as taxas da reação

anódica, aumentando o declive de Tafel anódico em três vezes. Este efeito é atribuído à formação de um filme protetor sobre a superfície do alumínio AA-2024. Segundo os autores [64], o benzotriazol atua nas regiões de intermetálicos e na dissolução do cobre que constitui a liga, causando diminuição na velocidade da reação de redução de oxigênio.

Apesar da escassez de trabalhos sobre substâncias orgânicas adicionadas no processo de fosfatização, estudos recentes demonstram que estas atuam de forma sinérgica com a camada de fosfato [1,25,71-81], protegendo contra a corrosão dos substratos metálicos fosfatizados.

O benzotriazol está entre os inibidores utilizados em combinação com os tratamentos de fosfatização. Em estudos recentes [1,71-81], foi constatado que o BTAH é um aditivo eficiente contra a corrosão do aço carbono fosfatizado com fosfato de zinco e fosfato tricatiônico.

O BTAH, quando adicionado em camadas de fosfato de zinco, ocasionou uma melhora nas propriedades de proteção frente à corrosão do aço carbono (SAE 1010). Melhora esta, promovida pelo revestimento, devido à diminuição o tamanho dos cristais de fosfato depositados e tornando a camada mais homogênea [1].

3.6. Química do nióbio e niobatos

O nióbio é um metal de cor prateada pertencente ao grupo do vanádio que pode apresentar todos os estados de oxidação possíveis de (-1) a (+5). O estado (+5) é, seguramente, o mais estável e o mais estudado, embora os íons em estados de oxidação inferiores sejam conhecidos [82].

Entre os compostos de nióbio, o pentóxido de nióbio Nb_2O_5 é o mais importante, sendo este caracterizado como inerte e não anfótero, embora reaja com HF e também forme niobatos quando fundidos com NaOH [82]. Os niobatos, em geral, possuem fórmula do tipo KNbO_3 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ podendo ser obtidos por fusão alcalina [82, 83, 84, 85] e síntese hidrotérmica [86-91].

Na fusão alcalina, os reagentes são misturados e fundidos em cadinho de platina empregando-se temperaturas acima de 700 °C, por algumas horas, obtendo-se como produtos os niobatos [83].

A síntese hidrotérmica é realizada em condições moderadas, não

requer equipamentos caros e resulta em pós cristalinos homogêneos. Neste método, a síntese procede a uma temperatura inferior a 300 °C [84].

O equipamento utilizado na síntese hidrotérmica é uma autoclave de aço inoxidável com um compartimento interno de Teflon®, onde a reação procede (Figura 3). A pressão interna promove a reação, que ocorre em temperaturas menores que as empregadas na fusão alcalina.

Figura 3. Representação esquemática de uma autoclave utilizada em síntese hidrotérmica.

Niobatos são materiais novos, com novas aplicações baseadas em suas propriedades piezelétricas e ferroelétricas com promissoras aplicações em eletromecânica, ótica não linear e outros campos de tecnologia, apresentando compatibilidade ambiental [86,84,89,92]. Estes compostos podem ser utilizados para decomposição de água em hidrogênio e oxigênio [87,93]. Propriedades fotocatalíticas de niobatos têm sido estudadas para a degradação de corantes utilizados em indústrias têxteis [93].

A escassez de artigos publicados e o fator ambiental justificam o emprego de compostos de nióbio em substituição ao níquel, com possíveis melhorias no comportamento de proteção da corrosão do substrato metálico fosfatizado. A compatibilidade ambiental dos compostos de nióbio empregados neste trabalho está relacionada à baixa toxicidade das substâncias utilizadas para a obtenção destes compostos.

3.7. Passivadores empregados nos processos de fosfatização

3.7.1. Passivadores à base de cromo

Após a fosfatização, o revestimento deve ser enxaguado cuidadosamente antes que qualquer outro tratamento seja realizado, como por exemplo, a pintura. Usualmente dois estágios são empregados: no primeiro utiliza-se água fria e corrente e, no segundo, água quente seguida de secagem. Em muitos casos, o segundo processo pode ser substituído por um pós-tratamento em uma solução com alguns gramas por litro de inibidor de corrosão, obtendo-se um considerável aumento na resistência à corrosão do revestimento [12]. Pré-tratamentos e pós-tratamentos são operações que devem ser realizadas e são essenciais para o processo de fosfatização.

O passivador mais amplamente empregado no tratamento pós fosfatização é o cromo hexavalente na forma de óxido de cromo, dicromato ou cromato [12, 27]. O cromo hexavalente inibe a ação de corrosão que ocorre no ferro ou no aço, sendo a principal reação descrita pela seguinte equação química:

Fisicamente, o revestimento de fosfato não é homogêneo, consistindo de cristais que variam de composição e que são separados por regiões intercristalinas (Figura 4). Estas discontinuidades produzem fissuras e porosidades as quais podem se estender até o substrato, possibilitando a ocorrência de corrosão deste, devido à penetração de agentes agressivos [12].

Figura 4. Representação do revestimento de fosfato passivado. Os números indicados na figura referem-se a (1) substrato metálico, (2) cristais de fosfato, (3) fissuras intercristalinas, (4) substrato metálico passivado; (5) bloqueio por fosfato de cromo.

O processo de fosfatização com finalidade de pintura ou aplicação de óleo ou cera promove melhor resistência se os poros, onde o processo de corrosão acontece, são tratados (passivados) para que estas áreas se tornem mais resistentes à corrosão.

Os banhos passivadores são geralmente empregados na faixa de pH entre 3,8 e 4,8 [27]; entretanto, a melhor condição de pH esta na faixa entre 2,0 e 4,0 [12].

A proteção promovida pela passivação com cromo hexavalente acontece na base das regiões intercristalinas onde o metal encontra-se exposto, como pode ser observado pelo modelo (Figura 4) de passivação encontrado na literatura [12]. Em muitos casos, faz-se necessária a adição de solução de fosfato de cromo para aumentar a proteção dos revestimentos. A passivação promove o bloqueio das regiões intermetálicas por meio da reação com a camada de fosfato, principalmente quando esta apresenta composto de ferro e cromo reduzidos, formando fosfato de cromo, que sela as fissuras [12].

3.7.2. Passivadores isentos de cromo

A preocupação com os problemas ambientais e os custos com o destino seguro para os resíduos dos banhos, tem despertado grande interesse no desenvolvimento de passivantes livres de cromo hexavalente.

Um grupo efetivo de passivantes isentos de íons de cromo (+6) são os banhos que contêm cromo no estado de oxidação (+3), entretanto, devido aos problemas gerados para o tratamento e a disposição destes banhos, alguns estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de banhos isentos do elemento cromo em qualquer estado de oxidação [27].

Quase todas as alternativas ao cromo hexavalente diminuem o desperdício e os problemas de toxicidade. Entretanto, poucos banhos isentos de cromo promovem a mesma resistência à corrosão, como os selantes baseados em cromo (+6), todavia, os passivadores isentos de cromo provêm considerável espectro de resistência à corrosão e adesão de tinta [94].

Na literatura, são relatadas algumas alternativas para a substituição do cromo hexavalente, entre elas podem ser citadas: soluções ácidas contendo íons molibdato [94], soluções contendo resina epoxi [94], difenolaminas [95], soluções

que empregam alumínio e zircônio [96], polivinifenol [97], quelatos de titânio [98], complexos de flúor [99].

A escolha do cromo como passivador relaciona-se com os níveis de resistência à corrosão exigidos para um determinado sistema de pintura. Tal escolha também deve levar em consideração a toxicidade e disposição final de resíduos, selecionando um banho que promova um tratamento de passivação quimicamente benigno [94].

3.8. Caracterização eletroquímica das camadas de fosfato

Apesar das indústrias não utilizarem as técnicas eletroquímicas como ensaios padrões, elas podem ser utilizadas para a caracterização de revestimentos de fosfato. Entre as mais utilizadas para esta caracterização, estão as curvas de polarização [13,14,17-19,29,33] e a espectroscopia de impedância eletroquímica [17,18,21,37,100-102].

A polarização potenciodinâmica é freqüentemente usada para testes de corrosão de materiais metálicos. Esta técnica pode prover informação útil relativa aos mecanismos de corrosão, taxa de corrosão e suscetibilidade à corrosão de materiais específicos em determinados meios corrosivos [103].

Métodos de polarização envolvem o deslocamento do potencial do eletrodo de trabalho, através da aplicação de uma polarização (Equação 2) e monitoramento da corrente que é produzida em função do tempo ou potencial [103].

$$\Delta E = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{corr}} \quad \text{Equação 1}$$

Existem três técnicas de polarização potenciodinâmica: (1) anódica; (2) catódica e (3) cíclica [104]. Na polarização anódica, há uma varredura de potencial em direção de potenciais mais positivos, com relação ao potencial de corrosão E_{corr} . Essa varredura faz com que o eletrodo de trabalho se torne o ânodo, com conseqüente oxidação [103]. Ao contrário da polarização anódica, na polarização catódica a varredura de potencial acontece em direção de potenciais mais negativos com relação ao E_{corr} . Nesse processo, o eletrodo de trabalho se torna o cátodo, podendo em alguns casos haver eletrodeposição. Na polarização cíclica são executadas polarizações anódicas e catódicas de forma cíclica [103].

Os sistemas eletroquímicos também podem ser estudados com técnicas baseadas em espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estes métodos envolvem a aplicação de uma pequena perturbação, enquanto nos métodos baseados em varredura linear ou degrau de potencial o sistema é perturbado para potenciais distantes do equilíbrio. Esta pequena perturbação imposta pode ser ou do potencial aplicado, ou da corrente aplicada, ou da velocidade de convecção e em eletrodos hidrodinâmicos. O fato de uma perturbação ser pequena traz grandes vantagens em termos da solução das equações matemáticas relevantes, pois é possível usar formas-limite destas equações, que são normalmente lineares [104].

A resposta à perturbação aplicada no método de EIE, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medição da diferença de fase e de amplitude permite a análise do processo de eletrodo em relação às contribuições da difusão, da cinética, da dupla camada elétrica e de reações homogêneas acopladas, entre outras [104].

As curvas de polarização [14, 17-19, 21, 29, 33, 39] e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica [3, 17, 18, 21, 37, 105, 100-102] tem sido empregadas na literatura para a caracterização de camadas de fosfato depositadas sobre superfícies metálicas.

O comportamento de impedância foi estudado por Wang *et. al* [3] em meio de NaCl 3,5 % m/m para um revestimento de fosfato de manganês depositado sobre o aço CrMoV controlando o potencial para a deposição da camada de fosfato. Diversas condições de temperatura e potencial foram avaliadas para a fosfatização do aço em estudo. Os autores [3] observaram apenas um arco capacitivo, mas não explicaram a razão do comportamento observado, nem foram apresentados os diagramas de ângulo de fase de Bode que poderiam ajudar a elucidar os mecanismos de corrosão envolvidos.

Jegannathan *et. al* [17] determinaram os valores de valores de E_{corr} e i_{corr} em NaCl 3,5 % m/m para amostras de aço doce revestido com fosfato de zinco. Os autores [17] obtiveram os valores de $14 \mu\text{Acm}^{-2}$ e -467 mV (ECS) para i_{corr} e E_{corr} respectivamente, de amostras com revestimento de fosfato de zinco depositado eletroquimicamente sobre aço carbono. Os autores [17] sugeriram, através de espectroscopia de impedância eletroquímica, que nos estágios iniciais de imersão no eletrólito houve dissolução do zinco presente na camada de

fosfato. Segundo os autores [17], os produtos de zinco formados devido sua dissolução foram responsáveis pelo comportamento de impedância em maiores tempos de imersão.

Weng et. al [21] caracterizaram eletroquimicamente camadas de fosfato de zinco e de fosfato de manganês depositadas quimicamente sobre a superfície do aço ferramenta 55SiMo8. Os autores empregaram curvas de polarização e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterizar as camadas de fosfato. Os ensaios foram realizados em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$, NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e de NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$. As camadas de fosfato tiveram seu comportamento de corrosão determinado, sendo que, a camada que promoveu maior proteção contra a corrosão do substrato metálico foi a camada de fosfato de manganês, pois apresentou menores densidades de corrente e maiores valores de impedância, que segundo os autores [21] está relacionada com a morfologia mais compacta e menos porosa desta camada. Os autores [21] determinaram que as características de corrosão do aço revestido foi controlada por difusão em meio ácido, difusão finita em meio neutro e básico. Observaram também que, a principal forma de falha das camadas de fosfato esta relacionada com a dissolução do revestimento que induz a corrosão do substrato metálico.

Totik [22] calculou o potencial de corrosão e a densidade de corrosão, empregando curvas de polarização anódicas e catódicas em NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, para amostras de aço AISI 4140 submetido a diferentes tratamentos térmicos e revestido com fosfato de manganês. O autor [22] obteve valores de i_{corr} na faixa de $0,223\text{-}38,1 \mu\text{Acm}^{-2}$ para amostras revestidas.

Na literatura [39], foi relatado o efeito do uso de molibdato como aditivo em banhos de fosfato de zinco. Calculou-se o valor de i_{corr} , de curvas de polarização obtidas em NaCl 5 % m/m para os revestimentos de fosfato de zinco tradicional e fosfato de zinco modificado com molibdato, depositados sobre a superfície do aço carbono 1008. As taxas de corrosão obtidas por aqueles autores foram de 6,891 e de $5,132 \mu\text{Acm}^{-2}$ para o revestimento tradicional e para a camada modificada com molibdato, respectivamente. Os resultados obtidos em presença de molibdato mostraram que este aditivo não causa diminuição significativa na taxa de corrosão, quando comparado com o revestimento tradicional.

Na literatura [105], também foi avaliada a resposta de amostras de aço

eletrogalvanizado e revestido com fosfato de zinco, utilizando-se ensaios de EIE em NaCl $0,001 \text{ molL}^{-1}$. Os resultados [105] mostraram semelhanças com os obtidos no presente trabalho. Dois arcos capacitivos e um arco indutivo foram observados naqueles estudos. O primeiro arco foi atribuído ao revestimento de fosfato e o segundo, associado aos processos de transferência de carga. O arco indutivo foi associado, pelos autores [105], à adsorção de espécies produzidas por reações da água com zinco, formando $\text{Zn-H}_2\text{O}$ e Zn(OH)^+ , entretanto, acredita-se que este arco também poderia estar relacionado à dissolução do Zn eletrogalvanizado através dos poros das camadas de revestimento.

3.9. Emprego de circuitos elétricos equivalentes para a análise e ajuste dos resultados de impedância

A análise quantitativa dos resultados experimentais de EIE pode ser realizada por ajuste a circuitos elétricos equivalentes (CEE). O ajuste permite descrever a resposta de um sistema eletroquímico empregando componentes de um circuito elétrico tais como: resistores, capacitores e indutores. O CEE deve ser proposto a partir dos dados de impedância obtidos experimentalmente, sendo que este deve apresentar uma explicação física para cada componente proposto, a partir de um modelo.

A modelagem e ajuste dos dados experimentais ao circuito proposto apresentam certas dificuldades, principalmente porque vários CEE podem ser ajustados aos dados experimentais de um sistema. Em geral, quanto maior o número de componentes, melhor é o ajuste, entretanto, deve ser utilizado o circuito que ajuste os dados experimentais com menor número de componentes dentro de um limite de erro tolerável.

Na literatura [21,29,106], foram encontrados alguns trabalhos nos quais se emprega o ajuste de resultados de EIE experimentais, obtidos para revestimentos de fosfato ajustados a circuitos elétricos equivalentes.

Na literatura [21], foi encontrado o relatato do emprego do circuito elétrico equivalente apresentado, na Figura 5, para resultados de impedância eletroquímica, obtidos em meio de NaCl, de revestimentos de fosfato de zinco e de fosfato de manganês.

No circuito elétrico proposto pelos autores [21], não foi mostrado os

resultados dos ajustes, mas o erro relacionado foi de 0.6% e uma componente de difusão de Warburg devido à difusão de oxigênio foi adicionada.

Figura 5. Circuito elétrico equivalente, empregado para revestimentos de fosfato de zinco e de fosfato de manganês.

Um circuito semelhante ao anterior também foi proposto em outros trabalhos [29, 107], entretanto algumas alterações foram realizadas. O circuito empregado pelos autores é apresentado na Figura 6.

Figura 6. Circuito elétrico equivalente proposto para resultados de impedância de revestimentos de fosfato obtidos em solução de borato pH= 9.2.

Em alguns casos, aconselha-se empregar um elemento de fase constante em substituição ao capacitor ideal. No trabalho [29], foi proposta esta alteração, em que a capacitância da dupla camada elétrica foi substituída por um elemento de fase constante, que nada mais é que uma capacitância, entretanto, este elemento de fase constante considera os desvios existentes em um capacitor não ideal. Igualmente ao circuito sugerido pelos autores [21], foi atribuído uma resistência de difusão de Warburg Z_{wd} , associada à difusão do eletrólito através dos poros do revestimento de fosfato [29].

Um circuito elétrico (Figura 7) com um número de componentes maior foi empregado em um trabalho da literatura [106]. O CEE proposto teve a adição de um componente de indução, que foi associado devido à adsorção de

componentes da solução nos poros do revestimento. Os resultados experimentais obtidos em NaCl $0,001 \text{ molL}^{-1}$ foram ajustados ao circuito.

Figura 7. Circuito elétrico equivalente, empregado para ajuste de dados de impedância eletroquímica de revestimentos de fosfato de zinco.

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Obtenção e caracterização dos niobatos

Os niobatos utilizados neste trabalho foram preparados pelo método da fusão alcalina, cujo procedimento foi descrito na literatura [83, 85]. Uma mistura de 1 g de Nb_2O_5 (CBMM) e 5 g de KOH foi fundida por 6 horas em cadinho de porcelana, à temperatura de 1000 °C, utilizando-se um forno mufla. O produto obtido da fusão alcalina foi mantido dentro do forno até total resfriamento e após 24 horas foi pesado.

A caracterização dos niobatos obtidos através da fusão alcalina foi realizada empregando-se a difração de raios-X com um difratômetro Rigaku 117 DEMAX 2000 usando radiação de $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å).

4.2. Preparação das amostras metálicas

O material metálico utilizado no presente trabalho como substrato para tratamento de fosfatização foi o aço carbono (SAE 1010) empregado na forma de chapa. A composição química do substrato metálico é apresentada na Tabela 4.

Tabella 4. Composição química do aço carbono (SAE 1010) utilizado como substrato para a fosfatização.

Aço	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
SAE 1010 (%m/m)	0,118	0,023	0,310	0,020	0,016	0,024	0,028	0,002

Anteriormente ao processo de fosfatização, as amostras foram lixadas com lixas de SiC de granulometria #220, #320, #400 e #600, para posterior imersão no banho desengraxante.

4.3. Preparação dos banhos de fosfatização

4.3.1. Banho desengraxante e refinador

O desengraxante alcalino empregado foi o ES-70, que é um composto comercial fornecido pela Eletra Industrial Química Ltda. O banho foi preparado pela dissolução de 50 g de ES-70 em 1 L de água. As peças foram desengraxadas durante 5 minutos a uma temperatura de $(75 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

O refinador utilizado foi um produto comercial REFIN, fornecido pela Eletra Industrial Química Ltda, constituído por sais de fosfato de titânio. Para a preparação do banho de REFIN, adicionaram-se 3 g em 1 L de água deionizada e fez-se a dissolução usando banho sonificador. As amostras de aço carbono (SAE 1010) foram submetidas ao processo de refinamento de superfície durante 90 segundos e a uma temperatura de $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

As condições de aplicação do desengraxante e refinador foram especificados pelo fabricante.

4.3.2. Fosfato de Zinco

Os banhos de fosfato utilizados neste estudo foram banhos de fosfato de zinco com agente acelerador de nitrito de sódio (NaNO_2). As soluções concentradas de fosfato foram preparadas através da mistura dos reagentes apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Composição dos banhos concentrados de fosfato.

Composição (g/L)	PZn+Ni	PZn+Nb	PZn
$\text{H}_3\text{PO}_4 - 85\%$	521,4	521,4	521,4
$\text{HNO}_3 - 33\%$	363,3	363,3	363,3
$\text{ZnO} - 99\%$	160,0	160,0	160,0
$\text{NiCO}_3 - 47\%$	5,0	-	-
$\text{H}_2\text{O}_2 - 30\%$	0,032	0,032	0,032
H_2O	434,4	440,7	440,7

A composição dos principais elementos constituintes das soluções concentradas de fosfato foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES).

O banho de fosfato de zinco com níquel (PZn+Ni) foi utilizado como referência, sendo sua formulação fornecida pela Eletra Industrial Química Ltda. O fosfato de zinco sem níquel e com niobatos (PZn+Nb), de oxalato de nióbio e amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2[(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (CBMM) e de benzotriazol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) (PZn+Ox+BTAH) foram os banhos empregados como soluções teste. Para a preparação de PZn+Nb, adicionou-se 0,5 g e 1,0 g de niobatos. As massas empregadas foram selecionadas devido à baixa solubilidade destes compostos nos banhos de fosfatização.

Na preparação do banho de PZn+Ox+BTAH, adicionou-se oxalato de nióbio e amônio nas concentrações de 100, 50 e 5 mgL^{-1} a um banho de fosfato de zinco isento de níquel (PZn) e a concentração de benzotriazol empregada foi de $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e $10^{-4} \text{ molL}^{-1}$. A concentração de oxalato de nióbio e amônio adicionada foi determinada a partir de ensaios de MEV, nos quais foi avaliado o grau de recobrimento das amostras.

Para a preparação da solução concentrada de fosfato, a partir das quais foram preparados os banhos de fosfatização, misturaram-se os reagentes apresentados na Tabela 5, usando-se um béquer de 1000 mL, sob constante agitação até a completa dissolução. A composição química da solução concentrada de fosfato, determinada por ICP-OES, é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Composição das soluções concentradas de fosfato.

Soluções	Elementos (mgL^{-1})
PZn+Ni	Zn 185840 $\pm$ 4375
	Fe 1,199 $\pm$ 0,005
	Nb 0,038 $\pm$ 0,002
	Ni 4238 $\pm$ 75
	P 138500 $\pm$ 1600
PZn+Nb	Zn 168982 $\pm$ 3141
	Fe 1,542 $\pm$ 0,018
	Nb 136,4 $\pm$ 0,5
	Ni 0,249 $\pm$ 0,039
	P 131400 $\pm$ 1600
PZn	Zn 166848 $\pm$ 3874
	Fe (mgL^{-1}) 1,512 $\pm$ 0,035
	Nb (mgL^{-1}) <0,01
	Ni (mgL^{-1}) 0,102 $\pm$ 0,023
	P 126600 $\pm$ 1000

Os banhos de fosfatização foram preparados pela diluição da solução concentrada de fosfato e pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) 50 % m/m. A acidez livre e total dos banhos de fosfato foi padronizada por titulação do banho diluído com NaOH 0,1 mol L⁻¹. As condições em que os banhos de fosfato foram aplicados são apresentadas na Tabela 7. A concentração de acelerador NaNO₂ refere-se à concentração para a melhor condição de fosfatização.

Tabela 7. Condições para a aplicação das soluções diluídas de fosfatização.

Condições	PZn+Ni	PZn+Nb	PZn+Ox+BTAAH
Acidez livre	1,6	1,6	1,6
Acidez total	28,0	28,0	28,0
Acelerador (NaNO ₂) g/L	0,5	2,0	1,5
Tempo de imersão (min)	5	3	5
Temperatura (°C)	25	25	25

Foram testadas quatro concentrações do acelerador de NaNO₂, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 gL⁻¹, sendo que, a concentração no banho de referência não foi variada, pois as condições empregadas foram especificadas pelo fabricante.

4.3.3. Padronização dos Banhos de Fosfato de Zinco

A solução concentrada de fosfato é uma solução ácida que foi diluída e neutralizada para padronização. A padronização teve como finalidade controlar a acidez livre e total dos banhos, pois a fosfatização só procede de maneira desejável se a acidez, principalmente a livre, for bem controlada.

Para a preparação do banho de fosfato, mediram-se 40 mL da solução concentrada de fosfato e transferiram-se para um béquer de 1000 mL. Adicionaram-se ao béquer 940 mL de água deionizada para a diluição do xarope de fosfato. Após esta diluição, 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio a 50% m/m foram adicionados para o controle da acidez da solução. Após o preparo desta solução, executou-se a padronização da acidez total e livre.

Padronização e determinação da Acidez Total:

- 1) Pipetaram-se 10 mL da solução de fosfato e transferiram-se para um erlenmeyer de 250mL.
- 2) Acrescentaram-se 50 mL de água deionizada.
- 3) Adicionaram-se 5 gotas de indicador fenolftaleína.
- 4) Fez-se a titulação com hidróxido de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ até o ponto de viragem.

O volume de hidróxido de sódio gasto na titulação foram os pontos padrões de acidez total, sendo que, o padrão encontra-se entre 25 e 30 pontos.

Padronização e determinação da Acidez Livre:

- 1) Pipetaram-se 10 mL da solução de fosfato e transferiram-se para um erlenmeyer de 250 mL.
- 2) Acrescentaram-se 50 mL de água deionizada.
- 3) Adicionaram-se 5 gotas de indicador azul de bromofenol.
- 4) Fez-se a titulação com hidróxido de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ até o ponto de viragem.

O volume de hidróxido de sódio gasto na titulação foram os pontos padrões de acidez livre, sendo que, o padrão encontra-se entre 1,5 e 2,0 pontos.

Determinação da concentração de Nitrito de Sódio

Esta medida foi efetuada antes do processo de fosfatização através da leitura no recarômetro (Figura 8) segundo o procedimento descrito a seguir:

Figura 8. Representação do recarômetro.

- 1) Encheu-se o recarômetro com solução de fosfato, eliminando-se as bolhas de ar.
- 2) Colocaram-se 2 gramas de ácido sulfâmico PA.
- 3) Fechou-se rapidamente a boca do aparelho com o dedo polegar e virou-se a 180° para que o ácido alcançasse o topo da parte graduada.
- 4) Colocou-se o recarômetro na posição original e deixou-se em repouso por alguns minutos até cessar a reação;
- 5) Executou-se a leitura do volume de gás formado na coluna de reação.
- 6) O padrão especificado foi obtido em valores entre 4 e 6.

4.4. Avaliação da citotoxicidade do benzotriazol

O ensaio de citotoxicidade foi realizado com solução estoque de benzotriazol diluído em solução salina de fosfato (PBS) tamponada, com pH= 7,4 na concentração de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. A metodologia utilizada foi a da incorporação do vermelho neutro, baseado em normas internacionais e procedimento descrito em trabalho anterior [108,109]. Foi utilizada uma solução de fenol 0,02% como controle positivo e, como controle negativo, PVC atóxico.

Primeiramente, foram feitas diluições da solução estoque nas concentrações de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de cultura celular (MEM). O ensaio foi realizado colocando-se estas soluções em contato com cultura de células de tecido conectivo de camundongo da linhagem (NCTC) L929 da American Type Culture Collection (ATCC), em microplaca de 96 poços. A microplaca foi deixada em estufa a 37 °C com atmosfera úmida e 5% CO₂ durante 24 h. Após este período, as soluções foram substituídas pelo meio de cultura MEM contendo vermelho neutro, e a microplaca foi deixada por mais 3h em estufa. Decorrido este tempo, necessário para a incorporação e fixação do vermelho neutro nas células íntegras, o meio foi descartado e a microplaca lavada com tampão PBS. As células foram então rompidas para liberação do vermelho neutro incorporado pelas células vivas com solução de ácido acético e etanol. A densidade óptica (DO) dos poços da microplaca foi lida em espectrofotômetro leitor de ELISA, em 540 nm. A partir das leituras de DO, foram calculadas as porcentagens de viabilidade celular tendo como padrão de 100% um controle de células na mesma microplaca. Com as porcentagens de viabilidade celular

determinou-se a faixa de concentração em que o benzotriazol pode ser citotóxico. Variando-se a concentração do extrato celular e de BTAH calculou-se, através de medidas de DO, o IC_{50%} para o benzotriazol.

4.5. Banhos passivadores

Para os banhos passivadores, foram empregadas soluções aquosas de trióxido de cromo CrO₃ e de oxalato de nióbio e amônio NH₄H₂[(NbO)(C₂O₄)₃].3H₂O (Ox) .

O banho contendo íons de Cr⁺⁶ é a solução passivadora empregada tradicionalmente na indústria de fosfatização, por isso, neste trabalho, foi empregado como banho passivador teste.

Na literatura [11,110], as condições encontradas para a aplicação do banho passivador à base de cromo são as seguintes: concentração de cromo [Cr⁶⁺] igual a 150-250 mgL⁻¹; temperatura entre 35 a 80 °C e tempo de imersão entre 30 e 60 segundos. Neste trabalho, foram adotadas as condições indicadas na literatura para a aplicação do passivador tradicional. A imersão das amostras fosfatizadas foi realizada em uma solução aquosa de CrO₃, contendo 200 mgL⁻¹ em íons de Cr⁺⁶ a uma temperatura de (35 ±2) °C por 60 segundos.

Para o banho passivador à base de (Ox), empregaram-se, como referência, as condições utilizadas com o passivador tradicional. A aplicação do passivador de NH₄H₂[(NbO)(C₂O₄)₃].3H₂O ocorreu através das seguintes condições: imersão das amostras em uma solução aquosa de (Ox), contendo 150, 200 e 250 mgL⁻¹ de nióbio, a uma temperatura de (35 ±2) °C, tempo de 60 segundos em dois valores de pH 3 e 8.

O pH= 3 foi obtido pela simples dissolução do complexo de oxalato de nióbio e amônio em água deionizada, e a solução com pH= 8 foi obtida pelo ajuste de pH através da adição de um tampão de fosfato, cuja composição é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8. Composição da solução tampão empregada para ajuste de pH.

pH	Composição (V= 1 L)	
	NaOH (0,1 molL ⁻¹)	KH ₂ PO ₄ (0,1 molL ⁻¹)
8,0	468,0 mL	500,0 mL

O teste de pH foi realizado para avaliar a solubilidade do revestimento de fosfato no banho passivador. Os testes para os banhos passivadores foram realizados com o revestimento de fosfato de zinco tradicional PZn+Ni.

4.6. Ensaio gravimétricos

Os ensaios gravimétricos foram realizados de acordo com as seguintes etapas e condições [24]:

- 1) Desengraxante alcalino a 70 °C, t = 5min;
- 2) Enxágüe à temperatura ambiente, t = 1 min;
- 3) Refinador a 25 °C, t = 90 seg;
- 4) Fosfatização a 25 °C, t = 5 min;
- 5) Enxágüe à temperatura ambiente, t = 1 min;
- 6) Pesagem em balança analítica (m_1);
- 7) Solução de trióxido de cromo 0,5 gL⁻¹ (m_2);
- 8) Enxágüe à temperatura ambiente, t = 1 min.

Para a determinação da massa de fosfato depositada, o revestimento de fosfato foi dissolvido em uma solução de concentração 0,5 gL⁻¹ de trióxido de cromo, obtendo-se m_2 , de acordo com a norma (ASTM B767-88) [111].

A massa da camada de fosfato foi obtida, utilizando-se a seguinte equação:

$$m_{\text{fosfato}} \text{ (g / m}^2\text{)} = \frac{m_1 - m_2}{A} \quad \text{Equação 2}$$

onde:

m_1 = massa da peça após fosfatização;

m_2 = massa da peça após desengraxante e posterior secagem;

A = área da peça dada em m².

As massas das amostras foram determinadas empregando-se uma balança analítica da Shimatzu modelo LIBROR AEL40-SM® com cinco casas de precisão. As amostras empregadas nos ensaios gravimétricos possuíam área geométrica de 15 mm x 10 mm x 2 mm. Os ensaios gravimétricos foram repetidos quatro vezes.

4.7. Avaliação da passivação promovida pelos banhos contendo niobatos e oxalato de nióbio e amônio

A passivação superficial, promovida pelos niobatos e oxalato de nióbio e amônio, foi avaliada pela determinação da variação da concentração dos elementos que constituem o banho de fosfatização em função do tempo de imersão no banho fosfatizante. Após cada imersão das amostras nos banhos de fosfatização, alíquotas foram analisadas através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES).

Os banhos estudados e os elementos analisados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Condições empregadas para a avaliação da passivação superficial.

Revestimento	Tempo (min)	[NaNO₂] gL⁻¹	Elementos
PZn+Ni	0, 1, 2, 3, 4, 5	0,5	Fe
PZn+Nb	0, 1, 2, 3, 4, 5	0,5	Fe, Nb
PZn+Ox+BTAH	0, 1, 2, 3, 4, 5	0,5	Fe, Nb
PZn+Nb	0, 1, 2, 3, 4, 5	2,0	Fe, Nb
PZn+Ox+BTAH	0, 1, 2, 3, 4, 5	1,5	Fe, Nb

4.8. Caracterização físico-química dos revestimentos de fosfato

4.8.1. Determinação da morfologia, composição semi-quantitativa, espessura e tamanho dos cristais de fosfato

A morfologia das camadas de fosfato sobre a superfície do aço carbono (SAE 1010) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um microscópio Philips XL30®. A composição elementar semiquantitativa foi determinada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Três regiões de 3 amostras diferentes foram analisadas,

utilizando-se os aumentos de 500X e 1500X. Estas mesmas regiões tiveram suas composições elementares quantificadas por EDS.

A espessura dos revestimentos de fosfato foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da secção transversal de amostras fosfatizadas. A Figura 9 apresenta uma representação esquemática das amostras preparadas para a medida de espessura.

Figura 9. Representação esquemática de amostras preparadas para a determinação da espessura de revestimentos de fosfato.

Anteriormente ao processo de fosfatização, as amostras foram pintadas com esmalte sintético para a proteção da área de secção transversal, como pode ser observado na Figura 9 (a). Após o processo de pintura, as peças foram fosfatizadas na área desprotegida. Posteriormente à fosfatização, o esmalte foi removido com acetona. As amostras foram, então, presas a um clipe metalográfico, deixando-se a secção transversal exposta para análise da espessura dos revestimentos de fosfato por MEV, como pode ser observado na Figura 9 (b). O tamanho dos cristais de fosfato foi medido a partir de micrografias obtidas por MEV.

4.8.2. Determinação das fases presentes nos revestimentos de fosfato

As fases presentes nas camadas de fosfato foram investigadas por difração de raios-X, empregando-se um difratômetro da Rigaku DEMAX 2000® e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($1.5418 \text{ \AA}$), na faixa de 2θ de 5 a 70° e com varredura de $0,02^\circ$. As amostras foram fosfatizadas de acordo com a seqüência descrita no item 4.6.

4.8.3. Determinação da rugosidade dos revestimentos

A rugosidade dos revestimentos foi determinada utilizando-se um rugosímetro da Mitutoyo Surftest J-301®. Foram preparadas 3 amostras de cada camada de fosfato, e medidas 3 regiões de cada amostra, totalizando 9 determinações. As peças analisadas foram fosfatizadas empregando-se a sequência descrita no item 4.6.

4.8.4. Determinação da porosidade e fissuras dos revestimentos

4.8.4.1. Avaliação da solubilidade dos revestimentos de fosfato

A porosidade dos revestimentos de fosfato foi medida quantitativamente pela técnica de dissolução anódica voltamétrica (DAV). Uma das condições necessárias para a aplicação da DAV é que a camada de fosfato permaneça insolúvel na faixa de potencial em que ocorre a passivação do substrato. Para a determinação da solubilidade do fosfato, foram realizados ensaios gravimétricos nas soluções utilizadas como eletrólito.

A técnica de espectrometria de emissão óptica induzida por plasma [47,48] foi utilizada para avaliar a solubilidade das camadas de fosfato nas soluções de teste. Amostras revestidas com PZn+Ni foram polarizadas e as soluções teste foram analisadas por ICP-OES, para a determinação da concentração dos elementos Zn, Ni e Fe em solução.

A MEV foi utilizada para avaliar a morfologia dos revestimentos após polarização anódica com sobretensão de 2 V de sobretensão em relação ao potencial de corrosão. Micrografias foram obtidas para verificar possíveis ataques à camada de fosfato de PZn+Ni. Todos os ensaios foram efetuados à temperatura de (20 ± 2) °C com um tempo de imersão de 60 minutos.

4.8.4.2. Determinação da porosidade dos revestimentos

Os ensaios de porosidade consistiram na determinação e comparação entre as densidades de carga envolvidas no processo de passivação do substrato sem revestimento, e as envolvidas no processo de passivação do substrato

revestido. As DC foram obtidas pela integração da área do pico de dissolução/passivação. Foi utilizado o programa Echem Analyst® para a integração da área dos picos. A integração foi efetuada para um sobrepotencial de 1,4 V com relação ao potencial de corrosão.

A porosidade dos revestimentos foi determinada pela relação de cargas de passivação do substrato sem e com revestimento, através da Equação 1:

$$\theta = \frac{Q_p}{Q_p^o} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde Q_p é a carga envolvida no processo de passivação do substrato revestido, Q_p^o é a carga envolvida no processo de passivação do substrato sem revestimento e θ é a porosidade dos revestimento.

Eletrodos com área geométrica média de 1,5 cm² foram utilizados para os testes de porosidade. Um eletrodo de sulfato mercurioso (ESM) e um fio de platina foram utilizados como eletrodo de referência e auxiliar, respectivamente.

Quatro soluções tampão com pH de 7, 8, 10 e 12, na faixa de pH em que o revestimento de fosfato é pouco solúvel [26], foram utilizadas como eletrólitos. A composição das soluções tamponadas é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10. Composição das soluções tampão empregadas nos testes.

pH	Composição (v = 1Litro)		
	NaOH (0,1 molL ⁻¹)	KH ₂ PO ₄ (0,1 molL ⁻¹)	Na ₂ HPO ₄ (0,1 molL ⁻¹)
7	296,3 mL	500,0 mL	-
8	468,0 mL	500,0 mL	-
10	150,0 mL	-	500,0 mL
12	500,0 mL	-	500,0 mL

As medidas de DAV foram obtidas após 60 minutos de imersão, partindo-se do E_{corr} e aplicando-se uma sobretensão anódica até 2 V em relação ao potencial de corrosão, com as velocidades de varredura de 30, 50, 100 e 150 mVs⁻¹. Os ensaios foram realizados em um potenciostato PCI4/300 da marca GAMRY® em condições de aeração natural, à temperatura de (20 ± 2) °C, sendo que cada ensaio foi repetido por 6 vezes para se avaliar a reprodutibilidade.

4.9. Caracterização eletroquímica

4.9.1. Célula eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica, foi utilizada uma célula de três eletrodos como mostra a Figura 10.

Figura 10. Representação da célula eletroquímica empregada.

Um fio de platina, em formato de espiral, foi empregado como contra eletrodo. Este se encontra esquematicamente representado na Figura 11.

Figura 11. Representação esquemática do contra eletrodo utilizado.

Amostras de aço carbono (SAE 1010) com $1,5 \text{ cm}^2$ de área de trabalho foram empregadas como eletrodo de trabalho, ilustrado de forma esquemática na Figura 12.

Figura 12. Representação esquemática do eletrodo de trabalho.

Os eletrodos de trabalho foram embutidos em uma base de Teflon® que foi conectada a um tubo de vidro, como pode ser observado no esquema mostrado na Figura 13.

Figura 13. Representação esquemática do eletrodo de trabalho embutido para os ensaios eletroquímicos.

Para os ensaios de porosidade e medidas eletroquímicas em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$, foi utilizado o eletrodo de referência de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) (ESM), confeccionado no laboratório. Periodicamente, este eletrodo foi testado contra o eletrodo de referência comercial de prata cloreto de prata (Ag/AgCl). O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado para os ensaios em meio de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$.

4.9.2. Soluções empregadas e condições dos ensaios eletroquímicos

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com reagentes de grau de pureza P.A.

A composição das soluções utilizadas como eletrólito nos testes eletroquímicos é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11. Composição das soluções empregadas como eletrólito.

pH	Composição (1000 mL)				
	H_2SO_4 ($0,1 \text{ molL}^{-1}$)	NaCl ($0,5 \text{ molL}^{-1}$)	NaOH ($0,1 \text{ molL}^{-1}$)	KH_2PO_4 ($0,1 \text{ molL}^{-1}$)	Na_2HPO_4 ($0,1 \text{ molL}^{-1}$)
0.4	1000 mL	-	-	-	-
6.0	-	1000 mL	-	-	-
7.0	-	-	296,3 mL	500 mL	-
8.0	-	-	468 mL	500 mL	-
10	-	-	150 mL	-	500 mL
12	-	-	500 mL	-	500 mL

O comportamento eletroquímico das amostras fosfatizadas e não fosfatizadas foi avaliado por medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo (ECA), curvas de polarização potenciodinâmica (anódica e catódica) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Usou-se um analisador de resposta de frequência da Gamry modelo EIS 300®, acoplado a um potenciostato da Gamry PCI4/300®.

As medidas de ECA foram realizadas até a estabilização do potencial, considerando-se a estabilidade como uma variação inferior a 5 mV por pelo menos 30 minutos.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) até sobretensões de ± 400 mV para NaCl 0,5 molL⁻¹, e de ± 250 mV para o meio de H₂SO₄ 0,1 molL⁻¹, empregando-se uma velocidade de varredura de 1mVs⁻¹.

As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}), com uma amplitude de perturbação de ± 10 mV, na faixa de frequência de 10 KHz a 10 mHz, usando-se 10 pontos por década para aquisição dos dados.

Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos à temperatura de (20 ± 2) °C.

4.9.3. Ajuste dos diagramas de impedância com circuitos elétricos equivalentes

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica foram analisados quantitativamente, empregando-se o ajuste a circuitos elétricos equivalentes com o software Gamry Echem Analyst ® versão 1.35. Através da utilização do modelo de editor Model Editor® versão 1.31, foram obtidos os diagramas de impedância teóricos, bem como os desvios e erros relativos de cada componente do circuito ajustado.

4.9.4. Corrosão acelerada

Para os ensaios de névoa salina, utilizou-se o procedimento descrito pela norma ASTM B117 [112], empregando-se como solução cloreto de sódio a 5 % m/m. A área geométrica das amostras de aço carbono (SAE 1010) utilizadas neste ensaio foi de 150 cm². As peças foram pintadas com tinta líquida branca de base poliéster, com espessura de cerca de 30 µm. Foram preparadas 3 amostras para cada condição de fosfatização. Como referência, utilizou-se uma amostra de aço carbono (SAE 1010) sem camada de fosfato.

O revestimento orgânico foi riscado em forma de X com estilete até encontrar o substrato, como mostra a Figura 14. As amostras foram expostas à névoa salina durante 504 horas. A cada 7 dias, as peças foram removidas da câmara de névoa salina, fotografadas e analisadas com relação aos produtos de corrosão presentes na região do corte do revestimento.

Figura 14. Configuração das amostras para os ensaios de névoa salina.

4.9.5. Ensaios de aderência de tinta

Para a determinação da aderência do revestimento orgânico sobre a superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado e não fosfatizado foi empregada a norma NBR 11003/1990 [113], após ensaio de exposição das amostras em névoa salina. Esta norma descreve o procedimento para a determinação da aderência de tintas pelo método do corte em X e pelo corte em grade, respectivamente.

No teste de aderência, foi utilizada fita adesiva filamentosa, semitransparente, de 25 mm de largura, com adesividade de (32 ± 4) g/mm da 3M®. Os dois cortes foram feitos através de um movimento uniforme e contínuo

até alcançar o substrato. O comprimento do X foi de 100 mm sendo cada corte interceptado ao meio, formando-se um ângulo de 45° . A abertura entre uma ponta e outra do X não ultrapassou 25 mm, mesma largura da fita filamentosa de acordo com a representação apresentada na Figura 15.

Figura 15. Corte em X para os ensaios de nevoa salina e aderência de tinta.

Para a execução do ensaio, a fita foi aderida sobre o corte e, então, removida no intervalo de 1 a 2 minutos após a aplicação. A avaliação do resultado foi realizada pelo exame considerando-se destacamento de tinta da área ensaiada, logo após a remoção da fita. As amostras foram fotografadas para o registro e análise dos resultados.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos niobatos obtidos

Na Figura 16, é apresentado o difratograma de raios-X de amostras de niobatos obtidos através de fusão alcalina.

Figura 16. Difratograma de raios-X dos niobatos obtidos por fusão alcalina e picos indexados para a fase de KNbO_3 , empregando-se as fichas (JCPDS 32-0822) e para a fase $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ foi empregada a ficha (JCPDS 76-0977).

A análise do difratograma de raios-X da Figura 16 permitiu verificar que os niobatos, obtidos por fusão alcalina, apresentaram as fases $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e KNbO_3 . Em adição a estes resultados, pôde ser observado que o pico mais intenso está relacionado à fase KNbO_3 . Tal resultado indicou que esta fase está presente em maior quantidade no produto de fusão alcalina.

As estruturas das fases cristalinas dos niobatos obtidos foram a estrutura ortorrômbica de KNbO_3 e de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. Os principais picos encontrados foram indexados utilizando-se o programa de análise de dados de difração de

Raios-X PCPDFWIN®. Os resultados obtidos da fusão alcalina e da caracterização por difração de raios-X são apoiados por resultados apresentados na literatura [87, 89, 90, 114, 115].

Com base nos resultados obtidos com a caracterização dos compostos por difração de raios-X e de resultados apresentados na literatura, o mecanismo de formação dos niobatos pôde ser proposto, identificando-se as possíveis reações que ocorrem durante o processo de obtenção de niobatos. Estas são descritas pelas equações químicas são apresentadas a seguir:

5.2. Otimização dos banhos de fosfatização

5.2.1. Resultados obtidos com banho de fosfato de zinco em presença de niobatos (PZn+Nb)

As condições adotadas para fosfatização com banho de fosfato de zinco em presença de Níquel (PZn+Ni) foram as especificadas pelo fabricante. Tais condições são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Condições para fosfatização com o banho de PZn+Ni adotado como referência.

Condições	PZn+Ni
Acidez livre	1,6
Acidez total	28
Acelerador (NaNO ₂) g/L	0,5
Tempo de imersão (min)	5,0
Temperatura (°C)	25

Para os demais banhos de fosfatização testados, as condições de deposição foram avaliadas para otimização e aplicação.

Inicialmente, foram testados os banhos de fosfato de zinco em ausência de níquel e em presença dos niobatos PZn+Nb obtidos através da fusão

alcalina. Foram adicionadas as quantidades de 1,0 e 0,5 g destas substâncias ao banho de fosfato de zinco isento de níquel, sendo estas quantidades empregadas devido à baixa solubilidade destes compostos nos banhos de fosfatização.

As condições de fosfatização empregadas foram as do banho de referência que são relatadas na Tabela 12 e os resultados obtidos são apresentados nas micrografias da Figura 17.

Figura 17. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com (A) PZn+Ni e (B) PZn+Nb com 1,0 g de niobatos e (C) PZn+Nb com 0,5 g de niobatos. Tempo de fosfatização = 5 minutos.

Para comparação, a Figura 17 (A) mostra a microscopia da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com o banho de referência (fosfato de zinco com níquel (PZn+Ni)).

A cristalização do revestimento de PZn+Ni (Figura 17 (A)) leva à formação de cristais hexagonais em forma de lâminas, que aparentemente deixam a superfície metálica exposta devido a porosidades do revestimento, sendo esta uma característica da morfologia deste tipo de revestimento.

As micrografias permitem observar o efeito promovido pela adição de niobatos em substituição ao níquel, presente no banho de PZn+Ni. A superfície do aço carbono (SAE 1010) não foi totalmente recoberta, observando-se apenas alguns cristais depositados. Tal efeito foi mais acentuado no banho com adição de 1,0 g de niobatos (Figura 17 (B)), pois a superfície apresentou-se mais descoberta que no banho com adição de 0,5 g de niobatos (Figura 17 (C)).

O efeito da presença de niobatos no banho de fosfatização pode estar relacionado com a passivação superficial promovida por estes compostos. Diferentemente do níquel, os niobatos em solução apresentam-se na forma aniônica. Estes podem se adsorver na superfície, formando um filme protetor e inibir as reações que dão início ao processo de fosfatização, descritas pelas seguintes equações químicas:

Segundo Gentil [11], o níquel presente em banhos de fosfatização promove o surgimento de microregiões anódicas e catódicas, com a subsequente formação de micropilhas Fe-Ni, que aceleram o processo corrosivo da reação que dá início ao processo de fosfatização. As micropilhas são formadas quando o ferro (oriundo do substrato metálico) desloca os íons de níquel do banho, promovendo sua redução para o estado de oxidação zero, e conseqüente deposição sobre a superfície metálica. Em presença de niobatos, não houve a formação das micropilhas, o que promoveu a polarização da reação de oxidação do ferro (equação 19), devido à formação do filme protetor. O filme protetor gerado é provavelmente formado pela adsorção do ânion NbO^{3-} , com Nb no estado de oxidação (+5), pois, de acordo com a literatura [82], este é o estado mais estável deste elemento.

Os resultados preliminares indicaram a inviabilidade da substituição do níquel por nióbio para as mesmas condições de fosfatização empregadas com o banho de referência de PZn+Ni. Desta forma, para solucionar este problema, as condições de fosfatização (variáveis) para este novo sistema tiveram que ser estudadas. Tais variáveis são: a concentração do acelerador NaNO_2 , a acidez livre e total (pH) e a temperatura. Considerando-se a hipótese da passivação

promovida pelos niobatos, decidiu-se inicialmente, investigar o efeito da concentração de NaNO_2 , pois este é um oxidante e, com o aumento da sua concentração no banho, a aceleração do processo poderia ser promovida.

Desta forma, variou-se a concentração de NaNO_2 no banho e o efeito desta variação no grau de recobrimento superficial do substrato foi avaliado. Foram testadas as concentrações de 1,0, 1,5 e 2,0 g L^{-1} de NaNO_2 . O grau de cobertura superficial foi analisado empregando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi selecionada a concentração de 0,5 g (Figura 17(C)) de niobatos, pois, para esta massa, a cobertura superficial aparentemente foi maior que para 1,0 g (Figura 17 (B)). O efeito da variação na concentração de NaNO_2 na morfologia do revestimento e no cobrimento do substrato pode ser observado nas micrografias apresentadas na Figura 18.

Figura 18. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Nb em presença de 0,5 g de niobatos e (A) 1,0 g L^{-1} de NaNO_2 , (B) 1,5 g L^{-1} de NaNO_2 e (C) 2,0 g L^{-1} de NaNO_2 . Tempo de fosfatização = 5 minutos.

As micrografias da Figura 18 mostram a evolução do grau de cobertura superficial devido ao aumento na concentração de nitrito de sódio adicionado ao banho de PZn+Nb. O aumento da cobertura superficial ocorreu devido à aceleração do processo de fosfatização pelo NaNO_2 .

As Figuras 18 (A) e (B) mostram uma melhora significativa do recobrimento superficial associado aos revestimentos obtidos nos banhos com adição de 1,0 e 1,5 gL^{-1} de NaNO_2 , quando comparadas com a Figura 17 (C). Entretanto, o melhor resultado foi obtido com a concentração de 2,0 gL^{-1} de NaNO_2 (Figura 18 (C)), com a qual toda a superfície parece ter sido recoberta.

As micrografias também mostram que a morfologia dos cristais de fosfato foi alterada com aumento da concentração de nitrito. Enquanto uma estrutura de lâminas hexagonais em forma de agulhas foi apresentada pelo revestimento de PZn+Ni convencional (Figura 17 (A)), os cristais obtidos em banhos com maiores teores de nitrito assumiram o formato de grãos, que, por efeito dimensional, recobriram de forma mais eficiente a superfície metálica. Apesar de ter ocorrido alteração de morfologia, algumas lâminas hexagonais ainda foram observadas na morfologia do revestimento, como pode ser verificado na micrografia da Figura 18 (C).

Os resultados obtidos com a variação de concentração de nitrito de sódio permitiram selecionar as condições para fosfatização com o banho de PZn+Nb, apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Condições empregadas para a fosfatização com o banho de PZn+Nb.

Condições	PZn+Ni
Acidez livre	1,6
Acidez total	28
Acelerador (NaNO_2) gL^{-1}	2,0
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25

5.2.2. Resultados obtidos com banho de fosfato de zinco em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAAH)

O efeito da substituição do níquel por oxalato de nióbio e amônio nas características do revestimento de fosfato foi avaliado, e os resultados obtidos são apresentados nas micrografias da Figura 19. Foram testadas as concentrações de 100, 50 e 5 mg L⁻¹ de nióbio adicionado na forma de oxalato de nióbio e amônio.

Comportamento similar ao observado pelo emprego de niobatos foi apresentado quando oxalato de nióbio e amônio foi adicionado ao banho de fosfato de zinco isento níquel. A superfície do aço carbono (SAE 1010) não foi totalmente coberta e apenas alguns núcleos de cristais de fosfato foram formados e detectados. Entretanto, a diminuição da concentração de Ox melhorou o grau de recobrimento superficial, sendo que o melhor resultado foi obtido com 5 mgL⁻¹ de nióbio (Figura 19 (C)). Mesmo com o aumento da cobertura superficial, algumas regiões do substrato permaneceram descobertas.

Figura 19. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de fosfato de zinco com 0,5 gL⁻¹ de NaNO₂ e oxalato de nióbio e amônio PZn+Ox mais (A) 100 mgL⁻¹ de Nb, (B) 50 mgL⁻¹ de Nb e (C) 5 mgL⁻¹ de Nb. Tempo de fosfatização = 5 minutos.

O melhor recobrimento superficial foi observado com o banho com 5 mgL⁻¹ de Nb, por isso, esta concentração foi selecionada para os estudos realizados neste trabalho. Entretanto, outras condições deveriam ser testadas para melhorar o recobrimento superficial em presença de oxalato de nióbio e amônio. O efeito da variação da concentração de nitrito de sódio e da adição de benzotriazol (BTAH) também foi avaliado. A adição de benzotriazol é justificada por estudos anteriores [1], em que este inibidor de corrosão mostrou-se como um aditivo em potencial para emprego em banhos de fosfatização, melhorando as propriedades dos revestimentos obtidos.

5.2.3. Avaliação da citotoxicidade do benzotriazol

Existem muitas controvérsias com relação à citotoxicidade do benzotriazol, que é um conhecido inibidor de corrosão de cobre e suas ligas. Segundo a ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ), apresentada no anexo C, o BTAH apresenta potencial tóxico, mas a concentração a partir da qual esta toxicidade é verificada, não é especificada. Considerando-se a preocupação com o meio ambiente e a conhecida efetividade deste composto para inibição da corrosão de vários materiais metálicos, foi realizado o teste de citotoxicidade para selecionar a concentração em que esta substância pode ser empregada em banhos de fosfatização.

Os resultados foram obtidos utilizando-se as leituras de densidade óptica (DO) obtidas no ensaio, e as porcentagens de viabilidade celular foram calculadas e apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados da porcentagem de viabilidade celular de diferentes concentrações de Benzotriazol no ensaio preliminar de citotoxicidade.

Concentração Benzotriazol (molL⁻¹)	Viabilidade celular (%)
10 ⁻²	0 ± 0
10 ⁻³	73 ± 13
10 ⁻⁴	77 ± 17
10 ⁻⁵	106 ± 9

Projetando-se os valores de porcentagem de viabilidade das células em função da concentração do benzotriazol, foi obtida a curva de viabilidade celular da Figura 20.

Figura 20. Curva de viabilidade celular do benzotriazol obtida do ensaio de citotoxicidade *in vitro* pelo método de incorporação do vermelho neutro.

Esta curva permitiu a obtenção do índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) do composto na intersecção da curva de viabilidade com a linha correspondente a 50% de morte celular. O $IC_{50\%}$ significa a concentração do benzotriazol que provoca a morte de 50% da população celular utilizada no ensaio. As concentrações que estão acima da linha do $IC_{50\%}$ não apresentam toxicidade e as que se encontram abaixo do $IC_{50\%}$ são consideradas tóxicas.

Os resultados deste ensaio mostraram que o índice de citotoxicidade do benzotriazol encontrou-se entre $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ e $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. Adicionalmente, observou-se que, na concentração de BTAH de $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, a viabilidade celular foi de 106 %, tal resultado indica que nesta condição houve reprodução celular.

O ensaio foi repetido utilizando-se as concentrações de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e variando-se a concentração de extrato. Os resultados são apresentados na Tabela 15 e nas curvas de viabilidade celular, da Figura 21.

Tabela 15. Porcentagem de viabilidade celular para diferentes concentrações de benzotriazol.

Concentração Extrato (%)	Viabilidade celular (%)			
	Controle negativo	Controle positivo	$5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
100	101 ± 18	0 ± 0	34 ± 16	95 ± 15
50	93 ± 8	36 ± 18	73 ± 20	109 ± 13
25	96 ± 15	74 ± 10	83 ± 18	106 ± 11
12,5	75 ± 19	83 ± 13	68 ± 14	100 ± 9
6,25	86 ± 5	91 ± 11	92 ± 12	84 ± 8

Na Tabela 15 pode-se observar que, em algumas condições, houve reprodução celular, pois os valores das porcentagens de viabilidade celular medidas estão acima de 100 %.

Figura 21. Curvas de viabilidade celular do benzotriazol, obtidas do ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.

No gráfico da Figura 21, pode ser observado que o benzotriazol na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ não apresentou toxicidade, pois todos os valores de viabilidade celular estavam acima do valor de $\text{IC}_{50\%}$. Todavia, na concentração de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, este inibidor apresentou toxicidade, e na diluição de 80%

detectou-se morte de 50% da população celular deste ensaio. Isto significa que o benzotriazol a $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ apresentou o $\text{IC}_{50\%}$ de cerca de $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

5.2.4. Avaliação do efeito do benzotriazol como aditivo para o banho de fosfato de zinco

Os resultados dos testes de citotoxicidade mostraram que, para concentrações abaixo de $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, o benzotriazol não apresentou problemas relativos à toxicidade, mas deve-se cuidar para que esta concentração não seja excedida no descarte destes produtos. Tal resultado gera certa preocupação, pois a concentração de BTAH empregada para inibição da corrosão encontra-se entre $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ [5,7,13,18,19].

Ainda com relação à preocupação com o meio ambiente, vale ressaltar que a ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ), apresentada no Anexo C, alerta sobre efeitos ecotóxicos do BTAH da seguinte forma: “Pode causar efeitos negativos em longo prazo no ambiente aquático”. Com base neste alerta, seria recomendável a realização do teste de toxicidade em *Daphnia magna*, que é um microcrustáceo, utilizando-se as condições do ambiente da região para comprovar o dado contido na FISPQ.

A adição do benzotriazol ao banho de fosfato foi baseada em resultados obtidos com os testes de citotoxicidade e através das concentrações empregadas em trabalhos da literatura. Primeiramente, fixou-se a concentração de nitrito em $0,5 \text{ g L}^{-1}$, que é a utilizada como de referência, e variou-se a concentração do inibidor. As concentrações de BTAH usadas foram de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, já empregadas em trabalhos publicados que envolveram o uso deste inibidor contra a corrosão de variados substratos metálicos [55,57,63,69,70] e encontram-se dentro da faixa que não apresentou toxicidade.

A Figura 22 mostra a influência no grau de recobrimento superficial, promovida pela adição de benzotriazol ao banho de fosfato em presença de oxalato de nióbio e amônio.

Figura 22. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em presença de 5 mgL^{-1} de Nb e $0,5 \text{ gL}^{-1}$ de nitrito de sódio e com (A) $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, (B) $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e (C) $1 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ de BTAH. Tempo de fosfatização = 5 minutos.

Foi possível observar o aumento do recobrimento superficial com o aumento da concentração de benzotriazol no banho de fosfatização. Não se observou diferenças significativas entre as características do revestimento, como mostram a micrografia da Figura 19 (C) e as micrografias da Figura 22 (A) e (B). Tal resultado pode ser explicado pelas baixas concentrações de BTAH nestes banhos ($1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$), não se alterando, assim, as propriedades da camada, que permaneceu com morfologia e recobrimento muito próximos da camada obtida em banho sem BTAH.

O recobrimento foi mais eficiente na concentração do inibidor de $1 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, como pode ser observado através da análise da micrografia da Figura 23 (C). Entretanto, em aumentos maiores, a camada de fosfato apresentou muitas

regiões de imperfeições, onde o substrato metálico permaneceu descoberto. Tal resultado pode ser observado na micrografia da Figura 23.

Figura 23. Micrografia, obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de fosfato de zinco em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAH). $[\text{NaNO}_2] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ e $[\text{Nb}] = 5 \text{ mgL}^{-1}$. Tempo de fosfatização = 5 minutos.

Foram selecionadas as concentrações de 5 mgL^{-1} de Nb (através da adição de oxalato de nióbio e amônio) e $1 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ de BTAH, pois estas resultaram em melhor recobrimento superficial. Após a seleção das condições para fosfatização em presença de Ox e do inibidor, variou-se a concentração de nitrito de sódio, testando-se os teores de $1,0$ e $1,5 \text{ gL}^{-1}$, para a obtenção de um maior recobrimento superficial. Os resultados obtidos com a variação de NaNO_2 são apresentados nas micrografias da Figura 24.

Figura 24. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de PZn+Ox+BTAH em (A) $1,0 \text{ gL}^{-1}$ e (B) $1,5 \text{ gL}^{-1}$ de NaNO_2 . $[\text{BTAH}] = 1 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ e $[\text{Nb}] = 5 \text{ mgL}^{-1}$. Tempo de fosfatização = 5 minutos.

Foi possível observar, através da comparação da micrografia da Figura 24 (A) com a da Figura 22 (C), um aumento no grau de cobertura superficial devido ao aumento na concentração de acelerador de $0,5 \text{ gL}^{-1}$ para $1,0 \text{ gL}^{-1}$. Não se observou alteração significativa na morfologia dos cristais de fosfato depositados, os quais apresentaram formato de agulhas.

Resultados mais significativos foram obtidos quando a adição de NaNO_2 foi de $1,5 \text{ gL}^{-1}$ (Figura 24 (B)), concentração com a qual a cobertura superficial foi maior e uma mudança da morfologia foi observada, verificando-se cristais em forma de grãos, que recobrem melhor a superfície. Entretanto, foi possível observar algumas lâminas hexagonais em forma de agulhas, que são características do revestimento de fosfato tradicional (Figura 17 (A)).

O baixo grau de recobrimento obtido em presença de oxalato de nióbio e amônio provavelmente se relacionou a uma possível passivação superficial, promovida pela formação de um filme protetor. Comportamento similar foi obtido em presença de niobatos (Figura 17 (B) e (C)), o que apóia a hipótese de passivação da superfície do aço carbono (SAE 1010) por nióbio.

O filme protetor atuou de maneira diferente do níquel, presente no banho de referência, pois impediu a formação das micropilhas que aceleraram o processo de fosfatização. Entretanto, a passivação não inviabilizou o emprego de compostos de nióbio em banhos de fosfato de zinco para a substituição do Ni, pois, após ajustadas as condições de fosfatização, foi obtida uma camada com propriedades aparentemente melhores que as do revestimento tradicional.

O efeito do benzotriazol nos banhos de fosfato já era esperado, pois, em estudos anteriores [1], foi observado que o uso do BTAH em banhos de fosfato de zinco acelera o processo, com diminuição do tamanho dos cristais e das taxas de corrosão e aumento dos valores de impedância.

Na literatura [26], reportou-se o efeito de compostos orgânicos adicionados em banhos de fosfatização. Mostrou-se que o efeito de compostos orgânicos em banhos de fosfatização está relacionado com o refinamento dos cristais do revestimento e aumento considerável na proteção contra a corrosão. Segundo os autores [26], os compostos orgânicos criam regiões de diferença de potencial, que são o requisito para o crescimento dos cristais de fosfato. Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com os resultados desses autores, principalmente quando é feita a comparação entre a adição de

niobatos e oxalato de nióbio e amônio em presença de benzotriazol. Com o emprego de niobatos, foi necessária a adição de $2,0 \text{ gL}^{-1}$ de NaNO_2 para a aceleração do processo de fosfatização. Utilizando-se Ox em presença do inibidor, a concentração do acelerador foi de $1,5 \text{ gL}^{-1}$, o que mostrou o efeito do BTAH como acelerador da fosfatização. O benzotriazol provavelmente gerou heterogeneidades no potencial superficial, devido à sua adsorção em sítios específicos, promovendo a formação de micropilhas que aceleraram o processo.

Outro fator que deve ser considerado é a provável variação de pH, promovida pela presença do BTAH na interface metal/banho fosfatizante. A alteração do pH acontece devido à protonação do nitrogênio presente na estrutura do BTAH, promovendo o condicionamento da superfície e a aceleração do processo.

As condições adotadas no presente trabalho, para a fosfatização com o banho de fosfato de zinco em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol, são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16. Condições empregadas para a fosfatização com o banho de PZn+Ox+BTAH.

Condições	PZn+Ox+BTAH
Acidez livre	1,6
Acidez total	28
Acelerador (NaNO_2) g/L	1,5
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25

Apesar dos resultados terem permitido a seleção das condições para fosfatização, restaram algumas dúvidas sobre o efeito dos aditivos testados (compostos de nióbio), uma vez que a passivação superficial poderia estar relacionada com a ausência de níquel no meio de fosfatização, ou poderia ser associada à variação de concentração de nitrito de sódio no banho. Foi então avaliado o efeito da ausência de níquel no banho fosfatizante, efetuando-se a fosfatização de amostras de aço carbono (SAE 1010) em um banho de fosfato de zinco sem níquel. As micrografias das camadas obtidas são apresentadas na Figura 25.

Os resultados permitiram observar que a ausência de níquel não promove alteração na morfologia do fosfato de zinco. Tal resultado pode ser evidenciado quando são comparadas as micrografias das Figuras 18 (A) e 26. Os

cristais hexagonais de fosfato mantêm o formato de agulhas. Em contrapartida, a camada de fosfato obtida em banho sem íons de Ni^{2+} (Figura 25) foi aparentemente menos espessa do que a obtida presença destes íons, pois os sulcos deixados pela lixa puderam ser observados, mesmo após a fosfatização do metal base.

Figura 25. Micrografia da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com fosfato de zinco em banho sem Níquel (PZn). Tempo de fosfatização = 5 minutos.

A explicação para a obtenção de um revestimento menos espesso está relacionada à menor ativação superficial, pois, em ausência de Ni^{2+} , as micropilhas que aceleram o processo não são formadas, diminuindo-se a velocidade de deposição e, conseqüentemente, obtendo-se revestimentos mais finos.

A variação da concentração de NaNO_2 foi efetuada para avaliação do seu efeito na morfologia da camada de fosfato, para investigar se a morfologia apresentada pelo revestimento de fosfato quando em presença de niobatos (Figura 18 (C)) ou em presença Ox e de BTAH (Figura 24 (B)), não se devia à variação do teor de NaNO_2 . As micrografias da Figura 26 mostram o efeito da variação na concentração de nitrito de sódio na morfologia do revestimento de fosfato.

As micrografias da Figura 26 mostram que a variação da concentração do NaNO_2 não alterou a morfologia do revestimento de fosfato em comparação com o revestimento obtido no banho de fosfatização de referência, em presença de $0,5 \text{ gL}^{-1}$ de NaNO_2 (Figura 17 (A)). Este resultado revelou que a morfologia em forma de grãos, adotada pela camada de fosfato de zinco em presença de

niobatos ou de oxalato de nióbio e amônio e benzotriazol, se deveu ao condicionamento superficial que estes aditivos promoveram quando formaram um filme protetor sobre a superfície do aço carbono (SAE 1010) no estágio de fosfatização.

Figura 26. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de PZn+Ni com (A) $1,0 \text{ gL}^{-1}$ de NaNO_2 , (B) $1,5 \text{ gL}^{-1}$ de NaNO_2 e (C) $2,0 \text{ gL}^{-1}$ de NaNO_2 . Tempo de fosfatização = 5 minutos.

5.3. Avaliação da passivação superficial quando da substituição do níquel por nióbio

A passivação superficial pode ser avaliada pela determinação da variação da concentração dos elementos que constituem o banho de fosfatização em função do tempo de imersão nesta solução. Durante a etapa de fosfatização, a composição dos elementos que fazem parte das camadas de fosfato varia, pois a formação do revestimento promove o consumo destes elementos. Entretanto, se a superfície metálica é menos ativada durante a etapa de fosfatização, a concentração destes constituintes praticamente não varia em solução. Tal

pressuposto foi adotado para investigar o efeito da passivação superficial quando se substituiu do níquel por niobatos ou oxalato de nióbio e amônio juntamente com benzotriazol. As análises do banho, em diferentes tempos de fosfatização, foram realizadas pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES).

Os elementos analisados nos banhos foram o nióbio (constituente das soluções de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH), cuja concentração diminui durante a fosfatização e o ferro, cuja concentração aumenta com o tempo de imersão na solução fosfatizante. A variação da concentração de ferro em função do tempo de fosfatização é apresentada na Figura 27.

Figura 27. Variação da concentração de ferro em função do tempo de imersão nos banhos de fosfato de zinco estudados.

As maiores quantidades de Fe foram obtidas no banho de referência de PZn+Ni, sendo tal resultado explicado pela ausência de passivação superficial nesta solução. Foi possível observar que, após 2 minutos de imersão, a concentração de ferro permanece constante, indicando que o processo de fosfatização produz certo equilíbrio entre a dissolução e a redeposição deste elemento.

A quantidade de Fe nos banhos com nióbio foi em geral menor que no banho de referência, sugerindo que, em presença de nióbio, a superfície metálica foi menos ativada, o que apóia a hipótese sugerida anteriormente (seção 5.2). A estabilização da camada já pôde ser observada em 5 minutos de imersão nos

outros banhos, exceto na solução de PZn+Ox+BTAH, acelerada com $0,5 \text{ gL}^{-1}$ de NaNO_2 . Esta apresentou um comportamento distinto quando comparado ao das outras soluções de fosfato, pois a concentração de Fe aumentou continuamente em função do tempo de imersão, atingindo valores acima dos medidos para o banho de referência. O resultado observado pode ser explicado pelo efeito de ativação promovido pelo BTAH, que acelerou o processo, mas não promoveu a estabilização da camada em 5 minutos e, por isso, o teor de ferro variou continuamente em solução.

O comportamento observado para os banhos de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH com $2,0$ e $1,5 \text{ gL}^{-1}$ de NaNO_2 respectivamente, com menores teores de ferro, do ponto de vista de aumento do teor de acelerador (nitrito). O aumento da ativação deveria acelerar o processo de fosfatização, o que acarretaria aumento da concentração de ferro em solução.

A explicação para este resultado pode ser dada pelo efeito oxidante do nitrito de sódio, causando a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , conforme proposto por Gentil [11]. Isto proporciona a retirada deste íon da solução através da precipitação de FePO_4 , insolúvel e responsável pela lama dos banhos fosfatizantes.

Em todos os banhos acelerados por nitrito, tal efeito é observado e ainda, com o aumento da concentração do acelerador, a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} é intensificada e, por isso, nas soluções fosfatizantes de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH com maior concentração de acelerador, a quantidade de ferro é menor, pois o aumento na concentração de nitrito, promove uma maior formação da lama de fosfato.

Nos banhos mais acelerados, o que se observou foi que o efeito de passivação e de precipitação de FePO_4 foi atuante, pois, em toda a faixa de tempo de estudo, a concentração de ferro foi menor. Em adição, também pôde ser observado na Figura 28, que, nos banhos com compostos de nióbio, houve uma fase inicial de incubação em que as concentrações de ferro foram muito baixas, sendo atingidas quantidades próximas às do banho de referência, somente após 5 minutos de imersão. Tal incubação certamente foi promovida pela passivação superficial causada pela presença de compostos de nióbio.

Além da concentração de ferro em solução, foi também avaliado o efeito da variação na concentração de nióbio nos banhos de fosfato nos quais o

níquel foi substituído. A Figura 28 mostra tal efeito nos banhos de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH em função do tempo de fosfatização.

Figura 28. Variação da concentração de nióbio nos banhos de fosfato de zinco de (PZn+Nb) e (PZn+Ox+BTAH) em função do tempo de imersão.

A análise da Figura 28 mostra que a concentração de nióbio diminui com o tempo de imersão. Nenhuma alteração significativa foi observada com o aumento de nitrito de sódio em solução, sendo a mesma tendência observada para todos os banhos de fosfato.

5.4. Caracterização físico-química dos revestimentos de fosfato

5.4.1. Ensaios gravimétricos – determinação da massa e do tempo de estabilização das camadas de fosfato

A massa de fosfato depositada por unidade de área é um dado muito importante, pois através da sua determinação pode-se obter o tempo de estabilização de formação do revestimento.

O tempo de imersão nos banhos de fosfatização estudados foi variado e a massa depositada em função deste tempo foi determinada. Os resultados dos ensaios gravimétricos para determinação da massa da camada depositada em função do tempo são apresentados na Figura 29.

Figura 29. Massa e tempo de estabilização das camadas de fosfato estudadas.

A massa média dos revestimentos obtidos em banhos contendo compostos de nióbio foi maior que no banho de referência. Pôde ser observado que a estabilização das camadas de fosfato iniciou-se a partir de 2 minutos de imersão, sendo que, em aproximadamente 5 minutos do início do processo a camada estava completamente formada, não havendo variação significativa na massa de fosfato a partir desse período. A literatura [11,12,14,36,116] relata que, para revestimentos de fosfato, a estabilização da camada de fosfato é alcançada entre 5 e 10 minutos de imersão. As camadas estudadas neste trabalho

apresentaram a mesma faixa de tempo de estabilização relatada na literatura, o que reforça os resultados aqui obtidos.

Os resultados dos ensaios gravimétricos, apresentados na Figura 30, permitiram determinar o tempo de imersão para estabilização das camadas de fosfato, bem como a massa associada a este tempo de imersão. Na Tabela 17 são apresentados os valores de massa média de fosfato depositado e o tempo de estabilização dos revestimentos de fosfato.

Tabela 17. Massa média e tempo de estabilização das camadas de fosfato.

Camada de fosfato	Massa média (g/m²)	Tempo de imersão (min)
PZn+Ni	2,1 ±0,3	5
PZn+Nb	2,5 ±0,4	3
PZn+Ox+BTAH	3,56 ±0,04	5

Os revestimentos contendo compostos de nióbio apresentaram massa média maior, pois, nestes banhos, as camadas de fosfato foram obtidas em condições mais aceleradas, o que proporcionou maior deposição. Em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAH), o efeito da aceleração foi mais acentuado, pois, além da concentração de nitrito ter sido maior, teve-se a presença de benzotriazol que também atuou como acelerador do processo de fosfatização [1].

Na literatura, são apresentados valores de massa de camada de fosfato de zinco entre 2,5 e 10 g/m² [19,33,36,40,41]. Tais valores mostram que os resultados obtidos com os banhos de fosfatização propostos neste estudo estão de acordo com os resultados da literatura.

5.4.2. Determinação das fases presentes nos revestimentos de fosfato

Os revestimentos de fosfato foram caracterizados por difração de raios-X determinando-se as fases presentes nos revestimentos. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 30.

Figura 30. Difratogramas, obtidos por difração de raios-X, da superfície do aço carbono (SAE 1010) revestido com as camadas de fosfato de zinco estudadas e picos indexados empregando-se o programa de análise de dados de difração de Raios-X PCPDFWIN. Para a fase de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*hopeite*), foram utilizadas as fichas (JCPDS 33-1474) e (JCPDS 37-0465) e, para a fase de $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*phosphophyllite*), foi empregada a ficha (JCPDS 29-1427).

Os difratogramas são característicos de revestimentos de fosfato de zinco com as seguintes fases principais: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*hopeite*) e $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*phosphophyllite*). A partir dos resultados obtidos dos difratogramas, pôde-se propor o seguinte mecanismo para a fosfatização:

Evidentemente, outras reações poderiam ter acontecido antes do depósito de fosfato ter se formado, entretanto, as equações químicas anteriores

descrevem as reações que efetivamente promoveram a formação dos revestimentos de fosfato, embora outras reações intermediárias tenham ocorrido, como exposto na seção 3.3.

A reação descrita pela equação 20 corresponde ao ataque ao ferro, que compõe o substrato metálico, pela solução ácida de fosfatização; e as outras reações (21 e 22) foram responsáveis pela formação dos cristais de fosfato e sua deposição sobre a superfície metálica.

O pico de maior intensidade no difratograma corresponde à fase *phosphophyllite*. Este resultado é apoiado pela literatura [117], segundo a qual, em banhos de fosfatização sem agitação, como é o caso dos banhos empregados neste trabalho, a proporção de *phosphophyllite* na camada de fosfato obtida é maior que a de *hopeite*. Os resultados de caracterização das fases presentes no revestimento de fosfato do presente trabalho, obtidos por difração de raios-X, estão de acordo com os publicados na literatura [5,11,15,39,42].

5.4.3. Determinação da morfologia dos cristais e composição da camada de fosfato

A Figura 31 mostra as micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) sem revestimento e revestido com as camadas de fosfato de zinco estudadas.

Figura 31. Micrografias da superfície do aço carbono (SAE 1010) (A) sem revestimento e revestido com (B) PZn+Ni (5 min), (C) PZn+Nb (3 min) e (D) PZn+Ox+BTAA (5 min).

Pôde ser observado que a deposição do fosfato altera as características de rugosidade da superfície do substrato, Figura 31(A), tornando-a mais rugosa, o que favorece a aderência de tintas. A formação da camada de fosfato a partir de banhos de (PZn+Ni), Figura 31(B), ocorreu através da precipitação de cristais em forma de lâminas hexagonais.

A substituição do níquel por compostos de nióbio promoveu o condicionamento da superfície, permitindo a obtenção de revestimentos de fosfato com morfologia diferente daquela apresentada pelos cristais de PZn+Ni.

O revestimento de PZn+Nb apresentou cristais em forma de grãos,

Figura 31 (C), que aparentemente recobriram de forma mais eficiente o substrato metálico que os cristais de PZn+Ni, embora lâminas também puderam ser observadas no revestimento de PZn+Nb.

A camada de fosfato de zinco em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAH), apresentou morfologia similar à obtida com o revestimento de PZn+Nb, entretanto, com PZn+Ox+BTAH, os cristais em forma de grãos foram menores. Algumas lâminas também são observadas, mas a quantidade destas foi menor que as apresentadas pela camada de PZn+Nb. Aparentemente, o revestimento de PZn+Ox+BTAH recobriu de maneira mais eficiente a superfície metálica, sugerindo que, possivelmente, esta camada apresente maior proteção contra a corrosão do substrato metálico.

Os revestimentos de fosfato de zinco, em geral, apresentam cristais em forma de lâminas hexagonais [2, 10, 13, 17, 30, 35], o que apóia os resultados obtidos com o revestimento de PZn+Ni, sendo que esta morfologia foi atribuída à fase de *hopeite* $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [2,17].

Morfologia semelhante aos grãos dos cristais dos revestimentos de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH também foi observada com o uso de aditivos de molibdato, sendo a forma de grãos atribuída ao aumento da concentração de zinco na camada depositada, à medida que a concentração de molibdato aumentava no banho [15].

A morfologia dos revestimentos de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH observada foi semelhante à dos revestimentos de polifosfato de manganês estudados na literatura [4], que revela que, com revestimentos de fosfato tricatiônico a morfologia dos cristais é afetada pela presença de manganês.

A composição elementar semiquantitativa das camadas de fosfato foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os espectros com os principais elementos presentes nos revestimentos são mostrados na Figura 32.

Figura 32. Espectros, obtidos por EDS, da superfície aço carbono (SAE 1010) sem revestimento (A); fosfatizado em (B) PZn+Ni por 5 min; (C) PZn+Nb por 3 min; (D) PZn+Ox+BTAH por 5 min.

Pela análise dos espectros, foi possível observar que os fosfatos estudados foram compostos principalmente pelos elementos ferro, fósforo e zinco. A composição das camadas foi determinada por EDS e os valores médios e desvios padrões das porcentagens em massa são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Composição química semi-quantitativa das camadas de fosfato.

Revestimento	Elementos (% m/m)		
	Zn	Fe	P
PZn+Ni	23,4 $\pm$ 2,6	67,7 $\pm$ 3,5	8,9 $\pm$ 1,2
PZn+Nb	25,07 $\pm$ 1,0	64,2 $\pm$ 2,3	10,0 $\pm$ 0,6
PZn+Ox+BTAH	28,3 $\pm$ 2,5	61,4 $\pm$ 2,9	10,3 $\pm$ 0,5

A Tabela 18 mostra aumento na concentração de zinco e fósforo nas camadas obtidas em banhos com adição de compostos de nióbio, sendo os maiores valores obtidos com o revestimento de PZn+Ox+BTAH. A explicação para tal comportamento é o efeito de aceleração deste banho, obtido com o aumento da concentração do acelerador NaNO_2 , que promoveu maior deposição, o que foi comprovado pelos resultados gravimétricos apresentados na Figura 30, segundo a qual as maiores massas foram obtidas para este revestimento.

Considerando-se os resultados apresentados na Tabela 18, pôde-se supor que a morfologia das camadas de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH poderia ser atribuída à maior quantidade de zinco no revestimento, o que estaria de acordo com um trabalho da literatura [15].

Outra explicação para a morfologia adotada pelas camadas de fosfato obtidas em presença de Nb, residiria na maior quantidade da fase de $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*phosphophyllite*) formada nestas coberturas. Esta fase foi determinada por difração de raios-X e poderia alterar a morfologia dos fosfatos de agulhas hexagonais para cristais em forma de grãos.

5.4.4. Determinação do tamanho dos cristais

O tamanho dos cristais de fosfato foi estimado por MEV e os resultados das medidas são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Tamanho dos cristais de fosfato obtido por MEV.

Revestimento	Tamanho dos cristais (μm)	
	Lâminas	Grãos
PZn+Ni	$4,8 \pm 1,3$	-
PZn+Nb	$11,2 \pm 3,2$	$4,0 \pm 1,1$
PZn+Ox+BTAH	$11,8 \pm 2,8$	$3,1 \pm 0,8$

Segundo os resultados da Tabela 19 a camada de PZn+Ni apresentou somente cristais em forma de lâminas, que mediram $4,8 \mu\text{m}$, enquanto os revestimentos de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH apresentaram cristais em ambos os formatos, lâminas e grãos, sendo as lâminas maiores (aproximadamente $11 \mu\text{m}$) e os grãos menores medindo entre 3 e $4 \mu\text{m}$.

Em estudos da literatura [13, 20, 25, 39, 116] mostrou-se que o tamanho dos cristais de revestimentos de fosfato, esta na faixa entre 5 e 70 μm , dependendo das condições de deposição da camada. Os tamanhos dos cristais obtidos nas camadas investigadas neste estudo estão, portanto, dentro da faixa dos valores publicados na literatura, embora os cristais em forma de grãos, observados no presente estudo, estejam um pouco abaixo do limite inferior daqueles.

5.4.5. Determinação da espessura

A tabela 20 e as micrografias da Figura 33 mostram os resultados das medidas de espessura das camadas fosfato.

Tabela 20. Espessura média determinada da seção transversal de amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado.

Revestimentos	Espessura média (μm)	Desvio (μm)
PZn+Ni	23,4	$\pm 1,89$
PZn+Nb	28,5	$\pm 3,78$
PZn+Ox+BTAH	40,1	$\pm 0,77$

Os resultados obtidos mostraram que o revestimento de PZn+Ox+BTAH é o mais espesso entre os revestimentos estudados, seguido da camada de PZn+Nb e PZn+Ni.

A espessura das camadas de fosfato depende das condições de fosfatização, substrato empregado e tempo de imersão. Os revestimentos de fosfato de zinco obtidos em presença de compostos de nióbio apresentaram maior espessura, pois foram obtidos em condições mais aceleradas (maior concentração de NaNO_2), que promoveram a cristalização de uma camada mais espessa. Adicionalmente, as coberturas de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH apresentaram massa de camada depositada maior e, como a espessura esta diretamente relacionada a este parâmetro, estes revestimentos de fosfato foram os mais espessos, com vantagem para aquele em presença de benzotriazol, evidenciando o efeito acelerador deste aditivo.

Na literatura [3,15,39] foram encontrados valores de espessura de revestimentos de fosfato na faixa de 5 a 40 μm . Apesar das condições diferentes

adotadas no presente trabalho, as espessuras obtidas entre 23 a 40 μm se encontraram dentro da faixa de valores publicados na literatura.

Figura 33. Micrografias da seção transversal do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado em banho de (A) PZn+Ni (5 min), (B) PZn+Nb (3 min) e (C) PZn+Ox+BTAH (5 min).

5.4.6. Determinação da rugosidade

A rugosidade superficial das camadas de fosfato é um parâmetro muito importante, pois esta tem elevada influência na aderência de tintas. A aderência de revestimentos orgânicos é maior, quanto maior a for rugosidade da superfície em que são aplicados. Os resultados das medidas de rugosidade superficial do aço carbono (SAE 1010) com as várias camadas de fosfato, obtidas no presente trabalho, são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Rugosidade da superfície do aço carbo (SAE 1010) revestido com as camadas de fosfato propostas neste estudo.

Revestimentos	Rugosidade média Ra (μm)	Desvio (μm)
PZn+Ni	0,25	0,04
PZn+Nb	0,37	0,08
PZn+Ox+BTAH	0,49	0,05

Foi possível observar que as camadas de fosfato obtidas nos banhos de PZn+Nb e de PZn+Ox+BTAH foram as mais rugosas. O comportamento observado está aparentemente relacionado com a mistura de cristais de morfologias diferentes nas camadas de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH .

Apesar de existirem poucos trabalhos relacionados com a determinação da rugosidade de revestimentos de fosfato, os valores de rugosidade superficial apresentados pelos revestimentos estudados neste trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura [116].

5.4.7. Determinação das discontinuidades dos revestimentos de fosfato - porosidade

Para a determinação das discontinuidades dos revestimentos de fosfato, foi empregada a técnica eletroquímica chamada de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV) [13]. As condições necessárias para aplicação da DAV, foram avaliadas antes da determinação da porosidade. Soluções tampão foram selecionadas, com valores de pH na região de passividade do substrato para garantir que o mesmo não sofra ataque químico na solução de estudo. A faixa de pH empregada foi a mesma em que os revestimentos de fosfato são estáveis e pouco solúveis.

5.4.7.1. Passivação do substrato metálico

Para a determinação da passivação do substrato metálico, curvas de dissolução anódica voltamétrica (DAV) foram obtidas nas soluções tampão empregadas. A Figura 34 mostra o comportamento de dissolução/passivação do aço carbono (SAE 1010) sem revestimento de fosfato nestas soluções.

Esta figura mostra que, em $\text{pH} = 7$, o substrato apresentou dois picos anódicos durante o processo de dissolução/passivação. O primeiro pico foi observado em aproximadamente -1 V e corresponde à reação $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, enquanto o segundo pico pôde ser verificado em potenciais de $-0,45 \text{ V}$, correspondente à reação $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$.

Nas soluções com pH 8, 10 e 12, apenas um pico foi observado em potenciais próximos a $-0,3$ V, devido ao deslocamento do potencial de corrosão de aproximadamente $+0,4$ V em relação ao E_{corr} para o pH= 7.

Figura 34. Curvas de dissolução/passivação do aço carbono (SAE 1010), obtidas pela técnica de dissolução anódica voltamétrica (DAV).

Verificou-se que para todos os valores de pH, o substrato metálico apresentou comportamento passivo, entretanto, as densidades de corrente medidas nas soluções de pH 8, 10 e 12 apresentaram menores valores do que em pH= 7, sugerindo que, naquelas condições, o ataque químico ao substrato foi menor e satisfaz as duas primeiras condições para a aplicação da DAV.

A terceira condição para aplicação do método de determinação de discontinuidades foi avaliada através de ensaios de imersão, polarização anódica, ICP-OES e MEV, considerando-se a solubilidade dos revestimentos como o parâmetro de reatividade. A camada de PZn+Ni foi usada para esta avaliação, pois na seção 5.4.2 e 5.4.3 foi determinado que as fases presentes e os elementos constituintes das camadas de fosfato estudadas eram os mesmos, por isso, o comportamento de solubilidade dos revestimentos seria semelhante.

Para a determinação da solubilidade da camada de fosfato, foram realizados ensaios gravimétricos para a imersão nas soluções tampão. Os valores de perda de massa são apresentados na Tabela 22.

A partir dos valores de perda de massa observou-se que os

revestimentos foram pouco solúveis nas soluções de teste, entretanto, para valores de pH mais elevados, o revestimento foi mais solúvel. A menor perda de massa foi obtida na solução de pH= 8, indicando que esta camada foi pouco solúvel neste meio. Este comportamento pode ser explicado através da região de estabilidade do revestimento de fosfato, que, de acordo com a literatura [19], está entre os valores de pH de 3 a 12.

Tabela 22. Ensaio de perda de massa para o revestimento de PZn+Ni.

pH	Perda de Massa (g/m²)	Desvio	Tempo de imersão (min)
7	0,416	± 0,094	60
8	0,282	± 0,092	60
10	1,938	± 0,177	60
12	2,261	± 0,624	60

A solubilidade do revestimento de PZn+Ni foi avaliada após dissolução anódica voltamétrica, utilizando-se espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES). Foram analisadas alíquotas da solução teste e determinou-se a concentração dos elementos Fe, Ni e Zn, por serem estes os principais constituintes da camada de PZn+Ni. Os resultados das análises de ICP-OES são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Concentração de Fe, Ni e Zn na solução teste após ensaios de DAV obtida por ICP-OES.

Revestimento	pH	Elementos		
		Fe (µg L⁻¹)	Ni (µg L⁻¹)	Zn (µg L⁻¹)
PZn+Ni	7	<0,03	<0,01	<0,30
	8	<0,03	<0,01	<0,30
	10	<0,03	<0,01	<0,30
	12	<0,03	<0,01	<0,30

Assim como que os resultados obtidos por perda de massa, as análises realizadas por ICP-OES mostraram que o revestimento de PZn+Ni foi pouco solúvel nas soluções teste. Entretanto, por esta técnica, não foi possível selecionar a melhor solução para a determinação da porosidade das camadas de fosfato, pois a relação entre o tamanho do eletrodo de trabalho e o volume de solução utilizada foi pequena. Além do que, a baixa solubilização do revestimento de PZn+Ni, fez com que a concentração dos elementos analisados em solução

fosse extremamente baixa.

Tanto por perda de massa, quanto por ICP-OES, a condição de estabilidade do revestimento na solução teste foi satisfeita.

Para a escolha da solução teste, curvas anódicas de dissolução/passivação foram obtidas a partir do substrato revestido com PZn+Ni, nas quatro soluções tampão, empregando-se a velocidade de varredura de 30 mVs^{-1} , como é apresentado na Figura 35.

Figura 35. Curvas de dissolução anódica voltamétrica (DAV) para o aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni.

Nas quatro soluções com valores diferentes de pH, foi observado apenas um pico anódico, provavelmente associado à reação $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. A resolução do pico da reação $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ não foi observada devido à presença do revestimento. Tal pico, entretanto, foi verificado em trabalhos da literatura [13,118] e foi atribuído às mesmas reações, que acontecem na base dos poros do revestimento de fosfato, região esta em que o substrato metálico está exposto ao eletrólito.

Os resultados dos ensaios de DAV levaram à seleção da solução de pH= 8 para a determinação da porosidade dos revestimentos, pois nesta solução o comportamento do aço carbono revestido com PZn+Ni foi mais estável. Neste meio, os valores de densidade de corrente foram mais estáveis, indicando um comportamento passivo melhor definido em comparação às demais soluções.

Para investigar a ocorrência de um possível ataque à superfície durante a polarização anódica das amostras na solução teste, estas foram observadas por MEV. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 36.

Figura 36. Micrografias da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni após ensaios de polarização nas soluções com (A) pH= 7, (B) pH= 8, (C) pH= 10 e (D) pH= 12.

As micrografias das amostras, após polarização, permitiram verificar que o revestimento de PZn+Ni polarizado nas soluções de ensaio permaneceu intacto, indicando que não houve ataque à camada de fosfato. Entretanto, uma análise superficial mais detalhada mostrou que, nas soluções com pH de 7, 10 e 12, as amostras mostraram regiões onde a camada de fosfato foi atacada. A Figura 37 mostra as regiões onde o revestimento de PZn+Ni foi atacado durante os ensaios de dissolução/passivação.

O ataque às camadas de fosfato variou de intensidade de acordo com o pH da solução. Maiores ataques foram detectados nas soluções com pH 10 e 12, nas quais o número de regiões do revestimento danificado foi maior. Na solução de pH= 7, houve danos à camada de PZn+Ni, mas em menor intensidade. O revestimento permaneceu intacto na solução de pH= 8, satisfazendo a condição que exige que o revestimento permaneça inerte na faixa

de potencial em que ocorre a dissolução/passivação do substrato. Tal observação concorda com os resultados mostrados na literatura [19], em que autores mostraram, através de ensaios de perda de massa, que os revestimentos de fosfato são pouco solúveis em pH= 8.

Figura 37. Micrografias da superfície do aço carbono (SAE 1010) revestido com PZn+Ni e polarizado em (A) pH= 7, (B) pH= 8, (C) pH=10 e (D) pH=12.

Tanto os resultados de DAV, quanto os da análise superficial das amostras após polarização mostraram que, entre as soluções testadas, a solução tampão de pH= 8 foi a mais indicada como eletrólito para a determinação da porosidade.

Além da concentração da solução, de acordo com a literatura [13], a velocidade de varredura também tem grande influência na determinação da porosidade dos revestimentos, pois a resolução do pico de dissolução/passivação depende da velocidade e, geralmente, quanto maior a velocidade, mais bem resolvido é o pico.

Foram realizados testes com a solução tampão de pH= 8, com quatro velocidades de varredura, especificamente, 30 mVs⁻¹, 50 mVs⁻¹, 100 mVs⁻¹ e 150 mVs⁻¹. A Figura 38 mostra as curvas de dissolução/passivação para as quatro velocidades de varredura.

Figura 38. Curvas anódicas de dissolução/passivação para (A) aço carbono (SAE 1010) e (B) fosfatizado com PZn+Ni, obtidas em solução tampão de pH= 8.

Os resultados apresentados nesta figura mostram que o pico de dissolução/passivação foi mais bem resolvido nas maiores velocidades, e que maiores densidades de corrente foram medidas nestas condições.

Para todas as taxas de varredura o pico de dissolução/passivação é observado em potenciais próximos de $-0,30$ V em relação ao eletrodo de sulfato mercurioso, tanto para o substrato sem revestimento como para o revestido. A fosfatização das amostras de aço carbono (SAE 1010) não causou o deslocamento do potencial do pico de dissolução/passivação.

Para as amostras de aço não-fosfatizado (Figura 38 (A)) as taxas medidas foram da ordem de 10^{-4} A cm $^{-2}$ que podem ser consideradas típicas de materiais no limiar da passividade, mas para o material revestido com PZn+Ni (Figura 38 (B)) as densidades de corrente foram da ordem de 10^{-5} - 10^{-6} A cm $^{-2}$, que neste caso, são típicas de materiais passivos, justificando o emprego das altas velocidades. A velocidade selecionada para a determinação da porosidade foi a de 100 mVs $^{-1}$.

5.4.7.2. Determinação da porosidade

A Figura 39 mostra a sobreposição das curvas de dissolução/passivação do aço carbono (SAE 1010) sem revestimento e revestido com as camadas de fosfato de zinco.

Figura 39. Sobreposição das curvas de dissolução/passivação do aço carbono (SAE 1010), sem e com os revestimentos de fosfato de zinco testados.

As densidades de carga envolvidas no processo de passivação do substrato, sem e com revestimento, foram estimadas das curvas de DAV, apresentadas na Figura 39. Estas densidades foram determinadas através da integração do pico de dissolução/passivação, utilizando-se o programa Echem Analyst® para a integração. A porosidade dos revestimentos foi determinada pela relação das densidades de carga de passivação do substrato, sem e com revestimento, utilizando-se a Equação 1.

Os valores estimados para as densidades de carga são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Densidade de carga e porosidade média determinados por DAV.

Amostra	Carga ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	θ (%)
Substrato	6750 $\pm$ 385	-
PZn+Ni	294,0 $\pm$ 34,9	4,35
PZn+Nb	132,5 $\pm$ 28,4	1,96
PZn+Ox+BTAH	92,5 $\pm$ 22,5	1,37

Os resultados apresentados na Tabela 24 indicam que a camada de PZn+Ni foi a mais porosa entre as camadas estudadas, e tal resultado foi apoiado pelas micrografias apresentadas na Figura 31. Nesta última figura, foi observado que os revestimentos de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH apresentaram morfologia mais compacta que a camada de PZn+Ni, com cristais menores e com formato granular, diferentemente das agulhas hexagonais típicas do fosfato de zinco.

Os valores de porosidade calculados estão de acordo com valores apresentados na literatura, na qual a porosidade de revestimentos de fosfato esta entre 2 e 10% [13,21,47,106].

Além dos valores de porosidade, os resultados obtidos com a técnica de DAV permitiram avaliar o comportamento eletroquímico dos revestimentos na solução tampão de pH= 8. Foi possível verificar, nas curvas de polarização apresentadas na Figura 39, que as amostras com revestimentos de fosfato apresentaram densidades de corrente menores que as do substrato, indicando que as camadas de fosfato aumentaram a resistência à corrosão do substrato metálico. Pôde-se também observar que houve distinção entre os comportamentos das camadas, notando-se que amostras com revestimento de PZn+Ox+BTAH apresentaram menores densidades de corrente, seguindo-se a estas as amostras com camada de PZn+Nb e de PZn+Ni.

5.5. Caracterização eletroquímica dos revestimentos de fosfato

Na literatura, diversos eletrólitos foram empregados para a caracterização eletroquímica de revestimentos de fosfato.

Neste trabalho, o comportamento eletroquímico do aço carbono (SAE 1010) não revestido e fosfatizado foi avaliado em condições de pH ácido, neutro, e alcalino. Uma solução 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (pH= 0,4) foi empregada para a avaliação das camadas em meio ácido. A caracterização eletroquímica em meio neutro foi realizada empregando-se uma solução 0,5 molL⁻¹ de NaCl (pH=6). Os testes em meio alcalino basearam-se nos ensaios de porosidade que empregaram a técnica de DAV, na qual os eletrólitos empregados foram soluções tampão de valores de pH de 7, 8, 10 e 12, sendo que os resultados obtidos já foram expostos na seção 5.4.7.

Inicialmente, foram feitos ensaios para seleção do eletrólito a ser

empregado para a caracterização das camadas. Os testes foram realizados com a camada de PZn+Ni, para posterior caracterização das outras camadas.

5.5.1. Caracterização eletroquímica - Seleção do eletrólito

Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica, em meio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , foram realizados para avaliação da resistência à corrosão de amostras de aço carbono (SAE 1010) não revestido e fosfatizado com PZn+Ni. Os resultados obtidos em meio de H_2SO_4 são apresentados na Figura 40.

Figura 40. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, obtidas em meio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , para o aço carbono (SAE 1010) não revestido e fosfatizado com PZn+Ni.

Foi possível observar uma pequena diminuição nas densidades de corrente medidas a partir amostra revestida com PZn+Ni, indicando que o revestimento não promoveu uma proteção satisfatória em meio de H_2SO_4 . O potencial de corrosão da amostra revestida foi muito próximo do potencial de corrosão obtido a partir substrato sem revestimento, o que também indicou a baixa proteção promovida pela camada de fosfato, neste eletrólito.

Durante a varredura anódica, apenas observou-se comportamento ativo para os materiais ensaiados. Tal comportamento também foi relatado na literatura [21], em que os autores observaram baixa resistência para as camadas de fosfato de zinco e de manganês em meio de H_2SO_4 . Segundo os autores, a baixa resistência à corrosão acontece devido ao ataque ácido ao revestimento, o que promove o deslocamento do mesmo, com posterior dissolução.

Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$, para avaliar o comportamento eletroquímico de amostras de aço carbono (SAE 1010) em condições estacionárias, ou seja, próximas do potencial de corrosão.

A Figura 41 apresenta os diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode para as amostras de aço carbono (SAE 1010) sem revestimento e revestido com PZn+Ni. Observou-se que, em meio ácido, o comportamento de impedância das amostras foi relativamente simples.

Figura 41. Diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode, obtidos em solução $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , para amostras de aço carbono (SAE 1010) sem revestimento e com camada de PZn+Ni.

No diagrama de Nyquist apresentado na Figura 41 (A), pôde ser observado apenas um arco capacitivo com valores de impedância relativamente baixos. Em baixas freqüências, pôde se observado um arco indutivo para as amostras em ambas as condições, sem revestimento e com camada de PZn+Ni.

Os baixos valores de impedância medidos mostraram a baixa resistência apresentada pelas amostras, inclusive as revestidas com PZn+Ni, em condições estacionárias.

O arco indutivo estava, provavelmente, relacionado ao ataque corrosivo ao aço, que, quando revestido, acontece em conjunto com a remoção da camada, devido à agressividade do meio em questão.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode (Figura 41 (B)) sugerem a presença de apenas uma constante de tempo, com pico de ângulo de fase em freqüências de aproximadamente 100 Hz. Tal constante de tempo pode ser atribuída a reações de transferência de carga na interface metal/eletrólito em

paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica.

Baixos valores de ângulo de fase foram medidos e uma pequena diferença foi observada entre os ângulos medidos para o substrato descoberto e o revestido, apresentando maiores ângulos de fase para a amostra revestida.

Os ângulos de fase positivos, medidos em baixas frequências, são justificados pela presença do arco indutivo observado e descrito anteriormente nos diagramas de Nyquist.

Os resultados de EIE do presente trabalho estão de acordo com os relatados na literatura [21], e os valores de impedância medidos são da mesma ordem de grandeza, embora na literatura não se notificou a presença de um arco indutivo. A ausência deste arco pode estar relacionado ao fato de o substrato metálico, empregado por aqueles autores, ser um aço ferramenta 55SiMo8, visto que tal aço apresenta maior resistência ao ataque ácido do que o aço carbono (SAE 1010) usado nesse trabalho.

O comportamento indutivo em baixas frequências tem sido relatado na literatura [119] como sendo ocasionado ao ataque corrosivo de materiais ferrosos, com dissolução do ferro. Esta hipótese está de acordo com os resultados do presente trabalho, obtidos em meio de H_2SO_4 0.1 molL^{-1} .

A avaliação do ataque ao substrato foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), após 2 horas de imersão das amostras e, também, após polarização em meio de H_2SO_4 . As micrografias obtidas por MEV são apresentadas na Figura 42.

Figura 42. Micrografias e espectros de EDS da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni após (A) 2 horas de imersão em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e (B) 2 horas de imersão e polarização anódica em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 .

Observou-se que, após 2 horas de imersão em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (Figura 42 (A)), a superfície da amostra apresentou-se praticamente isenta de camada de fosfato. O espectro obtido por EDS confirma o observado, e apenas um pico referente ao ferro do substrato metálico foi detectado.

Comportamento similar foi observado com a amostra polarizada (Figura 42 (B)), mas a micrografia mostrou que, após polarização, a superfície apresentou-se mais atacada e irregular, apresentando alguns pontos de possível arrancamento de material. Estes resultados comprovaram os obtidos por métodos eletroquímicos (curvas de polarização e EIE), nos quais as amostras apresentaram baixa resistência à corrosão e indícios de ataque ao substrato.

Posteriormente à avaliação do comportamento eletroquímico em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ensaios preliminares foram também realizados em meio de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para avaliar a resistência à corrosão em meio de cloreto aerado e neutro.

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica obtidas são apresentadas na Figura 43.

Figura 43. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, obtidas em meio de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, de amostras de aço carbono (SAE 1010) não revestido e fosfatizado com PZn+Ni.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 43 mostram comportamento tipicamente ativo para ambos os tipos de amostras em meio de NaCl. Maiores densidades de corrente foram medidas para o substrato sem revestimento, indicando-se que a camada de PZn+Ni proporcionou certa proteção ao substrato metálico. Pôde ser observado que a diferença entre as densidades de corrente medidas para aço carbono (SAE 1010) sem revestimento e fosfatizado com PZn+Ni foi maior que a observada para o meio de H_2SO_4 , verificando-se uma maior proteção ao substrato metálico promovida por PZn+Ni em meio de NaCl do que em meio ácido.

Estes resultados estão de acordo com o exposto no trabalho da literatura [21], no qual menores densidades de corrente foram obtidas em meio de NaCl, quando comparado com H_2SO_4 . Os autores também observaram comportamento ativo em todas as amostras na varredura, no sentido anódico em meio de cloreto.

Para avaliar o comportamento de corrosão das amostras em condições próximas às estacionárias em meio de NaCl, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados.

Os diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode obtidos são apresentados na Figura 44.

Figura 44. Diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode, obtidos em meio de NaCl 0.5 molL⁻¹, para o aço carbono (SAE 1010) não revestido e fosfatizado com PZn+Ni.

O diagrama de Nyquist da Figura 44 (A) mostra o comportamento de impedância da amostra de aço carbono (SAE 1010) sem revestimento e fosfatizada com PZn+Ni. Apenas um arco capacitivo foi observado para o substrato. Comportamento distinto, todavia, foi obtido para as amostras de aço carbono revestidas com PZn+Ni. Dois arcos capacitivos foram observados e os valores de impedância medidos foram maiores que os do substrato.

As maiores impedâncias medidas para as amostras com revestimento de PZn+Ni (9 vezes maior), mostraram que esta camada proporcionou proteção contra a corrosão do substrato metálico.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode, apresentados na Figura 44 (B), mostraram comportamento distinto das amostras não revestidas e das fosfatizadas com PZn+Ni. Apenas uma constante de tempo foi observada para o substrato, com pico em frequências próximas de 1 Hz, sendo tal constante associada a reações de transferência de carga na interface metal/eletrólito.

O diagrama de ângulo de fase de Bode para a amostra de aço carbono (SAE 1010) revestida com PZn+Ni apresentou uma região de ângulo de fase aproximadamente constante, sugerindo a interação de mais de uma constante de tempo. A primeira constante de tempo pôde ser observada em frequências próximas a 10⁴ Hz, com ângulos de fase próximos de 60° e é atribuída aos poros do revestimento de fosfato [119-123].

A segunda constante de tempo, observada em frequências próximas

de 10 Hz com ângulos de fase próximos a 50° , foi associada, neste trabalho, à resposta de transferência de carga. A terceira constante de tempo foi relacionada a processos corrosão em paralelo com a capacitância relacionada a este processo. Tal constante pôde ser observada através do pico existente entre as frequências de 0,1 e 0,01 Hz.

O trabalho da literatura [21] mostra que estes resultados estão de acordo, pois valores de impedância para revestimentos de fosfato de zinco da mesma ordem de grandeza foram obtidos. Os autores [21] relataram da mesma forma que em nossos estudos, a presença de dois arcos capacitivos, entretanto, o segundo arco foi atribuído ao comportamento de difusão de Warburg, devido ao transporte de oxigênio. Todavia, tal comportamento não ficou claro, pois, nos diagramas de Nyquist, o segundo arco poderia estar associado a outros fenômenos.

A avaliação da solubilização do revestimento de PZn+Ni em meio de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ foi avaliada por MEV e EDS, após 2 horas de imersão na solução teste e após polarização potenciodinâmica anódica. Os resultados são apresentados nas micrografias e espectros apresentados na Figura 45.

Figura 45. Micrografias, obtidas por MEV e espectros de EDS, da superfície do aço carbono (SAE 1010) revestido com PZn+Ni após (A) 2 horas de imersão e (B) 2 horas de imersão seguida por polarização em NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$.

A micrografia da Figura 45 (A) permite observar que, após 2 horas de imersão, a camada de PZn+Ni permaneceu aparentemente intacta, sem regiões de ataque e de solubilização. Comportamento distinto foi observado para as amostras imersas por 2 horas e em seguida polarizadas. A análise da Figura 45 (B) mostra que a polarização promoveu ataque ao revestimento de fosfato e sua possível dissolução.

Os espectros de EDS confirmaram a presença da cobertura de fosfato, uma vez que picos característicos de elementos que compõem a camada, mas não participam do substrato, foram observados. A solubilização do revestimento foi indicada pelos espectros de EDS, notando-se a diminuição na intensidade dos picos com a imersão e a polarização das amostras.

Análise semiquantitativa dos elementos que constituem a camada de fosfato, após os ensaios de imersão ou polarização, foi realizada por EDS para avaliação da solubilização do revestimento. A Tabela 25 mostra os resultados dos elementos detectados por EDS e confirma o ataque ao fosfato durante o ensaio de imersão ou polarização, com diminuição dos teores de Zn e P e aumento no teor de Fe pela maior exposição do substrato nas áreas atacadas da cobertura de fosfato.

Tabela 25. Análise química semiquantitativa dos elementos detectados no revestimento após ensaios de imersão e de polarização.

Revestimento		Composição	
PZn+Ni	Condições	Elementos (%m/m)	
	Sem imersão	Zn	23,4 ±2,6
		Fe	67,7 ±3,5
		P	8,9 ±1,2
	Imersão	Zn	20,2 ±0,3
		Fe	71,5 ± 0,7
		P	8,2 ±0,4
	Polarizado	Zn	17,9 ±0,2
		Fe	74,1 ±1,2
P		7,9 ±1,0	

Os resultados da Tabela 25 também mostram que, apesar de ter havido um ataque do revestimento de fosfato, parte deste permaneceu na superfície, mesmo após polarização.

Os testes preliminares para a seleção do eletrólito mostraram que a

solução de cloreto de sódio foi mais adequada para os ensaios de caracterização eletroquímica da camada de fosfato que a solução de ácido sulfúrico, tendo sido a primeira a escolhida para esta caracterização.

5.5.2. Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo

Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono (SAE 1010) em solução de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, sem e com as camadas de fosfato investigadas, são apresentadas na Figura 46.

Figura 46. Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono (SAE 1010) em solução de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, sem e com os revestimentos de fosfato estudados.

Estas curvas mostram a tendência do potencial do substrato de se deslocar para valores mais negativos, particularmente, para tempos maiores que uma hora. Para o aço com camada de PZn+Ni, a tendência de deslocamento para potenciais mais negativos ocorreu desde o início da imersão das amostras na solução de cloreto. Comportamento distinto foi observado para as amostras com camada de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH nos primeiros tempos de imersão, período em que o deslocamento do potencial ocorreu para valores mais positivos. Todavia, após atingir um máximo em tempos inferiores a uma hora, o potencial deslocou-se na direção de valores mais negativos. Os potenciais obtidos após duas horas de imersão foram menos negativos para as amostras fosfatizadas do que substrato.

O deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais positivos, para as amostras revestidas, indicou um aumento da nobreza superficial, promovido pelo recobrimento do metal base com os fosfatos estudados. Um comportamento aleatório foi observado para as amostras de aço carbono (SAE 1010) não revestidas com fosfato, sendo este comportamento atribuído a continua alteração da superfície metálica devido ao ataque corrosivo.

Para as amostras metálicas revestidas um aumento inicial do potencial foi observado, provavelmente associado com a dissolução do ferro na base dos poros das camadas de fosfato. Adicionalmente, pôde ser observado que, nas camadas obtidas em presença de compostos de nióbio, o potencial se manteve em valores mais positivos durante todo o ensaio, sugerindo uma maior nobreza e, possivelmente melhor proteção contra a corrosão do aço carbono (SAE 1010).

5.5.3. Curvas de polarização potenciodinâmica - anódicas e catódicas

Curvas de polarização anódicas, apresentadas na Figura 47, foram obtidas em meio de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para amostras de aço carbono (SAE 1010), sem e com as camadas de fosfato estudadas.

Figura 47. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, obtidas em NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, de amostras de aço carbono, sem e com camadas de fosfato.

Em toda a faixa de sobrepotencial estudada, foi observado comportamento tipicamente ativo para todos os materiais testados. As densidades de corrente, para as amostras fosfatizadas, foram menores que para o aço sem revestimento, o que se deveu à proteção promovida pelas camadas de fosfato. A corbertura que apresentou menores valores de densidade de corrente foi a de PZn+Ox+BTAH, seguida de PZn+Nb e finalmente de PZn+Ni, o que sugeriu a seguinte seqüência de proteção provida pelas camadas: PZn+Ox+BTAH>PZn+Nb>PZn+Ni.

Os resultados das curvas de polarização concordaram com os indicados pela observação da superfície por MEV e os resultados de porosidade, indicando que as camadas de fosfato promoveram a diminuição das densidades de corrente apenas por efeito de barreira, sendo tal comportamento relatado na literatura [21].

O revestimento que apresentou a morfologia mais compacta e menor porosidade foi o de PZn+Ox+BTAH, sugerindo ter sido este o que promoveu a melhor barreira de proteção contra a corrosão. A camada de PZn+Nb apresentou morfologia muito similar ao PZn+Ox+BTAH, entretanto, a porosidade do primeiro foi maior, e as suas propriedades de proteção frente à corrosão do substrato metálico foi ligeiramente inferior à da camada de PZn+Ox+BTAH. O revestimento de PZn+Ni foi aquele que apresentou maior porosidade e morfologia menos compacta, justificando, desta forma, a pior proteção contra a corrosão do metal base entre os revestimentos testados.

Outra explicação para o comportamento apresentado pelas amostras revestidas está relacionada com a espessura dos revestimentos. Foi mostrado, na seção 5.4.5., que a maior espessura foi a do revestimento de PZn+Ox+BTAH seguido de PZn+Nb e PZn+Ni. É provável que quanto maior a espessura da camada, melhor seja o efeito de barreira de proteção contra a corrosão do substrato.

A Figura 47 mostra valores de potencial de corrosão mais nobres para as amostras revestidas quando comparadas ao aço carbono (SAE 1010) sem revestimento. Valores mais positivos já haviam sido obtidos das medidas de potencial de circuito aberto para as amostras revestidas, sendo que o mesmo deslocamento de potencial foi verificado nas curvas de polarização anódica.

O comportamento frente à polarização catódica de amostras não

revestidas e fosfatizadas também foi avaliado e os resultados são apresentados na Figura 48.

Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmicas catódicas, obtidas em NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, para aço carbono (SAE 1010) não revestido e aço fosfatizado com as várias camadas testadas.

As curvas de polarização catódicas indicaram controle por difusão para sobretensões muito baixas, da ordem de 100 mV, a partir do potencial de corrosão, o que sugeriu que o processo de corrosão é controlado pelo transporte de oxigênio. Notou-se uma densidade de corrente limite (i_L), medida para todos os tipos de amostras testadas, cujos valores diminuíram na seguinte ordem: aço sem revestimento, com camada de PZn+Ni, com PZn+Nb e coberto com PZn+Ox+BTAAH. Este resultado pode ser explicado pela diminuição da porosidade e aumento da espessura das camadas, na mesma ordem em que ocorreu a diminuição de i_L . Os revestimentos de fosfato atuaram como uma intercâmara entre o substrato metálico e o eletrólito, desta forma, o transporte de oxigênio que ocorreu nos poros da camada foi dificultado, pelo aumento da espessura e diminuição da porosidade. Os resultados das curvas de polarização catódicas indicaram, portanto, controle da reação catódica por difusão de oxigênio para o substrato metálico, e, considerando que as sobretensões necessárias para ocorrência do controle por difusão são muito baixas, a reação catódica controlada por difusão deve também ter sido a etapa controladora da taxa de corrosão (densidade de corrente de corrosão).

A eficiência de inibição da corrosão foi estimada através da equação 4, que

foi empregada para o cálculo de eficiência de inibidores de corrosão [67].

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde:

i_{corr}^0 = taxa de corrosão do substrato;

i_{corr} = taxa de corrosão do substrato revestido.

Os valores das densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) foram estimados através da extrapolação da região linear das curvas catódicas para o potencial de corrosão (E_{corr}). Os valores médios de i_{corr} e E_{corr} foram estimados apartir de quatro curvas de polarização catódicas e os resultados são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Valores médios de i_{corr} , E_{corr} e eficiência de inibição de corrosão (θ) obtidos das curvas de polarização catódica.

Amostra	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V)	θ (%)
Substrato	$28,3 \pm 3,3$	$-0,597 \pm 0,02$	-
PZn+Ni	$5,3 \pm 1,3$	$-0,555 \pm 0,01$	81 ± 2
PZn+Nb	$1,7 \pm 0,5$	$-0,527 \pm 0,01$	95 ± 2
PZn+Ox+BTAH	$0,31 \pm 0,24$	$-0,506 \pm 0,006$	$98 \pm 0,7$

Os resultados mostram que o revestimento de PZn+Ox+BTAH apresentou as menores taxas de corrosão, seguido de PZn+Nb e PZn+Ni. Da mesma forma foi possível constatar que a maior eficiência de proteção foi associada à camada de fosfato obtida no banho de PZn+Ox+BTAH seguida de PZn+Nb e PZn+Ni. Tais resultados já eram esperados, pois menores densidades de corrente haviam sido medidas para a primeira camada.

Na literatura [17,22,39], alguns trabalhos mostraram valores dos parâmetros de corrosão calculados através da extrapolação da reta de Tafel na região linear, e os resultados foram semelhantes aos obtidos neste trabalho.

A comparação dos resultados deste trabalho com os da literatura permitiu observar que os revestimentos aqui propostos apresentaram taxas de corrosão e potenciais de corrosão muito semelhantes aos de outros trabalhos, e, em alguns casos, os revestimentos aqui propostos apresentaram melhores propriedades.

Os resultados indicaram a viabilidade de substituição do níquel por compostos de nióbio, com obtenção de revestimentos com propriedades muito melhores quando comparadas às apresentadas pela camada de referência tradicionalmente usada.

5.5.4. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados após quatro horas de imersão em solução de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e os resultados obtidos são apresentados na Figura 49 na forma de diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode.

Figura 49. Diagramas de Nyquist (A) e de ângulo de fase de Bode (B) obtidos em NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para amostras de aço carbono (SAE 1010) não revestidas e fosfatizadas nos banhos propostos para estudo.

A Figura 49 (A) mostra apenas um arco capacitivo achatado para a amostra de aço não revestido. Para as amostras com camadas de fosfato PZn+Ni e PZn+Nb, observou-se dois arcos capacitivos bem achatados. O segundo arco capacitivo, a baixas frequências (BF).

Os valores de impedância, estimados dos diagramas de Nyquist da Figura 49 (A), indicaram que os revestimentos de fosfato promoveram uma proteção significativa ao substrato metálico. As camadas de PZn+Ox+BTAH e de PZn+Nb apresentaram comportamentos semelhantes e, maiores impedância que a de PZn+Ni, indicando que o níquel pode ser substituído por compostos de nióbio, com vantagens, nas propriedades de proteção contra a corrosão do aço

carbono (SAE 1010). Uma das razões para estes resultados está relacionada com a morfologia dos cristais de fosfato de cada camada. O revestimento de PZn+Ni é composto por cristais em forma hexagonal que não recobriam totalmente a superfície e, coincidentemente, esta camada foi a associada à menor proteção frente à corrosão do substrato entre as testadas. Este revestimento de fosfato também se mostrou muito poroso e menos espesso, promovendo uma barreira menos eficiente contra a corrosão. Em contrapartida, os revestimentos de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH apresentaram cristais com morfologia arredondada, que aparentemente recobriam melhor a superfície metálica. Estas camadas foram menos porosas e mais espessas que a camada de PZn+Ni e também mostraram-se como uma barreira mais eficiente à corrosão.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode, apresentados na Figura 49 (B), mostram que para o aço sem revestimento houve apenas uma constante de tempo, observada na faixa de frequências próximas de 1 Hz, associada a processos de transferência de carga. Todavia, diferentemente do substrato sem revestimento, os aços com camadas de fosfato apresentaram pelo menos duas constantes de tempo.

Para o aço com todos os tipos de fosfato testados, a primeira constante de tempo em altas frequências (AF) foi relacionada à presença da camada de fosfato porosa, cujos poros foram preenchidos com eletrólito. A constante de tempo observada em frequências próximas de 10 Hz, ou seja, em médias frequências (MF), está associada à resposta de transferência de carga. A terceira constante de tempo, em BF, aparente apenas nos diagramas das amostras com camadas de PZn+Ni e PZn+Nb, está associada a processos de corrosão.

Para o aço com camada PZn+Ox+BTAH, houve uma maior separação das duas constantes de tempo, e a segunda constante foi deslocada para frequências mais baixas em comparação às duas outras camadas testadas, o que indicou o retardamento de processos de transferência de carga, associado a um revestimento com melhores propriedades protetoras contra a corrosão. Comparando com os demais revestimentos, para o PZn+Ox+BTAH a terceira constante de tempo BF, associada aos processos de corrosão, foi deslocada para frequências inferiores à investigada no presente trabalho.

Foi possível também observar que os resultados impedância para as camadas de PZn+Ni e PZn+Nb foram muito diferentes, com maiores impedâncias

associadas a esta última camada. Todavia, os diagramas de ângulo de fase de Bode apresentaram formato similar e as constantes de tempo para os dois tipos de camadas aparecem em frequências próximas, o que sugere que a substituição de níquel por niobatos não altera o mecanismo de corrosão.

Os resultados de EIE apoiaram os resultados apresentados nas seções anteriores, indicando que as camadas obtidas em presença de compostos de nióbio mostraram melhores propriedades de proteção contra a corrosão do aço carbono (SAE 1010).

5.6. Substituição do passivador à base de cromo hexavalente

5.6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Camadas de fosfatização, na maioria das vezes, necessitam de uma proteção final para a selagem da camada e melhoria da resistência à corrosão. A selagem de revestimentos de fosfato é feita industrialmente com cromo hexavalente, que devido aos problemas ambientais, vem sendo banido de processos industriais. Neste trabalho, propôs-se um selante (passivador) isento de cromo para a possível substituição do cromo (6+). Para isto, empregou-se como substituto o oxalato de nióbio e amônio $\text{NH}_4\text{H}_2[(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ox). A justificativa para o uso deste composto de nióbio reside no observado em seu emprego em banhos de fosfatização. Na seção 5.2.2., foi mostrado que a adição de pequenas quantidades de Ox em banhos de fosfato de zinco promoveu a passivação do substrato com retardamento do processo de fosfatização. Desta forma, decidiu-se empregar esta propriedade passivante em camadas de fosfato de zinco (PZn+Ni), usadas como revestimento de teste para os banhos selantes. Um banho contendo íons de Cr^{6+} foi empregado como passivador de referência, pois este é empregado industrialmente como passivador.

Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em $\text{NaCl } 0,5 \text{ molL}^{-1}$ foram realizados para avaliação do emprego dos aditivos como selantes estudados e os resultados obtidos são apresentados na Figura 50.

Figura 50. Diagramas de Nyquist (A) e de ângulo de fase de Bode (B), obtidos em meio de NaCl 0,5 molL⁻¹, para amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado com CrO₃ ou Ox.

Através dos diagramas de Nyquist da Figura 50 (A), foi possível observar que o passivador a base de Ox não aumentou a resistência contra a corrosão do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado. Valores de impedância menores que para a camada de PZn+Ni, sem passivação, foram obtidos para a cobertura de PZn+Ni+Ox (PZn+Ni passivada com Ox), indicando que este aditivo, nas condições em que foi empregado (pH= 3), não melhorou a propriedade de corrosão do revestimento de PZn+Ni, diminuindo esta. Outra condição de tratamento com Ox foi testada e os resultados serão apresentados adiante. Maiores valores de impedância foram medidos para o revestimento de PZn+Ni+CrO₃ (PZn+Ni passivado com CrO₃), sugerindo que este passivador foi eficiente na proteção da corrosão do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode, apresentados na Figura 50 (B), indicam para a camada de PZn+Ni, a presença de três constantes de tempo, a terceira aparecendo em frequências inferiores a 0,1 Hz.

Para as amostras de PZn+Ni passivadas com CrO₃, os diagramas de Bode sugeriram a presença das duas constantes, entretanto, houve um deslocamento na constante de tempo MF para menores frequências sugerindo o retardamento da cinética dos processos de transferência de carga, indicando que o passivador a base de Cr⁶⁺ aumenta a resistência contra corrosão do metal base promovida pela camada de PZn+Ni. Para estas amostras, a constante de tempo MF ocorre em frequências entre 1 Hz e 0,1 Hz. Uma terceira constante de tempo

pode estar presente em frequências menores que 0,1 Hz o que é indicado pelo achatamento do arco.

Os resultados obtidos com os passivadores estão de acordo com a literatura [12, 27, 94-99], cujos relatos afirmaram que selantes de camadas de fosfato atuam na base dos poros ou fissuras do revestimento, passivando estas regiões e impedindo o início da corrosão.

Para avaliar o efeito dos passivadores sobre o fosfato de PZn+Ni , amostras de aço carbono (SAE 1010) foram observadas por MEV e os resultados são apresentados nas micrografias da Figura 51.

A Figura 51 (A) mostra a micrografia da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado com CrO_3 . Quando se compara a morfologia desta camada com a da camada não passivada, apresentada na micrografia da Figura 31 (B), houve indicação de que a passivação com CrO_3 não alterou a morfologia dos cristais de PZn+Ni . Aparentemente, nenhum ataque à camada foi evidenciado pela observação da micrografia. O espectro de EDS, associado a esta amostra, apresentou a composição elementar do revestimento após passivação, somente os elementos Zn, Fe e P foram detectados.

O Cr não foi detectado devido à espessura muito fina da camada passiva formada em solução de CrO_3 . Segundo a literatura [102], o cromo, empregado como passivador de revestimentos de fosfato, forma um filme fino de óxido de cromo na base dos poros da camada e, devido à pequena espessura desse filme, o cromo não é detectado, sendo necessário para isto o emprego de uma técnica de análise de superfícies mais sensível.

Figura 51. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado com (A) 200 mgL⁻¹ de Cr⁶⁺ e pH= 3,4 , (B) 150 mgL⁻¹ de Nb e pH= 3, (C) 200 mgL⁻¹ de Nb e pH= 3 e (D) 250 mgL⁻¹ de Nb e pH= 3. O nióbio foi adicionado através de Oxalato de nióbio e amônio.

As micrografias das Figuras 51 (B), (C) e (D) mostram a morfologia do revestimento de fosfato, após tratamento em soluções com diferentes concentrações de Nb (adicionado através de Ox). A morfologia do revestimento de PZn+Ni, após tratamento em solução com Ox, indicou que esta solução aparentemente promoveu o ataque à camada, com possível dissolução. Verificou-se que à medida que a concentração aumentava o ataque ao revestimento era intensificado. Os espectros de EDS comprovaram tal observação e os picos dos elementos que constituíam a cobertura de fosfato foram menos intensos que os observados no espectro da Figura 32 (B), o que sugeriu a dissolução do revestimento.

Os espectros da Figura 51 mostram a presença de picos que foram associados aos elementos Zn, Fe e P. O pico de Nb, esperado para amostras tratadas com Ox, também não foi observado, e a explicação é a mesma que foi apresentada anteriormente para o passivador de CrO_3 , ou seja, filme muito fino.

A avaliação da dissolução dos revestimentos foi realizada pela quantificação dos espectros de EDS cujos resultados são apresentados na Tabela 27. Os resultados comprovaram a dissolução parcial da camada devido ao ataque promovido pelo banho passivador de Ox. Para o passivador à base de cromo, não houve diferença significativa entre a composição dos constituintes da camada de PZn+Ni e a composição de camada igual não passivada.

Tabela 27. Análise química elementar semi-quantitativa da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e tratado com CrO_3 ou Ox.

Revestimento	Composição		
PZn+Ni	Passivadores CrO_3 (200 mgL^{-1} em Cr^{6+}) pH = 3,4	Elementos (%m/m)	
		Zn	22,3 $\pm$ 1,3
		Fe	69,2 $\pm$ 0,4
		P	8,5 $\pm$ 1,6
	$\text{NH}_4\text{H}_2[(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - (\text{Ox})$ (150 mgL^{-1} em Nb^{5+}) pH= 3	Zn	18,4 $\pm$ 0,8
		Fe	74,2 $\pm$ 0,9
		P	7,28 $\pm$ 0,1
	$\text{NH}_4\text{H}_2[(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - (\text{Ox})$ (200 mgL^{-1} em Nb^{5+}) pH= 3	Zn	14,5 $\pm$ 3,14
		Fe	80,5 $\pm$ 4,3
		P	5,0 $\pm$ 1,2
	$\text{NH}_4\text{H}_2[(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - (\text{Ox})$ (250 mgL^{-1} em Nb^{5+}) pH= 3	Zn	8,71 $\pm$ 2,5
		Fe	87,9 $\pm$ 3,7
		P	3,39 $\pm$ 1,2

Pôde ser observado que, à medida que a concentração de Ox aumentava, a composição dos elementos Zn e P diminuía. Este resultado foi semelhante aos apresentados na seção 5.5.1, em que a concentração dos elementos Zn e P diminuía enquanto a do elemento Fe aumentava. Os resultados apresentados mostraram uma maior dissolução da camada tratada em solução de Ox, relacionada com o pH ácido da solução aquosa deste aditivo. Esta promoveu um ataque mais severo ao revestimento, resultado que também foi observado nos ensaios de imersão em meio de H_2SO_4 , apresentados na seção 5.5.1..

A dissolução parcial do revestimento de PZn+Ni explicou os menores valores de impedância para amostras passivadas com Ox. O efeito passivante do Ox relatado na seção 5.2.2, não foi observado quando este composto foi testado como possível passivador. Acredita-se que isto se devou às condições de pH da sua solução aquosa, que apresentou (pH = 3). Segundo a literatura [19,124], camadas de fosfato são solúveis em meios com pH abaixo de 3 e acima de 12.

Para a aplicação do passivador de oxalato de nióbio e amônio, o valor do pH do banho passivante foi alterado. Uma solução tampão de pH= 8 foi empregada como solvente para confecção do banho passivador contendo Nb.

A solubilização da camada de fosfato foi avaliada através da análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 52, são apresentadas as micrografias da superfície do aço carbono (SAE 1010) revestido com PZn+Ni e passivado com Ox em solução tampão de pH= 8.

Figura 52. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado com (A) 150 mgL⁻¹ de Nb e pH= 8, (B) 200 mgL⁻¹ de Nb e pH= 8 e (C) 250 mgL⁻¹ de Nb e pH= 8. O nióbio foi adicionado através de Oxalato de nióbio e amônio.

Foi possível observar que, para todas as condições de passivação, não houve indicação de ataque ou solubilização da camada. Os espectros obtidos por EDS mostraram os picos característicos de Zn, Fe e P, que foram os constituintes da camada de fosfato de zinco, e a composição semi-quantitativa destes na camada foi determinada por EDS e os resultados são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Análise química elementar semi-quantitativa da superfície do aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado com Ox em pH= 8.

Revestimento	Composição		
PZn+Ni	Passivadores	Elementos (%m/m)	
	$\text{NH}_4\text{H}_2[(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - (\text{Ox})$ (150 mgL^{-1} em Nb^{5+}) pH= 8	Zn	23,4 $\pm$ 2,2
		Fe	70,3 $\pm$ 4,0
		P	8,4 $\pm$ 0,9
	$\text{NH}_4\text{H}_2[(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - (\text{Ox})$ (200 mgL^{-1} em Nb^{5+}) pH= 8	Zn	23,9 $\pm$ 2,6
		Fe	65,3 $\pm$ 3,5
		P	10,0 $\pm$ 1,7
	$\text{NH}_4\text{H}_2[(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - (\text{Ox})$ (250 mgL^{-1} em Nb^{5+}) pH= 8	Zn	23,7 $\pm$ 2,9
		Fe	67,3 $\pm$ 4,0
		P	8,9 $\pm$ 1,0

A quantificação mostrou que a concentração dos elementos presentes na camada passivada com Ox foi muito próxima da apresentada pelo revestimento de PZn+Ni (Tabela 18) não passivado, para todas as concentrações testadas. Estes resultados indicaram que não houve solubilização da camada durante a passivação em meio com Ox de pH= 8. Os resultados da Tabela 28 confirmaram o observado nas micrografias da Figura 52, nas quais a morfologia da camada de PZn+Ni não apresentou sinais evidentes de ataque e solubilização.

A caracterização eletroquímica de amostras com camada de fosfato passivada em solução com oxalato de nióbio e amônio em pH= 8 foi realizada por ensaios de EIE em solução de NaCl 0,5 molL⁻¹. Os resultados são apresentados na Figura 53.

Figura 53. Diagramas de Nyquist (A) e de ângulo de fase de Bode (B), obtidos em meio de NaCl 0,5 molL⁻¹, de amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni, sem e com tratamento de passivação.

Os resultados de EIE mostraram que a passivação da camada de PZn+Ni em CrO₃ ou em solução de Ox de pH= 8 melhorou a proteção contra a corrosão conferida ao aço carbono (SAE 1010). Foi possível observar que o passivador de Ox, em solução de pH= 8, promoveu maior proteção que o passivador de CrO₃ empregado tradicionalmente. Maiores valores de impedância e de ângulo de fase de Bode foram medidos para as amostras passivadas em banhos de Ox, sendo os melhores resultados obtidos para a camada selada em meio com 250 mgL⁻¹ de Nb.

Após análise dos resultados da Figura 53, foi possível selecionar a melhor condição para aplicação de Ox e os resultados são apresentados nos diagramas de impedância da Figura 54.

Figura 54. Diagramas de Nyquist (A) de ângulo de fase de Bode (B) e Nyquist com um ângulo de 45° em relação ao eixo real (C), obtidos em meio de NaCl 0,5 molL⁻¹, para a melhor condição de aplicação de Ox como passivador.

Os diagramas de Nyquist da Figura 54 (A) mostram um aumento significativo nos valores de impedância para a camada de PZn+Ni+Ox, quando comparada com as camadas de PZn+Ni e PZn+Ni+CrO₃, o que sugeriu uma maior proteção contra a corrosão promovida pelo passivador à base de nióbio.

A Figura 54 (B) mostra os diagramas de ângulo de fase de Bode que indicam a presença de pelo menos três constantes de tempo para as amostras não passivadas e passivadas com oxalato de nióbio e amônio. A constante de tempo AF foi associada à camada de fosfato. Este resultado está de acordo com os trabalhos apresentados na literatura [119-123], nos quais materiais porosos apresentaram resposta similar.

O comportamento observado para todos os três tipos de camadas testadas, com ângulos de fase praticamente constantes e próximos a 45° em AF é típico de materiais porosos. Os diagramas de Nyquist na faixa de frequências até aproximadamente 5 Hz, que mostram um ângulo de 45° em relação ao eixo real, comprovam estes resultados, como é mostrado na Figura 54 (C).

A constante de tempo MF, observada em frequências próximas de 10 Hz, foi associada neste trabalho a processos de transferência de carga, enquanto a observada a BF, abaixo de 0,1 Hz, foi relacionada a processos de corrosão na superfície do substrato exposto na base dos poros da camada de conversão de fosfato.

Foi observado um deslocamento para menores valores de frequência da constante de tempo relacionada com processos de transferência de carga do substrato revestido e passivado com Ox em comparação com o metal base sem cobertura, indicando o retardamento destes processos pela presença do revestimento, o que sugeriu o aumento na resistência à corrosão. Este deslocamento para menores frequências, deve provavelmente ao tratamento de Nb que atuou nas regiões descobertas, dificultando as reações de transferência de carga.

Para as amostras de PZn+Ni+CrO_3 (passivadas com CrO_3), observou-se a presença das duas constantes, e o comportamento já foi descrito através dos resultados expostos e discutidos Figura 50.

Considerando os resultados obtidos, foi possível verificar que o passivador constituído por oxalato de nióbio e amônio apresentou resultados melhores do que os obtidos para o passivador tradicional, sugerindo que o Ox pode ser empregado para passivação de camadas de fosfato sem perda da proteção da corrosão, mas com vantagens ambientais com relação ao cromo hexavalente.

5.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas

Para avaliação do comportamento eletroquímico do aço com camadas de fosfato passivadas, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica anódica em solução de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e os resultados são apresentados na Figura 55.

Figura 55. Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas obtidas em solução de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, para amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com PZn+Ni e passivado em CrO_3 ou (Ox).

Os resultados apresentados mostraram que, no sentido de polarização anódica, as amostras não apresentaram comportamento passivo em solução de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$. Menores densidades de corrente foram medidas para as amostras revestidas e passivadas. Valores de densidade de corrente similares foram obtidos para as amostras passivadas com CrO_3 e com oxalato de nióbio e amônio, sugerindo que este último poderia substituir o cromo em tratamentos de passivação de camadas de fosfato.

5.7. Ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica a circuitos elétricos equivalentes – Substrato metálico

Os resultados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica foram ajustados a circuitos elétricos equivalentes (CEE) relativamente simples e que já são aceitos por apresentarem significados físicos para cada um dos sistemas estudados [125,126]. O objetivo do ajuste foi de obtenção de valores quantitativos para os componentes do circuito que permitissem uma comparação entre os vários tipos de tratamentos adotados.

O procedimento adotado para o ajuste consistiu em, a partir dos resultados experimentais de impedância e com base no número de constantes de tempo obtidas, determinar um circuito equivalente que ajustasse de forma adequada os dados experimentais. Inicialmente, supôs-se um modelo físico representativo do sistema. Os resultados de impedância, obtidos para o substrato, foram ajustados ao circuito elétrico equivalente proposto na Figura 56. Juntamente com o CEE, foi apresentado o modelo físico adotado para este sistema.

Figura 56. Circuito elétrico equivalente e modelo empregados para ajustar os dados de impedância em meio de NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$, obtidos para o aço carbono (SAE 1010).

No circuito da Figura 56, R_{sol} representa a resistência da solução, R_{ct} é a resistência de transferência de carga, CPE é um elemento de fase constante que está relacionado à capacitância da dupla camada e α representa uma constante ou termo exponencial que prevê a proximidade do CPE de um capacitor ideal.

A literatura [127] apresenta circuito similar ao da Figura 56 para aço carbono não revestido, porém com a diferença de utilizar um capacitor ideal ao invés de um CPE. No presente trabalho, entretanto, o emprego de um capacitor ideal no modelo de circuito equivalente não resultou em um bom ajuste, como pode ser observado na Figura 57, com baixa correlação entre o modelo proposto e os resultados experimentais. Substituindo-se o capacitor ideal por um CPE os resultados foram bem ajustados, como pode ser visto na Figura 58.

Figura 57. Ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica ao circuito elétrico equivalente, considerando um capacitor ideal para o substrato não revestido.

Figura 58. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato.

Os diagramas de impedância eletroquímica permitiram observar que os dados experimentais apresentaram bom ajuste ao modelo proposto. Valores quantitativos foram extraídos do ajuste ao circuito elétrico equivalente da Figura 55 e estes são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Valores dos componentes de circuitos elétricos equivalentes, obtidos através do ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica para o substrato.

Amostra	Parâmetro	Média	Desvio	% Erro
Substrato	R_{sol} (Ohm.cm²)	12,6	1,98	0,64
	R_{ct} (Ohm.cm²)	1163,5	73,5	0,935
	CPE_{dl} (μF.cm⁻².s^{-α})	265,6	69,5	0,833
	α	0,806	0,005	0,365

A Tabela 29 mostra erros inferiores a 10% para cada componente do circuito, fato que reforça os resultados apresentados na Figura 59. Adicionalmente, pôde ser observado que o valor de $\alpha = 0,806$ indicou um comportamento não ideal que, segundo a literatura [128], para amostras de aço carbono não revestido, está relacionado fisicamente à rugosidade e a irregularidade superficial do substrato.

O valor da capacitância da dupla camada foi da ordem $2,66 \cdot 10^{-4}$ F/cm², e este valor está ligeiramente acima dos valores típicos de capacitância da dupla camada elétrica que geralmente situam-se entre 10^{-5} e 10^{-4} . Por se tratar de uma amostra desprotegida, o valor de R_{ct} relacionado a reações de transferência de carga foi relativamente baixo, da ordem de 1100 Ohm cm² e está de acordo com o valor experimental da componente real de impedância, que foi de 1037 Ohm.cm² na frequência de 0,01 Hz.

5.8. Ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica a circuitos elétricos equivalentes – Substrato revestido com fosfato

O mesmo procedimento adotado para o aço não revestido foi empregado para o ajuste dos resultados de impedância ao CEE das amostras de aço carbono (SAE 1010) revestidas.

Primeiramente, foi proposto um circuito elétrico equivalente relativamente simples e representativo de materiais metálicos com revestimentos

porosos, caso das camadas de fosfato. Este circuito levou em consideração o número de constantes de tempo indicadas nos dados experimentais.

Na Figura 59 (A) é apresentado o circuito elétrico equivalente empregado para o ajuste dos resultados de EIE para o aço carbono (SAE 1010) com as camadas de fosfato de PZn+Ox+BTAH e de fosfato de zinco passivada com CrO_3 (PZn+Ni+CrO_3). O componente C_{rev} corresponde à capacitância do revestimento de fosfato e R_{rev} é a resistência do revestimento. Neste CEE foi adicionado um elemento de fase constante CPE, em substituição à capacitância da dupla camada elétrica e uma resistência R_{ct} relacionada à resistência dos processos de transferência de carga.

Os resultados de EIE para as camadas de PZn+Ni , PZn+Nb e PZn+Ni+Ox (PZn+Ni passivada com Ox) foram diferentes dos apresentados pelas camadas de PZn+Ox+BTAH e PZn+Ni+CrO_3 , com a indicação de três constantes de tempo, para os primeiros, e duas apenas para os dois últimos. Para estes dois últimos tipos de camada, o circuito elétrico equivalente proposto é mostrado na Figura 59 (A), enquanto para os três primeiros, foi adicionado ao circuito da Figura 59 (A) um elemento de fase constante CPE, em paralelo com uma resistência R_{cor} , conforme indicado na Figura 59 (B). Neste último modelo, o CPE em paralelo com R_{cor} , representa a capacitância relacionada aos processos de corrosão, e R_{cor} é a resistência dos processos de corrosão do substrato metálico exposto ao eletrólito na base dos poros dos revestimentos, como ilustrado na Figura 59 (B).

Os diagramas de impedância obtidos dos resultados experimentais e dos ajustes são apresentados nas Figuras 60 a 64. Foi possível observar nestas Figuras que o ajuste dos resultados experimentais aos modelos propostos foi adequado, o que sugeriu que os circuitos elétricos equivalentes propostos representam fisicamente a resposta de impedância dos sistemas estudados. Os resultados do ajuste possibilitaram extrair valores quantitativos para os vários componentes dos CEE propostos a partir dos diagramas de impedância experimentais, e os resultados são apresentados na Tabela 30.

Figura 59. Circuitos elétricos equivalentes e modelos empregados para o ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica para o aço carbono (SAE 1010) (A) revestido com fosfato de $PZn+Ox+BTAAH$ e $PZn+Ni+CrO_3$ (passivado com CrO_3), (B) revestido com fosfato de $PZn+Ni$, $PZn+Nb$ e $PZn+Ni+Ox$ (passivado com Ox).

Figura 60. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ni.

Figura 61. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Nb.

Figura 62. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ox+BTAH.

Figura 63. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ni e passivado com CrO_3 .

Figura 64. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ni e passivado com Ox.

Tabela 30. Valores dos componentes de circuitos elétricos equivalentes, obtidos através de ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica.

Amostra	Parâmetro	Média	Desvio	% Erro
PZn+Ni	Rsol (Ohm.cm ²)	15,4	7,16	Fixo
	CPErev (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	2,71	2,65	5,94
	α	0,94	0,07	1,04
	Rrev (Ohm.cm ²)	106,4	5,16	Fixo
	CPEdl (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	36,65	7,83	1,49
	α1	0,694	0,04	0,67
	Rct (Ohm.cm ²)	9159	1492	Fixo
	CPE (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	2168	546	5,57
	α2	0,749	0,08	2,94
	Rcor (Ohm.cm ²)	10753	1785	Fixo
PZn+Nb	Rsol (Ohm.cm ²)	18,9	3,71	Fixo
	CPErev (μF/cm ²)	2,20	1,76	4,17
	α	0,899	0,09	1,33
	Rrev (Ohm.cm ²)	169,5	12,0	Fixo
	CPEdl (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	16,6	7,61	2,04
	α1	0,701	0,06	0,75
	Rct (Ohm.cm ²)	29065	316	Fixo
	CPE (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	300,9	60,3	5,76
	α2	0,701	0,15	2,81
	Rcor (Ohm.cm ²)	34207	1376	Fixo
PZn+Ox+BTAAH	Rsol (Ohm.cm ²)	34,1	12,6	3,86
	Crev (μF.cm ⁻²)	0,926	0,534	1,92
	Rrev (Ohm.cm ²)	253,8	45,5	2,27
	CPEdl (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	43,32	23,95	1,72
	α	0,612	0,041	0,732
	Rct (Ohm.cm ²)	32970	3278,2	2,84
PZn+Ni+CrO ₃	Rsol (Ohm.cm ²)	33,3	4,71	Fixo
	Crev (μF.cm ⁻²)	2,59	0,522	2,41
	Rrev (Ohm.cm ²)	116,9	21,1	5,92
	CPEdl (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	113,5	6,34	1,38
	α	0,532	0,007	0,953
	Rct (Ohm.cm ²)	19943,3	1817,1	3,14
PZn+Ni + Ox	Rsol (Ohm.cm ²)	17,5	1,39	Fixo
	CPErev (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	4,70	1,47	6,75
	α	0,905	0,09	0,93
	Rrev (Ohm.cm ²)	167,3	6,43	Fixo
	CPEdl (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	26,6	5,26	1,97
	α1	0,771	0,11	0,69
	Rct (Ohm.cm ²)	15660	1300	2,51
	CPE (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	612,9	125,1	5,35
	α2	0,664	0,01	2,92
	Rcor (Ohm.cm ²)	17187	1151	Fixo

Os valores apresentados na Tabela 30 mostram que os erros obtidos para os componentes dos circuitos foram baixos, não ultrapassando 7% para nenhum dos elementos. Alguns componentes foram fixados para a melhoria do ajuste, entretanto, buscou-se fixar a resistência da solução, pois seus valores

poderiam ser estimados a partir dos diagramas de impedância experimentais, na frequência tendendo ao infinito.

A resistência dos revestimentos (R_{rev}) obtida foi muito baixa devido à penetração do eletrólito nos poros e defeitos das camadas de fosfato. O valor da resistência dos revestimentos permitiu avaliar o grau de porosidade dos revestimentos, pois quanto maior a R_{rev} , menos defeituosa é a camada de fosfato. Os valores obtidos com os ajustes mostraram que a camada de PZn+Ni foi a que apresentou menor R_{rev} , seguida por PZn+Ni+CrO₃, PZn+Ni+Ox, PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH, indicando a mesma seqüência decrescente de porosidade das camadas.

A substituição de íons de Ni²⁺ por compostos de nióbio e benzotriazol promoveu o aumento da resistência à transferência de carga (R_{ct}), com os maiores valores associados à camada de PZn+Ox+BTAH. Estes resultados indicam a melhora no comportamento de corrosão desta camada em relação à de PZn+Ni. Em adição, foi possível verificar que a passivação da camada de PZn+Ni com Ox ou CrO₃, causou aumento de 1,5 a 2 vezes na R_{ct} associada a esta camada. Estes valores foram da mesma ordem para ambos os tratamentos de passivação, com Ox ou CrO₃. Estes resultados sugerem que o Ox pode substituir como o passivador tradicionalmente usado, à base de cromo hexavalente, com vantagens ambientais.

Não se encontrou, na literatura, trabalhos que tenham empregado os circuitos propostos neste estudo, entretanto, os valores de CPE associados ao revestimento (CPE_{rev}) puderam ser comparados com valores publicados. A literatura [128] indica valores de capacitância da ordem de 10^{-5} F/cm² para camadas de fosfato. Valores de capacitância desta mesma ordem de grandeza também foram encontrados na literatura para camadas de fosfato sobre aço galvanizado [106] e depositadas sobre ferro [107]. A comparação entre os resultados da literatura e os obtidos com este trabalho mostram concordância entre si.

Os valores de α obtidos e apresentados na Tabela 30 são característicos de materiais rugosos e porosos estando muito próximos de 0,7. Tais valores podem ser relacionados às diferenças nas propriedades macroscópicas dos sistemas, geradas por defeitos como: saliências; rugosidade; porosidade; espécies adsorvidas; entre outros. Esses defeitos geram diferenças

na distribuição de carga na superfície, fazendo com que o valor de α se afaste da unidade. Desta forma, a capacitância do revestimento C_{rev} , ajustada anteriormente nos circuitos, provavelmente se ajuste de maneira mais adequada considerando-se um comportamento não ideal através de um CPE_{rev} . Por isso, no circuito da Figura 59 (A), o C_{rev} foi substituído por um CPE_{rev} , para se levar em consideração as imperfeições da camadas de fosfato (rugosidade e porosidade), sendo tais modificações apresentadas na Figura 59 (B).

Em seções anteriores, foi atribuído para as amostras de aço carbono (SAE 1010) revestido com $PZn+Ox+BTAH$ e $PZn+Ni+CrO_3$ ($PZn+Ni$ passivado com CrO_3), um comportamento de impedância com os diagramas de ângulo de fase de Bode apresentando duas constantes de tempo. Entretanto, restaram algumas dúvidas com relação à presença de uma terceira constante de tempo que estaria acoplada na região de médias para baixas frequências. Testou-se então o ajuste dos resultados experimentais destas duas camadas com o modelo de circuito elétrico equivalente da Figura 59 (B), considerando a possibilidade da existência de uma terceira constante de tempo. Os resultados deste ajuste são apresentados nas Figuras 65 e 66. Os valores dos componentes do circuito equivalente foram obtidos e são apresentados na Tabela 31.

Figura 65. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com $PZn+Ox+BTAH$.

Figura 66. Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos experimentalmente e a partir do ajuste ao circuito elétrico equivalente proposto para o substrato revestido com PZn+Ni e passivado com CrO₃.

Tabela 31. Valores dos componentes de circuitos elétricos equivalentes, obtidos através de ajuste dos resultados experimentais de impedância eletroquímica.

Amostra	Parâmetro	Média	Desvio	% Erro
PZn+Ox+BTAAH	Rsol (Ohm.cm ²)	17,4	4,06	Fixo
	CPErev (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	12,7	3,55	2,82
	α	0,738	0,07	0,34
	Rrev (Ohm.cm ²)	280,2	8,57	3,14
	CPEdl (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	8,74	2,32	4,27
	α1	0,788	0,06	3,15
	Rct (Ohm.cm ²)	28780	363,4	Fixo
	CPE (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	510,7	30,1	1,52
	α2	0,700	0,06	2,54
	Rcor (Ohm.cm ²)	37277	947,7	Fixo
PZn+Ni+CrO ₃	Rsol (Ohm.cm ²)	9,67	4,17	Fixo
	CPErev (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	26,1	5,30	5,05
	α	0,782	0,13	1,23
	Rrev (Ohm.cm ²)	117,4	6,23	Fixo
	CPEdl (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	32,3	9,99	3,10
	α1	0,648	0,02	2,38
	Rct (Ohm.cm ²)	13430	1407	Fixo
	CPE (μF.cm ⁻² .s ^{-α})	485,2	154,6	6,39
	α2	0,714	0,03	3,63
	Rcor (Ohm.cm ²)	17520	1797	Fixo

Através dos ajustes apresentados nas Figuras 65 e 66, foi possível observar uma boa correlação entre os valores experimentais e os ajustes propostos. Nenhum valor dos erros dos componentes ultrapassou 6,5%, o que

reforça a boa correlação obtida e apóia a hipótese da existência de três constantes de tempo.

Maiores valores de R_{ct} foram medidos para a camada de PZn+Ni passivada com CrO_3 , quando comparada com a camada de PZn+Ni não passivada, mas os maiores valores para a passivada com Ox (Tabela 32), indicam o maior bloqueio promovido por este selante em comparação ao CrO_3 .

As resistências de corrosão obtidas com os ajustes e apresentadas nas Tabelas 30 e 31, indicam um aumento na proteção contra a corrosão do substrato metálico. Os maiores valores foram obtidos para as camadas de PZn+Ox+BTAH e PZn+Nb com vantagem para a camada de PZn+Ox+BTAH, sugerindo que esta camada promoveu maior proteção contra a corrosão do metal base. Os passivadores empregados apresentaram valores equivalentes de R_{cor} , indicando que a resistência à corrosão promovida por estes foi semelhante, entretanto, os valores de R_{ct} indicaram que o passivador composto por Ox foi mais eficiente contra a corrosão do aço carbono (SAE 1010), quando comparado com o constituído por CrO_3 .

Os resultados de EIE indicaram a presença de uma terceira constante de tempo, para amostras revestidas com PZn+Ox+BTAH e PZn+Ni+ CrO_3 , porém a terceira constante de tempo não foi bem resolvida, pois os processos não puderam ser separados.

5.9. Ensaio de corrosão acelerada – névoa salina

Ensaio de névoa salina foram realizados para a avaliação da resistência à corrosão de corpos-de-prova de aço carbono (SAE 1010) não recoberto e fosfatizado com os banhos de fosfatização propostos e passivados com CrO_3 e com o passivador de Ox. Em todas as amostras, após os tratamentos preliminares, foi aplicada tinta líquida de base alquídica da International Protective Coatings, empregando-se a tinta Interlac-636. A ficha com as propriedades da tinta aplicada é apresentada no anexo D.

O ensaio de névoa salina foi conduzido de acordo com a norma B117-90 [112], e o tempo de exposição dos corpos-de-prova a este ensaio foi de 504 horas. Este tempo é determinado de acordo com o tipo de metal, revestimento e tipo de aplicação do revestimento, sendo que, para tintas e vernizes automotivos

sobre aço-carbono, a duração da exposição pode variar entre 240 e 480 horas. Tintas a pó, aplicadas eletrostaticamente e de comprovada maior durabilidade, podem resistir a este ensaio por tempos de até 3000 horas [129].

A Figura 67 mostra as fotografias das amostras após 336 horas (14 dias) e 504 horas (21 dias) de exposição. Durante a primeira observação, após 336 horas, notou-se que os corpos-de-prova apresentavam algum sinal de ataque corrosivo. O ataque, todavia, aconteceu somente na região do corte, onde o substrato encontrava-se exposto. Nesta primeira análise, não foi possível classificar os sistemas testados. Entretanto, foi possível observar que a presença da camada de fosfato foi importante para as propriedades de corrosão, pois as amostras não fosfatizadas e pintadas apresentaram intenso ataque corrosivo ao final do ensaio.

Após 504 horas de exposição, os sistemas testados já puderam ser classificados. Os resultados para este tempo de ensaio são apresentados na Figura 67. Aparentemente, a comparação entre os revestimentos de $PZn+Ni$ e de $PZn+Nb$ indicou que a camada de $PZn+Ni$ apresentou melhor comportamento, entretanto, os corpos-de-prova com este último tipo de fosfato ($PZn+Ni$) apresentaram várias regiões de delaminação, que não foram observadas nas amostras com revestimento intermediário de $PZn+Nb$.

Os resultados do ensaio de névoa salina indicaram que a camada de $PZn+Ox+BTAH$ (Figura 67 (D)) foi a que produziu melhor proteção do aço carbono (SAE 1010) entre as camadas de fosfato testadas e reforçaram os resultados obtidos com os ensaios eletroquímicos. As fotografias da peça metálica recoberta com $PZn+Ox+BTAH$ e tinta mostraram, que na região de corte, a corrosão não foi intensa. Além disso, não se observou delaminação do revestimento de tinta no topo da camada de fosfato, indicando maior resistência contra corrosão e maior aderência de tinta a esta camada.

Os resultados obtidos neste trabalho para amostras de aço carbono fosfatizadas e pintadas estão de acordo com a literatura [8,9,15,17,35,37,116], principalmente quando se considera o tempo de exposição a que as amostras testadas neste trabalho resistiram.

Figura 67. Fotografias das amostras de aço carbono (SAE 1010)+Tinta (A) e fosfatizado com (B) PZn+Ni+Tinta, (C) PZn+Nb+Tinta, (D) PZn+Ox+BTAA+Tinta e pintado com tinta líquida branca de base poliéster.

Os aditivos à base de cromo e de Ox foram avaliados e os resultados são apresentados na Figura 68. Os resultados mostraram que os aditivos não promoveram proteção extra para a camada de fosfato de PZn+Ni, observando-se comportamento semelhante para as amostras passivadas ou sem passivação.

Figura 68. Fotografias das amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com (A) PZn+Ni+Tinta, (B) PZn+Ni+CrO₃+Tinta, (C) PZn+Ni+Ox+Tinta.

O efeito dos selantes não foi evidenciado neste ensaio, pois estes atuaram nas porosidades do revestimento de fosfato, e o corte na camada de tinta promoveu a ruptura do filme passivador, que, desta forma, não atuou nesta região,

como foi evidenciado nas fotografias da Figura 68 para $PZn+Ni+CrO_3$ e $PZn+Ni+Ox$. Entretanto, o efeito dos passivadores foi avaliado pelos ensaios de aderência de tinta para avaliação da provável delaminação gerada pela corrosão sob a tinta.

5.10. Ensaios de aderência de tinta

Os ensaios de aderência de tinta foram realizados antes e depois dos ensaios de névoa salina. Os resultados dos ensaios realizados antes da exposição à névoa salina podem ser observados na Figura 69. Estes mostraram que a camada de tinta depositada sobre a superfície do aço carbono (SAE 1010) não foi destacada pela fita adesiva, indicando boa aderência sobre a superfície fosfatizada.

Figura 69. Fotografia de amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado com $PZn+Ni$ e pintado antes do ensaio de névoa salina e após teste de aderência de tinta.

A classificação dos sistemas, segundo os resultados de aderência do revestimento orgânico, não pôde ser efetuada com os ensaios realizados antes da exposição à névoa salina. Conseqüentemente, após 504 horas de ensaio de corrosão acelerada, as amostras foram submetidas a novos ensaios de aderência e os resultados obtidos são apresentados na Figura 70.

Os ensaios de aderência realizados com os corpos-de-prova

submetidos ao ensaio de névoa salina mostraram que não houve diferença significativa na aderência dos revestimentos entre os diferentes tipos de fosfato estudados. Entretanto, os tratamentos de fosfatização produziram grande aumento na aderência em comparação às amostras não fosfatizadas. Na amostra com revestimento de tinta aplicado diretamente sobre o substrato, grande parte do revestimento orgânico foi destacado, evidenciando a grande área de delaminação e baixa aderência da tinta ao metal base, Figura 70 (A), indicando que o revestimento orgânico não aderiu de forma eficiente à superfície do aço carbono (SAE 1010). Tal deslocamento não foi observado nas amostras que foram fosfatizadas, indicando o efeito benéfico promovido pelas camadas de fosfato para a aderência de tinta. Maior aderência foi obtida para a amostra com camada intermediária de $PZn+Ni$ e com acabamento de tinta, como pode ser observado na fotografia da Figura 70 (B). Apesar de se notar uma região com delaminação e destacamento de tinta, este sistema apresentou um comportamento melhor que o da amostra sem revestimento de fosfato.

Figura 70. Fotografias das amostras de aço carbono (SAE 1010) (A) fosfatizado com (B) $PZn+Ni$, (C) $PZn+Nb$, (D) $PZn+Ox+BTAA$, (E) $PZn+Ni+CrO_3$, (F) $PZn+Ni+Ox$, pintadas e submetidas a 504 horas de ensaio de névoa salina e testadas quanto à aderência de tinta.

Não foram observadas diferenças significativas para as peças com camadas de PZn+Nb+Tinta ou de PZn+Ox+BTAH+Tinta. Entretanto, algum destacamento foi observado na região de corte para a amostra de PZn+Nb+Tinta, o que indicou uma menor aderência nesta camada. Todavia, os resultados mostraram que os revestimentos propostos são melhores que o de referência, sugerindo que a substituição de níquel por compostos de nióbio promoveu melhorias significativas na aderência do revestimento orgânico, pois a corrosão observada na região do corte foi menos intensa, quando comparada à camada de PZn+Ni, e as regiões de delaminação para esta última intercamada foi maior que para PZn+Nb e PZn+Ox+BTAH. Os resultados de aderência apoiaram os de névoa salina e estão de acordo com os resultados dos ensaios eletroquímicos.

O efeito da aderência de tinta com o emprego de passivadores também foi avaliado e amostras com camada de PZn+Ni passivadas com composto à base de Ox apresentaram melhor aderência ao revestimento de tinta do que as passivadas com CrO_3 , como pode ser visto por meio da comparação entre as fotografias da Figura 70 (E) e (F). A amostra de PZn+Ni passivada com CrO_3 apresentou muitas regiões de delaminação onde o revestimento de tinta perdeu a aderência com a formação de bolhas.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o presente trabalho permitiram as seguintes conclusões:

- Os resultados do presente estudo permitiram concluir que o Nb pode substituir o Ni em banhos de fosfatização com várias vantagens.
- Revestimentos com melhores propriedades foram obtidos em presença de compostos de nióbio.
- Em presença de niobatos e de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol houve um aumento da massa de fosfato depositada com menor tempo de imersão.
- Os compostos de nióbio e o benzotriazol, quando adicionados às camadas de fosfato de zinco, aumentaram resistência à corrosão e a eficiência de proteção do aço carbono (SAE 1010) revestido, quando comparadas com a camada de fosfato de zinco tradicional.
- A maior resistência à corrosão e eficiência de proteção, promovidas pelas camadas de fosfato de zinco em presença de compostos de nióbio e de benzotriazol, foram associadas à morfologia arredondada adotada pelos cristais de fosfato em presença destes aditivos.
- A maior resistência contra a corrosão do aço carbono (SAE 1010), revestido em presença de niobatos ou de oxalato de nióbio e amônio e benzotriazol, esta relacionada a maior espessura e a menor porosidade das camadas de fosfato de zinco obtidas em presença destes aditivos.
- Os resultados do presente estudo permitiram concluir que o Ox pode substituir o passivador a base de CrO_3 dos processos de fosfatização com várias vantagens.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, são propostos:

- 1) Teste com o passivador à base de Ox para as camadas de PZn+Nb e PZn+Ox+BTAAH estudadas neste trabalho.
- 2) Caracterização do filme superficial formado sobre aço carbono (SAE 1010) em presença de niobatos e de oxalato de nióbio e amônio.
- 3) Avaliação do efeito ecotoxicológico do benzotriazol nas condições ambientais brasileiras para regulamentar o descarte das soluções utilizadas no tratamento das ligas metálicas.

ANEXOS

Anexo A - Ficha de segurança de produtos químicos - Nb₂O₅

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

Data da emissão: 03.07.2004
Edição substituta de 23.11.2003

1. Identificação do produto e da empresa

Identificação da substância/preparação

No. de catálogo: 106868
Nome do produto: Óxido de nióbio-(V) 99+

Uso da substância/preparação

Produção química

Empresa/identificação da empresa

Empresa: Merck S/A * Brasil * Rua Torre Eiffel, 100 - Parque Rincão - Gleba A Cotia - CEP: 06705-481 - São Paulo - SP * tel/fax: +5511 4616-5431 / +5511 4614-0109

No.Telefone de Emergência: Cotia/SP * tel.: ++5511 46165431 * fax:++5511 46140109
Rio de Janeiro * tel.: ++552124442211 * fax: ++552124442001

2. Composição e informações sobre os ingredientes

No.-CAS: 1313-96-8
M: 265.81 g/mol
Fórmula Hill: Nb₂O₅
No-CE: 215-213-6

3. Identificação dos perigos

Produto não perigoso conforme a Directiva 67/548/CEE.

4. Primeiros socorros

Após inalação: Exposição ao ar fresco.
Após contacto com a pele: Lavar em água corrente.
Após contacto com os olhos: Enxaguar com água.
Depois de engolir (de grandes quantidades): Em caso de mal-estar, consultar um médico.

5. Medidas de combate a incêndios

Meios adequados de extinção:
Adaptar ao meio ambiente.

Riscos especiais:
Não combustível. Possibilidade de formação de fumos perigosos em case de incêndio nas zonas próximas.

Equipamento especial de protecção para o combate ao incêndio:
Permanência na área de perigo com uma máscara de oxigénio independente do ar ambiente.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 106868
Nome do produto: Óxido de nióbio-(V) 99+

6. Medidas de controle para derramamento ou vazamento

Medidas de protecção para os pessoas:
Evitar a produção de pó; não inalar os pó.

Procedimentos de limpeza / absorção:
Absorver em estado seco. Proceder à eliminação de resíduos. Limpeza posterior.

7. Manuseio e armazenamento

Manuseio

Sem outras exigências.

Armazenagem:

Hermeticamente fechado. Em local seco. Temperatura de armazenamento: sem limitações.

8. Controle de exposição e protecção individual

Equipamento de protecção individual:

As características dos meios de protecção para o corpo devem ser seleccionadas em função da concentração e da quantidade das substâncias tóxicas de acordo com as condições específicas do local de trabalho. A resistência dos meios de protecção aos agentes químicos deve ser esclarecida junto dos fornecedores.

Protecção respiratória: necessário em caso de formação de pó.

Protecção dos olhos: necessário

Protecção das mãos:

Em contacto total:	
Material da luva :	nitrilo
Espessura da camada:	0,11 mm
Tempo de ruptura:	> 480 Min.

Em contacto com líquido derramado:	
Material da luva :	nitrilo
Espessura da camada:	0,11 mm
Tempo de ruptura:	> 480 Min.

As luvas de protecção a usar têm que obedecer às especificações da directiva EC 89/686/EEC e do padrão resultante EN374, por exemplo KCL 741 Dermatril® L (contacto total), 741 Dermatril® L (contacto com salpicos). As ruturas acima descritas foram determinadas pelo KCL em testes de laboratório seg. a EN374 com amostras dos tipos de luvas recomendados.

Esta recomendação aplica-se apenas ao produto descrito na ficha de dados de segurança por nós fornecida bem como para a aplicação especificada. Quando houver dissolução ou mistura com outras substâncias e sob as devidas condições houver desvios aos descritos na EN374 por favor contactar o fornecedor de luvas com marcação CE (ex: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Higiene industrial:

Mudar a roupa contaminada. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 106868
Nome do produto: Óxido de nióbio-(V) 99+

9. Propriedades físico-químicas

Forma:	sólido	
Côr:	branco a amarelado	
Odor:	inodoro	
Valor de pH		não disponível
Ponto de fusão		1512 °C
Ponto de ebulição		não disponível
Temperatura de ignição		não disponível
Ponto de inflamação		não disponível
Limites de explosão	inferior	não disponível
	superior	não disponível
Densidade	(20 °C)	4.5 g/cm ³
Solubilidade em água	(20 °C)	insolúvel

10. Estabilidade e reatividade

Condições a serem evitadas

não existem indicações

Substâncias a serem evitadas

não existem indicações

Produtos de decomposição perigosa

não existem indicações

11. Informação toxicológica

Toxicidade aguda

LD₅₀ (oral, rato): >10000 mg/kg.

Outras informações toxicológicas

Após a inalação do pó: Irritação das mucosas, tosse, dispneia, edema pulmonar.

Depois de engolir de grandes quantidades: Possíveis consequências: icterícia, sintomas musculares.

Não se devem esperar efeitos tóxicos quando o produto é manuseado adequadamente.

Informação adicional

O produto deve ser manipulado com as precauções habituais dos produtos químicos.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 106868
Nome do produto: Óxido de nióbio-(V) 99+

12. Informação ecológica

Efeitos ecotóxicos:
Não estão disponíveis dados quantitativos sobre os efeitos ecológicos deste produto.

Dados ecológicos adicionais:
Não são esperados problemas ecológicos quando o produto é manuseado e usado com os devidos cuidados e atenção.

13. Considerações sobre tratamento e disposição

Métodos de tratamento e disposição:

No tratamento e disposição do produto, de seus restos e de embalagens usadas, deve-se atentar para a legislação nos âmbitos municipal, estadual e federal.

14. Informações sobre transporte

Não sujeito às normas de transporte.

15. Regulamentações

Etiquetas de acordo com as Directivas da CE

Símbolo: ---
Frases R: ---
Frases S: ---

16. Outras informações

Motivo para alteração

Revisão geral.

O não cumprimento das informações acima, isenta a Merck de responsabilidade pelo uso indevido do produto.

As indicações baseiam-se no nível actual dos nossos conhecimentos e servem para a caracterização do produto no que se refere às medidas de segurança a tomar. Estas indicações não implicam qualquer garantia de propriedades do produto descrito.

Anexo B - Ficha de segurança de produtos químicos – (Ox)

		COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO CÔRREGO DA MATA S/Nº • 38183-970 • ARAXÁ • MG • BRAZIL FONE: (55-34) 3669-3502/3000 • FAX: (55-34) 3669-3500					
FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS P-22 Rev.0							
SEÇÃO 1 – IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTANCIA/PREPARAÇÃO E A COMPANHIA							
NOME DO FABRICANTE COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO				CONTATO ANTONIO TELHADO PEREIRA			
ENDEREÇO (RUA, CIDADE, ESTADO, CÓDIGO POSTAL, e PAÍS) CÔRREGO DA MATA S/Nº, ARAXÁ, MINAS GERAIS, 38183-970, BRASIL				TELEFONE EM CASO DE EMERGÊNCIA (55) (34) 3669-3370			
NOME DE COMERCIALIZAÇÃO, NOME COMUM OU ESPECIFICAÇÃO OXALATO AMONIAL DE NÍOBIO				EMITIDO EM: ABRIL/2005			
FAMÍLIA QUÍMICA OU TIPO DE PRODUTO SAL SOLÚVEL DE NÍOBIO							
SEÇÃO 2 – COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÕES SOBRE INGREDIENTES							
NOME DO QUÍMICO	%	NOME COMUM	REG. • (Y/N)	CAS (#)	LIMITE PERMITIDO DE SER EXPOSTA OSHA	ACGIH TLV	CANCER IGINO • (SR)
NH₄ NbO (C₂O₄)₂	100	OXALATO AMONIAL DE NÍOBIO					
• OS MATERIAIS SÃO REGULADOS POR OSHA 29 CFR 1910.1200, NORMA DE COMUNICAR PERICULOSIDADE							
SEÇÃO 3 – IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS							
VIAS PRINCIPAIS DE ACESSO AO CORPO		EFEITOS AGUDOS E CRÔNICOS NA SAÚDE E EFEITOS DE SER EXPOSTO EM EXCESSO					
INALAÇÃO		Inalação pode causar danos agudos ao tecido local.					
INGESTÃO		Ingestão pode causar náusea, vômito, dor de cabeça, tonteira e irritação gastrointestinal. Ingestão pode causar danos agudos ao tecido local, com outros efeitos variando de náusea a tonteira levando a perda de consciência. Pode ser fatal se ingerido.					
PELE		CONTATO E ABSORÇÃO	Contato com a pele pode causar irritações ou queimaduras.				
OLHOS		Contato com os olhos pode causar irritações ou queimaduras					
OUTROS RISCOS POTENCIAIS À SAÚDE		Nenhum outro risco é conhecido.					
SEÇÃO 4 – PRIMEIROS SOCORROS							
VIAS PRINCIPAIS DE ACESSO AO CORPO		PRIMEIROS SOCORROS E INFORMAÇÕES MÉDICAS					
INALAÇÃO		Remover a pessoa para uma área bem ventilada. Caso necessário, prestar os procedimentos de primeiros socorros e encaminhar para atendimento médico.					
INGESTÃO		Se ingerido, e ainda consciente, administre grandes quantidades de água, induza ao vômito e chame um médico imediatamente.					
PELE		CONTATO E ABSORÇÃO	Limpe a pele antes de lavá-la. Lavar com água abundante por no mínimo 15 minutos.. Caso necessário, prestar os procedimentos de primeiros socorros e encaminhar para atendimento médico.				
OLHOS		Lavar com água abundante por no mínimo 15 minutos.. Caso necessário, prestar os procedimentos de primeiros socorros e encaminhar para atendimento médico.					
OUTROS RISCOS POTENCIAIS À SAÚDE							

SEÇÃO 5 – MEDIDAS PARA COMBATE À INCÊNDIO		
TEMPERATURA DE COMBUSTÃO NAIF	LIMITES DE EXPLOSIVIDADE LEL - NA UEL - NA	
MEIO DE EXTINÇÃO Evite o uso de água. Use os meios apropriados para combate ao fogo nas imediações.		
PROCEDIMENTOS ESPECIAIS PARA COMBATE DE INCÊNDIO Bombeiros devem usar equipamento protetor especial e aparelhos de respiração para toda a face operado no modo de pressão positiva.		
POSSIBILIDADE DE EXPLOÇÃO NAIF		

SEÇÃO 6 – MEDIDAS A SEREM TOMADAS EM CASO DE VAZAMENTO	
MEDIDAS A SEREM TOMADAS EM CASO DE VAZAMENTOS OU DERRAMAMENTOS Use de aparelhos respiratórios e roupas com proteção total. Com uma pá limpa, coloque o material cuidadosamente em um container limpo, seco e cubra-o; remova-o da área. Limpe bem a área do vazamento antes de lavá-la com água.	

SEÇÃO 7 – MANUSEIO E ARMAZENAGEM	
MANUSEIO E ARMAZENAGEM NORMAL Mantenha o container bem fechado. Armazenagem na área à prova de corrosão.	
USO NORMAL É recomendado o uso de proteção respiratória.	

SEÇÃO 8 – CONTROLE DE EXPOSIÇÃO / PROTEÇÃO PESSOAL	
PROTEÇÃO RESPIRATÓRIA (ESPECIFIQUE TIPO) Não é necessária onde houver condições de ventilação adequadas. Se a concentração transportada pelo ar for alta, é recomendado o uso de um respirador de pó / neblina. Se a concentração exceder a capacidade do respirador, é aconselhável o uso de um aparelho próprio de respiração.	
VENTILAÇÃO	LOCAL É recomendado o uso de proteção respiratória, exaustão local se possível para manter possíveis vapores e poeira o mais baixo possível.
	(GERAL) MECÂNICA -
	OUTRO -
LUVAS PROTETORAS Recomenda-se o uso de luvas de borracha.	
PROTEÇÃO DE OLHOS Recomenda-se o uso de óculos de segurança.	
OUTROS EQUIPAMENTOS Recomenda-se o uso de uniforme e avental.	
MEDIDAS A SER ADOTADAS DURANTE O CONSERVO E MANUTENÇÃO DE EQUIPAMENTO CONTAMINADO QUE ESTEVE EM CONTATO COM ESTE MATERIAL Seções VII e VIII.	

SEÇÃO 9 – DADOS FÍSICOS E QUÍMICOS		
TEMPERATURA DE EBULIÇÃO NAIF	TEMPERATURA DE FUSÃO 194°C	PESO ESPECÍFICO NAIF
PRESSÃO DE VAPOR 25°C	PORCENTAGEM DE VOLATILIDADE POR VOL NAIF	DENSIDADE DE VAPOR NAIF
ÍNDICE DE EVAPORAÇÃO NAIF	SOLÚVEL EM ÁGUA 300g Nb/L	SOLÚVEL EM ÁLCOOL NAIF
SOLÚVEL EM OUTROS SOLVENTES NAIF	APARÊNCIA E ODOR Cristais brancos	

SEÇÃO 10 – DADOS SOBRE ESTABILIDADE E REATIVIDADE	
ESTABILIDADE: ☒ INSTÁVEL ☐ ESTÁVEL	POLIMERIZAÇÃO: ☐ PODE OCORRER ☒ NÃO PODE OCORRER
INCOMPATIBILIDADE (MATERIAIS A SEREM EVITADOS)	
Alcanlinos, cloretos, hipocloritos, agentes oxidantes, ácidos fortes, furfural e compostos de prata	
PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO	
Queima produz amônia, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, podendo ainda de formar acido formico	
CONDIÇÕES A SEREM EVITADOS	
Calor, fontes de ignição e produtos incompatíveis	
SEÇÃO 11 – INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS	
NAIF	
SEÇÃO 12 – INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS	
NAIF	
SEÇÃO 13 – CONSIDERAÇÕES SOBRE COMO DISPOR	
PROCEDIMENTO PARA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS	
De acordo com as indicações para todos os resíduos sólidos, envio e disposição em local apropriado/ regularizado.	
SEÇÃO 14 – INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE	
Nome para envio: CORROSIVO, SOLIDO, ACIDO, ORGÂNICO-METÁLICO (OXALATO AMONICAL DE NIÓBIO)	
SEÇÃO 15 – INFORMAÇÕES SOBRE REGULAMENTOS	
NAIF	
SEÇÃO 16 – OUTRAS INFORMAÇÕES	
Nenhuma	
PARA USO DA COMPANHIA AS INFORMAÇÕES E RECOMENDAÇÕES FORAM OBTIDAS DE FONTES QUE SE ACREDITAM SER CONFIÁVEIS; AINDA ASSIM, A CBMM NÃO DÁ NENHUMA GARANTIA COM RESPEITO À CONFIABILIDADE DAS INFORMAÇÕES OU CONFORMIDADE DAS RECOMENDAÇÕES, E NÃO ASSUME RESPONSABILIDADE DE QUALQUER USUÁRIO.	
** NAIF = NENHUMA INFORMAÇÃO DISPONÍVEL	*** NA = NÃO APLICA

Anexo C- Ficha de segurança de produtos químicos - BTAH

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

Data da emissão: 23.05.2005
Edição substituta de 29.09.2004

1. Identificação do produto e da empresa

Identificação da substância/preparação

No. de catálogo: 822315
Nome do produto: 1 H-Benzotriazol para síntese

Uso da substância/preparação

Químico para síntese

Empresa/identificação da empresa

Empresa: Merck S/A * Brasil * Rua Torre Eiffel, 100 - Parque Rincão - Gleba A Cotia - CEP: 06705-481 - São Paulo - SP * tel/fax: +5511 4616-5431 / +5511 4614-0109
No.Telefone de Emergência: Cotia/SP * tel.: ++5511 46165431 * fax:++5511 46140109
Rio de Janeiro * tel.: ++552124442211 * fax: ++552124442001

2. Composição e informações sobre os ingredientes

No.-CAS: 95-14-7
M: 119.13 g/mol
Fórmula Hill: C₆H₅N₃
No-CE: 202-394-1

3. Identificação dos perigos

Nocivo por inalação e ingestão. Irritante para os olhos. Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

4. Primeiros socorros

Após inalação: Exposição ao ar fresco.
Em caso de paragem respiratória: Respiração artificial ou ventilação com aparelhagem cardiopulmonar. Chamar eventualmente alimentação de oxigênio. Chamar imediatamente um médico.
Após contacto com a pele: Lavar abundantemente com água. Tirar a roupa contaminada.
Após contacto com os olhos: Enxaguar abundantemente com água, mantendo a pálpebra aberta. Consultar um oftalmologista.
Após degentição: beber imediatamente muita água. Chamar médico.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 822315
Nome do produto: 1 H-Benzotriazol para síntese

---

5. Medidas de combate a incêndios

Meios adequados de extinção:
Água, CO₂, espuma, pó.

Riscos especiais:
Combustível. Em caso de incêndio podem formar-se vapores tóxicos. Vapores mais pesados do que o ar. Em caso de forte aquecimento podem formar-se misturas explosivas com o ar. Em caso de incêndio podem formar-se gases nitrosos.

Equipamento especial de protecção para o combate ao incêndio:
Não ficar na zona de perigo sem aparelhos respiratórios autónomos apropriados para respiração independente do ambiente. De forma a evitar o contacto com a pele, mantenha uma distância de segurança e utilize vestuário protector adequado.

Outras informações:
Precipitar com água os vapores que se libertem. Evitar a infiltração da água de extinção nas águas superficiais ou nas águas subterrâneas.

---

6. Medidas de controle para derramamento ou vazamento

Medidas de protecção para os pessoas:
Evitar a produção de pó; não inalar os pós. Evitar o contacto com a substância. Garantir a ventilação com ar fresco em recintos fechados.

Medidas de protecção do meio ambiente:
Não deixar escapar para a canalização de águas residuais.

Procedimentos de limpeza / absorção:
Absorver em estado seco. Proceder à eliminação de resíduos. Limpeza posterior. Evitar a formação de pó.

---

7. Manuseio e armazenamento

Manuseio

Sem outras exigências.

Armazenagem:

Hermeticamente fechado. Em local seco. À +15°C a +25°C.

---

8. Controle de exposição e protecção individual

Equipamento de protecção individual:

As características dos meios de protecção para o corpo devem ser seleccionadas em função da concentração e da quantidade das substâncias tóxicas de acordo com as condições específicas do local de trabalho. A resistência dos meios de protecção aos agentes químicos deve ser esclarecida junto dos fornecedores.

Protecção respiratória: necessário em caso de formação de pó. Filtro A-(P2)

Protecção dos olhos: necessário

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 822315
Nome do produto: 1 H-Benzotriazol para síntese

Protecção das mãos:

Em contacto total:

Material da luva : nitrilo
Espessura da camada: 0,11 mm
Tempo de ruptura: > 480 Min.

Em contacto com líquido derramado:

Material da luva : nitrilo
Espessura da camada: 0,11 mm
Tempo de ruptura: > 480 Min.

As luvas de protecção a usar têm que obedecer às especificações da directiva EC 89/686/EEC e do padrão resultante EN374, por exemplo KCL 741 Dermatril® L (contacto total), 741 Dermatril® L (contacto com salpicos). As ruturas acima descritas foram determinadas pelo KCL em testes de laboratório seg. a EN374 com amostras dos tipos de luvas recomendados.

Esta recomendação aplica-se apenas ao produto descrito na ficha de dados de segurança por nós fornecida bem como para a aplicação especificada. Quando houver dissolução ou mistura com outras substâncias e sob as devidas condições houver desvios aos descritos na EN374 por favor contactar o fornecedor de luvas com marcação CE (ex: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Higiene industrial:

Mudar imediatamente a roupa contaminada. Profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e a cara.

9. Propriedades físico-químicas

Forma:	sólido		
Côr:	incolor		
Odor:	inodoro		
Valor de pH em 100 g/l H ₂ O	(20 °C)	6,0-7,0	(suspensão)
Ponto de fusão		99	°C
Ponto de ebulição	(20 hPa)	204	°C
Temperatura de ignição		~ 400	°C
Ponto de inflamação		212	°C (DIN 51758)
Limites de explosão	inferior	não disponível	
	superior	não disponível	
Pressão de vapor	(20 °C)	0,053	hPa
Densidade	(20 °C)	1,36	g/cm ³
Densidade bruta		~ 500	kg/m ³
Solubilidade em água	(20 °C)	19	g/l
Decomposição térmica		> 240	°C
log Pow	(20 °C)	1,34	(Ficha de datos de seguridad externa)

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 822315
Nome do produto: 1 H-Benzotriazol para síntese

---

10. Estabilidade e reactividade

Condições a serem evitadas

Forte aquecimento.

Substâncias a serem evitadas

até à data não se conhece

Produtos de decomposição perigosa
em caso de incêndio: vide o capítulo 5°.

Outras informações

possível explosão de pós.

---

11. Informação toxicológica

Toxicidade aguda

LC₅₀ (inalação, rato): 1.4 mg/l /4 h (pó) (RTECS).
LD₅₀ (cutânea, coelho): >2000 mg/kg (Ficha de dados de seguridad externa).
LD₅₀ (oral, rato): 560 mg/kg (RTECS).

Sintomas específicos em estudos com animais:
Teste de irritação da pele (coelho): Sem irritação. (OECD 404).

Toxicidade subaguda a crónica

Sensibilização:
Teste de sensibilização (Magnusson e Kligman): negativo. (OECD 406)

Mutagenicidade bacteriana: Escherichia coli: positiva. (RTECS)

Outras informações toxicológicas

Após inalação: dispneia.
Depois do contacto com os olhos: Irritação.
Após ingestão: sonolência, cianose.

Informação adicional

Não se podem excluir outras propriedades perigosas.
O produto deve ser manipulado com as precauções habituais dos produtos químicos.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 822315
Nome do produto: 1 H-Benzotriazol para síntese

12. Informação ecológica

Degradação biológica:
BOD₅: 0-1 mg/g (teste em frasco fechado).
Não facilmente biodegradável.

Comportamento no meio ambiente:
Distribuição: log Pow: 1.34 (20 °C) (Ficha de datos de seguridad externa).
Não se prevê um apreciável potencial de bioacumulação (log Pow 1-3).

Efeitos ecotóxicos:
Efeitos biológicos:
Efeito prejudicial nos organismos aquáticos. Pode causar efeitos negativos a longo prazo no ambiente aquático.

Toxicidade nos peixes: *L. macrochirus* LC₅₀: 25 mg/l /96 h (Ficha de datos de seguridad externa).
Toxicidade em *Daphnia*: *Daphnia magna* CE₅₀: 91 mg/l /48 h (Ficha de datos de seguridad externa).
Toxicidade em algas: *Desmodesmus subspicatus* IC₅₀: 231 mg/l /72 h (Ficha de datos de seguridad externa).
Toxicidade em bactérias: lodo activado CE₅₀: 1060 mg/l (OECD 209).

Dados ecológicos adicionais:
Não permita a entrada em águas, águas residuais ou solos!

13. Considerações sobre tratamento e disposição

Métodos de tratamento e disposição:

No tratamento e disposição do produto, de seus restos e de embalagens usadas, deve-se atentar para a legislação nos âmbitos municipal, estadual e federal.

14. Informações sobre transporte

Transporte terrestre ADR, RID
UN 2926 ENTZUEHENDBARER ORGANISCHER FESTER STOFF, GIFTIG, N.A.G. (1 H-BENZOTRIAZOL), 4.1, (6.1), II

Transporte fluvial ADN, ADNR não testado

Transporte por via marítima IMDG-Code
UN 2926 FLAMMABLE SOLID, TOXIC, ORGANIC, N.O.S. (1 H-BENZOTRIAZOLE), 4.1, II
Ems F-A S-G

Transporte por via aérea CAO, PAX
UN 2926 FLAMMABLE SOLID, TOXIC, ORGANIC, N.O.S. (1 H-BENZOTRIAZOLE), 4.1, (6.1), II

As informações relativas ao transporte mencionam-se de acordo com a regulamentação internacional e no formato aplicável na Alemanha. Não estão consideradas possíveis diferenças a nível nacional.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

De acordo com a NBR 14725:2001

No. de catálogo: 822315
Nome do produto: 1 H-Benzotriazol para síntese

15. Regulamentações

Etiquetas de acordo com as Directivas da CE

Símbolo:	Xn	Nocivo
Frases R:	20/22-36-52/53	Nocivo por inalação e ingestão. Irritante para os olhos. Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.
Frases S:	---	

Rótulagem reduzida (1999/45/EC, Art.10,4)

Símbolo:	Xn	Nocivo
Frases R:	20/22-52/53	Nocivo por inalação e ingestão. Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.
Frases S:	---	

16. Outras informações

Motivo para alteração

Revisão geral.

O não cumprimento das informações acima, isenta a Merck de responsabilidade pelo uso indevido do produto.

As indicações baseiam-se no nível actual dos nossos conhecimentos e servem para a caracterização do produto no que se refere às medidas de segurança a tomar. Estas indicações não implicam qualquer garantia de propriedades do produto descrito.

Anexo D - Ficha de informações da tinta - Interlac 636

Interlac 636

Acabamento Alquídico

DESCRIÇÃO DO PRODUTO

Acabamento alquídico semibrilhante, monocomponente.

USO RECOMENDADO

Projetado para uso geral em meio ambiente de corrosividade baixa à moderada, quando for requerido acabamento alquídico semibrilhante.
Consulte nosso Departamento para escolher o sistema de pintura mais adequado às condições de serviço, necessidade estética e desempenho requerido.

INFORMAÇÃO PRÁTICA INTERLAC 636

Cor	Disponível em ampla gama de cores			
Brilho	45-65 ub			
Volume de Sólidos	46%±2%			
Espessura	20-30 micrometros, equivalentes a 44-65 micrometros de espessura de filme molhado			
Rendimento Teórico	23,0-15,3 m ² /litro (baseado em sólidos por volume de 42% e espessura de filme seco de 20-30 micrometros)			
Rendimento Prático	Deduzir do rendimento teórico o percentual relativo às perdas estimadas para a condição específica da pintura			
Método de Aplicação	Pistola “Airless”, Pistola convencional,Trincha,Rolo.			
Tempo de Secagem				
Temperatura da Superfície	Ao toque	Completa	Intervalo de Repintura com acabamentos recomendados	
			<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
10°C (50°F)	2 horas	10 horas	24 horas	4 dias
15°C (59°F)	2 horas	8 horas	20 horas	4 dias
25°C (77°F)	1 hora	5 horas	18 horas	3 dias
40°C (104°F)	50 minutos	4 horas	18 horas	2 dias

DADOS REGULAMENTARES

Ponto de Fulgor	34°C (93°F)
Peso do Produto	1,2 kg/l (10,0 lb/gal)
VOC	422 g/l

Interlac 636

Acabamento Alquídic

PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Todas as superfícies a serem revestidas devem estar limpas, secas e isentas de qualquer contaminação. Antes de aplicar a tinta, as superfícies devem ser todas avaliadas e tratadas de acordo com a norma ISO 8504:1992.

Superfícies com primer

Interlac 636 deve ser sempre aplicado sobre um esquema de revestimento anticorrosivo recomendado. A superfície do primer deve estar seca e isenta de qualquer contaminação e Interthane 636 deve ser aplicado dentro dos intervalos de tempo especificados (consultar a folha de dados do produto pertinente).

Áreas danificadas devem ser preparadas de acordo com a norma especificada por ex: Sa2½ (ISO 8501-1:1988) ou SSPC-SP6, Jateamento Abrasivo ou SSPC-SP11, Limpeza com Ferramenta Mecânica e receber primer, antes da aplicação de Interthane 636.

APLICAÇÃO

Mistura	Este produto é um revestimento de um componente e deve ser sempre agitado cuidadosamente com um agitador pneumático, antes da sua aplicação.	
Proporção da Mistura	Não aplicável	
Vida Útil da Mistura	Não aplicável	
Pistola "Airless"	Recomendado	- Bicos 13-18 mm - Pressão total de saída do fluido no bico de pulverização não inferior 176 kg/cm² (2.500 p.s.i.).
Pistola Convencional	Recomendado	- modelo JGA-502 De Vilbiss ou equivalente. - bico de fluido - capa de ar E ou FX - 704,705, 765 ou 67 - pressão pulverização 2,8-3,5 kgf/cm² - pressão do tanque 1,1 - 1,4 kgf/cm² (15 - 20 p.s.i.)
Trincha	Recomendado	Podem ser alcançados valores de 20-30 micrometros (0,8-1,2 mil)
Rolo	Recomendado	Podem ser alcançados valores de 20-35 micrometros (0,8-1,0 mil)
Diluyente	International GTA004	Não diluir mais que o permitido pela legislação ambiental local
Solvente de Limpeza	International GTA004	
Interrupções do Trabalho	Lavar bem todo o equipamento com International GTA004.	
	Todo o produto não utilizado deve ser armazenado em recipientes bem fechados. Recipiente parcialmente cheios podem apresentar "pele" na superfície e/ou aumento da viscosidade do produto após um período de armazenamento. O produto deve ser filtrado antes de ser utilizado.	
Limpeza	Limpar todo o equipamento com International GTA004, imediatamente após a utilização. Constitui boa prática de trabalho lavar periodicamente o equipamento de pulverização durante o dia. A frequência de limpeza irá depender da quantidade pulverizada, da temperatura e do tempo decorrido. Todos os materiais excedentes e embalagens vazias devem ser descartados de acordo com os regulamentos/legislação regionais apropriados.	

Interlac 636

Acabamento Alquídico

CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO

O Interlac 636 é primeiramente projetado para aplicação local. A aplicação via pulverização sem ar pode facilmente levar a uma espessura exagerada, acarretando secagem demorada e manipulação dificultada. A espessura exagerada pode também gerar com o tempo um enrugamento no revestimento. Acabamentos alquídicos alternativos, os quais são mais adequados para o uso industrial, encontram-se disponíveis. Contate a International Protective Coatings para informações sobre estes produtos.

O nível de brilho e o acabamento da superfície dependem do método de aplicação. Sempre que for possível, evitar utilizar vários métodos de aplicação ao mesmo tempo.

Como em todos os sistemas alquídicos, o Interlac 636 tem limitadas resistências químicas e a solventes, não sendo o mesmo recomendado para o uso imerso ou em condições de condensação contínua.

O Interlac 636 não foi projetado para ser aplicado sobre epóxis e poliuretanos, e não deve ser aplicado sobre primers à base de zinco devido ao perigo de saponificação da resina alquídica e consequente perda de aderência.

Para aplicação por trincha ou rolo e para algumas cores, pode ser necessário aplicar demão adicional de Interlac 636 para se obter uma cobertura uniforme.

Disponível numa grande variedade de cores produzidas pelo sistema Chromascan.

SISTEMAS COMPATÍVEIS

O Interlac 636 somente é indicado para a aplicação sobre sistemas de primer alquídicos ou óleos-resinosos, exemplo:

Interprime 222

Os sistemas Interlac 636 envelhecidos podem ser restaurados através da aplicação de Interseal 623 ou Interseal 211.

O Interlac 636 somente é adequado para ser revestido com ele mesmo ou outros primers ou acabamentos à base de hidrocarbonetos alifáticos.

Para outros primers recomendados, consulte a International Protective Coatings.

Interlac 636

Acabamento Alquídico

INFORMAÇÃO ADICIONAL

Nas seções seguintes do manual de dados da International Protective Coatings, pode-se encontrar informações adicionais sobre normas industriais, termos e abreviaturas utilizados nesta folha de dados:

- Definições e Abreviaturas
- Preparação da Superfície
- Aplicação da Tinta
- Cobertura Teórica e Prática

Existem à disposição, mediante pedido, cópias individuais destas seções de informação.

PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA

Este produto destina-se a utilização por aplicadores profissionais em situações industriais, de acordo com as instruções dadas nesta folha de dados, na Folha de Dados de Segurança do Produto e na(s) embalagem(embalagens), e não deve ser utilizado sem consultar a Folha de Dados de Segurança do Produto que a International Protective Coatings fornece aos seus clientes.

Todo o trabalho que envolver a aplicação e utilização deste produto deve ser realizado em conformidade com todas as normas e regulamentos Nacionais e de Saúde, Segurança e Meio Ambiente pertinentes.

No caso de realizar solda ou corte a quente de metais revestidos com este produto, serão liberados poeiras e fumos que exigirão a utilização de equipamento de proteção pessoal apropriado e de ventilação local adequada.

Em caso de dúvida quanto à adequabilidade deste produto, queira consultar a International Protective Coatings a fim de obter informações adicionais.

EMBALAGEM	Unidade de 3,6 litros		3,6 litros em recipiente de 3,60 litros
	Para saber da disponibilidade em outros tamanhos de embalagem consulte a International Protective Coatings		
PESO DE TRANSPORTE	Nº do despacho U.N.		1263
	Unidade com 3,6 litros		4,33 kg (9,6 lb)
ARMAZENAMENTO	Prazo de Armazenamento	36 meses a 25°C (77°F) sujeito a inspeção após este período. Armazenar em condições secas, à sombra e afastado de fontes de calor e de ignição.	

Ressalva

A informação desta folha técnica constitui, apenas, uma base de orientação. Qualquer pessoa que use o produto sem previamente nos consultar sobre a adequação do mesmo ao fim específico que se pretende, fá-lo de sua própria conta e risco e não poderemos aceitar qualquer responsabilidade pelo comportamento do produto, nem por perdas ou danos (exceto morte ou ferimentos resultantes de negligência nossa) resultantes de tal uso.

A informação contida nesta folha técnica está sujeita a modificações periódicas, em função de experiência acumulada e devido à nossa política de desenvolvimento constante dos nossos produtos. 1 De Junho 1997

Copyright © International Paint Ltd. ✕ e International são marcas.

International Protective Coatings

<u>World Centre</u> 50 George Street London W1A 2BB England	<u>Asia Region</u> 3 Neythal Road Jurong Town Singapore 628570	<u>Australasia Region</u> 115 Hyde Road Yeronga Brisbane Queensland Australia	<u>Europe Region</u> 50 George Street London W1A 2BB England	<u>Middle East Region</u> PO Box 37 Dammam 31411 Saudi Arabia	<u>North America Region</u> 6001 Antoine Drive Houston Texas 77091	<u>South America Region</u> Rua Gomes de Carvalho, 1356, 15º Andar, Vila Olimpia, São Paulo, S.P. CEP: 04547-005 Brazil
Tel: (44) 171 612 1400 Fax: (44) 171 612 1561	Tel: (65) 663 3051 Fax: (65) 266 5287	Tel: (61) 7 3892 8866 Fax: (61) 7 3892 4287 H&S (61) 800 707 001	Tel: (44) 171 612 1410 Fax: (44) 171 612 1555	Tel: (966) 3 842 8436 Fax: (966) 3 842 4361	Tel: (1) 713 682 1711 Fax: (1) 713 684 1327	Tel: (011) 3044 0344 Fax: (011) 3044 0322

Escritório local:

Tel: (55) 21 6247100 Fax: (55) 21 6247123

CURRICULUM VITAE

Everson do Prado Banczek

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome: Everson do Prado Banczek

Nome em citações bibliográficas: E. P. BANCZEK

Sexo: masculino

Filiação: Edson Henrique Banczek e Eva Aparecida Abreu do Prado Banczek

Nascimento: 22/08/1982 - Guarapuava/PR - Brasil

Carteira de Identidade: 78155450 SSP - PR - 11/07/1996

CPF: 03852753902

Endereço profissional: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CCTM
Avenida Professor Lineu Prestes, 2242
Cidade Universitária - São Paulo
05508-000, SP - Brasil
Telefone: (11) 3133-9230

Endereço eletrônico: edopradobanczek@yahoo.com.br

Formação Acadêmica/Titulação

2005-2008

Doutorado em Ciências.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Brasil

Título: Desenvolvimento e caracterização de camadas de fosfato de zinco/níquel e zinco/níobio

Orientador: Prof.^a Dra. Isolda Costa

Bolsista do (a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

2001 - 2004

Graduação em Química Licenciatura.

Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO, Brasil.

2001 - 2004

Graduação em Química Bacharelado.

Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO, Brasil

Título: Estudo do comportamento eletroquímico do tolitriazol e benzotriazol em banhos de fosfatização

Orientador: Professor Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Bolsista do (a): Universidade Estadual do Centro Oeste.

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. E. P. BANCZEK, P. R. P. RODRIGUES, I. COSTA The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. Surface and Coatings Technology. , v.202, p.2008 - 2014, 2008.
2. E. P. BANCZEK, RODRIGUES, Paulo Rogério Pinto, I. COSTA Investigation on the effect of benzotriazole on the phosphating of carbon steel. Surface and Coatings Technology. , v.201, p.3701 - 3708, 2006.
3. E. P. BANCZEK, OLIVEIRA, M. F., CUNHA, M. T., P. R. P. RODRIGUES Study of the Electrochemical Behaviour of Tolitriazole in Phosphating Bathings of Carbon Steel 1008. Portugaliae Electrochimica Acta. , v.23, p.379 - 391, 2005.

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (completo)

1. E. P. BANCZEK, P. R. P. RODRIGUES, I. COSTA Avaliação da substituição do Ni em banhos de fosfatização por oxalato de nióbio e amônio e benzotriazol na proteção contra a corrosão do aço carbono In: INTERCORR 2008, 2008, Recife. **INTERCORR 2008.** , 2008.
2. ROGERO, S. O., E. P. BANCZEK, I. COSTA Avaliação da citotoxicidade do benzotriazol como inibidor de corrosão In: INTERCORR 2008, 2008, Recife. **INTERCORR 2008.** , 2008.
3. Everton C. Gomes, E. P. BANCZEK, I. Costa, P. R. P. RODRIGUES Estudo da otimização do tempo de nucleação de monocamadas auto-organizáveis para ligas de alumínio AA - 3003 In: INTERCORR 2008, 2008, Recife. **INTERCORR 2008.** , 2008.
4. Everton C. Gomes, SPAGNOL, Cristiane, TUSSOLINI, Martha, E. P. BANCZEK, CUNHA, Maico Taras da, I. COSTA Aplicação de monocamadas auto organizadas na liga de alumínio AA 3003 In: III Congresso Internacional do Alumínio, 2007, São Paulo. **III Congresso Internacional do Alumínio.** , 2007.
5. MENNUCCI, M. M., E. P. BANCZEK, I. COSTA Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor of carbon steel used as reinforcement In: IV International Materials Symposium - A Materials Science Forum, 2007, Porto. **Anais do IV International Materials Symposium - A Materials Science Forum.** Porto: Publindústria, Produção de Comunicação, Lda, 2007.
6. E. P. BANCZEK, P. R. P. RODRIGUES, I. COSTA Substituição do níquel em banhos de fosfato de zinco In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007, Águas de Lindóia. **Anais do XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica.** , 2007.

7. E. P. BANCZEK, P. R. P. RODRIGUES, I. COSTA Efeito do benzotriazol incorporado em camada de fosfato de zinco como inibidor da corrosão de aço carbono In: 17 Congressos Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais-CBECiMat, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais do 17 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CBECiMat.** , 2006.

8. E. P. BANCZEK, TUSI, M. M., KUNIOSHI, C. T., P. R. P. RODRIGUES, I. COSTA INVESTIGAÇÃO DE CAMADAS AUTO-ORGANIZADAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DE LIGA DE ALUMÍNIO In: XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e eletroanalítica, 2005, Londrina-PR. **Anais XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e eletroanalítica.** , 2005.

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo)

1. E. P. BANCZEK, OLIVEIRA, M. F., P. R. P. RODRIGUES Aplicação de inibidor de corrosão em banhos de fosfatização In: XVI Seminário de Pesquisa e XI Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO, 2004, Guarapuava-PR. **Anais do XVI Seminário de Pesquisa e XI Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO.** Guarapuava: Editora Universitária, 2004. v.01.

2. E. P. BANCZEK, P. R. P. RODRIGUES. Caracterização Eletroquímica do Aço Carbono 1008 Fosfatizado em Meio de H₂SO₄ 0,1M In: XV Seminário de Pesquisa e X Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO, 2003, Guarapuava. **Anais do XV Seminário de Pesquisa e X Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO.** Guarapuava: Editora Universitária, 2003. v.01.

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo expandido)

1. E. P. BANCZEK, ZARPELON, L. M. C. Z., FARIA, R. N., I. COSTA. Characterization of LaMgNi-based alloys for Nickel-Metal Hydride batteries In: 6th Brazilian MRS Meeting SBPMat, 2007, Natal. **Anais do 6th Brazilian MRS Meeting SBPMat,** 2007.

2. SOARES, P. E., E. P. BANCZEK, ZARPELON, L. M. C. Z., TAKIISHI, H., FARIA, R. N. The hydrogen pulverization of a LaMgAlMnCoNi alloy for negative electrodes In: 6th Brazilian MRS Meeting SBPMat, 2007, Natal. **Anais do 6th Brazilian MRS Meeting SBPMat.** , 2007.

3. E. P. BANCZEK, I. COSTA, P. R. P. RODRIGUES A Resistência da camada de fosfato contendo tolitriazol em meio alcalino In: XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de eletroquímica, 2006, La Plata. **Anais do XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de eletroquímica.** , 2006.

4. E. P. BANCZEK, P. R. P. RODRIGUES, I. COSTA Efeito de aditivo em banho fosfatizante In: 29° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. **Anais da 29° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2006.

5. M. M. TUSI, E. P. BANCZEK, KUNIOSHI, C. T., P. R. P. RODRIGUES, I. COSTA SAM como inibidor de corrosão da liga de Al 6061 In: XVII Congreso de la sociedad iberoamericana de eletroquímica, 2006, La Plata. **Anais do XVII Congreso de la sociedad iberoamericana de eletroquímica.** , 2006.
6. E. P. BANCZEK, OLIVEIRA, M. F., CUNHA, M. T., P. R. P. RODRIGUES Comportamento inibidor do tolitriazol em meio de NaCl 0.5 mol/L para o aço carbono 1008 fosfatizado In: XII Encontro de Química da Região Sul, 2004, Guarapuava. **Anais do XII Encontro de Química da Região Sul.** , 2004.
7. E. P. BANCZEK, OLIVEIRA, M. F., CUNHA, M. T., P. R. P. RODRIGUES Comportamento inibidor do tolitriazol em meio de NaCl 0,5 M para o aço carbono 1008 fosfatizado In: XII Encontro de Química da Região Sul, 2004, Guarapuava-PR. **Anais do XII Encontro de Química da Região Sul.** Guarapuava-PR: Editora Universitária, 2004. v.01.
8. E. P. BANCZEK, OLIVEIRA, M. F., CUNHA, M. T., P. R. P. RODRIGUES Emprego do tolitriazol na fosfatização do aço carbono In: XXVI Congreso Latino-americano de Química e 27° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador. **Anais do XXVI Congreso Latino-americano de Química e 27° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2004.
9. E. P. BANCZEK, OLIVEIRA, M. F., CUNHA, M. T., P. R. P. RODRIGUES Estudo do Comportamento Eletroquímico do Tolitriazol em Banhos de Fosfatização do Aço Carbono 1008 In: XVI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Eletroquímica, 2004, San José. **Livro de Resumos do XVI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Eletroquímica.** , 2004. v.01.
10. CHELESKI, J., E. P. BANCZEK, OLIVEIRA, M. F., CUNHA, M. T., P. R. P. RODRIGUES Nova Formulação para banhos de fosfatização: fosfato tricatônico + benzotriazol In: XII Encontro de Química da Região Sul, 2004, Guarapuava-PR. **Anais do XII Encontro de Química da Região Sul.** Guarapuava-PR: Editora Universitária, 2004. v.01.
11. E. P. BANCZEK, CUNHA, M. T., OLIVEIRA, M. F., LOPES, M. C., P. R. P. RODRIGUES Caracterização Eletroquímica do Aço Carbono 1008 em meio de H₂SO₄ 0,1 M In: 26 Reunião Anual, 2003, Poços de Caldas. **Livro de Resumos da 26° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2003. v.01.
12. E. P. BANCZEK, CUNHA, M. T., FAVERI, C., OLIVEIRA, M. F., P. R. P. Rodrigues Estudo do Emprego de Inibidores de Corrosão na Fosfatização do Aço Carbono 1008 In: XI Encontro de Química da Região Sul, 2003, Pelotas. **Livro de Resumos do XI Encontro de Química da Região Sul.** Santa Maria-RS: Editora Palloti, 2003. v.01.

Produção Técnica

Processos ou técnicas com registro ou patente

1. E. P. BANCZEK, I. COSTA, P. R. P. RODRIGUES **Aplicação do nióbio em banhos de fosfatização**, 2006. Número do pedido: PI06000797, Data do pedido: 23/01/2006.
2. E. P. BANCZEK, I. COSTA, P. R. P. RODRIGUES. **Obtenção de compostos solúveis de nióbio para a utilização em processos de tratamento de superfícies metálicas**, 2006. Número do pedido: PI06020097, Data do pedido: 17/02/2006
3. E. P. BANCZEK, CUNHA, M. T., OLIVEIRA, M. F., P. R. P. RODRIGUES. **O emprego de compostos heterocíclicos contendo um grupo da família dos azóis como passivador em processos de fosfatização**, 2005. Número do pedido: PI06000800, Data do depósito: 23/01/2006.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BANCZEK, E.P.; RODRIGUES, P.R.P., COSTA, I. Investigation on the effect of benzotriazole on the phosphating of carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 3701-3708, 2006.
- [2] JEGANNATHAN, S.; NARAYANAN, T. S. N. S.; RAVICHANDRAN, K.; RAJESWARI, S. Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 6014-6021, 2006.
- [3] WANG, C. M.; LIAU, H. C.; TSAI, W.T. Effects of temperature and applied potential on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2994-3001, 2006.
- [4] ROUT, T. K; PRADHAN, H. K.; VENUGOPALAN, T. Enhanced forming properties of galvanized steel sheet by polymanganese phosphate coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 3496-3501, 2006.
- [5] JEGANNATHAN, S.; NARAYANAN, T. S. N. S.; RAVICHANDRAN, K.; RAJESWARI, S. Formation of zinc-zinc phosphate composite coatings by cathodic electrochemical treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4117-4126, 2006.
- [6] REBEYRAT, S.; G-POUSSARD, J.L.; SILVAIN, J.F.; PANICAUD, B.; DINHUT J.F. Phosphating of bulk (-iron and its oxidation resistance at 400 °C. **Applied Surface Science**, v. 199, p. 11-21, 2002.
- [7] OLESEN, P. T.; STEENBERG, T.; CHRISTENSEN, E.; BJERRUM, N. J. Electrolytic deposition of amorphous and crystalline zinc-calcium phosphates. **Journal of Materials Science**, v.33, 3059-3063, 1998.
- [8] NIU, L.Y.; Jiang, Z. H.; Li, G. Y.; Gu, C. D.; Lian, J. S. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 3021–3026, 2004.
- [9] WHITTEN, M.C.; LIN, C-T. An in situ Phosphating coating on 2024 T3 aluminum coupons. **Progress in Organic Coatings**, v. 38, p.151-162, 2000.
- [10] BUSTAMANTE, G.; F. MIRANDA, F. J.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, p.84-90, 2003.
- [11] GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª. ed. Rio de Janeiro, R.J.: LTC , p. 319-384, 1987.
- [12] LORIN, G. **Phosphating of Metals**. Middlesex, Finishing Publications, Ltd., Great Britain, p. 4- 7 (1974).

- [13] PONTE, H. A.; MAUL A. M.; ALVARENGA, E. A. Analysis of Electrochemical porosity of phosphatized coatings on galvanized steel substrate. **Materials Research**, v. 5, n. 4, p. 439-446, 2002.
- [14] KOUISNI, L.; AZZI, M.; ZERTOUBI, M.; DALARD, F.; MAXIMOVITCH, S. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part I: Study of the formation and the growth of zinc phosphate films. **Surface and Coatings Technology**, v. 185, p. 58-67, 2004.
- [15] LIAN, J. S.; LI, G. Y.; NIU, L. Y.; GU, C. D.; JIANG, Z. H.; JIANG, Q. Electroless Ni-P deposition plus zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy. **Surface Coatings Technology**, v. 200, p.5956-5962, 2006.
- [16] AKHTAR, A. S.; SUSAC, D.; GLAZE, P. K.; WONG, C.; MITCHELL, K. A. R. The effect of Ni^{2+} on zinc Phosphating of 2024-T3 Al alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, p. 208–215, 2004.
- [17] JEGANNATHAN, S.; NARAYANAN, T. S. N. S.; RAVICHANDRAN K.; RAJESWARI, S. Performance of zinc phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 247–256, 2005.
- [18] NARAYANAN, T. S. N. S.; JEGANNATHAN, S.; RAVICHANDRAN, K. Corrosion resistance of phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment: Role of anode-graphite versus steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, p.355-362, 2006.
- [19] SHOEIB, M.; FAROUK, M.; HANNA, F. Influence of ethoxylate surfactants on zinc phosphate coatings. **Metal Finishing**, p. 62-68, 1997.
- [20] WOLPERS, M.; ANGELI, J. Activation of galvanized steel surfaces before zinc Phosphating-XPS and GDOES investigations. **Applied Surface Science**, v. 179, p.281-291, 2001.
- [21] WENG, D.; JOKIEL, P.; UEBLEIS, A.; BOEHNI, H. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.88, p.147-156, 1996.
- [22] TOTIK, Y. The corrosion behaviour of manganese phosphate coatings applied to AISI 4140 steel subjected to different heat treatments. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2711–2717, 2004.
- [23] FLIS, J.; MANKOWSKI, J.; ZAKROCZYMSKI, T.; BELL, T. Characterisation of phosphate coating on zinc, zinc-nickel and mild steel by impedance measurements in dilute sodium phosphate solution. **Corrosion Science**, v. 43, p.1711-1725, 2001.
- [24] BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P.; Study of the electrochemical behaviour of toltriazole in phosphating bathings of carbon steel 1008. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 23, p. 379-391, 2005.

[25] PTACEK, B.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J. Iron Phosphating in a trichloroethylene solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, p. 277-283, 1996.

[26] GANG, L.; WANGEN, S.; YANRONG, C.; SHILI, Z. Quick organic Phosphating at room temperature. **Metal Finishing**, p. 54-57, 1997.

[27] CAPE, T. W. **Phosphate Conversion Coatings, Corrosion**, volume 13. ASM Handbook (1992) 869-881.

[28] NORDBERG, G. **Enciclopedia de salud y seguridad em el trabajo. Metales: Propiedades Quimicas y toxicidad.** cap. 63, p.35-36.

[29] Kouisni, L.; Azzi, M.; Dalard, F.; Maximovitch, S. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 Part 2: Electrochemical behaviour in borate buffer solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 192, p.239-246, 2005.

[30] ZIMMERMANN, D.; MUNOZ, A. G.; SCHULTZE, J. W. Microscopic local elements in the Phosphating process. **Electrochimica Acta**, v. 48, p.3267-3277, 2003.

[31] HE, D.; CHEN, F.; ZHOU, A.; NIE, L.; YAO, S. Real-time monitoring of zinc Phosphating process by quartz crystal impedance system. **Thin Solid Films**, v. 382, p. 263-270, 2001.

[32] LI, G. Y.; LIAN, J. S.; NIU, L. Y.; JIANG, Z. H.; JIANG, Q. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 1814–1820, 2006.

[33] DEEPA, L. C.; SATHIYANARAYANAN, C. S.; MARIKKANNU, C.; MUKHERJEE, D. Effect of divalent cations in low zinc ambient temperature Phosphating bath. **Anti Corrosion Methods and Materials**, v. 4, p. 286-290, 2003.

[34] GÓRECKI, G. Improved iron phosphate corrosion resistance by modification. **Metal Finishing**, p. 36-39, 1995.

[35] SINHA, P. K.; FESER, R. Phosphate coating on steel surfaces by na electrochemical. **Surface and Coatings Technology**, v.161, p.158–168, 2002.

[36] BIKULCIUS, G.; BUROKAS, V.; MARTUSIENE, A.; MATULIONIS, E. Effects of magnetic fields on the Phosphating process. **Surface and Coatings Technology**, v. 172, p.139-143, 2003.

[37] PALRAJ, S., SELVARAJ, M., JAYAKRISHNAN, P. Effect of phosphate coatings on the performance of epoxy polyamide red oxide primer on galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p.5-9, 2005.

- [38] HIVART, P.; HAUW, B.; BRICOUT, J.P.; OUDIN, J. Seizure behaviour of manganese phosphate coatings according to process conditions. **Tribology International**, v. 8, p. 561-570, 1997.
- [39] NIU, G. LI, L.; LIAN, J.; JIANG, Z. A black phosphate coating for C1008 steel **Surface & Coatings Technology**, v.176, p.215-221, 2004.
- [40] ZIMMERMANN, D.; MUNOZ, A. G.; SCHULTZE, J. W. Formation of Zn-Ni alloys in the Phosphating of Zn layers. **Surface and Coatings Technology**, v.197, p. 260-269, 2005.
- [41] WIMMER, W.; GOTTSCHLICH, J.; MOTORENWERKE, B. Nickel-and Nitrite-Free pretreatment of car bodies. **Metal Finishing**, p.16-19, 1998.
- [42] TEGEHALL, E. Colloids and Surfaces Coatings, Colloidal Titanium Phosphate, the Chemical Activator in Surface Conditioning before Zinc Phosphating. **Colloids and Surfaces**, v.42, p.155-164, 1989.
- [43] TEGEHALL, E. The Mechanism of Chemical Activation with Titanium Phosphate Colloids in the Formation of Zinc Phosphate Conversion Coatings. **Colloids and Surfaces Coatings**, v.49, p.373-383, 1990.
- [44] WOODS, K.; SPRING, S. Zinc Phosphating. **Metal Finishing**, v.77, n. 4, p56-60, 1979.
- [45] S. Maeda, Steel surface chemistry affecting the performance of organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.11, p.1-18, 1983.
- [46] SATOH, N.; Minami, T. Relationship between the formation of zinc phosphate crystals and their electrochemical properties. **Surface and Coatings Technology**, v.34, p. 331, 1988.
- [47] PANASSION, Z.; SANTOS, C. A. L. Fosfatização de metais ferrosos Parte 6- Mecanismos de Fosfatização. **Corrosão e Proteção**, v.14, p.22-25, 2007.
- [48] TABOLT, D.; TABOLT, J. **Corrosion Science and technology**. cap. 6, p. 222-223, 1998.
- [49] OGLE, K.; TOMANDL, A.; MEDDAHI, N.; WOLPERS, M. The alkaline stability of phosphate coatings I: ICP atomic emission spectroelectrochemistry. **Corrosion Science**, v.46, p.979-995, 2004.
- [50] TOMANDL, A.; WOLPERS, M.; OGLE, K. The alkaline stability of phosphate coatings II: in situ Raman spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 46, p. 997-1011, 2004.
- [51] ALLAM, N.K.; ASHOUR, E.A.; HEGAZY, H.S.; EL-ANADOULI, B.E.; ATEYA, B.G. Effects of benzotriazole on the corrosion of Cu10Ni alloy in sulfide-polluted salt water. **Corrosion Science**, v.47, p.2280-2292, 2005.

- [52] ANTONIJEVIĆ, M.M.; MILIĆ, S.M.; ŠERBULA, S.M.; BOGDANOVIĆ, G.D. The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v.50, p.3693-3701, 2005.
- [53] RAVICHANDRAN, R.; NANJUNDAN, S.; RAJENDRAN, N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.34, p1171-1176, 2004.
- [54] VILLAMIL, R.F.V.; CORDEIRO, G.G.O.; MATOS, J.; D'ELIA, E.; AGOSTINHO, S.M.L. Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H₂SO₄. **Materials Chemistry and Physics**, v.78, p.448-452, 2002.
- [55] VILLAMIL, R.F.V.; CORIO, P.; RUBIM, J.C.; AGOSTINHO, S.M.L. Sodium dodecylsulfate_/benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper chloridric acid interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.535, p.75-83, 2002.
- [56] VILLAMIL, R. F.V.; CORIO, P.; RUBIM, J. C.; AGOSTINHO, S. M.L. Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.472, p. 112-119, 1999.
- [57] ABDULLAH, A. M.; AL-KHARAFI, F. M.; ATEYA, B. G. Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole. **Scripta Materialia**, v. 54, p.1673-1677, 2006.
- [58] BELLAOUCHOU, A.; KABKAB, B.; GUENBOUR, A.; BACHIR A. B. Corrosion inhibition under heat transfer of 904L stainless steel in phosphoric acid by benzotriazole. **Progress in Organic Coatings**, v.41. p.121-127, 2001.
- [59] NIU, L.; CAO, C.N.; LIN, H.C.; SONG, G.L. Inhibitive effect of benzotriazole on the stress corrosion cracking of 18cr-9ni-ti stainless steel in acidic chloride solution. **Corrosion Science**, v. 40, n. 7, p.1109-1117, 1998.
- [60] GOMMA, G. K. Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid. **Materials Chemistry And Physics**, v.55, p.131-138, 1998.
- [61] SELVI, S. T.; RAMAN, V.; RAJENDRAN, N. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, p.1175-1182, 2003.
- [62] TAMILSELVI, S.; RAJESWARI, S. The effect of triazoles and surfactants on the corrosion inhibition of carbon steel in acid solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.3, p.223-231, 2003.
- [63] POPOVA, A. Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles. **Corrosion Science**, v.49 2144–2158, 2007.

- [64] ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A.; POZNYAK, S.K.; FERREIRA, M.G.S. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 47, p.3368-3383, 2005.
- [65] YAO, J.L.; REN, B.; HUANG, Z.F.; CAO, P.G.; GU, R.A.; TIAN, Z. Q.; Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes. **Electrochimica Acta**, v.48, p.1263-1271, 2003.
- [66] CUNHA, M. T. **Estudo do comportamento dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de matérias ferrosos em meio de ácido sulfúrico**. 2003. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo.
- [67] RODRIGUES, P.; R.; P. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico**. 1997. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo.
- [68] LEE, J. D. Teoria do campo cristalino. In: LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, p. 86-87, 1996.
- [69] COSTA, S. L. F. A.; RUBIM, J. C.; AGOSTINHO, S. M. L. Spectroelectrochemical study of the corrosion of a copper electrode in deaerated 1.0 M HCl solutions containing Fe(III)-Effect of the corrosion inhibitor benzotriazole. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 220, p.259-268, 1987.
- [70] MAMAS, S.; KLYAK, T.; KABASAKALOĞLU, M.; KOÇ, A. Effect of benzotriazole on brass corrosion. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p. 41-47, 2005.
- [71] BANCZEK, E. P.; RODRIGUES, P. R. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; Estudo do comportamento eletroquímico do tolitriazol em banhos de fosfatização do aço carbono 1008. **Portugalia Electrochimica Acta**, v251, 2004.
- [72] OLIVEIRA, M.F. **Caracterização Físico-química do aço carbono fosfatizado em H_2SO_4 0,1 mol. L⁻¹**. 2003. Monografia (Latu Sensu) – Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava.
- [73] BANCZEK, E.P. **Estudo do comportamento eletroquímico do tolitriazol e benzotriazol em banhos de fosfatização**. 2004. Monografia (Conclusão de Curso) – Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava.
- [74] BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; LOPES, M. C.; RODRIGUES, P. R. P. Caracterização eletroquímica do aço carbono 1008 fosfatizado em meio de H_2SO_4 . In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas. **Anais da XXVI Reunião da**

Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química,. EQ 031.

[75] BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; LOPES, M. C.; RODRIGUES, P. R. P. Caracterização eletroquímica do aço carbono 1008 fosfatizado em meio de H_2SO_4 . In: XV SEMINÁRIO DE PESQUISA E X SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICENTRO, 2003, Guarapuava. **Anais XV Seminário de Pesquisa e X Semana de Iniciação Científica da Unicentro.** Guarapuava: Universidade Estadual do Centro – Oeste/ UNICENTRO,.

[76] BANCZEK, E. P.; FAVERI, C.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo do emprego de inibidores de corrosão na fosfatização do aço carbono 1008. In: XI ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. 2003, Pelotas. **Anais do XI Encontro de Química da Região Sul.** Pelotas: Sociedade Brasileira de Química, FQ 40.

[77] BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo do comportamento eletroquímico do tolitriazol em banhos de fosfatização do aço carbono 1008. In: XVI CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA. 2003, Costa Rica. **Anais do XVI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Electroquímica.** Costa Rica: Sociedade Iberoamericana de Electroquímica, p. 244.

[78] BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Emprego do tolitriazol na fosfatização do aço carbono. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E XXVII REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 2004, Bahia. **Anais do XXVI Congresso Latinoamericano de Química e XXVII Reunião da Sociedade Brasileira de Química.** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química. FQ 092.

[79] BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; RODRIGUES, P. R. P. Aplicação de Inibidor de Corrosão em banhos de fosfatização. In: XVI SEMINÁRIO DE PESQUISA E XI SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICENTRO. Guarapuava. **Anais XVI Seminário de Pesquisa e XI Semana de Iniciação Científica da Unicentro.** 2004, Guarapuava: Universidade Estadual do Centro – Oeste/ UNICENTRO.

[80] BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Comportamento inibidor do tolitriazol em meio de $NaCl$ $0,5\ mol.L^{-1}$ para o aço 1008. In: XII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. 2004, Guarapuava. **Anais do XII Encontro de Química da Região Sul.** Guarapuava: Sociedade Brasileira de Química. FQ 038.

[81] CHELESKI, J.; BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Nova formulação para banhos de fosfatização: fosfato tricatiônico + benzotriazol. In: XII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. 2004, Guarapuava. **Anais do XII Encontro de Química da Região Sul.** Guarapuava: Sociedade Brasileira de Química. FQ 038.

- [82] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 1999. Cap. 21, O grupo 5 – O grupo do vanádio. p. 352-359.
- [83] MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação**. São Paulo: Edgard Blücher, p. 362, 1972.
- [84] LI, B.; HAKUTA, Y.; HAYASHI, H. Hydrothermal synthesis of KNbO_3 powders in supercritical water and its nonlinear optical properties. **Journal of Supercritical Fluids**, 2005.
- [85] SANTOS, I.C.M.S.; LOUREIRO, L.H.; SILVA, M.F.P.; CAVALEIRO, A. M.V. Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron**, v. 21, p. 2009-2015, 2002.
- [86] UCHIDA, S.; INOUE, Y.; FUJISHIRO, Y.; SATO, T. Hydrothermal synthesis of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 5125 – 5129, 1998.
- [87] KUMADA, N.; KYODA, T.; YONESAKI, Y.; TAKEI, T.; KINOMURA, N. Preparation of KNbO_3 by hydrothermal reaction. **Materials Research Bulletin**, v.42 p. 1856-1862, 2007.
- [88] LIU, J. F.; LI, X. L.; LI, Y. D. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates. **Journal of Crystal Growth**, v.247, p. 419-424, 2003.
- [89] LI, B.; HAKUTA, Y.; HAYASHI, H. Hydrothermal synthesis of KNbO_3 powders in supercritical water and its nonlinear optical properties. **Journal of Supercritical Fluids**, v.35, p.254-259, 2005.
- [90] GOH, G. K. L.; LEVI, C. G.; CHOI, J. H.; LANGE, F. F. Hydrothermal epitaxy of KNbO_3 thin films and nanostructures. **Journal of Crystal Growth**, v.286, p. 457-464, 2006.
- [91] Universidade Estadual do Centro - Oeste - UNICENTRO. Everson do Prado Banczek, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Isolda Costa. **Obtenção de compostos solúveis de nióbio para a utilização em processos de tratamento de superfícies metálicas**. BR n. PI 0602009-7, 18 Jul. 2006.
- [92] CHENG Z.X.; OZAWA K.; MIYAZAKI A.; KIMURA H. Potassium niobate derived from a novel chemical solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p.e971–e975, 2005.
- [93] ZHANG, G.; HE, F.; ZOU, X.; GONG, J.; TU, H.; ZHANG, H.; ZHANG, Q.; LIU, Y. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of KNb_3O_8 with nanometer leaf-like network. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, p. 82–86, 2007.
- [94] GÓRECKI, G. Function of final (seal) rinses in a phosphating operation Brent América Inc. **Metal Finishing**. v. 98, n. 6, p. 109-113, 2000.

- [95] FORD MOTOR COMPANY. W. O. Sieg; M. S. Chattha. ***Corrosion inhibiting aqueous compositions comprising metal-chelating diphenolamine compounds***. U.S. Patent 4.790.878, 20 Jan. 1987.
- [96] MAN-GILL CHEMICAL COMPANY. W. J. Claffey; A. J. Reid. ***Post treatment of phosphated metal surfaces by aluminum zirconium metallo-organic complexes***. U.S. Patent 4.650.526; 18 Mar. 1986.
- [97] PARKER CHEMICAL COMPANY. Lindert, A. ***Processo e solução para tratamento de uma superfície de metal***. BR PI Pat. 8402197, 09 mai. 1984.
- [98] W. J. Claffey; A. J. Reid. ***Post treatment of phosphated metal surfaces by organic titanates***. U.S. Patent 4.656.097; 19 Ago. 1985.
- [99] Blum, W. A. et al., U.S. Patent 3.895.970; July 22, 1975.
- [100] FLIS, J.; TOBIYAMA, Y.; MOCHIZUKI, K.; SHIGA, C. Characterization of phosphate coating on zinc, zinc-nickel and mild steel by impedance measurements in dilute sodium phosphate solutions. ***Corrosion Science***, v. 39, n. 10-11, p. 1757-1770, 1997.
- [101] FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FAMBRI, L.; BONORA, P.L. Study of the corrosion behaviour of phosphatized and painted industrial water heaters. ***Progress in Organic Coatings***. v. 42, p. 65-74, 2001.
- [102] KOUISNI, L.; AZZI, M.; DALARD, F.; MAXIMOVITCH, S. Phosphate Coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate films. ***Surface & Coatings Technology***. v.192, p.239-246, 2005.
- [103] DENARO, A. R. ***Processos eletródicos***. In: DENARO, A. R. ***Fundamentos de eletroquímica***. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1974. 12-123.
- [104] BRETT. O. M. A.; BRETT, A. M. C. ***Métodos de impedância***. In: BRETT. O. M. A.; BRETT, A. M. C. ***Electroquímica princípios, métodos e aplicações***. Portugal: Livraria Almeida, 1996. 247-253.
- [105] CUNHA, V. F.; CASTRO, M. M. R.; REIS, G. F. A.; ARAUJO, C. R.; MATENCIO, T. The Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Evaluation of Porosity of Phosphate Conversion Coatings on Galvanized Steels. In: EUCORR 2005, 2005, Portugal. *Anais do Eurocorr*, 2005.
- [106] LINS, V.F.C.; REIS, G. F. A.; ARAÚJO, C. R.; MATENCIO, T. Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels. ***Applied Surface Science***, v.253, p.2875-2884, 2006.
- [107] RAMMELT, U.; REINHARD, G. Impedance analysis of conversion layers on Iron. ***Electrochimica Acta***, v. 40, n. 4, p. 505 -511, 1995.

- [108] INTERNATIONAL STANDARD. **Biological Evaluation of Medical Devices Part 5: Tests for Cytotoxicity: *in vitro* methods.**, 1992. (ISO 10993-5)
- [109] ROGERO, S.O.; LUGÃO, A.B.; IKEDA, T.I.; CRUZ, A.S. Teste *in vitro* de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias, **Material Research**, v. 6, n. 3, p. 317-320, 2003.
- [110] WOOD, W. G. **Surface Cleaning, Finishing and Coating, Metals Handbook, ASM Handbook Comming.** 9. ed., p. 434-456, 1982.
- [111] AMERICAN SOCIETY TESTING MATERIALS. **Standard Guide for Determining Mass Per Unit Area of Electrodeposited and Related Coatings by Gravimetric and Other Chemical Analysis Procedures.** 1988. (ASTM B767-88).
- [112] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS.: **Standard test method of salt spray (Fog) testing.** Philadelphia, 1993. (ASTM B117-90).
- [113] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Tintas - Determinação da aderência.** Rio de Janeiro: ABNT, 1990. (NBR 11003).
- [114] SAITO, Y.; TAKAO, H. Synthesis of polycrystalline platelike KNbO_3 particles by the topochemical micro-crystal conversion method and fabrication of grain-oriented $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. **Journal of European Ceramic Society**, v. 27, p. 4085–4092, 2007.
- [115] ANDRADE, J.S., PINHEIRO, A.G., VASCONCELOS, I.F., ARAÚJO, M.A.B., VALENTE, M.A., SOMBRA, A.S.B. Structural studies of KNbO_3 in niobate glass-ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p.899-906, 2000.
- [116] BUROKAS, V.; MARTUŠIENE, A.; BIKULČIUS, G. The influence of hexametaphosphate on formation of zinc phosphate coatings for deep drawing of steel tubes. **Surface and Coatings Technology**, v.102, p.233-236, 1998.
- [117] REIS, F. M., BARTIS, R. **Fosfatização.** 1ª ed., São Paulo: Edinter, 2000.
- [118] SANTOS, C. A. L.; LEITE, E.; FILHO, A. F.; PANOSSIAN, Z. Use of electrochemical techniques in porosity phosphate coatings evaluation. **Corrosion Protection Materials**, v. 25, p.114-120, 2006.
- [119] EPELBOIN, I.; MATTOS, O. R.; KEDDA, M.; TAKENOUTI, H. The dissolution and passivation of Fe and Fe-Cr alloys in acidified sulphate medium: Influences of pH and Cr content. **Corrosion Science**, v.19, p.1105-1112, 1979.
- [120] HARRIS, S. T. **Testing procedures. In: The technology of powder coatings.** London: Portcullis, 1976. cap 12, p. 231-250.
- [121] SONG, H.-K.; YONG, Y.-H.; LEE, K.-H.; DAO, L.H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes. **Electrochimica Acta**, v.45, p.2241-2257, 2000.

- [122] AOKI, I.V.; BENARD, M.C.; TORRESI, S.I. C., DESLOUIS, C.; MELO H.G.; JOIRET, S.; TRIBOLLET, B. Ac-Impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media. **Electrochimica Acta**, v. 46, p.1871-1878, 2001.
- [123] COSTA, I.; OLIVEIRA, M.C.L.; MELO H.G.; FARIA R.N. The effect of the magnetic field on the corrosion behavior of Nd-Fe-B permanent magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.278, p.348-358, 2004.
- [124] AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.28, p.59-76, 1996.
- [125] SOUTO, R.M.; ALANYALI, H. Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings. **Corrosion Science**, v.42, p. 2201-2211, 2000.
- [126] CONTU, F.; ELSENER, B.; BÖHNI, H. Characterization of implant materials in fetal bovine serum and sodium sulfate by electrochemical impedance spectroscopy II. Coarsely sandblasted samples. **Wiley InterScience**, 2003.
- [127] SEKINE, I.; SAKAGUCHI, Z.; YUASA, M. Estimation and prediction of degradation of coatings films by frequency at maximum phase angle. **Journal of Coatings Technology**, v. 64, p.45-49, 1992.
- [128] OLIVEIRA, M. F. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. 2006. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [129] HARRIS, S. T. Testing procedures. In: **The technology of powder coatings**. London: Portcullis, 1976. cap 12, p. 231-250.