

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE MINAS GERAIS - *CAMPUS* BETIM  
BACHARELADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Rafael de Oliveira Vitor dos Santos

ESTUDO DE ANÁLISE COMPARATIVA DE CUSTOS PARA  
SUBSTITUIÇÃO DE TECNOLOGIA DO FOSFATO DE ZINCO  
PARA A DE NANOCERÂMICO (COM POSSIBILIDADE DE  
REDUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS).

Betim,  
2020.

RAFAEL DE OLIVEIRA VITOR DOS SANTOS

ESTUDO DE ANÁLISE COMPARATIVA DE CUSTOS PARA  
SUBSTITUIÇÃO DE TECNOLOGIA DO FOSFATO DE ZINCO  
PARA A DE NANOCERÂMICO (COM POSSIBILIDADE DE  
REDUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS).

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado no Curso de Engenharia Mecânica, do  
Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia de Minas Gerais - IFMG, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Ricardo de Lima Silva  
Coorientador: Prof. Norimar de Melo Verticchio

Betim,  
2020.

**REDE DE BIBLIOTECAS**

**FICHA CATALOGRÁFICA PARA TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

FICHA CATALOGRÁFICA

---

S237e Santos, Rafael de Oliveira Vitor dos.

Estudo de análise comparativa de custos para substituição de tecnologia do Fosfato de Zinco para a de Nanocerâmico com possibilidade de redução de resíduos sólidos. / Rafael de Oliveira Vitor dos Santos. - 2021.

78 p.:il.

Orientador: Prof. Me. Ricardo de Lima Silva.

Coorientador: Prof. Me. Norimar de Melo Verticchio.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica - Instituto Federal de Minas Gerais. *Campus* Betim, 2021.

1. Fosfato de zinco. 2. Nanocerâmico. 3. Resíduos sólidos. I. Instituto Federal de Minas Gerais. II. Título.

CDD 620.5

---

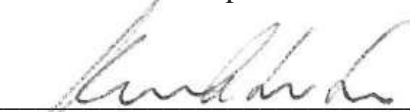
Catálogo: Rejane Valéria Santos - CRB-6/2907

RAFAEL DE OLIVEIRA VITOR DOS SANTOS

ESTUDO DE ANÁLISE COMPARATIVA DE CUSTOS PARA  
SUBSTITUIÇÃO DE TECNOLOGIA DO FOSFATO DE ZINCO  
PARA A DE NANOCERÂMICO (COM POSSIBILIDADE DE  
REDUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS).

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado no Curso de Engenharia Mecânica, do  
Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia de Minas Gerais - IFMG, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Engenharia Mecânica.

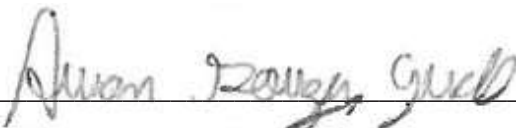
Aprovado em: 11 /12 /2019 pela banca examinadora:



Prof. Me. Ricardo de Lima Silva - IFMG (Orientador)



Prof. Me. Jaqueline das Graças Moura Oliveira- FPL



Prof. Me. Arian Souza Guedes – MU

## RESUMO:

Segundo COSTA, 2014, estima-se que 20% do PIB mundial seja utilizado para recuperar e/ou substituir componentes metálicos que sofrem processos corrosivos, sendo que 25% do total do PIB mundial poderia ser economizado com os tratamentos de proteção anticorrosivo conhecidos.

Já GOUVEIA, 2015 relata uma pesquisa realizada na USP em 2013, estima que 4% do PIB seja gasto para recuperar componentes e produtos metálicos produzidos pelas indústrias metalúrgicas devido a problemas com corrosão.

Diante da necessidade de aumentar a vida útil de componentes e estruturas metálicas contra a corrosão vários processos de tratamentos superficiais são empregados, sendo o processo de fosfatização mais pintura é um dos mais utilizados devido a seu custo, facilidade de aplicação e aderência. Dentre os vários tipos de fosfato, um dos mais utilizados é o fosfato de zinco, que confere excelente resistência a corrosão e grande aderência da tinta. Contudo, tem os inconvenientes de trabalhar com aquecimento e gerar grande quantidade de resíduo sólido, sendo classificado pela NBR 10004 como resíduo de classe 1 (tóxico ou reativo).

Para resolver estes inconvenientes, a indústria química desenvolveu uma nova tecnologia de nanocerâmico a base de zircônio, que trabalha em temperatura ambiente e diminui a quantidade de resíduos.

Este trabalho visa verificar a viabilidade técnica e econômica da tecnologia de nanocerâmico, através de testes experimentais e por meio de estudo de caso entre duas empresas, sendo uma com o processo de fosfato de zinco e outra com processo de nanocerâmico. Além disso, buscamos quantificar a redução de resíduos, contribuindo para o meio ambiente.

**Palavras chaves:** Tratamento de superfícies metálicas, Fosfato de zinco, nanocerâmico, Viabilidade econômica industrial, resíduos sólidos.

## **AGRADECIMENTOS:**

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que sempre me deu saúde e força de vontade para superar meus obstáculos. A minha família: Elizabeth de Oliveira, Drielly Leticya e Miguel Vitor, Maria Inês, Claudete de Oliveira e João Vitor.

Dedico a toda equipe IFMG – Betim, que disponibilizou os meios necessários de conhecimento e permitiu a divulgação deste trabalho, e especialmente aos professores: Ricardo de Lima Silva pela grande dedicação dispensada para o sucesso do trabalho e Bruno Baptista pelo grande incentivo e suporte desde o início do curso, como coordenador do curso de engenharia mecânica.

Agradeço ao professor João Paulo Campos Trigueiro pela contribuição e ensinamentos na área de química industrial.

Dedico também a todos os meus colegas da empresa RS Comércio de Produtos Químicos: Riza Elaine, Denise Aparecida, Greice Gomes, Renato, Glauber Sanches e Rinaldo Sanches, que permitiram a realização de todo este projeto e me auxiliaram com seus conhecimentos.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. JUSTIFICATIVA.....	16
3. OBJETIVOS.....	17
3.1 Geral:.....	17
3.2 específicos:.....	17
4. METODOLOGIA.....	17
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
5.1 Corrosão.....	19
5.1.1 Formas de corrosão.....	20
5.1.2. Mecanismos de proteção.....	21
5.1.2.1 Proteção por barreira.....	21
5.1.2.2 Proteção catódica.....	22
5.1.2.3 Proteção anódica.....	22
5.1.2.4 Corrosão em aço galvanizado.....	23
5.2 Fosfatização.....	24
5.2.1 Soluções de fosfatização:.....	26
5.2.1.1 Fosfato de ferro.....	26
5.2.1.2 Fosfato de Zinco.....	26
5.2.1.3 Fosfato de Manganês.....	27
5.2.1.4 Fosfato de Zinco tricatiônico.....	27
5.3 Processo de fosfatização por imersão em banho de fosfato de zinco.....	28
5.3.1 Etapas do processo.....	30
5.4 Impactos ambientais da fosfatização.....	30
5.5 Nanotecnologia.....	32
5.6 Nanotecnologia em tratamentos superficiais.....	34

5.6.1 Revestimento Nanocerâmico.....	35
6. TESTE EXPERIMENTAL DE REFERÊNCIA .....	42
6.1 Corpos de prova. ....	42
6.2 Aplicação com fosfato de zinco por imersão.....	43
6.2.1 Aplicação com nanocerâmico por imersão .....	43
6.3 Pintura dos corpos de prova .....	44
6.4 Ensaios mecânicos sobre os corpos de prova.....	45
6.4.1 Ensaio de Flexibilidade .....	45
6.4.2 Ensaio de Impacto .....	45
6.4.3 Ensaio de aderência .....	46
6.5 Ensaio de Névoa Salina Neutra ( <i>Salt-spray</i> ) .....	47
6.6 Resultado dos ensaios de referência.....	48
6.6.1 Ensaio de Flexibilidade .....	48
6.6.2 Ensaio de impacto .....	49
6.6.3 Ensaio de aderência .....	49
6.6.4 Ensaio de Névoa Salina Neutra ( <i>Salt-spray</i> ) .....	50
7. REPRODUÇÃO DOS TESTES EXPERIMENTAIS .....	53
7.1 Produtos utilizados para teste experimental: .....	53
7.2 Aplicação das amostras com fosfato de zinco. ....	54
7.3 Aplicação das amostras com nanocerâmico.....	54
7.4 Testes experimentais realizados em laboratório.....	55
7.5 Teste de Flexibilidade .....	56
7.6 Teste de Impacto .....	56
7.7 Teste de Aderência.....	56
8. EMPRESAS DESCRITAS NO ESTUDO DE CASO .....	58
8.1 Dados da empresa A .....	58
8.2 Dados da empresa B .....	61



9.	OBJETO DE ESTUDO .....	64
9.1	Estrutura das empresas A e B .....	65
9.2	Análise dos custos entre fosfato de zinco e nanocerâmico. ....	65
9.3	Avaliação dos custos na destinação da lama de fosfato .....	69
9.4.	Análise de impacto sobre os custos e variação cambial.....	71
10.	CONCLUSÃO.....	72
11.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
	REFERÊNCIAS.....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Condução do Estudo de Caso .....	18
Figura 2 - Proteção catódica do ferro. O zinco vai corroer e evitar a corrosão.....	21
Figura 3 - Proteção anódica do Ferro. Uma falha no revestimento e o substrato sofrerá corrosão localizada, muito mais perigosa. ....	23
Figura 4 - Morfologia de camadas fosfatizadas observadas ao MEV (Microscopia de eletrônico de varredura) (a) sobre aço carbono e (b) sobre aço galvanizado. ....	25
Figura 5 - Camada fosfatizada que sofreu a incorporação de lama. ....	29
Figura 6 - Etapas de um processo convencional de fosfatização.....	30
Figura 7 - Linha do tempo da evolução da nanotecnologia.....	33
Figura 8 - Imagem obtida por MEV sem (a) e com ATMP(b). ....	36
Figura 9 - Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato. ....	37
Figura 10 - Visualização da morfologia da camada nanocerâmica comparada com o fosfato de ferro sobre o aço.....	38
Figura 11 - Espessura da camada nanocerâmica com as camadas obtidas pelos diferentes tipos de fosfatização. ....	39
Figura 12 - Evolução de massa de revestimento depositado em função do tempo. .	39
Figura 13 - Performance da camada nanocerâmica comparada a de fosfato de ferro e de zinco, sendo medido o crescimento em mm da propagação de corrosão e qualidade do filme depositado.....	40
Figura 14 - Revestimento nanocerâmico como camada intermediária, antes da pintura por cataforese. ....	40
Figura 15 - Aspecto das chapas de aço carbono após processamento com fosfato de zinco e nanocerâmico .....	43
Figura 16 - Mandril cônico.....	45
Figura 17 - Equipamento para ensaio de impacto.....	46
Figura 18 - Câmara de teste de névoa salina neutra .....	47
Figura 19 - Resultado do teste de flexibilidade sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita com nanocerâmico .....	49
Figura 20 - Resultado do teste de impacto sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita com nanocerâmico .....	49

Figura 21 - Resultado do teste de aderência sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita.....	50
Figura 22 - Resultado do teste de Névoa Salina Neutra sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita com nanocerâmico.....	50
Figura 23 - 48 horas de teste de Névoa Salina Neutra sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita com nanocerâmico.....	50
Figura 24 - Teste de Névoa Salina Neutra, a amostra da esquerda com fosfato de zinco 432 horas, já a da direita com nanocerâmico 480 horas.....	51
Figura 25 - Teste de Névoa Salina Neutra, amostras com 628 horas, sendo a da esquerda com fosfato de zinco e a da direita com nanocerâmico 480 horas. ....	51
Figura 26 - Fluxo do processo de aplicação do fosfato de zinco.....	54
Figura 27 - Fluxo do processo de aplicação do nanocerâmico .....	55
Figura 28 - Amostras com revestimento metálico de fosfato de zinco + pintura a pó preta em aço carbono (A), zincada (B) e alumínio (C), submetidas ao teste de flexibilidade, impacto e aderência. ....	57
Figura 29 - Amostras com revestimento metálico nanocerâmico + pintura a pó preta em aço carbono (A), zincada (B) e alumínio (C), submetidas ao teste de flexibilidade, impacto e aderência. ....	57
Figura 30 - Caixas de aço para instalação de relógios medidores da empresa B, (A) Parte interna da caixa, (B) parte externa da caixa e (C) tampa da caixa .....	58
Figura 31 - Fluxo do processo de aplicação do fosfato de zinco da empresa A. ....	60
Figura 32 - Caixas de incêndio fabricadas pela empresa B .....	60
Figura 33 - Fluxo do processo de aplicação nanocerâmico da empresa B .....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Taxas de corrosão do aço galvanizado em diferentes ambientes.....	24
Tabela 2 - Composição química do aço carbono analisada conforme fornecedor. ...	41
Tabela 3 - Composição química dos corpos de prova cataforese.....	42
Tabela 4 - Composição química dos corpos de prova cataforese.....	43
Tabela 5 - Classificação do grau de aderência conforme NBR 11003.....	47
Tabela 6 - Análise de parâmetros do banho de fosfato de zircônio qual as amostras foram processadas.....	54
Tabela 7 - Parâmetros de trabalho dos produtos de linha fosfato de zinco.....	59
Tabela 8 - Parâmetros de trabalho dos produtos de linha nanocerâmico .....	61
Tabela 9 - Comparativo de área superficial e frequência de manutenção entre as empresas A e B.....	63
Tabela 10 - Comparativo de montagem de banho para troca de tecnologia de fosfatização de zinco para nanocerâmico .....	66
Tabela 11 – Parâmetros máximos dos metais Fe e Zn permitidos pela CONAMA 43 de 2011 .....	69
Tabela 12 - Comparação de viabilidade econômica sensibilizada pela variação do Dólar.....	70

## LISTA DE GRAFICOS

Gráfico 1 – Comparação de superfície tratada em m <sup>2</sup> .....	64
Gráfico 2 – Custo inicial da montagem somente troca de produtos. ....	66
Gráfico 3 – Custo inicial da montagem com troca de produtos + decantador .....	67
Gráfico 4 – Custo de manutenção em 1 ano, nanocerâmico x fosfato de zinco.....	68
Gráfico 5 - Custo de manutenção em 1 ano com a decantação e reposição do nanocerâmico.....	69
Gráfico 6 – Quantidade de resíduo sólido gerado pelas empresas .....	70
Gráfico 7 - Variação do preço do Dólar em 2 anos .....	70
Gráfico 8 – Comparação do custo de manutenção em 1 ano em função da variação cambial.....	71

## 1. INTRODUÇÃO

Os tratamentos de superfícies de componentes metálicos têm se tornado cada vez mais importantes, para o desenvolvimento de novos produtos duráveis e resistentes, pois melhoram a aderência do acabamento final da pintura e aumentam a proteção contra a corrosão dos materiais quando expostos as intempéries. As tecnologias atualmente empregadas para revestir os materiais metálicos seguem a tendem de ser cada vez mais eficientes e gerar menos resíduos.

BOSSARDI 2007 descreve o processo de fosfatização como um dos mais utilizados no processo de proteção superficial principalmente pela facilidade de aplicação, baixo custo e alta produtividade, podendo ser aplicado aos mais variados tamanhos e geometrias.

A fosfatização é um processo de pré-tratamento que acontece antes da pintura, que consiste em tratar a superfície retirando suas impurezas e sujeiras com um desengraxante, seguindo de lavagem, ativação da superfície através de um refinador, fosfatização onde ocorre a reação química na superfície das peças metálicas. O processo resulta em uma superfície com maior área de contato, promovendo um aumento significativo de aderência no revestimento final. Por fim ocorre a passivação, que sela os cristais de fosfato aumentando a resistência a corrosão dos componentes tratados.

A fosfatização tem como base metais como zinco, níquel ou manganês podendo ser aplicados os três juntos como no caso do tricatiônico ou separados como o de zinco, cada metal tem uma aplicação específica levando em consideração a superfície a ser tratada, a espessura da camada depositada e característica da camada.

Para que o fosfato se deposite sobre a superfície metálica é necessário o uso de aceleradores que, ao reagirem com o ferro, geram uma lama, ou borra, que se precipita no fundo do tanque. A lama ou borra é um rejeito do processo, sendo gerado em grande quantidade na forma resíduo sólido dentro do tanque de fosfatização.

Os resíduos gerados no processo contem metais pesados tais como ferro e zinco, e é considerado tóxico, quando em contato com a água de rios, lagos e

nascentes, podendo gerar eutrofização, isto é, a diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido na água, levando a morte das mais variadas espécies de animais e vegetais.

Diante dos inconvenientes gerados pelo resíduo do processo de fosfatização, foram desenvolvidos novos materiais para o tratamento superficial de metais e suas ligas, entre eles podemos destacar o revestimento nanocerâmico. (O autor)

ZARO 2010, descreve o revestimento nanocerâmico como vantajoso pois possuem uma maior resistência a oxidação, corrosão e desgaste em altas temperaturas sendo compatível com o processo de revestimento final, tais como tintas e vernizes.

Este processo, começa com o desengraxe para retiradas de sujidades, seguido de dupla limpeza com água, aplicação do nanocerâmico (para aumentar a área de contato da superfície do metal com o revestimento final), uma limpeza com água e por fim secagem dos componentes tratados.

O nanocerâmico utiliza uma composição à base de flúor e/ou zircônio e/ou titânio produzindo uma camada nano partículas, que tem camada média de 20 µm, sobre os substratos metálicos. O processo do nanocerâmico pode ser realizado a temperatura ambiente, não necessitando de aquecimento ou trocadores de calor, além de ser isento de metais pesados e componentes orgânicos ao contrário do fosfato tri catiônico que tem em sua composição zinco, níquel e manganês. (ZARO, 2010).

O fornecedor RS comercio de produtos químicos, que fornece ambas as tecnologias, informa que o nanocerâmico quando comparado ao processo de fosfatização, teve grande evolução podendo ser aplicado a temperatura ambiente, com uma camada menor aplicada na superfície do metal, tendo a mesma resistência a corrosão de um metal com a superfície fosfatizadas, gerando uma quantidade de borra desprezível quando comparado ao processo de fosfatização.

Sendo o nanocerâmico uma tecnologia nova e pouco difundida entre as empresas de tratamento de superfície, seu custo inicial de montagem é mais caro, contudo o fornecedor do produto alega que sua manutenção ao longo do ano contribui para diminuição dos custos.

Diante da constatação dos fornecedores, é necessário verificar na prática a equivalência quanto a resistência a corrosão e a viabilidade econômica custo para troca da tecnologia de fosfatização para a de nanocerâmico.

Este trabalho descreve um estudo de caso comparativo entre duas empresas situadas em Minas Gerais que durante o ano de 2019, verificando na prática se o processo de nanocerâmico fornece resistência a corrosão equivalente ao processo de fosfatização de zinco, sua viabilidade econômica para substituição do processo de fosfatização de zinco pelo nanocerâmico e seus reais benefícios para o meio ambiente, considerando a redução ou a extinção da geração da borra ou lama da fosfatização.

O trabalho é dividido em 12 capítulos:

Os capítulos iniciais são constituídos por: 1- Introdução, 2 – Justificativa, 3 – Objetivos e 4 – Metodologia.

Capítulo 5 – Revisão bibliográfica abordando a corrosão em componentes metálicos, suas formas, mecanismos de proteção contra corrosão, tipos de fosfatização, etapas dos processos de corrosão, impacto ambiental da fosfatização, nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais. E testes sobre componentes pintados.

Capítulo 6 e 7 – Reprodução de testes que atestam a equivalência entre as tecnologias de nanocerâmico com a de fosfatização com zinco.

Capítulo 8 e 9 – Comparação da viabilidade econômica da tecnologia de nanocerâmico quando comparada a de fosfatização com zinco, incluindo a montagem dos banhos e suas manutenções.

Capítulo 10 – Considerações finais.

Capítulo 11 – Conclusões.

Capítulo 12 – Bibliografia.

## **2. JUSTIFICATIVA**

Diante das novas tecnologias disponíveis para tratamentos de superfícies de peças metálicas, a fosfatização é amplamente utilizada na industrial, porém causa sérios impactos ambientais, tais como:

- Eutrofização das águas;



- Geração de resíduos sólidos e;
- Alto consumo de água e energia.

Atualmente, várias tecnologias estão sendo estudadas visando a substituição do processo de fosfatização, buscando a mesma eficiência protetiva contra corrosão ao mesmo tempo que diminui os impactos ambientais, o consumo de energia e a geração de resíduos sólidos.

Diante das novas tecnologias desenvolvidas se faz necessário a verificação da viabilidade técnica e um comparativo de valores entre as duas tecnologias já em aplicação produtiva.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral:**

Desenvolver um estudo comparativo, verificando a viabilidade técnica, e os custos de implantação e de tratamento de efluentes entre os tratamentos superficiais nanocerâmico e fosfatização de zinco.

#### **3.2 específicos:**

1.3.1. Verificar, através de bibliografias e trabalhos científicos, a comparação entre as tecnologias de fosfato de zinco e nanocerâmico a base de zircônio.

1.3.2. Executar testes tecnológicos, nos corpos de prova com revestimento de fosfatização de zinco e de nanometálico, para comparar as duas tecnologias.

1.3.3. Verificar os custos entre tecnologias e as possíveis reduções de resíduos e efluentes gerados no processo de revestimento metálico.

### **4. METODOLOGIA**

Segundo MIGUEL (2007), o estudo de caso tem natureza empírica e investiga um determinado fenômeno, geralmente contemporâneo, dentro de um contexto real de vida, quando as fronteiras entre o fenômeno e o contexto em que ele se insere não são claramente definidas.

Para este trabalho foram realizadas pesquisas de artigos científicos, dissertações e testes, e além de publicações em congressos, com objetivo de verificar o que existe de mais atualizado referente aos estudos de comparação de viabilidade técnica, econômica e ambiental sobre o tratamento de superficial com fosfatização de zinco, quando comparada ao tratamento à base de zircônio, também conhecido como nanocerâmico. Para tanto adotamos os seguintes procedimentos:

1- Reproduzir os testes mecânicos em corpos de prova, previamente preparados no laboratório do fornecedor dos produtos, com aplicação de ambas as tecnologias de tratamento de superfície combinado com pintura a pó preta.

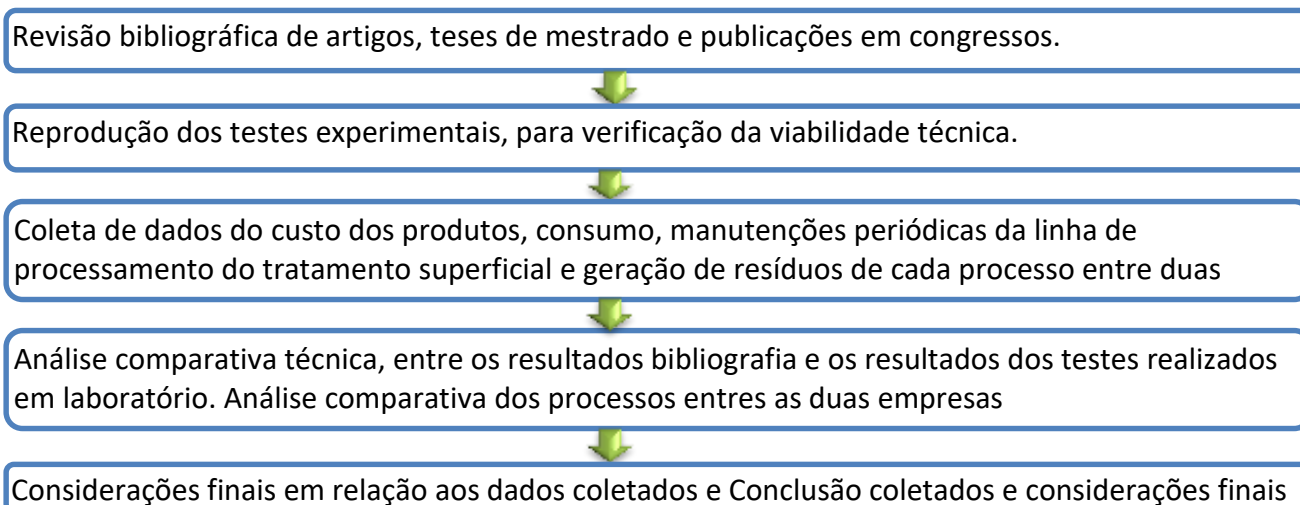
2- Comparar a, instalações e produtos das duas empresas analisadas, verificando a necessidade de adaptações na linha tratamento superficial e seus custos.

3- Comparar os custos dos produtos e de sua reposição ao longo de um ano.

4- Verificar a redução efetiva da lama ou borra do fosfato, comparando ao longo de um ano entre as duas empresas, levando em conta o processo e o custo para o descarte dos resíduos.

Para constatar a viabilidade técnica dos processos e produtos aplicados a fosfatização com zinco e nanocerâmico foram reproduzidos os testes apresentados no capítulo 6 testes experimentais de referência. A condução de todo trabalho é apresentada na figura 1.

Figura 1 - Condução do Estudo de Caso



FONTE: (Autor).

## 5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A importância metodológica de um trabalho pode ser justificada pela necessidade de embasamento científico adequado, geralmente caracterizado pela busca da melhor abordagem de pesquisa a ser utilizada para endereçar as questões da pesquisa, bem como seus respectivos métodos e técnicas para seu planejamento e condução (MIGUEL, 2007).

### 5.1 Corrosão

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração prejudica o desempenho do material deixando-o muitas vezes impróprio para uso. Problemas de corrosão acontecem nas mais diversas atividades e pelo fato de, em muitas delas, os investimentos serem de grande valor, a exigência é de que o material seja resistente à corrosão e tenha uma grande durabilidade (GENTIL, 2003).

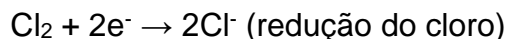
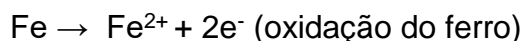
A corrosão afeta a sociedade de várias maneiras: necessidade de utilização de maiores coeficientes de segurança, necessidade de manutenção preventiva (pintura), utilização de materiais mais nobres, parada da utilização do equipamento ou da estrutura, contaminação de produto, perda de eficiência, perda de credibilidade, entre outros (GENTIL, 2003).

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

Embora pareçam insignificantes, os custos com a corrosão podem representar até 5 % do PIB de um país, desde a prevenção da corrosão até investimento para reparação.

A corrosão geralmente é um processo espontâneo, que caso não existisse o emprego de revestimentos protetores, temos total destruição dos materiais metálicos. Processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas, onde acontece uma transferência de elétrons de um componente químico para

outro. Assim, o ferro metálico em presença de cloro se oxida enquanto o cloro se reduz, conforme exemplificado nas reações abaixo:



Além disso, o meio corrosivo é de extrema importância no estudo de problemas de corrosão. Cada material possui suas propriedades específicas para cada meio, podendo ser resistente em ambiente severo, mas susceptíveis à corrosão em ambientes naturais (COSTA, 2011).

### 5.1.1 Formas de corrosão

A corrosão pode ocorrer de diversas formas, sendo que o conhecimento delas é muito importante para o estudo de casos. As formas de corrosão podem ser apresentadas de acordo com a maneira que ela se manifesta, aparência ou forma de ataque, sendo algumas descritas a seguir:

- Uniforme ou generalizada – perda uniforme de espessura;
- Galvânica – resultante do contato elétrico de materiais dissimilares, em presença de um eletrólito;
- Por placas – localizadas em algumas partes da peça;
- Pite – corrosão localizada formando defeitos pontuais, sendo uma forma de corrosão traiçoeira, pois pode levar à perfuração;
- Intergranular – se processa entre grãos da rede cristalina;
- Intragranular – se processa através dos grãos da rede cristalina;
- Filiforme – finos filamentos, porém não profundos que se propagam em diferentes direções;
- Sob tensão – ação combinada de uma tensão de tração e um ambiente corrosivo.
- Esfoliação – ocorre de forma paralela à superfície metálica de chapas onde se tem grãos achatados e ou alongados;
- Empolamento por H — penetração no metal, difundindo rapidamente na rede cristalina. (GENTIL 2003)

### **5.1.2. Mecanismos de proteção**

Para proteger a peça metálica e evitar ou então retardar o processo de corrosão, há diversos mecanismos: uso de inibidores de corrosão no meio, modificação da superfície metálica, proteção catódica e proteção anódica. No caso de modificação superficial, os revestimentos protetores atuam basicamente por três mecanismos de proteção: proteção por barreira, proteção catódica e proteção anódica. (ZARO, 2010).

#### **5.1.2.1 Proteção por barreira**

A proteção por barreira é o mecanismo mais utilizado para combater a corrosão em materiais metálicos. Esse mecanismo consiste em formar uma camada entre o substrato (metal) e o meio corrosivo (ZARO, 2010).

Em casos onde acontecem uma proteção natural (filme de oxidação), esta camada formada geralmente é porosa e permeável permitindo assim a corrosão do material. Os revestimentos usados para reduzir a corrosão podem ser inorgânicos, metálicos ou orgânicos. O revestimento deve possuir um grau elevado de adesão à superfície (ZARO, 2010).

Os revestimentos inorgânicos são chamados de revestimentos de conversão devido à forma como são obtidos. Normalmente são porosos, necessitando um tratamento posterior. Como exemplo deste tipo de revestimento temos a fosfatização, anodização e cromatização. Já no revestimento metálico usa-se outro metal mais ativo, também dito como nobre, para revestir a metal base. No caso de usar um metal mais ativo, este atua como anodo de sacrifício corroendo antes que o substrato (ZARO, 2010).

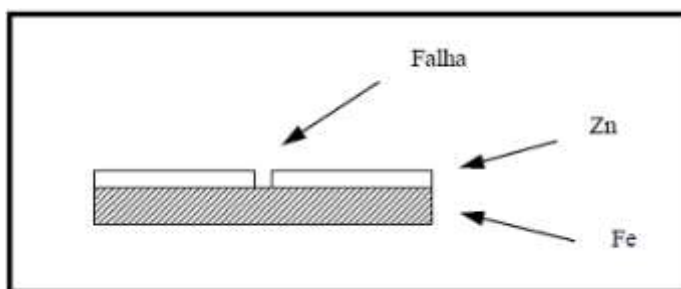
Em caso de revestimento com metal mais nobre, a proteção será maior desde que o revestimento seja uniforme e não contenha ranhuras ou falhas, pois caso isso ocorra, o substrato irá corroer, independente do revestimento. Cladização, imersão a quente e eletrodeposição são os processos empregados para obtenção de revestimentos metálicos. (GENTIL, 2003).

### 5.1.2.2 Proteção catódica

A proteção catódica é uma técnica usada em todo mundo para proteger tubulações enterradas (gasodutos, oleodutos), plataformas marinhas, navios e embarcações e em grande parte de peças que envolvam o transporte de petróleo. Tem como grande virtude um controle seguro da corrosão, não sendo necessário desenterrar a tubulação, por exemplo, para avaliação. A proteção catódica pode ser por dois sistemas: usando anodo de sacrifício ou por corrente impressa. (ROBERGE, 2008).

Os revestimentos de proteção catódica ocorrem quando um metal mais ativo é usado como revestimento de um metal mais nobre. O sistema que exemplifica bem é o aço galvanizado. Caso ocorra uma falha neste material, um par galvânico fica exposto e, como o zinco oxida preferencialmente ao ferro, ele funcionará como ânodo e o ferro como cátodo, como é mostrado na figura 2.

Figura 2 - Proteção catódica do ferro. O zinco vai corroer e evitar a corrosão do ferro.



FONTE: CAPIOTTO (2006)

### 5.1.2.3 Proteção anódica

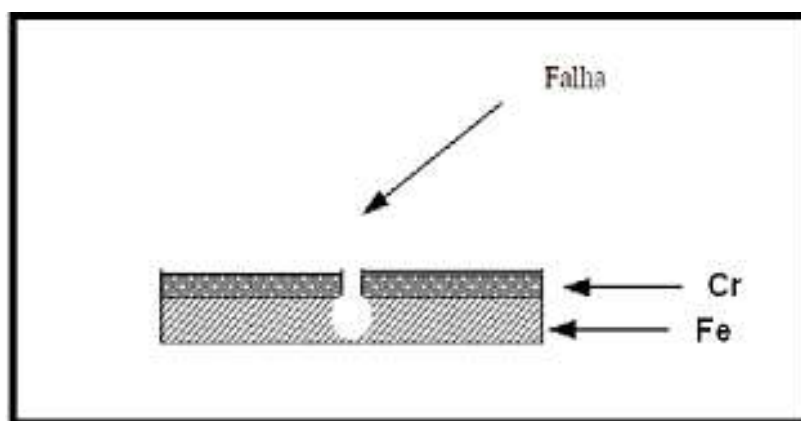
A proteção anódica se dá pela formação de uma película protetora, através da aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente possibilita a passivação do material metálico, porém deve-se ter o controle do potencial, uma vez que um potencial muito alto pode voltar a dissolver o metal. É uma técnica usada em condições extremamente corrosivas. Nesta técnica há uma distribuição uniforme de densidade de corrente, necessitando apenas um só catodo auxiliar para proteger grandes extensões (GENTIL, 2003).

Outra possibilidade de acontecer a proteção anódica de um metal é permitir a passivação de um material ativo, como, por exemplo, o alumínio. Uma

anodização permite a formação de uma camada de óxido sobre a superfície metálica, impedindo a continuidade da corrosão (ZARO, 2010).

Também há possibilidade é revestir com outro metal mais nobre, por exemplo, a proteção do aço por cromo (mais nobre). Porém este tipo de proteção requer um grande cuidado, uma vez que uma falha no revestimento provocará corrosão severa no substrato como é mostrado na Figura 4 (CAPIOTTO, 2006).

Figura 3 - Proteção anódica do Ferro. Uma falha no revestimento e o substrato sofrerá corrosão localizada, muito mais perigosa.



FONTE: CAPIOTTO (2006)

#### 5.1.2.4 Corrosão em aço galvanizado

O zinco é muito utilizado em revestimentos, sendo o exemplo mais empregado no aço galvanizado. O aço galvanizado é obtido por imersão a quente, processo que consiste em mergulhar a peça de aço em um banho de zinco fundente. Após o aço atingir a temperatura do banho, forma-se uma camada aderente de liga zinco-ferro na superfície do aço e outra de zinco puro. Ambas têm fator de contribuição na resistência à corrosão e na vida útil do produto. A camada zinco-ferro depende da temperatura do banho e do tempo de imersão. Quanto maior for a temperatura e o tempo em imersão, maior será a espessura da camada formada. A camada de zinco depende também da velocidade de retirada do banho e do tempo de resfriamento (ZARO, 2010)

Quando o aço galvanizado é exposto a atmosferas não-poluídas o óxido formado pelo contato com o  $\text{CO}_2$  é de características protetoras. Já em ambientes industriais temos um processo severo de corrosão, pois neste caso temos a formação de sulfato de zinco solúvel, logo não protetor. O aço galvanizado tem sofrido casos de

corrosão mais acentuados quando exposto a um pH muito ácido ou muito alcalino. Na tabela 1 a seguir é apresentado a taxa média de corrosão do aço galvanizado em diferentes atmosferas. (ZARO, 2010, apud GENTIL, 2003; JUNIOR, 2006 e ROBERGE, 2008)

Tabela 1 - Taxas de corrosão do aço galvanizado em diferentes ambientes.

Atmosfera	Penetração média ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )
Industrial	6,3
Marinha	1,5
Rural	1,1
Árida	0,2

FONTE:

ZARO (2010) apud ROBERGE (2008)

As superfícies galvanizadas apresentam problemas de aderência para tintas de um modo geral. É comum ver placas de aço galvanizado pintadas e apresentando descascamento poucos meses após a sua aplicação. Isso acontece porque os sais formados pela oxidação do zinco têm características alcalinas. Eles são formados quando a água e o oxigênio permeiam o filme de tinta e atacam o substrato de zinco. Estes sais reagem com acidez da tinta transformando-a em uma espécie de sabão, processo de saponificação, que causa o descascamento da tinta. Para galvanizado o ideal é usar tintas que não são saponificáveis (HOCH, 2006).

## 5.2 Fosfatização

A fosfatização é um tratamento de conversão da superfície metálica em um fosfato insolúvel do íon metálico. O fosfato insolúvel precipita sobre o metal modificando as suas propriedades superficiais formando uma camada espessa e porosa de finos cristais de fosfato fortemente ligado ao substrato. (PANOSSIAN, 2004 e DONOFRIO, 2004 e FLIS, 1997).

A fosfatização de aço, aço galvanizado, zinco e alumínio, por vezes, representam etapas essenciais em muitas áreas de acabamento superficial. É empregada com a finalidade de pré-tratamento antes da pintura, aumentando a proteção contra a corrosão, auxiliando na conformação a frio, e melhorando as



propriedades de atrito de deslizamento de componentes em contato deslizante (ZARO, 2010)

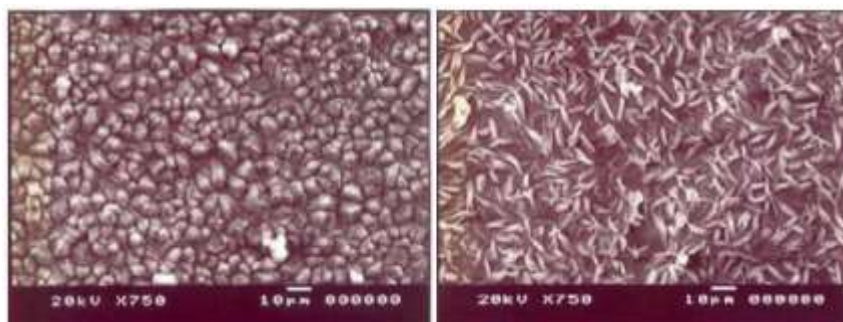
O processo foi descoberto em 1869 por Ross, porém a primeira aplicação em escala industrial foi no ano de 1906, realizada e patenteada por Coslett, tornando-se um marco até os dias atuais. Pesquisas na área fizeram com que o processo de fosfatização se tornasse um processo altamente eficiente e atrativo.

Devido à sua economia, velocidade de operação e capacidade para obter excelente resistência à corrosão, resistência ao desgaste, adesão e propriedades lubrificantes, a fosfatização desempenha um papel significativo no segmento automotivo e diversas outras aplicações industriais (PANOSSIAN, 2004; DONOFRIO, 2004; JEGANNATHANA, 2009).

Sua maior utilização, no entanto, é como camada intermediária entre o substrato e a pintura, pois a camada de fosfato, que se forma por ser porosa, oferece uma grande aderência, resultando em uma excelente resistência à corrosão. Neste caso, apresenta um comportamento sinérgico e o aumento de resistência à corrosão chega a 700 vezes (GNECCO, MARIANO e FERNANDES, 2003).

A superfície do substrato metálico interfere diretamente na formação dos cristais de fosfato que devido ao seu tamanho e forma tem características distintas uma análise microscópica se faz necessária para atestar a qualidade dos cristais depositados e superfície, seu fechamento, tamanho e forma. Através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é possível verificar que a camada de fosfato é diferente para o aço e aço galvanizado. Na chapa galvanizada os grãos possuem formato de agulha, enquanto na chapa de aço-carbono os grãos têm formato circular apresentados na Figura 5. (20; 21). (ZARO, 2010 apud DE BEM, 2008).

Figura 4 - Morfologia de camadas fosfatizadas observadas ao MEV (Microscopia de eletrônico de varredura) (a) sobre aço carbono e (b) sobre aço galvanizado.



FONTE: (ZARO, 2010, apud DE BEM, 2008)

Para cada substrato metálicos existe um tipo de fosfato específico, sua aplicação e qualidade da camada deposita variam de acordo com de acordo com os seguintes aspectos:

- Composição do banho;
- Temperatura;
- Tempo;
- Modo de aplicação; este item é muito importante pois influencia na camada formada, no tamanho e forma do cristal, na quantidade de lodo, o qual prejudica o desempenho do processo.

### **5.2.1 Soluções de fosfatização:**

A solução fosfatizante, conhecido na indústria como banho de fosfatização, pode ser de quatro tipos: fosfato de ferro, fosfato de zinco, fosfato de manganês e fosfato tri catiônico (Zn, Mn, Ni) (ZARO, 2010).

#### **5.2.1.1 Fosfato de ferro**

Também chamado de fosfato não-cristalino, é obtido quando o teor de ferro é baixo. Esse fosfato não-cristalino é que uma mistura de fosfato de ferro e óxido de ferro. As camadas obtidas geralmente são finas, exibem boa aderência para tintas, além de apresentar um custo baixo. Outra grande vantagem é a possibilidade de combinar as ações de desengraxe e fosfatização em uma operação (ZARO, 2010).

#### **5.2.1.2 Fosfato de Zinco**

O fosfato de zinco é o mais usado, pois é versátil e confiável, indicado para ambientes mais corrosivos. Pode formar uma camada de fosfato mais espessa e tem uma grande capacidade de reter óleos e lubrificantes. Apresenta como inconveniente a sua baixa resistência à alta temperatura.

Para aço galvanizado quando o banho contém unicamente fosfato diácido de zinco, a camada fosfatizada é constituída exclusivamente de hopeíta, um fosfato neutro de zinco, cristalizado no sistema ortorrômbico, com quatro moléculas de água

de cristalização, de fórmula molecular  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (ZARO,2010).

### 5.2.1.3 Fosfato de Manganês

O fosfato de manganês é obtido em mistura com o fosfato de ferro na forma de cristais grandes, formado camadas pesadas, com estrutura cristalina. São obtidos somente por imersão. As camadas podem ser relativamente espessas e esse fosfato resiste até 200°C sem danificar (ZARO, 2010).

### 5.2.1.4 Fosfato de Zinco tricatiônico

Esse tipo de camada nada mais é que camadas de fosfato de zinco modificadas se adicionando ao banho sais de níquel e manganês ou cálcio. Nestes casos, têm-se na camada fosfatos duplos do tipo  $Zn_2Me(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , onde se representa níquel ou manganês. O zinco continua sendo o principal constituinte da camada. A adição dos íons de níquel e manganês promove um refinamento de grão e um aumento da resistência à corrosão da camada fosfatizada. Este tipo de camada também é chamado de fosfato de zinco tri catiônico (PANOSSIAN, 2004).

No caso de fosfatização de aço zincado, a presença de íons de níquel e manganês promove a modificação do fosfato de zinco formado (hopeíta modificada) tornando-a equivalente ao fosfato duplo de zinco e de ferro (fosfilita).

O banho tricatiônico é o mais empregado industrialmente, devido a sua maior eficiência, contudo é o mais caro e o mais oneroso quanto ao descarte industrial por causa da presença de metais pesados.

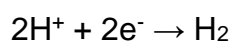
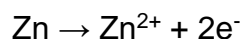
Em alguns casos, o uso de uma etapa de pré-fosfatização é utilizada, evitando danos ao revestimento de zinco quando este sofre esforços mecânicos, além de melhorar o desempenho contra a corrosão, contudo ensaios eletroquímicos mostraram que o desempenho do uso da pré-fosfatização ou não são semelhantes (BANCKZEK, 2005 e BUSTAMANTE 2003).

### 5.3 Processo de fosfatização por imersão em banho de fosfato de zinco

Os revestimentos a base de fosfato de zinco são obtidos pela formação de uma camada de fosfatos insolúveis. O revestimento formado é um conjunto de monocristais que se combinam formando uma camada relativamente compacta.

A reação de fosfatização é caracterizada pelo princípio da corrosão ácida do zinco e posterior precipitação do fosfato de zinco. A dissolução do zinco, mostrada a seguir e a reação do hidrogênio, próximo a superfície, aumentam o pH (ZARO, 2010)

As reações podem ser representadas pelas formulas abaixo:

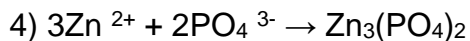
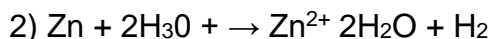
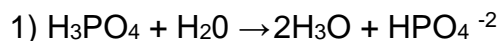


Na interface do substrato metálico com o banho de fosfato ocorre a transformação do fosfato de zinco solúvel em fosfato de zinco insolúvel no qual o fosfato de zinco se deposita na superfície do substrato, devido às reações de corrosão. Normalmente a solução fosfatizante é saturada com fosfato de zinco primário, entretanto, por causa do aumento do pH na superfície do metal, a quantidade de ácido fosfórico livre muda e a concentração de fosfato aumenta (ZARO, 2010).

O crescimento dos cristais de fosfato continua até a cobertura completa da superfície por causa da diminuição de prótons. Geralmente, o tamanho de cristal do fosfato de zinco pode ser refinado por uma solução aquosa de fosfato de titânio. Essas partículas são aplicadas imediatamente antes da fosfatização (WOLPERS e ANGELI, 2001; BOSSARDI, 2007).

Com a conversão de fosfatos primários solúveis em metais pesados insolúveis na regeneração de ácidos fosfóricos, acredita-se que a presença de certa quantidade de ácidos fosfóricos livres é necessária para inibir a hidrólise e manter o banho estável para que ocorra a deposição do revestimento de fosfato. Altas temperaturas favorecem a precipitação de fosfatos terciários em um tempo mais curto, no entanto, demandam maior quantidade de ácido fosfórico. (ZARO, 2010, apud DE BEM, 2008)

Partindo-se de uma solução contendo fosfato de zinco e ácido fosfórico livre, para o caso de zinco como metal base tem-se:



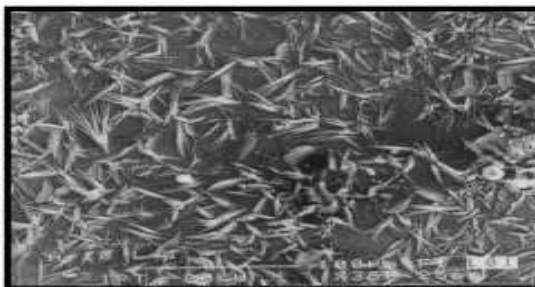
A adição de pequenas quantidades de ferro nos banhos de fosfato de zinco é benéfica, pois ajuda na formação de uma fina camada cristalina e uma menor porosidade do revestimento (ZARO, 2010, apud D., WENG, 1996).

Altas concentrações de ferro, provenientes do ataque do ácido fosfórico, dentro do banho de fosfato geram grande quantidade de lama. A formação de lama nos processos de fosfatização faz parte do processo e é difícil de ser evitada. Nos processos de fosfatização de metais ferrosos, esta lama é basicamente constituída de fosfato férrico: quando se fosfatiza um aço, mesmo na ausência de íons de ferro, o banho vai enriquecendo com íons ferrosos que pela ação do oxigênio dissolvido (no caso de banhos não-acelerados) ou pela ação dos oxidantes (no caso de banhos acelerados) passam a íons férricos e precipitam em forma de lama. Além do fosfato férrico, a lama contém sempre uma quantidade de fosfatos de metais que fazem parte da formulação do banho, como fosfato de zinco, manganês ou cálcio.

Estes últimos formam-se por desbalanceamento do banho. A lama pode apresentar-se na forma cristalina de fácil sedimentação ou flocula com dificuldade de sedimentação. A temperatura e a acidez livre são dois dos fatores que mais contribuem para a formação de lama, a qual é indesejada principalmente por dois fatores:

- Questões econômicas: desperdício de fosfato, retirada da lama custa dinheiro.
- Qualidade da camada: a lama fica em suspensão quando agitada, podendo ser incorporada na camada formada no substrato. (Figura 6) (PANOSSIAN, 2004).

Figura 5 - Camada fosfatizada que sofreu a incorporação de lama.



FONTE: (ZARO, 2010, apud PASSIAN, 2004)

### 5.3.1 Etapas do processo

O processo de fosfatização por imersão, exemplificado na Figura 7, é constituído de sete etapas. A primeira etapa é o desengraxe alcalino, com objetivo de remover óleos e sujidades presentes. Entre cada processo, há uma etapa de lavagem, com o intuito de evitar possíveis contaminações dos banhos posteriores. A segunda etapa é a decapagem ácida para remover óxidos e carepas. No caso do aço galvanizado esta etapa pode ser omitida, pois decapagem ácida acaba sendo prejudicial. (ZARO, 2010)

O refinador é usado para criar pontos de nucleação na superfície metálica que induzam à formação de cristais pequenos e aderidos. Os sais de titânio, como já mencionado, são usados nessa etapa. Segue-se o processo com a fosfatização e mais uma lavagem. (ZARO, 2010)

A etapa de passivação é o fechamento dos poros dos cristais de fosfato se faz necessária para se obter a aparência desejada, resistência a corrosão e outras propriedades. Isso porque os revestimentos de fosfato apresentam uma porosidade de cerca de 0,5 %. Os poros se constituirão em grandes áreas anódicas altamente ativas. No caso de uma posterior pintura, esta etapa não é totalmente necessária. Por fim a peça sofre a etapa de secagem e pintura se necessária (GENTIL, 2003).

Figura 6 - Etapas de um processo convencional de fosfatização.



FONTE: (BOSSARDI, 2007)

### 5.4 Impactos ambientais da fosfatização

Em função da área superficial e da quantidade de peças a ser tratada, o processo de fosfatização emprega volumes elevados de água e gera consequentemente, quantidades consideráveis de resíduos sólidos e efluentes líquidos. (SIMAS, 2007)

Os efluentes líquidos oriundos dos processos industriais de fosfatização causam graves problemas de poluição hídrica por conterem metais pesados, que acima de determinadas concentrações podem ser tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano. A reciclagem ou reuso das águas para fins diversos pode diminuir a demanda de água dos mananciais e minimizar a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgotos ou rios (CENTENARO, 2015).

A grande maioria das empresas tem uma visão incompleta dos impactos ambientais causados pela atividade galvânica, gerando assim dificuldades na implantação de programas ambientais. As mudanças de processos ou produtos por outros com menores impactos ambientais se deve muito mais ao fato das pressões externas do que pela conscientização ambiental propriamente dita (ZARO, 2010).

A preocupação não está em prejudicar o meio ambiente ou não, mas apenas no lado econômico e social. A busca pela solução de problemas ambientais, dentro dos princípios de prevenção, aumenta a produtividade, melhora a competitividade e estimula a inovação (TOCCHETTO, 2004).

O lodo gerado no processo de fosfatização, também chamado de “borra de fosfato” é classificado segundo a NBR 10004 em Resíduos Perigosos (classe I). Existem vários métodos de disposição e tratamento dos lodos, sendo que o mais usado é o aterro industrial. Hidrometalurgia e eletrometalurgia também podem ser aplicados, porém ainda necessitam de um estudo mais aprofundado, e ainda estão longe de serem aplicadas para este fim em escala industrial (BOSSARDI, 2007; SIMAS, 2007).

Um dos meios encontrados para utilização da lama de fosfato é usá-la no co-processamento em fornos de cimento pois não causa danos ao processo de clínquerização. A incorporação da lama não causou modificações no rendimento do processo de clínqueres e também não apresentou modificações atípicas nas fases formadas. (ZARO, 2010)

Também existe a possibilidade da utilização da lama de fosfatização para a produção de mudas de espécies nativas usadas em reflorestamento. Foram usados três tipos de espécies nativas e os resultados obtidos mostraram que o lama de fosfatização possui alto potencial para utilização na agricultura, porém necessitam-se mais estudos para dimensionar a quantidade adequada a ser usada como fonte de nutrientes (BOSSARDI, 2007).

Como o passivo ambiental grande no processo de fosfatização, que gera grande quantidade de lama, vários fornecedores de produtos químicos desenvolvem novos processos de pré-tratamentos visando reduzir os resíduos industriais e também realizar o desenvolvimento sustentável. Entre os novos processos de pré-tratamentos que visam substituir o processo de fosfatização, reduzir o impacto ambiental e promover o progresso nos pré-tratamentos destaque-se o de nanocerâmico. O tratamento nanocerâmico de superfície utiliza a nanotecnologia que possui menor consumo de energia pois trabalha à temperatura ambiente, é um processo apropriado para diversos metais, possibilita aplicação sem enxágue ao término do processo gerando economia na utilização de água, excelente promoção de aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico, podendo gerar até 40 vezes menos resíduos sólidos com um tratamento simples dos resíduos líquidos e é um processo compatível com os equipamentos utilizados atualmente. (ZARO, 2010, apud SOARES, 2010)

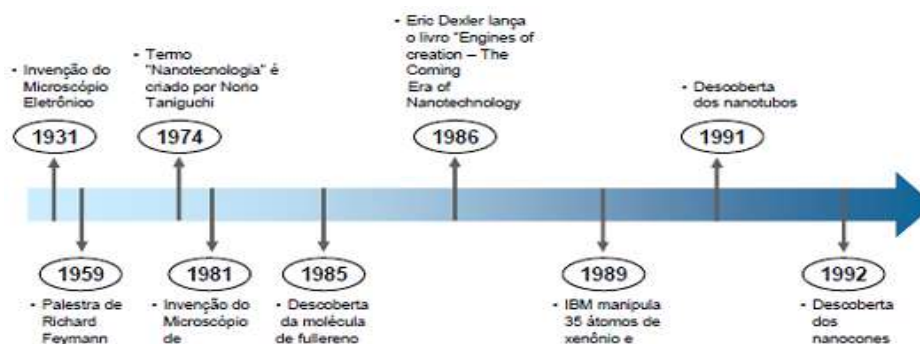
## **5.5 Nanotecnologia**

A definição frequente de nanotecnologia usada é a tecnologia que envolve a fabricação de estruturas, aparelhos e sistemas com propriedades e funções novas devido a arranjos dos seus átomos à escala de 1 a 100 nanômetros. A ideia de utilizar estruturas atômicas construído átomo a átomo foi proposta por Richard Feynman num famoso discurso em 1959, durante um encontro da Sociedade Americana de Física na Universidade da Califórnia (BORSSARDI, 2007).

O grande impulso da nanotecnologia veio a partir do lançamento de um livro (livro “Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology”) e da tese de doutorado realizados pelo professor K. Eric Drexler do Massachusetts Institute of Technology – MIT (ZARO, 2010). A Figura 7 mostra a cronologia dos fatos da Nanociência.



Figura 7 - Linha do tempo da evolução da nanotecnologia



Fonte: MARTINS (2009)

Na escala nanométrica, um material passa a se comportar com base na física quântica, que difere em vários pontos da física clássica. Propriedades térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas podem ser atingidas quando certos materiais são submetidos à miniaturização em nano partículas, mantendo-se a mesma composição química (VON HOHENDORFF, 2018)

Reações químicas também podem ocorrer entre diferentes elementos químicos em proporções muito menores, dado que partículas nanométricas apresentam uma área de contato muito maior. A capacidade de manipular o átomo abre muitas perspectivas. Observar a matéria e trabalhá-la à escala atômica constitui um horizonte de inovações com grande potencial. De uma maneira geral, os principais benefícios do avanço da Nanotecnologia são (COSTA, 2011):

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

A Nanotecnologia, ainda que em sua fase de desenvolvimento, já pode ser encontrada em diversos produtos inovadores e eficientes. Vidros para automóveis, óculos de sol, equipamentos esportivos, protetores solar e cosmético, tecidos, televisores, chips, memórias para computadores, entre outros. O Brasil possui muita iniciativa de pesquisa, algumas sendo de ponta, porém carece de empresas dispostas a investir e comercializar produtos nano tecnológicos. Podemos separar a Nanotecnologia em três grandes áreas:

- Biotecnologia;
- Semicondutores;

- Novos materiais, como, por exemplo, nano tubos de carbono.

A caracterização dos eventuais impactos sanitários, devido aos produtos baseados em nanotecnologia, é que não se conhece efetivamente os nano produtos que se fabrica. Constituídos frequentemente de uma mistura de nano fibras, nano partículas e diversos catalisadores (alumínio ou ferro), os nano tubos já comercializados parecem ter efeitos ainda mais inflamatórios que os pouco purificados. Alguns são citados a seguir:

- Nano pós que podem difundir-se por todos os espaços corporais, alvéolos pulmonares, sangue e mesmo através da barreira hemato-encefálica que protege o cérebro;
- A forma dos nano produtos pode originar efeitos tóxicos. Assim, a exemplo das fibras de amianto, os nano tubos de carbono poderiam fixar-se nos alvéolos pulmonares e provocar cancros;
- As nano partículas do óxido titânio e do dióxido de zinco usados em um grande número cosméticos, protetores solares e produtos pessoais do cuidado são fotoativos, produzindo radicais livres e causando danos do DNA às células humanas da pele quando exposto às radiações UV. (SOARES, 2010)

## 5.6 Nanotecnologia em tratamentos superficiais

A nanotecnologia tem sido usada em processos de tratamentos superficiais, ambientalmente favorável em comparação com o processo de fosfatização pois possui características interessantes como a ausência de metais pesados (Ni, Cr), redução de lodo gerado, além de ser economicamente viável por requerer menos estágios no processo e é realizada a temperatura ambiente. Possuem como características uma fina camada, na ordem nanométrica. (ZARO, 2010, apud RAKIEWICZ, 2008)

A fosfatização será completamente substituída por processos que usam nanotecnologia. Para Beatriz revestimentos nanocerâmico e silanos têm dupla finalidade de proteção: proteger os metais e o meio ambiente (ZARO, 2010).

A exemplo de produtos nano tecnológicos os filmes poliméricos contendo silanos surgem como alternativa de passivação dos substratos à base de zinco, pois

são moléculas que podem atuar como agentes de acoplamento, promotores de adesão e como protetores de superfícies (DOS SANTOS, 2006).

### 5.6.1 Revestimento Nanocerâmico

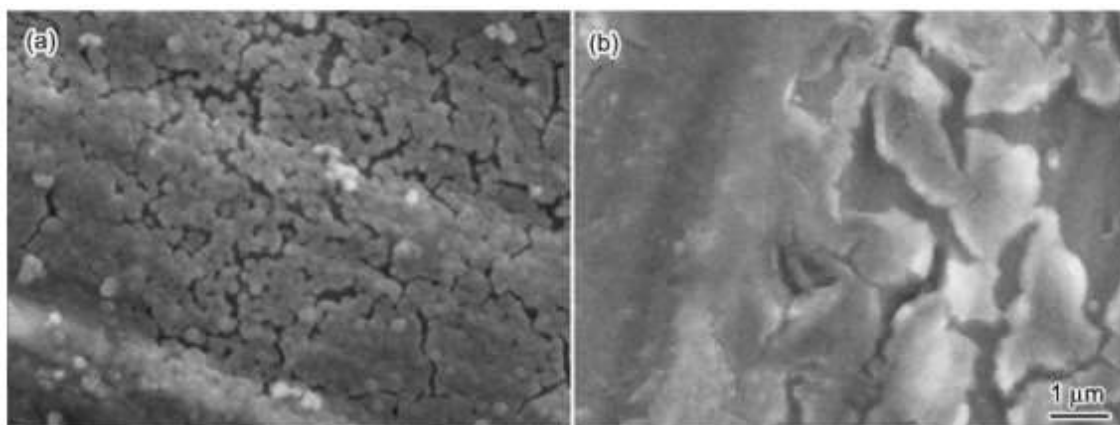
Essa nova geração de pré-tratamentos de superfície ecológica, econômica, isenta de metais pesados e dos íons de fosfatos que causam eutrofização das águas (podendo causar a morte de animais) é baseada em uma combinação de nanoestrutura de cerâmica do tipo óxido metálico, com metais como zircônio e ou/titânio (DRONIOU, 2005).

Entre os revestimentos desenvolvidos para substituir a fosfatização e banhos livre de cromo, os banhos baseados em zircônio e/ou titânio tiveram grande aceitação. Os banhos usados são normalmente uma solução aquosa de fluoretos de boro, sílica, titânio ou zircônio. O banho pode conter polímeros orgânicos para uma maior proteção à corrosão. Além disso, uma pequena quantidade de hexafluor pode ser adicionada para aumentar a dissolução do filme de óxido formado (ZARO, 2010, apud NORDLIENA, 2002).

A incorporação de nano partículas cerâmicas em tintas oferece uma melhor qualidade nas tintas comercializadas. Durante o processo de pintura, as nano partículas flutuam livremente na tinta, de tal forma que quando as peças são colocadas em altas temperaturas para o processo de cura da tinta, as redes cruzadas de nano partículas formam uma densa rede ao contrário das longas cadeias moleculares formadas na pintura convencional. Isso permite ao verniz uma proteção mais eficaz à peça contra o desgaste (SAJI, 2007).

Através do (MEV) foi verificada a morfologia e estrutura, mostrado na Figura 8 que o revestimento híbrido parece ter uma distribuição muito mais densa do que o revestimento somente a base zircônio/titânio. (ZARO, 2010, apud WANG, SHAUANGHONG, LIU, CHANGSHENG e SHAN, FENGIUN, 2009; WANG, S.H., LIU, C.S. e SHAN, F.J, 2008).

Figura 8 - Imagem obtida por MEV sem (a) e com ATMP(b).

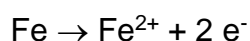
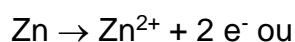


FONTE: (ZARO, 2010, apud WANG, SHUANGHONG, LIU, CHANGSHENG e SHAN, FENGJUN., 2009)

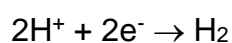
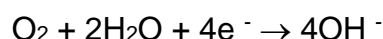
A zircônia é um material que tecnicamente viável pois oferece alta resistência mecânica, resistência à temperatura e estabilidade química, usado em laminas de turbinas, revestimentos ópticos com alta transparência e índice de refração e também como anti-corrosão em revestimentos de barreira. Seu processo pode ser deposição por spray em pirólise, sendo este o mais utilizado, pois apresenta baixo custo e possibilidade de trabalhar na temperatura ambiente (ZARO, 2010).

A camada formada tem uma estrutura amorfa atingindo um tamanho de partícula de 90nm até 500nm. Camadas de zircônia depositadas por este método têm demonstrado eficiência em meios ácidos, no entanto em meios salinos a proteção é ruim. A camada atua como uma barreira física, reduzindo a densidade de corrente. (PAREJA, 2006)

Na formação do revestimento de zircônio/titânio, o zinco e o ferro tem grande solubilidade e dissolve-se formando:

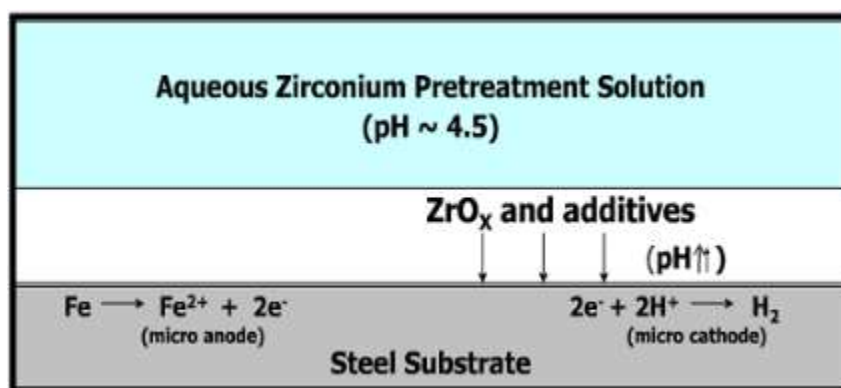


O principal processo é o de redução do oxigênio ou evolução do hidrogênio:



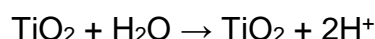
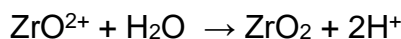
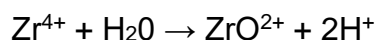
A Figura 9 exemplifica o processo de formação da camada nanocerâmica em um substrato de aço.

Figura 9 - Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato.



FORNE: (RAKIEWICZ, 2008)

Essa reação ocorre preferencialmente nas partículas intermetálicas, ou defeitos superficiais. Devido à grande proporção anodo-catodo, a razão de matriz atacada por unidade de área é pequena. A alcalinidade local formada próxima das partículas intermetálicas, irá favorecer a sequência de reações químicas e eletroquímicas também nas partículas intermetálicas, levando a precipitação de  $ZrO_2$  e  $TiO_4$  (ZARO, 2010).:



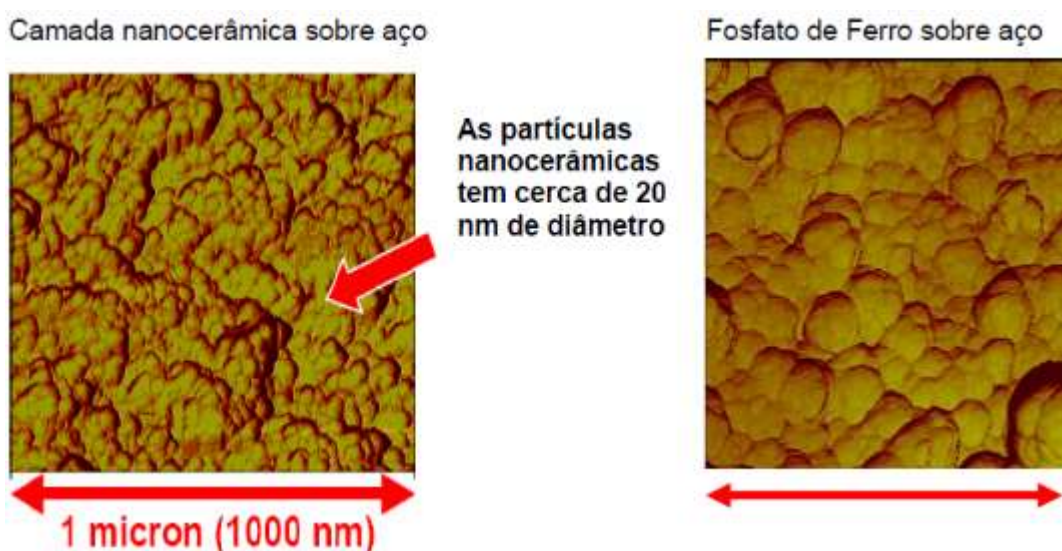
Outro modo de revestimento de conversão pode ser obtido usando uma solução de tetracloreto de titânio, ácido fluorsilicato e ácido nítrico. Estudos mostraram que em um pH muito ácido é insuficiente para precipitar o revestimento. Já em pH muito alto, a conversão química do revestimento é não-uniforme (ZARO, 2010).

A faixa de pH considerada ideal é entre 2,5 e 4,0. O aumento do pH local na proximidade da superfície conduz a hidróxido de titânio, hidróxido de zinco e hidróxido de silício a precipitarem sobre a superfície de zinco. O processo de corrosão do zinco em solução de conversão de titânio é uma combinação de zinco em dissolução anódica e evolução de hidrogênio ou de redução de oxigênio como processo catódico (ZARO, 2010).

Compostos de titânio são conhecidos como inibidores catódicos, que podem reduzir a reação catódica do processo. (ZHU, LIGUN, YANG, FEI e DING, NAN, 2007)

O processo nanocerâmico utiliza uma composição à base de flúor e/ou zircônio e/ou titânio para produzir uma camada nanocerâmica sobre substratos metálicos (ferro, aço, zinco e alumínio), isento de metais pesados e componentes orgânicos. Este processo, aliado aos outros fatores, compõe uma camada nanocerâmica. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas. Devido a sua estrutura estas partículas possuem um tamanho na escala do nanômetro, ficando em torno de 20nm de diâmetro. Essa camada pode ser visualizada através da AFM (Atomic Force Microscopy), conforme mostra na figura 10, apresentando-se fechada e amorfa. A espessura da camada nanocerâmica comparada com as camadas obtidas nos diferentes processos de fosfatização pode ser observada na figura 11 (BOSSARDI, 2007).

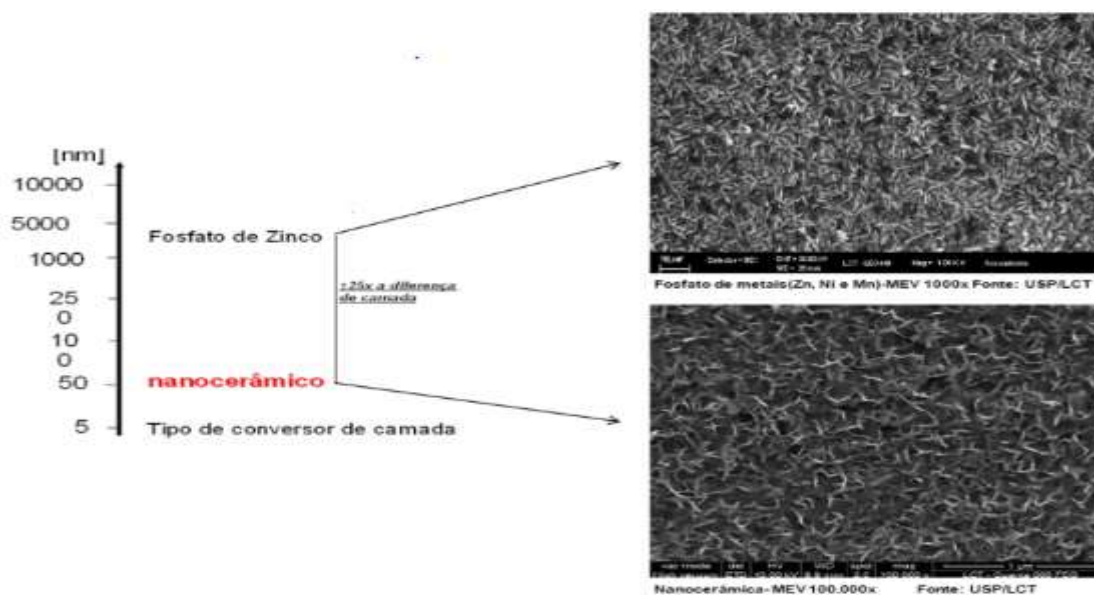
Figura 10 - Visualização da morfologia da camada nanocerâmica comparada com o fosfato de ferro sobre o aço.



FONTE: (BOSSARDI, 2007).

Já uma análise realizada por YOSHIYASSE, 2015, juntamente com a Borsh, Henkel e Unesp/Fatec, realizaram um teste no microscópio de varredura eletrônica (MEV), que demonstra a comparação entre as camadas dos dois processos de revestimento.

Figura 11 - Espessura da camada nanocerâmica com as camadas obtidas pelos diferentes tipos de fosfatização.

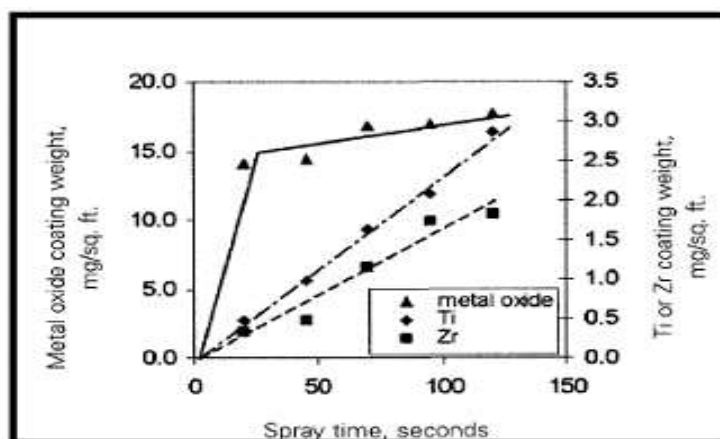


FONTE: (YOSHIYASSE, 2015).

O revestimento nanocerâmico é produzido em um tempo reduzido. A figura 12 mostra que o depósito das nano partículas do óxido de metal alcança um pico dentro dos primeiros 20 a 30 segundos. Em seguida, as partículas do óxido de metal permanecem relativamente constantes e parecem seguir um mecanismo limitado de deposição. Os componentes do titânio e do zircônio continuam a aumentar linearmente.

Enquanto o tempo decorre durante a aplicação, antecipa-se que o Zr ou o Ti estão depositados através da primeira matriz do óxido de metal, selando espaços vazios entre partículas. (ZARO, 2010 apud DRONIOU, 2005)

Figura 12 - Evolução de massa de revestimento depositado em função do tempo.



FONTE: (ZARO, 2010 apud DRONIOU, 2005)

Comparado ao processo de fosfatização a camada de conversão nanocerâmica é aplicada em várias etapas de um processo mais simples. Inicialmente tem-se o desengraxe alcalino, seguido de duas lavagens, sendo a segunda usando água deionizada. Então, segue-se com a imersão no banho nanocerâmico, e uma última lavagem também usando água deionizada. O uso desta última lavagem não resulta em perda de revestimento. O processo não necessita da etapa de passivação e nem da ativação (esta quando se usa fosfato de zinco), usadas no processo de fosfatização (DRONIOU, 2005).

Os benefícios da utilização da nova camada de conversão baseada em nano partículas de flúor e zircônio são no âmbito ambiental, econômico e social. Em termos ambientais a nova conversão é isenta de metais pesados, isento de fósforo, proporciona redução significativa de lodos e limpezas, o banho não precisa ser descartado somente adicionado reforços, isento de DQO/DBO (Demanda Química de Oxigênio/ Demanda Bioquímica de Oxigênio), reduz a complexidade no processo (ZARO, 2010).

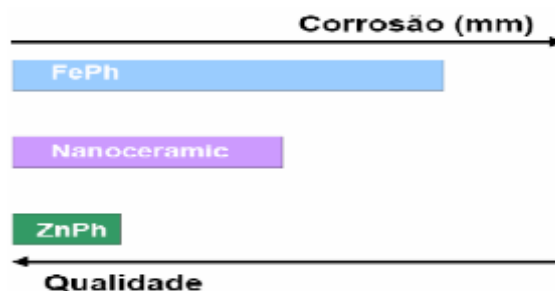
Na questão econômica pode-se ressaltar que o produto trabalha em temperatura ambiente, tempo de tratamento reduzido, redução no custo de tratamento de efluentes devido a isenção de metais pesados e baixo investimento inicial. Em termos sociais podem-se levar em consideração os dois aspectos anteriores como extremamente significativos para toda a sociedade (BOSSARDI, 2007).

DRONIOU (2005) efetuou um estudo comparativo do processo de conversão nanocerâmico com os fosfatos de ferro e de zinco. Verificou que a camada nanocerâmica tem as propriedades de proteção contra a corrosão e de adesão da camada de tinta no mínimo iguais ao fosfato de ferro.

Em determinados exemplos, antecipa-se que esta conversão alcançaria o nível de um processo de fosfato de zinco. Estas observações podem ser melhor visualizadas na figura 13, que mostra como a camada nanocerâmica se comporta em comparação as camadas de fosfato de ferro e de fosfato de zinco.



Figura 13 - Performance da camada nanocerâmica comparada a de fosfato de ferro e de zinco, sendo medido o crescimento em mm da propagação de corrosão e qualidade do filme depositado.



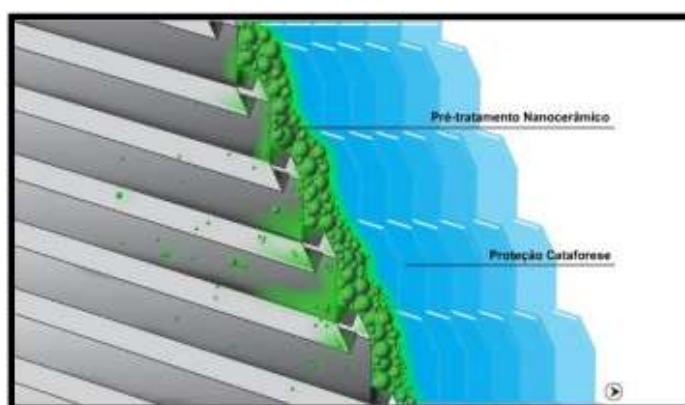
FONTE: (ZARO, 2010, apud DRONIOU, 2006)

A principal vantagem é que o processo nanocerâmico permite a substituição dos fosfatos de ferro e zinco, utilizados há mais de 150 anos em processos de pré-tratamentos de metais, mas que exige elevados gastos em tratamento dos efluentes resultantes do processo. Outra vantagem é que o tratamento com a nova tecnologia é realizado a frio. (BALDIN, 2013)

Algumas empresas já utilizam o revestimento nanocerâmico à base de fluorzircônio em produtos comerciais, como, por exemplo, a Sasazaki, empresa que produz portas e janelas de aço. A empresa substituiu o processo de fosfatização pelo revestimento nanocerâmico, reduzindo assim, a quantidade de efluentes, o consumo de água e de energia. (ZARO, 2010)

Após o revestimento, os produtos recebem a pintura através do processo de cataforese. A Figura 14 exemplifica o processo utilizado na empresa.

Figura 14 - Revestimento nanocerâmico como camada intermediária, antes da pintura por cataforese.



FONTE: SASAZAKI (2019)

Em função dos benefícios que o revestimento nanocerâmico pode trazer aos processos industriais, este trabalho verificar por estudo de caso a viabilidade do

custo efetivo do processo de fosfatização nanocerâmico em comparação ao banho de fosfatização de zinco. (ZARO, 2010).

## 6. TESTE EXPERIMENTAL DE REFERÊNCIA

Nesse capítulo apresentaremos um teste experimental que servirá de referência para esse trabalho.

### 6.1 Corpos de prova.

BOSSARDI (2007) realizou um experimento onde foram utilizadas para os ensaios chapas de aço carbono 1020 laminado a frio. A tabela 2 mostra o resultado da análise da composição química da chapa de aço carbono utilizada. Estas chapas foram submetidas a três diferentes tratamentos: fosfato de zinco e nanocerâmico.

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

Para as curvas de polarização a área dos corpos-de-prova foi delimitada em, aproximadamente, 1 cm<sup>2</sup> com parafina.

Tabela 2 - Composição química do aço carbono analisada conforme fornecedor.

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

FONTE: (BOSSARDI, 2007)

## 6.2 Aplicação com fosfato de zinco por imersão

Para este tratamento a concentração, o tempo e a temperatura dos banhos permaneceram constantes durante o processamento das chapas. As etapas e condições do processo de fosfatização estão descritas na tabela 3.

Tabela 3 - Composição química dos corpos de prova cataforese.

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

FONTE: (BOSSARDI, 2007)

### 6.2.1 Aplicação com nanocerâmico por imersão

Neste caso foi utilizado um tratamento à base de flúor/zircônio, constituído pelas etapas abaixo descritas na tabela 4.

Tabela 4 - Composição química dos corpos de prova cataforese.

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

FONTE: (BOSSARDI, 2007)

É importante ressaltar que o 4° estágio (banho do nanocerâmico) foi montado com água deionizada, conforme especificações contidas no boletim técnico do fabricante (BOSSARDI 2007).

### 6.3 Pintura dos corpos de prova

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

Na figura 15 é possível observar o aspecto das chapas de aço carbono após serem tratadas com os dois tratamentos, sendo:

- Com aspecto acinzentado característico do tratamento com fosfato de zinco.
- Com aspecto levemente amarelada a amostra do tratamento com nanocerâmico,
- Com aspecto escuro a amostra tratada e pintada com tinta em pó preta.

Figura 15 - Aspecto das chapas de aço carbono após processamento com fosfato de zinco e nanocerâmico



FONTE: (ZARO, 2015)

Nas condições de processo utilizadas, foram obtidas camadas de fosfato de zinco com massa de 3,0 g/m<sup>2</sup> + 0,3. As camadas de silano e nanocerâmico não foram possíveis medir por serem camadas nanométricas.

## 6.4 Ensaios mecânicos sobre os corpos de prova.

Os ensaios mecânicos de flexibilidade, impacto e aderência foram realizados

com a finalidade de verificar a ancoragem da tinta nos tratamentos estudados.

Os corpos-de-prova, após passarem pelos tratamentos estudados, foram pintados com tinta em pó preta poliéster microtexturizada. Seguem descritos os ensaios realizados (BOSSARDI 2007).

### 6.4.1 Ensaio de Flexibilidade

O teste foi realizado através do dobramento do material sobre um mandril cônico da marca Elcometer como mostra a figura 16. Este teste, baseado na norma ASTM D:522-93A:2001, consiste na verificação da ocorrência ou não de fissuras visíveis a olho nu. Desta forma, é possível comprovar se o revestimento obteve uma boa ancoragem ao substrato (BOSSARDI 2007).

Figura 16 - Mandril cônico Elcometer 1510



Fonte: APV (2019)

### 6.4.2 Ensaio de Impacto

Através deste método de ensaio foi possível determinar a resistência da pintura aos tratamentos estudados em uma deformação causada por impacto. O ensaio foi realizado nos padrões da NBR 14127. A chapa foi presa a um suporte de onde um peso de 2 kg é largado inicialmente, no lado direito da película, de uma

altura de 200 mm. Após, a chapa é virada ao seu lado reverso e este mesmo peso é largado de uma altura de 200 mm.

A avaliação do corpo-de-prova foi efetuada pela verificação do ponto de falha da película e/ou perda de aderência e deve ser observado a olho nu. A figura 17 mostra o equipamento onde foi realizado o ensaio (BOSSARDI 2007).

Figura 17 - Equipamento para ensaio de impacto.



Fonte: Elcometer (2019)

#### 6.4.3 Ensaio de aderência


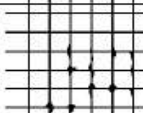



O teste de aderência foi utilizado para determinar o grau de adesão da pintura a pó sobre os pré-tratamentos estudados. Este ensaio foi realizado conforme a norma NBR 11003 (ABNT, 1990) – Aderência corte em grade. A realização do ensaio ocorreu após 72 horas da aplicação de camada de tinta em pó. Primeiramente, cortou-se o filme com um estilete, usando pressão suficiente para o corte atingir o substrato.

Repetiu-se a operação fazendo-se mais seis cortes cruzando os primeiros num ângulo de 90°. Deste modo, formou-se uma grade com 25 quadrados. Foi colocado um pedaço da fita adesiva filamentosa sobre a área quadriculada, fixando-a bem.

A fita foi esfregada contra o substrato para que se garantisse um bom contato com o filme. Foi aguardado um tempo de 90 segundos e, após, uma das extremidades da fita foi puxada com um golpe rápido.

A área ensaiada foi analisada conforme NBR 11003 (ABNT, 1990). A tabela 5 mostra a classificação do grau de aderência do sistema de pintura no substrato (BOSSARDI 2007).

Tabela 5 - Classificação do grau de aderência conforme NBR 11003

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

Fonte: Norma NBR 11003:1990

### 6.5 Ensaio de Névoa Salina Neutra (*Salt-spray*)

Neste ensaio procura-se simular as condições encontradas em ambiente marítimo, através da nebulização de uma solução aquosa de cloreto de sódio (5% em peso), em temperatura de  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ , com pH da solução entre 6,5 e 7,2, e umidade relativa de aproximadamente 97%.

O período de exposição foi de 628 horas. As amostras ensaiadas foram tratadas, pintadas e posicionadas na câmara com ângulo de  $30^\circ\text{C}$ . O ensaio seguiu a norma ASTM B117:2003. A figura 19 mostra o equipamento utilizado sendo o modelo da Equilan (BOSSARDI 2007).

Após o término do ensaio as amostras foram submetidas ao ensaio de deslocamento da tinta seguindo a norma NBR 8754:1985. Assim que as amostras foram retiradas do ensaio de exposição à névoa salina neutra, foram lavadas utilizando um fluxo moderado de água em temperatura máxima de  $40^\circ\text{C}$  enquanto a região do risco era raspada vigorosamente, com o auxílio de uma espátula. A face

da ferramenta de raspagem era mantida perpendicularmente à superfície do corpo-de-prova e sobre o risco (BOSSARDI 2007).

Figura 18 - Câmara de teste de névoa salina neutra



Fonte: BOSSARDI 2007

## 6.6 Resultado dos ensaios de referência

### 6.6.1 Ensaio de Flexibilidade

A figura 19 apresenta as amostras com os dois tratamentos estudados, após ensaios de flexibilidade. Os resultados obtidos mostraram um excelente desempenho em todos os casos, ou seja, não houve aparecimento de rachaduras ou destacamento do filme de tinta, indicando uma boa ancoragem da tinta.



Figura 19 - Resultado do teste de flexibilidade sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita com nanocerâmico

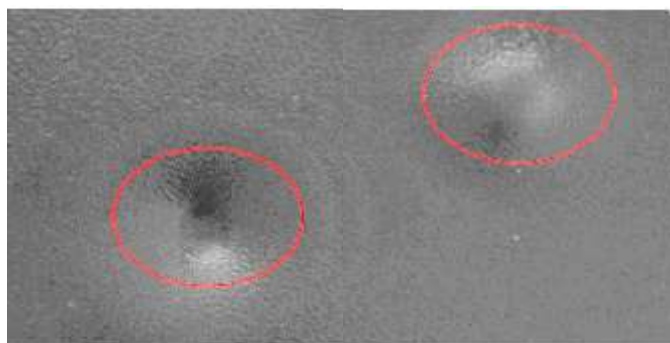


FONTE: BOSSARDI (2007)

### 6.6.2 Ensaio de impacto

Os resultados obtidos após o ensaio de impacto também demonstram um excelente desempenho em todos os casos, ou seja, não houve aparecimento de rachaduras ou destacamento do filme de tinta. A figura 20 apresenta o aspecto da amostra pré-tratada com fosfato de zinco e o nanocerâmico, onde estão demarcadas as regiões submetidas ao ensaio de impacto frente e reverso. Este comportamento foi obtido com os outros dois tratamentos.

Figura 20 - Resultado do teste de impacto sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita com nanocerâmico



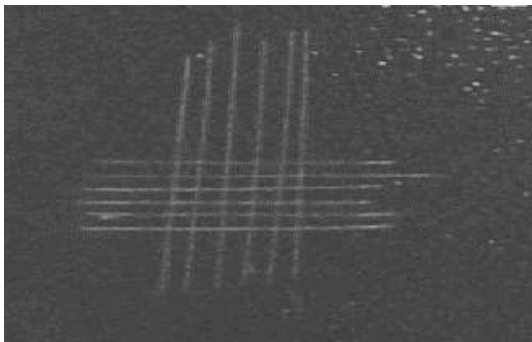
FONTE: BOSSARDI (2007).

### 6.6.3 Ensaio de aderência

O teste de aderência tem o objetivo de ver a adesão da tinta no substrato de aço com cada pré-tratamento estudado. Todos os corpos-de-prova obtiveram grau zero de acordo com a NBR 11003:1990, o que demonstra uma ótima adesão da tinta no substrato. A figura 21 apresenta o aspecto da amostra tratada com

fosfato de zinco e pintada. Independente do tratamento, o comportamento foi o mesmo.

Figura 21 - Resultado do teste de aderência sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita com nanocerâmico.



FONTE: (BOSSARDI 2007)

#### 6.6.4 Ensaio de Névoa Salina Neutra (*Salt-spray*)

As amostras somente tratadas expostas à atmosfera salina durante 24 e 48 horas podem ser observadas na figura 22. Foi evidenciado que após as primeiras 24h de exposição todas as amostras apresentam corrosão intensa, independente do tratamento utilizado, mostrando que os dois tipos de tratamento não devem ser utilizados como tratamento superficial final, em função de porosidades e/ou imperfeições, deixando o substrato aparente ao meio agressivo.

Figura 22 - Resultado do teste de Névoa Salina Neutra sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita com nanocerâmico



FONTE: (BOSSARDI 2007)

Para os corpos de prova pintadas com tinta em pó poliéster microtexturizada na cor preta, os resultados obtidos no ensaio de exposição à névoa salina, demonstraram que em 48 horas de exposição começaram a aparecer alguns pontos de corrosão vermelha na região de incisão sendo observado na figura 23.

As amostras ficaram expostas à atmosfera salina até 628 horas, vale ressaltar que não foram observados o aparecimento de empolamento dos tratamentos testados, indicando que a ancoragem da tinta nos sobre as superfícies tratadas com fosfato de zinco e nanocerâmico (BOSSARDI 2007).

Após o término do ensaio as chapas foram retiradas da câmara e submetidas ao ensaio de deslocamento da tinta. Em nenhuma das amostras houve o deslocamento da tinta. O aspecto final das amostras é mostrado nas fotos sendo:

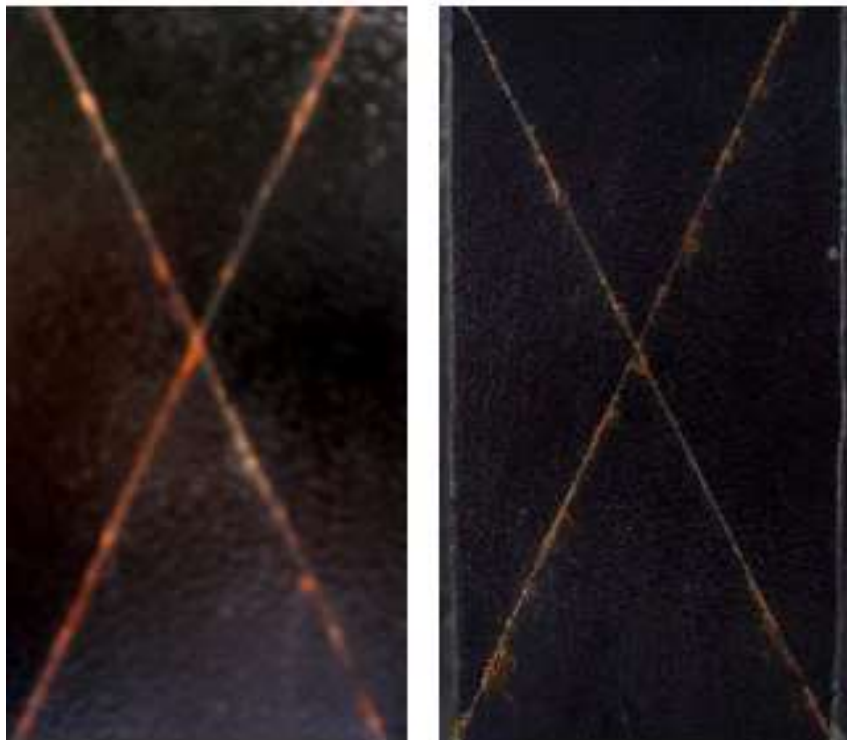
- Amostra com fosfato de zinco manteve a corrosão inalterada até 384 horas, e se intensificou a partir de 432 horas como observado na figura 23.
- Amostra com nanocerâmico a corrosão se manteve inalterada até 480 horas, como observado na figura 24.
- Término do teste com 628 horas como observado na figura 25.

Figura 23 - 48 horas de teste de Névoa Salina Neutra sendo a amostra da esquerda com fosfato de zinco da direita com nanocerâmico.



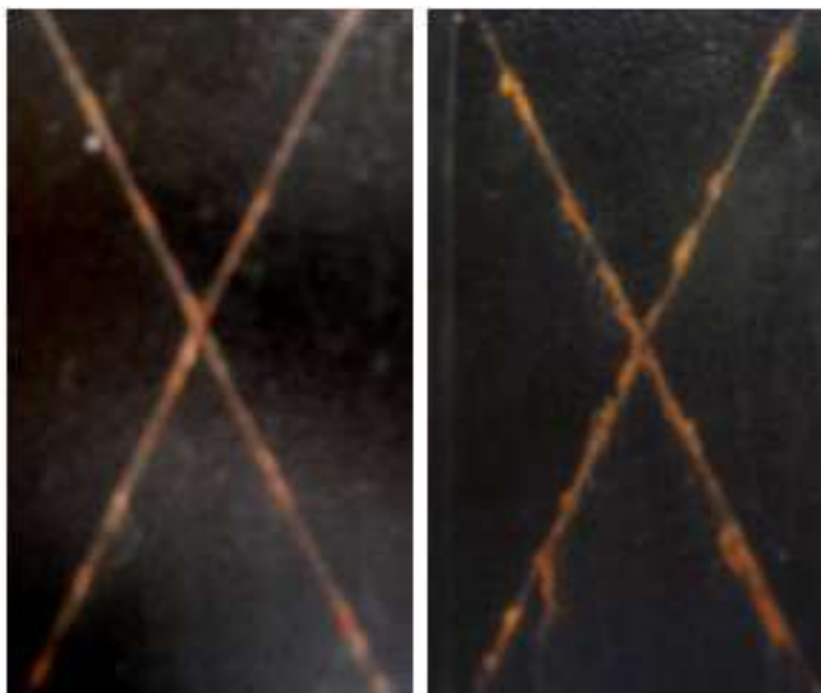
FONTE: (BOSSARDI 2007)

Figura 24 - Teste de Névoa Salina Neutra, a amostra da esquerda com fosfato de zinco 432 horas, já a da direita com nanocerâmico 480 horas.



FONTE: (BOSSARDI 2007)

Figura 25 - Teste de Névoa Salina Neutra, amostras com 628 horas, sendo a da esquerda com fosfato de zinco e a da direita com nanocerâmico 480 horas.



FONTE: (BOSSARDI 2007).

## 7. REPRODUÇÃO DOS TESTES EXPERIMENTAIS

Com o objetivo de comprovar a viabilidade dos resultados dos estudos apresentados neste trabalho sobre as tecnologias de revestimento metálico com fosfato de zinco e nanocerâmico a base zircônio, foram montados em laboratório uma linha piloto.

Para teste foram utilizadas amostras de chapa de aço carbono, zincadas e de alumínio nas dimensões de 200 x 1,50 x 0,8mm, sendo o alumínio processado exclusivamente no revestimento nanocerâmico.

Posteriormente a aplicação do fosfato de zinco e nanocerâmico, as amostras foram pintadas com tinta em pó poliéster microtexturizada na cor preta, através de sistema eletrostático seguindo para estufa para ser curada na temperatura de 160°C por 15 minutos. A espessura da camada de tinta aplicada, no término do processo variou entre 50 a 65µm.

Para aplicação dos corpos de prova foram utilizados os produtos da empresa Metalcoat. Foram escolhidos esses produtos pois esta é a empresa fornecedora para os processos de revestimento metálicos das duas empresas nas quais foi realizado o estudo para comparação entre as duas tecnologias.

### 7.1 Produtos utilizados para teste experimental:

Para aplicação dos corpos de prova foram utilizados os produtos:

1. Desengraxante ácido para alumínio: Alfideox 83/M.
2. Desengraxante alcalino para ligas de aço: Metal Clean 38/k + Aditivo 5.
3. Refinador de cristais de fosfato: Refinador MC/L.
4. Fosfato de zinco: Metalfos AF 01 + Acelerador MC.
5. Nanocerâmico de zircônio: Alfipas 7816/M.

Vale lembrar que entre as etapas de desengraxe até o refinador, seguido para o fosfato de zinco ou o nanocerâmico é necessário o enxague, antes e após, para a limpeza das amostras evitando o arraste e contaminação dos banhos dentro do processo.

## 7.2 Aplicação das amostras com fosfato de zinco.

O processo de revestimento metálico com fosfato de zinco foi montado em laboratório com pequenas bobonas cortadas, com volume de cinco litros em cada, na qual foram realizados os testes de controle do banho de fosfato sendo avaliados os parâmetros de acidez total, acidez livre e ponto de acelerador conforme descritos na tabela 6:

Tabela 6 - Análise de parâmetros do banho de fosfato de zircônio qual as amostras foram processadas

Produto	Análise	Especificado	Encontrado
Metafos AF 01 + Acelerador MC	Acidez Total:	20 a 25 pontos	22,0 pontos
	Acidez Livre:	1,0 a 2,0 pontos	2,2 pontos
	Acelerador:	3,5 a 5,0 pontos	4,8 pontos

FONTE: AUTOR

Com os parâmetros do banho de fosfato de zinco dentro dos limites especificados pelo fabricante seguiu-se para a aplicação do fosfato de zinco nas amostras de alumínio e de carbono sem revestimento e aço carbono revestido com zinco, conforme descrito na figura 26 que descreve o fluxo de processamento dos corpos de prova:

Figura 26 - Fluxo do processo de aplicação do fosfato de zinco.



FONTE: (AUTOR)

## 7.3 Aplicação das amostras com nanocerâmico.

O processo de revestimento metálico nanocerâmico foi montado em laboratório com pequenas bobonas cortadas, com volume de cinco litros em cada,

substituindo o refinador do fosfato de zinco por água comum de rede pública e o fosfato de zinco pelo nanocerâmico. Ao processo do nanocerâmico também foi incorporado, no início do fluxo de processamento dos corpos de prova, um desengraxante para chapas de alumínio, uma vez que o fabricante informou que este banho pode ser usado também para ligas não ferrosas.

Para o nanocerâmico o banho novo pediu apenas o controle e ajuste de pH do banho, sendo especificado a faixa de trabalho de pH entre 4.5 a 4.8, após realizar a medição com um pHmetro da Hanna, modelo pHEP®4, o valor final do banho nanocerâmico ficou em 4.8.

Com o pH do banho de nanocerâmico dentro dos limites especificados pelo fabricante seguiu-se para a aplicação do fosfato de zinco nas amostras de alumínio e de aço carbono sem revestimento e aço carbono revestido com zinco conforme descrito na figura 27, que descreve o fluxo de processamento dos corpos de prova:

Figura 27 - Fluxo do processo de aplicação do nanocerâmico



FONTE: (AUTOR)

#### 7.4 Testes experimentais realizados em laboratório.

Após pintadas as amostras em aço carbono e alumínio, foram realizadas depois de 72h, os testes mecânicos:

- Teste de flexibilidade conforme norma ASTM D 522-93A:2001;
- Teste de impacto conforme norma NBR 14127:2002;
- Teste de aderência conforme norma NBR 11003:1990.

## 7.5 Teste de Flexibilidade

Amostras com revestimento metálico de fosfato de zinco e em nanocerâmico + pintura a pó preta em aço carbono (A), zincada (B) e alumínio (C), após submetidas ao teste de dobramento sobre mandril cônico da marca Elcometer, baseado na norma ASTM D 522-93A:2001, tem o objetivo de verificar a ocorrência ou não de fissuras, no filme de tinta + fosfato de zinco ou nanocerâmico, visíveis a olho nu.

Desta forma, é possível comprovar se o revestimento obteve uma boa ancoragem ao substrato. As amostras podem ser visualizadas na figura 28 e 29.

## 7.6 Teste de Impacto

Amostras com revestimento metálico de fosfato de zinco e em nanocerâmico + pintura a pó preta em aço carbono (A), zincada (B) e alumínio (C), após submetidas ao ensaio de impacto que tem o objetivo de avaliar a resistência da pintura causada por impacto. O ensaio foi realizado nos padrões da NBR 14127:2002.

A chapa foi presa a um suporte de onde um peso de 2 kg é largado inicialmente, no lado direito da película, de uma altura de 200 mm. Na sequência, a chapa é virada e o mesmo peso é largado de uma altura de 200 mm. A avaliação do corpo-de-prova foi efetuada pela verificação do rompimento da película e/ou perda de aderência e deve ser observado a olho nu. As amostras podem ser visualizadas na figura 28 e 29.

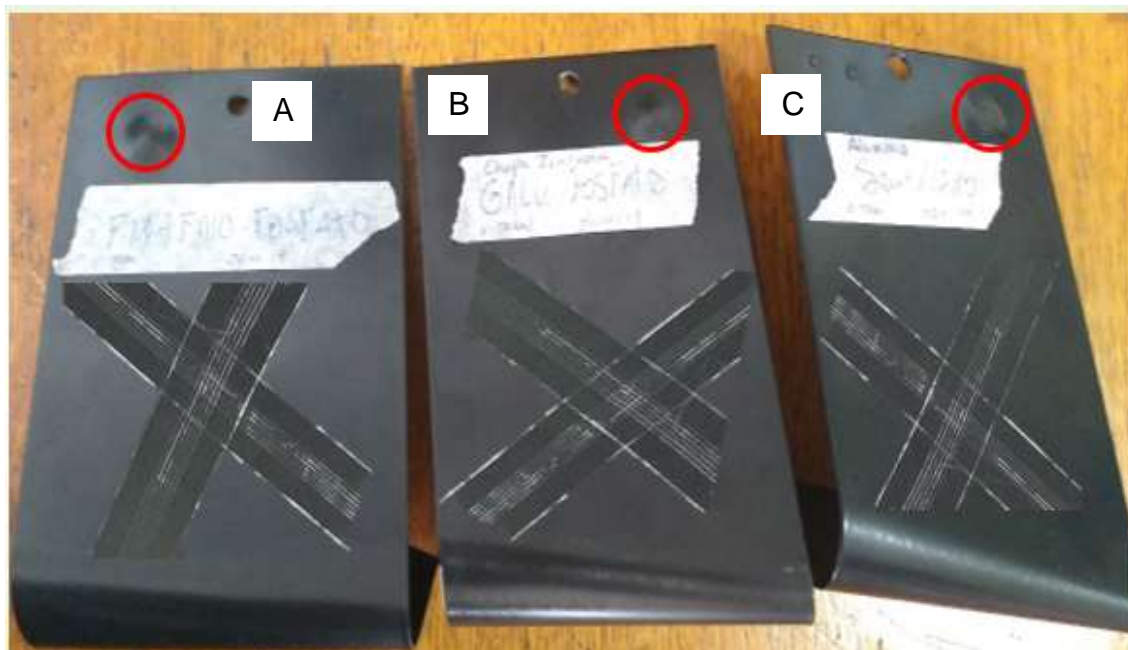
## 7.7 Teste de Aderência

Amostras com revestimento metálico de fosfato de zinco e em nanocerâmico + pintura a pó preta em aço carbono (A), zincada (B) e alumínio (C), após submetidas ao ensaio de aderência foi utilizado para determinar o grau de adesão da pintura a pó sobre os pré-tratamentos estudados. Este ensaio foi realizado conforme a norma NBR 11003:1990 – Aderência corte em grade. A realização do ensaio ocorreu após 72 horas da aplicação de camada de tinta em pó.



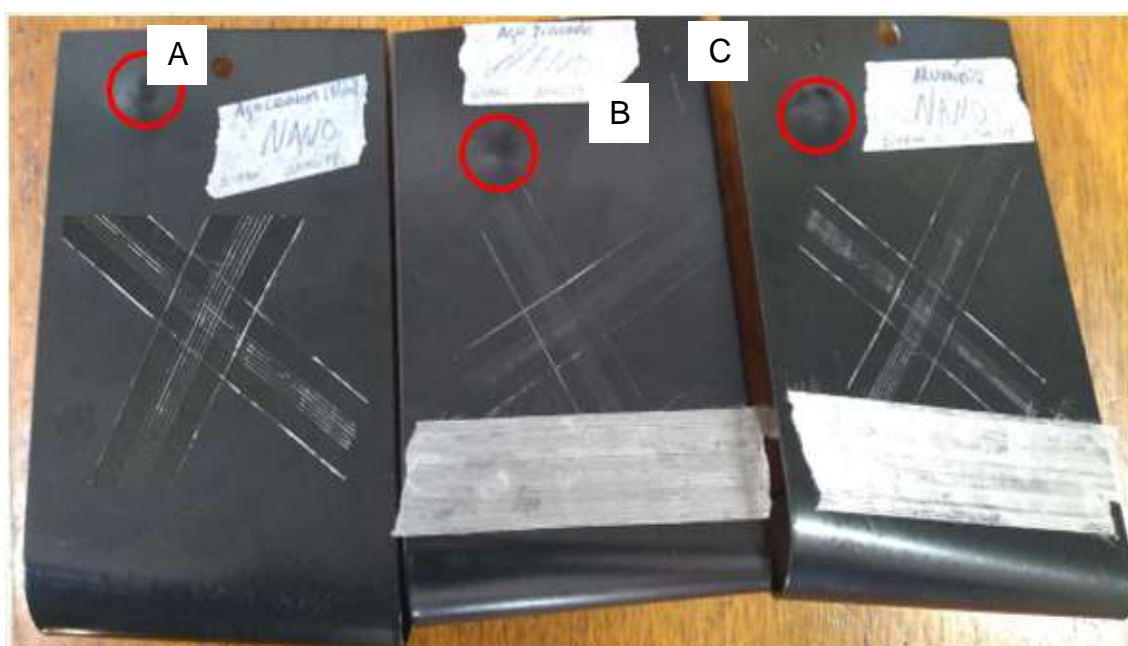
Primeiramente, cortou-se o filme com um estilete, usando pressão suficiente para o corte atingir o substrato. Repetiu-se a operação fazendo-se mais seis cortes cruzando os primeiros num ângulo de 90°. As amostras podem ser visualizadas nas figuras 28 e 29.

Figura 28 - Amostras com revestimento metálico de fosfato de zinco + pintura a pó preta em aço carbono (A), zincada (B) e alumínio (C), submetidas ao teste de flexibilidade, impacto e aderência.



FONTE: (Autor)

Figura 29 - Amostras com revestimento metálico nanocerâmico + pintura a pó preta em aço carbono (A), zincada (B) e alumínio (C), submetidas ao teste de flexibilidade, impacto e aderência.



FONTE: (Autor).

## 8. EMPRESAS DESCRITAS NO ESTUDO DE CASO

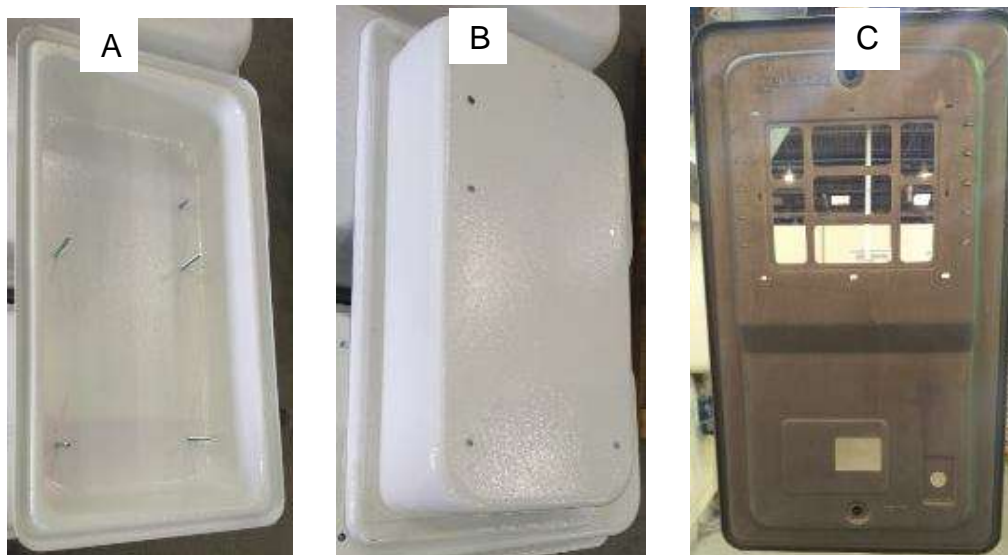
Para comparar a viabilidade de custo e a redução de resíduos gerados foi realizado um estudo de caso entre duas empresas, sendo que primeira emprega o processo de fosfatização a base de zinco e segunda utiliza o processo de nanocerâmico. Ambas as empresa tem o mesmo fornecedor de matéria prima.

### 8.1 Dados da empresa A

A empresa A, foi fundada em 1959, é uma indústria especializada na fabricação de Tubos e caixas de Aço Carbono. Atualmente a Indústria atua fortemente nos segmentos de Construção Civil, Distribuição de Energia e Siderurgia.

A empresa fica localizada em Betim, MG. A unidade fabril produz caixas de aço para instalação de relógios medidores de energia elétrica, figura 30, que são pré-tratadas com fosfato de zinco e pintadas na sequência com pintura eletrostática.

Figura 30 - Caixas de aço para instalação de relógios medidores da empresa B, (A) Parte interna da caixa, (B) parte externa da caixa e (C) tampa da caixa



FONTE: (AUTOR)

A empresa A, tem capacidade de processamento de fosfatização de zinco de 600 caixas por dia, sendo a dimensão das caixas de 0,547 x 0,312 x 0,113 m e mais a tampa com dimensão de 0,547 x 0,312 x 0,012 m. Somando-se a área superficial da caixa + tampa, e multiplicando por dois, pois o revestimento se aplica

as duas faces, temos uma área total da superficial do conjunto para ser revestida de 1,07m<sup>2</sup>.

A capacidade de processamento das caixas por dia é de 600 unidades, assim podemos descobrir o total de área processada por dia do conjunto multiplicando a área total do conjunto vezes a quantidade de conjuntos revestidos tendo como resultado 642,42 m<sup>2</sup>, e multiplicando este valor por 22 dias trabalhos no mês temos um total de 14.133,23 m<sup>2</sup>, que multiplicados por 12 é igual a 169.599 m<sup>2</sup> de superfície tratada por ano.

Os parâmetros de trabalho de cada produto são listados na tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de trabalho dos produtos de linha fosfato de zinco.

<b>Etapa</b>	<b>Produto</b>	<b>Parâmetro de trabalho</b>	<b>Encontrado</b>	<b>Tempo de imersão (min)</b>	<b>Temp. (°C)</b>
Desengraxe	Metal Clean FE 30	4 a 6%	5%	10 a 15	80 a 90
Refinador	Acelerador	2 a 3 g/l	3 g/l	1 a 1,5	25 a 40
Fosfatização	Metalfos AF 01 + Acelerador MC	20 a 25 1,0 a 2,0 3,5 a 5,0	24,0 pontos 1,8 pontos 5,5 pontos	5 a 10	25 a 40
Passivador	Metalfos ORG	5 a 10ml/L	7,5	2 a 3	25 a 75

FONTE: (AUTOR)

Como a área superficial das caixas de padrão de relógio de luz são grandes, a empresa dispõe de uma estrutura com seis tanques de polipropileno, sendo que cada tanque tem o volume de 1800 litros, distribuídos entre as etapas de desengraxe, limpeza com água da rede, refinador, fosfato de zinco, limpeza com água de rede e secagem. Os produtos utilizados pela empresa são:

1. Desengraxante: Metal Clean FE 30;
2. Refinador: Refinador MC/L;
3. Fosfato de zinco: Metalfos AF 01 mais Acelerador MC;
4. Passivador: Metalfos ORG.

O passivador serve para selar a camada de fosfato de zinco depositado na superfície impedindo o processo corrosivo nas caixas no período de um dia para outro até entrarem na cabine de pintura.

Com os banhos dentro de seus parâmetros ideais a empresa segue o fluxo de processamento conforme descrito abaixo na figura 31.

Figura 31 - Fluxo do processo de aplicação do fosfato de zinco da empresa A.



FONTE: (AUTOR)

A manutenção do processo produtivo se dá pelo descarte do refinador e passivador a cada uma semana, já para o fosfato de zinco é realizada a reposição do produto de acordo com o controle analítico baseado em seus parâmetros, no período de uma semana o fosfato de zinco é descarado e montado um novo banho. Para o banho de desengraxante é feita a reposição do produto, de acordo com análise de seus parâmetros, até sua saturação quando então é descartado, esse processo leva cerca de três meses podendo variar de acordo com a produção da empresa.

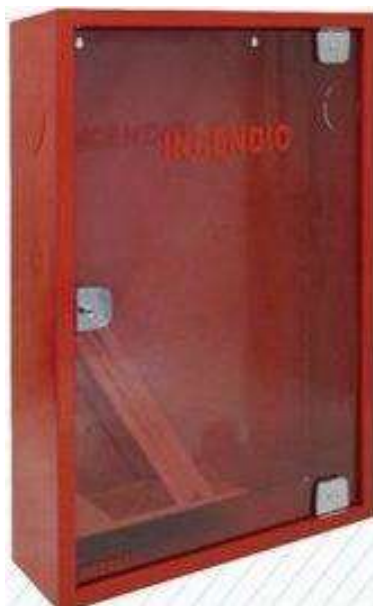
A empresa não tem controle da quantidade de lama ou borra de fosfato de zinco que é gerada devido ao fato da lama ser incorporada aos demais resíduos do processo de pintura e seguem juntos para estação de tratamento de efluentes (ETE).

Segundo REIS (2004), O processo de fosfatização tem como inconveniente a alta geração de resíduos, em torno de 2 a 4 g/m<sup>2</sup> de lama seca que é constituída principalmente por fosfato de ferro. Baseado no valor de 4g/m<sup>2</sup> foi possível estimar através da área processada das caixas a produção de 56,53 kg de lama ou borra de fosfato ao mês totalizando 678,39 kg de lama por ano.

## 8.2 Dados da empresa B

Já a empresa B, produz caixas de incêndio, figura 32, de correio, peças para carroceria, trincos, grelhas, dobradiças, fornos, serpentinas e peças para engradamento. No processo de produção as caixas de incêndio e demais produtos são processado no nanocerâmico e seguem para pintura a pó.

Figura 32 - Caixas de incêndio fabricadas pela empresa B



FONTE: (SITE DA EMPRESA B)

A empresa B, utiliza o processo de nanocerâmico com capacidade de processamento de 300 caixas por dia, com a dimensão de 0,90 x 0,60 x 0,17 m. Somando-se a área superficial da caixa de incêndio, e multiplicando por dois, pois o revestimento se aplica as duas faces, temos uma área total superficial da caixa para ser revestida de 2,10m<sup>2</sup>.

A capacidade de processamento das caixas por dia é de 300 unidades, assim podemos descobrir o total de área processada por dia do conjunto multiplicando a área total do conjunto vezes a quantidade de conjuntos revestidos tendo como resultado 630,00 m<sup>2</sup>, e multiplicando este valor por 22 dias trabalhos no mês temos um total de 13.860,00 m<sup>2</sup>, que multiplicados por 12 é igual a 166.320 m<sup>2</sup> de superfície tratada por ano.

Para processar a grande área superficial das caixas de incêndio a empresa possui uma estrutura com cinco tanques de volume de 2000L cada um de polipropileno e um de aço com revestimento de manda térmica para o desengraxante, seguindo as seguintes etapas: desengraxe, limpeza dupla com água da rede, nanocerâmico, limpeza com água de rede e secagem. Os produtos utilizados pela empresa são:

Desengraxante: Metal Clean FE 38/k + Aditivo 5;

Nanocerâmico: Alfipas 7816/M;

Os parâmetros de trabalho de cada produto são listados na tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de trabalho dos produtos de linha nanocerâmico

Etapa	Produto	Parâmetro de trabalho	Encontrado	Tempo de imersão (min)	Temp. (°C)
Desengraxe	Metal Clean 38/K + Aditivo 5	1 a 6% 0,2 a 1,5%	5% 1,3%	10 a 15	50 a 65
Nanocerâmico	Alfideox 7816/M	10 ml/L pH entre 4,5 a 5,0	4,8	0,5 a 2,0	25 a 40

FONTE: (AUTOR)

Com os banhos trabalhando dentro de seus parâmetros a empresa segue o fluxo de processamento conforme descrito abaixo na figura 33.

Figura 33 - Fluxo do processo de aplicação nanocerâmico da empresa B



FONTE: (AUTOR)

A manutenção no processo de revestimento de nanocerâmico, na empresa B, é realizado o bombeamento do banho de nanocerâmico para um tanque de decantação, nestes tanques os metais pesados são retidos e o banho de

nanocerâmico limpo retorna para o tanque original, na sequência é feita a reposição de 6 a 10 litros do produto, de acordo com o controle analítico do banho, não sendo necessário seu descarte, exceto por contaminação advinda de arraste do banho do desengraxante ou perda de eficiência. Para o banho de desengraxante é feita a reposição do produto, de acordo com análise de seus parâmetros, até sua saturação quando então é descartado, este processo leva cerca de três meses podendo variar de acordo com a produção da empresa.

A empresa B faz semanalmente um processo de decantação, que permite retirar a maior parte do ferro gerando durante a aplicação do nanocerâmico. Após decantando o ferro é colocado em bag de rejeito e descartado como resíduo sólido em aterro sanitário industrial.

O operador responsável pela manutenção da linha informou que após medição de dez dias trabalhados gerou um resíduo de ferro de 894 gramas, baseado neste dado e considerando que empresa trabalha 22 dias por mês temos cerca de 1,96kg. Multiplicado o valor por 12 temos em um ano aproximadamente 23,6kg de lama ou borra em sua maioria constituía por ferro.

Para facilitar a comparação entre as empresas segue abaixo os dados das duas empresas na tabela 9

Tabela 9 - Comparativo de área superficial e frequência de manutenção entre as empresas A e B

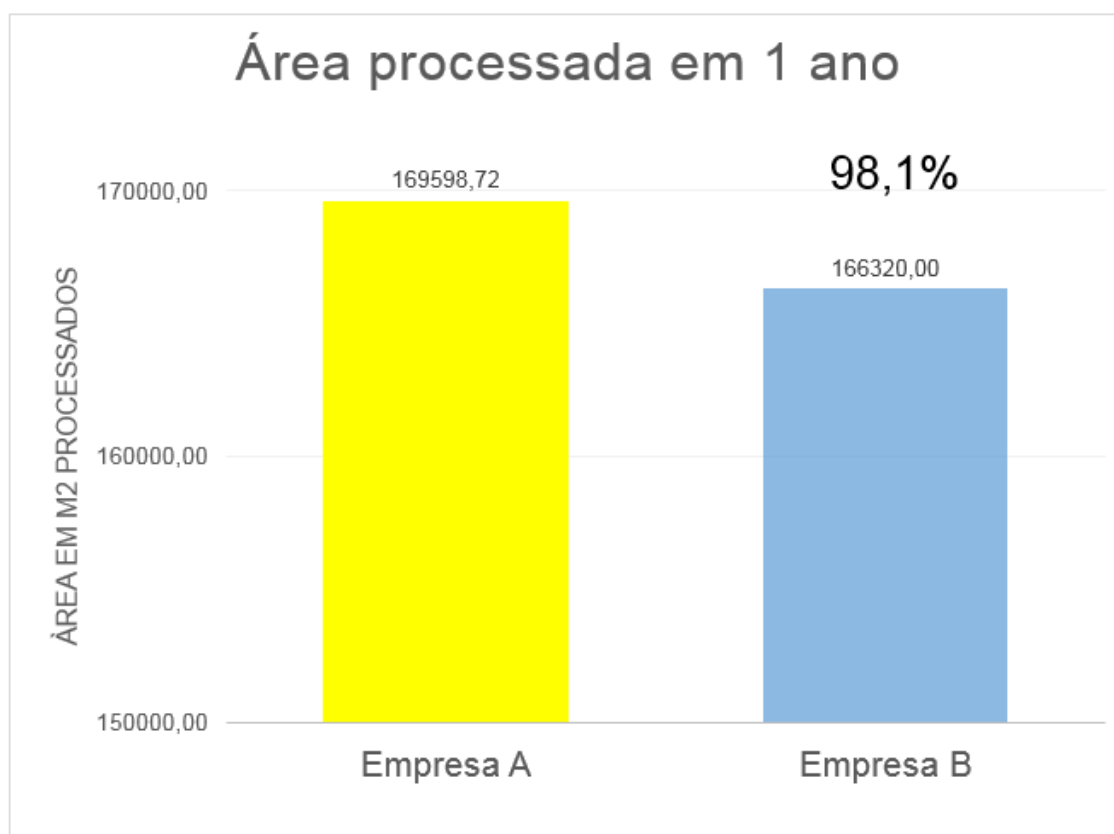
<b>Empresa</b>	<b>Empresa A</b>			<b>Empresa B</b>		
	Comprimento	Largura	Profundidade	Comp.	Largura	Profundidade
Dimensão (m)	0,547	0,312	0,113	0,9	0,6	0,17
Area Superficial		1,07			2,10	
Total de peças processadas (dia)		600			300	
Total de area processada no ano (m <sup>2</sup> )		169598,72			166320,00	
Manutenção do processo	Manutenção Semanal de todos os banhos, exceto o desengraxante que ocorre a cada 3 meses			Manutenção Semanal de todos os banhos, exceto o desengraxante que ocorre a cada 3 meses		
Quantidade de rejeito		678,39 kg			23,60 kg	
Troca total por ano		52			1	
Tempo total do processo (min)		29,5			25,0	

FONTE: (AUTOR)

## 9. OBJETO DE ESTUDO

Como as duas empresas tem produtos distintos em geometria, forma e tamanho, o estudo comparativo apresenta um alto grau de dificuldade, uma vez que a camada de revestimento depositada para uma peça de área superficial menor é distinta de uma peça de área superficial maior. Assim, a área superficial dos produtos produzidos pelas duas empresas precisam ser próximos como também a quantidade produzida, diante desses parâmetros foram definidas como objeto de estudo as caixas de aço para instalação de relógios medidores de energia elétrica, produzidas pela empresa A, e caixas de incêndio, produzidas pela empresa B pois, sua quantidade de produção mensal representam 98% da área superficial tratada nas caixas da empresa A, como demonstrado no gráfico 1.

Gráfico 1 – Comparação de superfície tratada em m<sup>2</sup>



Fonte: (Autor)



## **9.1 Estrutura das empresas A e B**

Diante do fato de ambas as empresas disponibilizaram da mesma estrutura com seis tanques, rede hidráulica com bombas para transferência de um tanque para outro, e utilização de água da rede que garante os valores mínimos de condutividade, pH e dureza.

A empresa A necessita de uma única alteração na linha de processo de tratamento de superfície que é a instalação de uma bomba e tanque de decantação para nanocerâmico, sendo que esse decantador não é requisito obrigatório para a troca do fosfato de zinco pelo nanocerâmico, contudo facilita a manutenção semanal do banho.

As duas empresas têm condições de trabalhar com as tecnologias de fosfatização de zinco e nanocerâmico sendo necessário verificar a viabilidade econômica da tecnologia de fosfatização do zinco comparada a nanocerâmica, para tal fim levantamos as seguintes situações:

1. Troca de tecnologia considerando montagem inicial e manutenção
2. Troca de tecnologia considerando montagem, manutenção e descarte do resíduo de borra de fosfato de zinco.

## **9.2 Análise dos custos entre fosfato de zinco e nanocerâmico.**

Neste caso foi considerado apenas o custo dos produtos com sua concentração ideal para uma montagem de banho novo de fosfato de zinco e do nanocerâmico mensurados na tabela 10.

Tabela 10 - Comparativo de montagem de banho para troca de tecnologia de fosfatização de zinco para nanocerâmico

<b>Empresa A</b>			<b>Área processada no ano m<sup>2</sup></b>				<b>169598,72</b>
Todos os banhos tem 1800L	Unid	Qtde.	Valor unitário	Custo total (banho novo)	Frequencia de Troca no ano	Custo total por ano	
Água potável	L	9000	R\$ 36,93	R\$ 332,37	52	R\$ 17.283,24	
Desengraxante	kg	100	R\$ 10,80	R\$ 1.080,00	4	R\$ 4.320,00	
Refinador	kg	25	R\$ 10,80	R\$ 270,00	52	R\$ 14.040,00	
Fosfato de Zinco	kg	120	R\$ 8,80	R\$ 1.056,00	52	R\$ 54.912,00	
Acelador do fosfato de zinco	kg	25	R\$ 9,80	R\$ 245,00	52	R\$ 12.740,00	
Passivador	kg	25	R\$ 11,20	R\$ 280,00	52	R\$ 14.560,00	
<b>Total</b>				R\$ 3.263,37		R\$ 117.855,24	
<b>Custo por m<sup>2</sup> processada</b>						<b>R\$ 0,69</b>	

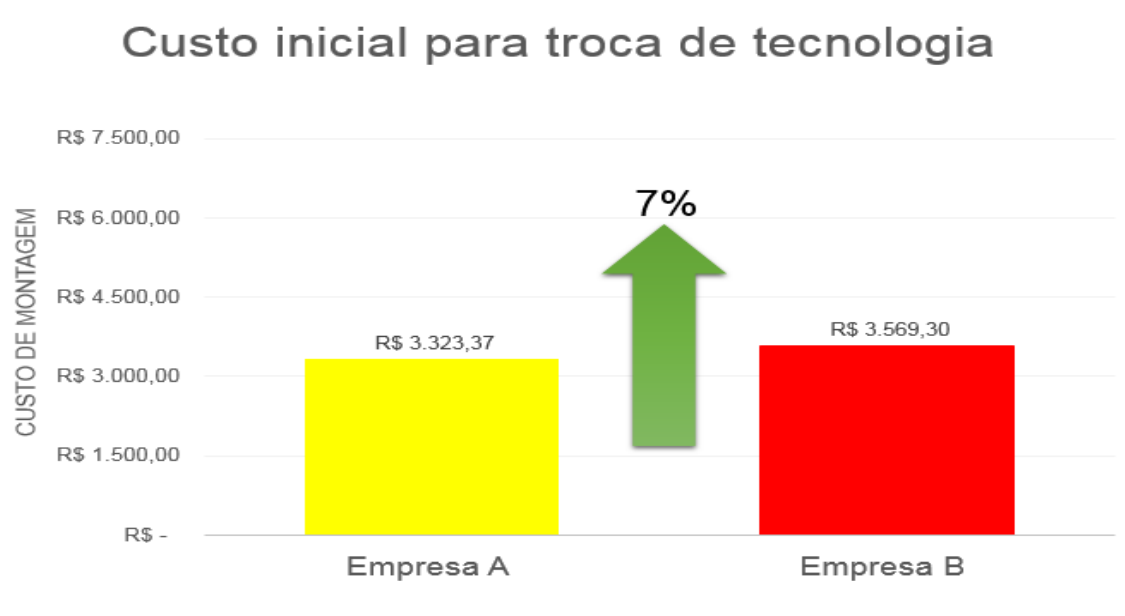
  

<b>Empresa B</b>			<b>Área processada no ano m<sup>2</sup></b>				<b>166320,00</b>
Todos os banhos tem 2000L	Unid	Qtde.	Valor unitário	Custo total (banho novo)	Frequencia de Troca	Custo total por ano	
Sistema de filtração para nanocerâmico	-	-	R\$ 3.000,00	R\$ 3.000,00	1	R\$ 3.000,00	
Água potável	L	10000	R\$ 36,93	R\$ 369,30	52	R\$ 19.203,60	
Desengraxante	kg	100	R\$ 16,60	R\$ 1.660,00	4	R\$ 6.640,00	
Aditivo p/ desengraxante	kg	25	R\$ 15,60	R\$ 390,00	4	R\$ 1.560,00	
Nanocerâmico	kg	25	R\$ 34,80	R\$ 870,00	52	R\$ 45.240,00	
Passivador	kg	25	R\$ 11,20	R\$ 280,00	52	R\$ 14.560,00	
<b>Total</b>				R\$ 6.569,30		R\$ 90.203,60	
<b>Custo por m<sup>2</sup> processada</b>						<b>R\$ 0,54</b>	

FONTE: (Autor)

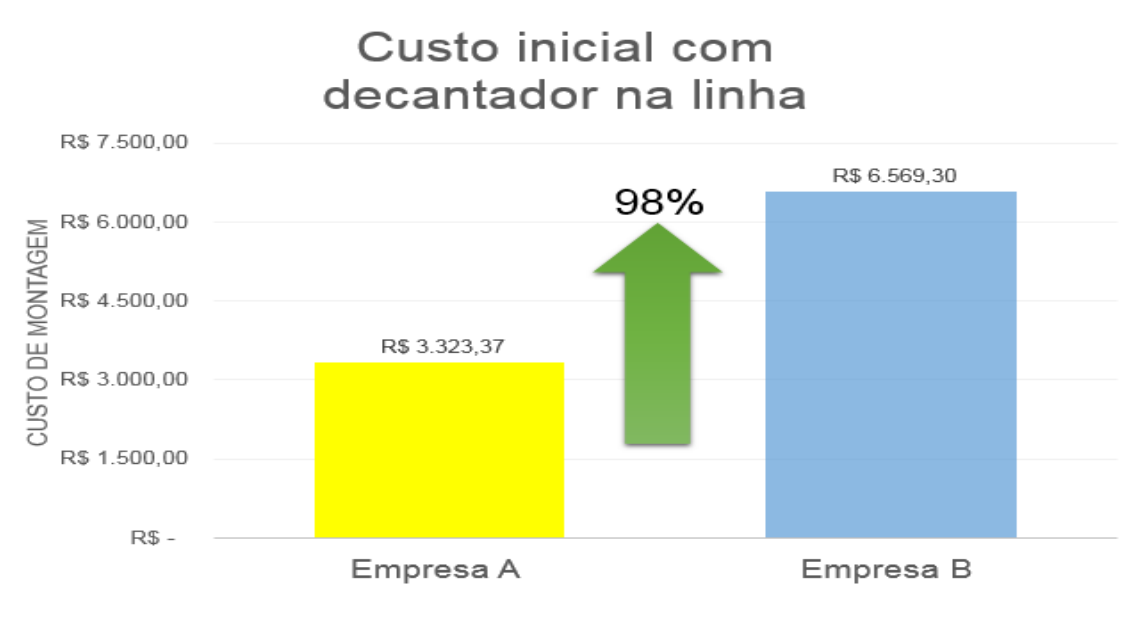
A tabela 10 mostra um aumento no custo da troca de tecnologia de fosfato de zinco pela nanocerâmica de 7%, gráfico 2, levando em consideração que não será necessário a instalação na linha de processo do decantador para a retirada da lama ou borra de ferro gerando no banho de nanocerâmico, caso o custo seja incluído na comparação o valor sobe para 98%, gráfico 3, de aumento do nanocerâmico em relação.

Gráfico 2 – Custo inicial da montagem somente troca de produtos.  
nanocerâmico x fosfato de zinco



FONTE: (Autor)

Gráfico 3 – Custo inicial da montagem com troca de produtos + decantador  
nanocerâmico x fosfato de zinco com decantador



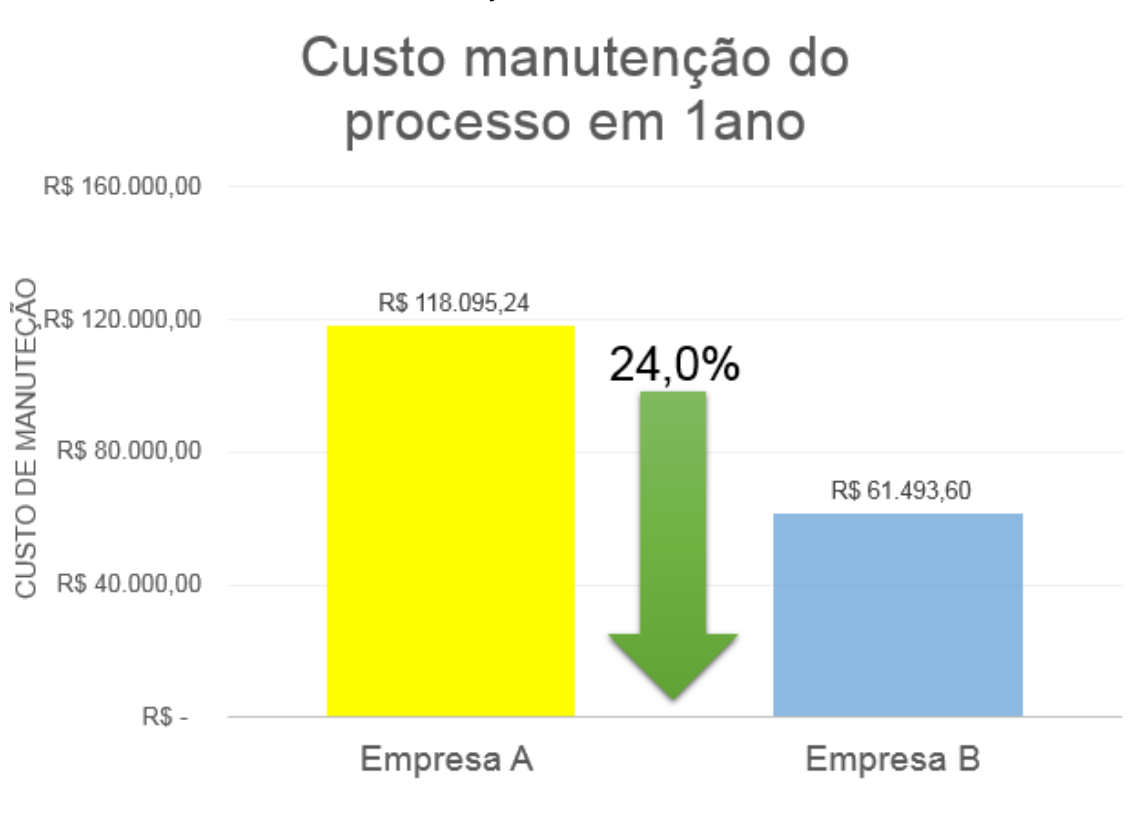
FONTE: (Autor)

Os dados mostram que a montagem inicial do nanocerâmico comparado ao fosfato de zinco é mais dispendiosa, contudo a relação de custo/benefício se torna vantajosa ao longo do prazo quando considerando que ambas as empresas fazem o

descarte dos banhos antigos semanalmente e a montagem de banhos novos, neste caso o nanocerâmico representa uma economia de 24% conforme gráfico 4.

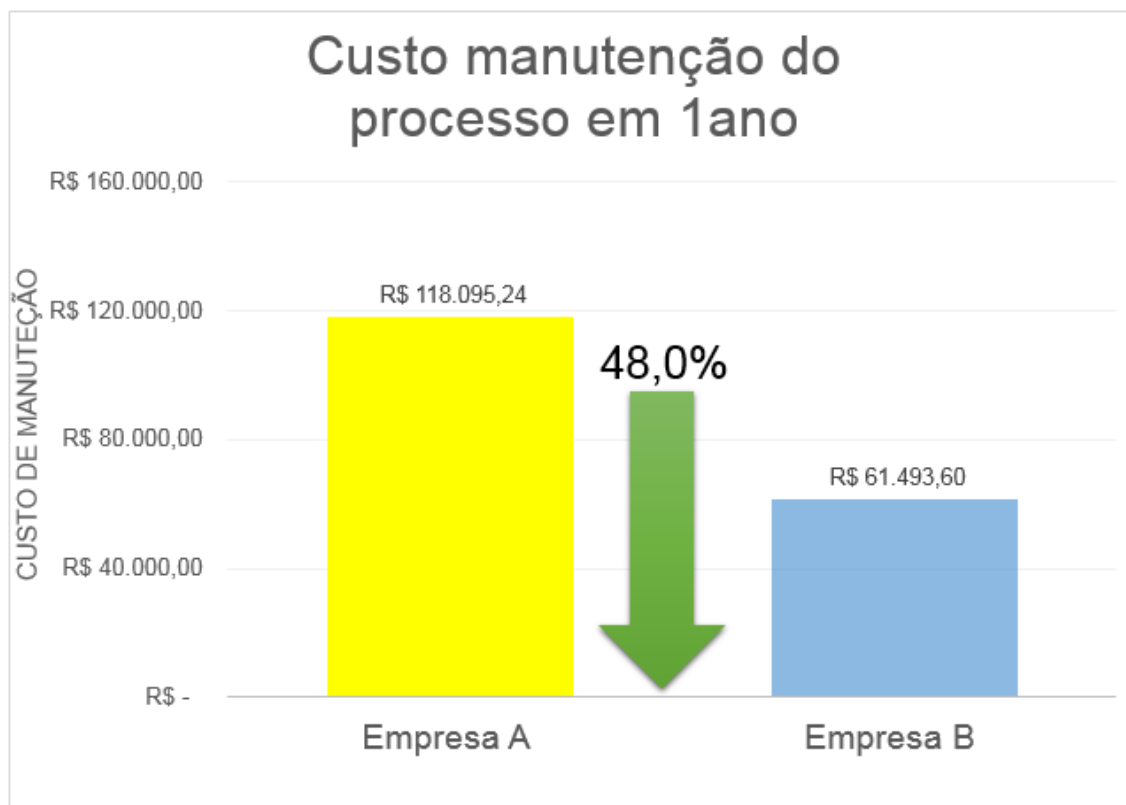
A empresa B não faz a troca semanal dos banhos pois usa um tanque de decantação, desta forma o banho de nanocerâmico é bobeadado para o tanque de decantação onde a lama de ferro que é mais pesada decanta e é retirada pelo funil que existe no fundo do tanque. O banho de nanocerâmico sem a lama fica limpo e retorna ao reservatório de origem no qual são adicionados cerca de 6 a 10L a mais do produto para um volume final de 2000L com objetivo de manter sua sua eficiência, neste caso a economia gerada é de 48%, conforme demonstrados no gráfico 5.

Gráfico 4 – Custo de manutenção em 1 ano, nanocerâmico x fosfato de zinco



FONTE: (Autor)

Gráfico 5 - Custo de manutenção em 1 ano com a decantação e reposição do nanocerâmico



FONTE: (Autor)

### 9.3 Avaliação dos custos na destinação da lama de fosfato

A norma NBR 10004 classifica a lama ou borra de fosfato como Resíduos Perigosos (classe I), já resolução N° 430 de 2011 do CONAMA, trata das condições e padrões do lançamento de efluentes em corpos de água, estabelecendo o padrão mínimo para metais pesados que podem conter no efluentes líquidos. No caso da lama ou borra de fosfato o principais são o ferro e zinco e seu valores máximo permitidos diluídos no efluente constam na tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros máximos dos metais Fe e Zn permitidos pela CONAMA 431 de 2011

TABELA I	
Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Zinco total	5,0 mg/L Zn

FONTE: (CONAMA 431 de 2011)

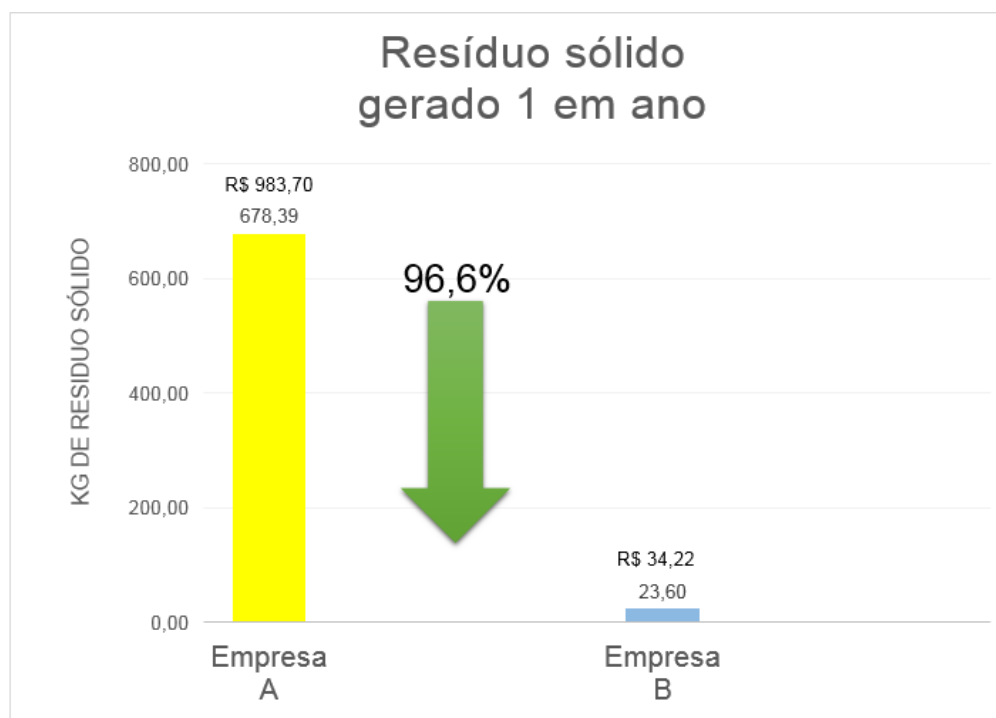
Para atender a resolução de CONAMA a lama ou borra de fosfato deve ser recolhida por empresas especializadas de forma a dar sua destinação final.

A empresa A gera em média 56,53kg de lama ou borra de fosfato de zinco por mês, sendo um total de 678,39kg ao ano. A empresa B gera 1,97Kg de lama ou borra de ferro com nanocerâmico, sendo um total de 23,60kg por ano, isso representa uma redução de 96,5%, gráfico 6, comparando o nanocerâmico com o fosfato de zinco.

A destinação dos resíduos de lama de fosfato normalmente é feita por empresa especializada em coleta de resíduos. O custo estimado para coleta e destinação final dos resíduos de fosfato de zinco e do nanocerâmico é de R\$ 1,45 por quilo, considerando este valor, o custo final para coleta dos resíduos do processo de fosfatização da empresa A, sendo que esta produz 56,53 kg por mês será de R\$ 81,97 e multiplicado este valor por 12 o custo com a coleta de efluentes no ano será de R\$983,67.

Já para a empresa B, que produz 1,97kg será de R\$ 2,86 por mês, multiplicado esse valor por 12 o custo anual será de R\$ 34,22 no ano de lama ou borra de ferro que corresponde a 23,60kg de lama de ferro, conforme descrito no gráfico 6.

Gráfico 6 – Quantidade de resíduo sólido gerado pelas empresas



FONTE: (Autor)

#### 9.4. Análise de impacto sobre os custos e variação cambial

Na análise de custo dos produtos para a montagem do processo de tratamento superficial de fosfato de zinco e nanocerâmico, temos que considerar que são importados e seu preço é impactado pela variação do dólar comercial, que impacta nos preços dos produtos e no custo por metro quadrado de superfície tratada.

A análise de sensibilidade foi realizada considerando a variação dos últimos dois anos do dólar comercial, conforme gráfico 7. A variação da moeda foi aplicada apenas para o nanocerâmico considerando que os demais produtos são fabricados no Brasil e não dependem de matérias primas importadas (Cury, 2002).

O gráfico demonstra a variação de 35% no preço do dólar no período de 2 anos.

Gráfico 7 - Variação do preço do Dólar em 2 anos



FONTE: Porta de Economia Uol (2019).

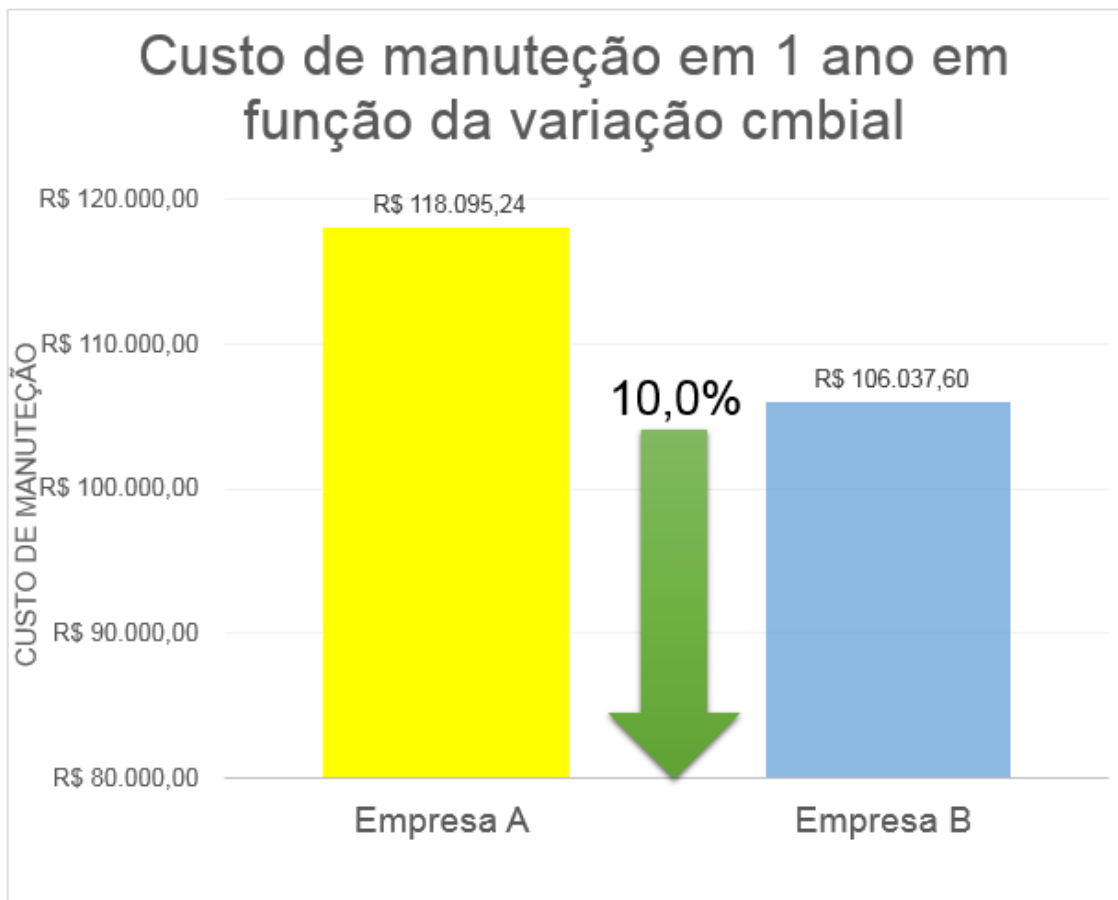
A tabela 12 mostra que a variação na cotação do preço do dólar pode influenciar o processo de tratamento superficial tendo seu preço reajustado de R\$ 34,80 para R\$46,98.

Tabela 12 - Comparação de viabilidade econômica sensibilizada pela variação do Dólar

Desengraxante	kg	100	R\$ 16,60	R\$ 1.660,00	4	R\$ 6.640,00
Aditivo p/ desengraxante	kg	25	R\$ 15,60	R\$ 390,00	4	R\$ 1.560,00
Nanocerâmico	kg	25	R\$ 46,98	R\$ 1.174,50	52	R\$ 61.074,00
Possivador	kg	25	R\$ 11,20	R\$ 280,00	52	R\$ 14.560,00
<b>Total</b>				R\$ 6.873,80		R\$ 106.037,60
<b>Custo por m<sup>2</sup> processada</b>				207%		R\$ 0,64

FONTE: (AUTOR)

Gráfico 8 – Comparação do custo de manutenção em 1 ano em função da variação cambial



FONTE: (AUTOR)

## 10. CONCLUSÃO

Através das bibliografias e trabalhos científicos a tecnologia do nanocerâmico é uma alternativa eficiente para substituição ao processo de fosfato de zinco, pois como tecnologia é equivalente em testes mecânicos e de intemperismo acelerado, névoa salina. A tecnologia de partículas nanométricas, contidas no nanocerâmico, possibilita ainda a redução de geração de lama e atende a legislação ambiental referentes aos efluentes líquidos pois o zircônio de sua formulação não é considerado metal pesado.

A reprodução dos testes mecânicos de flexibilidade, Impacto e aderência demonstraram que o processo de nanocerâmico é similar ao fosfato de zinco. Os testes comprovam que nanocerâmico é tecnicamente viável para substituir o processo de tratamento superficial de fosfato de zinco. Não foi possível realizar o



teste de névoa salina, como citado no trabalho de BOSSARDI 2007, devido ao equipamento cedido pelo fornecedor dos produtos, Metalcoat, estar em manutenção.

O estudo de caso realizados entre as duas empresas, A e B, demonstrou que o custo inicial de montagem do nanocerâmico é 98% (R\$ 6.569,30) maior, com o sistema de decantação é 7% (R\$ 3.303,37) maior sem o decantador. O estudo demonstra que, mesmo o custo para implantação do nanocerâmico sendo maior, há redução de custo na manutenção do processo, mesmo não tendo filtro decantador na linha, no período de um ano de 24% (R\$ 27.981,60), já com a instalação do filtro decantador a economia na manutenção do processo duplica, sendo 48% (R\$ 56.601,64) menor quando comparado ao custo de manutenção do processo de fosfato de zinco.

A variação cambial tem impacto direto sobre os custos do produto do nanocerâmico, porém mesmo com aumento de 35% no últimos 2 anos e 10 meses do dólar, o processo de nanocerâmico ainda implica em redução de custo anual de 10% (R\$ 106.037,60) na manutenção do processo quando comparado ao fosfato de zinco.

O processo de nanocerâmico demonstra uma redução de resíduos sólidos de 96,5% quando comparado ao fosfato de zinco que gera por ano 678,39 Kg de lama contra 23,60 Kg no nanocerâmico. A redução na quantidade de lama impacta diretamente no custo da destinação final de resíduos sólidos que diminui de R\$ 983,66 por ano para, lama de fosfato de zinco, para R\$ 34,22 por ano, para lama do nanocerâmico. Vale ressaltar que o banho de nanocerâmico é isento de metais pesados tais como ferro e zinco, que são encontrados em grandes concentrações na lama de fosfato de zinco, tornando o processo do nanocerâmico ambientalmente correto.

## **11. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Os dados coletados nas empresas A e B levam em consideração o custo dos produtos para montagem inicial e a manutenção do processo de tratamento superficial, levando em conta as tecnologias de nanocerâmico e fosfato de zinco que são utilizados para o tratamento de superfície. Contudo ambas as empresas têm

destinação diferente dos resíduos, sendo que a empresa A não diferencia os resíduos de fosfato de zinco dos resíduos de pintura, desta forma o custo para a destinação final do resíduo foi apenas estimado.

Observado o custo de manutenção anual, com 52 novas montagens novas durante o ano, verificamos uma redução de 24% (R\$27981,64) para o nanocerâmico. Tal efeito deve-se a troca de três produtos: refinador, fosfato de zinco e acelerador. Todos são substituídos unicamente pelo nanocerâmico. Esse valor de manutenção cai ainda mais quando consideramos que empresa B, ao retirar a maior parte da lama ou resíduos sólidos no decantador, retornando o banho de nanocerâmico para o processo e reforçando o mesmo conforme a necessidade. Isso faz com que as montagens novas do banho durante o ano diminuam de 52 para 19, o que implica em uma redução no custo de manutenção para o nanocerâmico de 48% (R\$ 56.601,64), quando comparado ao custo de manutenção do fosfato de zinco.

Diante da análise da variação cambial do custo da matéria prima cotada em dólar, foi observado um aumento de 35% entre o período de 31/12/2016 até 16/10/2019. Diante deste aumento o custo do produto nanocerâmico, que é importado, teve seu preço aumentado de R\$ 34,80 para 46,98 por quilo

Para trabalhos futuros, podem ser feitas análises do processo de tratamento superficial com a separação dos resíduos de fosfato de zinco e do nanocerâmico, pode possibilitar a quantificação mais detalhada econômica e a redução dos custos geração de resíduos.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM B117: Standard test method of salt spray (fog) testing**, Nova Iorque, 2009.

Disponível em <http://www.galvanizeit.com/uploads/ASTM-B-117-yr11.pdf>. Acesso em 08/08/2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 14127: Alumínio e suas ligas - Tratamento de superfície - Película seca de tintas e vernizes - Determinação da resistência ao impacto**, Rio de Janeiro: ABNT, 2008. Disponível em [https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/38503\\_nbr14127-aluminio-e-sua-ligas-tratamento-de-superficie-pelicula-seca-de-tintas-e-vernizes-determinacao-da-resistencia-ao-impacto](https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/38503_nbr14127-aluminio-e-sua-ligas-tratamento-de-superficie-pelicula-seca-de-tintas-e-vernizes-determinacao-da-resistencia-ao-impacto) Acesso em 06/12/2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 8754: Corpos-de-prova revestidos e expostos a ambientes corrosivos – Método de avaliação**. 1985. p. 1-5. Disponível em <https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/38935/nbr8754-corpos-de-prova-revestidos-e-expostos-a-ambientes-corrosivos-metodo-de-avaliacao-metodo-de-ensaio> Acesso em 06/12/2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação**, 2004. Disponível em <https://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf> Acesso 08/10/2019

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 11003: Tintas – determinação da aderência**, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM314/Normas%20AT/NBR11003%20Determina%E7%E3o%20ader%EAnCIA.pdf> Acesso em 08/10/2019.

ASTM D :522 - 93A:2001 - Disponível em [http://www.kelid1.ir/FilesUp/ASTM\\_zSTANDARS\\_971222/D522.PDF](http://www.kelid1.ir/FilesUp/ASTM_zSTANDARS_971222/D522.PDF). Acesso em 06/12/2019.

BALDIN, Estela Knopp Kerstner. **Pré-tratamento do aço carbono AISI 1010 com revestimentos nanocerâmicos para pintura eletrostática à base de resina de poliéster**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - UFRGS. Porto Alegre, 2013.

BANCKZEK, Everson P., et al. Study of the eletrochemical behaviour of Tolitriazole in phosphatings bathings of carbon steel 1008. **Portugaliae Electrochimica Acta**. Portugal, v. 23, p. 379-391, 2005.

BOSSARDI, Kelly. Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. 2007. Dissertação (Mestrado em Materiais) - UFRGS. Porto Alegre, 2007.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, 2011. - Disponível em

<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf> Acesso em 06/12/2019.

BUSTAMANTE, G. et al. Influence of prephosphating on painted electrogalvanized steel. **Progress in organic coatings**, v. 46, n. 2, p. 84-90, 2003.

CALLISTER, William D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. LTC, 2006.

Câmara de névoa salina Equilam [Online] - Disponível em <<http://equilam.com.br/produtos/salt-spray-tradicional>> Acesso em 06/12/2019.

CAPIOTTO, Nelson. Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. [**Master dissertation**]-in **portuguese**, 2006.

CENTENARO, Francine. **Análise ambiental da substituição do processo de pré-tratamento de superfície com banho de fosfato de zinco por nanocerâmico em uma empresa Metalmeccânica**. 2015. Dissertação (Mestrado em Projeto e processos de Fabricação) - UPF. Passo Fundo, 2015.

COSTA, Josiane Soares. Estudo do revestimento nanocerâmico à base de Zr no aço zincado por eletrodeposição. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação. Escola de Engenharia. Curso de Engenharia de Materiais. Porto Alegre. 2011.

CURY, Marcus Vinicius Quintella, et al. **Finanças corporativas**. Editora FGV, 2018.

DA COSTA, Marlla Vallerius. REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO. 2009. **Apresentação de Revestimentos de Conversão**, UFRGS. Porto Alegre, 2011 Disponível em [http://www.ufrgs.br/lapec/wa\\_files/fosfatizacao\\_20\\_cromatizacao\\_20\\_20anodizacao\\_20e\\_20silanos.pdf](http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/fosfatizacao_20_cromatizacao_20_20anodizacao_20e_20silanos.pdf) Acesso em 12/10/2019.

DONOFRIO, John. Zinc phosphating. **Metal Finishing**, v. 102, n. 11, p. 64-81, 2004.

DRONIOU, Patrick; FRISTAD, William E.; LIANG, Jeng-Li. Nanoceramic-based conversion coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. **Metal finishing**, v. 103, n. 12, p. 41-43, 2005.

DUARTE, Ronaldo Ruiz et al. Gerenciamento ambiental como instrumento de competitividade: estudo de caso. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21ª Feira Internacional de Tecnologias de Saneamento Ambiental, 4**. ABES, 2001. p. 1-7.

ELCOMETER. Catálogo Elcometer 1510 - Disponível em <https://www.elcometer.com/de/labor-und-physikalische-prufgerate/elasticitaet-und-chlagfestigkeit/dornbiegeprfer/elcometer-1510-konischer-dornbiegeprfer.html>. Acesso em 08/08/2019.

Fonseca, D. C. **Metodologia para reciclagem de resíduos sólidos industriais**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - UFMG. Belo Horizonte, 2000.

GENTIL, Vicente. **Corrosão** . Grupo Gen-LTC, 2000.

GNECCO, Celso; MARIANO, Roberto; FERNANDES, Fernando. **Tratamento de superfície e pintura**. Instituto Brasileiro de Siderurgia, 2006..

HOCH, Renato. **Manual de Pintura Industrial e elementos de pintura imobiliária profissional**. Rio de Janeiro : s.n., 2006

JEGANNATHAN, S. et al. Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 2, p. 229-236, 2009..

JÚNIOR, Ruben B.; CARRARA, Silvia MCM. Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia. In: **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2000.

ELCOMETER. **Mandril Cônico Elcometer** - Disponível em <https://www.tecnoferramentas.com.br/mandril%20conico> Acesso em 06/12/2019.

MARTINS, Paulo. Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável. **Estudios sociales (Hermosillo, Son.)**, v. 17, n. 34, p. 293-311, 2009

MIGUEL, Paulo Augusto Cauchick, et al. Estudo de caso na engenharia de produção: estruturação e recomendações para sua condução. **Revista Produção**, 2007, 17.1: 216-229.

MORAES, Juliana dos A. et al. Estudo do revestimento nanocerâmico zircônio/titânio em aço carbono na proteção contra corrosão. **Fortaleza: INTERCORR**, 2010.

NANOTECNOLOGIA. [Online] Instituto de Inovação - Disponível em [http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao\\_set05.pdf](http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf) - Acesso em 03/07/10.

PANOSSIAN, Zebhour. Curso de Fosfatização de metais ferrosos. **ABM. São Paulo**: sn, 2004..

PAREJA, R. Romero et al. Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22-23, p. 6606-6610, 2006.

ROBERGE, Pierre R.; ENG, P. Corrosion engineering. **Principles and Practice** p, v. 1, 2005.

SANTOS, Célia A. et al. Utilização de técnicas eletroquímicas na avaliação da porosidade de camadas fosfatizadas. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v. 25, n. 4, p. 114-115, 2006..

SALDANHA, Julia Lucia Bentancurt. **Otimização das variáveis do processo de conversão de revestimento nanocerâmico à base de titânio sobre aço galvanizado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Engenharia de Materiais. Porto Alegre, 2018.

SASAZAKI. **Catálogo de portas e janelas**. [Online] [Citado em: 21 de Junho de 2010.] -Disponível em <https://www.sasazaki.com.br/post/78/as-vantagens-do-a-o-nas-esquadrias> Acesso 04/12/2019.

SIMAS, Rui. Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto. **Universidade Federal do Paraná-UFPR. Curitiba-PR**, 2007.

TECNO FERRAMENTAS: **Testador de Impacto** [Online] - Disponível em <https://www.tecnoferramentas.com.br/testador-de-impacto-variavel-ref-1615-elcometer-k0001615m201/p> Acesso em 06/12/2019

TOCCHETTO, Marta R.L. **Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais, UFRGS. Porto Alegre : s.n., 2004. 66).

UOL. Portal de economia: [Online] cotação do dólar - Disponível em <https://economia.uol.com.br/cotacoes/cambio/dolar-comercial-estados-unidos/> Acesso 06/08/2019.

VON HOHENDORFF, Raquel. Nanotecnologia e o Safe By Design: Buscando Alternativas Para a Gestão dos Riscos. **Revista de Direito da Empresa e dos Negócios**, 2018, 2.1: 90-111.

WANG, S. H.; LIU, C. S.; SHAN, F. J. Corrosion behavior of a zirconium-titanium based phosphonic acid conversion coating on AA6061 aluminium alloy. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 21, n. 4, p. 269-274, 2008.

WOLPERS, M.; ANGELI, J. Activation of galvanized steel surfaces before zinc phosphating—XPS and GDOES investigations. **Applied Surface Science**, v. 179, n. 1-4, p. 281-291, 2001..

YOSHIYASSE, Ciro et al. Estudo de impacto ambiental na escolha de tratamentos superficiais. **Blucher Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 762-779, 2015..

ZARO, Gustavo. **Revestimento nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Engenharia de Materiais. Porto Alegre. 2010.