



Luciene Vanessa Maia da Rocha

Revestimentos obtidos por oxidação da liga AA3104-H19 por plasma eletrolítico (PEO)

49/2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

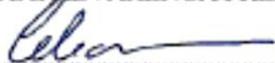
Luciene Vanessa Maia da Rocha

**Revestimentos obtidos por oxidação da liga
AA3104-H19 por plasma eletrolítico (PEO)**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Célia Marina de Alvarenga Freire

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestra em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA LUCIENE VANESSA MAIA DA
ROCHA, E ORIENTADA PELA PROF.^a DR.^a
CÉLIA MARINA DE ALVARENGA FREIRE



.....
ASSINATURA DA ORIENTADORA

CAMPINAS
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

R582r Rocha, Luciene Vanessa Maia da, 1986-
Revestimentos obtidos por oxidação da liga AA3104-H19 por plasma eletrolítico (PEO) / Luciene Vanessa Maia da Rocha. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Alumínio - Corrosão. 2. Embalagens
. 3. Alimentos - Embalagens. 4. Plasma. 5. Revestimento protetores. I. Freire, Célia Marina de Alvarenga, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Coatings obtained by oxidation of alloy AA3104-H19 plasma electrolyte (PEO)

Palavras-chave em inglês:

Corrosion - Aluminum

Packing

Foods - Packing

Plasma

Protective coating

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestra em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Célia Marina de Alvarenga Freire [Orientador]

Maria Eliziane Pires de Souza

Margarita Ballester Cardona

Data de defesa: 15-07-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Revestimentos obtidos por oxidação da liga AA3104-H19 por
plasma eletrolítico (PEO)**

Autora: Luciene Vanessa Maia da Rocha

Orientadora: Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

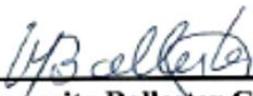
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof.ª. Dr.ª. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof.ª. Dr.ª. Maria Eliziane Pires de Souza
Universidade Federal de São João Del-Rei – Departamento de Engenharia Química e Estatística



Prof.ª. Dr.ª. Margarita Ballester Cardona
Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Física Gleb Wataghin

Campinas, 15 de julho de 2013.

Dedicatória

Em especial para meu noivo Gustavo em que muitas vezes me incentivou, apoio e me ajudou com esse trabalho, aos meus pais Roberto e Marisa, meu irmão Bruno e colegas de engenharia.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pelas oportunidades e graças recebidas;

Ao meu noivo Gustavo pelo incentivo, companheirismo, amor, paciência e ajuda para a conclusão desse projeto;

Aos professores Nilson C. Cruz e Elidiane C. Rangel por cederem o Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP de Sorocaba para a realização de experimentos e análises;

Ao César Augusto Antônio, por me instruir todo o processo de Plasma Eletrolítico na UNESP e de me acompanhar nos experimentos, pois sem ele seria muito mais difícil de terminar o projeto;

A professora Margarita Cardona, pelas dicas e por me auxiliar na construção dos circuitos equivalentes;

Ao Prof. Dr. Wiliam Regone pelo apoio e conhecimentos transmitidos;

A Beatriz Soares por sugestões dadas e auxílio com artigos;

Aos amigos do DEMA/FEM, Bianca e Gisele, pelos momentos de ajuda e companheirismo;

A Empresa Grupo Metalis, que por intermédio do Sr. Décio Fontanella, forneceu as folhas de alumínio utilizadas nesse projeto.

A Capes, pelo auxílio financeiro através do programa de bolsas de mestrado;

E em especial a minha orientadora Profa. Dr. Célia Marina de A. Freire, pelos concelhos recebidos durante todo o projeto, pela paciência, orientação e atenção, pois sem a ajuda dela não seria possível conseguir desenvolver e terminar esse projeto.

Enfim, a todos aqueles que de uma maneira ou de outra contribuíram para que esse percurso pudesse ser concluído.

“Quero, um dia, poder dizer às pessoas que nada foi em vão.
Que o amor existe, que vale a pena se doar às amizades e às pessoas,
não importando a reciprocidade.
Que a vida é bela sim, e que eu sempre dei o melhor de mim,
e que tudo, literalmente tudo, valeu a pena!”

Luís Fernando Veríssimo

RESUMO

O alumínio (Al) é o terceiro elemento metálico mais abundante na Terra. É um metal leve e é notável pela sua capacidade de resistir à corrosão. Estas características tornam o alumínio amplamente utilizado para embalagens de bebida, sendo importante na proteção e na conservação do produto. Entretanto, produtos muito ácidos, como por exemplo, os refrigerantes, os chás e os sucos cítricos, podem levar à corrosão de embalagens metálicas, ocasionando a degradação do material. Atualmente, são empregados nas embalagens metálicas revestimentos orgânicos, com o objetivo de se evitar o contato do metal com o produto alimentício, minimizando as reações de interação lata/alimento. Esse trabalho tem por objetivo estudar um novo processo que produz uma camada de óxido estável na superfície de metais como o alumínio, chamado de Plasma Eletrolítico de Oxidação (PEO), que oferece uma resistência ao desgaste e uma proteção contra a corrosão, produzindo revestimentos cerâmicos densos, com uma boa adesão ao substrato. O substrato utilizado foi a liga de alumínio AA3104–H19 (alumínio utilizado na fabricação de latas de refrigerante). Foi utilizado para analisar o revestimento das amostras, a microscopia eletrônico de varredura, espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), análise por infravermelho, rugosidade do revestimento, ensaio de dobramento e a análise dos revestimentos nas amostras em refrigerantes. O revestimento apresentou uma estrutura formada por nódulos composto por óxido de silício e óxido de alumínio, confirmado pela análise de EDS e por espectroscopia de absorção no infravermelho. As amostras evidenciaram a perda de propriedades barreira a partir do segundo dia de imersão analisados por EIE e evidenciado através da análise em imersão no refrigerante, porém a amostra com corrente de 1 ampère, 20g.L⁻¹ de concentração de silicato de sódio e 3 minutos de deposição do revestimento e a amostra com corrente de 0,5 ampère, 15g.L⁻¹ de concentração e 8 minutos de deposição do revestimento evidenciaram a perda de propriedades barreira a partir do sétimo dia de imersão. O ensaio de dobramento mostrou que para menores tempos de deposição houve falha do revestimento.

Palavras-chave: alumínio – corrosão, embalagens, alimentos – embalagens, plasma, revestimento protetores.

ABSTRACT

Aluminum (Al) is the third most abundant metallic element in the Earth. It is a lightweight metal and is notable for its ability to resist corrosion. These features make aluminum widely used for packaging of beverage, it is important for the protection and preservation of the product. However, very acidic products such as, for example, soft drinks, teas and citrus juices can lead to corrosion of metal packaging, leading to degradation of the material. Currently, employees are organic coatings in metal packaging, in order to prevent metal contact with the food product, minimizing the reactions of interaction tin / food. This work aims to study a new process that produces a stable oxide layer on the surface of metals such as aluminum, called Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) that provides resistance to wear and corrosion protection, producing ceramic tile thick, with good adhesion to the substrate. The substrate used was the aluminum alloy AA3104-H19 (aluminum used in the manufacture of soda cans). Was used to examine the lining of the samples, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), infrared analysis, roughness of the coating, bending test and analysis of coatings on the samples in soft drinks. The coating had a structure comprising nodes made up of silicon oxide and aluminum oxide confirmed by EDS analysis and by infrared absorption spectroscopy. The samples showed the loss of barrier properties from the second day of immersion and analyzed by EIS analysis evidenced by immersion in the coolant, but the sample with a current of 1 ampere, 20g.L^{-1} concentration of sodium silicate and 3 minutes of coating deposition and sample current of 0.5 ampere, 15g.L^{-1} concentration and 8 minutes of coating deposition showed loss of barrier properties from the seventh day of immersion. The bending test showed that for lower deposition times of the coating failed.

Key Words: aluminum - corrosion, packaging, food - packaging, plasma, protective coating.

Lista de Ilustrações

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Micrografia em MEV da seção transversal da tampa de uma lata de bebida de alumínio que apresentou corrosão (Dantas et al., 1999). | 9 |
| Figura 2.2: Micrografia da seção transversal da liga de Ti-6Al-4V tratada por plasma eletrolítico de oxidação, a) produzido no eletrólito de fosfato de alumínio, b) produzido no eletrólito de silicato de sódio (Yerokhin et al., 2000). | 11 |
| Figura 2.3: Superfície das amostras de alumínio revestidos por PEO: a) eletrólito de fosfato, b) eletrólito de silicato (Lv et al., 2006). | 12 |
| Figura 2.4: Diagramas do processo de plasma eletrolítico. Curva “a” representa o fenômeno da descarga e a curva “b” representa o crescimento do filme na superfície do eletrodo (Yerokhin et al., 1999). | 13 |
| Figura 2.5: Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (Application Note AC1, 1989). | 15 |
| Figura 2.6: Circuito equivalente para o sistema eletrólito-revestimento-metal (William & Jessop, 1988). | 16 |
| Figura 2.7: Circuito equivalente do revestimento orgânico sem defeito (Montanari et al., 1987). | 16 |
| Figura 2.8: Circuito equivalente do revestimento orgânico com defeito (Montanari et al., 1987). | 17 |
| Figura 3.1: Fotografia do equipamento experimental para o processamento PEO. | 20 |
| Figura 3.2: Fotografia de sistema de processamento PEO. | 21 |
| Figura 3.3: Fotografia da cuba eletrolítica para o processamento PEO. | 22 |
| Figura 3.4: Sistema de espectroscopia de impedância eletroquímica. | 26 |
| Figura 3.5: Esquema do ensaio de dobramento. | 27 |
| Figura 3.6: Amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX embutidas em resina a frio. | 28 |
| Figura 3.7: Amostras como foram analisadas pelo microscópio. | 28 |
| Figura 4.1: Resultados dos ensaios de EIE da amostra PEO7AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1º ao 15º dias de imersão em ácido cítrico. | 31 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.2: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO5XA, PEO6AX, PEO7AX, PEO8AX, PEO9AX, PEO10AX, PEO2AY e PEO3AY. | 33 |
| Figura 4.3: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO6BX, PEO8BX, PEO1BY e PEO2BY. | 34 |
| Figura 4.4: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO5AX, PEO6AX, PEO7AX, PEO8AX, PEO9AX, PEO10AX, PEO6BX e PEO8BX. | 35 |
| Figura 4.5: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO2AY, PEO3AY, PEO1BY e PEO2BY. | 36 |
| Figura 4.6: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX, escolhidas para realizar as análises de caracterização. | 38 |
| Figura 4.7: Circuito elétrico proposto para o sistema eletrólito/revestimento/metal para 15 dias de imersão. | 39 |
| Figura 4.8: Micrografia obtida por MEV da amostra de alumínio tratada pelo processo PEO nas condições: 1(PEO2BY); 2(PEO6BX) e 3(PEO8BX), onde (a) antes da amostra ficar imersa na solução de ácido cítrico e (b) após a amostra ficar imersa na solução de ácido cítrico. | 41 |
| Figura 4.9: Micrografia obtida por MEV da amostra de alumínio tratada pelo processo PEO nas condições: 4(PEO3AY) e 5(PEO7AX), onde (a) antes da amostra ficar imersa na solução de ácido cítrico e (b) após da amostra ficar imersa na solução de ácido cítrico. | 42 |
| Figura 4.10: Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes depositados a plasma. | 44 |
| Figura 4.11: Espectros de transmitância no infravermelho de pastilhas de silício (Weldon et al., 1996). | 46 |
| Figura 4.12: Fotografia das amostras sendo revestidas por PEO, evidenciando a presença de micro-arcs. | 48 |
| Figura 4.13: Fotografia do dispositivo para ensaio de dobramento. | 49 |
| Figura 4.14: Imagem das amostras após o ensaio de dobramento. | 49 |
| Figura 4.15: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO2BY tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento. | 50 |
| Figura 4.16: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO3AY tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento. | 51 |
| Figura 4.17: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO6BX tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento. | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.18: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO7AX tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento. | 52 |
| Figura 4.19: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO8BX tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento. | 52 |
| Figura 4.20: Imagem da seção transversal da amostra PEO2BY. | 53 |
| Figura 4.21: Imagem da seção transversal da amostra PEO3AY. | 54 |
| Figura 4.22: Imagem da seção transversal da amostra PEO6BX. | 55 |
| Figura 4.23: Imagem da seção transversal da amostra PEO7AX. | 56 |
| Figura 4.24: Imagem da seção transversal da amostra PEO8BX. | 57 |
| Figura 4.25: Espessura do revestimento em função das amostras (corrente e concentração). | 58 |
| Figura 4.26: Imagens da amostra PEO2BY em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias. | 59 |
| Figura 4.27: Imagens da amostra PEO3AY em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias. | 60 |
| Figura 4.28: Imagens da amostra PEO6BX em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias. | 61 |
| Figura 4.29: Imagens da amostra PEO7AX em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias. | 62 |
| Figura 4.30: Imagens da amostra PEO8BX em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias. | 63 |
| Figura 4.31: Micrografia obtida por MEV da amostra de alumínio tratada pelo processo PEO nas condições: 1(PEO2BY); 2(PEO6BX) e 3(PEO8BX), onde (a) antes da amostra ficar imersa na solução de refrigerante e (b) após a amostra ficar imersa na solução de refrigerante. | 65 |
| Figura 4.32: Micrografia obtida por MEV da amostra de alumínio tratada pelo processo PEO nas condições: 4(PEO3AY) e 5(PEO7AX), onde (a) antes da amostra ficar imersa na solução de refrigerante e (b) após a amostra ficar imersa na solução de refrigerante. | 66 |
| | |
| Figura A1: Gráficos da amostra PEO5AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico. | 77 |
| Figura A2: Gráficos da amostra PEO6AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico. | 78 |

| | |
|--|----|
| Figura A3: Gráficos da amostra PEO7AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 79 |
| Figura A4: Gráficos da amostra PEO8AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 80 |
| Figura A5: Gráficos da amostra PEO9AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 81 |
| Figura A6: Gráficos da amostra PEO10AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 82 |
| | |
| Figura B1: Gráficos da amostra PEO2AY, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 83 |
| Figura B2: Gráficos da amostra PEO3AY, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 84 |
| | |
| Figura C1: Gráficos da amostra PEO6BX apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 85 |
| Figura C2: Gráficos da amostra PEO8BX apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 86 |
| | |
| Figura D1: Gráficos da amostra PEO1BY apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 87 |
| Figura D2: Gráficos da amostra PEO2BY apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico..... | 88 |
| | |
| Figura E1: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO2BY em 15 dias de imersão. | 89 |
| Figura E2: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO3AY em 15 dias de imersão. | 90 |
| Figura E3: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO6BX em 15 dias de imersão. | 91 |

| | |
|--|----|
| Figura E4: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO7AX em 15 dias de imersão. | 92 |
| Figura E5: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO8BX em 15 dias de imersão. | 93 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1: Composição Química (%) da liga de alumínio AA3104-H19(Empresa Grupo Metalis) | 19 |
| Tabela 3.2: Amostras obtidas no processo de Plasma Eletrolítico de Oxidação. | 24 |
| Tabela 4.1: Relação das densidades de corrente e tempo para correntes de 0,5A. | 29 |
| Tabela 4.2: Relação das densidades de corrente e tempo para correntes de 1,0A. | 30 |
| Tabela 4.3: Melhores e pior resultados das análises de impedância. | 37 |
| Tabela 4.4: Valores obtidos para R1, R2 e R3 a partir do ajuste das curvas de EIE para as amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX. | 39 |
| Tabela 4.5: Resultados de EDS para as amostras antes da imersão em solução de ácido cítrico. | 43 |
| Tabela 4.6: Resultados de EDS para as amostras após imersão em solução de ácido cítrico. | 43 |
| Tabela 4.7: Variação da rugosidade em função do tempo. | 47 |
| Tabela 4.8: Resultado da análise por EDS obtido antes das amostras ficarem imersas na solução de refrigerante. | 67 |
| Tabela 4.9: Resultado da análise por EDS obtido depois das amostras ficarem imersas na solução de refrigerante. | 67 |

Lista de abreviaturas e siglas

Siglas

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

FAO/WHO – Expert Co Committee on Food Additives

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PEO – Plasma Eletrolítico de Oxidação

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Objetivo Geral..... | 2 |
| 1.2 Objetivo Específico | 2 |
| 2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO | 3 |
| 2.1 Embalagens Metálicas | 3 |
| 2.1.1 Alumínio como embalagens para bebidas | 3 |
| 2.1.2 Acidulantes utilizados nos refrigerantes | 4 |
| 2.1.3 Interação das Latas/Bebidas | 4 |
| 2.1.4 Interação do alumínio com o organismo humano | 6 |
| 2.1.5 Revestimentos para Latas de Alumínio | 7 |
| 2.1.6 Corrosão em latas de Alumínio | 8 |
| 2.1.7 Processo por Plasma Eletrolítico de Oxidação (PEO)..... | 9 |
| 2.2 EIE para caracterização do revestimento..... | 14 |
| 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 18 |
| 3.1 Preparação das amostras..... | 18 |
| 3.2 Preparação da Solução Eletrolítica..... | 19 |
| 3.3 Preparação das Soluções para a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica | 19 |
| 3.4 Sistema de Processamento a Plasma | 20 |
| 3.5 Técnicas de Caracterização do Revestimento..... | 25 |
| 3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS | 25 |
| 3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica..... | 25 |
| 3.5.3 Verificação da Rugosidade por perfilometria | 26 |
| 3.5.4 Análise da composição química por Espectroscopia de Infravermelho | 26 |
| 3.5.5 Ensaio de Dobramento..... | 27 |
| 3.5.6 Espessura do revestimento | 27 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 29 |
| 4.1 Superfície Tratada das Amostras | 29 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.2 | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica | 30 |
| 4.2.1 | Variando o tempo e a corrente e mantendo a concentração..... | 32 |
| 4.2.2 | Variando o tempo e a concentração e mantendo a corrente..... | 34 |
| 4.3 | Melhores resultados..... | 37 |
| 4.3.1 | Interpretação dos resultados da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica por circuitos elétricos equivalentes | 38 |
| 4.3.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva 40 | |
| 4.3.3 | Análise da estrutura molecular por Espectroscopia de Infravermelho | 44 |
| 4.3.4 | Rugosidade do revestimento | 47 |
| 4.3.5 | Ensaio de dobramento..... | 48 |
| 4.3.6 | Análises de espessura..... | 53 |
| 4.3.7 | Análises das amostras em refrigerantes | 59 |
| 4.3.7.1 | Análise por MEV e EDS das amostras imersas em refrigerante | 64 |
| 5 | CONCLUSÕES | 69 |
| | Referências Bibliográficas | 71 |
| | APÊNDICE A – Diagramas dos ensaios de EIE para as amostras de alumínio utilizando revestimento a plasma para as amostras PEO5AX, PEO6AX, PEO7AX, PEO8AX, PEO9AX e PEO10AX..... | 77 |
| | APÊNDICE B – Diagramas dos ensaios de EIE para as amostras de alumínio utilizando revestimento a plasma para as amostras PEO2AY e PEO3AY..... | 83 |
| | APÊNDICE C – Diagramas dos ensaios de EIE para as amostras de alumínio utilizando revestimento a plasma para as amostras PEO6BX e PEO8BX..... | 85 |
| | APÊNDICE D – Diagramas dos ensaios de EIE para as amostras de alumínio utilizando revestimento a plasma para as amostras PEO1BY e PEO2BY..... | 87 |
| | APÊNDICE E – Os gráficos obtidos dos ajustes dos ensaios de impedância por meio do programa Zview, assim como os valores dos circuitos com seus respectivos erros, são apresentados a seguir das amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX com 15 dias de imersão..... | 89 |

1 INTRODUÇÃO

O alumínio (Al) é o terceiro elemento metálico mais abundante na Terra, que compreende cerca de 8% da crosta terrestre. É um metal leve e é notável pela sua capacidade de resistir à corrosão. Estas características tornam o alumínio amplamente utilizado para embalagens de bebida (Veríssimo e Gomes, 2008).

A embalagem desempenha um papel muito importante na proteção e na conservação do produto, contribuindo para a segurança do produto, entretanto, a embalagem não deve apresentar perigos para a segurança e qualidade do produto, pois podem originar contaminação física, química e mesmo microbiológica (Poças e Moreira, 2003). Logo, as embalagens metálicas proporcionam vida de prateleira mais longa, sendo direcionadas a produtos nos quais devem manter suas características organolépticas sensoriais e microbiológicas por até dois anos. Para tanto, as superfícies interna e externa requerem proteção adequada (Felipe, 2008).

Produtos muito ácidos, como por exemplo, os refrigerantes, os chás e os sucos cítricos, podem levar à corrosão de embalagens metálicas, ocasionando a degradação do material, o que gera modificações, como desgastes, variações químicas e alterações estruturais (Santos, 2008).

Atualmente, são empregados nas embalagens metálicas revestimentos orgânicos, com o objetivo de se evitar o contato do metal com o produto alimentício, minimizando as reações de interação lata/alimento (Dantas et al., 1999). Porém, existe um novo processo que produz uma camada de óxido estável na superfície de metais como o alumínio, chamado de Plasma Eletrolítico de Oxidação (PEO), que oferece uma resistência ao desgaste e uma proteção contra a corrosão (Ghasemi et al., 2010).

O presente trabalho tem por objetivo a deposição de filmes finos de silicato de sódio por plasma eletrolítico de oxidação sobre placas de alumínio AA3104-H19. Foi utilizado para analisar as amostras, a microscopia eletrônico de varredura, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, análise por infravermelho, rugosidade do revestimento, ensaio de dobramento e análise das amostras no refrigerante.

1.1 Objetivo Geral

Estudar a superfície das amostras de liga AA3104-H19 revestidas pelo processo de Plasma Eletrolítico de Oxidação.

1.2 Objetivo Específico

- Estudar a influência do tempo de deposição, da corrente aplicada e da concentração de silicato de sódio sobre a camada formada;
- caracterizar o revestimento aplicado pelos métodos de MEV, EDS, rugosidade por perfilometria, composição química por espectroscopia de infravermelho e ensaio de dobramento;
- caracterizar as camadas com relação às propriedades de resistência à corrosão através de ensaios de EIE e ensaios de imersão em refrigerante.

2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Embalagens Metálicas

O fator que mais influência a qualidade de vida do ser humano é a alimentação, logo, a qualidade dos alimentos depende dos processos de produção, manufatura, acondicionamento, transporte e armazenamento. Nessas etapas é constante a busca por novas tecnologias para otimizar o processo, aumentar a vida útil do produto e garantir a qualidade desses alimentos (Niekraszewicz, 2010). Assim, a evolução das embalagens vem crescendo no ramo dos alimentos. A ampla utilização de embalagens metálicas no acondicionamento dos alimentos se deve às características de impermeabilidade, baixo peso, hermeticidade, dentre outros (Niekraszewicz, 2010).

As primeiras latas de alumínio no Brasil só foram fabricadas em 1989 e eram constituídas de três peças. Essas latas desapareceram do mercado quando chegaram as latas de duas peças feitas inteiramente de alumínio (Abralatas, 2012).

Com os avanços tecnológicos, tem surgido cada vez mais a utilização de folhas de menor espessura e de materiais alternativos na produção das latas, gerando redução nos custos. Essas embalagens são 100% recicláveis contribuindo para a preservação do meio ambiente, porém não se descarta a possibilidade de reação química do produto com a embalagem no período de armazenamento (Niekraszewicz, 2010).

2.1.1 Alumínio como embalagens para bebidas

A embalagem desempenha um papel fundamental na proteção do produto contra a contaminação por fontes externas. O uso de embalagens adequadas e métodos para minimizar as perdas dos produtos é o foco principal da embalagem dos alimentos. Sempre surgem novas tecnologias de embalagens que estão em busca de melhorias para fornecer o produto com uma

melhor qualidade e alimentos seguros com a vida de prateleira estendida, mantendo as características físicas, químicas, microbiológicas e organolépticas dos produtos pelo período de tempo requerido, evitando ou minimizando as perdas (Poças e Moreira, 2003 e Singh e Singh, 2007).

Um dos principais metais utilizados como embalagens é o alumínio. Alumínio e suas ligas são amplamente utilizados em muitas áreas, devido ao aumento da demanda por materiais mais leves, mais duráveis e produtos recicláveis, entretanto, existem algumas desvantagens como baixa dureza e baixa resistência ao desgaste do material (Tarakci, 2011).

2.1.2 Acidulantes utilizados nos refrigerantes

Um acidulante tem a função de controlar o pH, conservando o produto aumentando a vida de prateleira. Os acidulantes mais utilizados nas indústrias alimentícias são o ácido cítrico e o ácido fosfórico (Filho, 2005).

O ácido cítrico é o acidulante mais utilizado nas indústrias de alimentos por ser relativamente barato e possuir um pH igual a 2,5. São utilizados em refrigerantes com sabor limão, laranja, abacaxi e maracujá. Já o ácido fosfórico é o segundo acidulante utilizado em indústrias de bebidas. É utilizado apenas em refrigerante tipo cola, pois causam modificações no aspecto dos refrigerantes a base de polpas de frutas e possui um pH bem ácido, de 2,1. De acordo com a legislação, o teor máximo permitido no Brasil para utilização do ácido fosfórico é de 0,07g/100 ml de refrigerante (Filho, 2005).

2.1.3 Interação das Latas/Bebidas

Primeiramente, para evitar interações indesejáveis entre o material e o produto, é necessário que exista uma barreira inerte entre o produto e o exterior (Poças e Moreira, 2003). Assim, são utilizados nas embalagens metálicas revestimentos orgânicos interna e externamente, para

controlar e limitar as reações de interação do substrato metálico agindo como uma barreira entre a lata e a bebida e entre a lata e o meio exterior, preservando o produto até ser consumido (Dantas et al., 1999).

As interações da lata com os alimentos enlatados originam normalmente das reações eletroquímicas que acontecem entre os materiais metálicos e o produto e isso pode ocasionar transferência de metais ou transferência de substâncias originárias dos vernizes do revestimento interno da lata. As características da folha metálica e do verniz, a natureza química do produto e as condições de enchimento e fechamento da embalagem, em particular o teor em oxigênio, influenciam a velocidade e a extensão das reações de interação. A junção destes fatores determina o comportamento eletroquímico do sistema e o tipo de reações que ocorrem (Poças e Moreira, 2003).

Várias são as consequências da interação embalagem/alimento como, por exemplo, a perfuração da embalagem, que ocorre quando o material é atacado, tendo uma perfuração em profundidade, ocorrendo assim, corrosão nas latas de alumínio, que sucedem na perda da embalagem (Dantas et al., 1999).

Outra consequência é o estufamento da embalagem devido à produção e acúmulo de hidrogênio. Além do acúmulo de hidrogênio, o estufamento também pode ser causado por deterioração microbiológica. Tanto o estufamento quanto a perfuração da embalagem são consequências da corrosão (Dantas et al., 1999).

As alterações no aspecto interno da embalagem também é uma consequência da interação embalagem/alimento. A modificação da superfície da embalagem significa uma perda de qualidade, devido à ocorrência de corrosão pontual, quando se verifica o destacamento do verniz, podendo assim, detectar as áreas da lata que foram atacadas (Dantas et al., 1999).

O trabalho de Quintaes (2000), fala sobre os elementos indesejáveis contidos em determinados utensílios, como o alumínio e o níquel e que podem migrar para os alimentos durante o processo de cozimento.

Estudos indicam que a migração do alumínio do utensílio para os alimentos ocorre devido a qualidade da liga de alumínio utilizada pelas indústrias, o tempo de uso do utensílio, o tempo de cozimento dos alimentos, o pH dos alimentos, a presença de sal ou açúcar, entre outros (Quintaes, 2000).

Foram realizados testes colocando água potável em utensílios novos e usados. Utensílios novos possuem uma migração maior de alumínio no ponto de ebulição comparada a de utensílios usados. Entretanto, quando o tempo se prolonga para 15 ou 30 minutos de fervura, o comportamento de ambos os utensílios é similar no que diz respeito à dissolução do alumínio. Além do mais, preparações com alimentos ácidos, tendem a acumular mais alumínio do que outras preparações (Quintaes, 2000).

Entretanto, um estudo italiano desenvolvido por Gramiccioni *et al.* (1996), avaliou a migração de alumínio de utensílios culinários e concluiu que a quantidade migrante de alumínio é consideravelmente pequena, em torno de 6 mg/dia, inferior ao estabelecido pela FAO/WHO (1989), que corresponde ao limite máximo provisório para a ingestão semanal de alumínio para humanos, de 7 mg de alumínio por kg de massa corporal.

2.1.4 Interação do alumínio com o organismo humano

Existem várias possibilidades do ingresso do alumínio no organismo humano. Pode ocorrer através de alimentos, de aditivos para alimentos contendo alta concentração de alumínio, ingestão de antiácidos e outros medicamentos contendo hidróxido de alumínio, desodorantes anti-transpirantes, cosméticos, chá e ainda água potável, sendo que nos últimos anos teve um aumento de alumínio na água em decorrência da chuva ácida (Dantas et al., 2007).

No homem, a toxicidade do alumínio está reconhecidamente associada a várias complicações clínicas, destacando-se disfunções neurológicas e a redução do fosfato ósseo. Além dessas complicações, pacientes com insuficiência renal estão expostos constantemente a altos níveis de alumínio devido a água utilizada na diálise (Quintaes, 2000).

Entretanto, nosso organismo possui barreiras naturais eficazes à absorção do alumínio como os pulmões, o trato digestivo, a pele e a barreira hematoencefálica, mas a maioria dos compostos de alumínio não apresenta solubilidade e, portanto, não são absorvidos prontamente pelo organismo. (Associação Brasileira do Alumínio, 2000).

No trabalho de Veríssimo e Gomes (2008), foi analisada a quantidade de alumínio da lata que migrou para a bebida. Foram analisadas as bebidas de cerveja e chá em latas não danificadas

e em latas danificadas. Após um mês em que essas bebidas ficaram nas latas, foram feitas as análises. Pode ser visto que a partir do primeiro mês após a produção, até perto do prazo de validade, o alumínio na cerveja aumentou de $0,11\text{mg.L}^{-1}$ a $0,25\text{mg.L}^{-1}$ em latas não danificadas e de $0,11\text{mg.L}^{-1}$ a $2,8\text{mg.L}^{-1}$ em latas danificadas. Já para o chá, o alumínio aumentou de $2,6\text{mg.L}^{-1}$ para $3,2\text{mg.L}^{-1}$ em latas não danificadas e de $2,6\text{mg.L}^{-1}$ a $12,2\text{mg.L}^{-1}$ em latas danificadas. No geral, a presença de alumínio na cerveja ficou em torno de $0,17\text{mg.L}^{-1}$ e do chá em $9,6\text{mg.L}^{-1}$ em latas amassadas. Veríssimo e Gomes (2008), explicaram que o aumento drástico da presença de alumínio no chá em relação a cerveja, se deu ao caráter ácido do chá (presença de ácido cítrico) que possui um pH de 3,0 em comparação a cerveja que possui um pH de 4,2.

2.1.5 Revestimentos para Latas de Alumínio

Para minimizar as reações de interação lata/bebida, tais como as reações de corrosão, são empregados revestimentos orgânicos nas embalagens metálicas com o objetivo principal de se evitar o contato do metal com o produto alimentício. Esse revestimento aplicado deve ter uma boa aderência sobre a folha, um bom grau de cura, uma maior camada de verniz para ter uma menor porosidade e uma boa flexibilidade (Dantas et al., 1999).

O revestimento empregado em latas de cerveja e refrigerantes deve ser aplicado sobre uma camada-base para possuir boa resistência física, não alterando as propriedades organolépticas do produto (Dantas et al., 1999).

O manuseio inadequado das folhas envernizadas pode induzir à formação de riscos e porosidade que prejudicarão o desempenho satisfatório da lata (Dantas et al., 1999).

Os principais vernizes utilizados na área alimentar são os fenólicos, epóxi-fenólicos, vinílicos e organosóis, epóxi-uréticos, acrílicos e poliésteres. Esses vernizes de revestimento são constituídos por uma ou várias resinas, pigmentos, aditivos diversos e solventes necessários à fabricação e aplicação, posteriormente eliminados por secagem (Poças e Moreira, 2003).

Os vernizes epóxi-uréticos são utilizados em latas para bebidas por possuir uma boa resistência química, boa resistência à esterilização e aderência. Outro revestimento empregado em latas de cerveja e refrigerantes e em alimentos ácidos é o vinílico, que aplicado sobre uma

camada-base, possui uma boa resistência química e física, não alterando as propriedades organolépticas do produto (Dantas et al., 1999).

2.1.6 Corrosão em latas de Alumínio

Em um aspecto geral pode-se definir corrosão como a degradação de um material. Alterações indesejáveis sofridas pelo material tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, são causadas pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional, tornando-o inadequado para o uso (Gentil, 2007).

Logo, contra as reações de corrosão, o alumínio possui uma alta capacidade de autoproteção, na forma de um óxido formado espontaneamente na superfície do metal. Quando esse óxido é retirado, o alumínio exposto imediatamente se combina com o oxigênio do ar, recompondo a camada extraída. Dessa forma, há a formação de um filme tipo barreira, estável e aderente que impede a propagação da reação (Dantas et al., 1999).

Entretanto, o rompimento da película de passivação pode ocorrer devido a danos mecânicos ou por ação de alguma substância presente no meio em contato com o metal existindo oxigênio ou condição oxidante adequada. Assim, quando o eletrólito não é favorável, em meios ácidos, por exemplo, a película de proteção é atacada, ocorrendo a corrosão do metal com liberação de gás hidrogênio. Uma lata de refrigerante, por exemplo, pode liberar hidrogênio em quantidades suficientes para provocar o estufamento da embalagem (Dantas et al., 1999).

Em geral, as bebidas que apresentam pH entre 5 e 7 não causam problemas de corrosão. Já as bebidas de refrigerantes, cervejas e frutas cítricas que são alimentos de elevada acidez e apresentam pH menor que 4,0 causam corrosão (Dantas et al., 1999). A Figura 2.1 apresenta uma micrografia analisada através do microscópio eletrônico de varredura da seção transversal do semicorte da tampa de uma lata de bebida de alumínio que apresentou corrosão.

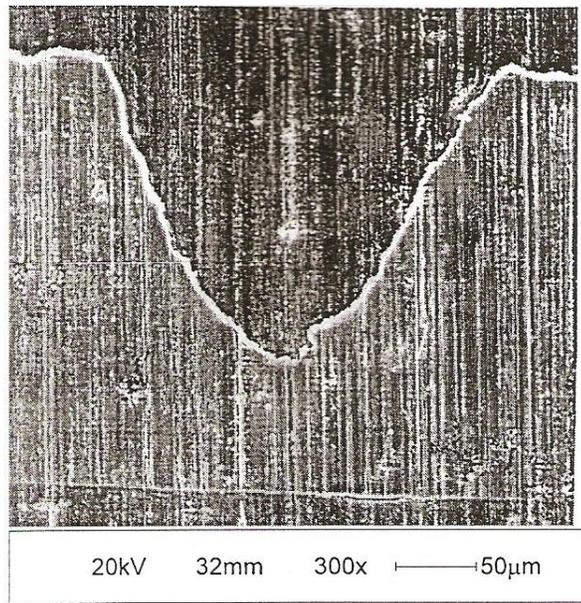


Figura 2.1: Micrografia em MEV da seção transversal da tampa de uma lata de bebida de alumínio que apresentou corrosão (Dantas et al., 1999).

2.1.7 Processo por Plasma Eletrolítico de Oxidação (PEO)

Plasma eletrolítico de oxidação (PEO) é uma técnica de processamento na qual as superfícies de metais como o alumínio, magnésio e titânio são convertidos em revestimentos de óxido (Dunleavy et al., 2009). A tecnologia de plasma aplicada nesses metais é utilizada para protegê-los da corrosão, produzindo revestimentos cerâmicos densos, com uma boa adesão ao substrato (Yu-Long et al., 2005). Esta técnica é datada de 1930 quando Gunterschulze e Betz foram os primeiros a estudar a descarga elétrica na superfície do anodo e vem sendo desenvolvido rapidamente em tratamento de superfície de metais nos últimos anos (Yao et al, 2008).

O processo (PEO) consiste em dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica com uma alta tensão aplicada que envolve anodização onde numerosas faíscas finas (microarcos) são produzidas continuamente ao longo da superfície do revestimento, acompanhada por liberação de gás. A reação química é induzida nos locais de descarga devido ao aumento da temperatura

modificando a estrutura, composição e morfologia dos revestimentos de óxido. A composição e a concentração do eletrólito desempenham um papel crucial na obtenção dos revestimentos de óxido desejados por PEO (Petković, et al., 2011). Durante o processo de revestimento do material por PEO o processo de formação de filme ocorre próximo da interface entre o eletrodo e o eletrólito (Guan et al., 2008).

Esse revestimento, formado pelos microarcos de oxidação, é composto por uma camada exterior porosa e uma camada interior compacta na qual a composição e espessura dependem da natureza do eletrólito (Venugopal et al., 2011). São depositados na amostra atuando como uma barreira e são formados pela migração de O_2 , H_2O e Al^{3+} através de um campo elétrico. Também pequenas quantidades de componentes do eletrólito são incorporadas na camada de óxido durante a anodização. Essas camadas de óxidos são amorfas possuem condutividade iônica e alta resistência elétrica. (Stojadinovic et al, 2010).

A formação do revestimento está intimamente ligada à densidade de corrente no processo. A densidade de corrente é um parâmetro importante e deve ser controlado de modo que, para o processo PEO, esteja entre 0,01 a 0,3 A/cm² (Antônio, 2011).

Para ter um revestimento com condições apropriadas é necessário ter formação de microarcos, crescimento e características do revestimento adequadas. Entretanto, se ocorrer o aparecimento de arcos de alta potência térmica, haverá oscilação no valor da corrente e o revestimento será danificado. Após o aparecimento de arcos de alta potência térmica, o processo deve ser finalizado (Antônio, 2011).

O processo de formação de filme de revestimentos pela técnica PEO requer uma cuidadosa combinação entre o metal e a solução eletrolítica. Para a produção de revestimentos de óxidos em ligas de alumínio, são referenciados alguns grupos distintos de eletrólitos, como a solução de eletrólitos que promovem rápida dissolução do alumínio, tendo como exemplos o NaCl (sal forte), NaClO₃ (sal forte), NaOH (base forte), HCl (ácido forte), NaNO₃ (sal forte), eletrólitos que promovem lenta dissolução como o H₂SO₄ (ácido forte), (NH₄)₂S₂O₈ (sal forte), Na₂SO₄ (sal forte), eletrólitos que promovem a passivação do metal em uma faixa de tensão, como o acetato de sódio (sal forte) e o ácido fosfórico (ácido moderado), eletrólitos fluoretados, tais como o KF (sal forte) e o NaF (sal forte), eletrólitos que promovem leve passivação do metal e os eletrólitos que promovem forte passivação, tais como, ácidos bóricos (ácido fraco) e sais de ácidos carbônicos (fracos) e fosfóricos (fracos) (silicatos, aluminatos, molibdatos) (Antônio, 2011).

O revestimento do Plasma Eletrolítico de Oxidação é resistente ao desgaste e a corrosão (Guan et al., 2008).

No trabalho de Nie et al, 2001, foram estudados substratos de liga de alumínio onde foram depositados revestimentos de alumina utilizando a técnica de plasma eletrolítico. Durante o processo foi usado uma densidade de corrente de 100 mA/cm^2 . Os resultados dos ensaios revelaram que os revestimentos obtidos apresentaram excelente resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão. Foram observadas porosidades de dimensões nanométricas no interior da camada, mas essa porosidade não estava em contato com o substrato.

No trabalho de Snizhko et al. (2003), foi estudada uma amostra de alumínio utilizando o como reagente o KOH. Um dos principais objetivos deste trabalho foi determinar a espessura da camada de óxido. O crescimento do filme diminui significativamente com o aumento da concentração do eletrólito, de $0,5 \text{ g/L}$ para 2 g/L de KOH.

Já no trabalho de Yerokhin et al. (2000), foram estudadas as características de filmes de óxido formado sobre uma liga de Ti-6Al-4V por plasma eletrolítico de oxidação. Os filmes produzidos em eletrólitos de fosfato de alumínio eram densos e uniformes com baixa porosidade, já os filmes produzidos a partir de silicato de sódio eram porosos e aderiram mal ao substrato, como pode ser visto na Figura 2.2.

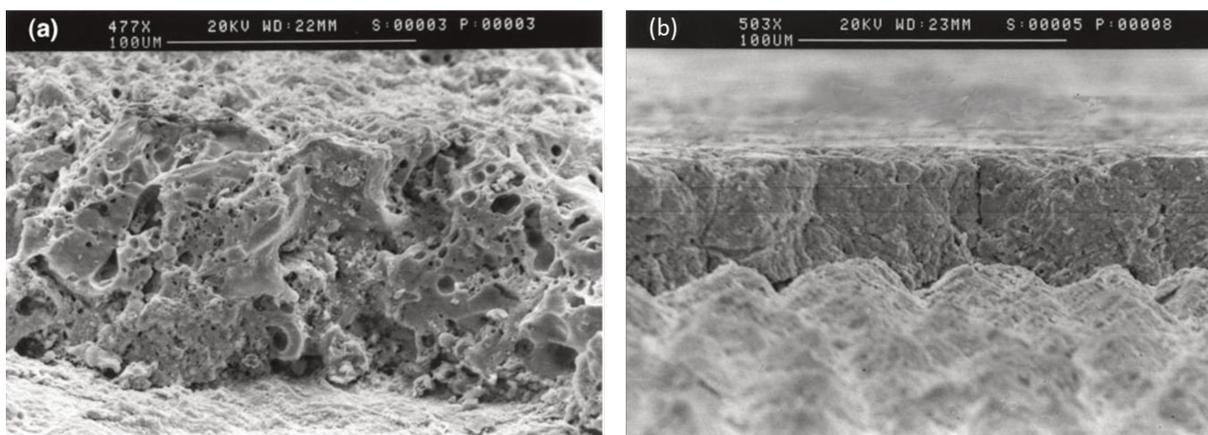


Figura 2.2: Micrografia da seção transversal da liga de Ti-6Al-4V tratada por plasma eletrolítico de oxidação, a) produzido no eletrólito de fosfato de alumínio, b) produzido no eletrólito de silicato de sódio (Yerokhin et al., 2000).

No trabalho de Lv et al. (2006), foram estudados processos para produzir revestimento sobre o substrato de alumínio com eletrólitos de silicato e solução fosfato utilizando plasma eletrolítico de oxidação. Através de algumas análises pode-se perceber que o elemento de silício tende a aparecer principalmente na região exterior dos revestimentos enquanto fósforo está distribuído uniformemente em toda a espessura do revestimento. A Figura 2.3 mostra a superfície das amostras de alumínio tratadas em eletrólito de fosfato e eletrólito de silicato.

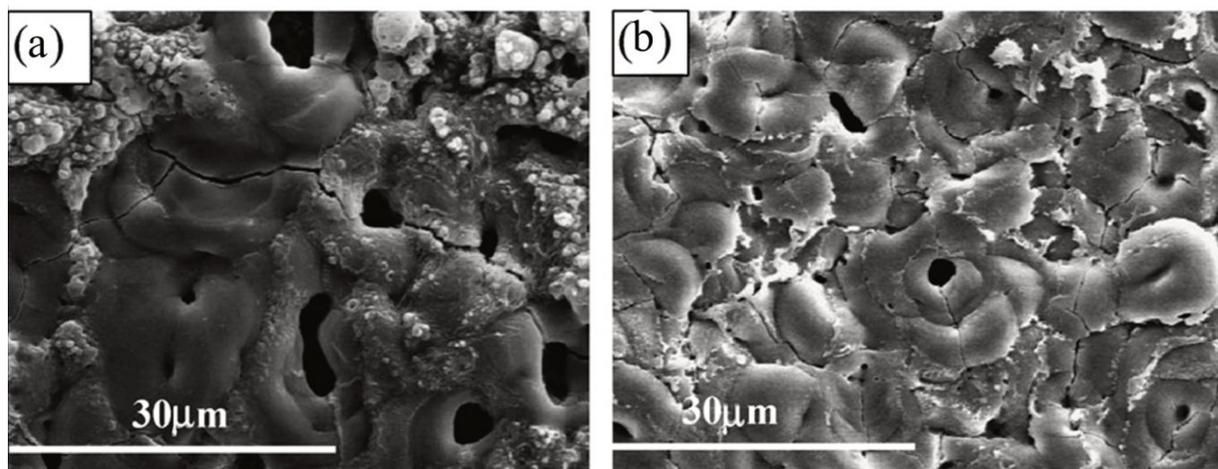


Figura 2.3: Superfície das amostras de alumínio revestidos por PEO: a) eletrólito de fosfato, b) eletrólito de silicato (Lv et al., 2006).

Para processos de plasma eletrolítico de oxidação (PEO), as etapas das reações que ocorrem podem ser ilustradas através da Figura 2.4, corrente-tensão, onde a curva “a” representa as reações que ocorrem no sistema metal-eletrólito com a liberação de gás tanto na superfície do catodo como do anodo e a curva “b” representa um sistema em que ocorre a formação do filme de óxido no anodo, sendo que nesse trabalho o anodo é a amostra. Os valores da corrente no processo PEO variam com o aumento linear da voltagem (Yerokhin et al., 1999).

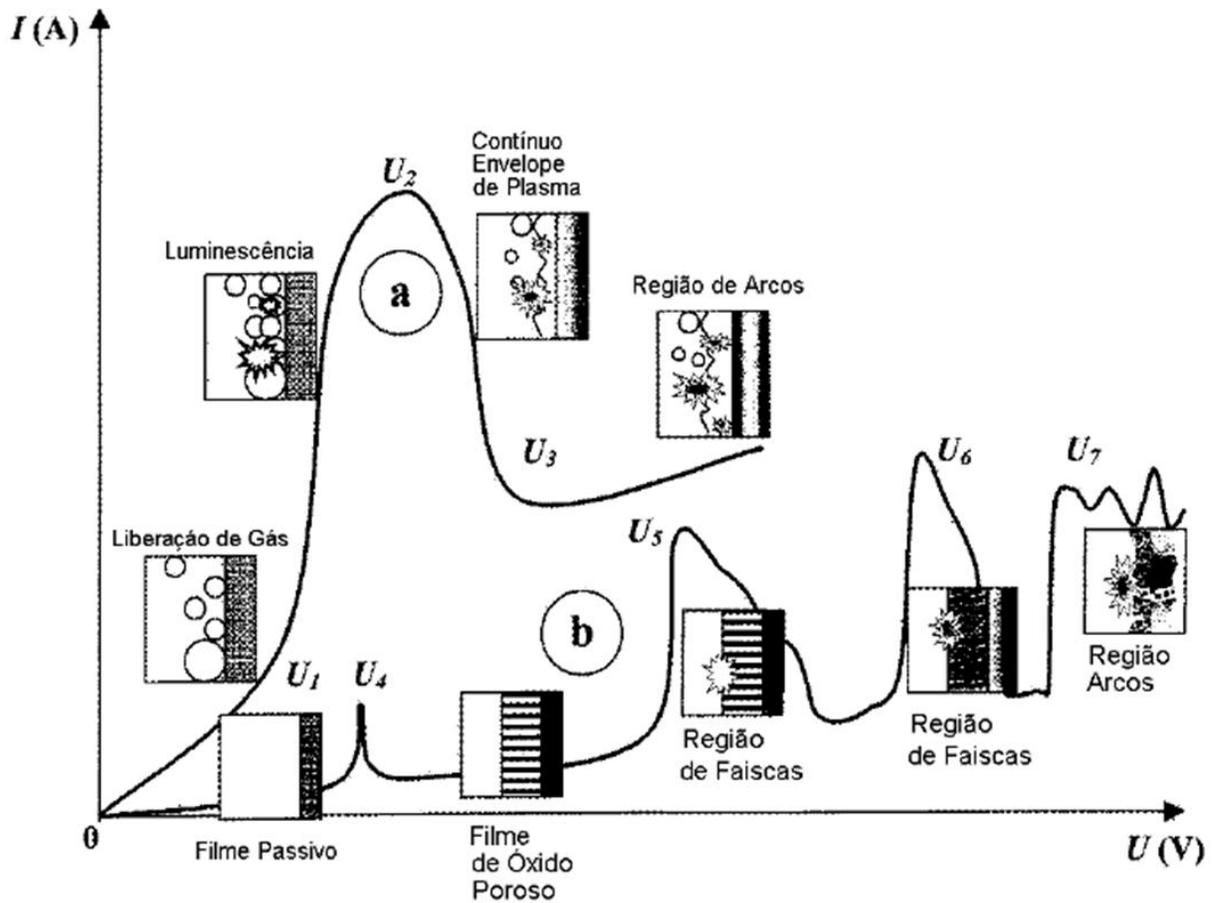


Figura 2.4: Diagramas do processo de plasma eletrolítico. Curva “a” representa o fenômeno da descarga e a curva “b” representa o crescimento do filme na superfície do eletrodo (Yerokhin et al, 1999).

Na primeira região entre 0 a U_1 , ilustrado pela curva “a” da Figura 2.4, a corrente aumenta proporcionalmente à tensão e os efeitos gerados são da eletrólise convencional (Antônio, 2011). Na região entre U_1 - U_2 , com aumento da tensão ocorre o aumento da corrente acompanhada pela presença de uma luminescência em torno da amostra. Após o progresso para o ponto U_2 , o anodo é envolvido pelo plasma de baixa condutividade elétrica. A força do campo elétrico desta região é suficiente para o aparecimento de microarcos distribuído por toda a amostra. Devido a região U_2 - U_3 e a formação do filme, ocorre a queda da corrente para o ponto U_3 , em que os microarcos se transformam em arcos intensos (Yerokhin et al., 1999).

Já na curva “b” da Figura 2.4 na região U_4 - U_5 há um filme poroso de óxido que cresce, devido ao potencial de oxidação do metal. No ponto U_5 o campo elétrico é mais intenso e são

observadas pequenas faíscas luminescentes (microarcos) que surgem da ruptura dielétrica do filme. Esses microarcos se movem rapidamente ao longo da superfície do filme de óxido promovendo o crescimento contínuo. Na região U6-U7, a ionização térmica é parcialmente bloqueada pela espessura adquirida do filme, resultando no decaimento da corrente e na quantidade de microarcos se mantido o valor da tensão (Yerokhin et al., 1999). Acima do ponto U7, os microarcos adquirem alta potência térmica penetrando através do filme até atingir o substrato, causando efeitos destrutivos (Tchernenko et al., 1991).

2.2 EIE para caracterização do revestimento

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica caracteriza as propriedades de barreira de filmes finos que são aplicados sobre os metais e é frequentemente utilizada para avaliar a degradação dos revestimentos orgânicos. Essa técnica estuda a resposta do sistema devido a uma perturbação aplicada sendo controlada pela tensão ou corrente. Através das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidos os valores de impedância do sistema. A partir dos valores da impedância é possível estudar o comportamento dos filmes finos que estão ocorrendo na interface superfície/eletrólito (Vautrin, 2008).

A análise dos resultados de impedância pode ser feita através da interpretação dos diagramas de Bode $|Z|$, Ângulo de fase e Nyquist, ou através de circuitos elétricos equivalentes, que possibilitam maiores informações sobre as reações de corrosão em poros e defeitos, e da interface eletrólito/filme (Mansfeld, 1981). Os diagramas de Bode consistem nas representações da frequência (Hz) em função do logaritmo do módulo da impedância ($|Z|$) e do ângulo de fase (Θ). Já o diagrama de Nyquist pode ser traçado em termos da parte real (Z') e da parte imaginária (Z'') da impedância (Z) conforme visto na Figura 2.5.

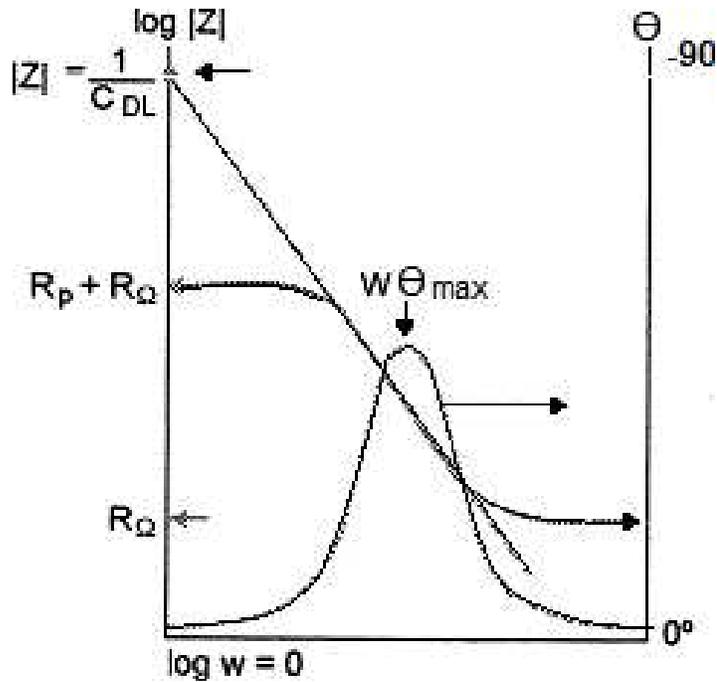


Figura 2.5: Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (Application Note AC1, 1989).

Em baixas frequências (10^{-1} Hz), pode-se encontrar a partir do diagrama de Bode $|Z|$, a resistência total R_t que representa a soma da resistência do eletrólito, da resistência à polarização e da resistência de poros, ou seja, a resistência à corrosão. Já em altas frequências (10^5 Hz) a resistência encontrada dependerá do material analisado, podendo ser atribuída em alguns casos apenas a resistência do eletrólito (Wolyneq, 2003).

O diagrama de Bode Fase é alternativa para avaliação de revestimentos protetivos em metal podendo apresentar mais de uma concavidade voltada para o eixo da frequência. Uma concavidade em altas frequências pode dar indicativo de reações entre o eletrólito e o filme. Já a concavidade em frequências mais baixas, indica que o eletrólito pode estar interagindo também com o metal (Mansfeld, 1981).

Outra forma de interpretar os resultados obtidos pela técnica de impedância eletroquímica consiste em ajustar os resultados a um circuito elétrico equivalente.

Geralmente se observa em um circuito equivalente um sistema eletrólito/revestimento/metal, como pode ser visto pela Figura 2.6.

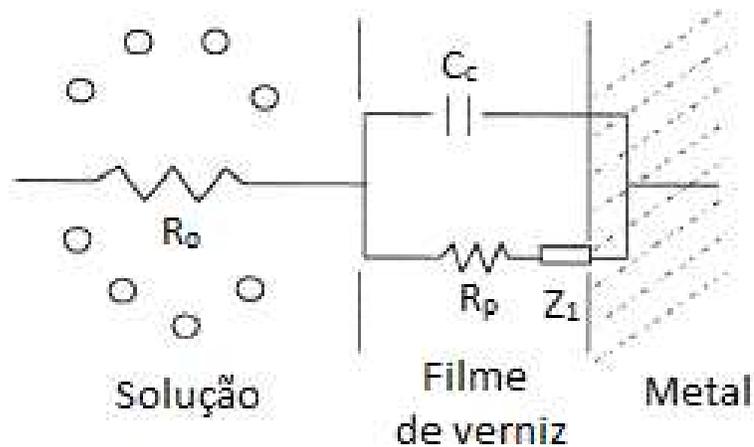


Figura 2.6: Circuito equivalente para o sistema eletrólito-revestimento-metal (William & Jessop, 1988).

De acordo com Montanari et al. (1987), os circuitos elétricos equivalentes que apresentam revestimentos livres de defeitos (poros, riscos, etc), sendo a ação protetiva relacionada ao efeito barreira e a resistência à penetração do eletrólito está apresentado pela Figura 2.7.

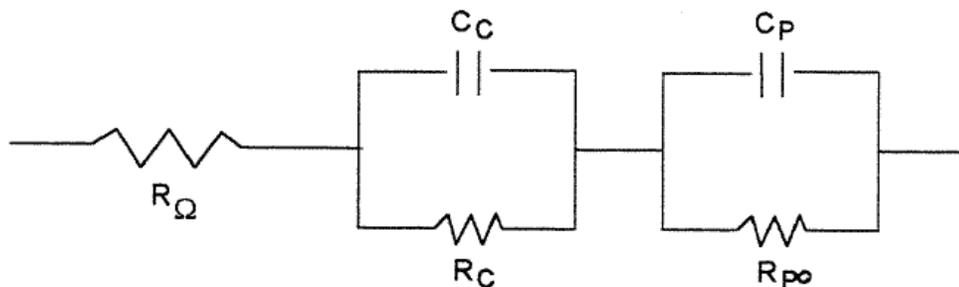


Figura 2.7: Circuito equivalente do revestimento orgânico sem defeito (Montanari et al., 1987).

E o circuito equivalente relacionado com o revestimento orgânico com defeito segue apresentado pela Figura 2.8 (Montanari et al., 1987).

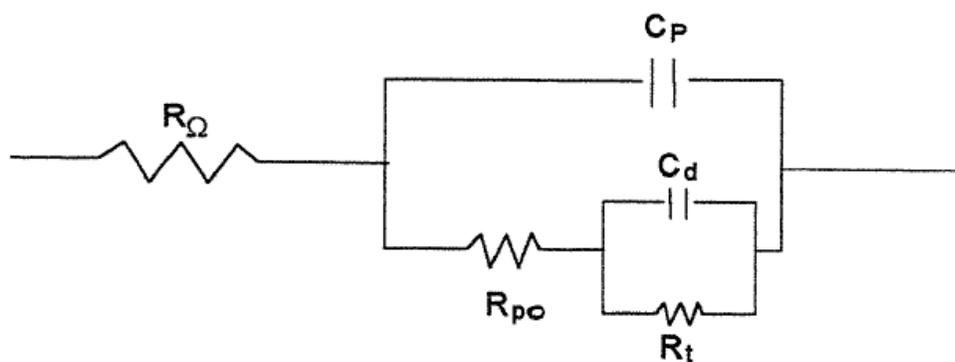


Figura 2.8: Circuito equivalente do revestimento orgânico com defeito (Montanari et al., 1987).

Onde:

R_{Ω} : Resistência ôhmica; R_{p0} : Resistência do poro; R_t : Resistência à transferência de cargas; C_p : Capacitância do verniz encharcado; C_d : Capacitância da reação; C_c : Capacitância do verniz intacto.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para este estudo a preparação das amostras foi conduzida no Laboratório de Plasma Tecnológico, situado no Campus Experimental da UNESP em Sorocaba onde foi utilizado um equipamento em caráter de protótipo para o tratamento das amostras por PEO, além das caracterizações da análise da composição química por espectroscopia de infravermelho e verificação da rugosidade por perfilometria. A análise de corrosão das latas foi conduzida no Laboratório de Degradação de Materiais e Desenvolvimento de Revestimento, situado no Departamento de Engenharia de Materiais na Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp em Campinas.

3.1 Preparação das amostras

As amostras utilizadas foram folhas de ligas de alumínio AA3104-H19, usada em latas de alumínio, com dimensional de 20mm x 20mm x 0,18mm e com uma área de 4,0cm² cedidas pela Empresa Grupo Metalis. A Tabela 3.1 apresenta a composição química das amostras. As amostras foram submetidas ao processo de limpeza para eliminar resíduos. Em um ultrassom (Cristófoli Biosegurança), as amostras foram lavadas com uma solução de água deionizada e detergente (Det Limp S32) por um tempo de 480 segundos. Foi utilizada uma medida de 0,4545g de detergente para cada 100ml de água deionizada. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada por um tempo de 480 segundos e as amostras uma a uma foram lavadas com álcool isopropílico e secadas com soprador térmico (HL 1500 Steinel) e foram armazenadas em placas de petri.

Tabela 3.1: Composição Química (%) da liga de alumínio AA3104-H19(Empresa Grupo Metalis)

| Al | Cu | Fe | Mg | Mn | Ni | Si | Ti | Zn | B |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 96,9600 | 0,1600 | 0,4900 | 1,2300 | 0,8600 | 0,0000 | 0,2000 | 0,0180 | 0,0500 | 0,0002 |
| Be | Cr | Bi | Pb | Ga | V | Na | Zr | Outros | |
| 0,0000 | 0,0200 | 0,0200 | 0,0200 | 0,0200 | 0,0200 | 0,0200 | 0,0200 | 0,0200 | |

3.2 Preparação da Solução Eletrolítica

Para realizar o processo de Plasma Eletrolítico de Oxidação foi utilizada uma solução aquosa de silicato de sódio (Na_2SiO_3). A concentração foi de 15g.L^{-1} e 20g.L^{-1} de silicato de sódio dissolvidos em 1 litro de água deionizada. Para pesar o silicato de sódio foi utilizada uma balança analítica (Sartorius TE-2145) e para a dissolução total da solução, foi utilizado um ultrassom por um tempo de 480 segundos.

Para cada ensaio foi utilizado cerca de 400ml de solução. Para garantir que as condições de igualdade de tratamento fossem mantidas, a solução eletrolítica era sempre trocada a cada amostragem, a temperatura da solução eletrolítica foi medida com um termômetro portátil e foi aumentando gradualmente em função do tempo de tratamento. A temperatura máxima alcançada foi de 77°C , e devido à alta temperatura era necessário trocar a solução a cada amostragem.

3.3 Preparação das Soluções para a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para estudo do processo de corrosão foi utilizada uma solução de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) de 0,5M com pH 2,2 para a imersão das amostras. Posteriormente à imersão em ácido cítrico as amostras foram análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, com o objetivo de analisar a corrosão do sistema substrato/revestimento. Nesta etapa foi utilizada uma solução tampão fosfato 0,2M de pH 6,0 constituído 13,6ml de ácido fosfórico e 9,5 gramas de hidróxido de sódio. (Pelici, 2012).

3.4 Sistema de Processamento a Plasma

Foi utilizado um sistema em caráter de protótipo para o processamento de materiais via plasma eletrolítico baseado na técnica PEO. O sistema ilustrado pela Figura 3.1 apresenta um sistema elétrico composto por uma fonte de alimentação alternada com tensão de saída variável, um transformador, um circuito de retificação, um disjuntor, um amperímetro e um voltímetro.



Figura 3.1: Fotografia do equipamento experimental para o processamento PEO.

Através do sistema elétrico os eletrodos foram alimentados com tensão DC até 1000 V e corrente máxima de 10 A. Um variador de tensão AC, acoplado na fonte permitiu o ajuste no valor desejado de tensão.

O sistema de processamento é composto por um suporte de eletrodos, uma cuba eletrolítica e um agitador, conforme visto na Figura 3.2.

O agitador mecânico foi utilizado para garantir uma maior homogeneidade e distribuição iônica da solução e é composto por uma hélice de aço inoxidável mergulhada no interior da solução.

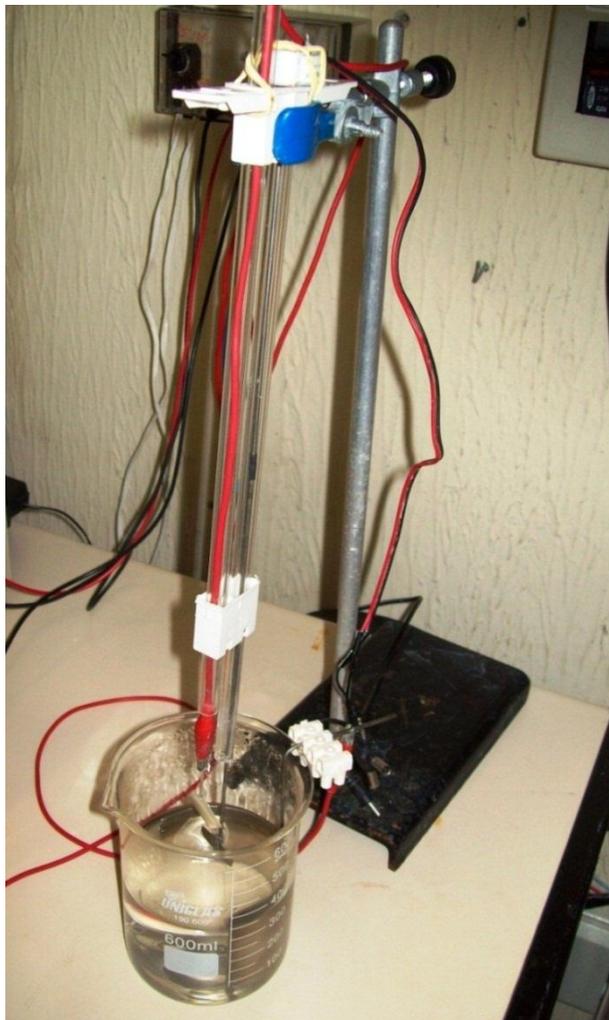


Figura 3.2: Fotografia de sistema de processamento PEO.

A célula de processamento, ou célula eletrolítica, é composta por um recipiente, um béquer de 500ml, contendo a solução eletrolítica, um catodo semicircular de aço inox e o anodo que é a amostra de folha de alumínio, conforme mostrado na Figura 3.3. A amostra de folha de alumínio foi furada em uma das suas extremidades na qual foi colocado um arame de alumínio para que a

amostra ficasse completamente imersa na solução. A amostra foi fixada no suporte de eletrodos permitindo o movimento vertical para que a amostra fosse submergida na solução.

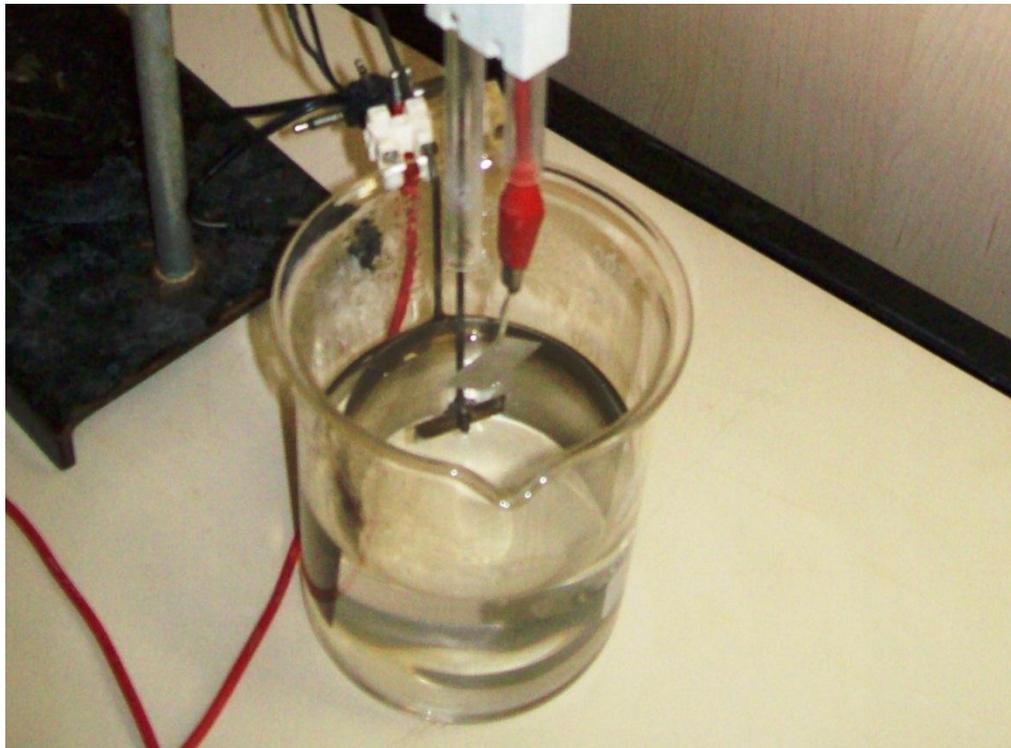


Figura 3.3: Fotografia da cuba eletrolítica para o processamento PEO.

Assim, após ajustado um valor de tensão e a condição de microarcos iniciava-se o revestimento a plasma.

Primeiramente, foram obtidas doze amostras, cada uma com um tempo de deposição diferente, variando de 1 minuto até 12 minutos. Foi utilizada corrente de 0,5 ampère e concentração de 20g.L^{-1} de silicato de sódio, resultando que revestimentos com tempos acima de 10 minutos e tempos menores de 5 minutos não apresentavam bons revestimentos.

Posteriormente, foram realizados mais três ensaios aplicando o revestimento a plasma, com tempos de deposição de 1, 2 e 3 minutos. Nesse caso, foi utilizado corrente de 1,0 ampère e concentração de 20g.L^{-1} de silicato de sódio, sendo que apenas os tempos de 2 e 3 minutos apresentaram resultados satisfatórios para o revestimento a plasma.

Na sequência, seis ensaios foram realizados, com os tempos de deposição do revestimento variando de 5, 6, 7, 8, 9, e 10 minutos. A corrente utilizada foi de 0,5 ampère e concentração de

silicato de sódio em 15g.L^{-1} . As amostras com bons resultados do revestimento foram as de 6 e 8 minutos de deposição.

Por último, foram realizados dois ensaios com tempos de deposição de 1 e 2 minutos para corrente de 1,0 ampère e concentração de 15g.L^{-1} de silicato de sódio. Devido ao alto valor da corrente para o ensaio e uma concentração relativamente baixa de silicato de sódio, não foi possível realizar ensaios com tempo de deposição do revestimento a plasma maiores que 2 minutos.

Todas as vinte e três amostras passaram pelo ensaio de imersão em solução de ácido cítrico, cujo processo consiste em deixar as amostras mergulhadas por até 15 dias nessa solução e analisadas, posteriormente, por EIE em solução tampão fosfato. Depois desses ensaios, foram analisados os resultados e verificados as melhores condições através das curvas de Bode $|Z|$, Bode Ângulo de Fase e Nyquist.

Após esses ensaios descritos, foram obtidas doze amostras variando-se as condições de tempo de deposição, corrente aplicada e concentração eletrolítica, como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Amostras obtidas no processo de Plasma Eletrolítico de Oxidação.

| Tempo de deposição (min) | Concentração Eletrolítica (g.L ⁻¹) | Corrente (A) | Nomenclatura das amostras |
|--------------------------|--|--------------|---------------------------|
| 5 | 20 | 0,5 | PEO5AX |
| 6 | 20 | 0,5 | PEO6AX |
| 7 | 20 | 0,5 | PEO7AX |
| 8 | 20 | 0,5 | PEO8AX |
| 9 | 20 | 0,5 | PEO9AX |
| 10 | 20 | 0,5 | PEO10AX |
| 2 | 20 | 1,0 | PEO2AY |
| 3 | 20 | 1,0 | PEO3AY |
| 6 | 15 | 0,5 | PEO6BX |
| 8 | 15 | 0,5 | PEO8BX |
| 1 | 15 | 1,0 | PEO1BY |
| 2 | 15 | 1,0 | PEO2BY |

Onde:

Corrente de 0,5 será substituído por “X”;

Corrente de 1,0A será substituído por “Y”;

Concentração eletrolítica de 20g.L⁻¹ será substituído por “A”;

Concentração eletrolítica de 15g.L⁻¹ será substituído por “B”.

Inicialmente todas as amostras foram analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica, após a imersão em ácido cítrico por períodos de até 15 dias.

A partir desses resultados foram selecionadas 5 amostras para dar continuidade às caracterizações das camadas.

3.5 Técnicas de Caracterização do Revestimento

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Para a obtenção das micrografias foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura de marca ZEISS e modelo EVOMA15, do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O equipamento de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi utilizado para avaliar o desempenho de corrosão de latas de bebidas de alumínio revestidas com plasma eletrolítico. Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizados em uma célula com três eletrodos: o eletrodo de referência que é o de calomelano saturado, o contra eletrodo que é o eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho que é a amostra de folha de alumínio, utilizando solução tampão fosfato, como apresentado na Figura 3.4. As análises foram realizadas em potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 10^{-1} Hz a 10^4 Hz. As medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto, utilizando-se um potenciostato PAR modelo 273A conectado a um Lock-in PAR modelo 5210, com programa para aquisição dos dados Electrochemistry Power Suite da PAR. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Degradação de Materiais e Desenvolvimento de Revestimentos do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.



Figura 3.4: Sistema de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.5.3 Verificação da Rugosidade por perfilometria

A rugosidade dos revestimentos depositados nas amostras foi medida com perfilmetro Veeco, Dektak 150, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec, da UNESP de Sorocaba.

3.5.4 Análise da composição química por Espectroscopia de Infravermelho

A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho foi empregada para verificar a composição química do revestimento. Cada amostra foi submetida a 128 varreduras que gerou espectros na faixa de número de onda de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} . O equipamento utilizado para tais análises foi um espectrômetro Jasco FTIR-410, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP.

3.5.5 Ensaio de Dobramento

O Ensaio de dobramento foi realizado em um equipamento servo hidráulico Flex test 40 de fabricante MTS no laboratório da Unicamp. O ensaio de dobramento foi em 3 pontos com distância entre pontos de 16mm. Foi utilizado uma flecha de 8mm com uma carga em torno de 22N para todas as amostras conforme apresentado na Figura 3.5

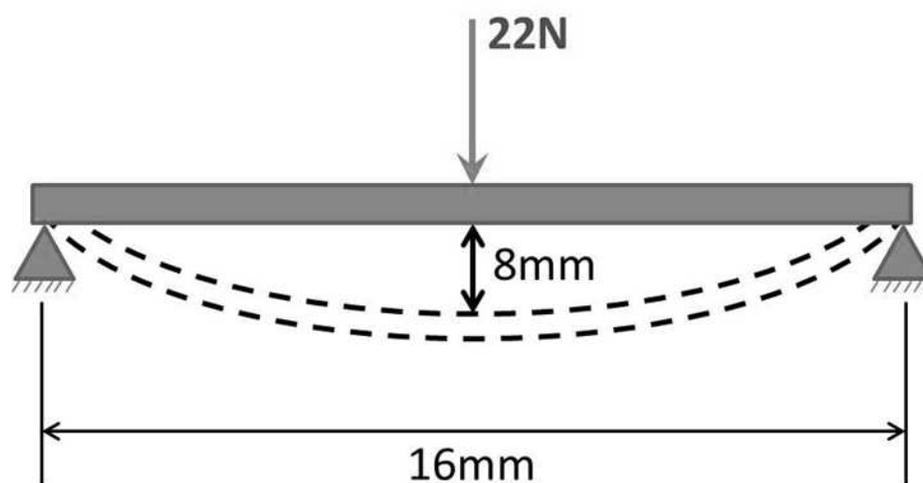


Figura 3.5: Esquema do ensaio de dobramento.

3.5.6 Espessura do revestimento

Para verificar a espessura do revestimento obtido por PEO, primeiramente as amostras foram embutidas em uma resina a frio como mostra a Figura 3.6. Depois, foram lixadas até aparecer a amostra como mostrado pela Figura 3.7. A amostra preparada foi analisada em um microscópio ótico no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da Unicamp.

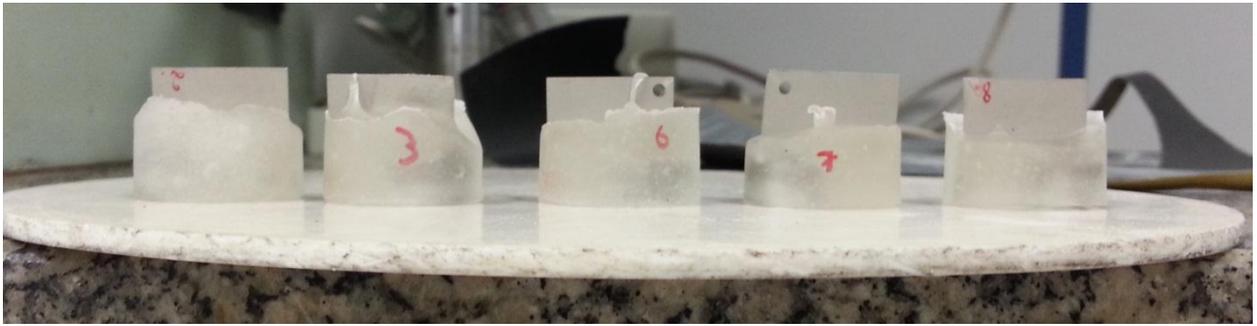


Figura 3.6: Amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX embutidas em resina a frio.



Figura 3.7: Amostras como foram analisadas pelo microscópio.

Nas análises, foram observadas não só a espessura do revestimento, mas também a espessura da folha de alumínio. A folha de alumínio tem espessura de $180\mu\text{m}$. O valor obtido foi subtraído de $180\mu\text{m}$ e dividido por dois para obter somente o valor da espessura de um lado do revestimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Superfície Tratada das Amostras

O tratamento a plasma foi iniciado aplicando-se uma diferença de potencial entre os eletrodos durante um determinado tempo. Foram estudadas doze amostras. As amostras receberam uma camada de filme fino através do processo de eletrólise a plasma.

Primeiramente foi estabelecido uma corrente que foi fixada em 0,5A, e a tensão automaticamente se regulava para em torno de 300V. E assim, durante todo o tratamento tomou-se nota do tempo, corrente e tensão para calcular a densidade de corrente. As amostras com corrente 0,5A apresentaram densidades de corrente aproximadas. Notou-se que as densidades de corrente variaram de 0,049A/cm² até 0,055A/cm². A Tabela 4.1 mostra as densidades de corrente para cada tempo.

Tabela 4.1: Relação das densidades de corrente e tempo para correntes de 0,5A.

| Concentração | 20g/L ⁻¹ | | | | | | 15g/L ⁻¹ | |
|-------------------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------------|--------|
| | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 6 | 8 |
| δ (A/cm ²) | 0,0516 | 0,0502 | 0,0500 | 0,0509 | 0,0490 | 0,0525 | 0,0556 | 0,0554 |

O mesmo foi feito com a corrente de 1,0A. Foi fixada em 1,0A e a tensão se estabelecia por volta de 320V. Logo, as amostras com corrente de 1,0A apresentaram densidades de corrente também aproximadas. Notou-se que as densidades de corrente variaram de 0,1081A/cm² até 0,1173A/cm². A Tabela 4.2 mostra as densidades de corrente para cada tempo.

Tabela 4.2: Relação das densidades de corrente e tempo para correntes de 1,0A.

| Concentração | 20g/L ⁻¹ | | 15g/L ⁻¹ | |
|-------------------------------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| Tempo (min) | 2 | 3 | 1 | 2 |
| δ (A/cm ²) | 0,1081 | 0,1090 | 0,1173 | 0,1113 |

4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O comportamento dos revestimentos, relativos à resistência à corrosão, foi analisado através do ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A Figura 4.1 apresenta os gráficos Bode $|Z|$, Bode Ângulo de Fase e Nyquist, para a amostra PEO7AX. Os resultados para as demais amostras encontram-se nos Apêndices A, B, C e D.

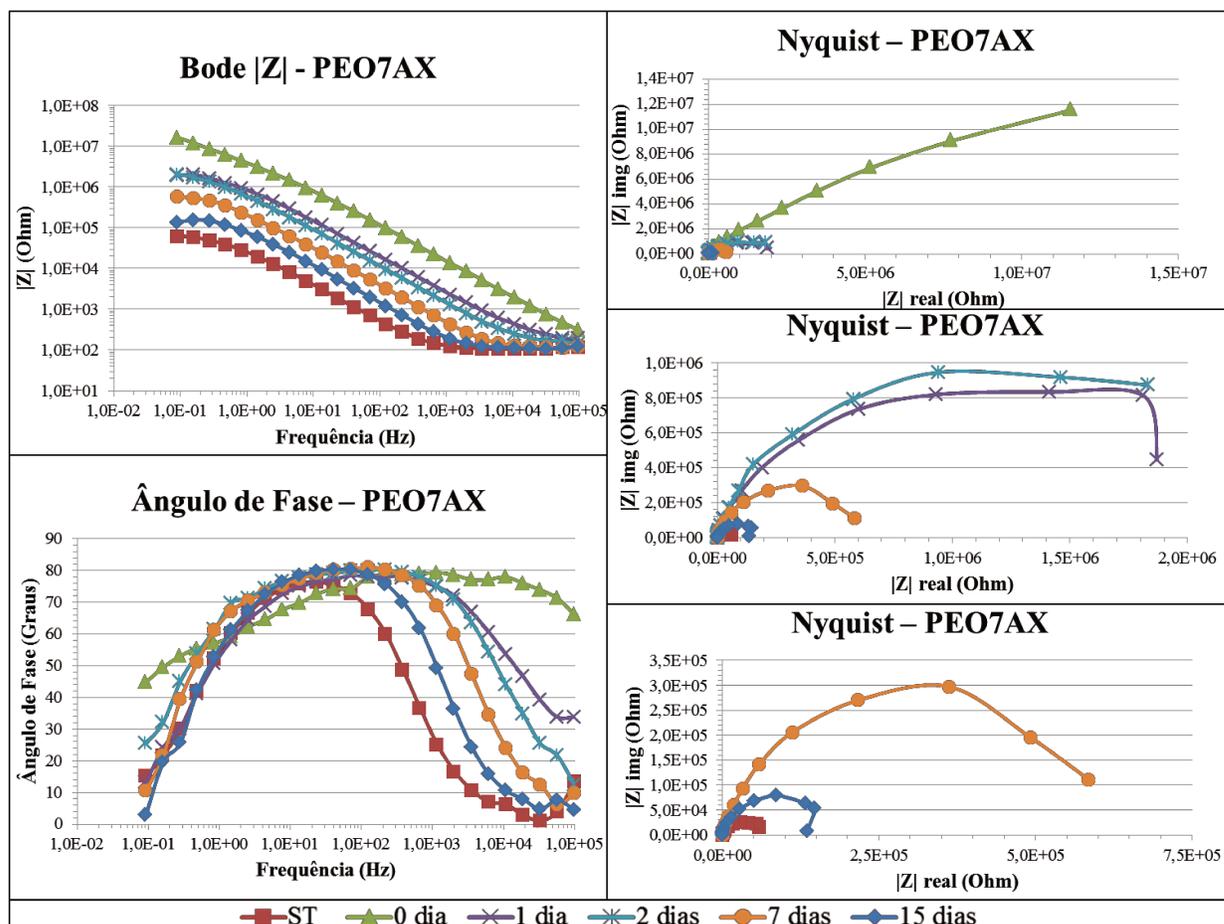


Figura 4.1: Resultados dos ensaios de EIE da amostra PEO7AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1º ao 15º dias de imersão em ácido cítrico.

Os gráficos dos Apêndices apresentam os resultados dos ensaios de EIE obtidos para doze amostras que tiveram o tempo de deposição do revestimento, a corrente e as concentrações variadas. As amostras foram deixadas mergulhadas por até quinze dias em ácido cítrico e foram feitas as análises de EIE em solução tampão fosfato.

Pode-se notar pelas curvas no gráfico de Bode $|Z|$, Figura 4.1, uma boa capacidade de proteção do revestimento para 1º dia e 2º dia de imersão em solução de ácido cítrico. Um comportamento similar é observado para todas as amostras. No tempo inicial os valores de $|Z|$ são mais altos, na ordem de 10^7 Ohm, porém com o passar do tempo de imersão esses valores vão caindo até que no 15º dia de imersão já estão próximos do valor da amostra de alumínio sem tratamento, ou seja, a proteção barreira acontece, mas vai sendo diminuída com o passar do

tempo. Já nas curvas do ângulo de fase percebe-se que o ângulo é um pouco maior que 80° no início do processo corrosivo e que as curvas tendem ir para baixo e para a esquerda, indicando a perda de eficiência no efeito barreira. O mesmo pode ser observado através da análise do gráfico de Nyquist, onde o arco inicial fecha-se rapidamente.

Isso ocorre, possivelmente porque o revestimento apresenta algumas imperfeições na superfície da amostra, permitindo que o eletrólito penetre nas imperfeições interagindo com o substrato metálico. Para o 15º dia de imersão, percebe-se que o revestimento não oferece resistência para que a penetração do eletrólito aconteça, ocasionando o processo corrosivo, ou seja, com o passar do tempo a capacidade de proteção do revestimento diminuiu.

Para melhor visualizar e comparar os resultados obtidos estes foram agrupados em duas situações.

4.2.1 Variando o tempo e a corrente e mantendo a concentração

Foi feita uma junção das curvas de EIE das amostras com as variáveis iguais para poder definir a amostra que obteve o melhor resultado. Os resultados foram apresentados pelo gráfico de Bode $|Z|$ e Bode Ângulo de Fase do 15º dia de imersão para verificar o processo de corrosão.

Nesse caso foram apresentados os resultados das amostras que possuem a mesma concentração e variando o tempo e a corrente. A Figura 4.2 apresentam as amostras de PEO5XA, PEO6AX, PEO7AX, PEO8AX, PEO9AX, PEO10AX, PEO2AY e PEO3AY.

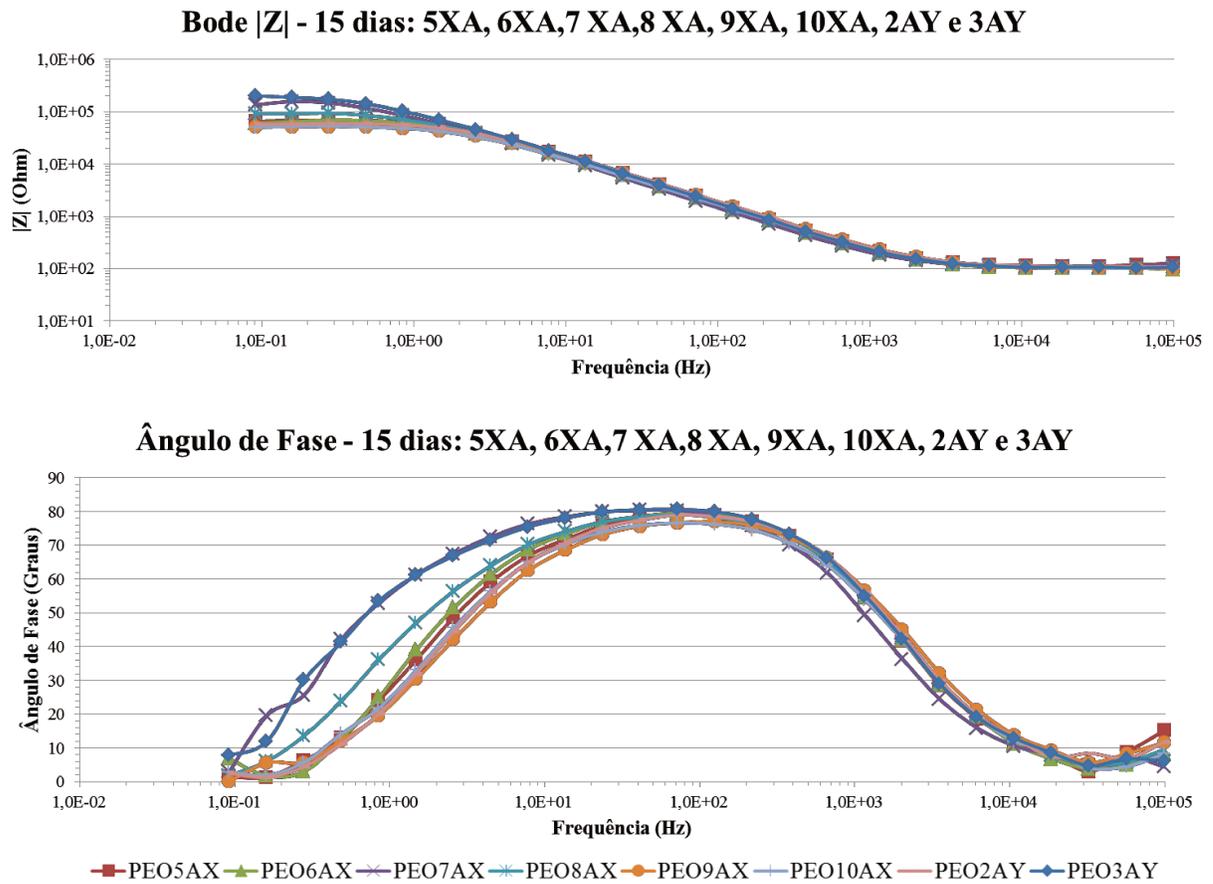


Figura 4.2: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO5XA, PEO6AX, PEO7AX, PEO8AX, PEO9AX, PEO10AX, PEO2AY e PEO3AY.

Nota-se que as amostras PEO7AX e PEO3AY revestidas a plasma, desempenharam melhor proteção quando comparadas com as outras amostras mantendo a mesma concentração, tendo um valor de $|Z|$ maior que as outras amostras produzindo um deslocamento na fase.

A Figura 4.3 apresenta os resultados para as amostras PEO6BX, PEO8BX, PEO1BY e PEO2BY.

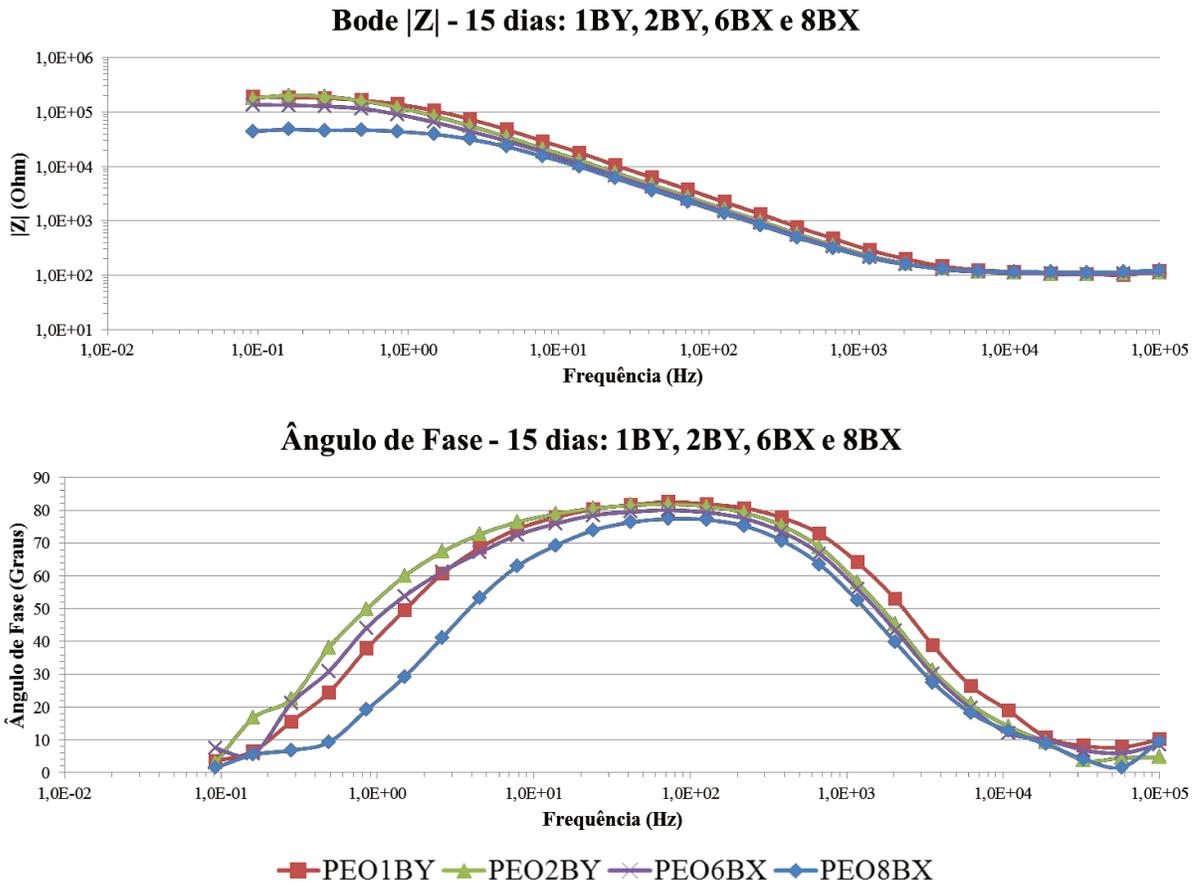


Figura 4.3: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO6BX, PEO8BX, PEO1BY e PEO2BY.

Observa-se na Figura 4.3 que as amostras PEO6BX, PEO1BY e PEO2BY revestidas a plasma apresentaram melhor desempenho de proteção, comparadas a amostra PEO8BX. As curvas de fase se deslocaram para a direita.

4.2.2 Variando o tempo e a concentração e mantendo a corrente

Nesse caso foram apresentados os resultados para as amostras que foram obtidas com a mesma corrente e variando o tempo e a concentração. A Figura 4.4 apresenta os resultados para

as amostras PEO5AX, PEO6AX, PEO7AX, PEO8AX, PEO9AX, PEO10AX, PEO6BX e PEO8BX.

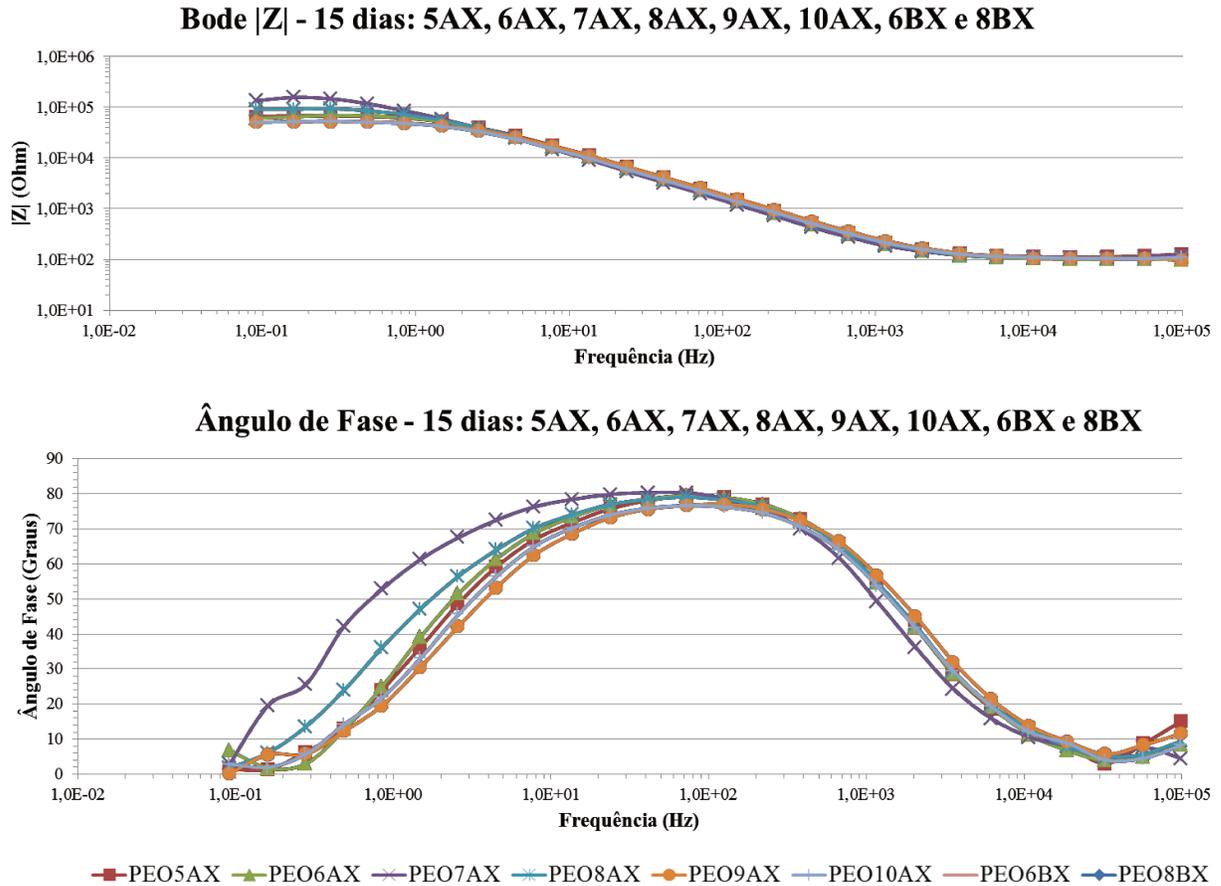


Figura 4.4: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO5AX, PEO6AX, PEO7AX, PEO8AX, PEO9AX, PEO10AX, PEO6BX e PEO8BX.

Nota-se que as amostras PEO7AX e PEO6BX apresentaram melhor desempenho de proteção comparadas às outras amostras para uma mesma corrente.

A Figura 4.5 apresenta os resultados para as amostras PEO2AY, PEO3AY, PEO1BY e PEO2BY.

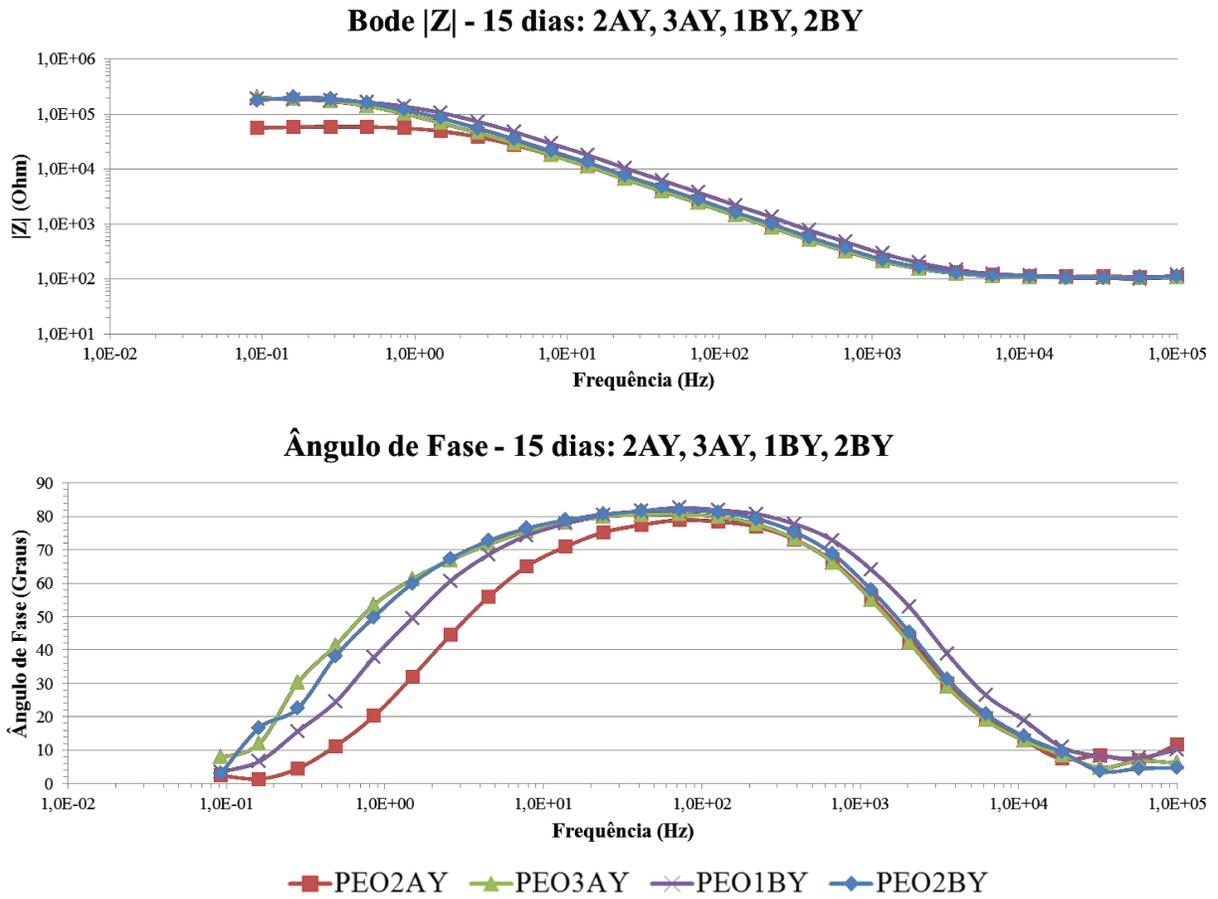


Figura 4.5: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO2AY, PEO3AY, PEO1BY e PEO2BY.

Observa-se que o desempenho das amostras PEO3AY e a amostra PEO2BY foi melhor quando comparado ao desempenho das outras amostras para uma mesma corrente.

4.3 Melhores resultados

Depois que os resultados por espectroscopia de impedância eletroquímica foram analisados, quatro das doze amostras foram escolhidas como as melhores e uma foi escolhida como a pior para as análises de caracterização. As amostras escolhidas estão apresentadas na Tabela 4.3, sendo que as quatro primeiras são as melhores amostras e a última é a pior amostra.

Tabela 4.3: Melhores e pior resultados das análises de impedância.

| Tempo de deposição (minutos) | Concentração Eletrolítica (g.L ⁻¹) | Corrente aplicada (Ampères) | Nomenclatura das amostras |
|---------------------------------|---|--------------------------------|------------------------------|
| 7 | 20 | 0,5 | PEO7AX |
| 3 | 20 | 1,0 | PEO3AY |
| 6 | 15 | 0,5 | PEO6BX |
| 2 | 15 | 1,0 | PEO2BY |
| 8 | 15 | 0,5 | PEO8BX |

A Figura 4.6 mostra os resultados para as amostras referidas na Tabela 4.3 para o 15º de imersão em solução de ácido cítrico.

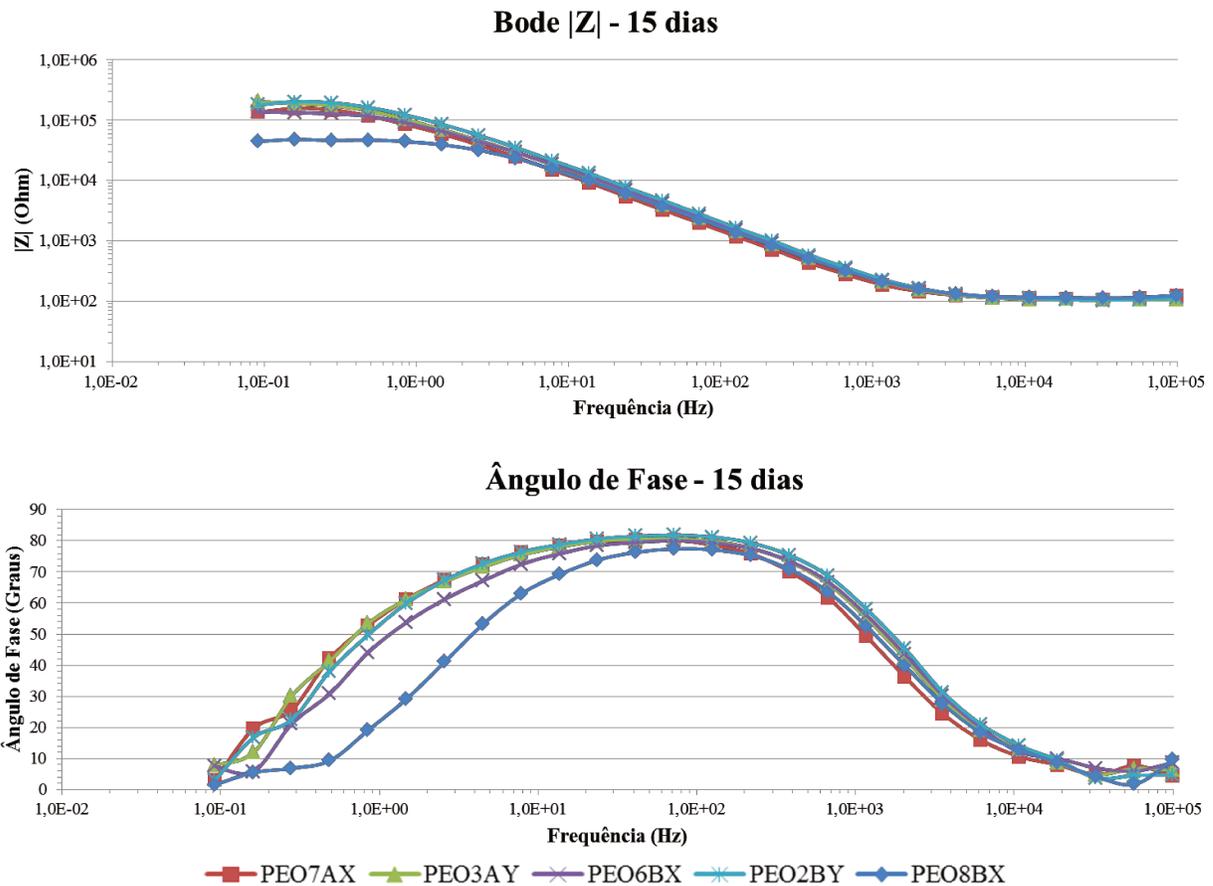


Figura 4.6: Resultado dos ensaios de EIE para as amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX, escolhidas para realizar as análises de caracterização.

4.3.1 Interpretação dos resultados da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica por circuitos elétricos equivalentes

Para o sistema eletrólito/revestimento/metálico os dados experimentais resultantes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, foram ajustados ao circuito elétrico equivalente para 15 dias de imersão apresentado na Figura 4.7. A Tabela 4.4 e Tabela 4.5 apresentam os valores das resistências obtidas a partir dos ajustes dos circuitos.

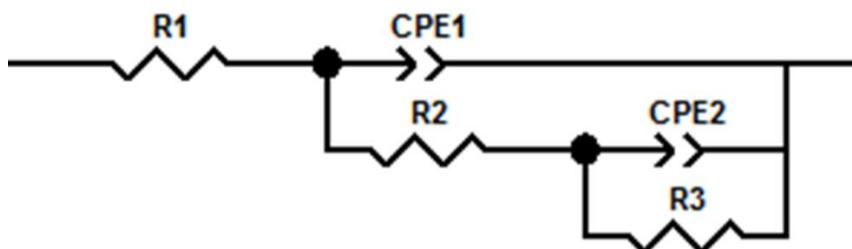


Figura 4.7: Circuito elétrico proposto para o sistema eletrólito/revestimento/metal para 15 dias de imersão.

Onde:

R1: Resistência do eletrólito; R2: Resistência do revestimento e R3: Resistência à transferência de carga.

Tabela 4.4: Valores obtidos para R1, R2 e R3 a partir do ajuste das curvas de EIE para as amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX.

| Nomenclatura das amostras | PEO2BY | PEO3AY | PEO6BX | PEO7AX | PEO8BX |
|---------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | 15 dias de imersão | | | | |
| R1 | 110 | 109,1 | 110,6 | 114,9 | 116,8 |
| R2 | 7×10^4 | $4,3 \times 10^4$ | $4,3 \times 10^4$ | $3,9 \times 10^4$ | $9,1 \times 10^3$ |
| R3 | 14×10^4 | $14,5 \times 10^4$ | 9×10^4 | $11,9 \times 10^4$ | $3,5 \times 10^4$ |

Comparando as amostras PEO2BY e PEO3AY, é possível observar que elas apresentam maiores valores de resistência à troca de carga (R3) em relação às amostras com maiores tempos de formação de filme.

A amostra PEO2BY apresentou maior efeito barreira, evidenciado pela maior resistência do revestimento (R2) que foi de 7×10^4 ohm após 15 dias de imersão em solução de ácido cítrico. Os resultados dos ajustes para o sistema avaliado das amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX, estão apresentados no Apêndice E.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As imagens apresentadas nas Figura 4.8 e Figura 4.9 (a) foram obtidas antes das amostras ficarem imersas na solução de ácido cítrico e as Figura 4.8 e Figura 4.9 (b) referentes às amostras após quinze dias de imersão na solução de ácido cítrico. Ao analisar as micrografias é possível notar a alteração da morfologia superficial para cada amostra. Claramente as imagens indicam diferentes tamanhos de nódulos.

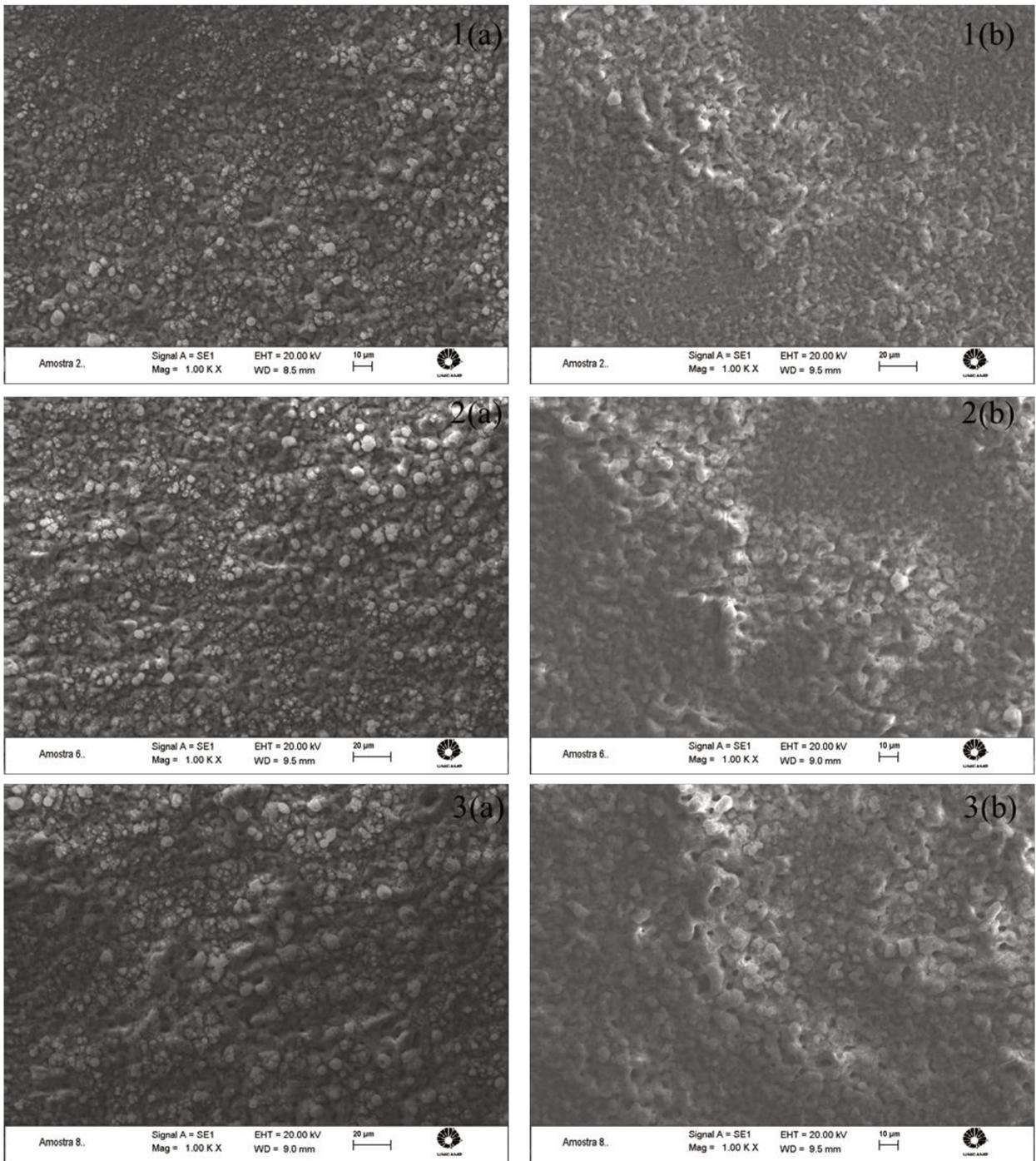


Figura 4.8: Micrografia obtida por MEV da amostra de alumínio tratada pelo processo PEO nas condições: 1(PEO2BY); 2(PEO6BX) e 3(PEO8BX), onde (a) antes da amostra ficar imersa na solução de ácido cítrico e (b) após a amostra ficar imersa na solução de ácido cítrico.

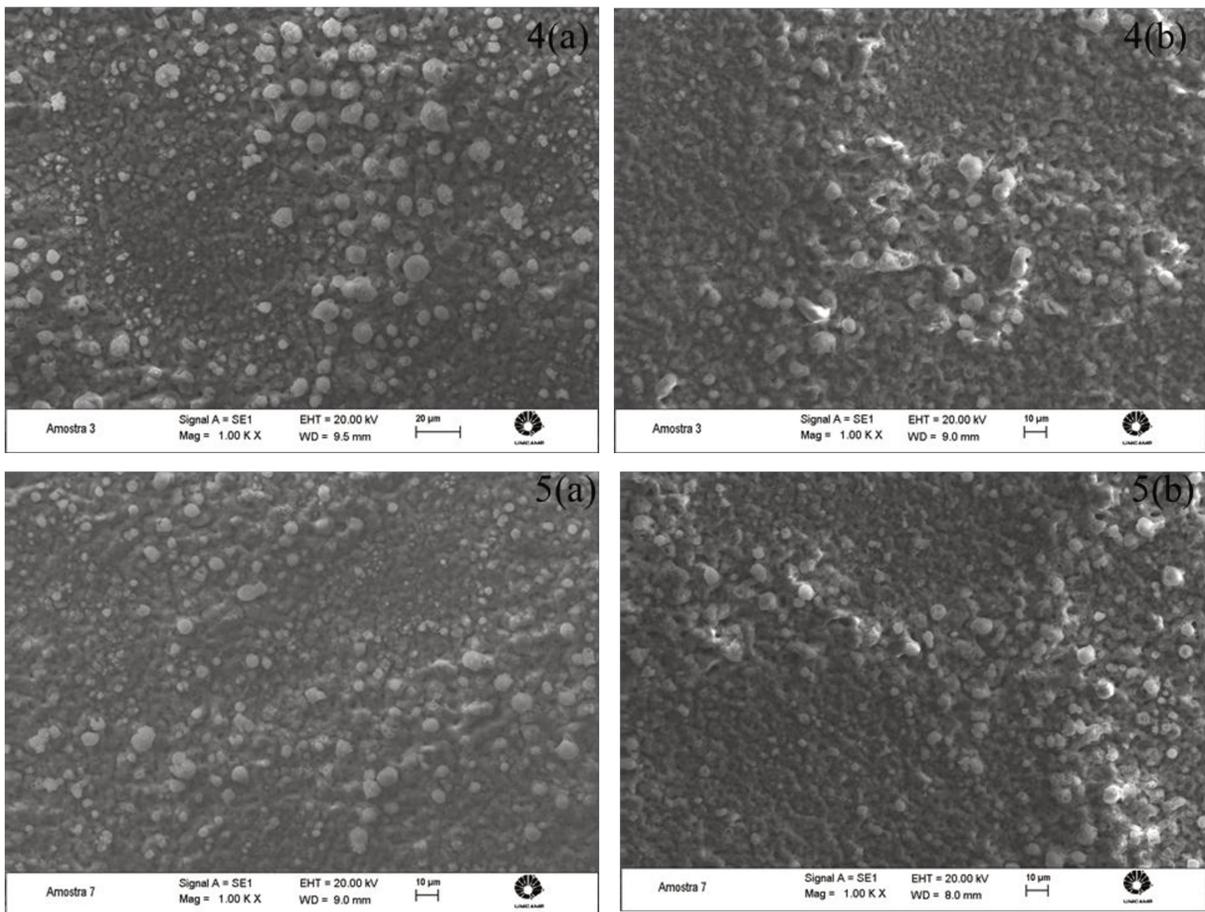


Figura 4.9: Micrografia obtida por MEV da amostra de alumínio tratada pelo processo PEO nas condições: 4(PEO3AY) e 5(PEO7AX), onde (a) antes da amostra ficar imersa na solução de ácido cítrico e (b) após da amostra ficar imersa na solução de ácido cítrico.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados da análise por EDS para as amostras antes da imersão na solução de ácido cítrico e a Tabela 4.6 apresenta os resultados de EDS após imersão na solução de ácido cítrico

Tabela 4.5: Resultados de EDS para as amostras antes da imersão em solução de ácido cítrico.

| | Oxigênio (%) | Sódio (%) | Alumínio (%) | Silício (%) |
|--------|--------------|-----------|--------------|-------------|
| PEO2BY | 49,46 | 0,62 | 36,45 | 13,46 |
| PEO3AY | 57,78 | 1,30 | 18,78 | 22,15 |
| PEO6BX | 54,12 | 1,45 | 24,66 | 19,76 |
| PEO7AX | 46,13 | 1,55 | 33,09 | 19,24 |
| PEO8BX | 56,17 | 1,83 | 21,37 | 20,63 |

Tabela 4.6: Resultados de EDS para as amostras após imersão em solução de ácido cítrico.

| | Oxigênio (%) | Sódio (%) | Alumínio (%) | Silício (%) |
|--------|--------------|-----------|--------------|-------------|
| PEO2BY | 49,44 | 0,20 | 42,39 | 7,97 |
| PEO3AY | 53,18 | 0,25 | 34,76 | 11,81 |
| PEO6BX | 49,69 | 0,32 | 37,82 | 12,18 |
| PEO7AX | 48,41 | 0,49 | 39,90 | 11,21 |
| PEO8BX | 52,43 | 0,44 | 25,99 | 21,14 |

Na análise por EDS, pode-se notar que há uma tendência da porcentagem de alumínio aumentar e uma tendência do oxigênio, sódio e silício diminuírem, depois das amostras ficarem 15 dias imersas em solução de ácido cítrico.

Pode-se notar pela micrografia que onde há nódulos há pouca presença de alumínio e onde não existem nódulos a presença de alumínio é alta.

A amostra que mais apresentou alumínio antes e depois da imersão em ácido cítrico foi a amostra PEO2BY. Isso se deve ao fato da amostra ter ficado apenas 2 minutos recebendo o revestimento a plasma, um tempo pequeno para receber uma fina camada, assim o revestimento não cobriu toda a amostra e o alumínio do substrato ficou exposto.

A amostra PEO3AY foi a que apresentou uma menor quantidade de alumínio antes de a amostra ficar imersa em solução de ácido cítrico. Pode ser que a camada de plasma obtida seja

homogênea comparativamente às demais camadas; entretanto, após imersão em solução de ácido cítrico a quantidade de alumínio aumentou.

4.3.3 Análise da estrutura molecular por Espectroscopia de Infravermelho

A análise da estrutura molecular do revestimento produzido por Plasma Eletrolítico de Oxidação em diferentes tempos de tratamento da liga de alumínio AA3104-H19 foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 4.10.

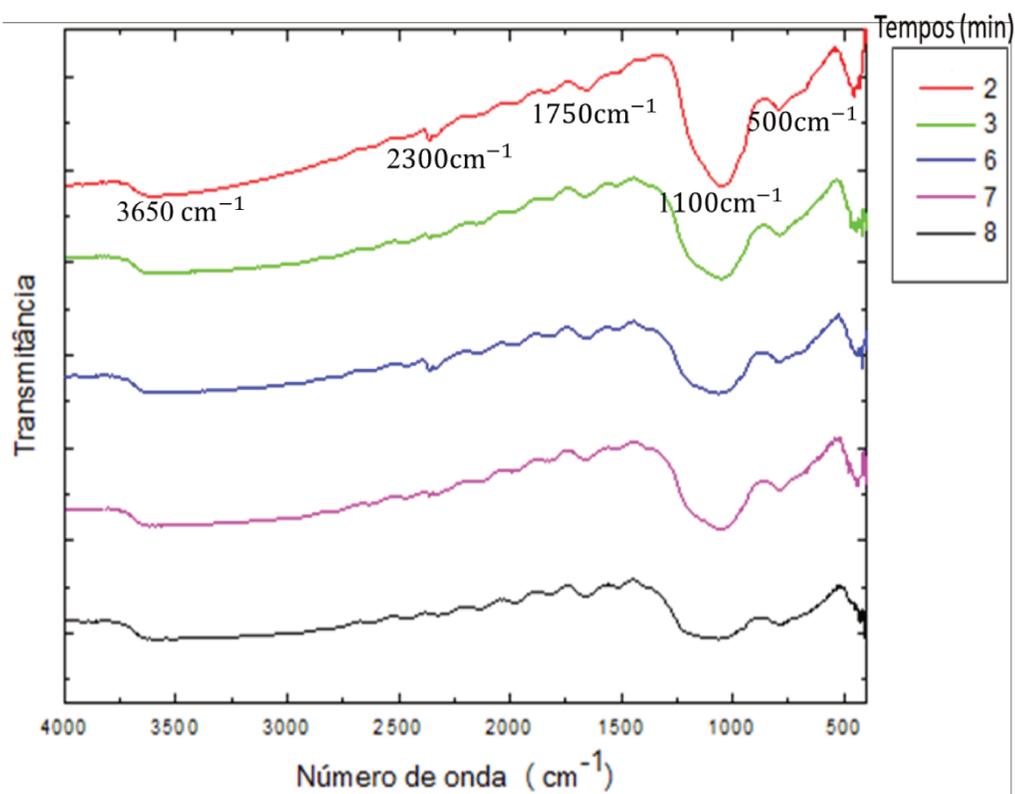


Figura 4.10: Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes depositados a plasma.

Os tratamentos das amostras foram conduzidos com solução eletrolítica aquosa composta por silicato de sódio (Na_2SiO_3). Nos espectros foram encontrados presença de oxigênio, hidrogênio, silício e alumínio.

Os espectros de infravermelho podem ser divididos em cinco regiões espectrais. A primeira banda de absorção se encontra em torno de 3650cm^{-1} e em todos os tempos analisados. Essa banda é atribuída a ligações O-H proveniente da água utilizada no preparo da solução eletrolítica que permanece no revestimento. O revestimento possui uma estrutura porosa (Lewis et al., 2008).

A segunda banda de absorção se encontra em torno de 2300cm^{-1} , que aparecem mais acentuada nos espectros das amostras PEO2BY e PEO6BX. Essa banda é atribuída a ligações H-Si-O (Weldon et al., 1996). A terceira banda de absorção que está em torno de 1750cm^{-1} é atribuída a ligações H-O relativa à água que aparece no interior da superfície (Lewis et al., 2008 e Weldon et al., 1996).

A quarta banda de absorção está em torno de 1100cm^{-1} e refere-se ligações Si-O, confirmando a presença de óxido de silício, podendo atribuir elevada resistência ao desgaste do revestimento (Weldon et al., 1996 e Benning et al., 2004).

A Figura 4.11 Weldon et al. (1996), apresenta um espectro de infravermelho na faixa de número de onda de 4000cm^{-1} a 1000cm^{-1} .

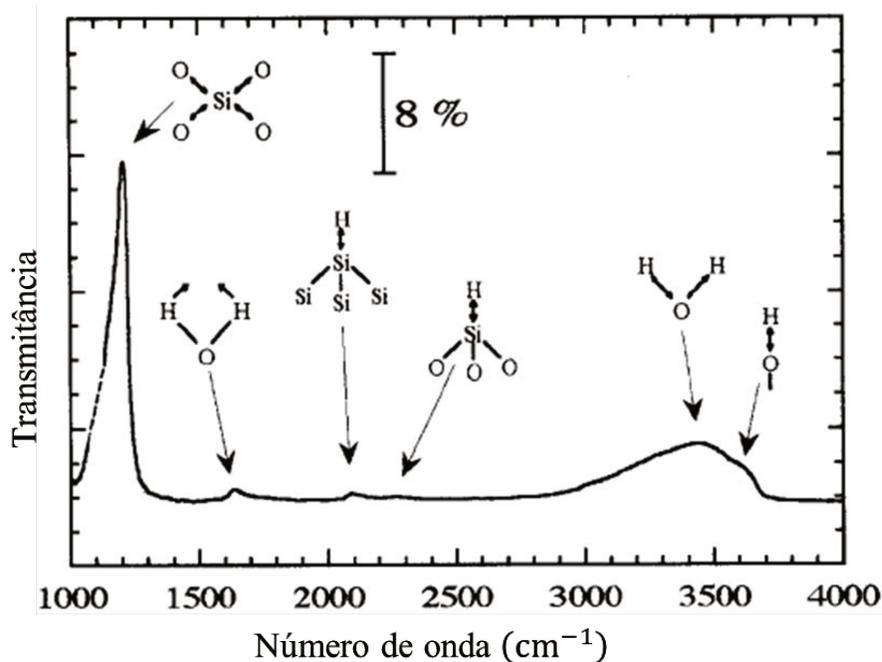


Figura 4.11: Espectros de transmitância no infravermelho de pastilhas de silício (Weldon et al., 1996).

A quinta banda de absorção se encontra em torno de 500cm^{-1} . Essa banda é atribuída a ligações Al-O. Foi estabelecido que ligações de Al_2O_6 e Al_2O_4 produzem vibrações na faixa de $680\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ e $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Processos conduzidos por PEO em tratamentos de ligas de alumínio produzem um revestimento de óxido de alumínio sobre a amostra (Vasconcelos et al., 2007).

Nota-se que a amostra com tempo de deposição de 8 minutos apresenta as bandas menos acentuadas comparativamente às demais amostras. Isso pode ser comparado com os resultados de EIE onde a amostra PEO8BX apresenta $|Z|$ em torno de $4,0 \times 10^4$ ohm enquanto as amostras PEO2BY, PEO3AX, PEO6BX e PEO7AX ficam em torno de 10^5 Ohm, assim, o revestimento não oferece resistência para que a penetração do eletrólito aconteça, ocasionando o processo corrosivo.

4.3.4 Rugosidade do revestimento

Antes das amostras serem tratadas, elas foram polidas. Nas amostras foram realizadas três medidas de rugosidades.

O valor da rugosidade dos revestimentos foi obtido pela média de três medições em cada amostra e a Tabela 4.7 apresenta os valores das rugosidades.

Tabela 4.7: Variação da rugosidade em função do tempo.

| Amostras (min) | PEO2BY | PEO3AY | PEO6BX | PEO7AX | PEO8BX | Sem tratamento |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------|
| Ra (μm) | 0,49 | 1,75 | 0,89 | 1,69 | 1,38 | 0,07 |

Após submeter as amostras ao tratamento de Plasma Eletrolítico de Oxidação, observou-se que amostras que foram obtidas em soluções de concentrações maiores de silicato de sódio, apresentaram uma maior rugosidade em relação às amostras que foram tratadas com soluções de concentrações menores de silicato de sódio.

As amostras PEO3AY e PEO7AX possuem uma rugosidade de $1,75\mu\text{m}$ e $1,69\mu\text{m}$ respectivamente. Porém, a amostra PEO3AY, possui a maior rugosidade, sendo que isso se deve, provavelmente, ao fato da amostra ter sido obtida com corrente de 1,0 ampères.

As amostras PEO6BX e PEO8BX possuem rugosidades maiores do que a amostra PEO2BY, obtendo uma rugosidade de $0,49\mu\text{m}$.

Os revestimentos gerados pelo processo de Plasma Eletrolítico de Oxidação são geralmente rugosos. A ação dos micro-arcos produzem no revestimento uma superfície com morfologia acidentada e porosa, elevando o valor da rugosidade.

Na Figura 4.12, podem ser observados os micro-arcos atuando na amostra.

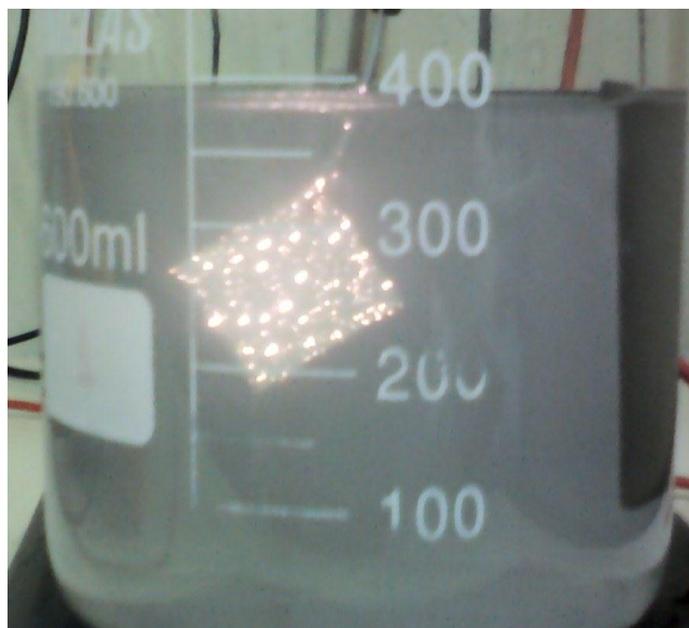


Figura 4.12: Fotografia das amostras sendo revestidas por PEO, evidenciando a presença de micro-arcos.

4.3.5 Ensaio de dobramento

As amostras estudadas foram submetidas ao ensaio de dobramento para verificar flexibilidade das camadas. A Figura 4.13 ilustra o ensaio de dobramento e a Figura 4.14 apresenta as amostras já dobradas após o ensaio.



Figura 4.13: Fotografia do dispositivo para ensaio de dobramento.

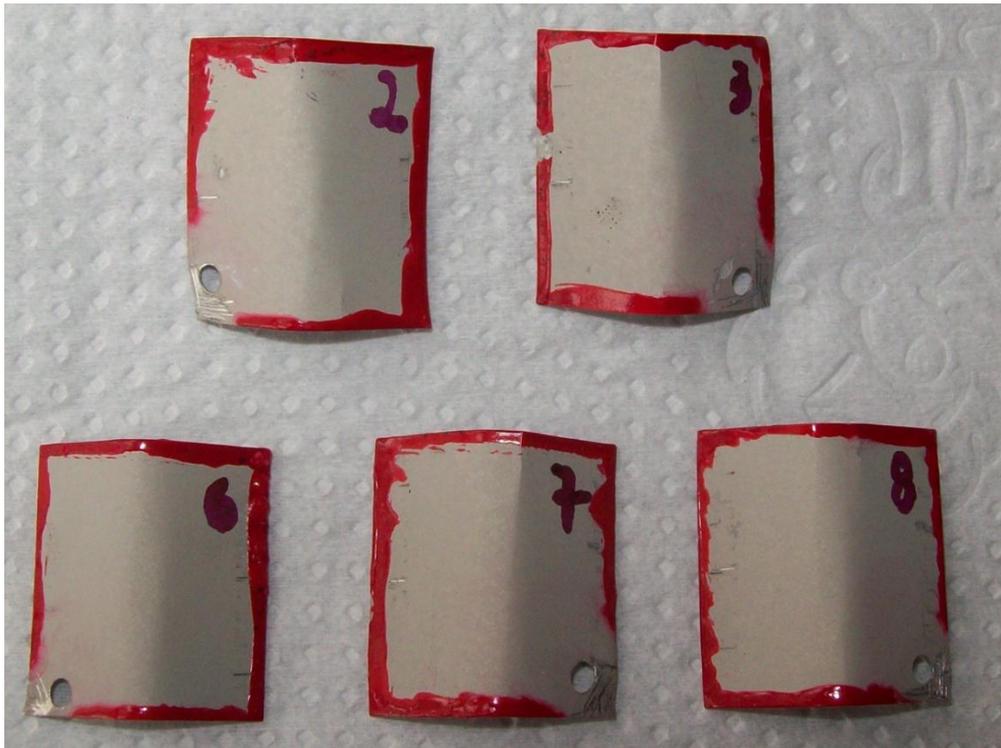


Figura 4.14: Imagem das amostras após o ensaio de dobramento.

A Figura 4.15 apresenta o resultado do ensaio de dobramento para a amostra PEO2BY, podendo-se notar aparecimento acentuado de trincas assim como ocorreu para a amostra PEO3AY - Figura 4.16. O resultado da amostra PEO6BX está apresentado na Figura 4.17, observando-se que ainda existem trincas, porém bem menos marcantes que as trincas observadas nas amostras PEO2BY e PEO3AY. Já na Figura 4.18 relativa à amostra PEO7AX, quase não foi possível visualizar as trincas, entretanto ainda existem algumas bem pequenas. Para a amostra PEO8BX - Figura 4.19, não se observa registro de trincas, concluindo-se que as amostras com mais tempo de deposição tendem a apresentar menos trincas no revestimento após o ensaio de dobramento, nas condições utilizadas neste estudo.

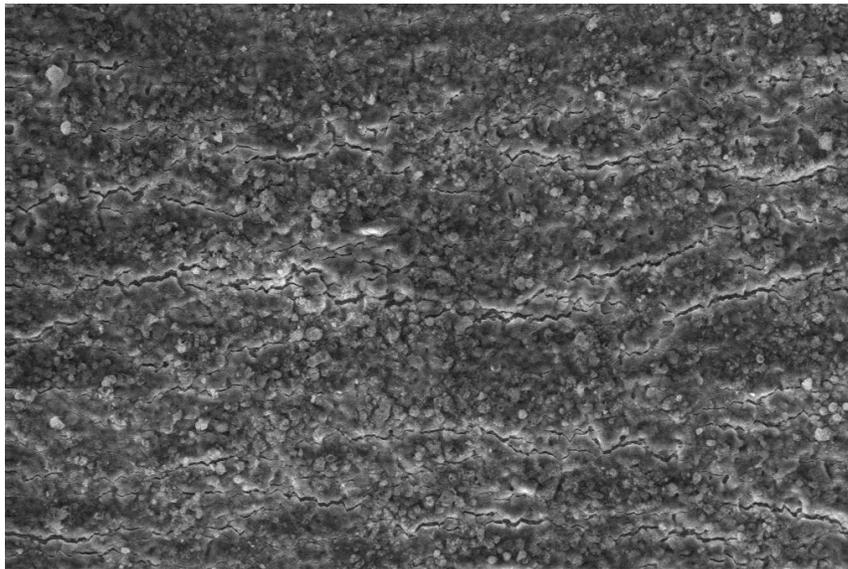


Figura 4.15: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO2BY tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento.

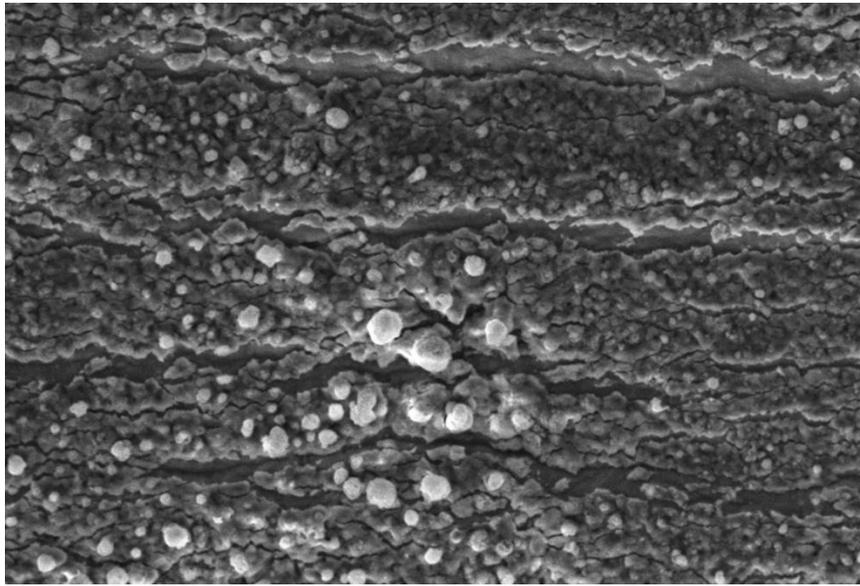


Figura 4.16: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO3AY tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento.

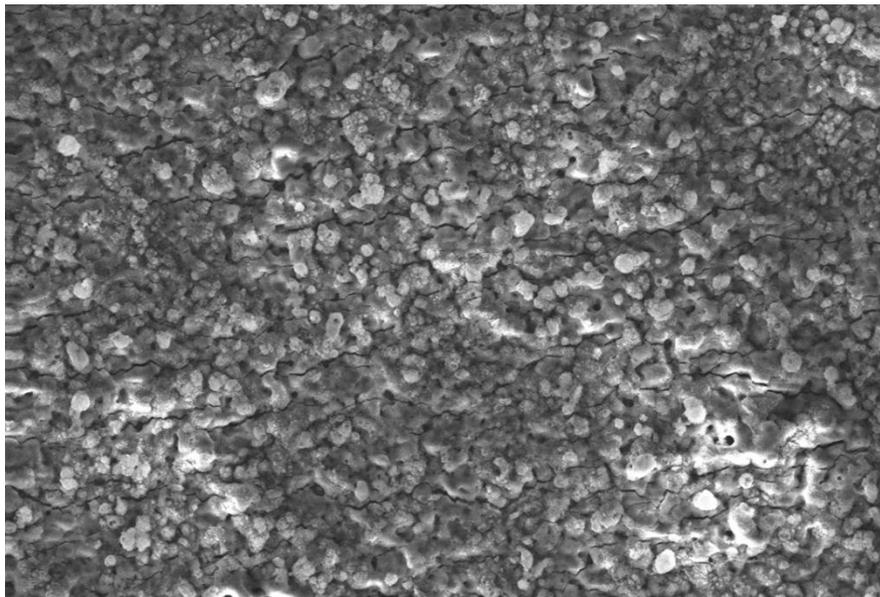


Figura 4.17: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO6BX tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento.

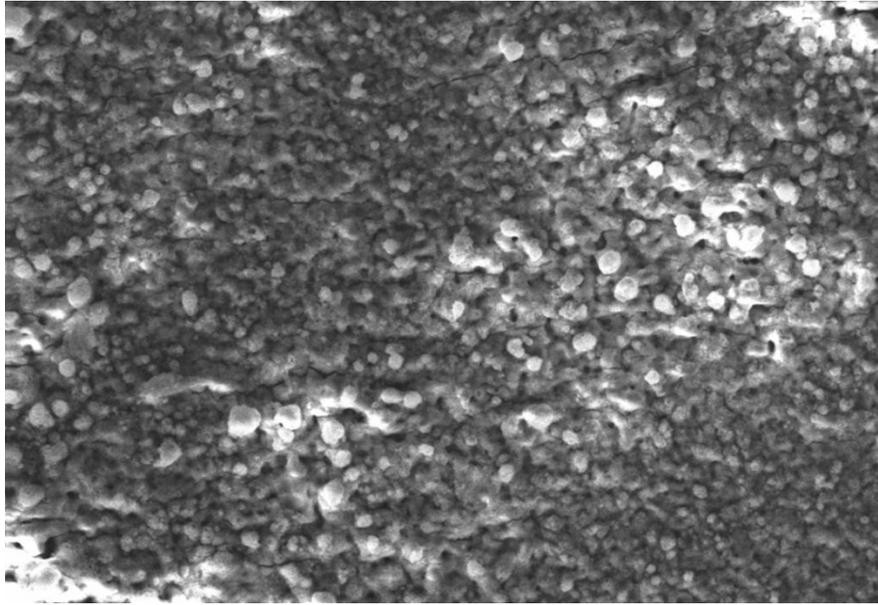


Figura 4.18: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO7AX tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento.

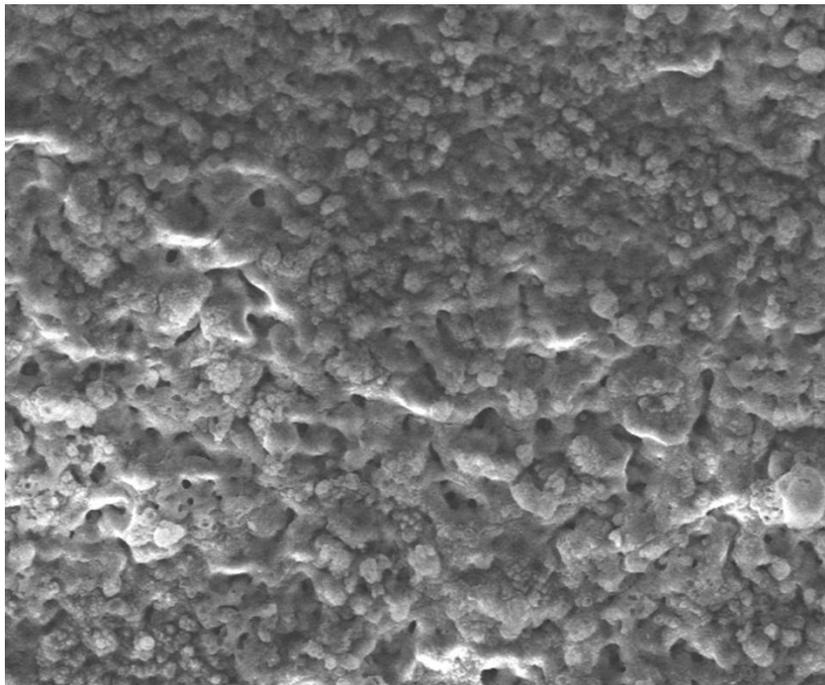


Figura 4.19: Micrografia obtida por MEV da amostra PEO8BX tratada pelo processo de plasma eletrolítico após ensaio de dobramento.

4.3.6 Análises de espessura

O procedimento de deposição foi realizado em diferentes tempos e com isso foi verificado o crescimento do filme fino sobre o substrato. O crescimento do filme fino é dado pelo processo de oxidação da amostra de alumínio e pelos elementos presentes na solução eletrolítica. Segue as Figuras 4.20 a 4.24 com o valor total da espessura (revestimento+alumínio).

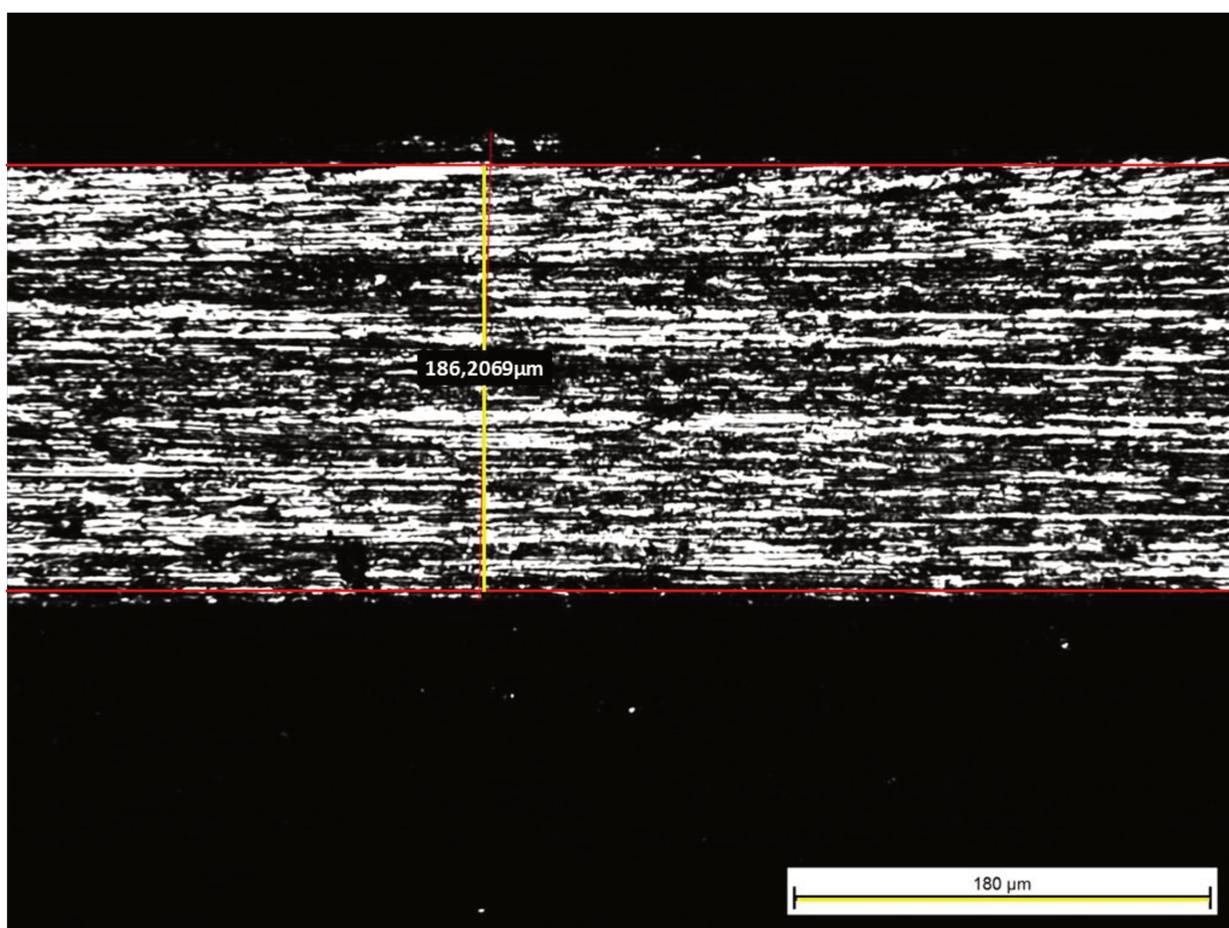


Figura 4.20: Imagem da seção transversal da amostra PEO2BY.

O valor total da espessura da amostra é de $186,2\mu\text{m}$, subtraindo-se deste valor a espessura da folha de alumínio que é de $180\mu\text{m}$, tem-se uma estimativa da espessura da camada de

revestimento que é de $6,2\mu\text{m}$. Para obter a espessura de um lado da amostra, o valor foi dividido por dois resultando em $3,1\mu\text{m}$ de espessura.

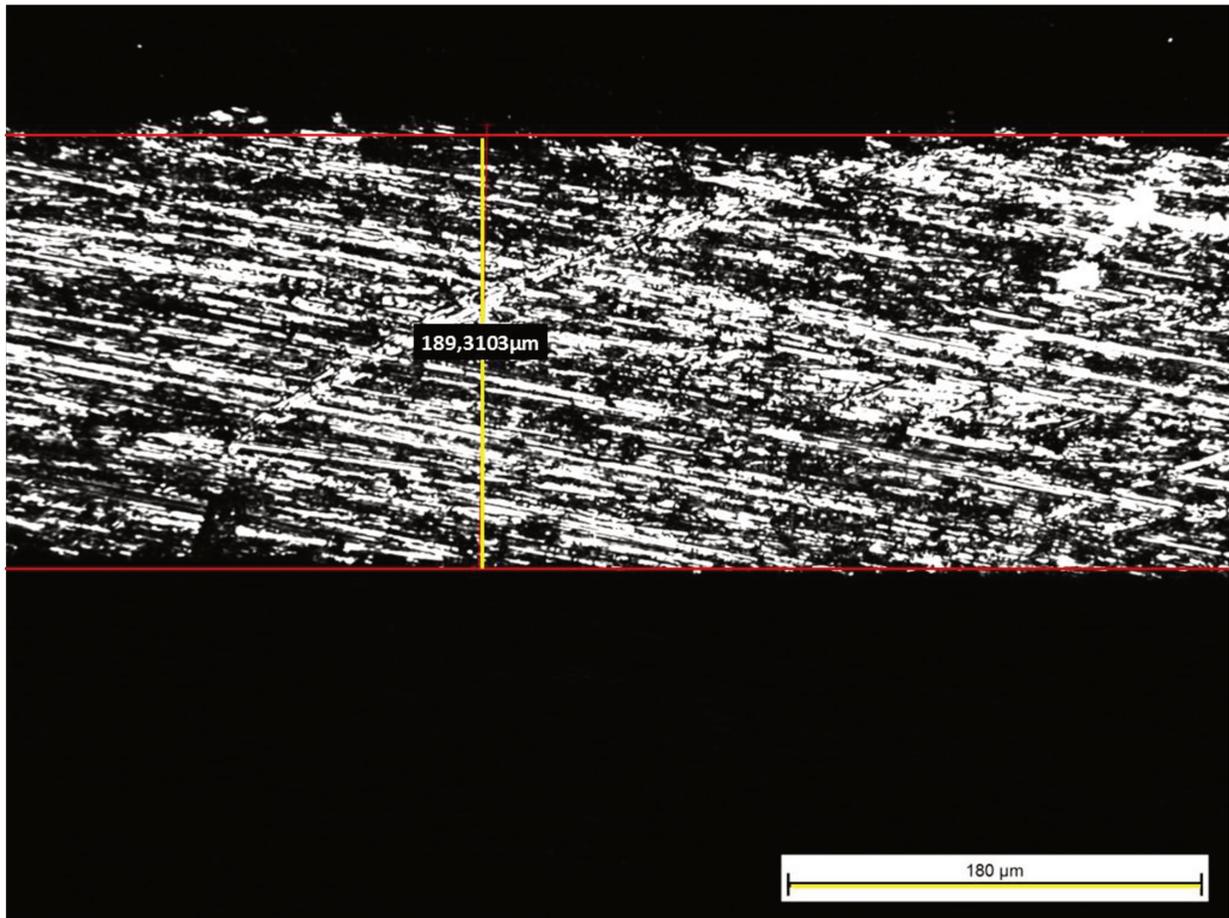


Figura 4.21: Imagem da seção transversal da amostra PEO3AY.

A medida da espessura total da amostra é de $189,3\mu\text{m}$, resultando em $4,6\mu\text{m}$ a espessura da camada obtida.

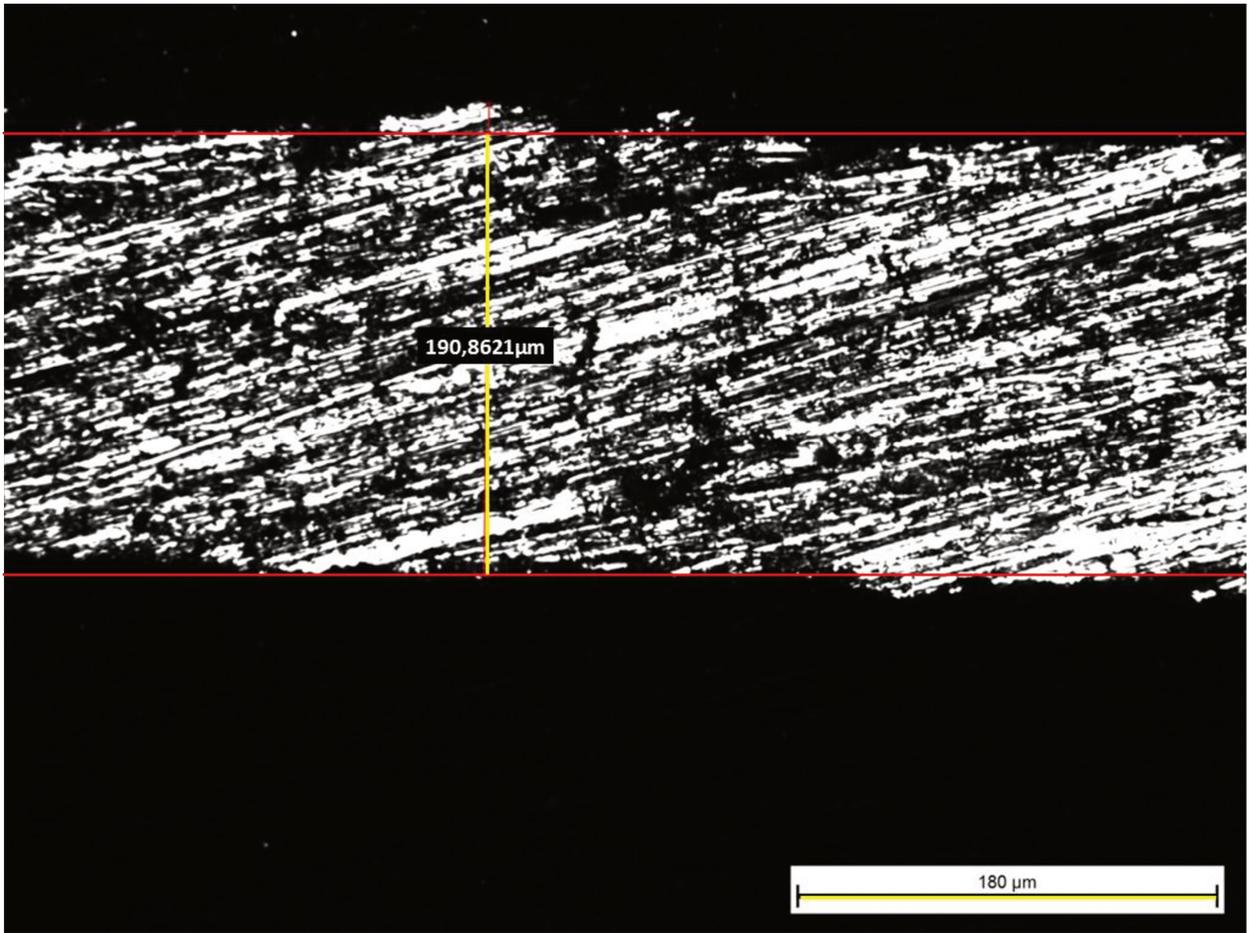


Figura 4.22: Imagem da seção transversal da amostra PEO6BX.

O valor total da espessura da amostra é de 190,8 μm, resultando numa espessura da camada de 5,4 μm.

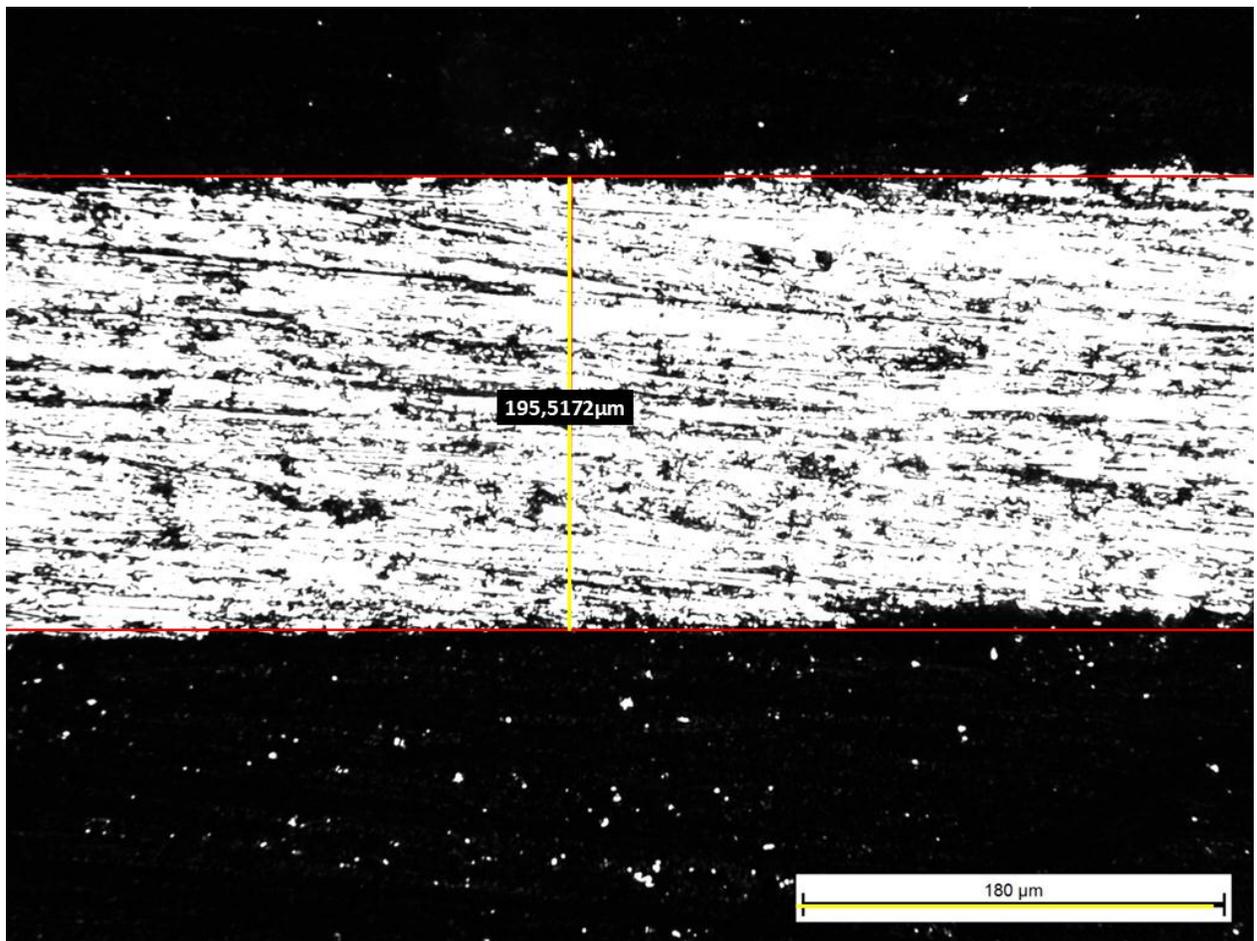


Figura 4.23: Imagem da seção transversal da amostra PEO7AX.

O valor total da espessura da amostra é de 195,5 μm, resultando numa espessura da camada de 7,7 μm.

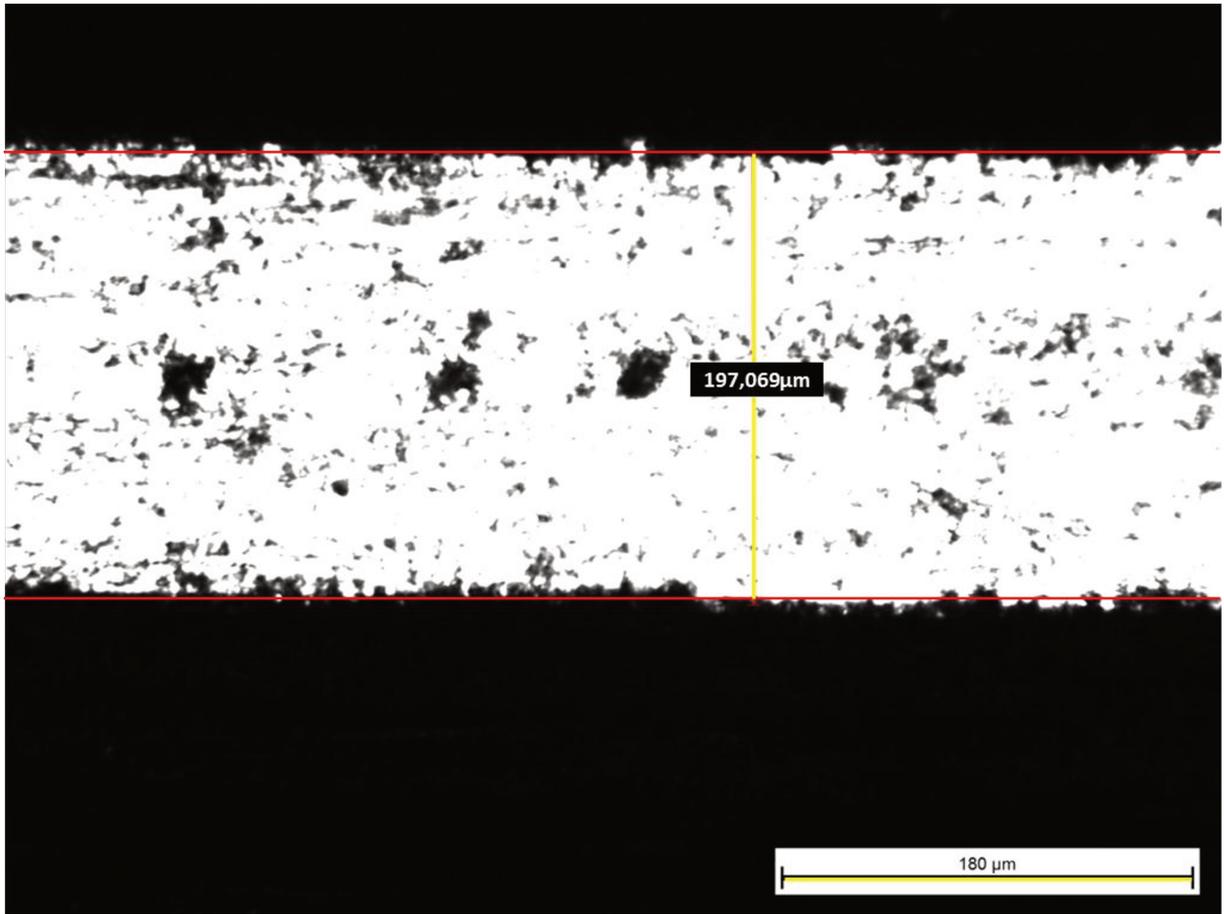


Figura 4.24: Imagem da seção transversal da amostra PEO8BX.

O valor total da espessura da amostra é de $197,1\mu\text{m}$, resultando numa espessura da camada de $8,5\mu\text{m}$.

A Figura 4.25 apresenta a espessura das amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX.

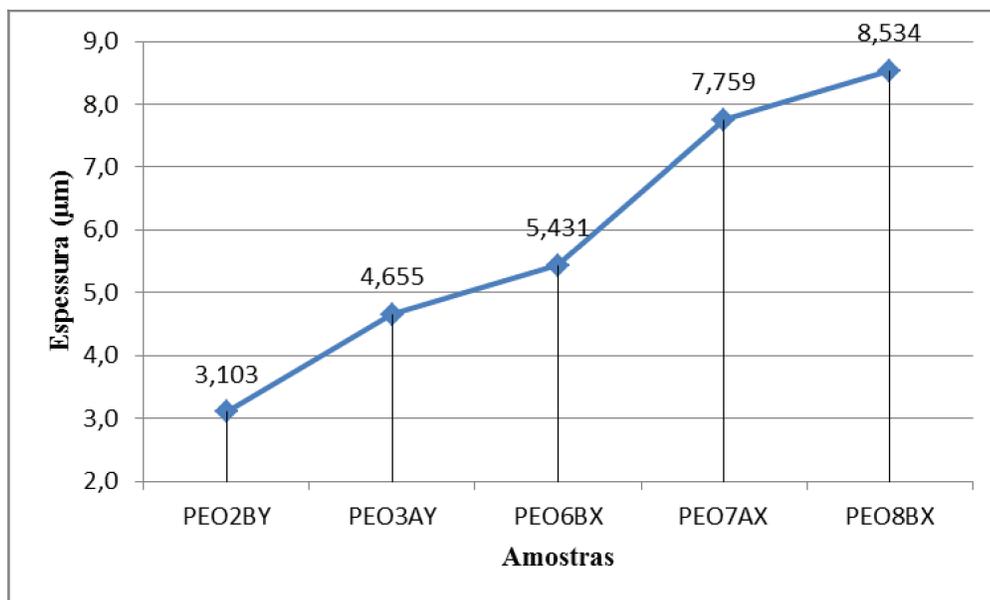


Figura 4.25: Espessura do revestimento em função das amostras (corrente e concentração).

Através dos valores obtidos nesse ensaio, verificou-se que a espessura do filme fino cresce nas amostras com o aumento do tempo de deposição no processo de plasma eletrolítico.

Nas condições estudadas não foi possível estabelecer se há influência da concentração da solução de deposição e da corrente aplicada. Os resultados indicam que a espessura está diretamente relacionada ao tempo de deposição.

As amostras tratadas tiveram valores interessantes de espessura, quando comparados aos resultados obtidos no trabalho de Antônio (2011), cuja amostra tratada com tempo de 2,5 minutos, 0,5A e 20g/L^{-1} de silicato de sódio, apresentou espessura de $0,4\mu\text{m}$, não havendo vantagens significativas, pois apresentam baixas resistências mecânicas. Comparando com a amostra PEO2BY estudada nesse trabalho, a qual foi tratada com um tempo de 2 minutos, a espessura foi de $3,1\mu\text{m}$.

Portanto, com as condições de tratamento estabelecidas, a amostra PEO8BX, obtida com o maior tempo de exposição no processo PEO, (8 minutos) obteve a maior espessura com um valor de $8,5\mu\text{m}$. Já no trabalho de Antônio (2011) a amostra obtida com o tempo de tratamento de 7,5 minutos, 0,5A e 20g/L^{-1} apresentou uma espessura de $5,5\mu\text{m}$.

4.3.7 Análises das amostras em refrigerantes

As amostras escolhidas como as melhores e como a pior foram colocadas por 15 dias em soluções de refrigerante tipo limão. O pH do refrigerante era de 2,0 e foi mantido durante todos os dias.

As imagens para cada tempo de deposição e dias de imersão são apresentadas nas Figuras de 4.26 a 4.30.

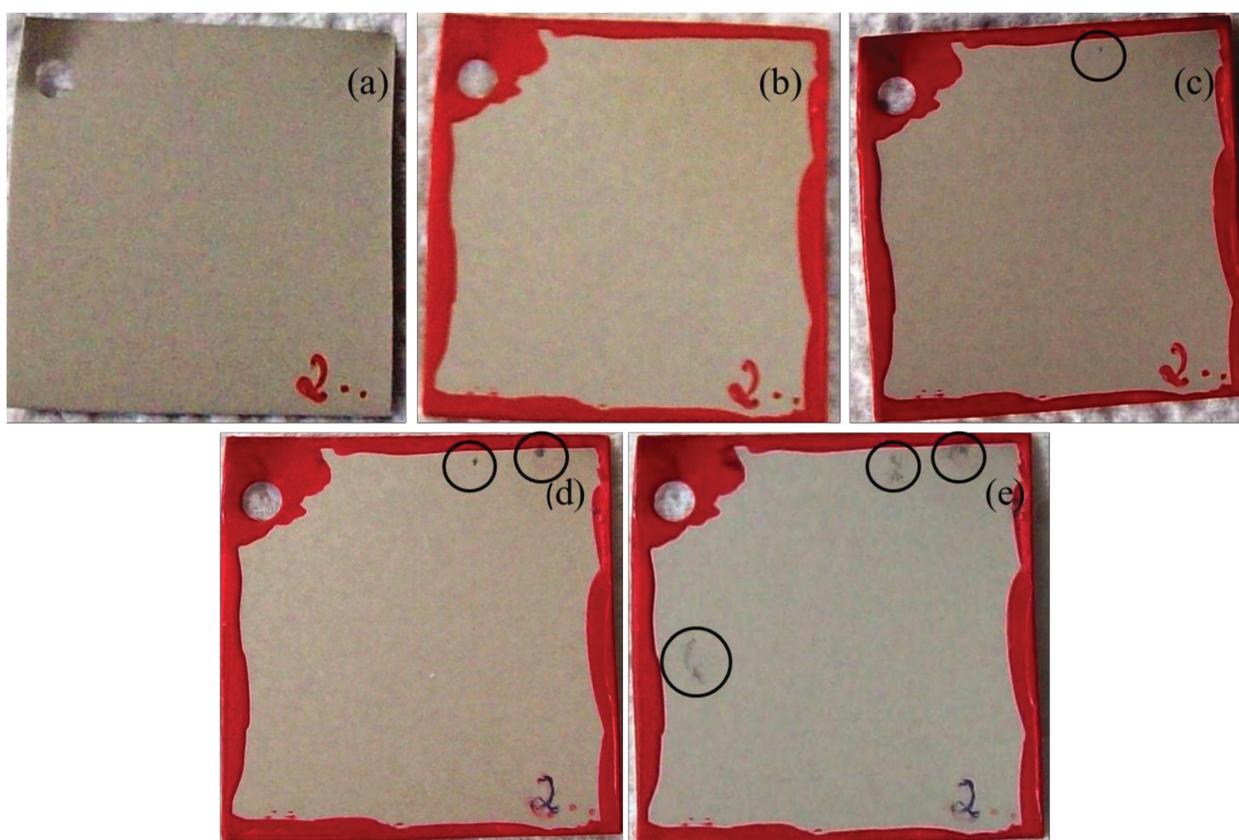


Figura 4.26: Imagens da amostra PEO2BY em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias.

Nota-se que no segundo dia de imersão é possível perceber um pequeno ponto preto no alto da amostra, no sétimo dia de imersão o ponto fica mais visível aparecendo outro e no décimo

quinto dia é notável a ocorrência de corrosão em três locais da amostra, entretanto todos esses pontos de corrosão aparecem na borda da amostra.

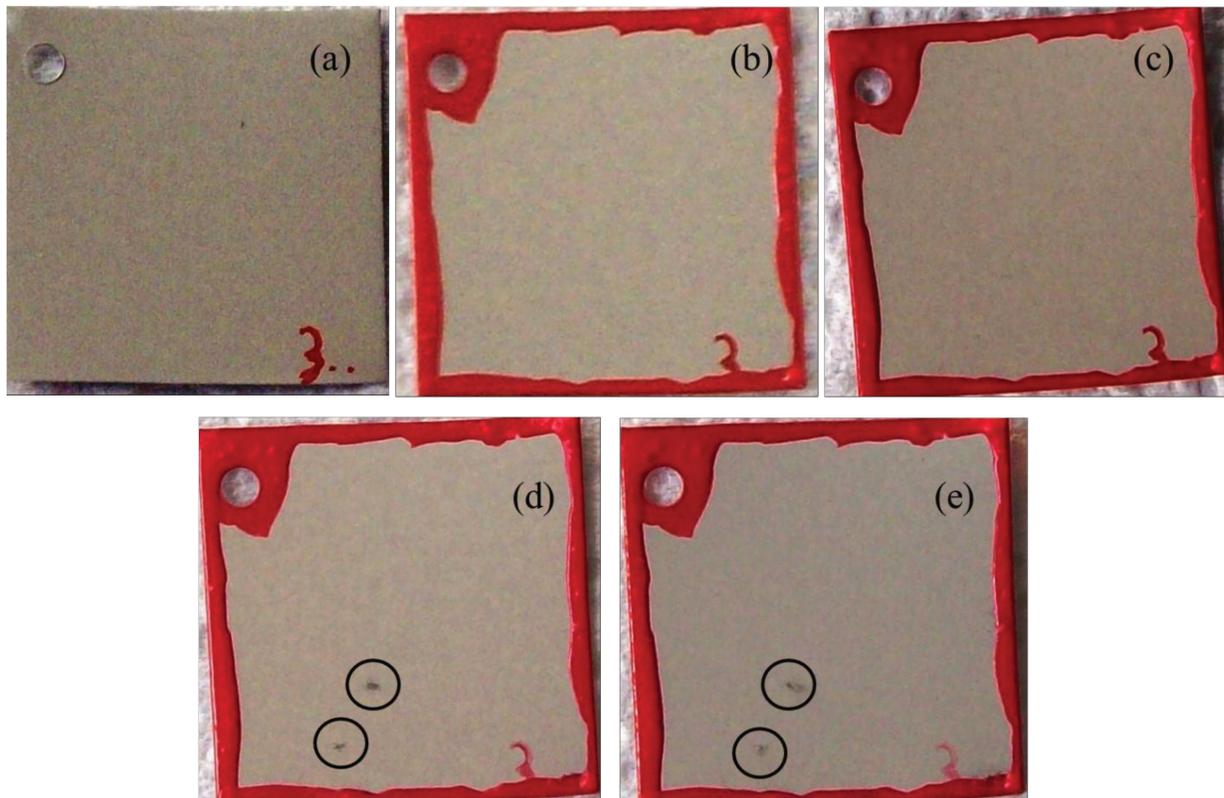


Figura 4.27: Imagens da amostra PEO3AY em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias.

Já na amostra PEO3AY, a ocorrência de corrosão só apareceu a partir do sétimo dia de imersão e aparentemente em dois locais, diferente do que ocorreu com a amostra PEO2BY.

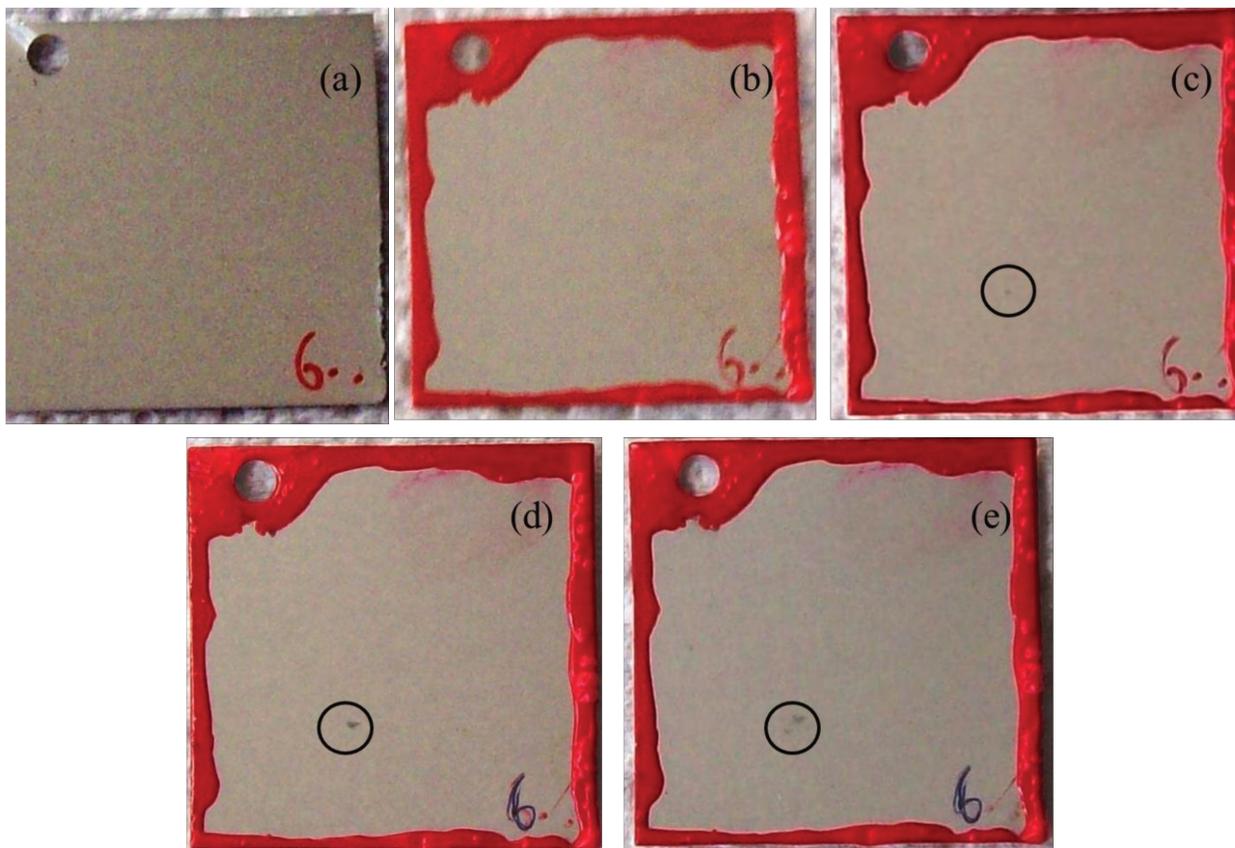


Figura 4.28: Imagens da amostra PEO6BX em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias.

Na amostra PEO6BX, a ocorrência de corrosão foi observada no segundo dia de imersão e os pontos de corrosão não aumentaram como aconteceu com as outras amostras, ele se manteve estável.

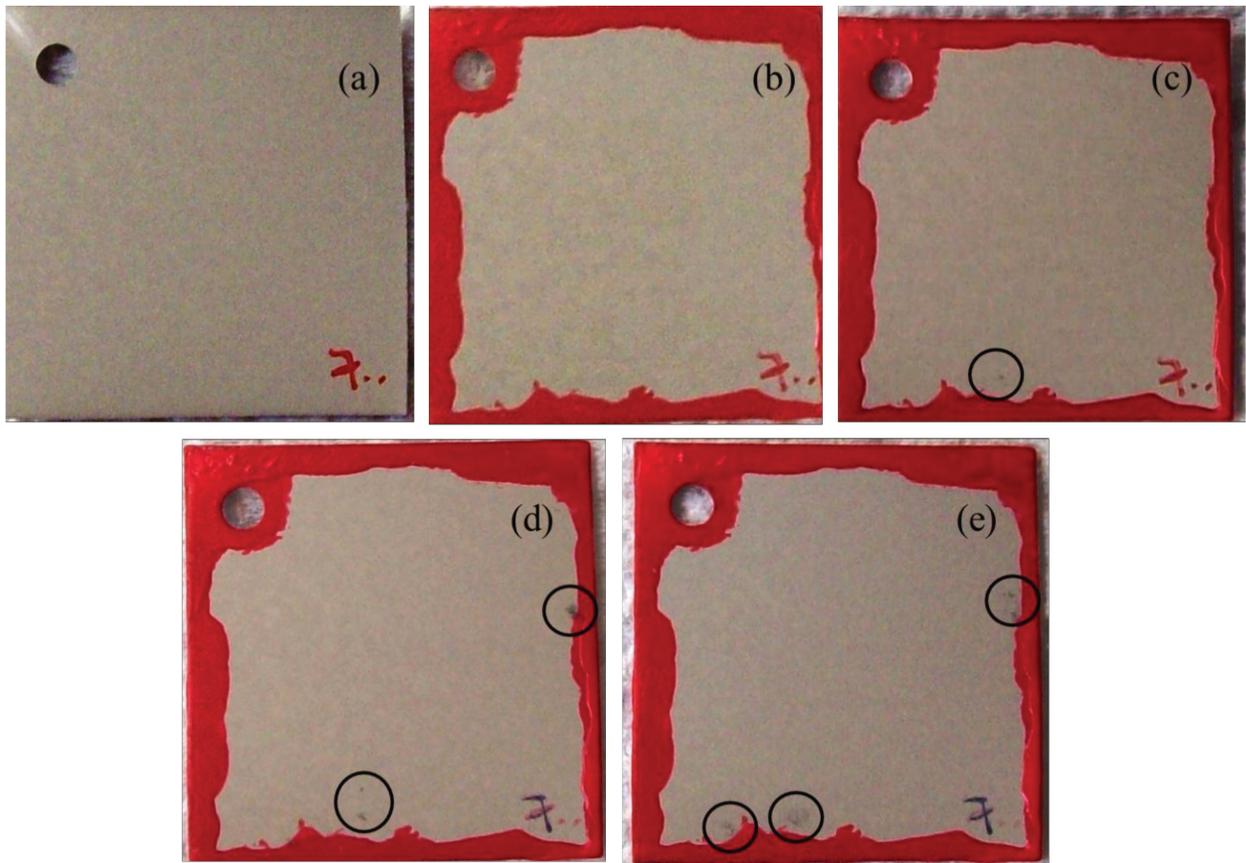


Figura 4.29: Imagens da amostra PEO7AX em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias.

Na amostra PEO7AX, a ocorrência de corrosão também apareceu no segundo dia de imersão sendo também quase imperceptível, porém na amostra com sete dias de imersão o ponto apareceu mais nítido e com mais um ponto próximo, totalizando três pontos em toda a amostra e no décimo quinto dia os pontos que eram próximos se juntaram. Nesse caso os pontos de corrosão também apareceram próximos a borda. Isso pode ter ocorrido devido ao próprio processo.

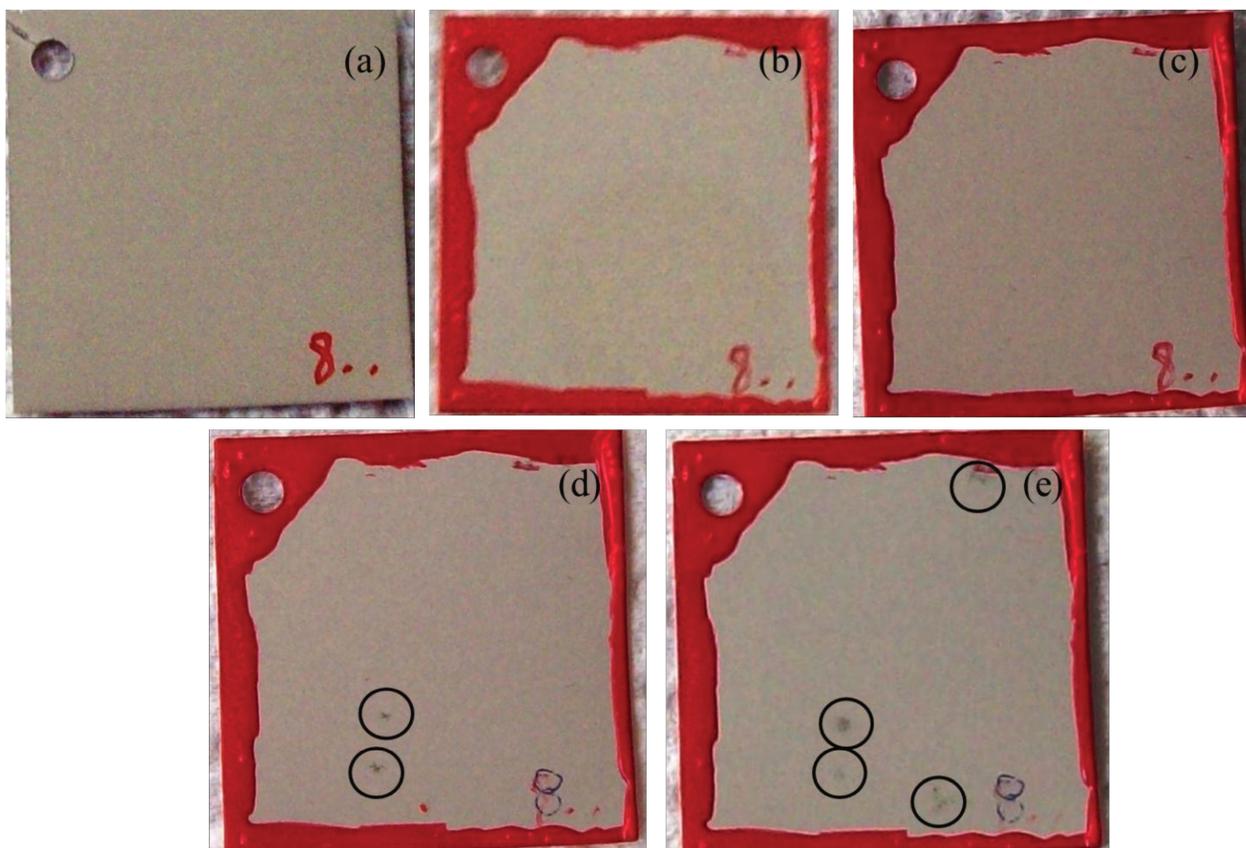


Figura 4.30: Imagens da amostra PEO8BX em imersão no refrigerante (a) antes da imersão, (b) imersão de 1 dia, (c) imersão de 2 dias, (d) imersão de 7 dias e (e) imersão de 15 dias.

Na amostra PEO8BX, a ocorrência de corrosão só apareceu no sétimo dia de imersão em dois locais e no décimo quinto dia totalizavam quatro locais diferentes.

Mesmo a corrosão não aparecendo na amostra PEO8BX, no segundo dia de imersão, o décimo quinto dia de imersão foi o que obteve aparentemente mais pontos visíveis dentre as cinco amostras e isso pode ser comparado com as análises de espectroscopia de impedância eletroquímica onde o módulo de impedância dessa amostra diminuiu mais rapidamente que o das outras amostras.

É possível dizer que somente relacionado a essa análise a amostra PEO6BX apresentou o melhor resultado, pois diferente de todas as amostras, os pontos de corrosão não evoluíram, permanecendo apenas um ponto do 2º dia de imersão até o décimo quinto dia de imersão.

Analisando apenas estes resultados, é possível dizer também que as amostras PEO2BY e PEO7AX, apresentaram bons resultados, pois os pontos de corrosão embora apareçam já no 2º de imersão, todos os pontos apareceram perto da borda da amostra.

4.3.7.1 Análise por MEV e EDS das amostras imersas em refrigerante

As imagens apresentadas nas Figura 4.31 e Figura 4.32 (a) foram obtidas antes das amostras ficarem imersas na solução do refrigerante e as Figura 4.31 e Figura 4.32 (b) depois de ficarem quinze dias imersos na solução de refrigerante. Ao analisar as micrografias é possível notar a alteração da morfologia superficial para cada amostra. Claramente as imagens indicam diferentes tamanhos de nódulos devido ao óxido de silício e óxido de alumínio.

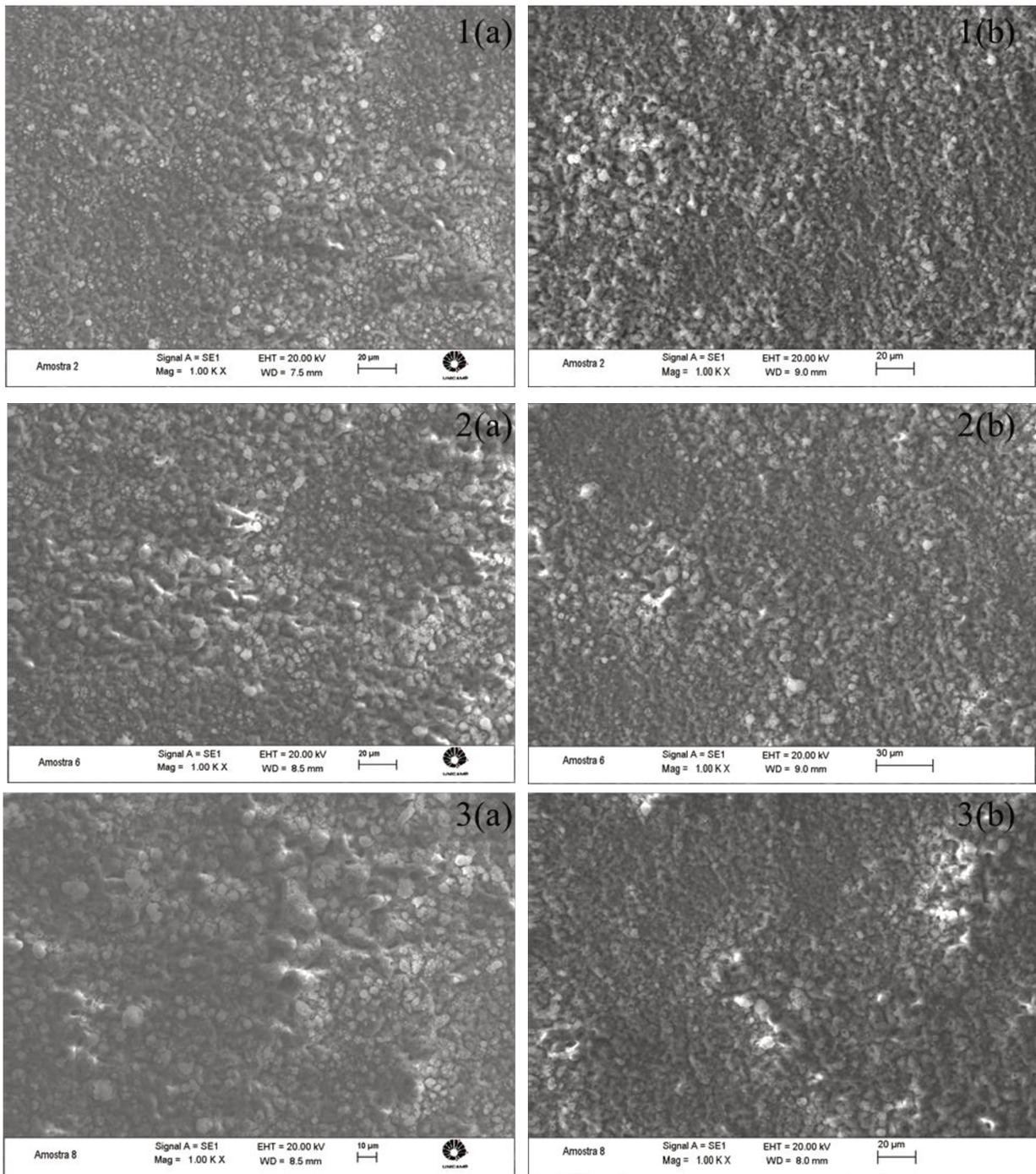


Figura 4.31: Micrografia obtida por MEV da amostra de alumínio tratada pelo processo PEO nas condições: 1(PEO2BY); 2(PEO6BX) e 3(PEO8BX), onde (a) antes da amostra ficar imersa na solução de refrigerante e (b) após a amostra ficar imersa na solução de refrigerante.

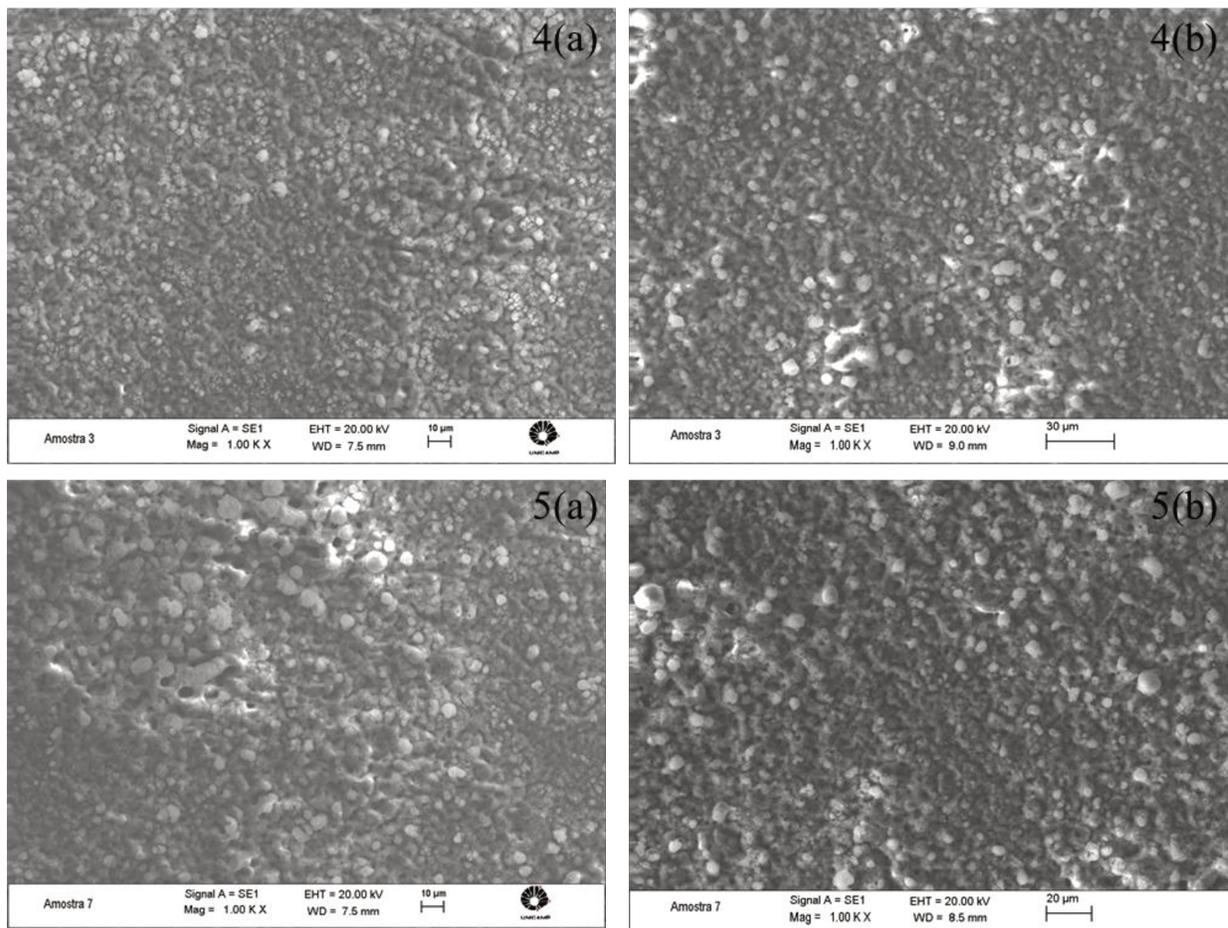


Figura 4.32: Micrografia obtida por MEV da amostra de alumínio tratada pelo processo PEO nas condições: 4(PEO3AY) e 5(PEO7AX), onde (a) antes da amostra ficar imersa na solução de refrigerante e (b) após a amostra ficar imersa na solução de refrigerante.

Na amostra PEO2BY, a presença de nódulos pequenos e em menor quantidade e apresenta também pequenos poros. Já na amostra PEO3AY, os nódulos são maiores e em maior quantidade comparados com a amostra PEO2BY. Em relação a amostra PEO6BX, os nódulos e os poros aparecem maiores em relação as amostras anteriores. Na amostra PEO7AX, há uma grande presença de nódulos pequenos e grandes e também de alguns poros. Nota-se na amostra PEO8BX, uma grande presença de nódulos pequenos e grandes.

As Tabela 4.8 e Tabela 4.9 apresentam os resultados obtidos através da análise por EDS, mostrando a quantidade de oxigênio, sódio, alumínio e silício de cada amostra, antes e depois de ficarem os quinze dias imersos na solução de refrigerante.

Tabela 4.8: Resultado da análise por EDS obtido antes das amostras ficarem imersas na solução de refrigerante

| | Oxigênio (%) | Sódio (%) | Alumínio (%) | Silício (%) |
|--------|--------------|-----------|--------------|-------------|
| PEO2BY | 47,87 | 1,39 | 40,85 | 9,88 |
| PEO3AY | 50,84 | 1,76 | 33,63 | 13,77 |
| PEO6BX | 51,10 | 1,63 | 34,16 | 13,11 |
| PEO7AX | 51,02 | 1,60 | 33,74 | 13,64 |
| PEO8BX | 51,70 | 1,78 | 30,83 | 15,69 |

Tabela 4.9: Resultado da análise por EDS obtido depois das amostras ficarem imersas na solução de refrigerante.

| | Oxigênio (%) | Sódio (%) | Alumínio (%) | Silício (%) |
|--------|--------------|-----------|--------------|-------------|
| PEO2BY | 47,22 | 0,29 | 45,60 | 6,89 |
| PEO3AY | 49,66 | 0,38 | 38,55 | 11,41 |
| PEO6BX | 48,69 | 0,39 | 40,29 | 10,62 |
| PEO7AX | 50,63 | 0,38 | 37,04 | 11,95 |
| PEO8BX | 50,91 | 0,42 | 37,17 | 11,50 |

A varredura pelo EDS foi realizada em toda a superfície da amostra e não em pontos. É notável a presença significativa dos elementos Si, O e Al, e presença residual de Na. Os elementos de Si, Na e O são provenientes da solução eletrolítica, NA_2SiO_3 , utilizada no processo. A porcentagem de sódio diminuiu depois que as amostras ficaram quinze dias em solução, o mesmo ocorreu com o silício que também teve uma queda depois das amostras ficarem imersas. Isso pode ter ocorrido devido a corrosão que as amostras tiveram quando ficaram imersas. Em relação ao alumínio, a porcentagem nas amostras aumentou devido ao fato do alumínio aparecer na superfície após a retirada do sódio e silício ou também pelo aparecimento do substrato, ou

seja, em relação aos resultados houve uma tendência, pois os valores não tiveram uma variação significativa.

5 CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados dos ensaios em todas as condições utilizadas neste trabalho é possível concluir que:

Foi possível depositar um revestimento cerâmico sobre substratos de alumínio AA3104-H19 pelo processo de plasma eletrolítico de oxidação, observando-se o crescimento do revestimento nas amostras pela incorporação dos elementos contidos na solução.

Nota-se que o revestimento obtido nesse estudo não é homogêneo e apresentou uma estrutura formada por nódulos composto por óxido de silício e óxido de alumínio podendo ser observada nas micrografias obtidas pelo MEV.

Os espectros de EDS indicaram a presença de Si, Al, O e Na, sendo que os elementos Si, O e Al, tiveram presença significativa e o Na presença residual nas amostras, o que foi confirmado pelas análises da estrutura molecular por espectroscopia de absorção no infravermelho.

O aumento da rugosidade superficial nas amostras tratadas em relação a amostra sem tratamento se deve a alta concentração de silicato de sódio e corrente aplicada e pode ser observado nas micrografias avaliando a superfície das amostras que possui uma topografia acidentada e porosa.

As amostras com tempo de tratamento de 2 minutos, concentração eletrolítica de 15g/L^{-1} e corrente de 1,0A e a amostra com tempo de tratamento de 3 minutos, concentração eletrolítica de 20g/L^{-1} e corrente de 1,0A, são as amostras com maior corrente e menor tempo de tratamento e que resultaram em melhores resultados pelo ensaio de corrosão.

Em relação ao ensaio de dobramento, as amostras com tempos de deposição baixos apresentaram trincas acentuadas o que não acontece com as amostras com tempos de deposição maiores, pois quase não se percebe as trincas, enfatizando que para a amostra com tempo de

tratamento de 8 minutos, concentração eletrolítica de 15g/L^{-1} e corrente de $0,5\text{A}$, não foi registrado nenhum aparecimento de trincas.

A espessura máxima obtida foi de $8,5\mu\text{m}$, para a amostra com maior tempo de tratamento.

Pode-se notar pelas amostras que ficaram imersas no refrigerante a presença de corrosão no sétimo dia e no décimo quinto dia de imersão, sendo que em alguns casos houve corrosão no segundo dia de imersão. É possível dizer, analisando apenas esse parâmetro, que a amostra com tempo de tratamento de 6 minutos, concentração eletrolítica de 15g/L^{-1} e corrente de $0,5\text{A}$ apresentou bons resultados, pois manteve um ponto de corrosão ao longo dos dias de imersão, diferentemente das outras amostras na qual os pontos de corrosão foram aumentando ao longo dos dias de imersão. As amostras com tempo de tratamento de 2 minutos, concentração eletrolítica de 15g/L^{-1} e corrente de $1,0\text{A}$ e a amostra com tempo de tratamento de 7 minutos, concentração eletrolítica de 20g/L^{-1} e corrente de $0,5\text{A}$, também apresentaram bons resultados embora tendo pontos de corrosão evoluindo desde o 2º dia de imersão, entretanto todos os pontos apareceram nas bordas das amostras.

Referências Bibliográficas

Abralatas, **Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alta Reciclabilidade**. Acesso em 22/08/2012.

Antônio, César Augusto. **Deposição de filmes por plasma eletrolítico em ligas de alumínio**. 2011, 97p. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”. UNESP em Sorocaba.

APPLICATION NOTE AC-1: **Basics on AC Impedance measurements**. EG&G. Princeton Applied Research, 1989. 13p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO. **Alumínio e Saúde**. 2 ed. São Paulo: ABAL, 2000. 7 p.

Benning, L. G., Phoenix, V. R., Yee, N., e Tobin, M. J.. **Molecular characterization of cyanobacterial silicification using synchrotron infrared micro-spectroscopy**. School of Earth Sciences, University of Leeds, Leeds, Rússia, 2004.

Dantas, Sílvia Tondella, Gatti, Jozeti Barbutti e Saron, Elisabete Segatini. **Embalagens Metálicas e a sua Interação com Alimentos e Bebidas**. Campinas, São Paulo: CETEA/ITAL, 1999.

Dunleavy C.S., Golosno I.O., Curran J.A e Clyne T.W.. **Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation**. Surface & Coatings Technology, 2009. Cambridge University, Cambridge.

FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. **Evaluation of certain food additives and contaminants**. 33rd Report. Geneva: World Health Organization – WHO, 1989. p. 27 (Technical Report Series nº 776). Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_776.pdf>. Acesso em: 27 junho 12.

Felipe, Augusta Maria Paula Ferreira. **Estudo da interação produto embalagem em folha-de-flandres aplicada à polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)**. Universidade Estadual de Campinas, 2008.

Filho, Waldemar Gastoni Venturini. **Tecnologia de Bebidas: matéria prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado**. Editora: Edgard Blucher Ltda. 1º edição, São Paulo, 2005, 550 p.

Gentil, Vicente. **Corrosão**. 5º edição. Editora LTC, 2007. 353p.

Ghasemi, A., Raja, S., Blawert, C., Dietzel, W. e. Kainer, K.U.. **The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings**. Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai, Índia, 2010.

Gramiccioni, L., Ingraio, G., Milana, M.R., Santaroni, P. e Tomassi, G., 1996, apud Quintaes, Késia Diego. **Revisão. Utensílios para alimentos e implicações nutricionais**. Departamento de Planejamento Alimentar e Nutrição, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Rev. Nutr., Campinas, 2000.

Guan Y., Xia Y., Li G. **Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO**. China, 2008.

Singh Jay e Singh S. Paul. **Damage Reduction to Food Products during Transportation and Handling**. Handbook of Farm, Dairy, and Food Machinery,. Editora: William Andrew, Inc, 2007, Capítulo 21, 665–693p.

Lewis, G. D., Skanthakumar, S., Jensen, M. P., Mekki, S., Nagy, K. L. e Soderholm, L. **FTIR characterization of amorphous uranyl-silicates**. Department of Earth and Environmental Sciences, University of Illinois at Chicago, Chicago, USA. Chemical Geology 253 (2008) 136–140. 2008.

Lv, G., Gu, W., Chen, H., Feng, W., Khosa, M. L., Li L., Niu, E., Zhang, G., Yang Si-Ze. **Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte.** Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing, China, 2006.

Mansfeld, F. 1981, apud Mascagni, D. B. T.. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024.** Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP – Sorocaba 2009.

Montanari et al., 1987 apud Faria, E. V. **Avaliação do desempenho de latas-de-folhas de flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito pupunha (Bactris gasipaes) enlatado.** Doutorado em na faculdade de engenharia mecânica na Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 2000.

Nie X., Meletis E.I., Jiang J.C., Leyland A., Yerokhin A.L, Matthews A.. **Abrasive wearycorrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis.** Mechanical Engineering Department, Louisiana State University, Baton Rouge, LA, USA, 2001.

Niekraszewicz, Liana Appel Bouffleur. **Embalagens Metálicas e Alimentos: O Caso do Atum Enlatado.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

Pelici, Bianca de Oliveira. **Análise de Simulantes para Produtos Ácidos Acondicionados em Embalagens Metálicas.** Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2012. 138 p.

Petkovi'c M., Stojadinovi'c S., Vasili'c R., Bel'ca I., Nedi'c Z., Kasalica B. e Mio'c U.B.. **Preparation of silicate tungsten bronzes on aluminum by plasma electrolytic oxidation process in 12-tungstosilicic acid.** Sérvia 2011.

Poças, Maria de Fátima Filipe e Moreira, Raquel. **Segurança Alimentar e Embalagem.** Edição: ESB/UCP - Porto 2003. p 36.

Quintaes, Késia Diego. **Revisão. Utensílios para alimentos e implicações nutricionais.** Departamento de Planejamento Alimentar e Nutrição, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Rev. Nutr., Campinas, 2000.

Santos, Anderson Oliveira. **Estudo da Resistência a Corrosão em Aço e Revestimentos Visando Aplicação em Hastes de Bombeio de Petróleo.** Aracaju, Sergipe, 2008, 143 p.

Snizhko, L.O., Yerokhin, A.L., Pilkington, A., Gurevina, N.L., Misnyankin, D.O., Leyland, A. e Matthews, A.. **Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions.** Ukrainian State University for Chemical Engineering, Ucrânia, 2003.

Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I., Petkovic M., Kasalica B., Nedic Z. e Zekovic Lj.. **Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate.** Sérvia, 2010.

Tarakci M. **Plasma electrolytic oxidation coating of synthetic Al–Mg binary alloys.** Gebze Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Gebze, Turquia, 2011.

Tchernenko, V. I., Snezhko, L. A. e Papanova I. I. 1991, apud Yerokhin, A.L. **Review – Plasma Electrolysis for Surface Engineering, Surface and Coating Technology**, v.122, 73-93 p., 1999.

Vasconcelos, D.C.L., Oréfice, R.L., e Vasconcelos, W.L.. **Processing, adhesion and electrical properties of silicon steel having non-oriented grains coated with silica and alumina sol–gel.** Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2007.

Vautrin-UI, C., et. al. 2000, apud Mascagni, D. B. T.. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024.** Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP – Sorocaba 2009.

Venugopal, A., Panda, R., Manwatkar, S., Sreekumar, K., Rama L.K. e Sundararajan, G.. **Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution.** Índia, 2011.

Veríssimo, M. I. S. e Gomes M. T. S. R. **Aluminium migration into beverages: Are dented cans safe?** Aveiro, Portugal, 2008.

Weldon, M. K., Marsico, V.E., Chabal, Y.J., Hamann, D.R., Christman, S.B., Chaban, E.E.. **Infrared spectroscopy as a probe of fundamental processes in microelectronics: silicon wafer cleaning and bonding.** USA, 1996.

William e Jessop, 1988 apud Faria, E. V. **Avaliação do desempenho de latas-de-folhas de flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) enlatado.** Doutorado em na faculdade de engenharia mecânica na Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 2000.

Wolyneç, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

Yao Z., Jianga Y., Jiang Z., Wang F., Wu Z.. **Preparation and structure of ceramic coatings containing zirconium oxide on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation.** Journal of materials processing technology. China, 2008.

Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. e Dowey, S. J.. **Review. Plasma electrolysis for surface engineering.** *Surface and Coatings Technology*. Volume 122, Issues 2–3, 73–93p. 1999.

Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland A. e Matthews A.. **Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy.** Research Centre in Surface Engineering, University of Hull, Rússia, 2000.

Yu-Long, S., Feng-Ying, Y., Guang-Wen, X.. **Effect of pulse duty cycle on micro-plasma oxidation of aluminum alloy.** School of Materials and Environment Science, Qingdao University of Science and Technology, China, 2005.

APÊNDICE A – Diagramas dos ensaios de EIE para as amostras de alumínio utilizando revestimento a plasma para as amostras PEO5AX, PEO6AX, PEO7AX, PEO8AX, PEO9AX e PEO10AX.

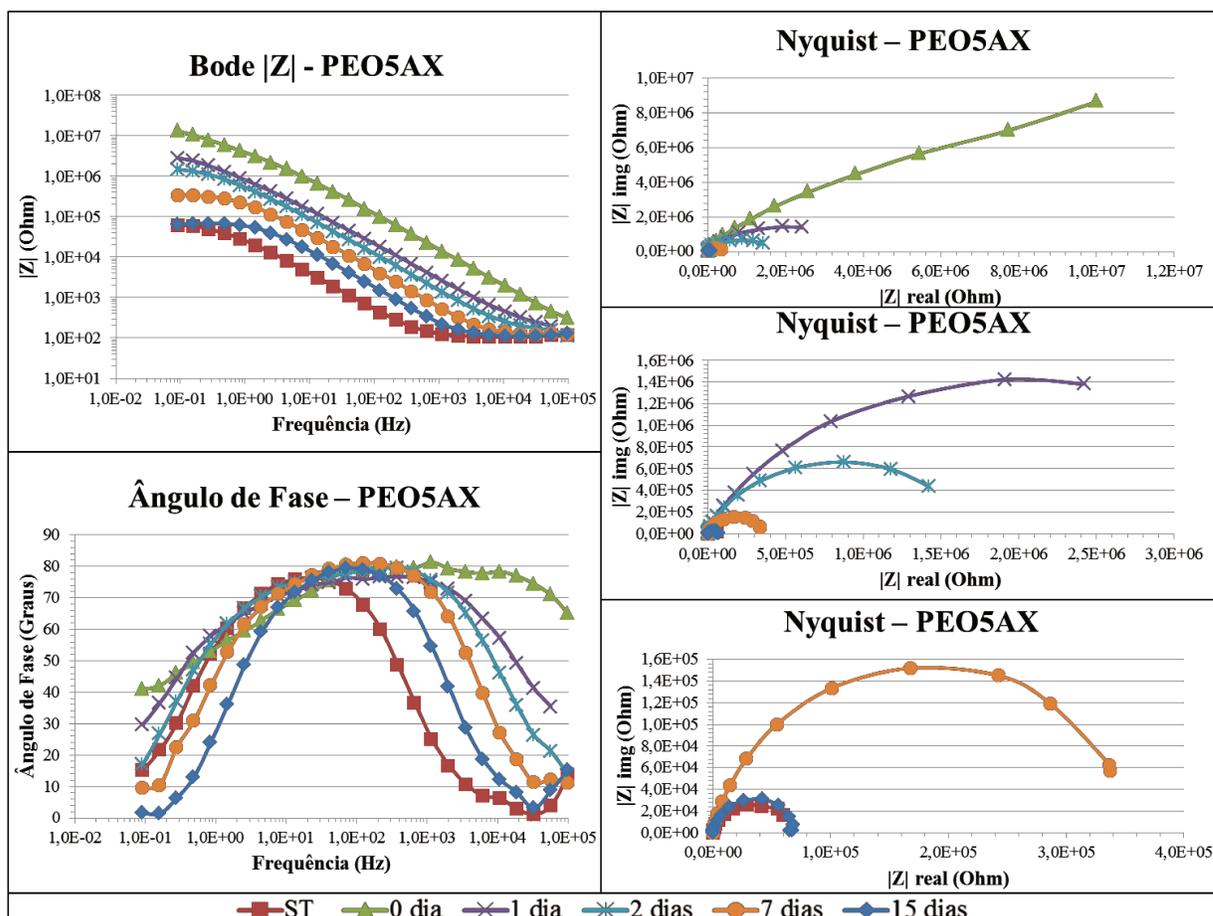


Figura A1: Gráficos da amostra PEO5AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

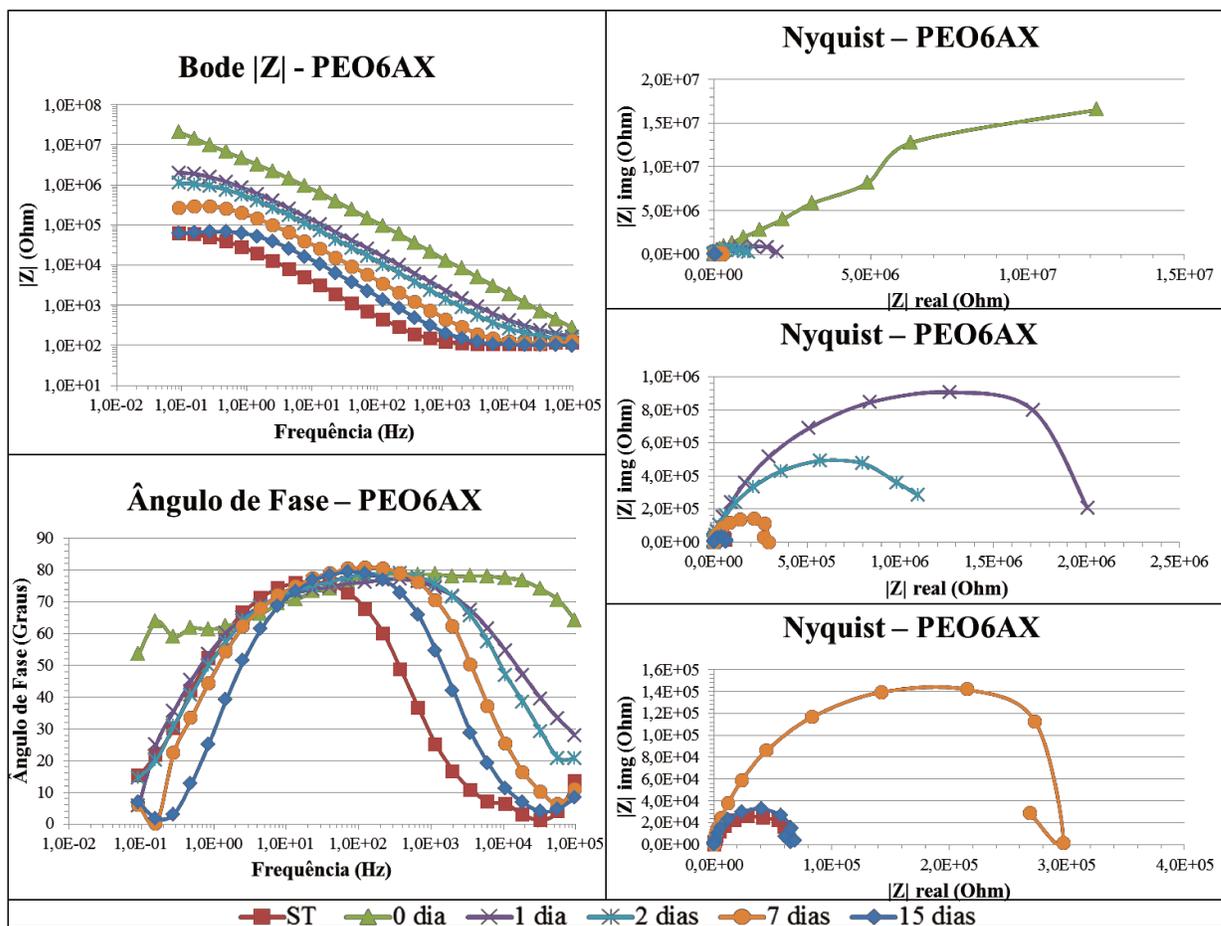


Figura A2: Gráficos da amostra PEO6AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

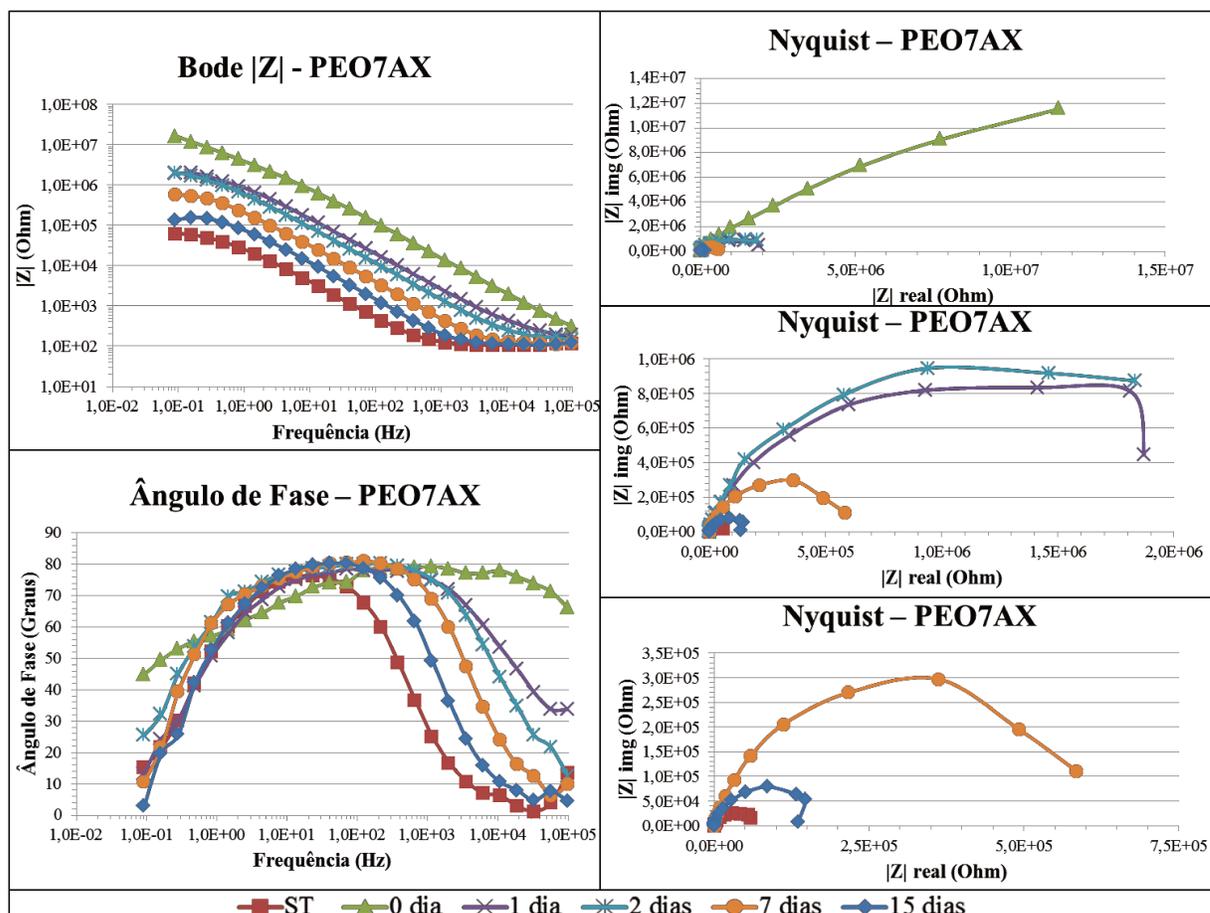


Figura A3: Gráficos da amostra PEO7AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

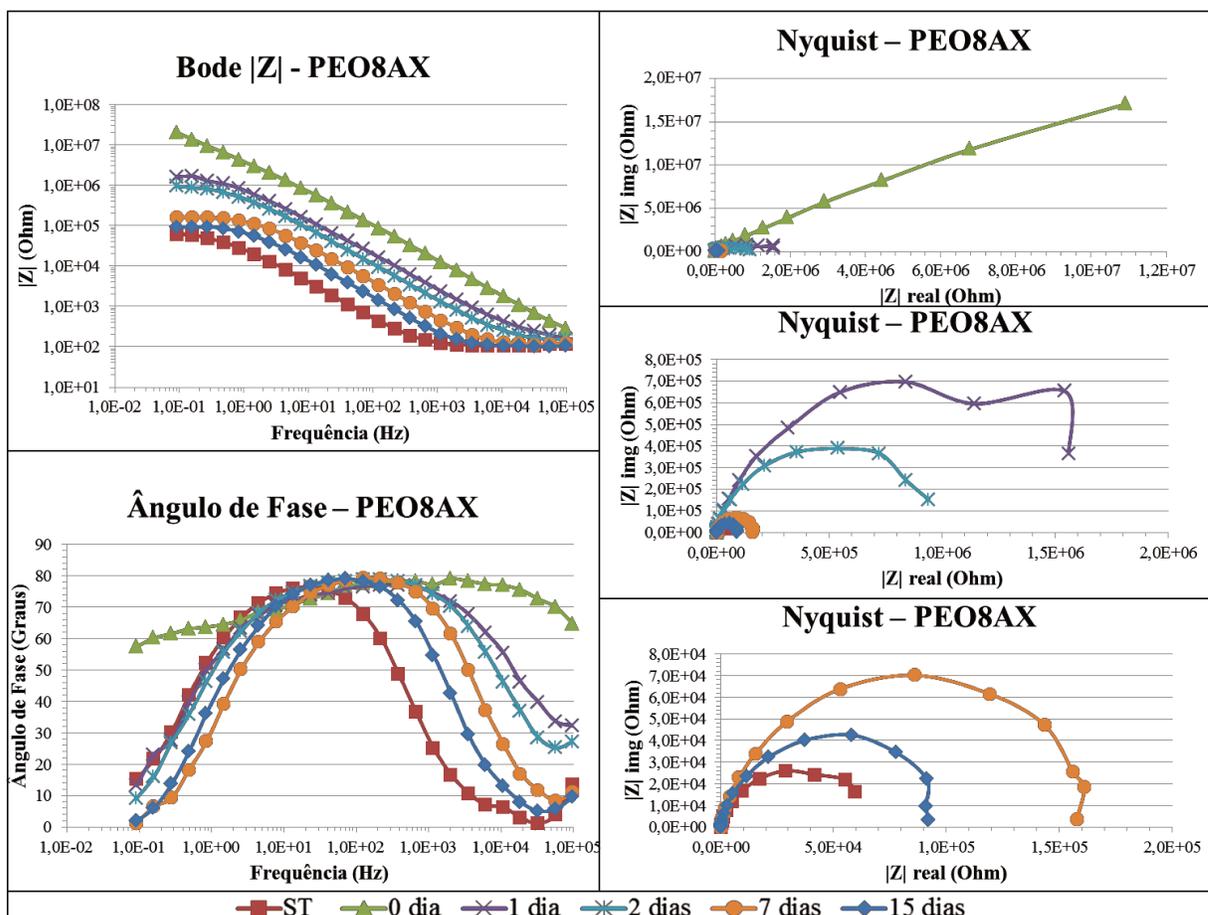


Figura A4: Gráficos da amostra PEO8AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

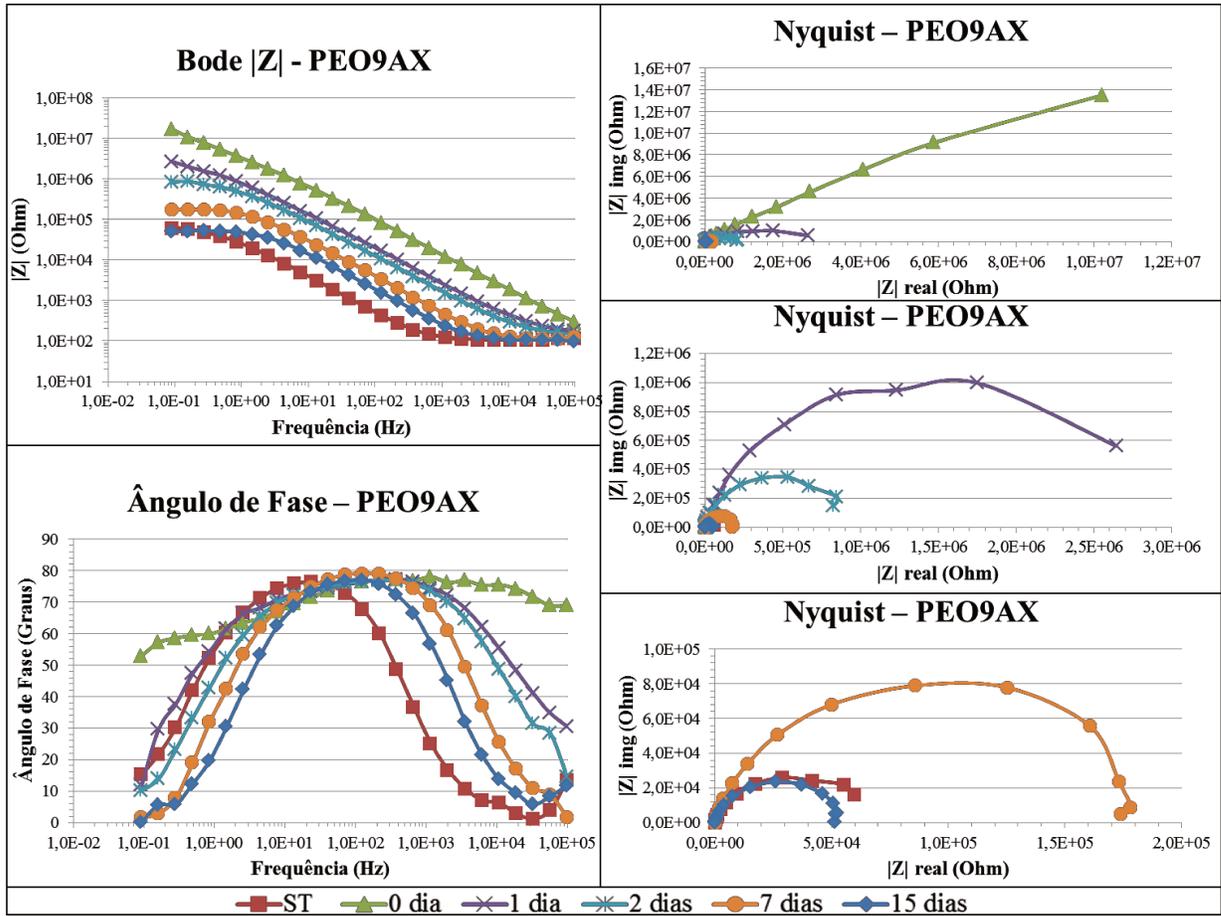


Figura A5: Gráficos da amostra PEO9AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

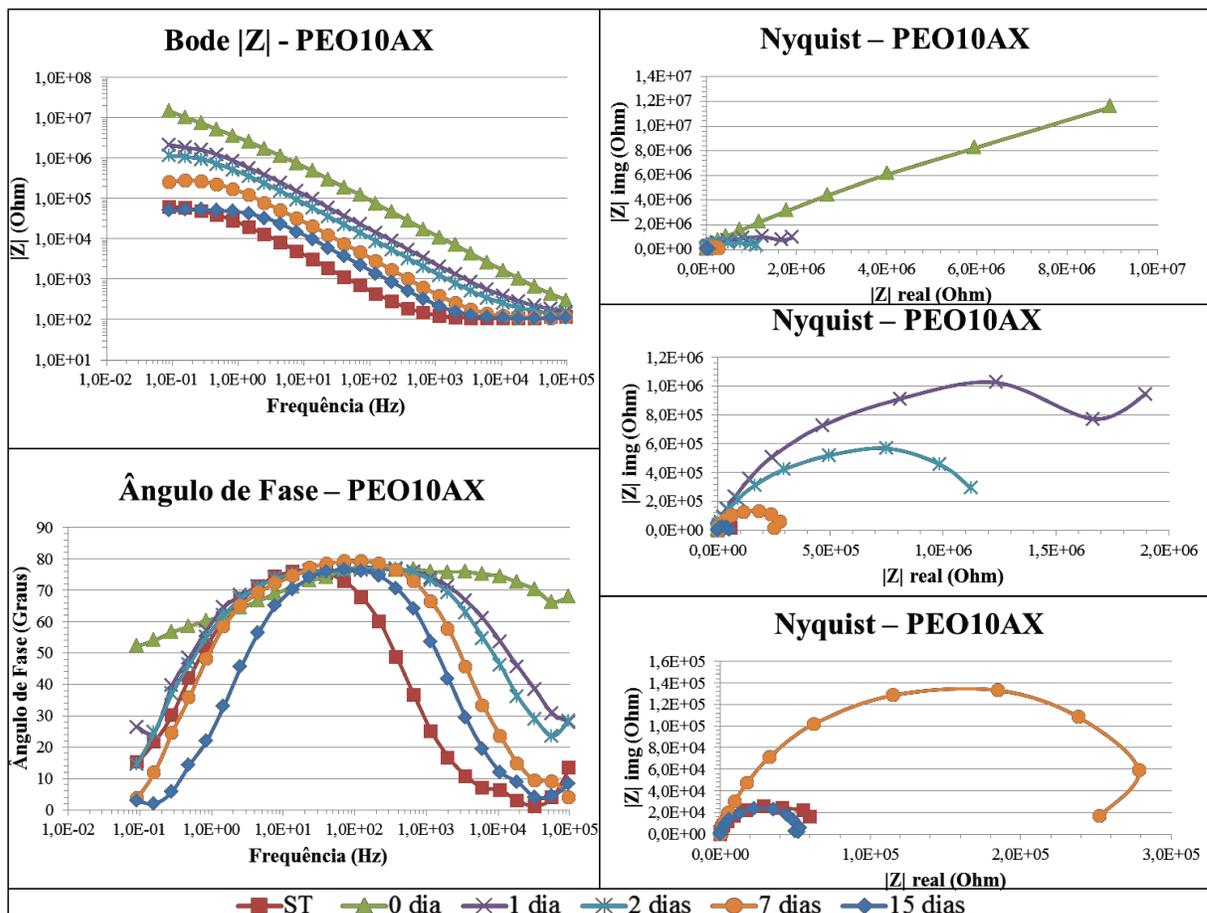


Figura A6: Gráficos da amostra PEO10AX, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

APÊNDICE B – Diagramas dos ensaios de EIE para as amostras de alumínio utilizando revestimento a plasma para as amostras PEO2AY e PEO3AY.

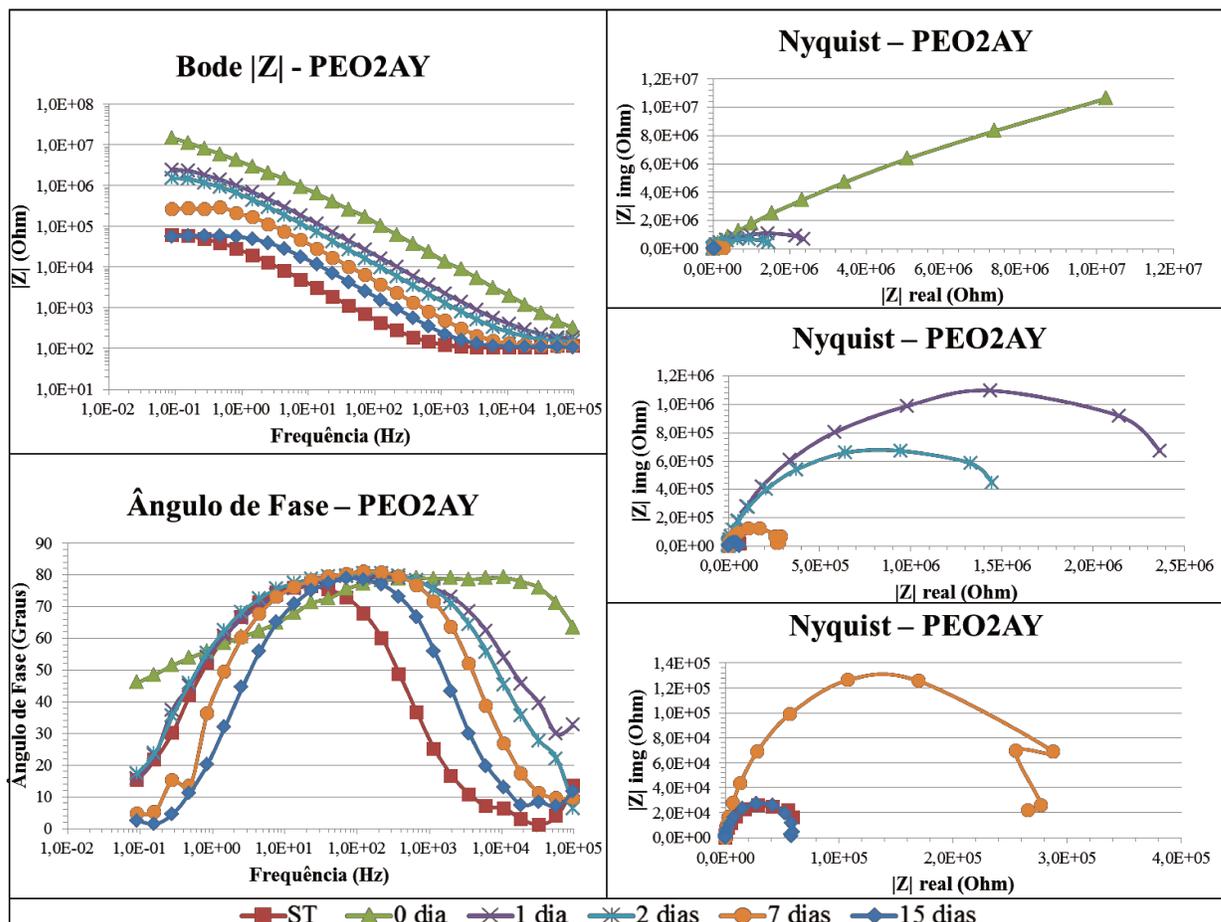


Figura B1: Gráficos da amostra PEO2AY, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

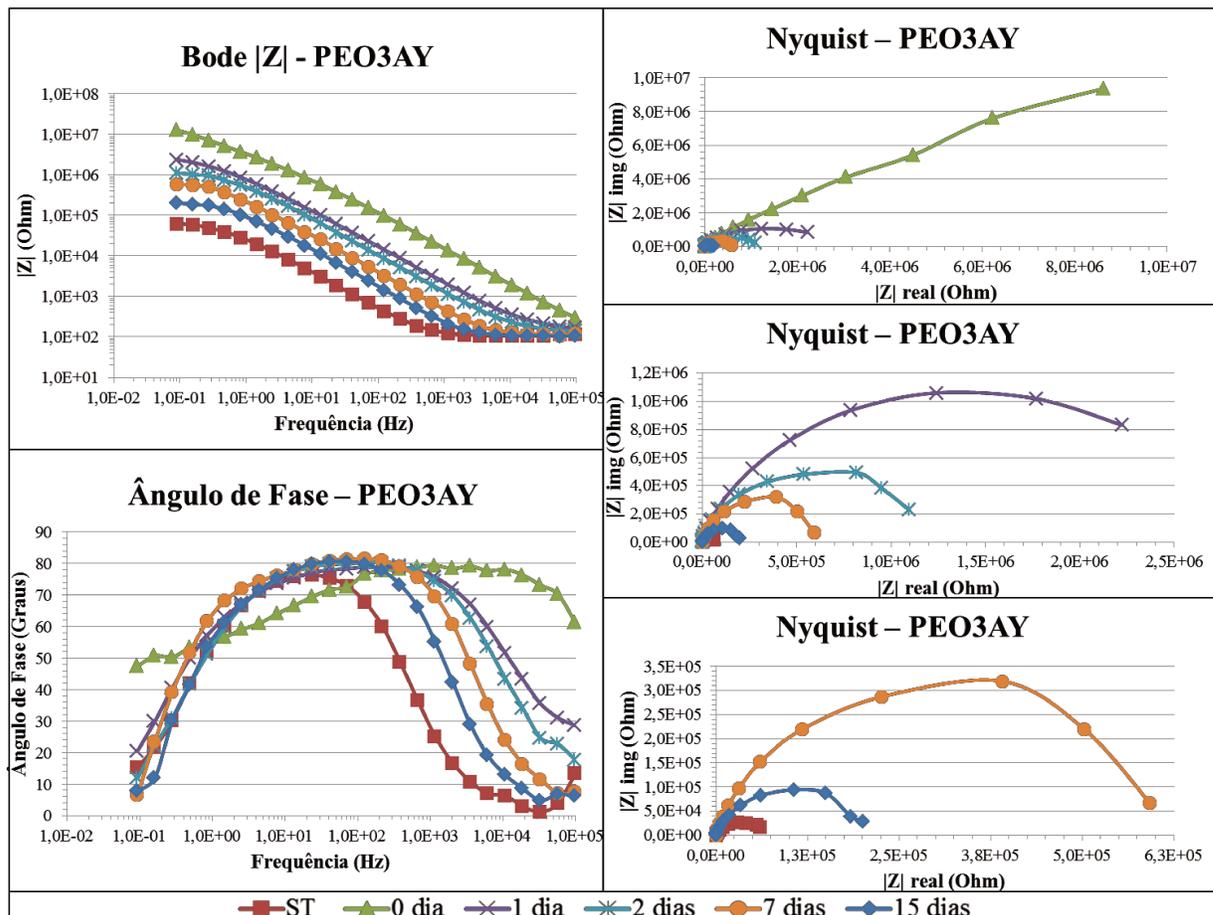


Figura B2: Gráficos da amostra PEO3AY, apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

APÊNDICE C – Diagramas dos ensaios de EIE para as amostras de alumínio utilizando revestimento a plasma para as amostras PEO6BX e PEO8BX.

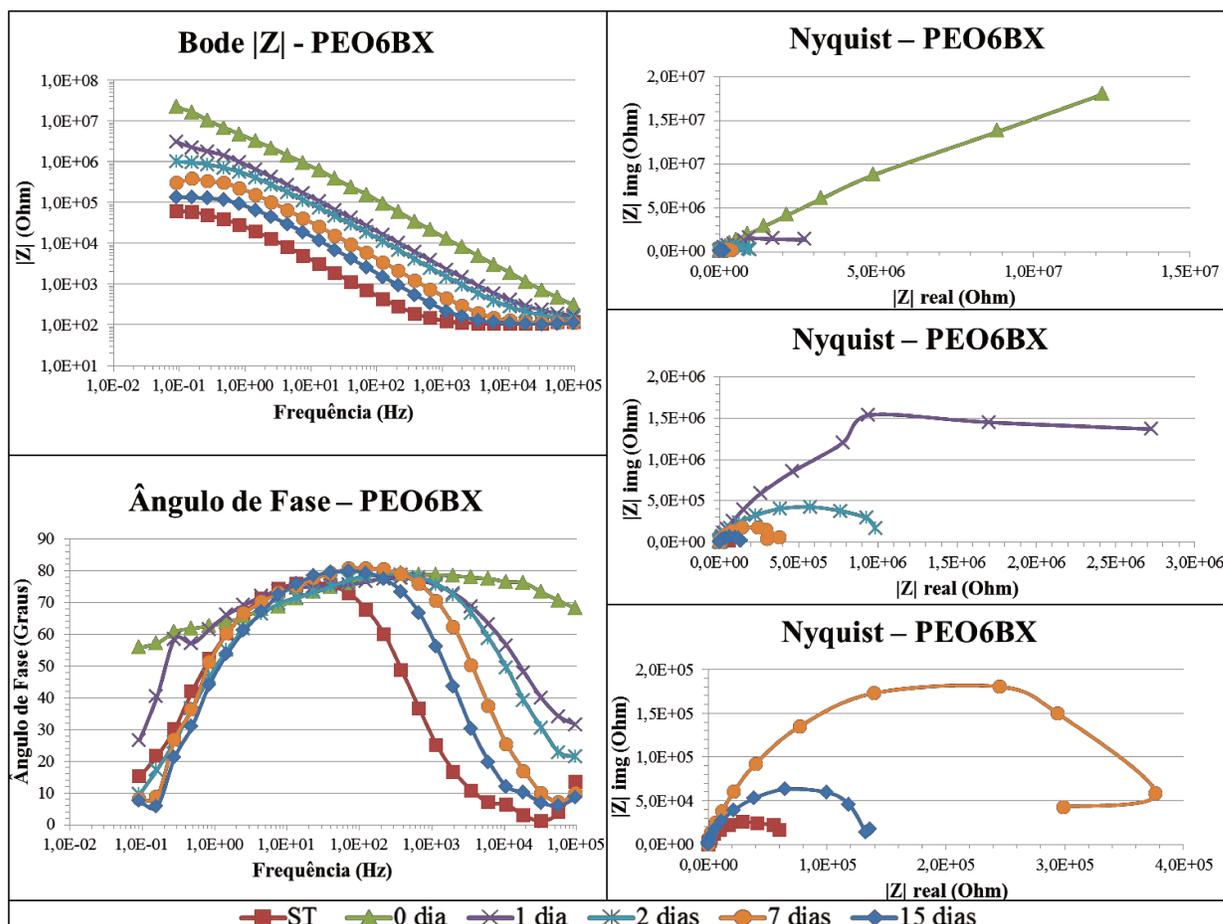


Figura C1: Gráficos da amostra PEO6BX apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico

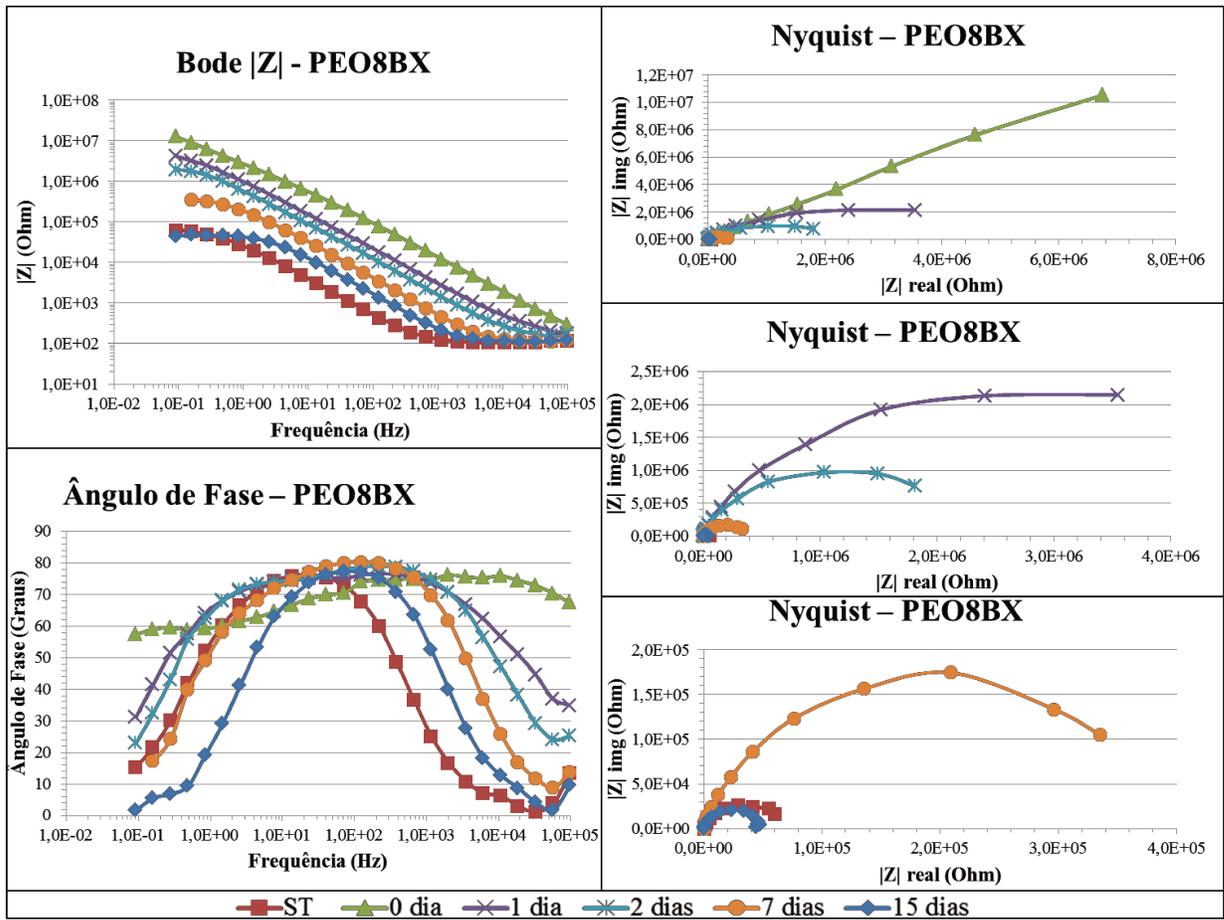


Figura C2: Gráficos da amostra PEO8BX apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico

APÊNDICE D – Diagramas dos ensaios de EIE para as amostras de alumínio utilizando revestimento a plasma para as amostras PEO1BY e PEO2BY.

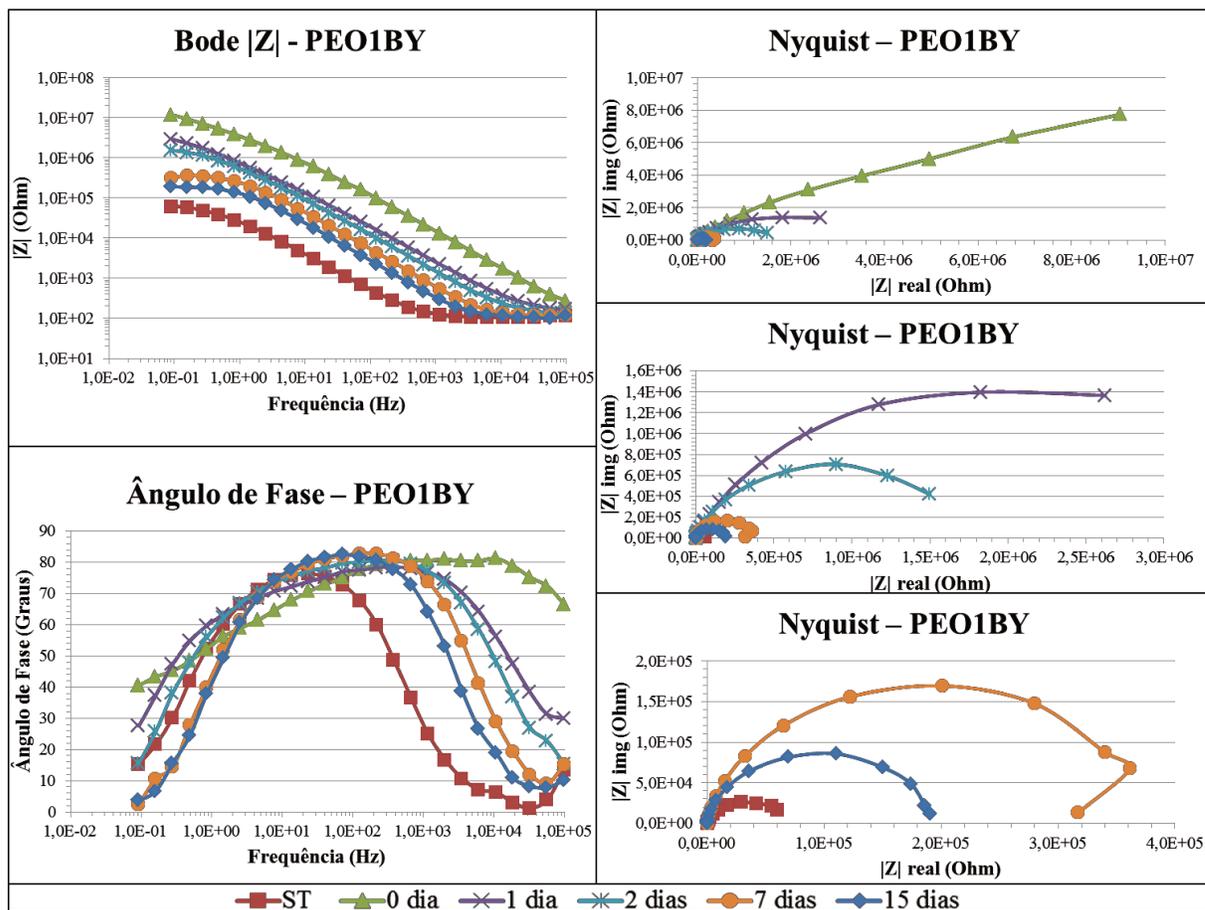


Figura D1: Gráficos da amostra PEO1BY apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

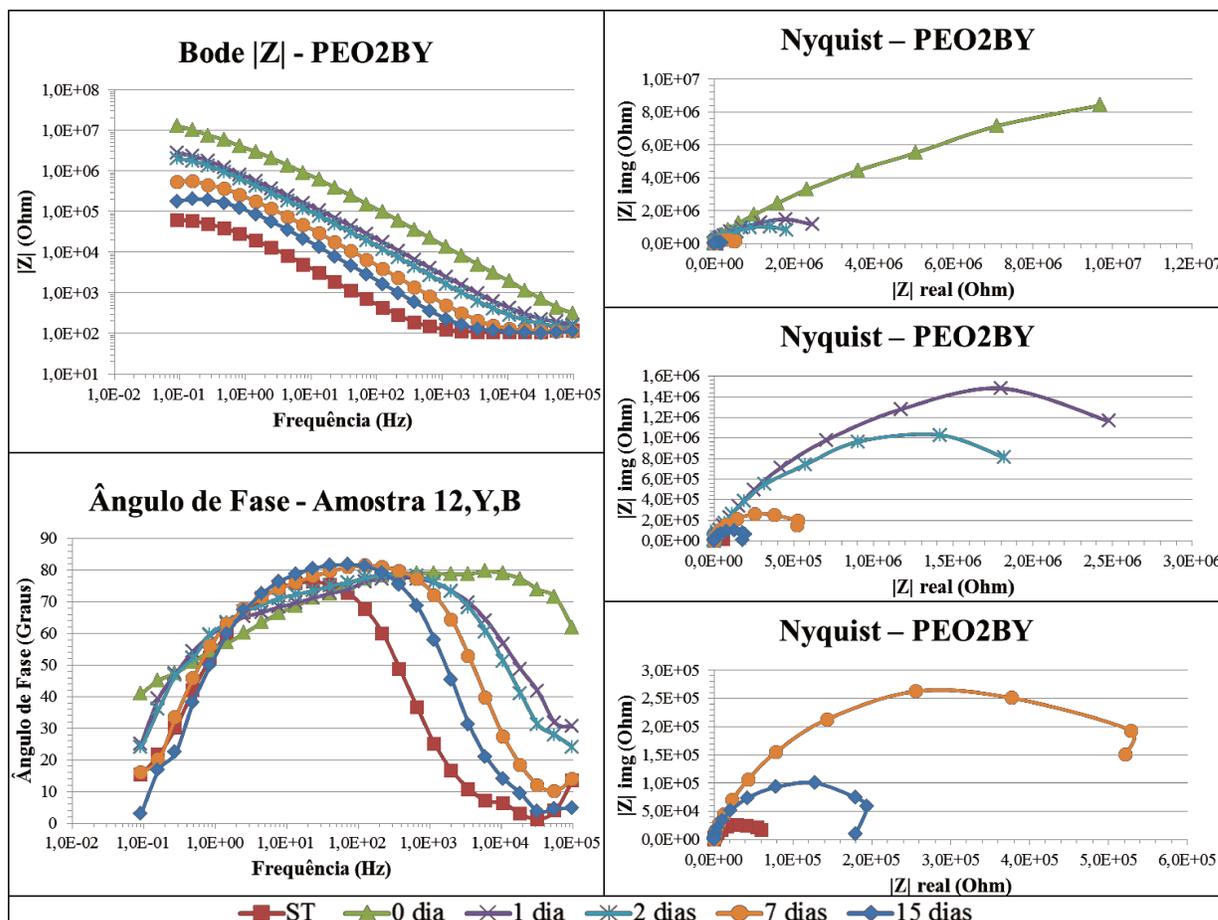


Figura D2: Gráficos da amostra PEO2BY apresentando a amostra sem tratamento e a amostra tratada com tempos de 1 a 15 dias de imersão em ácido cítrico.

APÊNDICE E – Os gráficos obtidos dos ajustes dos ensaios de impedância por meio do programa Zview, assim como os valores dos circuitos com seus respectivos erros, são apresentados a seguir das amostras PEO2BY, PEO3AY, PEO6BX, PEO7AX e PEO8BX com 15 dias de imersão.

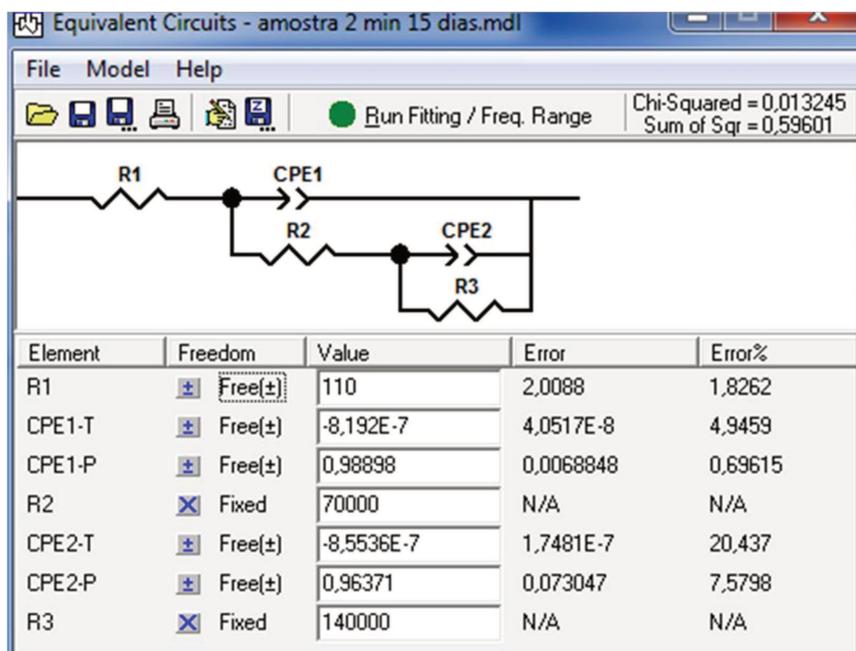
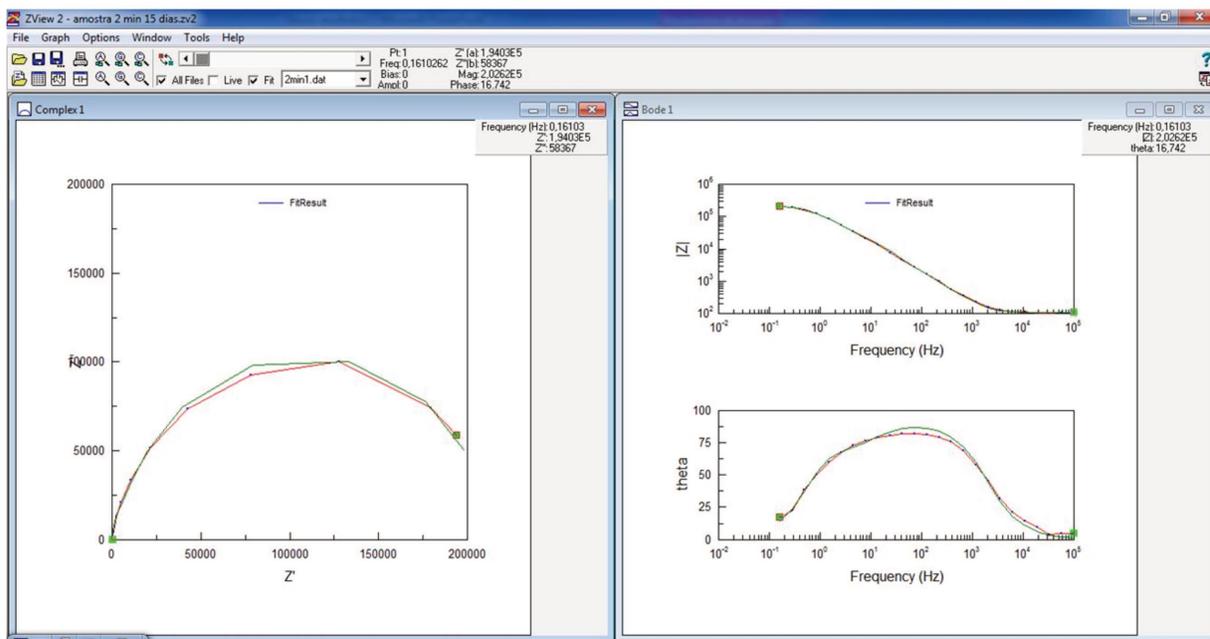


Figura E1: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO2BY em 15 dias de imersão.

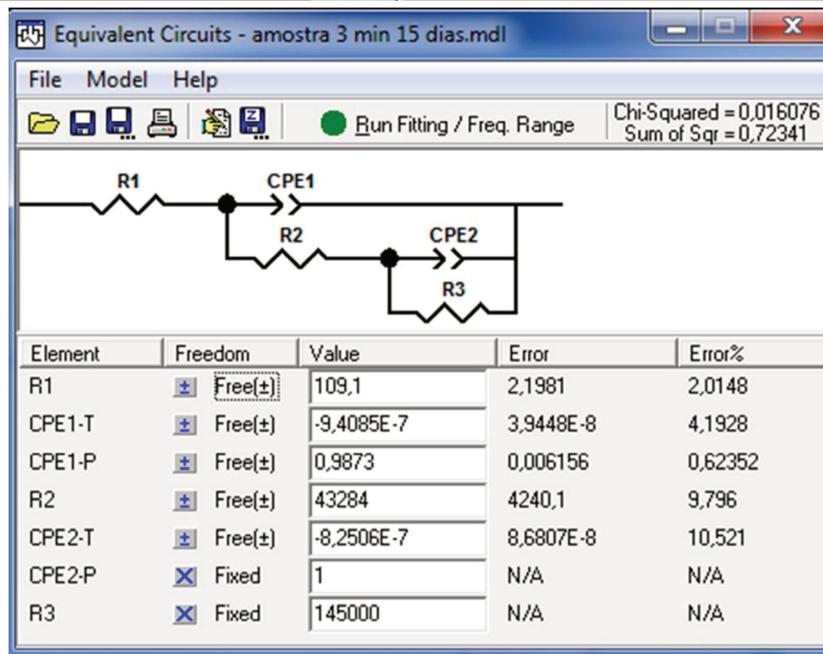
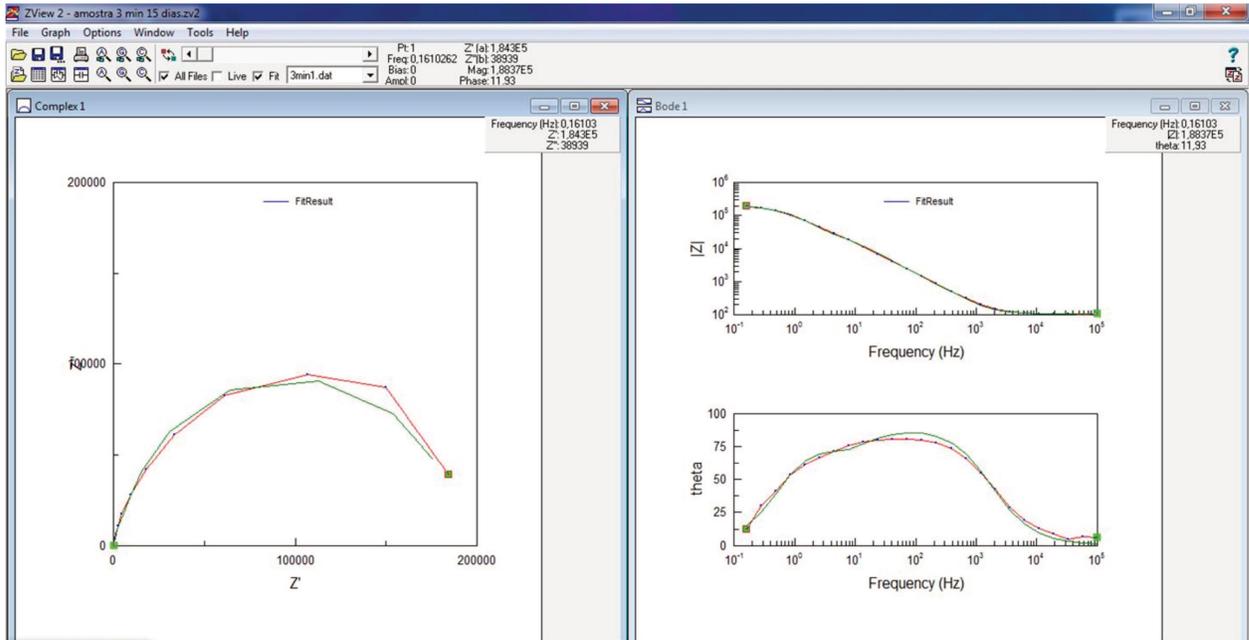


Figura E2: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO3AY em 15 dias de imersão.

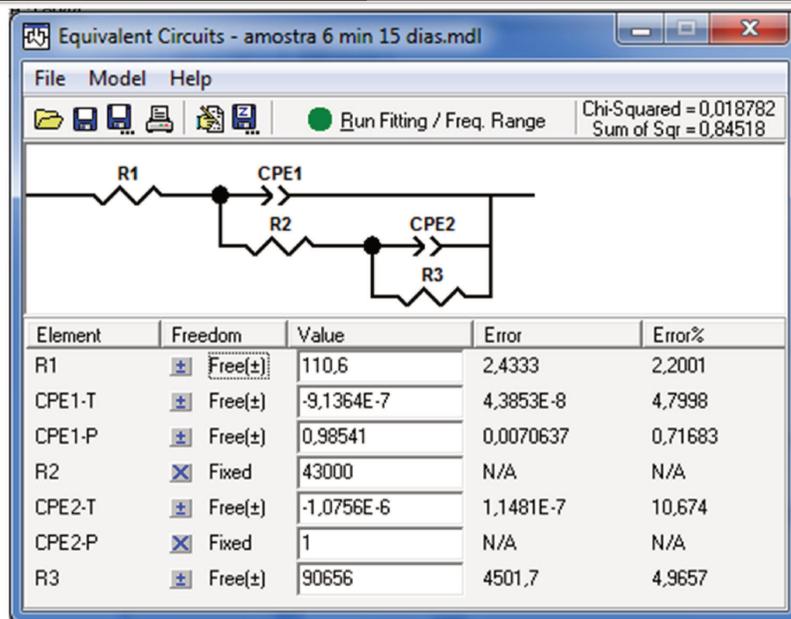
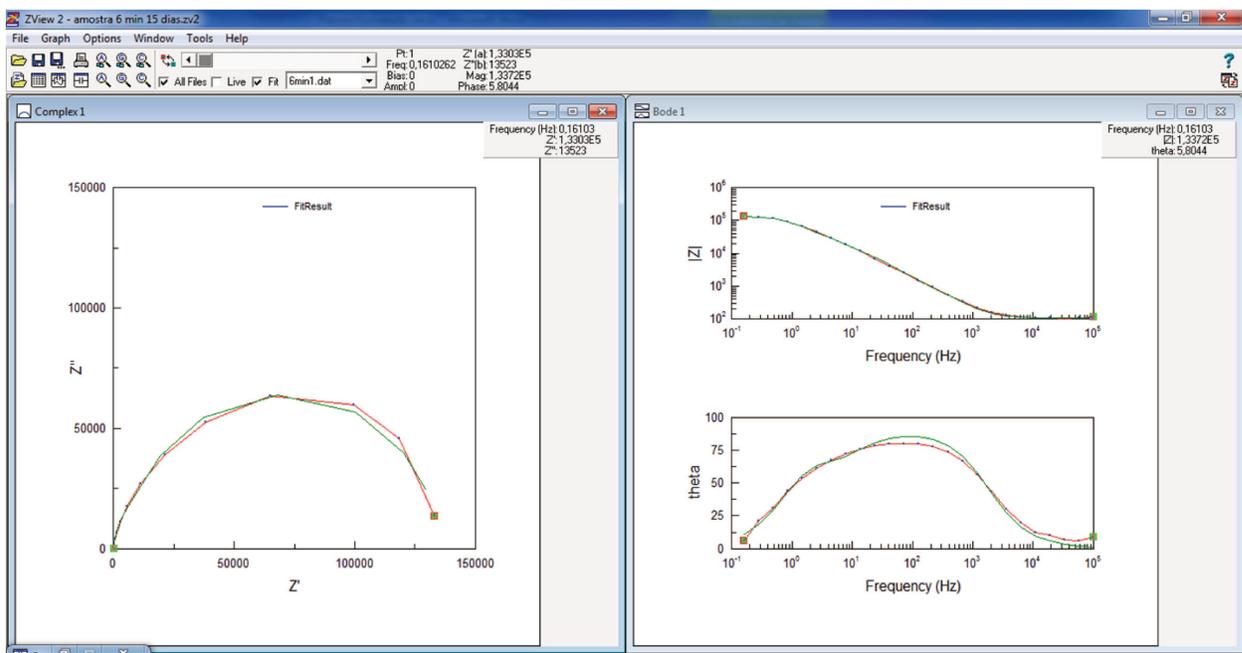


Figura E3: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO6BX em 15 dias de imersão.

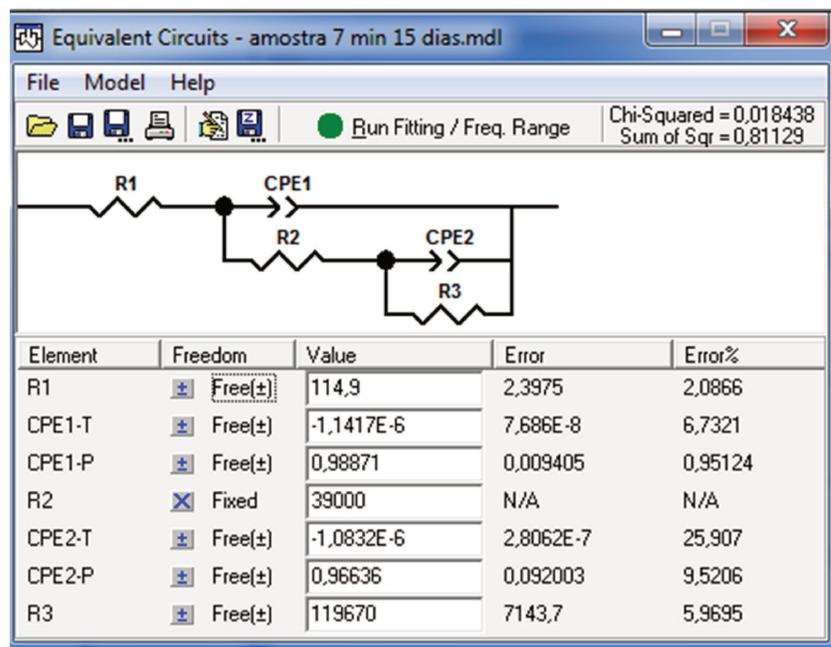
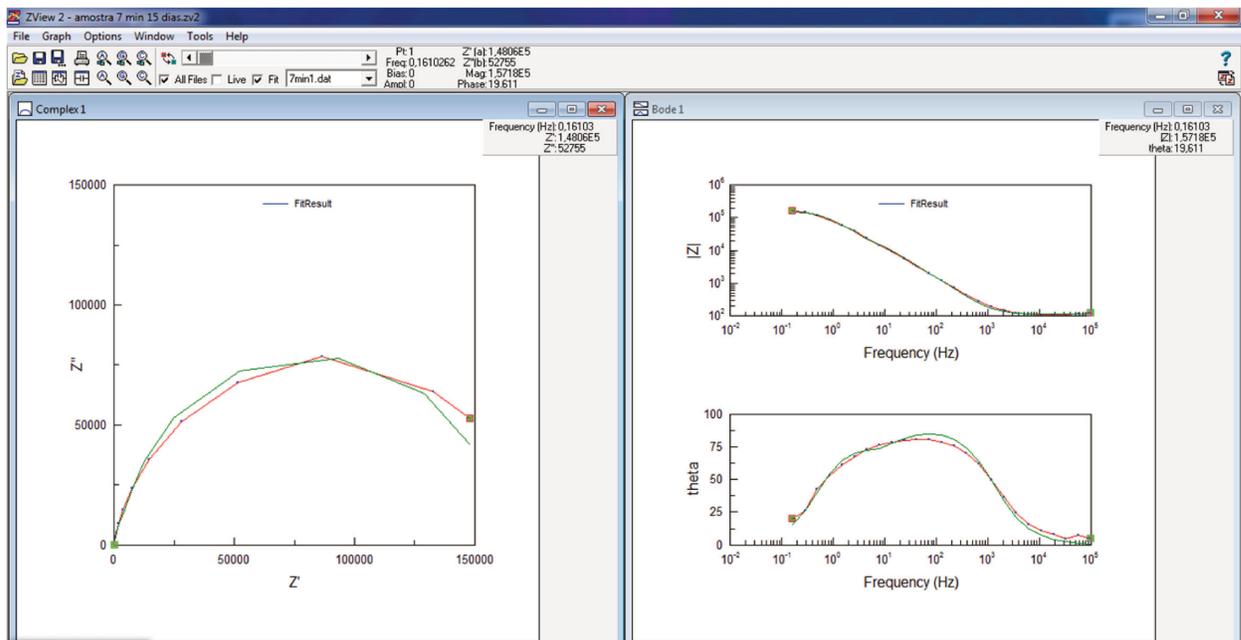


Figura E4: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO7AX em 15 dias de imersão.

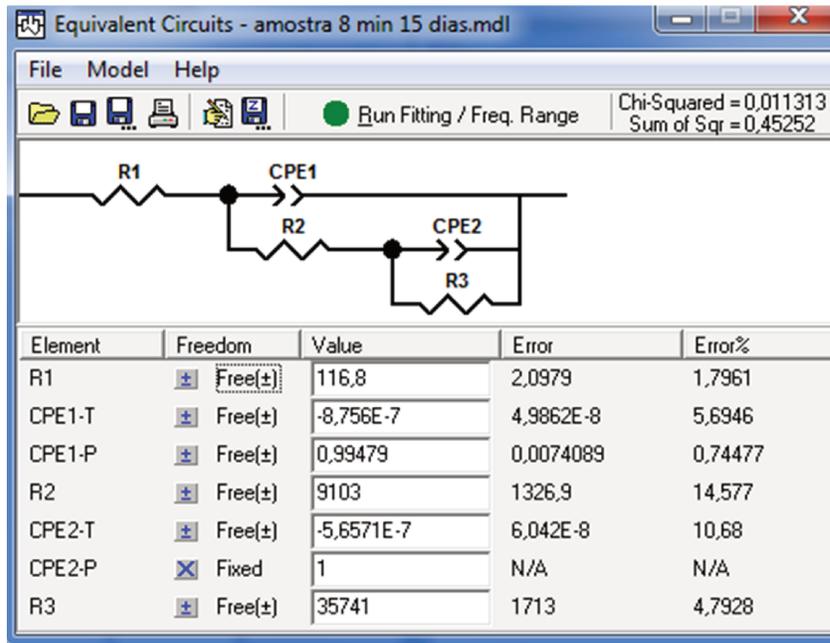
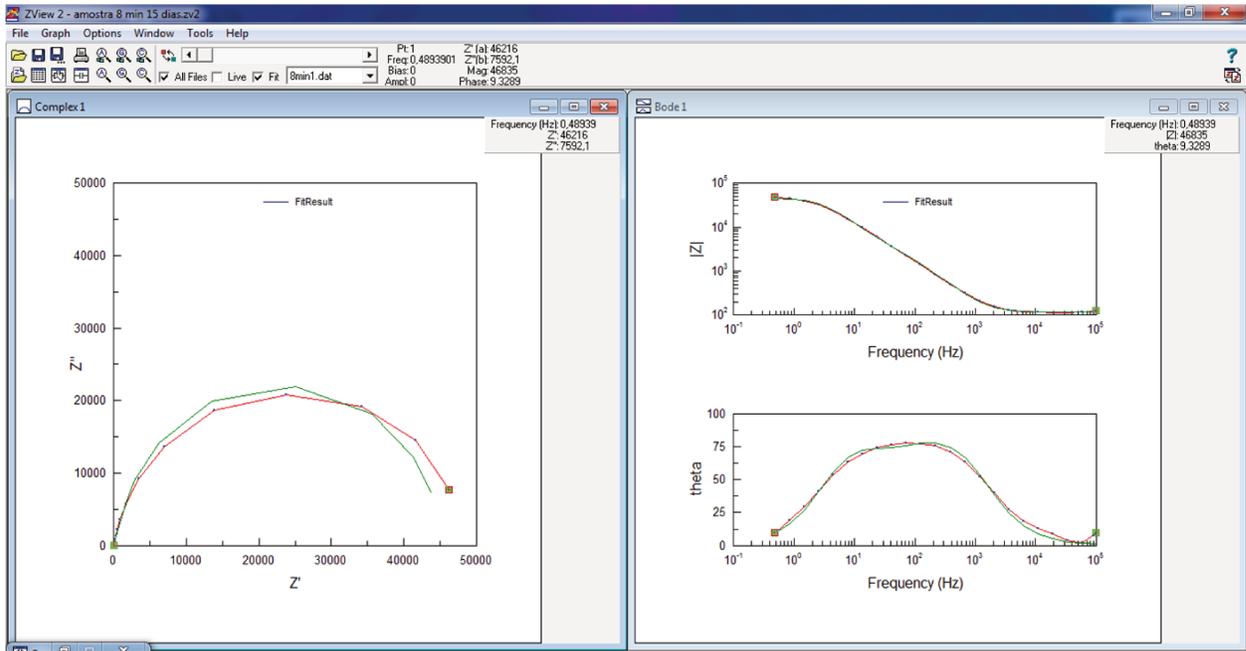


Figura E5: Resultado do ajuste para o sistema avaliado da amostra PEO8BX em 15 dias de imersão.