

u n e s p UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

JUN LAZZARINI MINOBE

TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO VIA
ELETRÓLISE A PLASMA

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Roberto Yzumi Honda

Guaratinguetá

M666t Minobe, Jun Lazzarini
Tratamento da superfície do alumínio via eletrólise a plasma
/ Jun Lazzarini Minobe. - Guaratinguetá: [s.n.], 2011
51 f.: il.
Bibliografia: f. 51

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica –
Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de
Guaratinguetá, 2011
Orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

1. Plasma(Gases ionizados) 2. Eletrolise I. Título

CDU 533.9

TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO VIA ELETRÓLISE
A PLASMA

JUN LAZZARINI MINOBE

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO
COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

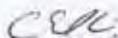
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. Mauro Hugo Mathias
Coordenador

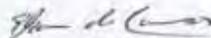
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. CARLOS EDUARDO SILVA AMORIM
UNESP-FEG



Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
UNESP-FEG

Dezembro de 2011

DADOS CURRICULARES

JUN LAZZARINI MINOBE

NASCIMENTO 17.04.1984 – SÃO PAULO / SP

FILIAÇÃO Katsuharu Minobe
Maria Alice Lazzarini Minobe

2005/2011 Curso de Graduação em Engenharia Mecânica
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” / Faculdade de Engenharia de
Guaratinguetá

Dedico este trabalho a Deus, a minha família, em especial meu filho Alexandro que sempre foi a minha motivação. Aos meus amigos que me acompanharam e me apoiaram durante o meu curso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor, meu Deus, por me oferecer forças e ânimo para enfrentar todas as dificuldades e não desistir de meus objetivos, por ter me iluminado, e proporcionado mim ótimas pessoas que fizeram parte da minha vida,

à minha família e meu companheiro, Marcio, por me oferecer todo o suporte necessário para a conclusão deste curso,

ao meu orientador, Professor Dr. Roberto Yzumi Honda, que sempre ofereceu sua ajuda, orientação e apoio, além de sua grande amizade,

aos meus amigos que me proporcionaram ótimos momentos de alegrias.

MINOBE, J. L. **Tratamento da superfície de alumínio via eletrólise a plasma.** 2011. Trabalho de graduação – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2011.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o estudo sobre a aplicação da eletrólise a plasma para tratamento de superfícies de alumínio. Um estudo bibliográfico sobre o material de interesse foi preliminarmente realizado e posteriormente foi projetado e construído uma célula eletrolítica, incluindo a fonte de excitação.

Diferente do processo da eletrólise convencional, o processo a plasma se desenvolve na região não linear da característica corrente x tensão. Requer, portanto, para a excitação do processo uma fonte de tensão que atue em patamares acima da utilizada em processos convencionais, com correntes relativamente altas.

O processo em estudo produz plasmas que envolvem temperaturas da ordem de $6,0 \cdot 10^3$ - $7,0 \cdot 10^3$ K, muito acima daquelas onde ocorrem os processos químicos convencionais e, ainda apresenta uma dinâmica peculiar capaz de promover alterações nas superfícies além de produzir novos materiais.

O Plasma é formado através de microdescargas em bolhas de vapor e gases envolvidos nos processos físico-químicos nas regiões dos eletrodos da cuba eletrolítica.

O material de interesse, no caso alumínio (7075), constitui o eletrodo da cuba eletrolítica e sofre todo o processo físico-químico de interesse.

O processo Electrolytic Plasma Processing (EPP) é sensível a diferentes parâmetros como: tensão de operação, densidade de corrente, eletrólito, da concentração de eletrólito, geometria do reator, além da temperatura da solução eletrolítica e da fluídodinâmica da solução.

Experimentos foram realizados com o intuito de se encontrar os parâmetros para uma operação estável e estacionária.

Optou-se pelo eletrólito de silicato de sódio e variou-se a sua concentração, além da tensão de operação.

Produziu-se plasma no eletrodo negativo (catodo) e também no positivo (anodo), em condições específicas, separadamente.

Obteve uma operação estável no processo catódico adotando-se concentrações baixas de eletrólito em solução aquosa ($\sim 5,0$ g/L), densidade de corrente da ordem de 25 A/dm² e tensão de 250 V.

Para o desenvolvimento do plasma em processo anódico, foram necessárias altas concentrações de eletrólito (~20 g/L), densidade de corrente mais elevadas.

Para o estudo do produto final, foram utilizadas até o momento a microscopia de varredura, MEV com microanálise e espectrometria de absorção infravermelho.

Obtendo-se no final uma superfície sobre o alumínio com aspecto diferenciado e recoberta com camadas de óxidos de alumínio altamente aderidos à superfície do corpo de provas.

PALAVRAS CHAVES: Plasma eletrolítico, Processos com eletrólise a plasma, revestimento via eletrólise a plasma.

MINOBE, J. L. Plasma Electrolysis of Aluminum Surface Treatment. 2011. Thesis (Graduation in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

This paper presents the study on the application of the electrolytic plasma for surface treatment of aluminum. A bibliographical study on the material of interest was preliminarily performed and later designed and built an electrolytic cell, including the excitation source.

Unlike conventional electrolysis process, the plasma assisted carry on in the non-linear region of characteristic current/voltage curve. Therefore it requires for the on set of the process that the power supply operates on harder conditions than those on high current process.

The plasma produced during the present investigation has temperatures in the range of $6,0 \cdot 10^3$ - $7,0 \cdot 10^3$ K, well above those found in conventional chemical process. It also shows a particular dynamic to promote changes on surface and to produce new materials.

The plasma is generated by microdischarge in vapor or gas bubbles involved in physic-chemical processes in electrode regions of the electrolytic cell.

The electrode material was the aluminum (7075).

The Process Electrolytic Plasma Processing (EPP) is sensitive to various parameters such as operating voltage, current density, electrolyte, concentration of electrolyte, geometry of reactor, temperature of electrolytic solution and dynamic of the fluid in the cell.

The experiments were carried on in order to find parameters for a stable and steady operation.

The choice for the electrolytic was silicate/alkali solution in various concentrations to operate in various voltage as well.

Plasma was produced on negative (cathode) and positive (anode) electrode, in specific conditions.

A stable operation on the cathode process was obtained with low concentration of the electrolytic in aqueous solution, current density around 250V effective voltage.

For the evolution of plasma in anodic process it was required higher concentrations and higher current densities.

For the study on the final product, it was used until present moment the scanning microscopy, MEV with microanalysis and infrared absorption spectroscopy.

As final result a film was deposited on aluminum surface, a coating with peculiar morphology and with layers of aluminum oxide with high adhesion on material surface.

KEY WORDS: Electrolytic Plasma, Electrolysis Plasma Processing, Plasma Electrolytic Plasma Coating.

SUMÁRIO

JUN LAZZARINI MINOBE.....	1
TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO VIA ELETRÓLISE A PLASMA	1
1 INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BOBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Alumínio	13
2.1.1 Ligas Fundidas.....	15
2.1.2 Tratamentos Térmicos das Ligas Fundidas.....	15
2.1.3 Ligas Trabalhadas	16
2.1.4 Tratamentos Térmicos das Ligas Trabalhadas	17
2.3 ELETROQUÍMICA	19
2.3.1 Oxidação – redução.....	20
2.3.2 Potencial de eletrodo	22
2.3.2.1 Potencial de eletrodo padrão.....	22
2.3.3 Células eletroquímicas	24
2.3.4 Pilhas eletroquímicas	24
2.3.4 . Células eletrolíticas	25
2.4 CORROSÃO.....	26
2.4.1 Tipos de corrosão.....	27
2.4.2. Formas de corrosão.....	30
2.4.3 Casos benéficos da corrosão	31
2.4.4. Corrosão em ligas de alumínio.....	32
2.5 PLASMA.....	33
2.5.1. Temperatura do plasma.....	33
2.5.2. Plasma eletrolítico	34

2.5.3. Caracterização das amostras	39
2.5.3.1 Espectrometria de infravermelho	39
3 MONTAGEM EXPERIMENTAL	41
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1 Preparação das amostras de alumínio	42
4.2 Preparação da solução eletrolítica	42
4.3 Processo catódico	43
4.4 Operação	43
.....	43
Figura 11 – Procedimento realizado no experimento	43
4.5 Caracterização das amostras	44
4.6 Microscopia eletrônica de varredura	44
4.7 Microanálise	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Ponto de operação	44
5.2 Análise das amostras	45
5.3 Microscopia de varredura	47
5.4 Microanálise da estrutura (eds – energy dispersive spectrometer)	49
6. CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

Durante anos os metais tiveram a sua utilização ampliada com o uso de tratamentos térmicos e/ou químicos. Pela possibilidade de obter propriedades que não são encontradas em sua forma natural, os metais são submetidos a processos tecnológicos (químico, térmico, eletroquímico) a fim de atender as necessidades como dureza, resistência, durabilidade, maleabilidade, resistência à corrosão e a oxidação.

Devido as suas características como: disponibilidade, sendo o terceiro elemento mais abundante na terra; sua massa específica relativamente pequena comparada com metais convencionais utilizados na indústria (ferro, aço); excelente desempenho na maioria das aplicações, o alumínio torna-se essencial em diversas áreas da indústria.

A importância do alumínio e suas ligas ficam mais evidentes na indústria automobilística e aeronáutica, pelo apelo ambiental, ao reduzir a massa dos produtos para que consumem menos energia, ou seja, diminuir a massa específica total para diminuir o consumo de combustíveis.

Os processos utilizando plasma na indústria têm crescido ao longo das últimas décadas. Podemos observar a aplicação de plasma eletrolítico em diversos setores da indústria, no qual se incluem tratamento e fundição com calor do plasma, solda, limpeza, lapidação e polimento.

O estudo de processos utilizando a tecnologia de deposição de camada de proteção à corrosão, utilizando o plasma em ligas de alumínio, tem sido atraente nas últimas décadas. O Electrolytic plasma process (EPP) é o processo que possibilita maiores estudos, pois as condições que ele proporciona na reação são diferentes aos de processos convencionais.

Além de conferir propriedades melhores às ligas, se comparados a outros processos de tratamentos superficiais, o EPP oferece uma vantagem sobre a economia energética, pois se trata de um processo que utiliza baixas correntes, em um período de tempo muito menor.

Portanto, as ligas de alumínio aliadas ao processo de EPP mostra-se um campo atraente e amplo de estudos e vantajosos no contexto industrial.

2. REVISÃO BOBLIOGRÁFICA

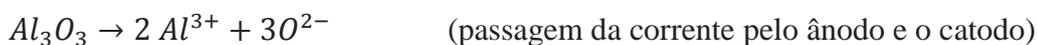
2.1 Alumínio

O alumínio é considerado um metal “jovem” comparado com outros metais, pois ele é produzido comercialmente há apenas 150 anos. Desde então, as suas propriedades evoluíram, de modo que a indústria expandiu sua exploração para mais de 46 países. Amplamente utilizado na indústria, em utensílios domésticos, na elétrica, automóveis, aeronáutica e nas mais diversas áreas, portanto de grande importância.

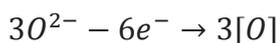
A alumina é extraída da bauxita ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), sendo que o Brasil o terceiro maior produtor desse minério, Utilizando um processo de redução, onde a alumina é transformada em alumínio.

No processo de eletrólise industrial Hall-Héroult a alumina é dissolvida numa solução criolita, um fundente eletrolítico de fórmula $AlF_3 \cdot 3NaF$ (fluoreto duplo de alumínio e sódio), no qual o processo ocorre num forno elétrico de cuba com anodos de carbono, a uma temperatura entre 940 a 980°C [ZANGRANDI].

As reações que ocorrem no ânodo e no catodo são:



No ânodo:



No cátodo:



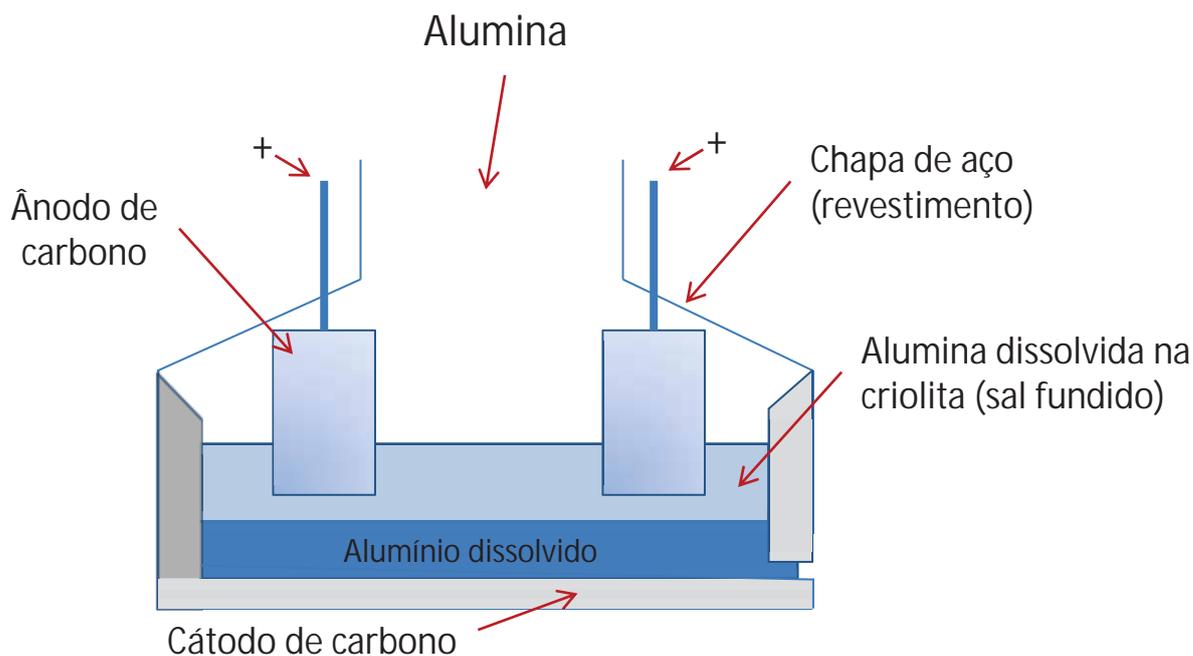


Figura 1. Representação esquemática de uma célula eletrolítica para a obtenção de alumínio [ZANGRANDI].

Através do processo eletrolítico obtemos o alumínio com o grau de pureza variando entre 99,5 a 99,8% (pureza comercial). As impurezas são provenientes do minério de alumina, como cobre manganês, níquel, zinco, titânio e vanádio e do processo eletrolítico, ferro e silício.

Tabela 1. Propriedades do alumínio puro

PROPRIEDADES FÍSICAS DO ALUMÍNIO			
Numero atômico	13		
Massa específica teórica	2698	kg/m^3	
Temperatura de ebulição	1979 - 2477	$^{\circ}C$	
Temperatura de fusão	660	$^{\circ}C$	
Calor específico	400	$J/kg \cdot K$	à $25^{\circ}C$
Calor latente de fusão	397	KJ/kg	
Condutibilidade térmica	247	$W/m \cdot K$	à $25^{\circ}C$
Resistividade elétrica	26,55	$n\Omega \cdot m$	à $20^{\circ}C$
Condutibilidade elétrica	64,94	$\% IACS^1$	
Estrutura cristalina	c.f.c.		

2.1.1 Ligas Fundidas

De acordo com o tipo de fundição, podemos classificar as ligas de alumínio, onde a representação das ligas fundidas é composta por quatro dígitos, de acordo com o tipo de elemento químico predominante [ZANGRANDI], 2008.

Tabela 2 – Sistema de designação do alumínio e ligas de alumínio fundidas

<u>Série</u>	<u>Liga e seus principais elementos</u>
1XX.X	Alumínio não ligado, mín. 99,00% de pureza
2XX.X ¹	Cobre
3XX.X ²	Silício com adições de cobre e/ou magnésio
4XX.X	Silício
5XX.X	Magnésio
6XX.X	Série não-utilizada
7XX.X ¹	Zinco
8XX.X ¹	Estanho
9XX.X	Outros Elementos

¹ Ligas endurecíveis por precipitação. ² Algumas ligas Al-Si-Mg e Al-Si-Cu não são endurecíveis por precipitação.

Os dois dígitos seguintes da designação do grupo da série 1XX.X indicam os centésimos da porcentagem mínima do alumínio. O quarto dígito indica a forma do produto, 0 para produto fundido e 1 lingote.

A série 2XX.X a 8XX.X, que correspondem a ligas fundidas, sendo que o 1º (primeiro) dígito indica o elemento principal da liga. Assim o restante dos números faz apenas a identificação entre ligas diferentes da mesma série (ZANGRANDI, 2008).

2.1.2 Tratamentos Térmicos das Ligas Fundidas

Para os diferentes tipos de ligas fundidas ou trabalhadas a Aluminium Association utiliza uma designação comum para os diferentes tipos de tratamentos térmicos, com exceção aos lingotes, pois geralmente, esses não recebem tratamentos térmicos.

A identificação é feita após o número de série da liga, de acordo com as sequências de tratamentos térmicos e/ou mecânicos. A tabela 3 apresenta a designação dos tratamentos térmicos.

Tabela 3 Tratamentos térmicos de ligas fundidas do alumínio (ZANGRANDI, 2008).

Símbolo	Significado do Tratamento
F	<i>Conforme Fabricada.</i> Indica que não houve nenhum controle especial sobre os parâmetros térmicos do processo.
O	<i>Recozida.</i> O Produto fundido foi tratado termicamente para melhorar a ductilidade e a estabilidade dimensional.
T4	<i>Envelhecida Naturalmente.</i> Propriedades mecânicas (pós-solubilização) estabilizadas por precipitação à temperatura ambiente.
T5	<i>Processada a Quente seguida de Envelhecimento Artificial.</i> As propriedades do produto fundido (pós-conformação a quente) foram melhoradas por precipitação artificial em temperaturas acima da ambiente.
T6	<i>Envelhecida Artificialmente.</i> As propriedades mecânicas do produto fundido (pós-solubilização) foram estabilizadas por precipitação em temperaturas acima da ambiente.
T7	<i>Superenvelhecida ou Estabilizada.</i> A liga foi artificialmente envelhecida (pós-solubilização) proporcionando resistência mecânica e dimensional.

2.1.3 Ligas Trabalhadas

As ligas de alumínio trabalhadas, conforme as fundidas, foram classificadas em séries por um sistema de quatro dígitos sem o ponto decimal (Tab. 4).

Tabela 4 – Sistema de designação do alumínio e ligas de alumínio trabalhadas (ZANGRANDI, 2008).

<u>Série</u>	<u>Liga e seus principais elementos</u>
1XXX ³	Alumínio não ligado, mín. 99,00% de pureza
2XXX ¹	Cobre
3XXX ³	Manganês
4XXX ³	Silício
5XXX ³	Magnésio

6XXX ¹	Magnésio e Silício
7XXX ¹	Zinco
8XXX ²	Outros elementos
9XXX	Série não utilizada

¹ Ligas endurecíveis por precipitação. ² Várias ligas dessa série são endurecíveis por precipitação. ³ Ligas endurecíveis por deformação a frio.

A série 1XXX, alumínio comercialmente puro (com composição controlada), os dois últimos dígitos significam o percentual mínimo que excede 99,0%. Temos, por exemplo, o AA 1070 possui no mínimo 99,70% de alumínio.

De acordo com o seu principal elemento constituinte das séries 2XXX a 8XXX, o primeiro dígito designa a série à qual pertence a liga, ou seja, com a maior porcentagem média, com exceção nos casos em que a composição atual da liga indica uma modificação da liga registrada previamente.

2.1.4 Tratamentos Térmicos das Ligas Trabalhadas

Temos as designações dos tratamentos mais comuns que podem ser aplicados às ligas de alumínio fundidas, apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 Tratamentos térmicos de ligas trabalhadas do alumínio (ZANGRANDI, 2008).

Símbolo	Significado do Tratamento
F	<i>Conforme Fabricada.</i> Indica que não houve nenhum controle especial sobre os parâmetros térmicos do processo a quente, a frio ou sobre as condições de endurecimento
O	<i>Recozida.</i> O Produto foi tratado termicamente para se obter os menores valores de resistência mecânica.
W	<i>Solubilizada.</i> Condição instável atingidas após o resfriamento rápido da liga. Aplica-se somente às ligas endurecíveis por envelhecimento natural (temperatura ambiente) sendo que o tempo de envelhecimento deve estar indicado.
T	<i>Tratada Termicamente.</i> As propriedades do produto (pós-solubilização) foram estabilizadas por processos diferentes de “F” ou “O”. O tratamento T é sempre seguido por um dígito de 1 a 10, diferenciando os diferentes tratamentos.

A Tabela 6 descreve os tratamentos térmicos básicos aplicáveis de endurecimento por precipitação para as ligas trabalhadas das séries 2XXX, 6XXX, 7XXX e algumas ligas da série 8XXX.

Para estender a especificação dos tratamentos das ligas pode ser usado de 1 a 3 dígitos a mais do que a designação comum, como por exemplo T7XXX ou T2X. Os dígitos são adicionados devido às inúmeras combinações de características dos tratamentos, sendo que o primeiro dígito é padronizado e apresenta-se na Tabela 2.6 a seguir.

Tabela 6 Tratamentos térmicos das ligas trabalhadas endurecíveis por precipitação do alumínio (ZANGRANDI, 2008).

Símbolo	Significado do Tratamento
<i>T1</i>	<i>Processamento a quente seguido de envelhecimento natural.</i> Indica que as propriedades mecânicas da liga conformada a quente foram estabilizadas por precipitação espontânea na temperatura ambiente.
<i>T2</i>	<i>Processamento a quente, trabalho a frio seguido de envelhecimento natural.</i> Indica que as propriedades mecânicas da liga (conformada a quente, seguida de trabalho a frio) foram estabilizadas por precipitação espontânea na temperatura ambiente.
<i>T3</i>	<i>Solubilização, trabalho a frio seguido de envelhecimento natural.</i> Indica que as propriedades mecânicas da liga (solubilizada, seguida de deformação a frio) foram estabilizadas por precipitação espontânea na temperatura ambiente.
<i>T4</i>	<i>Solubilização seguida de envelhecimento natural.</i> Indica que as propriedades mecânicas da liga solubilizada foram estabilizadas por precipitação à temperatura ambiente.
<i>T5</i>	<i>Processamento a quente seguido de envelhecimento artificial.</i> Indica que as propriedades da liga conformada a quente foram melhoradas por precipitação artificial em temperaturas acima da ambiente.
<i>T6</i>	<i>Solubilização seguida de envelhecimento artificial.</i> Indica que as propriedades mecânicas da liga solubilizada foram estabilizadas por precipitação artificial em temperaturas acima da ambiente.

T7	<i>Solubilização seguida de superenvelhecimento ou estabilização.</i> Indica que a liga solubilizada foi superenvelhecida artificialmente, para proporcionar a máxima resistência mecânica e melhorar a resistência à corrosão.
T8	<i>Solubilização, trabalho a frio seguido de envelhecimento artificial.</i> Indica que as propriedades mecânicas da liga (solubilizada, seguida de deformação a frio) foram estabilizadas por precipitação em temperaturas acima da ambiente.
T9	<i>Solubilização, envelhecimento artificial seguido de deformação a frio.</i> Indica que a liga foi solubilizada, endurecida por precipitação artificial seguida de endurecimento por deformação a frio.
T10	<i>Processamento a quente, trabalho a frio seguido de envelhecimento artificial.</i> Indica que as propriedades mecânica da liga (conformada a quente, seguida de trabalho a frio) foram melhoradas por precipitação artificial em temperaturas acima da ambiente.

2.3 ELETROQUÍMICA

A Eletroquímica é o ramo da química que estuda os processos que ocorrem no campo da interação dos elétrons com os compostos químicos. Geralmente explorada nos processos eletroquímicos que envolvem reações de oxidorredução e sua energia envolvida.

Em reações de oxidorredução que ocorrem a liberação de energia, dá-se o nome de pilha ou bateria; quando se fornece a energia, criando uma corrente, de uma fonte externa para esse processo, dá-se o nome de eletrólise.

O mecanismo eletroquímico só pode ser possível na presença de um eletrólito. Nas reações de corrosão ocorrem duas reações parciais; uma reação anódica e uma reação catódica. A reação anódica é onde ocorre a liberação de elétrons no eletrodo, ocasionando a corrosão e oxidação dos ânions ou, alternativamente, a formação de cátions a partir do metal. A reação catódica é onde ocorre a deposição e onde se dirige os cátions que causam a redução de espécies presentes no meio, sem a participação do metal.

Nos processos que envolvem pilhas eletroquímicas, só podem ocorrer se houver os seguintes elementos [DUTRA,2009]:

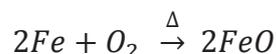
- Um eletrodo onde ocorrerá a oxidação (corrosão); este o anodo, no qual a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos, entra no eletrólito;
- Um eletrodo onde ocorrerá a redução (deposição); este o catodo, no qual a corrente elétrica sai do eletrólito;
- Um circuito metálico que une as duas regiões, geralmente uma solução eletrolítica, por onde flua os elétrons resultantes da reação anódica;
- Um eletrólito em contato com as mesmas regiões por onde é possível fluir os íons resultantes de ambas as reações.

2.3.1 Oxidação – redução

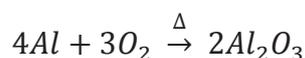
Podemos citar na corrosão alguns conceitos para explicar o fenômeno [GENTIL,2007]:

Em termos de oxigênio:

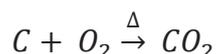
O ganho de oxigênio por uma substância é denominado oxidação, e a retirada do oxigênio é denominada redução. Temos, por exemplo, as seguintes reações, sendo Δ significando aquecimento:



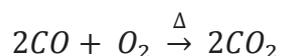
Exemplo de oxidação de ferro;



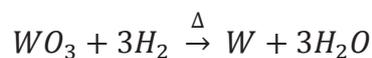
Exemplo de oxidação de alumínio;



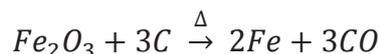
Exemplo de oxidação de carbono;



Exemplo de oxidação de monóxido de carbono;



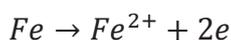
Exemplo de redução do óxido de tungstênio;



Exemplo de redução do óxido de ferro.

Em termos de elétrons:

Oxidação é a perda de elétrons por uma espécie química e redução é o ganho de elétrons por uma espécie química.



(oxidação do ferro)



Devida a essa perda ou ganho de elétrons, as propriedades das substâncias são alteradas. Por exemplo, nesse caso o ferro perde seu caráter metálico e o cloro perde suas características de gás altamente tóxico, formando agora, apenas os íons de Fe^{2+} e Cl^- , com propriedades distintas do ferro e cloro, respectivamente.

Para metais, podemos apresentar uma equação geral de oxidação:

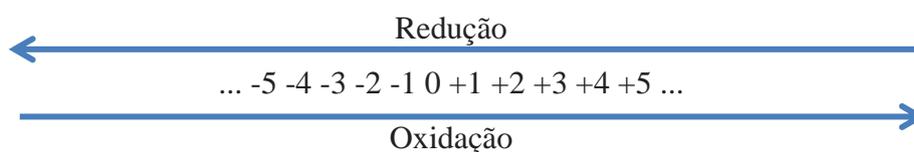


Em termos de número de oxidação

Oxidação é o aumento algébrico do número de oxidação.

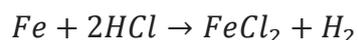
Redução é a diminuição do número de oxidação.

Pode-se observar a partir do esquema a seguir este conceito:



Reações de oxirredução (reações redox)

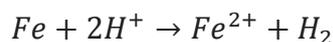
Nas reações de oxirredução há variações no número de oxidação, e, em alguns casos perda e ganho de elétrons. Sempre que ocorre o processo de oxirredução há oxidação e redução, simultaneamente. Podemos observar no exemplo a seguir:



Equação parcial da oxirredução:



A soma dessas equações, então, dará a equação iônica total de oxirredução:



Essa equação é o exemplo do processo de corrosão do ferro metálico por ácidos não-oxidantes. Para casos em que o ácido é oxidante, como por exemplo, o ácido nítrico:



2.3.2 Potencial de eletrodo

Os estudos de pilhas eletroquímicas envolve um grande conceito que se denomina “potencial de eletrodo”, ou potencial. Os metais reagem de modos diferentes diante de uma reação de oxirredução, apresentando maior ou menor facilidade de oxidar para um mesmo meio. Portanto, uma previsão do comportamento desses metais disposto em uma tabela, onde esta indique a ordem preferencial de cessão de elétrons. Essa tabela denomina-se como tabela de potenciais de eletrodo.

2.3.2.1 Potencial de eletrodo padrão

O potencial de eletrodo padrão serve para se ter uma noção que uma reação tende a passar no eletrodo. Mas ele não fornece informação da velocidade da reação, ou seja, quanto a cinética da reação. Um valor de potencial de oxidação mais positivo só indica que haverá maior energia liberada quando o metal for oxidado e não quer dizer que a reação ocorrerá rapidamente.

Tabela 7- Potenciais de eletrodo padrão [GENTIL, 2007]

Potencial de oxidação E0 (V)	Reação do Eletrodo	Potencial de redução E0(V)
	Solução Aquosa Ácida	
+3,09	$2/3N_2 + e \leftrightarrow Na_3^-$	-3,09
+3,045	$Li^+ + e \leftrightarrow Li$	-3,045
+2,925	$K^+ + e \leftrightarrow K$	-2,925
+2,095	$RB^+ + e \leftrightarrow RB$	-2,095
+2,89	$Sr^{2+} + 2e \leftrightarrow$	-2,89
+2,87	$Ca^{2+} + 2e \leftrightarrow Ca$	-2,87
+2,714	$Na^+ + e \leftrightarrow Na$	-2,714
+2,52	$La^{3+} + 3e \leftrightarrow La$	-2,52
+2,48	$Ce^{3+} + 3e \leftrightarrow Ce$	-2,48
+2,37	$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrow Mg$	-2,37
+2,37	$Y^{3+} + 3e \leftrightarrow Y$	-2,37
+2,25	$1/2H_2 + e^- \leftrightarrow H^-$	-2,25
+2,08	$Sc^{3+} + 3e \leftrightarrow Sc$	-2,08
+2,07	$Pu^{3+} + 3e \leftrightarrow Pu$	-2,07
+1,85	$Be^{2+} + 2e \leftrightarrow Be$	-1,85
+1,8	$U^{3+} + 3e \leftrightarrow U$	-1,8
+1,66	$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al$	-1,66
+1,63	$Ti^{2+} + 2e \leftrightarrow Ti$	-1,63
+1,53	$Zr^{4+} + 4e \leftrightarrow Zr$	-1,53
+1,18	$Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn$	-1,18
+1,1	$Nb^{3+} + 3e \leftrightarrow Nb$	-1,1
+0,89	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e \leftrightarrow Ti + H_2O$	-0,89
+0,81	$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e \leftrightarrow 2Ta + 5H_2O$	-0,81
+0,763	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	-0,763

+0,74	$Cr^{3+} + 3e \leftrightarrow Cr$	-0,74
+0,65	$Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e \leftrightarrow 2Nb + 5H_2O$	-0,65
+0,53	$Ga^{3+} + 3e \leftrightarrow Ga$	-0,53
+0,44	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe$	-0,44
+0,41	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,41
+0,403	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd$	-0,403
+0,37	$Ti^{3+} + e \leftrightarrow Ti^{2+}$	-0,37
+0,342	$Ln^{3+} + 3e \leftrightarrow Ln$	-0,342
+0,3363	$Tl^+ + e \leftrightarrow Tl$	-0,3363
+0,277	$Co^{2+} + 2e \leftrightarrow Co$	-0,277
+0,255	$V^{3+} + e \leftrightarrow V^{2+}$	-0,255
+0,25	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni$	-0,25
+0,2	$Mo^{3+} + 3e \leftrightarrow Mo$	-0,2
+0,136	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn$	-0,136
+0,13	$O_2 + H^+ + e \leftrightarrow HO_2$	-0,13
+0,126	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb$	-0,126
+0,09	$WO_3 + H^+ + 3e \leftrightarrow W + H_2O$	-0,09
0	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0
-0,1	$TiO^{2+} + H^+ + e \leftrightarrow Ti^{3+} + H_2O$	+0,1
-0,102	$Si + 4H^+ + 4e \leftrightarrow SiH_4$	+0,102
-0,13	$C + 4H^+ + 4e \leftrightarrow CH_4$	+0,13
-0,141	$S + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2S$	+0,141
-0,15	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
-0,152	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \leftrightarrow 2Sb + H_2O$	+0,152
-0,153	$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^+$	+0,153
-0,16	$BiOCl + 2H^+ + 3e \leftrightarrow Bi + H_2O + Cl^-$	+0,16
-0,222	$AgCl + e \leftrightarrow Ag + Cl^-$	+0,222
-0,32	$BiO^+ + 2H^+ + 3e \leftrightarrow Bi + H_2O$	+0,32
-0,337	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	+0,337
-0,45	$H_2SO_3 + 4H^+ + 2e \leftrightarrow S + 3H_2O$	+0,45
-0,521	$Cu^+ + e \leftrightarrow Cu$	+0,521
-0,536	$I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$	+0,536
-0,564	$MnO_4^- + e \leftrightarrow MnO_4^{2-}$	+0,564
-0,682	$O_2 + 2e \leftrightarrow O_2^{2-}$	+0,682
-0,72	$H_2O_2 + H^+ + 2e \leftrightarrow OH + H_2O$	+0,72
-0,771	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
-0,789	$Hg_2^{2+} + 2e \leftrightarrow 2Hg$	+0,789
-0,799	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	+0,799
-0,8	$Rh^{3+} + 3e \leftrightarrow Rh$	+0,8
-0,920	$2Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg_2^{2+}$	+0,920
-0,987	$Pd^{2+} + 3e \leftrightarrow Pd$	+0,987
-1,065	$Br_2(l) + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+1,065
-1,229	$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	+1,229
-1,33	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
-1,360	$Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	+1,360

-1,50	$Au^{3+} + 3e \leftrightarrow Au$	+1,50
-1,5	$HO_2 + H^+ + e \leftrightarrow H_2O_2$	+1,5
-1,51	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
-1,63	$HClO + H^+ + e \leftrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	+1,63
-1,7	$Au^+ + e \leftrightarrow Au$	+1,7
-1,77	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2H_2O$	+1,77
-1,82	$Co^{3+} + e \leftrightarrow Co^{2+}$	+1,82
-1,9	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	+1,9
-1,98	$Ag^{2+} + e \leftrightarrow Ag^+$	+1,98
-2,07	$O_3 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
-2,65	$F_2 + 2e \leftrightarrow 2F^-$	+2,65
-2,8	$OH + H^+ + e \leftrightarrow H_2O$	+2,8
-3,00	$F_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2HF$ (aquoso)	+3,00

2.3.3 Células eletroquímicas

A célula eletroquímica é o dispositivo que fornece a interação da reação de oxidoredução, permitindo a interconversão de energia química em energia elétrica, que ocorre na interface do eletrodo e a solução eletrolítica. Existem dois tipos de células eletroquímicas, as pilhas ou células galvânicas, e as células eletrolíticas.

2.3.4 Pilhas eletroquímicas

Nos processos corrosivos, o estudo de corrosão de pilhas eletroquímicas é de grande importância.

Como mencionado anteriormente, a pilha eletroquímica é constituída basicamente por: anodo, catodo, eletrólito e um circuito metálico. Sem esses componentes, não há a ocorrência de pilha, diminuindo a possibilidade de corrosão.

Por convenção, as pilhas eletroquímicas são representadas da seguinte maneira:

- O anodo se encontra à esquerda;
- O catodo a direita;
- A barra dupla no meio representa a ponte salina.

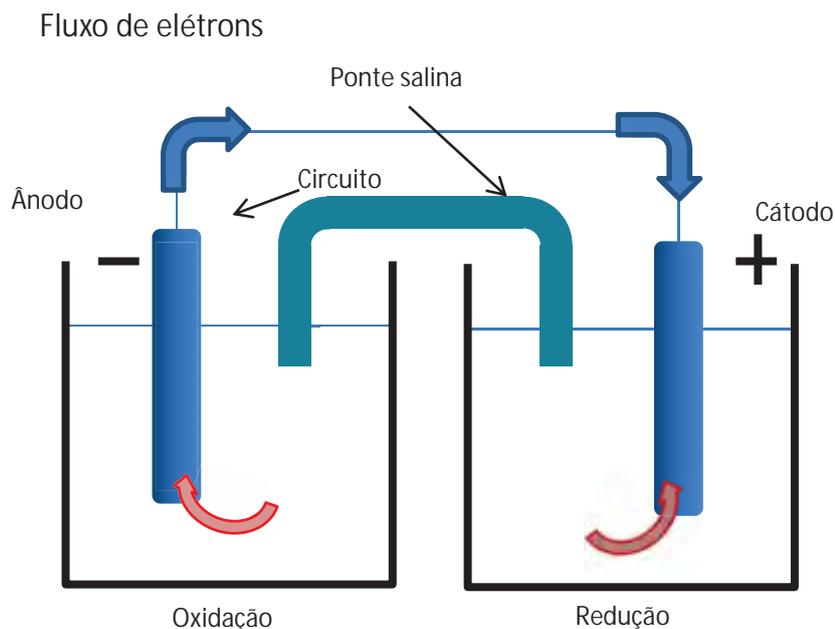
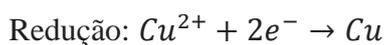
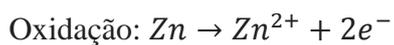


Figura 2- Representação de uma pilha eletroquímica e seu respectivo fluxo de elétrons



2.3.4 . Células eletrolíticas

Outro tipo de célula é a eletrolítica, onde ocorrem as reações de eletrólise. Neste caso, não ocorre a reação de oxidoredução espontaneamente, mas com a intervenção de uma fonte de energia externa para causar a passagem de corrente entre os eletrodos.

A Figura 3 representa uma célula eletrolítica:



Figura 3 – Exemplo de célula eletrolítica

Neste tipo de célula, os eletrodos utilizados são constituídos de materiais quimicamente inertes, nos quais forneceram um meio de passagem de elétrons, quando ocorre de maneira passiva. Na reação ativa os eletrodos fazem parte da reação.

Na indústria utiliza-se a eletrólise passiva, para a obtenção de metais puros, como por exemplo, o alumínio. A eletrólise ativa é utilizada para tratamentos superficiais de deposição de películas protetoras, principalmente óxidos resistentes à corrosão.

A princípio, qualquer pilha pode ser convertida em célula eletrolítica ao aplicar uma tensão externa superior à tensão induzida na pilha.

2.4 CORROSÃO

A deterioração de materiais, geralmente metálicos, por um processo espontâneo causado por ação química ou eletroquímica do meio ao qual o material é submetido, associado ou não a esforços mecânicos é denominado corrosão. A corrosão transforma constantemente as propriedades dos materiais metálicos de modo que prejudica a sua durabilidade, resistência e desempenho, por esse motivo, o estudo e desenvolvimento de novos meios de diminuir esse efeito são discutidos há muito tempos.

Os metais são encontrados na natureza em forma de compostos, com exceção o ouro, sendo o mais comum às ocorrências de óxidos e sulfetos metálicos. Sendo assim, quando utilizamos os metais processados eles tendem espontaneamente reagir com gases ou líquidos do meio que o material se encontra para tender ao seu estado fundamental. Portanto, em alguns casos, pode se tratar de um processo inverso ao da siderurgia, pois o óxido formado se assemelha ao composto que é originalmente extraído. O processo metalúrgico, para a obtenção de um material metálico, fornece-se energia ao composto por meio de fontes de energia. Em consequência, temos o resultado de um material com um nível de energia mais elevado do que o do composto que o originou. Esse metal encontra-se em um estado de equilíbrio metaestável e quando submetido a condições propícias, tende a reações corrosivas, que o levam ao seu estado natural de composto, liberando energia [DUTRA, 2006].

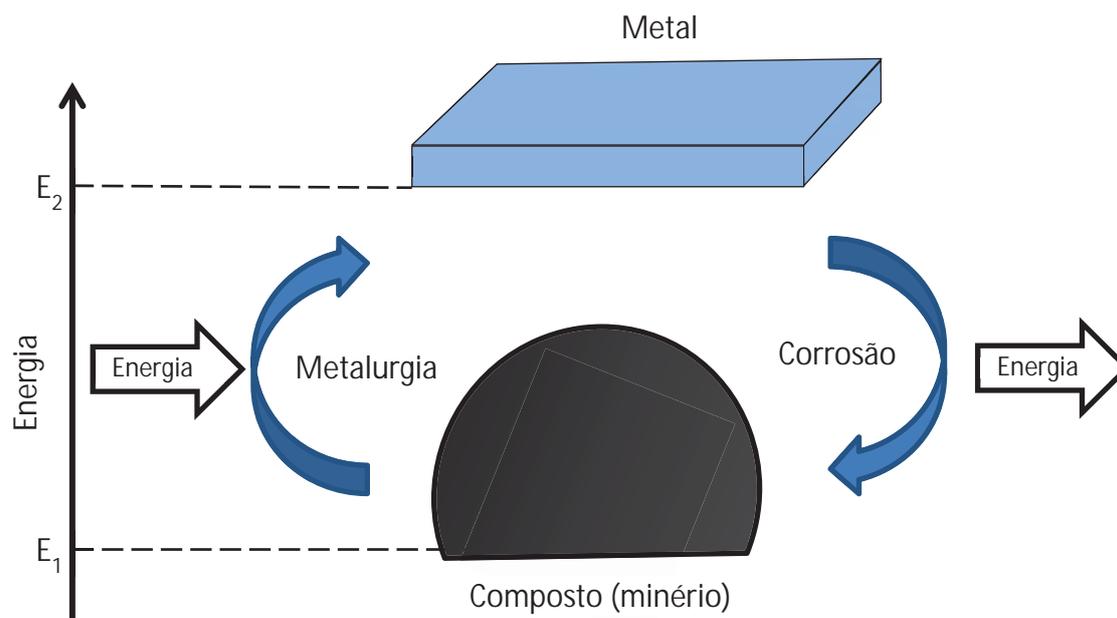


Figura 4 - O ciclo dos metais

Dessa forma, para que não ocorra esse fenômeno indesejado e mantenha o metal em equilíbrio estável, é necessário que uma energia adicional lhe seja concedida de forma contínua, que pode ser obtida por processos de proteção superficial. [DUTRA, 2006].

2.4.1 Tipos de corrosão

De acordo com o meio ao qual o metal é submetido, condições de processo, com o tipo de metais e até mesmo aspecto da corrosão, as corrosões de natureza eletroquímica recebem designações diferentes. [DUTRA, 2006].

Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica é processo corrosivo resultante do contato elétrico de materiais dissimilares, em presença de um eletrólito. Quanto mais distante esses materiais forem na tabela de potenciais eletroquímicos, no eletrólito considerado, mais intenso é a reação. Outro parâmetro que apresenta grande influência nesse tipo de corrosão é a relação entre as áreas anódicas e catódicas. Para minimizar o desgaste por esse tipo de corrosão, essa relação deverá ser a maior possível.

Corrosão em frestas

Por se tratar de uma região mais exposta, os metais estão sujeitos à corrosão por aeração diferencial e concentração diferencial nas frestas. A ocorrência das frestas são

nas juntas soldadas com chapas sobrepostas, em ligações rosqueadas, em juntas rebitadas em ligações flangeadas, em chapas aparafusadas, entre outras.

Corrosão atmosférica

De modo genérico, denomina-se corrosão atmosférica aos processos corrosivos em estruturas aéreas. Os fatores determinantes na corrosão atmosférica são basicamente a umidade relativa do ar, teor de sais em suspensão e do teor de gases poluentes, especialmente em gases de enxofre.

Corrosão pelo solo

De modo genérico, denomina-se corrosão pelo solo os processos corrosivos observados em estruturas enterradas. Normalmente são tubulações, estacas metálicas, cabos de energia e de telecomunicações, tanques enterrados, entre outros. Os fatores determinantes na corrosão pelo solo são os teores de umidade, a composição química e do pH do solo.

Para esse tipo de corrosão, utiliza-se o valor da resistividade elétrica do solo como índice de agressividade. Se o solo apresenta resistividade baixa é mais agressivo, possui umidade permanente e sais minerais dissolvidos, enquanto que um solo de alta resistividade é menos agressivo e possui menos umidade e sais dissolvidos.

Corrosão pela água

A corrosão pela água é o processo que se dá em contato de meio aquoso. Isso é observado, geralmente, em estacas de piers, tubulações submersas, embarcações, instalações de água de refrigeração, instalações de geração de vapor e instalações de tratamento e distribuição de água.

Corrosão por bactérias ou corrosão microbiológica

A corrosão eletroquímica pode ser acelerada ou desencadeada por processos biológicos causada por alguns tipos de bactérias, em determinadas condições, provocando o que se denomina por corrosão por bactérias, corrosão microbiológica, ou ainda corrosão bacteriana ou bacteriológica.

Esse tipo de ocorrência ocorre em tubulações enterradas, principalmente em terrenos que apresentam alta umidade, que propiciam a proliferação de vários tipos de bactérias. Pode ocorrer também em feixes de permutadores de calor (resfriadores e condensadores que operam com água) e tubulação de esgotos.

Corrosão eletrolítica

Denomina-se corrosão eletrolítica aos processos corrosivos de natureza eletroquímica, ocorrendo principalmente em estruturas metálicas enterradas ou

submersas, como resultado de um fluxo indesejável de corrente contínua dispersa no eletrólito.

Corrosão intergranular

Denomina-se corrosão intergranular a corrosão que se desenvolve na região dos grãos e que vão sendo destacados à medida que a corrosão vai se propagando. Esse processo ocorre quando existe um caminho preferencial para a corrosão na região dos contornos de grãos. Pelo fato do material apresentar composição variável no contorno dos grãos, este apresenta diferença de resistência a corrosão. Sendo assim, verifica-se a existência de uma corrente de corrosão, devido a diferença de potencial ocasionada pelas características diferentes dos materiais.

Esse tipo de corrosão é frequentemente observada nos aços inoxidáveis, porém incide também no alumínio, duralumínio, cobre e suas ligas, além de outros materiais. Particularmente, os aços inoxidáveis austeníticos quando aquecidos prolongamente na faixa de 400 a 950°C.

Corrosão por compostos de enxofre

Denomina-se corrosão por compostos de enxofre os processos corrosivos onde o enxofre aparece como impureza ou como matéria necessária. Ocorre também nas partes frias de equipamentos onde ocorre condensação dos gases de combustão de combustíveis que apresentam alto teor de enxofre.

Corrosão gráfrica

Denomina-se corrosão gráfrica o processo corrosivo que ocorre nos ferros fundidos cinzentos, em presença de um eletrólito. Sendo o grafite um material muito mais catódico que o ferro, os veios ou nódulos de grafite do ferro fundido agem como área catodo em relação ao ferro, que é então corroído.

Dezincificação

Denomina-se dezincificação o processo corrosivo que ocorre em ligas de zinco, especialmente latões, utilizados em trocadores de calor (resfriadores, condensadores, etc), tubulações para água salgada, dentre outras. O zinco se oxida preferencialmente, deixando um resíduo de cobre e produtos de corrosão [GENTIL, 2007].

Corrosão em concreto

Denomina-se corrosão em concreto aos processos corrosivos ocorridos na estrutura da ferragem do concreto armado e/ou na pasta de cimento e agregados. A deterioração na armadura ocorre com o processo eletroquímico, enquanto que na massa do concreto a deterioração se dá por processos químicos.

Corrosão sob fadiga

A corrosão em fadiga se dá em materiais sujeitos a esforços mecânicos cíclicos. Quando as condições do meio favorecem a presença de um eletrólito ou outro meio corrosivo, a sua intensidade aumenta. É caracterizado por formar pequenas trincas e se propagar por elas perpendicularmente aos esforços mecânicos e, geralmente, se inicia na superfícies onde há falhas capazes de concentrar tensões. A identificação da fratura por fadiga é facilmente notada; a região afetada, que apresenta o início da trinca tem um aspecto liso, ocasionado pelo atrito entre as faces sucessivas da trinca em cada ciclo. A segunda região é a área de aspecto rugoso, fibroso ou cristalino, onde se verifica a fratura repentina [GENTIL, 2007].

2.4.2. Formas de corrosão

De acordo com a aparência da superfície da corrosão, podemos categorizar as diferentes formas na qual ela se apresenta [GENTIL, 2007]:

Uniforme: corrosão caracterizada pela deterioração por toda a extensão da superfície do metal atacado, ocorrendo perda uniforme de espessura. Muito comum em metais que não formam películas protetoras como resultado do ataque.

Por placas: corrosão caracterizada pela formação de placas na superfície do metal que se desprendem progressivamente, a medida que a espessura da película inicial aumenta. Muito comum em metais que formam película protetora que ao se tornarem espessas fraturam e perdem aderência, expondo a superfície do metal a novos processos de corrosão.

Alveolar: corrosão caracterizada por apresentar sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor do que o seu diâmetro. Muito comum em metais formadores de películas semi-protetoras ou quando há corrosão por depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial.

Puntiforme ou por pite: corrosão caracterizada por formar pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica de alta intensidade, produzindo pites, cavidades que apresentam profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. Comum em metais formadores de película protetora, geralmente passiva, que ao ser submetido a meios ou agentes agressivos, deteriorando-se em pontos localizados, nos quais se torna-se ativo, possibilitando o aumento da intensidade da corrosão. Comum em aços inoxidáveis austeníticos em meios que contêm cloretos.

Intergranular ou intercristalina: corrosão caracterizada por ocorrer na região dos contornos dos grãos da rede cristalina do metal, modificando as propriedades mecânicas, levando a fratura em regime de esforços mecânicos.

Transgranular ou transcristalina: corrosão que ocorre na região dos grãos da rede cristalina do metal, que se manifesta sob a forma de trincas que se propagam no interior deles.

Filiforme: corrosão caracterizada na forma de finos filamentos, não apresentando grande profundidade, que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam.

2.4.3 Casos benéficos da corrosão

A deterioração dos materiais metálicos não é o único ponto a ser associado a corrosão. A corrosão apresenta algumas vantagens sobre outros aspectos, de grande importância industrial.

A formação de películas de óxidos sobre um material metálico pode fornecer uma proteção contra as agressões do meio, evitando então a deterioração de um metal mais importante. Temos por exemplo:

- Formação de películas protetoras através da oxidação de aços inoxidáveis e de titânio, tendo como película óxido de cromo, Cr_2O_3 , e óxido de titânio; TiO_2 ;
- Tratamento de anodização do alumínio, que oxida peças de alumínio em uma cuba eletrolítica para que ocorra a formação de óxido de alumínio, Al_2O_3 , que apresenta função protetora e confere bom aspecto decorativo a peça;
- Fosfatização de superfícies metálicas para permitir melhor aderência de tintas: tratamento com solução contendo ácido fosfórico e íons de zinco formando película, constituída de cristais de fosfato de zinco e ferro, $x\text{FeHPO}_4 \cdot y\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sobre a superfície metálica, possibilitando aderência adequada da película de tinta posteriormente aplicada. A fosfatização é etapa fundamental no processo de pintura nas indústrias automobilísticas e eletrodomésticos para permitir boa adequação das tintas;
- Proteção catódica com anodos de sacrifício ou galvânicos para proteção de aço carbono usada em instalações submersas ou enterradas: formação de pilha galvânica na qual o catodo é o material a ser protegido, no

caso o aço carbono, e o anodo, material a ser corroído, pode ser o zinco, alumínio ou magnésio. Observa-se que em troca desses metais tem-se a proteção, por exemplo, de tubulações, tanques de armazenamento e trocadores de calor;

- Aspecto decorativo de monumentos e esculturas de bronze: corrosão superficial com formação de pátinas constituídas, geralmente, de óxidos, sulfetos e sais básicos como carbonato, cloreto e sulfato básico de cobre que são insolúveis. Esses compostos conferem aos monumentos e/ou esculturas colorações características: endurecimento (óxidos, sulfetos), esverdeado (sais básicos).

2.4.4. Corrosão em ligas de alumínio

O alumínio apresenta alto potencial de oxidação. Mas diferente de outros materiais, a camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) que é formada na superfície serve como uma proteção, pois ela é fortemente aderida à superfície, não descamando e assim, não expõe a superfície a novas oxidações, que resultam na corrosão da liga. Portanto, o óxido de alumínio confere às ligas uma ótima proteção contra os meios agressivos, diferenciando de metais como o ferro, no qual seu óxido se desprende em camadas, deixando o metal exposto a novos ataques.

Com exceção, em meios contendo poluentes ácidos, sendo o ácido clorídrico o principal (formando $AlCl_3$), a camada de óxido solubiliza-se causando a corrosão da superfície. No caso de atmosferas que contêm óxido de enxofre, observa-se que o alumínio possui maior resistência do que o zinco à ação do ácido sulfúrico diluído, sendo $E^\circ_{Al} = -1,66V \therefore E^\circ_{Zn} = -0,76V$ (GENTIL, 2007).

A deposição de particulados em meio marítimo é um dos fatores que mais influencia na corrosão pois ocorre por processo corrosivo por aeração diferencial, com formação de pites. Para diminuir essa ocorrência, as superfícies devem ser mantidas sempre limpas, e se possível, recobri-las com óleo protetor ou vaselina. (GENTIL, 2007).

É observada a corrosão em chapas ou tubos com componentes anodizados de alumínio quando utilizados na construção civil, pois entram em contato com argamassa de cimento úmida e esta apresenta caráter alcalino que é corrosivo, ocasionando danos ao óxido de alumínio e o alumínio.

As ligas de alumínio tem resistência à corrosão variáveis dependendo do meio agressivo, da composição e dos tratamentos superficiais que lhes é dado. Mas o fator com maior intensidade de corrosão em ligas de alumínio são os elementos que são adicionados nas ligas, pois causam variações nas camadas de óxidos protetores, formando áreas que apresentam polos catódicos e favorecem a oxidação do alumínio. Isso ocorre devido à diferença de potencial do elemento adicionado a liga em comparação com o alumínio, que resulta na condução elétrica. A descontinuidade formada por essa diferença de elementos na liga faz com que certos pontos da superfície fique expostos e sem proteção, ocasionando a oxidação indesejada do material.

2.5 PLASMA

O plasma é conhecido como o quarto estado da matéria. Apresenta em sua constituição íons e elétrons, podendo ainda conter partículas neutras (átomos e moléculas).

O fato de apresentar em sua constituição cargas elétricas (íons e elétrons) torna a interação coulombiana entre tais cargas predominantes, levando o meio como um todo a um comportamento coletivo. Tal comportamento é devido ao fato do potencial coulombiano ser de longo alcance ($U \propto \frac{1}{r}$).

Como consequência o plasma tem a capacidade de blindar um potencial introduzido em seu interior, como por exemplo, a colocação de uma sonda.

Devido a altas temperaturas das partículas carregadas e a natureza do potencial coulombiano (longo alcance), as cargas rearranjam-se em torno do potencial estranho (sonda) blindando-o em relação ao resto do plasma (blindagem de Debye).

O meio plasma apresenta peculiaridades como quase neutralidade ($n_i = n_e$, densidade de íons e elétrons respectivamente), potencial de plasma, frequência de plasma, comprimento de Debye, etc. que justificam o nome quarto estado da matéria.

2.5.1. Temperatura do plasma

Podemos atribuir uma temperatura ao plasma supondo que o mesmo esteja em equilíbrio termodinâmico.

É comum atribuímos uma temperatura para elétrons e outra para íons, onde está implícito que não há equilíbrio termodinâmico total neste caso, mas para modelagem teórica, supõe-se que os elétrons estão em equilíbrio entre si e o mesmo para os íons.

Tais temperaturas estão associadas às energias cinéticas médias de cada população.

É comum a classificação de plasma em quentes e frios, tal classificação refere-se a temperatura da população iônica.

A maioria dos processos tecnológicos envolvendo plasma utilizam os chamados plasmas frios. Nesses plasmas, embora a população iônica tenha a temperatura próxima à ambiente, a população eletrônica apresenta uma parcela da mesma com temperaturas elevadas o suficiente para promover processos não convencionais como fragmentação de moléculas e ionização. Esta última característica torna este meio altamente atrativo para o desenvolvimento de processos assistidos a plasmas.

2.5.2. Plasma eletrolítico

Processos tecnológicos utilizando o plasma tem-se tornado foco de estudos nas últimas décadas, por se tratar de um processo novo, onde se podem obter propriedades de diferenciadas matérias. Muitos estudos foram desenvolvidos sobre EPT (Electrolytic Plasma Technology), indo desde um estudo científico básico até a aplicação prática. Observou-se que todos esses estudos independentes, convergiram para uma observação em comum; que para certo valor de tensão entre os eletrodos em meio aquoso eletrolítico, há um desvio da lei de Faraday, que não é observado em regimes eletrolíticos normais.

A aplicação de um potencial mais elevado na célula eletrolítica é fundamental para o desenvolvimento de novos processos eletrolíticos, pois promove um fenômeno anormal de formação de bolhas ao redor do anodo e do catodo acompanhado de uma descarga luminosa. Entre outros parâmetros que envolvem o processo, temos a temperatura do eletrólito, a geometria do eletrodo, a natureza e as propriedades do eletrólito e fluxo dinâmico [P. GUPTA].

De acordo com o estudo de Gupta, a tecnologia de plasma eletrolítico têm-se mostrado promissora para aplicações em escala comercial para o segmento da limpeza e revestimento de superfície de metais. O EPT se baseia nos princípios básicos do

processo do plasma eletrolítico, no qual uma corrente contínua é aplicada entre dois eletrodos em meio eletrolítico aquoso.

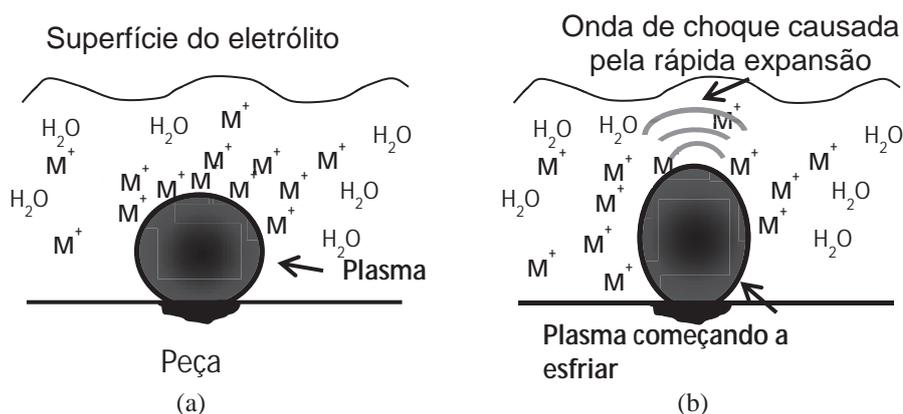
A descarga luminosa foi associada à vaporização do eletrólito nas vizinhanças do eletrodo, neste caso o catodo, devido ao aquecimento por efeito joule.

O plasma em meio aquoso, propriamente dito, é constituído de micro arcos que ocorrem nas bolhas formadas nas regiões dos eletrodos, no caso catodo (polo negativo). Os íons positivos migram em direção ao eletrodo negativo (catodo), ao encontrar a barreira de bolhas, acumulam-se sobre a superfície das mesmas, e como consequência o vapor ou gás contido na bolha fica submetido a enormes campos elétricos ($\sim 10^5$ V/m) que levam a ruptura dielétrica deste meio, gerando o plasma.

O plasma formado é submetido a uma dinâmica peculiar que consiste numa rápida expansão provocando uma onda de choque no fluído envolvente e posterior implosão devido ao resfriamento. A bolha está envolvida no meio líquido com a temperatura da ordem da temperatura de ebulição do líquido ($\sim 100^\circ\text{C}$), enquanto que a temperatura do plasma é da ordem de 0,5 eV ($6,0 - 7,0 \cdot 10^3$ K). A duração de um evento destes é da ordem de 10^{-6} s.

A pressão exercida por uma implosão desse tipo chega a centena de Mpa e toda a energia desta implosão associada à energia cinética e térmica do plasma é transferida para o corpo de prova (eletrodo de interesse). Desta forma íons de metais podem ser depositados sobre a superfície de interesse.

O processo pode ser esquematizado como ilustra a Figura 5.



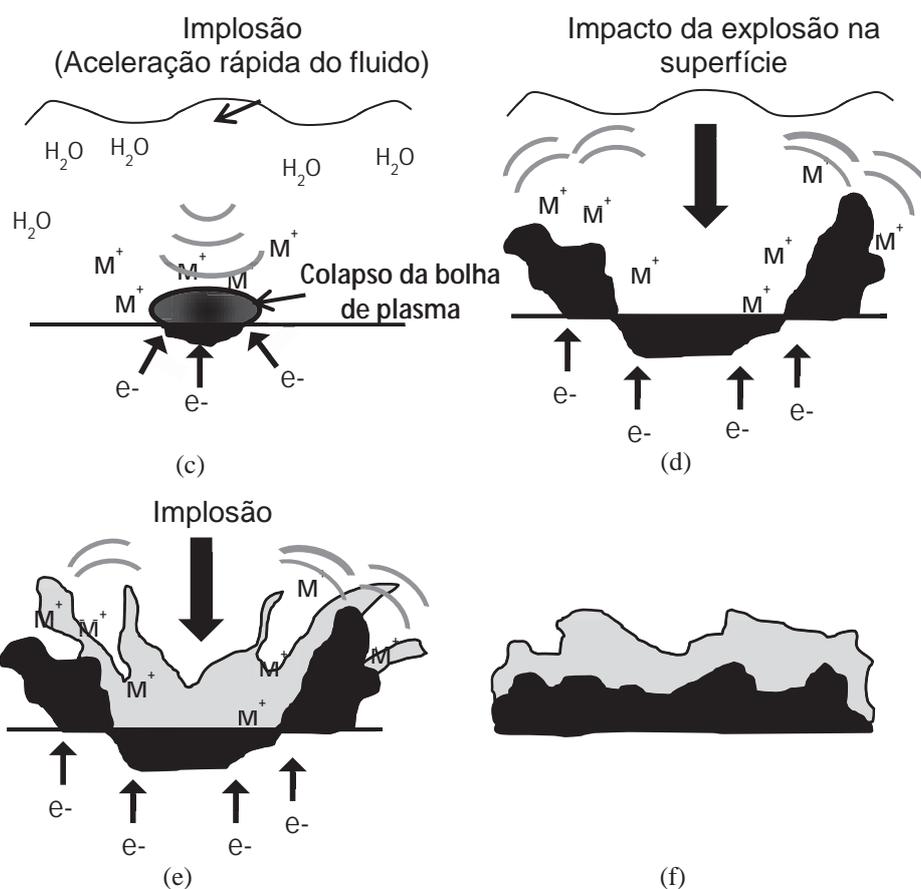


Figura 5 – (a) plasma sendo formado a partir da bolha de um gás ou vapor; (b) onda de choque; (c) implosão da bolha; (d) impacto causado pela implosão; (e) material sendo depositado; (f) deposição do metal.

Neste ponto o processo a plasma apresenta uma diferença em relação ao processo de eletrodeposição convencional, que é a não existência de uma camada de difusão, sempre presente no processo convencional.

O processo descrito ocorre sobre diferentes pontos do eletrodo na forma de microdescargas levando a uma superfície com aspectos únicos.

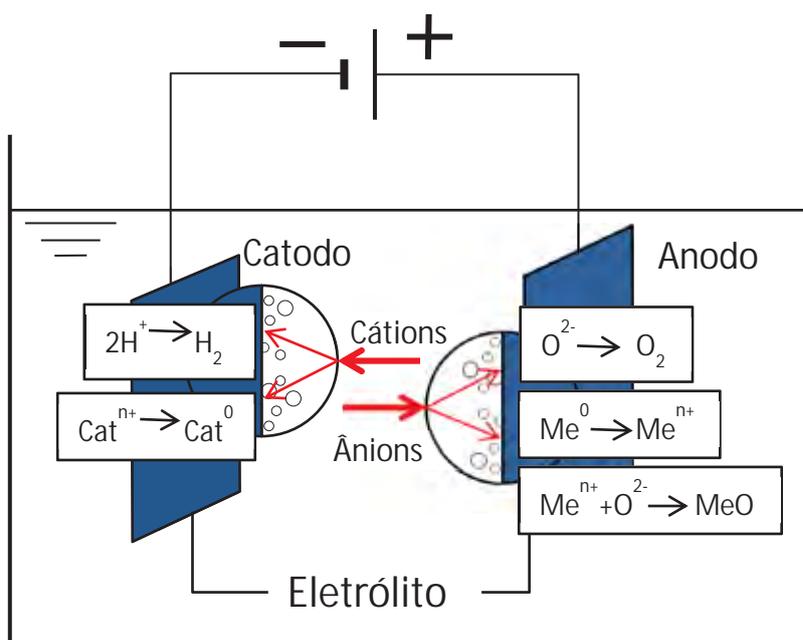


Figura 6 – Representação de uma reação eletrolítica na superfície do metal, em um processo convencional

Podemos observar o comportamento da tensão versus corrente, no processo de EPT, no regime catódico, na figura 7. Esta figura foi retirada da referência de Gupta. Embora se refera a uma situação diferente descrita nesse trabalho, onde o eletrodo é alumínio, a curva é representativa de todos os processos similares.

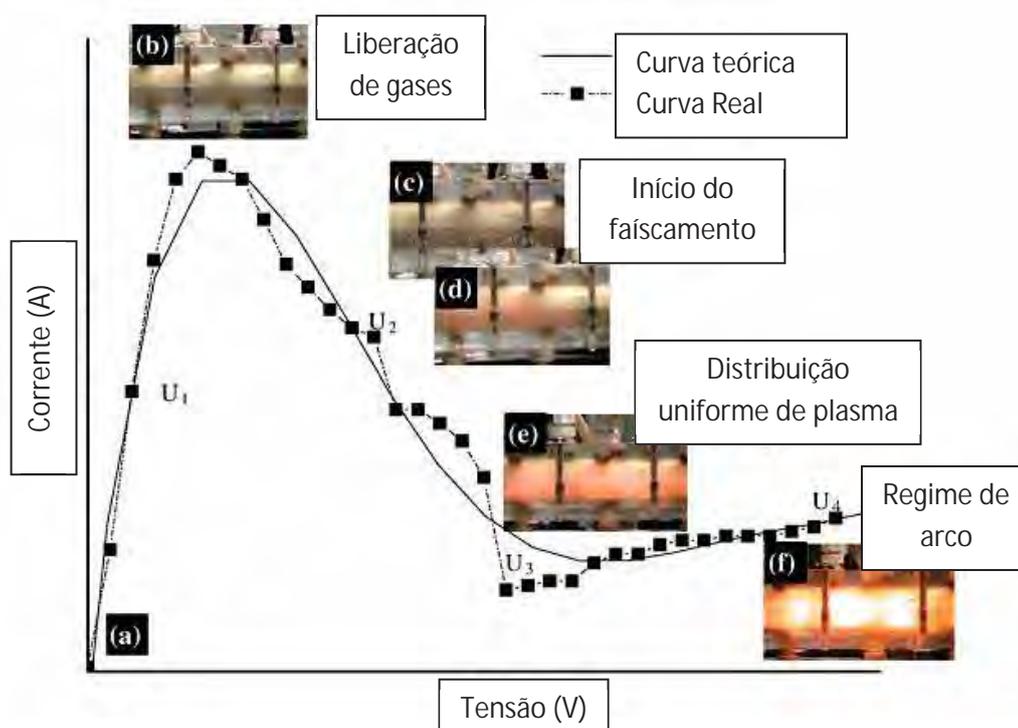


Figura 7 – Curva corrente versus tensão no processo da eletrólise a plasma.

Uma amostra (AISI 1080, aço-carbono) de um “cabo” foi submetida ao processo, em um sistema dinâmico, onde o eletrólito foi fornecido a uma taxa de 3-5l/min e o cabo foi movido através do reator de EPT (célula) numa velocidade de 3m/min. Em baixas tensões, U_1 , a corrente aumenta linearmente com o aumento da tensão, de acordo com a lei de Faraday. “O regime é acompanhado pela presença de um gás, principalmente H_2 , neste caso, como mostra a figura (b). Aumentando-se mais tensão, um ponto é alcançado, U_2 (>90V) o qual chamou a atenção dos estudiosos pelo processo do plasma eletrolítico. Essa região é caracterizada pela presença do gás luminoso não estável, pois pode ser percebido uma significativa oscilação na corrente. A figura (c) e (d) mostram a instabilidade, no qual há o acompanhamento intermitente de um gás luminoso. [GUPTA].

Quando a tensão atinge o valor de U_3 , observa-se que catodo é rodeado por um contínuo vapor gasoso de plasma, no trecho U_4 ocorre o regime de intensos arcos que danificam o eletrodo. Neste regime do EPT, onde o plasma se mostra estável é onde o tratamento da superfície pode ser realizado e controlado.

A Figura 8 apresenta uma comparação do processo convencional de tratamento de superfície via processo de eletrólise clássica com o processo básico de eletrólise a plasma. Processos de eletrólise clássica envolvem tipicamente processos químicos, lentos de alto gasto energético. Processos de eletrólise a plasma têm trazido resultados mais satisfatórios comparados ao processo clássico, além de proporcionar fenômenos que não podem ser atingidos em outros processos, como a alta temperatura envolvida, diversificada aplicação de elementos como eletrólitos para o revestimento e a participação do plasma no decorrer do processo.

A ocorrência do plasma no processo eletrolítico muda significativamente as propriedades básicas da eletrólise devido à intensificação dos processos químicos e físicos, além da ocorrência de novos processos químicos e físicos, como processos térmicos e difusivos, reações químicas com plasma e o transporte de macropartículas consequentes da cataforese.

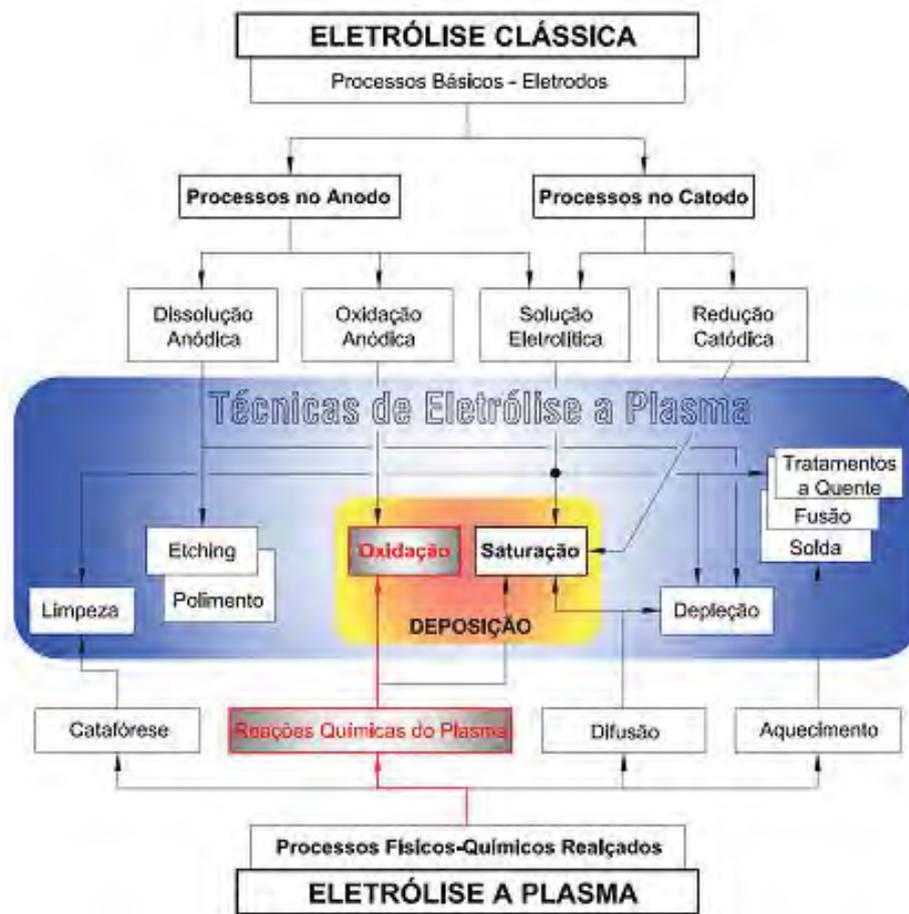


Figura 8 – Comparação dos processos convencionais com os processos da eletrólise a plasma.

2.5.3. Caracterização das amostras

Para a caracterização das amostras, a química analítica é ferramenta fundamental. A química analítica apresenta métodos para a determinação da composição química das amostras, através de instrumentos corretamente escolhidos é possível obter informações qualitativas e quantitativas sobre a composição e estrutura da matéria.

O método abordado e utilizado nas amostras consiste na espectrometria. A espectrometria se encontra no grupo de métodos analíticos baseado na espectrometria atômica e molecular.

2.5.3.1 Espectrometria de infravermelho

A espectrometria é um termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria. Historicamente, as interações de interesse eram aquelas entre as radiações eletromagnéticas e a matéria, mas

hoje em dia o termo espectrometria foi ampliado para incluir as interações entre a matéria e outras formas de energia. Como por exemplos, podemos incluir as ondas acústicas e os feixes de partículas, como íons e elétrons. A espectrometria e os métodos espectrométricos se referem às medidas das intensidades da radiação usando transdutores fotoelétricos ou outros tipos de dispositivos eletrônicos [SKOOG, 2002, pag. 116].

A espectrometria de infravermelho consiste no conceito de que a substância passa por uma variação de energia causada por transições de moléculas de um estado vibracional de energia para outro e que esta energia é absorvida ou liberada, de acordo com o estímulo.

Em geral, utiliza-se a escala do infravermelho devido a sua proporcionalidade direta entre essa grandeza e energia e frequência. Por sua vez, o processo de absorção é devido à frequência da vibração molecular que é a frequência de radiação absorvida.

Esta técnica é limitada a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e rotacionais. Para que ocorra a absorção da radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação do seu momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. [SKOOG]

A aplicação da técnica de infravermelho apresenta três categorias, mostradas na tabela abaixo.

Tabela 8 – Categorias da técnica de infravermelho, mais utilizadas

Regiões espectrais	Tipo de medida	Tipo de análise	Tipo de amostra
Infravermelho próximo	Reflectância difusa	Qualitativa	Materiais comerciais sólidos ou líquidos
Infravermelho médio	Absorção	Quantitativa	Misturas gasosas
	Absorção	Qualitativa	Compostos puros sólidos, líquidos ou gasosos
		Quantitativa	Misturas complexas gasosas, líquidas ou sólidas
	Cromatográfica	Misturas complexas gasosas, líquidas ou sólidas	
Infravermelho distante	Reflectância	Qualitativa	Compostos puros sólidos, líquidos ou gasosos
	Emissão	Quantitativa	Amostras atmosféricas
	Absorção	Qualitativa	Espécies puras inorgânicas ou organometálicas

A região espectral do infravermelho médio é a mais utilizada, que se encontra na faixa de 670 a 4.000 cm^{-1} ($2,5$ a $14,9\text{ }\mu\text{m}$).

3 MONTAGEM EXPERIMENTAL

Para a realização experimental do tratamento com EPP, foi projetado e implementado. A figura 9 ilustra o esquema experimental que foi utilizado.

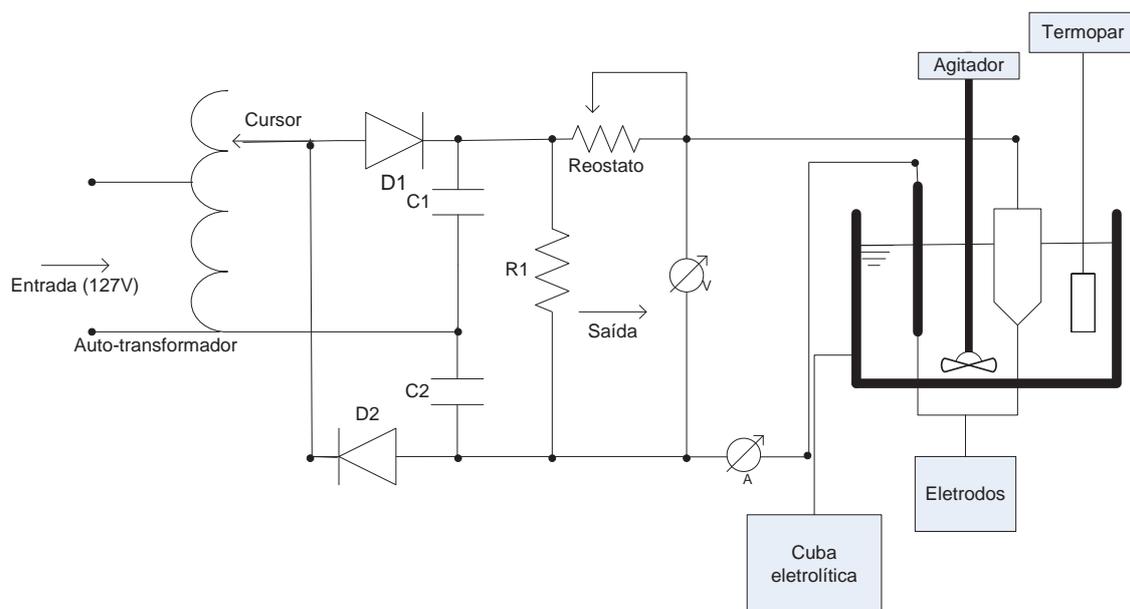


Figura 9 – Esquema ilustrativo do experimento

Fonte de tensão:

- $V_{saída} = 400\text{ V} - \text{DC}$
- $I_{saída} = 15\text{ A}$



Figura 10 – Foto da montagem experimental.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação das amostras de alumínio

As amostras de alumínio aeronáutico (7075) foram preparadas nas dimensões 40x20x3 [mm], todas usinadas com bom acabamento macroscópico. Para a submissão ao processo a plasma eletrolítico foram ainda lixadas numa sequencia predeterminadas: lixas 600, 1000, 1200; e após, lavadas em água com detergente em uma cuba ultrassônica e finalmente submetidas ao ultrassom em banho de álcool isopropílico. Após este procedimento foram utilizadas como eletrodo na cuba eletrolítica.

4.2 Preparação da solução eletrolítica

Escolhido o eletrólito silicato de sódio, diferentes concentrações foram utilizadas em solução aquosas (água destiladas).

4.3 Processo catódico

Definimos como processo catódico a situação onde a peça de alumínio é utilizada como catodo do sistema e anódico quando é utilizada como anodo.

Tanto no processo catódico como no anódico, independente da concentração da solução eletrolítica, a corrente nos instantes iniciais, fase linear do processo, era muito elevada colocando em risco a fonte de tensão, além do fato de que durante este período ocorrem processos convencionais de eletrodeposição sobre os eletrodos, formando desta forma uma camada “convencional” que não é de interesse.

Optou-se, portanto, iniciar o processo com uma tensão elevada e mergulhar paulatinamente a amostra, sendo que o processo já estava na região não linear da descarga, com a presença do plasma, praticamente desde o início do processo.

Este foi o procedimento adotado como padrão ao longo dos experimentos.

4.4 Operação

Para o procedimento descrito, a amostra foi introduzida no eletrólito quando a relação de corrente e tensão se encontrava no regime de plasma, ou seja, ao introduzir o eletrodo a fonte de tensão estava ligada na tensão que resulta na eletrólise a plasma. O eletrodo foi introduzido lentamente, com o auxílio de uma guia, para o interior da cuba eletrolítica com a fonte ligada formando o plasma logo na superfície que estava sendo introduzida, com velocidade constante.

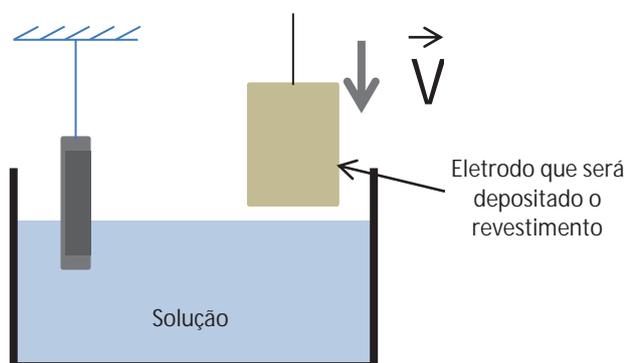


Figura 11 – Procedimento realizado no experimento

4.5 Caracterização das amostras

Através de espectroscopia de absorção infravermelha com o espectrômetro de absorção modelo Perkins Elmer – Spectrum 100 com módulo universal ATR Sampling.

Foram obtidos os espectros das superfícies tratadas tanto no processo catódico como no processo anódico.

Foram realizadas medidas da fase líquida restante da solução eletrolítica e também da fase precipitada que forma uma fase gelatinosa em suspensão com a posterior decantação.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas imagens da superfície das amostras do alumínio (7075) em diferentes aplicações, através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) [Zeiss Evo LS-15].

4.7 Microanálise

O sistema MEV- Zeiss Evo LS-15- permite realizar além das imagens microanálises de pontos escolhidos sobre a superfície através do equipamento EDS (Oxford INCA – ACT) acoplado ao MEV e utilizando o software EDS Oxford INCA ENERGY 250.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ponto de operação

Após inúmeras tentativas, determinaram as condições estáveis de operação para ambos os processos, catódico e anódico. Os processos catódicos estáveis foram obtidos com baixas concentrações da solução eletrolítica (~5g/L) e no “equilíbrio”, corrente de ~2,5 A como uma tensão ~ 250 V e temperatura ~ 90°C.

Para os processos anódicos estáveis a concentração foi de ~20 g/L, corrente ~3,5A tensão ~250V.

5.2 Análise das amostras

Foi feita a análise através da espectrometria infravermelha de absorção com a utilização do espectrometro Spectrum 100 com módulo universal ATR Sampling.

Na figura 12 (catódica), podemos identificar algumas bandas importantes. De 3000-3700 cm^{-1} são atribuídas à ligação O-H, provavelmente originadas em reações envolvendo vapor d'água durante os micro-processos.

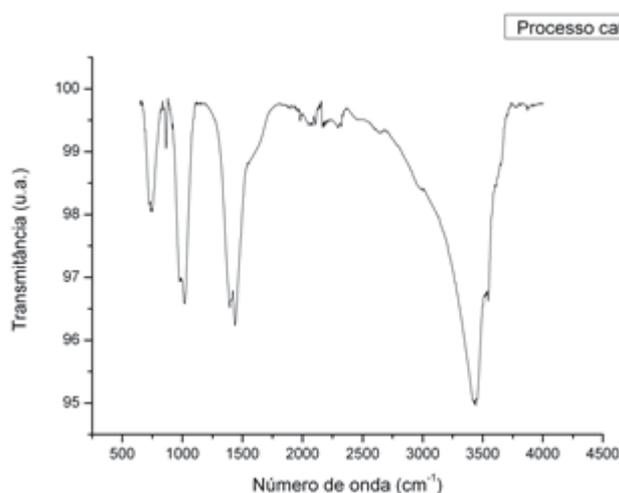


Figura 12 – Espectro de transmitância no infravermelho do filme depositado a plasma no processo catódico.

As bandas entre 3500-3800 cm^{-1} podem representar os modos vibracionais de estiramento em grupos O-H ligados à alumina.

Em 1635 cm^{-1} a banda é devida ao modo vibracional da água absorvida na superfície da amostra.

Em 920-970 cm^{-1} temos o modo de estiramento na ligação Al-O característico em filmes de alumina.

A banda de 400-1000 cm^{-1} são características da contribuição das vibrações de óxidos de alumínio Al_2O_3 .

A banda em 1000 cm^{-1} tem forte contribuição das ligações Si-O-H e ainda nas bandas 1700-2700 cm^{-1} as vibrações de SiH, SiH₂ e SiH₃.

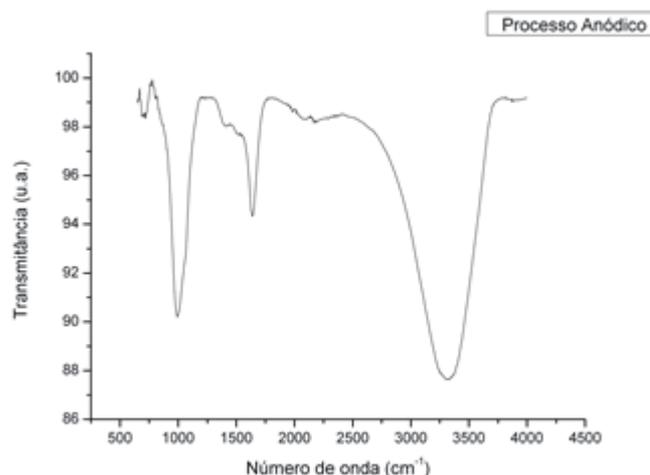


Figura 13 - – Espectro de transmitância no infravermelho do filme depositado a plasma no processo anódico.

Na figura 13 (anódica) observamos o espectro infravermelho do filme depositado sobre a amostra de alumínio (7075) no processamento anódico.

As bandas presentes são as mesmas do processo catódico, a menos da amplitude.

Este fato, qual seja, a semelhança entre os espectros infravermelhos os induzem a concluir que os filmes depositados têm características semelhantes quanto a estrutura química. Este fato realça a grande diferença entre o processo eletrolítico convencional e à plasma. Neste último a dinâmica envolvida no processo permanece, lembrando que os processos são similares nos dois eletrodos.

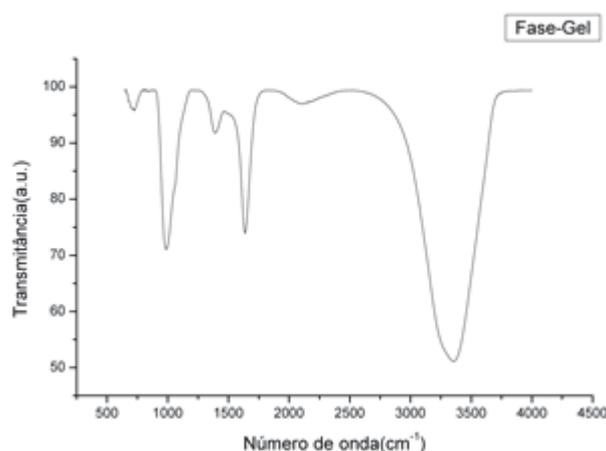


Figura 14 - – Espectro de transmitância no infravermelho da fase gelatinosa decantada, após o processo.

Na figura 14, observamos também grandes similaridades com as figuras anteriores (catódica e anódica) indicando que durante o processo, na fase líquida

encontramos em suspensão parte do material formado na superfície, que posteriormente decanta.

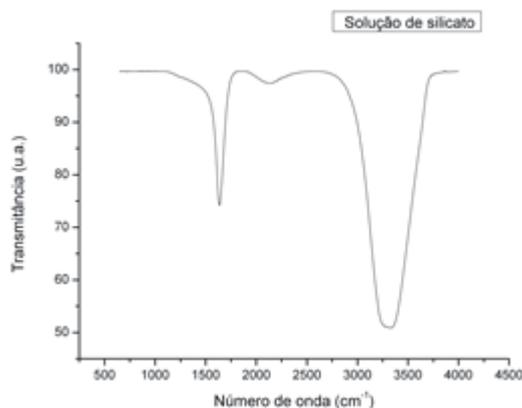


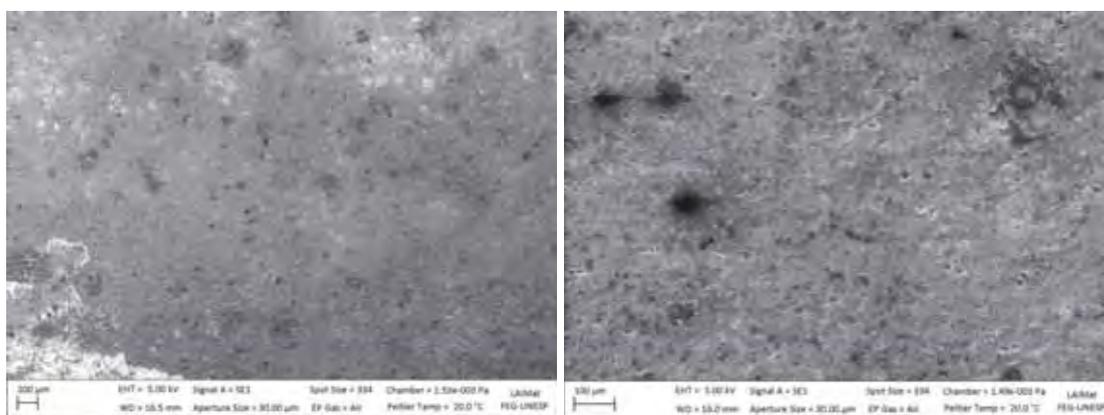
Figura 15 - Espectro de transmitância no infravermelho da solução de silicato, após o processo.

Na figura 15, mostramos a prevalência da banda devido à água e bandas de SiH. Isso reforça a argumentação anterior realizada quanto ao material em suspensão da fase líquida ser proveniente dos processos de descargas dos eletrodos.

5.3 Microscopia de varredura

Como mencionado anteriormente a dinâmica do micro-processo numa bolha leva a uma estrutura superficial peculiar. Esta peculiaridade é caracterizada pela formação de estruturas globulares e depressões, distribuídas de forma aleatória sobre as amostras.

A figura 16 revela o aspecto visual de uma amostra submetida ao um processo catódico, numa sequencia crescente de aumento 50x, 200x, 500x, 1000x e 3000x, revelando a ação pontual das descargas durante a formação de crateras e estruturas globulares.



(a)

(b)

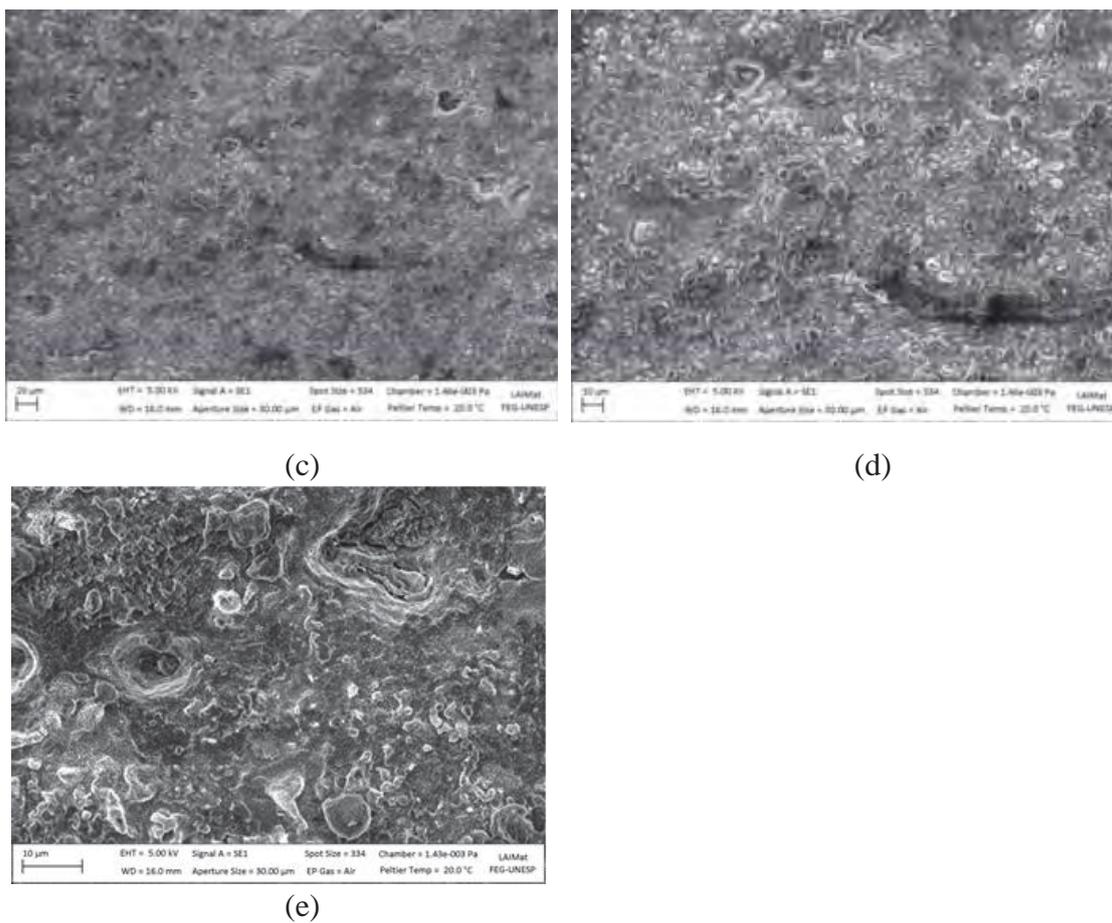


Figura 16 - Imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) ampliadas: (a) 50x, (b) 200x, (c) 500X, (d) 1000x e (e) 3000x.

Na figura 17 observa-se uma formação globular perfeitamente esférica ocorrida durante o processo.

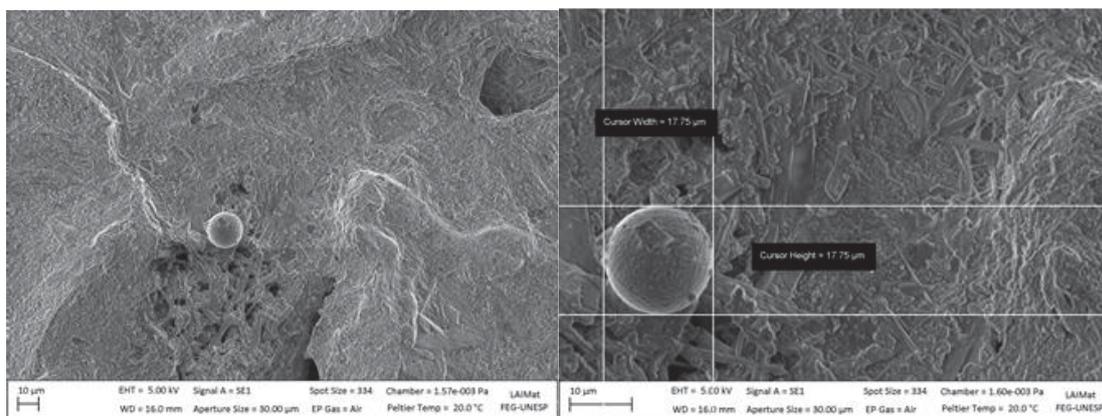


Figura 17 - Imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) ampliadas, 1000x e 3000x, respectivamente.

Podemos observar ainda a ocorrência frequente de trincas como apresentada na figura 18. Uma causa possível dessas trincas pode ser o choque térmico no final do processo, quando é desligada a fonte de tensão e a formação das bolhas cessa, permitindo que a solução fria (100°C) entre em contato repentino com o a amostra a uma temperatura muito acima.

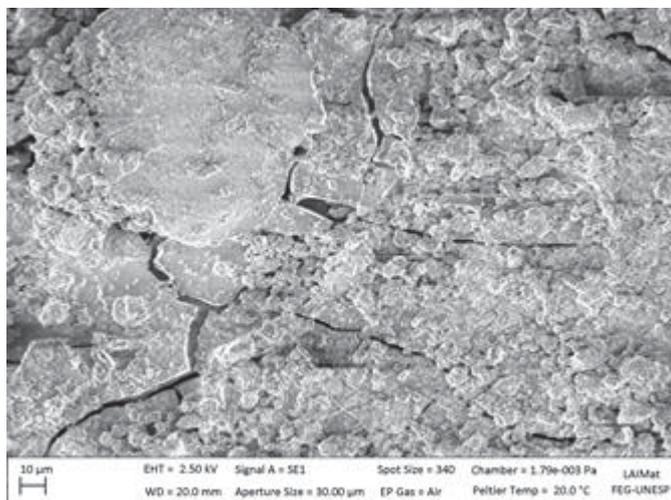


Figura 18 - Imagem obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) ampliada.

5.4 Microanálise da estrutura (eds – energy dispersive spectrometer)

Os dados obtidos da microanálise figura 18 corroboram com os obtidos pela análise infravermelha, revelando a formação do óxido de alumínio sobre a superfície da amostra.

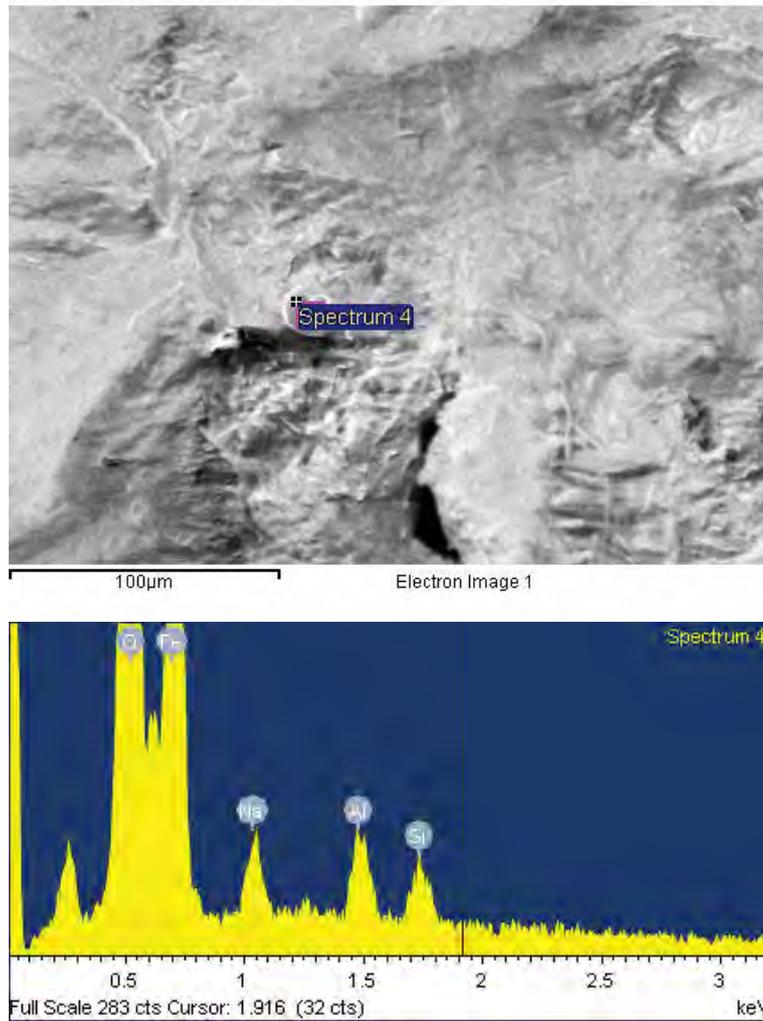


Figura 18 – Dados obtidos pelo EDS, possíveis compostos “identificados”.

- O SiO_2 ;
- Na Albite;
- Al Al_2O_3 ;
- Si SiO_2 ;
- Fe Fe.

6. CONCLUSÃO

O sistema projetado e construído mostrou-se operacional permitindo a realização deste trabalho.

O processo estudado, eletrólise a plasma, mostrou-se de fácil implementação, porém com um potencial extremamente promissor, tanto do ponto de vista do desenvolvimento de novos materiais, de interesse acadêmica, como também para ampliar as aplicações de outros já existentes, como o alumínio.

Do ponto de vista dos resultados obtidos, o processo estudado apresentou uma taxa de deposição extremamente alta, produzindo filmes da ordem submilimétrica visualmente avaliada em um intervalo de tempo de poucos minutos (~15 minutos).

Sobre o substrato de alumínio (7075) foram depositadas camadas de alumina que constitui proteção anticorrosiva e com excelente adesão, provavelmente como é citado na literatura especializada, nas diferentes fases α e γ , influenciando na sua dureza. Os dados experimentais permitiram confirmar as características das descargas elétricas no regime não linear.

Neste trabalho operou-se o sistema num regime inédito, onde o plasma participa desde o início da operação.

REFERÊNCIAS

BROWN, L. S.; HOLME, T. A. **Química geral aplicada à engenharia**. 1.ed. São Paulo: Cenage Learning, 2010. 650p.

DUTRA, A.C. **Proteção catódica: técnica de combate à corrosão**. 4 ed. Rio de Janeiro. 2006. 262p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 353p.

GUPTA, P; DAIGLE, G.T.; RYABKOV, D. Electrolytic plasma technplpgy: Science and engineering – An overview, n.201, p. 8746-8760, jan., 2007.

OLIVEIRA, C. R. **Alteração das propriedades superficiais do alumínio via eletrólise a plasma**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Bauru, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2010.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. vol.2, 2.ed. São Paulo: Makron Books, 1994. 662p.

SKOOG, D.A; **Principios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre, 2002. 836p.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S. J. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, n.122, p. 73-93, jul., 1999.

ZANGRANDI, A. **Alumínio e suas ligas: fundamentos metalúrgicos e tecnológicos**. 1.ed. Lorena: Instituto Santa Teresa, 2008. 104p.