

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”.

BRUNO FERNANDO GIANELLI

**AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA COMPARATIVA DOS PROCESSOS DE
ANODIZAÇÃO E OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA COM PLASMA DE LIGA DE
ALUMÍNIO**

**SOROCABA
2014**

BRUNO FERNANDO GIANELLI

**AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA COMPARATIVA DOS PROCESSOS DE
ANODIZAÇÃO E OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA COM PLASMA DE LIGA DE
ALUMÍNIO**

Tese apresentada como requisito à obtenção do
título de Doutor à Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Nilson Cristino Cruz.

**SOROCABA
2014**

Gianelli, Bruno Fernando.

Avaliação de Ciclo de Vida Comparativa dos Processos de Anodização e Oxidação Eletrolítica com Plasma de Liga de Alumínio / Bruno Fernando Gianelli, 2014

120 f. : il.

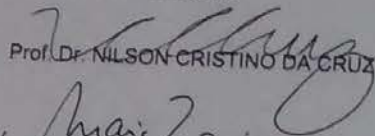
Orientador: Nilson Cristino Cruz

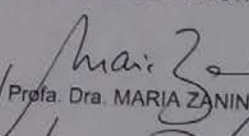
Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

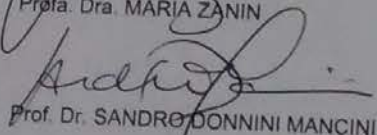
1. Avaliação de ciclo de vida. 2. Oxidação eletrolítica por plasma. 3. Anodização. 4. Filmes finos. 5. alumínio. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

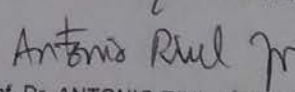
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE BRUNO FERNANDO GIANELLI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

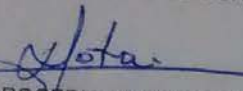
Aos 24 dias do mês de abril do ano de 2014, às 10:00 horas, no(a) Auditório do Campus Experimental da Unesp em Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Campus Experimental / Unidade de Sorocaba, Profa. Dra. MARIA ZANIN do(a) Incoop/Ufscar / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI do(a) Campus Experimental / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de BRUNO FERNANDO GIANELLI, intitulado "ANÁLISE DE CICLO DE VIDA DE LIGAS DE ALUMÍNIO TRATADAS SUPERFICIALMENTE ATRAVÉS DE OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

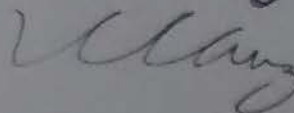

Profa. Dra. MARIA ZANIN


Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI


Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR


Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA

POR RECOMENDAÇÃO DO BANCALISTA O TÍTULO DO
TRABALHO FOI ALTERADO PARA
"AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA COMPARATIVA
DOS PROCESSOS DE ANODIZAÇÃO E OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA
COM PLASMA DE LIGA DE ALUMÍNIO"



Dedico este trabalho a minha esposa Lisle e minha mãe Graça que estiveram presentes em todos os momentos de minha vida, assim como a minha querida Vó Béi, que me ensinou, e a toda a família, que nunca devemos desistir.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas envolvidas no desenvolvimento desta tese, mas em especial a minha família, a minha esposa Lisle, sempre se posicionando ao meu lado, me apoiando e entendendo os dias ausentes, sempre em busca de melhores dados para a tese.

Ao Prof. Nilson Cruz, por ser compreensivo e entender o meu grau de independência, assim como por me apresentar o tratamento de oxidação eletrolítica com plasma e abrir as portas do LaPTec da UNESP – Sorocaba.

Ao Prof. Sandro Mancini por me propiciar o contato inicial com o conceito de ACV e pelos incentivos em continuar atuando nesse meio.

A todos os servidores do IFSP – Itapetininga e da UNESP – Sorocaba pelo apoio e compreensão durante o desenvolvimento da tese

Ao Prof. Fábio Carvalho por me ajudar nas dificuldades enfrentadas na montagem do reator e me auxiliar com os entraves elétricos.

Aos professores Wladimir e Yukio, por me auxiliarem na obtenção das amostras necessárias e no processamento das mesmas.

Aos professores Alberto e João Lúcio por abrirem as portas da UFSCAR –Sorocaba, em conjunto com o Prof. Fábio Leite.

Vale aqui um agradecimento especial ao bolsista de iniciação científica Fernando Soares, que me auxiliou no desenvolvimento desse projeto.

Deixem que o futuro diga a verdade e avalie cada um de acordo com suas realizações. O presente pertence a eles, mas o futuro, pelo qual sempre trabalhei, pertence a mim.

Nikola Tesla

GIANELLI, B. F. Avaliação de Ciclo de Vida Comparativa dos Processos de Anodização e Oxidação Eletrolítica com Plasma de Liga de Alumínio. 2014. 120 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Campus Experimental de Sorocaba, Sorocaba, 2014.

RESUMO

Este projeto se propôs a realizar o tratamento superficial de ligas de alumínio por meio do método de oxidação eletrolítica com plasma (PEO) e elaborar uma avaliação de ciclo de vida (ACV) comparativa entre este processo e o de anodização convencional. Com tal intuito definiu-se como unidade funcional, uma amostra de alumínio AA5052-H34, com $11,1 \text{ cm}^2$, sendo que para o processo de PEO empregou-se uma solução de 20 gramas de Na_2SiO_3 por litro de água deionizada, mantendo a densidade de corrente em $i = 0,01 \text{ A/cm}^2$ e utilizando a mesma solução em 06 séries consecutivas de tratamento. Os resultados de caracterizações dos filmes indicaram que as propriedades dos revestimentos começam a divergir após a terceira reutilização da solução. Assim, a quantidade de insumos foi alterada para $6,67 \text{ g (Na}_2\text{SiO}_3) / 333 \text{ mL (H}_2\text{O)}$, influenciando a ACV desse tratamento superficial. As resistências à corrosão e abrasão foram avaliadas para determinar a vida útil das amostras revestidas por ambos os processos. Com isso verificou-se que a correta relação entre a unidade funcional de ambos os tratamentos é de 26 amostras anodizadas por amostra tratada via PEO. Baseado nos dados expostos realizou-se a ACV dos processos, constatando cinco categorias de impacto relevantes: “Combustíveis Fósseis”, “Respiráveis Inorgânicos”, “Carcinogêneos”, “Mudança Climática” e “Minerais”, todas elas com um impacto maior para a anodização. Sendo assim, é possível constatar o menor impacto ambiental do processo de oxidação por plasma eletrolítico em comparação à anodização convencional.

Palavras-chave: Avaliação de ciclo de vida, oxidação por plasma eletrolítico, anodização, filmes finos, alumínio.

ABSTRACT

The aim of the present project was to perform a surface treatment of aluminum alloys through the plasma electrolytic oxidation (PEO) method and implement a life cycle assessment (LCA) comparison between this process and the conventional anodizing. Within this context it was defined as functional unit an aluminum AA5052-H34 sample with 11.1 cm^2 , while the PEO process performed using a solution of 20 grams of Na_2SiO_3 per liter of deionized water and a current density kept at $i = 0.01 \text{ A / cm}^2$. The same solution has been reused for 6 consecutive treatments. The results of film characterization revealed the divergence of the coating properties after the third reutilization of the solution, changing the amount of inputs used to 6.67 g (Na_2SiO_3) / 333 mL (H_2O), affecting the LCA for this surface treatment. Corrosion and wear resistances have been adopted as indicative of the lifetime of samples coated by both methods. According to the results, the correct relationship between the functional unit of both treatments was defined as 26 anodized samples to each PEO sample. Based on the above data a LCA was performed for both processes, finding out five relevant impact categories: "Fossil Fuels", "Inorganic Resp.", "Carcinogens", "Climate Change" and "Minerals", all of them with greater impact on the anodizing. According to the results, it is possible to note a lower environmental impact of PEO surface treatment as compared to conventional anodizing.

Key words: Life cycle assessment, plasma electrolytic oxidation, anodizing, thin films, aluminum.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS DA TESE	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 O processo de anodização convencional.	16
3.2 O processo de revestimento por oxidação eletrolítica com plasma.	18
3.3 A Avaliação de Ciclo de Vida.	22
3.4 As diferentes fases de uma ACV.	24
3.4.1 Objetivo e Escopo.	25
3.4.2 Análise de Inventário.	26
3.4.3 Avaliação de Impacto.	27
3.4.4 Interpretação.	29
3.5 Os Eco-Indicadores de uma ACV	29
3.5.1 Danos à saúde humana	30
3.5.1.1 A escala de medida DALY	30
3.5.2 Danos à qualidade do ecossistema	31
3.5.2.1 As escalas de medida PAF e PDF	31
3.5.3 Danos aos recursos naturais.	32
3.6 Indicador de categoria para ACV – Eco Indicator 99	33
3.6.1 Caracterização e Agrupamento.	35
3.6.2 Normalização.	37
3.6.3 Ponderação	37
3.7 Estudos de ACV aplicados à anodização e PEO	39
4 METODOLOGIA	40
4.1 Material empregado	41
4.2 Preparação das amostras	42
4.3 Preparação da solução eletrolítica	44
4.4 Tratamento superficial.	45
4.5 Caracterização do filme fino.	48

4.5.1 Espessura do filme.....	49
4.5.1.1 Método de ultrassom	49
4.5.1.2 Método de microscopia ótica.....	50
4.5.1.3 Método do degrau.....	51
4.5.2 Rugosidade média superficial – Ra	54
4.5.3 Imageamento e tamanho de grão por microscopia ótica	55
4.5.4 Microscopia de força atômica.....	56
4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
4.6 Determinação da Vida Útil.....	58
4.6.1 Ensaio de Abrasão – Pino sobre Disco.....	59
4.6.2 Ensaio de Corrosão – Névoa Salina	60
4.7 Avaliação de Ciclo de Vida.....	61
4.7.1 A Fronteira do Sistema e sua Unidade Funcional	62
4.7.2 Dados de Entrada.....	62
4.8 Software de avaliação de ciclo de vida.....	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 Tratamento superficial.....	66
5.2 Caracterização do filme fino.....	67
5.2.1 Medição de espessura do filme depositado	67
5.2.1.1 Método do ultrassom	67
5.2.1.2 Método da microscopia ótica.....	68
5.2.1.3 Método do degrau.....	70
5.2.1.4 Análise dos métodos empregados.....	71
5.2.2 Rugosidade média (Ra)	72
5.2.3 Imageamento	73
5.2.3.1 Microscopia ótica	73
5.2.3.2 Microscopia de força atômica - AFM.....	77
5.2.4 Tamanho de grão	81
5.3 Microscopia eletrônica de varredura	82
5.3.1 Espectroscopia de energia dispersiva	85
5.4 Ponto de baixa concentração da solução eletrolítica	86
5.5 Avaliação de ciclo de vida.....	87
5.5.1 ACV – Oxidação Eletrolítica com Plasma	87

5.5.2 ACV - Anodização	92
5.6 Determinação da Vida Útil	97
5.6.1 Ensaio de Abrasão – Pino sobre Disco	97
5.6.2 Ensaio de Corrosão – Névoa Salina	98
5.7 ACV – Comparativa PEO x Anodização	99
5.7.1 ACV – Comparativa unitária	99
5.7.2 ACV – Comparativa proporcional	102
6 DISCUSSÃO FINAL E CONCLUSÃO	107
7 TRABALHOS FUTUROS	111
8 DIVULGAÇÕES	112
9 REFERÊNCIAS	114

1 INTRODUÇÃO

A adesão da camada protetora ao material base de alumínio é de extrema importância para o seu desempenho anticorrosivo e aumento de resistência abrasiva, estando diretamente relacionada à eficácia do substrato de desenvolver uma superfície com capacidade de ancoragem, fornecendo assim um travamento mecânico entre ambas as camadas, protetora e base.

No que diz respeito ao alumínio, um dos processos amplamente empregados para a proteção superficial é a anodização, que propicia as características necessárias para aumento de sua vida útil. Tal processo corresponde à oxidação forçada do material, sendo constituída de uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) depositada por meio da aplicação de uma diferença de potencial contínua ao metal imerso em uma solução de ácido sulfúrico. No entanto esta operação gera uma grande quantidade de efluentes líquidos com pH ácido e altas concentrações de resíduos de alumínio, o que exige um tratamento físico-químico do efluente para se atender as normas ambientais atualmente vigentes. (GOMES, 2005 ; SILVA, 1981 ; METALS HANDBOOK, 1987)

Uma técnica que pode atender tanto a necessidade de melhora da superfície do material, como a redução dos efluentes gerados durante o processo de deposição, minimizando o impacto ambiental, é a oxidação eletrolítica com plasma (PEO), uma técnica relativamente nova na área de ciência dos materiais. Este sistema emprega dois métodos principais, conhecidos como oxidação eletrolítica com plasma (VOEVODIN et al., 1996 ; NIE et al., 2000) e saturação eletrolítica com plasma (NIE et al., 2001).

Os sistemas experimentais para tratamento com PEO são similares aos usados nos processos convencionais de anodização. Todavia, as diferenças de potencial empregadas no

PEO podem exceder algumas centenas de volts, enquanto na anodização as tensões tipicamente não ultrapassam 20 V.

Outra mudança significativa está relacionada com a configuração do sistema, enquanto que na maioria dos processos convencionas opera-se um sistema bifásico (eletrodo / eletrólito), no processo de plasma eletrolítico por oxidação do anodo emprega-se um sistema trifásico eletrodo / plasma / eletrólito, e no processo de plasma eletrolítico de saturação, emprega-se um sistema quadrifásico, eletrodo / dielétrico / plasma / eletrólito (YEROKHIN et al., 1999). A camada protetora forma-se na região aonde ocorre a descarga do plasma, causando uma interação química, que origina determinados óxidos (VOEVODIN et al., 1996 ; NIE et al., 2000) e nitretos (NIE et al., 2001) na superfície do substrato a ser tratado.

Nessa pesquisa empregou-se o plasma eletrolítico por oxidação do anodo, sendo o eletrodo um corpo de prova da liga de alumínio AA5052-H34. Com base em trabalhos prévios optou-se por utilizar soluções de água deionizada e metassilicato de sódio como eletrólito.

Posteriormente os resultados obtidos, tanto da etapa de anodização, como da etapa de oxidação eletrolítica com plasma foram submetidos a uma avaliação de ciclo de vida para se determinar quais dos processos possui menor impacto ambiental.

2 OBJETIVOS DA TESE

Esta tese pretende demonstrar que o processo de proteção superficial em placas de alumínio, empregando como meio de tratamento o plasma eletrolítico por oxidação do anodo, apresenta menor impacto ambiental e maior vida útil, caracterizadas pelas resistências à abrasão e corrosão, em comparação ao processo de anodização convencional, amplamente empregado nas aplicações industriais.

Os objetivos específicos desta tese são:

- 1) Caracterizar o filme fino obtido pela deposição por oxidação eletrolítica com plasma.
- 2) Determinar o ponto de baixa concentração do eletrólito empregado como meio para deposição.
- 3) Determinar a alteração da vida útil dos materiais tratados superficialmente, sob os aspectos de resistência à abrasão e corrosão.
- 4) Realizar as avaliações de ciclos de vida de ambos os processos, assim como uma avaliação de ciclo de vida comparativa, levando-se em conta os dados obtidos nos itens 2) e 3) dos objetivos específicos.
- 5) Identificar e interpretar as categorias de impacto das avaliações de ciclo de vida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O processo de anodização convencional.

A proteção superficial do alumínio, empregando o atual processo por anodização, surgiu comercialmente em 1927, desenvolvida por Gower e O'Brien (EBNESAJJAD et al., 2013), e se baseia na oxidação acelerada da superfície do metal, sendo caracterizada pelos seguintes passos (MENEGHESSO *et al.*, 2006; MENEGHESSO *et al.*, 2007):

- Enganchamento: fixação das peças de alumínio, permitindo o transporte das mesmas e a passagem de corrente elétrica necessária para iniciar o tratamento.
- Desengraxe: limpeza da superfície das peças de alumínio para retirada de contaminantes, normalmente com o emprego de ácido sulfúrico.
- Decapagem: etapa destinada à obtenção de uma superfície mais homogênea da peça a ser tratada, empregando para isto soda cáustica (hidróxido de sódio).
- Neutralização: banho composto por ácido sulfúrico diluído, para neutralizar o filme formado pela etapa de decapagem, originando um primeiro filme com característica porosa.
- Anodização: o tratamento superficial propriamente dito. Através da aplicação contínua de diferença de potencial elétrico nas peças imersas em uma solução de ácido sulfúrico, tem-se a formação de uma camada superficial de óxido de alumínio.
- Coloração: etapa destinada a colorir a camada anódica.

- Selagem: destinada a obter uma superfície livre de poros e mais homogênea.

O processo de anodização é rápido e bem estabelecido. Os resíduos gerados, principalmente os efluentes líquidos, passam por um tratamento físico-químico que permite recuperar boa parte da matéria prima originalmente utilizada, tal como o ácido sulfúrico e o hidróxido de sódio, permitindo assim não apenas a redução do impacto ambiental, mas também a redução do custo de produção (GOMES, 2005). O resultado final do tratamento físico-químico é o lodo, considerado um resíduo não perigoso e não inerte, embora se encontre dentro dos limites impostos pela legislação ambiental. Tal material é constituído essencialmente por hidróxido de alumínio (70 – 80% do peso do resíduo), água, sódio ou cálcio e sulfato de alumínio (SARTOR, 2006). Vale ressaltar que grande parte das indústrias acondicionam o lodo em “containers” porosos, para reduzir sua umidade e consequentemente seu peso, o que tende a facilitar o transporte. (PEREIRA *et al*, 2000; BALCKEVICH, 1984)

No entanto, um ponto negativo de tal processo é a grande quantidade de lodo gerado, na proporção de uma tonelada para cada tonelada de alumínio anodizado, acarretando um alto custo de transporte e disposição final nos aterros. Dados da União Europeia estimam tais custos na ordem de US\$ 30 por tonelada, sendo que a indústria europeia gera aproximadamente 100.000 toneladas de lodo ao ano. (RIBEIRTO *et al.*, 2004). No Brasil, a Associação Brasileira de Alumínio estima a produção nacional de alumínio anodizado na ordem de 1.300 toneladas/ano (SARTOR, 2006). Outro ponto extremamente negativo da anodização do alumínio provém do emprego de matérias primas com alto impacto ambiental e danosos à saúde humana, como o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico.

3.2 O processo de revestimento por oxidação eletrolítica com plasma.

O plasma pode ser definido como um gás ionizado, composto por elétrons, íons (positivos e negativos), átomos e/ou moléculas do gás (excitados ou não) e fótons (YASUDA, 1985). Devido à presença de espécies reativas e altamente energéticas, os plasmas podem ser empregados na modificação da superfície de determinados sólidos. Tais alterações superficiais relacionam-se com vários fatores do processo de geração do plasma, tais como: a temperatura de operação, a intensidade de corrente aplicada, a concentração de elétrons e íons presentes, entre outros (LIEBERMAN *et al.*, 1994; MOROSOFF, 1990).

No que concerne ao procedimento de oxidação eletrolítica com plasma, vários estudos constataram a divergência do regime da eletrólise normal de Faraday quando a diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução aquosa ultrapassava certo valor (KELLOGG, 1950; HICKLING, 1971; HICKLING *et al.*, 1964; GARBARZ-OLIVIER *et al.*, 1978). Quando tais eletrodos possuem uma grande diferença de área superficial, ocorrerá um aumento do campo elétrico ao redor do eletrodo de menor área (anodo), o que provocará seu aumento de temperatura. Após algum tempo, a solução próxima ao anodo começará a gerar gases, que formarão um invólucro ao redor deste eletrodo (PAULMIER *et al.*, 2007).

Levando-se em conta que a condutividade elétrica deste invólucro é significativamente inferior à da solução líquida, com o aumento gradativo da tensão ocorre um centelhamento no interior do gás. Tais centelhamentos iniciam o processo de ionização do gás originando uma descarga elétrica dentro das bolhas, que se estende por toda a superfície do anodo, recobrindo-o, com uma camada superficial contínua. Para controlar tal camada é necessário determinar e/ou regular algumas variáveis do processo, tais como, diferença de

potencial aplicada, características físicas do plasma, resistência elétrica da solução e características físico-químicas do próprio anodo (PAULMIER *et al.*, 2007). A Figura 1 apresenta algumas regiões características do surgimento do plasma ao redor do eletrodo.

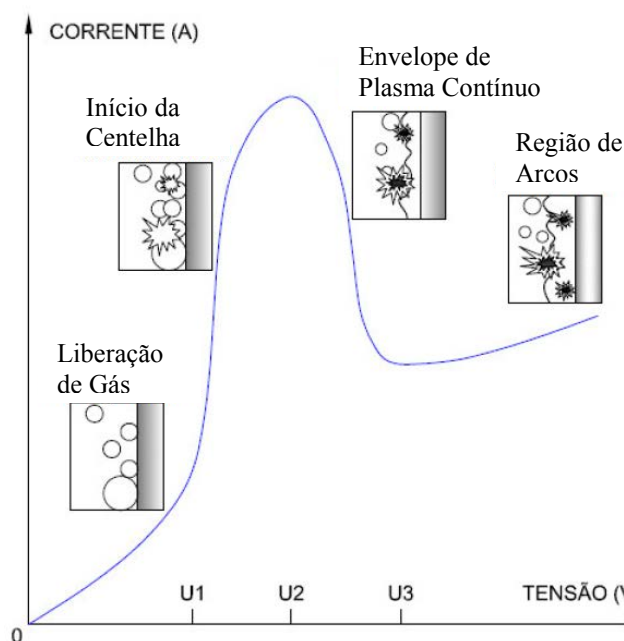


Figura 1 – Correlação da Tensão x Corrente com o processo de formação do plasma ao redor do eletrodo (Adaptado de YEROKHIN *et al.*, 1999)

A região conhecida como “Liberação de Gás”, ocorre em baixas tensões (região 0 – U1), e segue a lei de Ohm. Em tal região observa-se uma grande liberação de gases ao redor do anodo (YEROKHIN *et al.*, 1999; GUPTA *et al.*, 2007). A segunda região, “Início da Centelha” (região U1 – U2), apresenta grande variação da corrente e luminescência intermitente, devido a constante vaporização da solução ao redor do anodo, em consequência do superaquecimento do eletrodo (GUPTA, *et al.*, 2007). Em tensões superiores a U2 tem-se início a formação do “Envelope de Plasma Contínuo”, devido a intensos campos elétricos, entre 10^6 e 10^8 V/m, o que propicia a ionização do invólucro de gases. Em tensões ainda

maiores, acima de U3, na “Região de Arcos”, a rigidez dielétrica da camada de óxido começa a ser rompida, levando ao surgimento de micro arcos sobre o eletrodo (YEROKHIN *et al.*, 1999; YEROKHIN *et al.*, 1997).

A mesma análise feita anteriormente, referente ao surgimento das descargas, mediante a variação da tensão aplicada, pode ser empregada para se explicar a formação e crescimento do filme sobre o eletrodo (Figura 2).

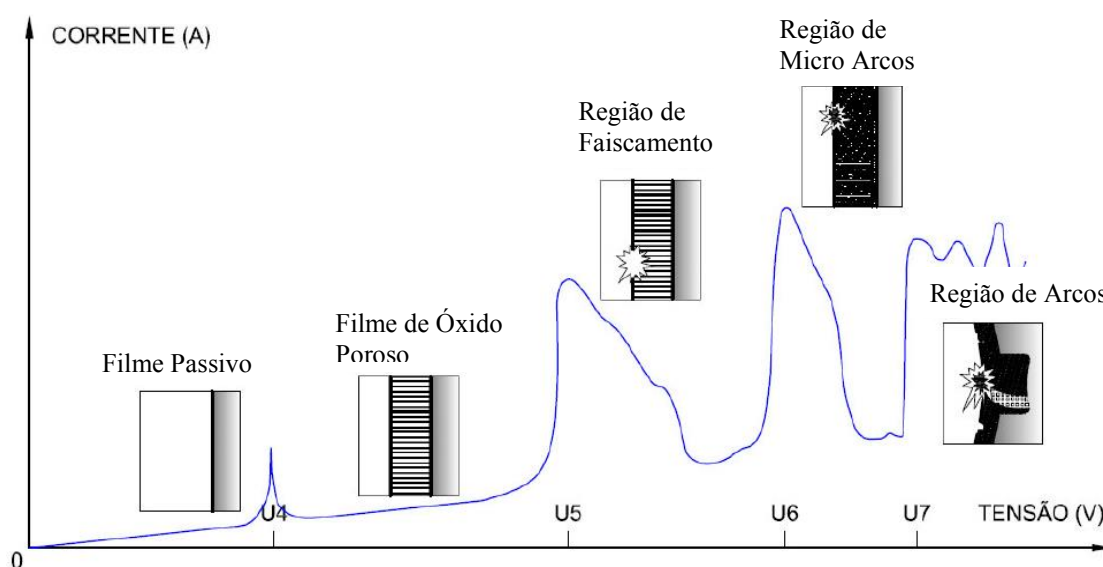


Figura 2 – Correlação da Tensão x Corrente com o processo de formação do filme fino sobre o eletrodo – (Adaptada de YEROKHIN *et al.*, 1999)

Entre os pontos 0 e U4 (“Filme Passivo”), ocorre a oxidação do metal base (eletrodo) de forma semelhante à que acontece durante a anodização. Quando o potencial de corrosão do metal é atingido, tal filme começa a ser dissolvido e um novo filme, mais poroso, inicia sua formação (região U4 – U5). Em tensões próximas a U5, ocorre uma “Região de Faiscamento” na qual o processo de centelhamento tem início, espalhando-se ao redor do eletrodo, propiciando a formação de um filme contínuo sobre sua superfície (YEROKHIN *et*

al., 1999). Devido ao crescimento do filme, ocorre um aumento da resistividade da superfície do substrato, dificultando o surgimento de um plasma homogêneo e originando micro arcos (“Região de Micro Arcos”, região U6 – U7), que propiciarão uma melhor “ancoragem” do filme, fundindo-o ao substrato. No entanto, se a tensão for elevada a patamares superiores que U7, “Região de Arcos”, tais arcos passam a ficar intensos, danificando o filme e acarretando defeitos superficiais (YEROKHIN *et al.*, 1999).

Vale ressaltar que durante o procedimento de deposição por oxidação eletrolítica com plasma, a principal característica monitorada é a densidade de corrente através do eletrólito, sendo que esta deve ser mantida em uma faixa de operação variando entre 0,01 e 0,30 A/cm² (YEROKHIN *et al.*, 1999; GUAN *et al.*, 2008).

Embora estudos baseados em tal processo de tratamento superficial tenham iniciado na década de 50, a dificuldade em estabilizá-lo, assim como seu alto custo operacional para a época, dificultaram sua adoção comercial imediata (KERONITE, 2013). No entanto, a partir de 2002 algumas empresas passaram a adotar tal tratamento como alternativa para obtenção de materiais de alto desempenho, tais como peças automotivas e náuticas, trocadores de calor, ferramentas e moldes para processos de extrusão e injeção, na indústria petrolífera em geral e em aplicações aeroespaciais. Isso se deve ao desempenho do filme obtido, principalmente relacionado à dureza superficial e resistência à corrosão, além da quase não geração de resíduos, características essas que passam a ser interessantes, pois, além de propiciar um aumento da vida útil das peças tratadas, reduzindo assim a substituição das mesmas no decorrer do tempo, também propicia um processo de tratamento superficial com geração de resíduos aparentemente inertes e, por conseguinte de baixo impacto ambiental (KERONITE, 2013).

3.3 A Avaliação de Ciclo de Vida.

A análise de todas as etapas da vida útil de um produto, desde sua produção, contemplando o consumo de matéria prima, energia e água para fabricá-lo, passando pela sua comercialização, uso e disposição final de seus resíduos, tanto do processo produtivo, quanto ao término de sua vida útil, corresponde a avaliação de ciclo de vida (ACV) deste material (BARBIERI *et al.*, 2009, CURRAN, 1996). A Figura 3 ilustra a interdependência de cada uma das etapas da vida útil de um produto, indicando que o mesmo “carrega” consigo os impactos ambientais decorrentes das etapas anteriores do seu processo de produção e/ou consumo (CURRAN, 1996).

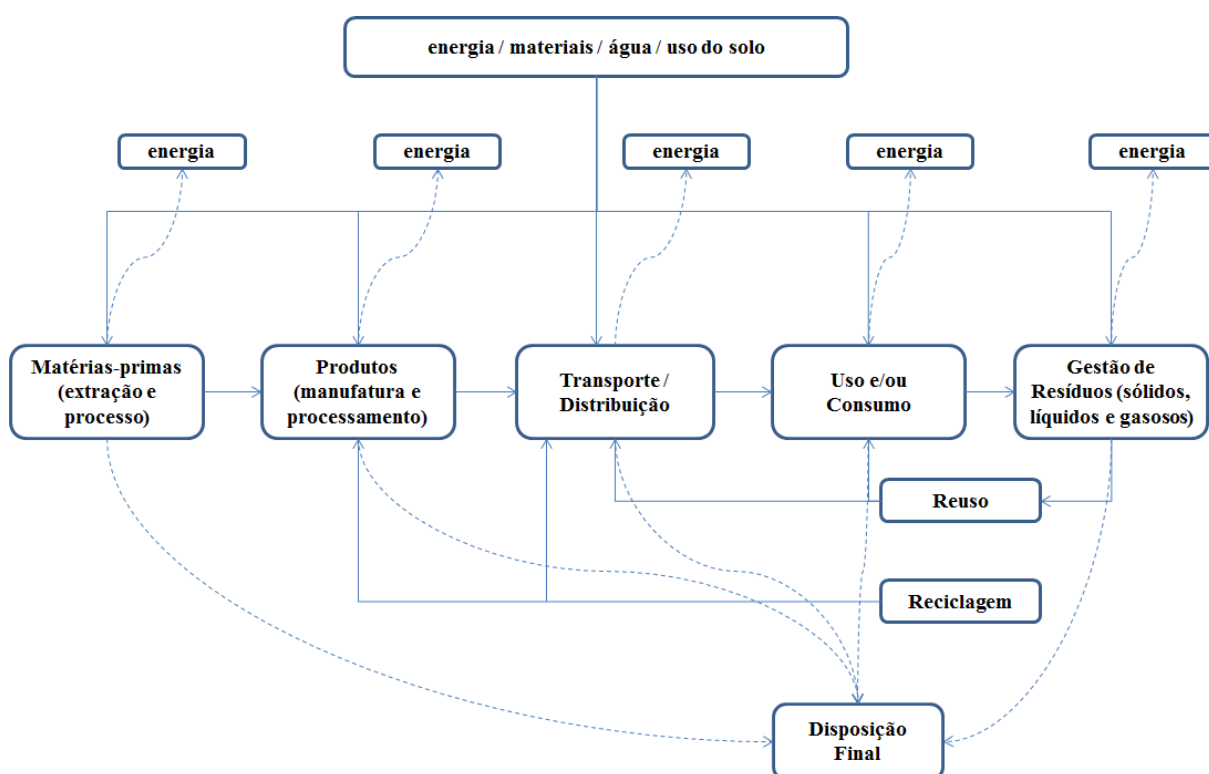


Figura 3 – Fluxo do ciclo de vida de um produto (Adaptado de BARBIERI *et al.*, 2009)

A ACV auxilia no processo de tomada de decisão dentro de uma empresa, pois possibilita simulações do impacto ambiental, tais como: substituição da matéria prima utilizada, troca do sistema energético empregado em determinada etapa produtiva, substituição de um processo produtivo, entre outros (FERREIRA, 2004). Segundo Curran (2006), um estudo de ACV permite a realização de várias ações, dentre elas:

- Desenvolver um sistema de avaliação das consequências ambientais inerentes a um produto e/ou serviço.
- Servir como ferramenta de planejamento, para empresas, governo e sociedade, permitindo aos mesmos realizar um balanço ambiental de um processo ou produto.
- Quantificar os efluentes líquidos e gasosos, assim como os resíduos sólidos, de cada uma das etapas do ciclo de vida de um produto, ou até mesmo de um processo específico dentro de sua cadeia produtiva.
- Auxiliar na identificação de mudanças que venham a ocorrer no meio ambiente, mediante as alterações realizadas no ciclo de vida de um produto.
- Estimar os efeitos ambientais provocados, no âmbito local, regional e mundial, pelo consumo de produtos/serviços.
- Comparar o impacto ambiental de dois produtos ou processos com a mesma finalidade.

No entanto, a ACV possui algumas limitações, dentre as quais podemos citar a diferença entre matrizes energéticas de regiões distintas (ALEXANDER *et al.*, 2000), como, por exemplo, a matriz europeia, que é caracterizada pelo emprego de termelétricas e centrais nucleares, enquanto que a matriz brasileira emprega essencialmente hidroelétricas para geração de energia. Tendo em vista que a avaliação de ciclo de vida de um produto carrega consigo o impacto causado por etapas anteriores a seu processo produtivo (dentre elas a

geração de energia para sua fabricação), tais variações nas matrizes energéticas irão, em maior ou menor grau, afetar o resultado final.

Baseado na grande discrepância que então ocorria entre inúmeros estudos de ACV, a International Organization for Standardization adotou uma metodologia padrão de estudo e desenvolveu a série de normas ISO 14040 (COLTRO, 2007). Em 2001 o subcomitê de ACV, da Associação Brasileira de Normas Técnicas, realizou a internacionalização da normativa NBR ISO 14040:2001 e atua desde então em conjunto com a Associação Brasileira do Ciclo de Vida – ABCV para difundir e manter a metodologia no Brasil (GADEA, 2010). Atualmente, os principais estudos de ACV realizados no Brasil focam: a rotulagem ambiental (UNICAMP), a aplicação no desenvolvimento de novos produtos e soluções (USP São Carlos), a ACV social (UTFPR) e, principalmente, no estudo comparativo de produtos e soluções vigentes (Grupo de Prevenção de Poluição – USP) (ABCV, 2013).

3.4 As diferentes fases de uma ACV.

A normativa ISO 14040 (2010) estabelece em quatro fases o processo de avaliação de ciclo de vida de um produto e/ou serviço (Figura 4).

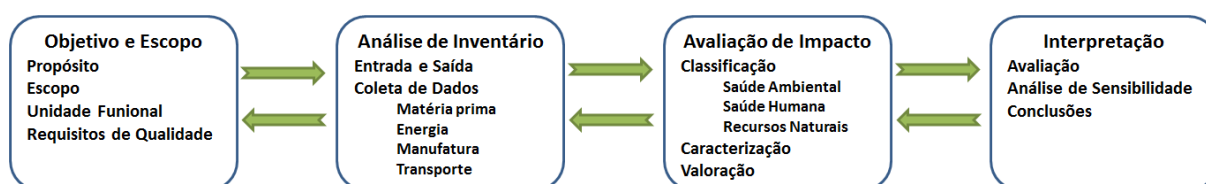


Figura 4 – Fases de uma Avaliação de Ciclo de Vida (Adaptado de CHEHEBE, 1997)

3.4.1 Objetivo e Escopo

O objetivo e o escopo referem-se à fase inicial do processo de ACV, enquanto o primeiro possui como foco o que se pretende realizar com tal avaliação, o segundo debruça-se na condução do estudo e na aplicabilidade dos resultados obtidos. Essa fase inicial da avaliação, regida pelas normas ISO 14040 e 14041, deve delimitar quais processos, insumos, consumo de energia, entre outros itens, serão relevantes para o objeto de pesquisa e quais deverão ser desconsiderados durante o processo de avaliação (IBRAHIM, 2007). Segundo Ibrahim (2007), nesta etapa descreve-se o produto analisado, delimitando sua fronteira de estudo e discorrendo a respeito das razões para realização de tal avaliação, sendo interessante também a definição do método empregado para coleta de dados, assim como sua abrangência geográfica e unidade funcional empregada.

A norma ISO 14040 (2001) especifica claramente que nesta fase devem ser consideradas os seguintes itens:

- as funções do sistema: definição da função do produto a ser estudado e sobre quais características o mesmo irá ser avaliado;
- a unidade funcional: o conceito de ACV baseia-se na geração de cenários alternativos, sendo assim é necessário definir e quantificar a unidade funcional comum a todos os cenários, ou seja, a comparação entre um item descartável e outro reutilizável apenas será plausível, mediante uma ponderação entre eles;
- as fronteiras do sistema: além das fronteiras geográfica e temporal, também leva-se em conta a fronteira interna do ciclo de vida de um produto, considerando-se apenas o ciclo produtivo, apenas o ciclo de consumo, apenas o ciclo de descarte, ou uma combinação dos mesmos;

- os procedimentos de alocação: descrição da contribuição de cada uma das matérias-primas e seu impacto na avaliação do ciclo de vida;
- os tipos de impacto e sua metodologia de avaliação e interpretação dos dados: definição da metodologia de avaliação a ser empregada;
- os requisitos dos dados: elaboração de um fluxograma do processo, diferenciando os dados primários, diretamente relacionados à avaliação de ciclo de vida estudada, dos dados secundários, que servem de suporte aos dados primários, tais como, eletricidade, transporte, tratamento de resíduos e materiais auxiliares;
- as suposições consideradas: inclusão de hipóteses simplificadoras para facilitar a ACV. No entanto, recomenda-se cautela ao empregar tal item;
- os requisitos de qualidade dos dados iniciais estabelecidos: definição de cobertura temporal, geográfica, tecnológica, precisão, consistência e reprodutibilidade dos métodos adotados, incerteza da informação, fontes de dados e representatividade.

Esta fase pode ser alterada no decorrer da ACV, pois ela é caracterizada por ser uma metodologia interativa e interdependente (Figura 4), podendo um levantamento de dados futuros obrigar ajustes no escopo inicial (FERREIRA, 2004).

3.4.2 Análise de Inventário.

Esta etapa refere-se à coleta de dados propriamente dita, assim como a quantificação das entradas e saídas da fronteira do sistema. A normativa ISO 14040 (2001) explicita que tal processo pode alterar e provocar mudanças na fase de escopo e objetivo, pois

à medida que os dados são obtidos, passa-se a conhecer mais a respeito do ciclo de vida do produto.

O ciclo de vida nesta fase deve ser representado em sua totalidade, com suas operações e processos interconectados, sendo que os dados devem ser coletados para cada etapa do processo produtivo / consumo / descarte, e agrupados mediante seu impacto ambiental perante todo o sistema produtivo (FERREIRA, 2004).

3.4.3 Avaliação de Impacto.

A avaliação de impacto acaba por atingir dois objetivos de extrema importância dentro de uma ACV, ela permite agregar dados, identificando as categorias de impacto que cada elemento inventariado na etapa anterior pode contribuir e tornar explícito os dados mais relevantes (CONSOLI, 1993). Na avaliação de impacto é possível selecionar determinadas categorias de impacto, sendo que algumas delas possuem um impacto global (efeito estufa e depleção da camada de ozônio), enquanto outras causam impacto local ou regional (efeitos toxicológicos e chuva ácida). Dentre as categorias de impacto podemos citar: aquecimento; depleção da camada de ozônio; acidificação; eutrofização; ecotoxicidade; saúde humana; uso do solo, combustíveis fósseis, entre outros (COLTRO, 2007).

Alguns pontos, entretanto, devem ser levados em conta ao se optar por determinada categoria de impacto, a normativa ISO 14042 (2000), explicita que o conjunto de categorias selecionadas deve abranger uma grande gama de impactos ambientais a serem analisados, mas devem ser minimamente sobrepostas, evitando uma contabilização dupla das mesmas.

Para uma correta interpretação dos dados, a etapa de avaliação de impacto de ciclo de vida (AICV) é dividida em 04 sub-etapas principais:

1. Caracterização: os resultados são separados em determinadas classes, baseados nas categorias de impacto previamente selecionadas. No entanto, caso ocorra que um elemento contribua para mais de uma categoria, as normativas ISO 14042 (2000) e ISO 14047 (2003), estabelecem determinadas regras: ao contribuir simultaneamente para diferentes categorias, o elemento deve ser considerado como alocado 100% em cada uma delas. No entanto, quando um elemento contribuir de modo não simultâneo para diferentes categorias, os resultados deverão ser considerados parcialmente para cada uma, mediante sua contribuição.

2. Normalização: esta sub-etapa consiste no cálculo da magnitude do impacto causado por um determinado elemento, em comparação a uma informação de referência, sendo baseado em um período específico, tal etapa tende a facilitar a interpretação de dados, pois após a etapa de caracterização gera-se uma grande quantidade de informações expressas em diferentes unidades, após a normalização, tais informações são expressas em uma única unidade adimensional, dita unidade de referência (FERREIRA, 2004).

3. Agrupamento: neste ponto é possível ordenar as categorias de impacto mediante características como; emissão atmosférica, recursos consumidos, impacto global, regional ou local, entre outros; ou baseado em uma ordem hierárquica (alta, média, baixa prioridade) (FERREIRA, 2004).

4. Ponderação: neste último passo é atribuído um peso a cada categoria de impacto, levando-se em conta sua importância, permitindo assim realizar um ajuste fino na etapa de normalização. A ISO 14047 (2003) estabelece um tripé para o processo de ponderação, levando-se em conta o impacto monetário, social e ambiental (GADEA, 2010).

3.4.4 Interpretação.

Ao término das três etapas anteriores, e com o objetivo e escopo definidos previamente, realiza-se a interpretação dos resultados obtidos. De acordo com Valt (2004) as conclusões resultantes dessa etapa, permitem identificar estágios críticos no ciclo de vida do produto/serviço analisado e que necessitam de alguma intervenção, tais como: a substituição de processos, a troca de matéria prima, a substituição da fonte energética, entre outros.

3.5 Os Eco-Indicadores de uma ACV

Para que se possa obter uma correta interpretação dos resultados da fase de inventário de ciclo de vida, é necessária a definição de qual eco-indicador de categoria será empregado. Tendo em vista que o principal objetivo de um eco-indicador é o de agrupar dados, possibilitando assim uma melhor visualização dos resultados e facilitando sua interpretação, o entendimento dos itens que ele aborda propiciará sua correta escolha (IBRAHIM, 2007). Sendo que um bom eco-indicador, deve contemplar principalmente as três principais análises de danos (FERREIRA, 2004).

- i. Danos à saúde humana.
- ii. Danos à qualidade do ecossistema.
- iii. Danos aos recursos naturais.

3.5.1 Danos à saúde humana

A Organização Mundial de Saúde – OMS – possui uma definição clara a respeito do tema saúde humana, sendo a mesma compreendida como “*um estado de completo desenvolvimento físico, mental e bem-estar social,..., incluindo os efeitos de substâncias, químicas, radioativas e agentes biológicos, atuando direta e/ou indiretamente na saúde e bem estar do ambiente físico, psicológico e social*” (OMS, 1995 apud, GOEDKOOOP, 2001).

Em uma ACV é possível lidar apenas com alguns dos aspectos da definição apresentada, o que se leva em conta nesse sentido são os danos causados à saúde humana decorrentes dos resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos do processo analisado, excluindo-se condições insalubres nos locais de trabalho, acidentes e desastres naturais (GOEDKOOOP, 2001). As limitações apresentadas restringem, portanto, a definição de dano à saúde humana dentro do conceito de uma ACV, sendo ela interpretada como morte prematura, doenças ou irritações causadas pelas emissões provenientes de processos industriais e agrícolas que venham a afetar o ar, água e/ou solo (GOEDKOOOP, 2001).

3.5.1.1 A escala de medida DALY

Para quantificar o item dano à saúde humana é importante encontrar uma escala para medir saúde de uma população, sendo que existem vários fatores a serem abordados, tais como, o número de indivíduos afetados pelo problema, a redução da expectativa de vida, ou o

tempo que aquela população irá sofrer com determinado problema e a gravidade do problema, passando desde uma simples irritação até uma morte prematura (PRE, 2001).

A escala que expressa tal impacto é a DALY, do inglês *Disability Adjusted Life Years*, desenvolvida por Murray et al. (1994) e que mede a quantidade total de problemas de saúde, devido à incapacidade e morte prematura, atribuído a determinadas doenças e lesões. Retratando portanto, o quanto a expectativa de vida de uma população é afetada.

3.5.2 Danos à qualidade do ecossistema

Ecossistemas podem ser descritos como um apanhado de atributos importantes para a humanidade, tais como: biodiversidade e recursos naturais, funções e serviços ecológicos e funções de informação (em genes). Uma maneira de descrever a qualidade do ecossistema é baseada nos fluxos de energia, matéria e informação. Tendo em vista o alto grau de complexidade desta modelação, adota-se o impacto decorrente na biodiversidade de espécies como um dado de qualidade para este item (LINDEIJER, 2000).

3.5.2.1 As escalas de medida PAF e PDF

Ao contrário do item dano à saúde, a qualidade do ecossistema não possui uma escala única que venha a representar o impacto em um determinado grupo de espécies. No entanto, é comum empregar duas escalas para realização de tais medidas:

- A escala PAF, do inglês *Potentially Affected Fraction*), empregada para denotar a fração de espécies animais que podem vir a ser afetadas pela toxicidade do ecossistema (HAMERS, *et al.*, 1996).
- A escala PDF, do inglês *Potentially Disappeared Fraction*, pode ser interpretada, como a probabilidade de uma espécie de planta não se difundir em determinada região em função das condições desfavoráveis, não naturais, presentes nela, devido, por exemplo, à acidificação, eutrofização e uso da terra (ALKEMADE *et al.*, 1996 apud GOEDKOOOP *et al.*, 2001).

3.5.3 Danos aos recursos naturais

Este item é considerado um dos mais complexos para se obter uma escala de medida. Ele se baseia no fato de que quanto mais recursos minerais e fósseis são extraídos, maior será o esforço futuro para obtê-los com a mesma qualidade obtida presentemente (GOEDKOOOP *et al.*, 2001).

O fato de existir uma grande distinção entre recursos minerais e combustíveis fósseis constitui outro fator complicador. A concentração é o parâmetro mais importante para recursos minerais, como: cobre, urânio, alumínio, entre outros. Ou seja, quanto mais baixa for a concentração do minério em uma determinada região, maior será o esforço para extraí-lo. No entanto, para os combustíveis fósseis, o parâmetro de concentração não possui grande importância. Em seu lugar emprega-se a quantidade de esforço necessário para a extração (GOEDKOOOP *et al.*, 2001).

3.6 Indicador de categoria para ACV – Eco Indicator 99

Como abordado anteriormente, a definição do eco-indicador pode vir a determinar uma boa avaliação de ciclo de vida, Dreyer *et al.* (2003) realizaram um estudo comparativo entre três dos mais comuns conjuntos de indicadores presentes nos estudos de ACV:

➤ EDIP: O método de design ambiental para produtos industriais, ou *Environmental Design of Industrial Products* (EDIP), foi desenvolvido por um grupo de universidades dinamarquesas, tendo sido baseado em dados coletados nesse país. Sendo utilizado em certos estudos, o mesmo possui algumas limitações, tendo em vista seu foco voltado exclusivamente para desenvolvimento de produtos, não analisando tão amplamente o impacto ambiental decorrente das etapas de produção, utilização e descarte.

➤ CML 2000: Desenvolvido pelo Centro de Ciências Ambientais, do inglês *Center of Environmental Science* (CML), da Universidade de Leiden, em 2000. Embora alguns estudos referenciem o emprego desse método de análise, não existe um consenso nos resultados obtidos com o mesmo. Este método também não se encontra totalmente adaptado aos dados de inventário padrão das bibliotecas de dados Ecoinvent e USA Input Output Database 98.

➤ Eco-Indicator 99: Método desenvolvido pelo Centro Suíço de Inventário de Ciclo de Vida, ou *Swiss Centre for Life Cycle Inventories*, do Instituto Federal Suíço de Tecnologia em conjunto com o Instituto Paul Scherrer e Laboratórios Federais da Suíça para Teste e Pesquisa em Materiais. É atualmente o eco-indicador mais empregado em trabalhos científicos, ele aborda as três análises de danos: saúde humana, qualidade do ecossistema e recursos naturais, possibilitando assim uma boa avaliação dos impactos decorrentes.

A Tabela 1 apresenta a abordagem de cada um dos eco-indicadores e suas diferentes categorias de impacto, sendo que para este estudo adotou-se como eco-indicador padrão o Eco-Indicator 99, pelo seu amplo aceite na comunidade científica em geral.

Tabela 1 – Conjunto de indicadores e suas categorias de impacto (Adaptado de DREYER *et al.*, 2003).

Categorias de Impacto	EDIP	CML 2000	Ecoindicator 99
Mudança climática	●	●	●
Depleção da camada de ozônio	●	●	●
Acidificação	●	●	●
Eutrofização	●	●	●
Ecotoxicidade			●
Ecotoxicidade - águas doces	●	●	
Ecotoxicidade - marinha	●	●	
Ecotoxicidade - terrestre	●	●	
Toxicidade humana	●	●	
Cancerígenos			●
Respiráveis orgânicos			●
Respiráveis inorgânicos			●
Uso do Solo			●
Minerais			●
Combustíveis fósseis			●
Exaustão abiótica		●	
Uso de recursos	●		
Névoa fotoquímico	●		
Água doce		●	
Água marinha		●	
Radiação			●
Resíduos sólidos	●		
Resíduos perigosos	●		
Resíduos radioativos	●		
Escória / Cinzas	●		

3.6.1 Caracterização e Agrupamento

A etapa de “Caracterização” do Eco-Indicator 99 baseia-se na saída dos dados da análise de inventário de ciclo de vida, enquanto que seu “Agrupamento” distribui tais dados mediante as seguintes categorias de impacto (PRE, 2001):

- Carcinogêneos: Emissões de substâncias cancerígenas no ar, na água e no solo. O dano é expresso em DALY / kg de emissões.
- Respiráveis Orgânicos: Efeitos respiratórios resultantes da poluição decorrente das emissões de substâncias orgânicas para o ar. O dano é expresso em DALY / kg de emissões.
- Respiráveis Inorgânicos: Efeitos respiratórios resultantes do particulado fino provenientes das emissões de pó, óxidos de nitrogênio e dióxidos de enxofre no ar. O dano é expresso em DALY / kg de emissões.
- Mudança Climática: Dano expresso em DALY / kg de emissão. Resultante de um aumento de doenças e mortes causadas pela mudança climática.
- Radiação: Dano expresso em DALY / kg de emissão. Resultante da emissão radioativa.
- Depleção da Camada de Ozônio: Quantifica o aumento da radiação ultravioleta devido à emissão de substâncias que afetam a camada de ozônio. Expresso em DALY / kg de emissão.
- Ecotoxicidade: Danos à qualidade do ecossistema, resultante da emissão de substâncias tóxicas para o ar, água e solo. O dano é expresso em $\text{PAF} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{ano} / \text{kg}$ de emissão.

- Acidificação / Eutrofização: Danos à qualidade do ecossistema, como resultado da emissão de substâncias acidificantes para o ar. O dano é expresso em $\text{PDF} * \text{m}^2 * \text{ano} / \text{kg}$ de emissão.
- Uso da terra: Danos como resultado de qualquer conversão de terras ou ocupação do solo. Expresso em $\text{PDF} * \text{m}^2 * \text{ano} / \text{m}^2$
- Minerais: Excedente de energia por kg de minério extraído, expressa em MJ, kg ou m^3 .
- Combustíveis Fósseis: Energia excedente empregada para a extração de combustíveis fósseis, expressa em MJ, kg ou m^3 .

A Figura 5 a seguir apresenta a relação interna do Eco-Indicator 99 entre as categorias de impacto apresentadas e as três análises de danos.

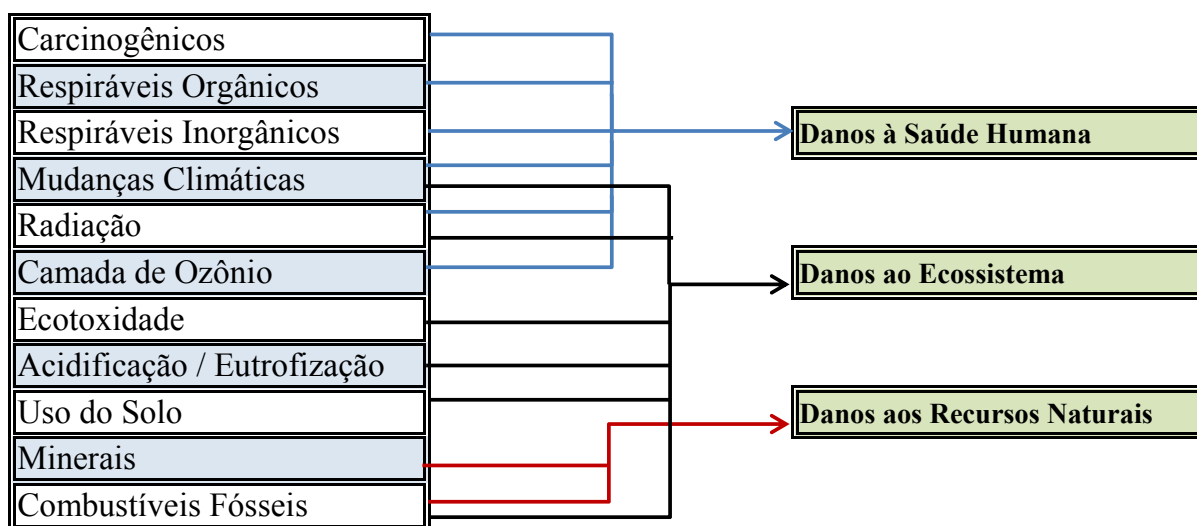


Figura 5 – Relação categorias de impacto x análises de danos no Eco-Indicator 99 (Adaptado de PRE, 2001).

3.6.2 Normalização

Tendo em vista que as etapas anteriores, “Caracterização” e “Agrupamento”, apresentam resultados em três unidades diferentes, torna-se complicado compilá-las e interpretá-las. Com o intuito de simplificar tais análises, o Eco-Indicator 99 baseia a “Normalização” em estudos que a descrevem como a correlação entre os dados obtidos e os impactos causados pelo consumo total de um “europeu médio” durante o prazo de 01 ano (BLONK *et al.*, 1997 apud GOEDKOOOP, 2001). Para tanto, se determina o consumo total de recursos, assim como as emissões totais (água, ar, solo), ocorridas no período de 01 ano na Europa e divide-se tal valor pelo número de habitantes da região, o que origina um número para cada categoria de impacto. Realizando a razão entre os dados obtidos de uma ACV, e o número decorrente do impacto causado por um europeu médio, obtém-se um valor adimensional para todas as categorias de impacto, o “milipoint panel” (BLONK *et al.*, 1997 apud GOEDKOOOP, 2001). Tal valor adimensional é empregado como padrão na etapa de “Normalização” para todos os estudos de avaliação de ciclo de vida.

3.6.3 Ponderação

O Eco-Indicator 99 permite ao usuário realizar várias simulações empregando certos fatores de ponderação (GADEA, 2010), os quais geram diferentes pesos às análises de danos:

- ✓ Individual: maiores pesos para danos à saúde;
- ✓ Hierárquica: maiores pesos para danos à qualidade do ecossistema;

✓ Igualitária: distribuição uniforme dos pesos.

Tais pesos são atribuídos levando-se em conta questões humanas, sociais e culturais (SANTOS, 2002 apud GADEA, 2010), como pode ser demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Definição do peso modular no cálculo do Eco-Indicador 99 (Adaptado de GADEA, 2010).

	Individual	Hierárquica	Igualitária
Crítérios	Experiência	Evidência	Argumentação
Gestão	Adaptação	Controle	Prevenção
Percepção do Tempo	Curto prazo	Balancimento entre longo e curto prazo	Longo prazo
Gerações Futuras	Presente > Futuro	Presente = Futuro	Presente < Futuro
Recursos	Abundantes	Escasso	Esgotamento
Previsões	Gestão dos recursos e das necessidades	Gestão dos recursos, mas não das necessidades	Gestão das necessidades, mas não dos recursos
Percepção da Natureza	Liberalismo	Regulamentação	Atenção
Percepção do Homem	Canal de mudança	Restrição do comportamento	Construção de uma sociedade igualitária
Percepção do Risco	Pesquisa do risco	Aceitação do risco	Aversão ao risco

Neste estudo optou-se pelo processo de ponderação Hierárquica como padrão de definição de pesos, tendo em vista a grande quantidade de trabalhos científicos que a emprega, assim como pelo seu aceite na comunidade científica em geral (SANTOS, 2002 apud GADEA, 2010).

3.7 Estudos de ACV aplicados à anodização e PEO

Existem vários estudos de ACV em inúmeras áreas de atuações, uma análise das principais bibliotecas virtuais retrata que cada vez mais essa metodologia de impacto ambiental encontra-se difundida na comunidade científica (Tabela 3). O mesmo ocorre para o processo de anodização do alumínio e, em menor grau, para o tratamento superficial por oxidação eletrolítica com plasma. Tal redução de publicações, para esse método, pode ser explicada pelo caráter inovador do mesmo. No entanto, ao se realizar uma busca de ACV de processos de anodização, poucas publicações sobre o tema são obtidas, sendo que para ACV de plasma eletrolítico nenhum, ou pouquíssimos, trabalhos foram realizados (Tabela 3).

Os poucos estudos envolvendo avaliação de ciclo de vida e oxidação eletrolítica com plasma remetem a estudos de ligas de magnésio (ANGELI *et al*, 2005) e não contemplam um estudo detalhado de ACV com os devidos conceitos de tal metodologia.

Tabela 3 – Estudos ACV x Anodização x PEO.

<i>Assunto</i>	<i>Periódicos Cappes</i>	<i>Science Direct</i>	<i>Google Acadêmico</i>
<i>Life cycle assessment</i>	17.455	11.939	58.400
<i>Anodizing</i>	11.077	356	46.900
<i>Plasma electrolytic</i>	1.798	564	3.430
<i>Life cycle assessment + Anodizing</i>	13	2	135
<i>Life cycle assessment + Plasma electrolytic</i>	0	0	1

4 METODOLOGIA

Para a realização da ACV dos dois tratamentos superficiais, anodização convencional e oxidação eletrolítica por plasma, é necessário determinar o material a ser revestido e a unidade funcional comum a ambos os processos, neste caso amostras padrão com a mesma área superficial (Figura 6).

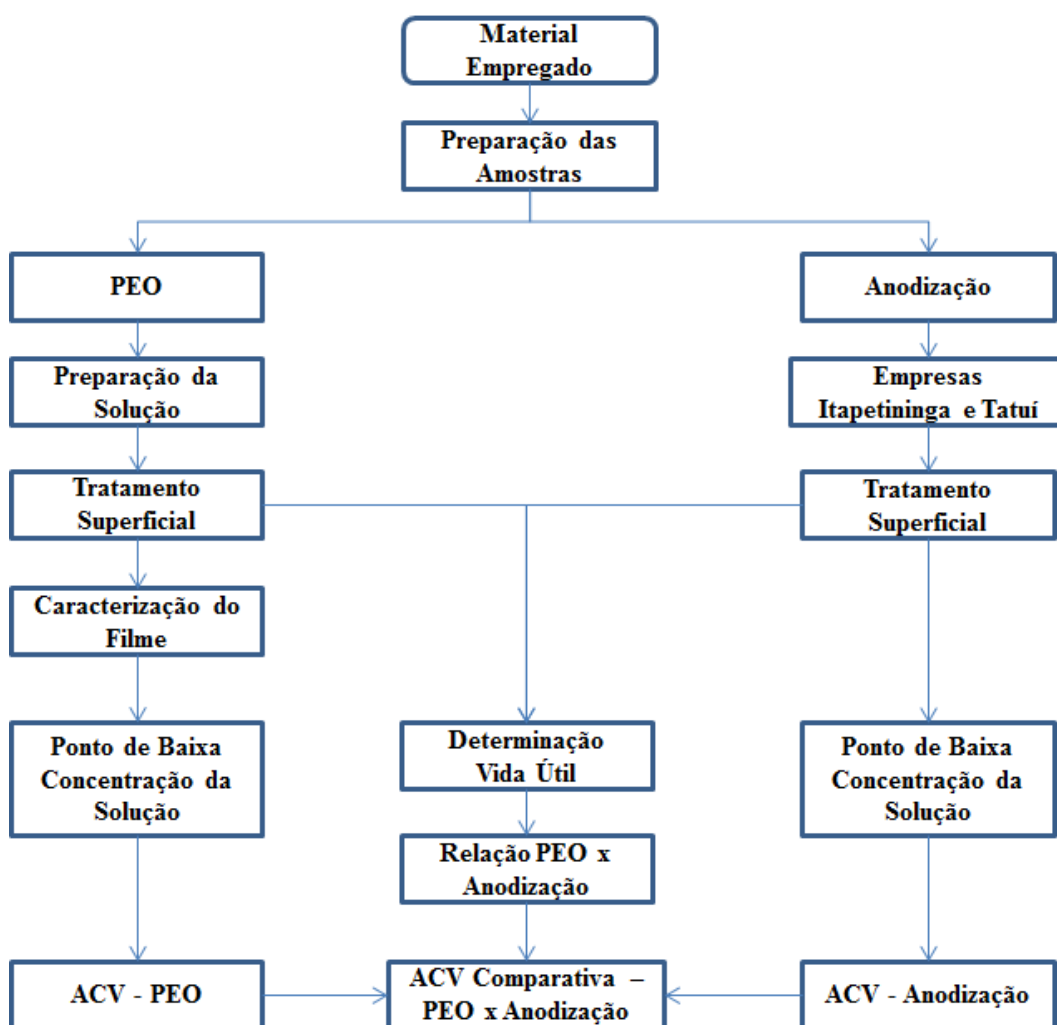


Figura 6 – Processos de Caracterização de filme para se determinar o ponto de baixa concentração do eletrólito.

No caso da anodização, o tratamento superficial foi realizado em empresas da região de Itapetininga e Tatuí, assim como os dados relacionados ao ponto de baixa concentração da solução foram cedidos pelas mesmas (Figura 6). No entanto para o PEO, a solução eletrolítica e o tratamento superficial foram realizados no Laboratório de Materiais do IFSP – Itapetininga, sendo que o ponto de baixa concentração do eletrólito foi determinado pela caracterização do filme obtido (Figura 6). Após o tratamento superficial, amostras revestidas por PEO e por anodização foram submetidas a uma análise de determinação de vida útil, focando em sua resistência à corrosão e abrasão, na qual foi possível realizar a ACV comparativa entre ambos os processos (Figura 6).

4.1 Material empregado

Retalhos de chapas de liga de alumínio AA5052-H34, foram obtidos de empresas de Itapetininga-SP e Tatuí-SP e pequenas amostras 1,0 x 1,0 cm foram preparadas e caracterizadas pelo MEV-EDS, modelo JEOL JSM-6010 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP – Sorocaba, constatando-se dois elementos químicos principais:

- ✓ Alumínio com uma média de 96,37% da massa
- ✓ Magnésio com 2,21 % da massa

Tal quantidade em porcentagem de massa condiz com a composição química esperada para tal liga (METALS HANDBOOK, 1990):

- ✓ Alumínio → 95,70 – 97,70 %
- ✓ Magnésio → 2,20 – 2,80 %

Sendo que tal liga também possui outros elementos que a constitui, tais como cromo, ferro, silício, cobre, zinco e manganês.

Esta liga possui ponto de fusão entre 607 e 649⁰C , sendo sua densidade específica de 2,68 g/cm³, apresentando dureza vickers de 78 HV e dureza brinell de 68 HBS (METALS HANDBOOK, 1990). Este material é amplamente empregado na produção de carrocerias de ônibus e caminhões, placas de sinalização, indústria naval, persianas, peças estampadas, vagões ferroviários, piso antiderrapante, entre outros (SCHOKMETAIS, 2012).

4.2 Preparação das amostras

A unidade funcional adotada, para o alumínio AA5052-H34, foi a de uma área superficial tratada de 11,1 cm² e peso total de aproximadamente 4,8 gramas. Tais amostras foram submetidas a um processo de polimento, empregando politrizes modelo AROPOL 2V200 do Laboratório de Materiais do IFSP – Itapetininga, empregando-se lixas d'água com granulometria de 400, 600, 800 e 1200. Para finalizar, as amostras passaram por um banho ultrassônico durante 32 minutos, no qual foram limpas com água destilada e álcool isopropílico, sendo utilizada uma cuba ultrassônica modelo SCHUSTER L-100, também do Laboratório de Materiais do IFSP – Itapetininga, e deixadas para secar ao tempo.

Vale ressaltar que um lado das amostras tratadas por plasma eletrolítico era fixado ao conector elétrico (“jacaré”) e protegido por uma fita autoadesiva, pois isso propicia uma proteção ao conector, evitando que ocorra deposição do filme sobre o mesmo (Figura 7). Esta proteção entre amostra e conector elétrico no processo de PEO, acarretando na não deposição em um dos lados, provocou uma pequena diferença dimensional entre as amostras tratadas

pelos dois métodos. Com o intuito de se manter a unidade funcional de $11,1 \text{ cm}^2$ inalterada, as dimensões para o processo de anodização foram adaptadas (Tabela 4).

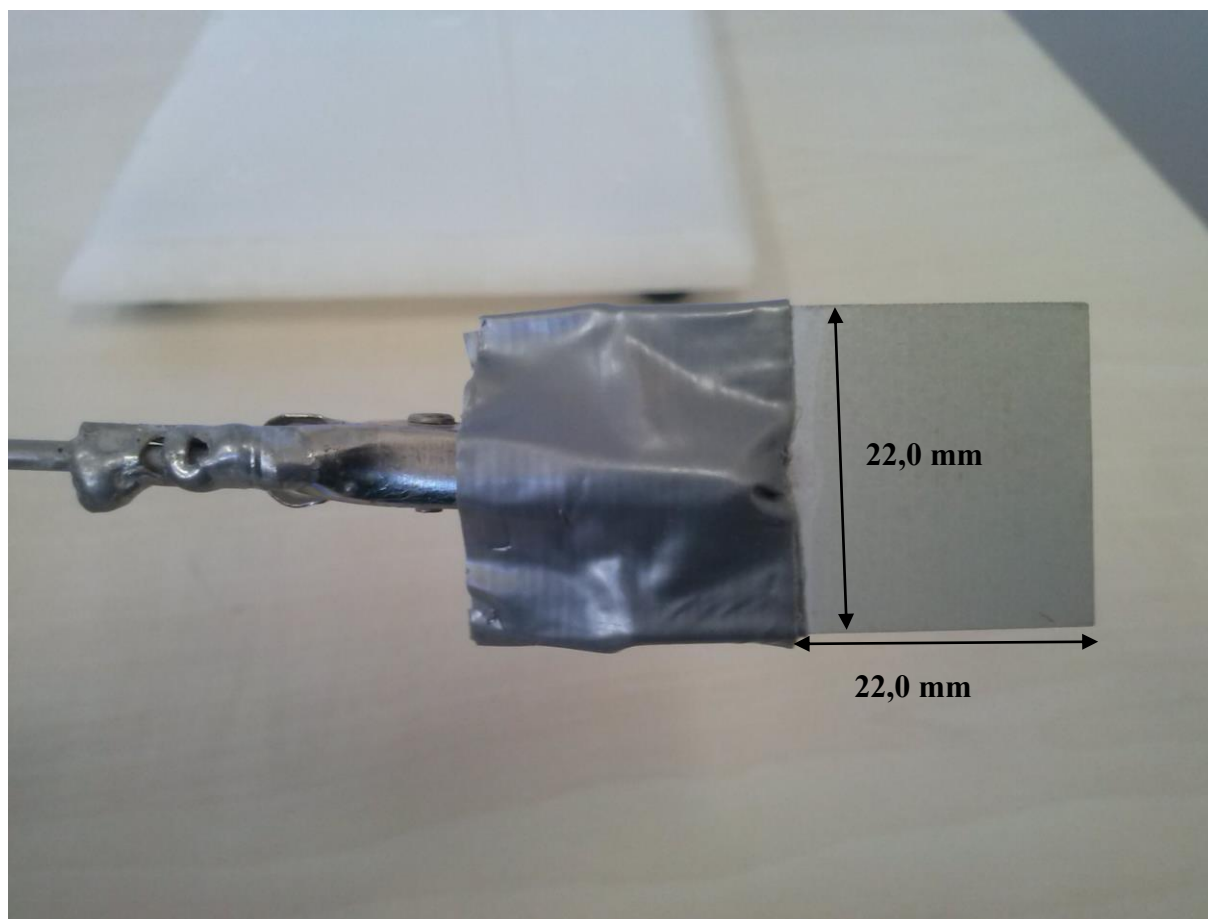


Figura 7 – Amostra fixada ao conector elétrico e protegida por fita adesiva.

Tabela 4 – Dimensões das amostras.

Dimensões (cm)	Processo	
	Anodização	PEO
Altura	2,20	2,20
Largura	2,10	2,20
Espessura	0,22	0,22

4.3 Preparação da solução eletrolítica

Baseando-se em dados referentes aos testes de polarização de um metal, é possível determinar a combinação ideal entre um substrato, neste caso uma liga de alumínio AA5052 H34, e uma solução eletrolítica, uma mistura de metassilicato de sódio e água deionizada (CURRAN, 2006).

Estudos realizados por Dunleavy (2010) denotam que os principais eletrólitos empregados no processo de deposição por oxidação eletrolítica com plasma, em substratos de alumínio, são: KOH, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaWO_3 , Na_3PO_4 , NH_4OH e Na_2SiO_3 ; sendo este último adotado como base, devido aos bom resultados obtidos com o mesmo em ligas AA5052 (VOEVODIM, 1999; ANTONIO, 2011).

Preparou-se então uma solução contendo 20,0 g de metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) por litro de água deionizada, obtida no Laboratório de Plasma Tecnológico da UNESP - Sorocaba, utilizando para isso uma balança analítica modelo KN2200/2 e uma cuba ultrassônica modelo SCHUSTER L-100, ambos do Laboratório de Materiais do IFSP – Itapetininga. A solução foi deixada em banho ultrassônico por 32 minutos, para que se obtivesse uma boa homogeneização da mesma.

Tendo em vista que um dos objetivos de estudo desta tese é o de identificar o ponto de baixa concentração do eletrólito, a mesma solução foi empregada em 06 deposições consecutivas, sendo que entre cada tratamento superficial ela foi submetida a um banho ultrassônico durante 32 minutos, para homogeneização.

4.4 Tratamento superficial

Para o tratamento das amostras desenvolveu-se um reator (Figuras 8 e 9), baseado em estudos de Khana et al. (2010) e Oliveira (2011), composto pelos seguintes elementos:

- 1) Disjuntor.
- 2) VARIAC - Fonte alternada (3 KVA).
- 3) Transformador 220 – 600 V (5A), não representado nas figuras.
- 4) Ponte retificadora.
- 5) Capacitor.
- 6) Eletrodo de aço inox – catodo, em detalhe na Figura 9.
- 7) Eletrodo para deposição de alumínio – anodo, detalhado na Figura 9.
- 8) Amperímetro.
- 9) Voltímetro.

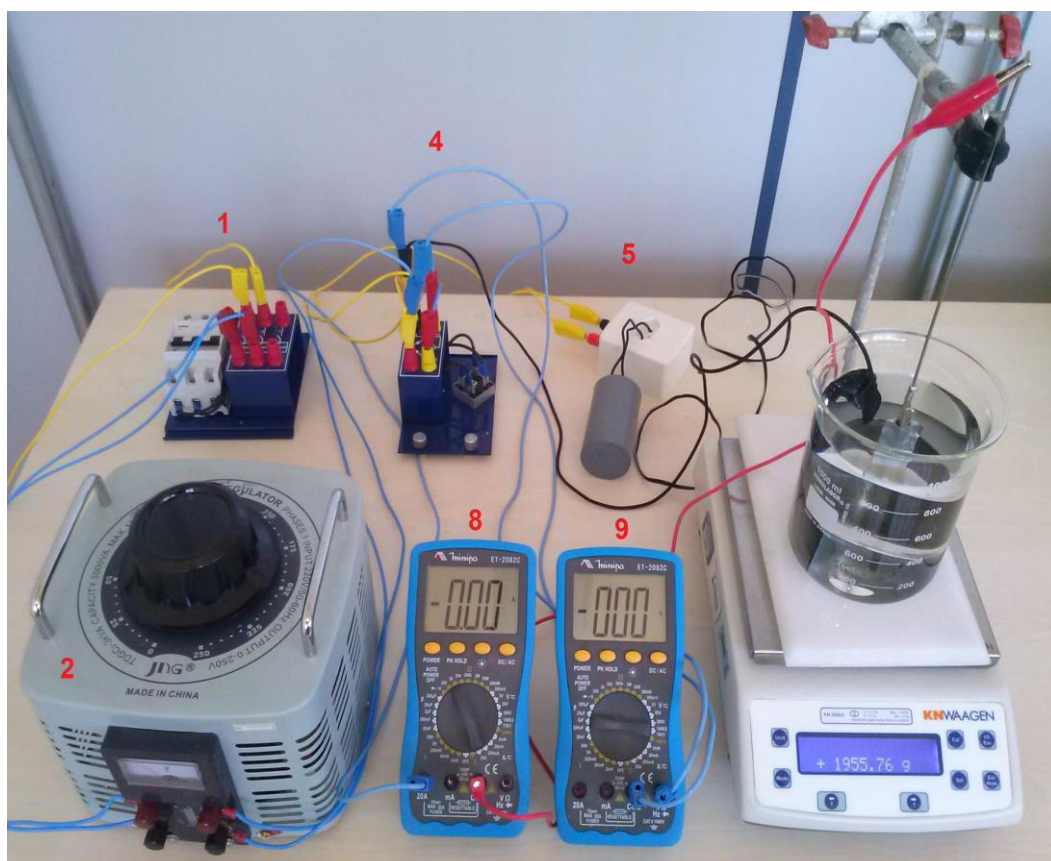


Figura 8 – Reator de oxidação eletrolítica com plasma.

Utilizou-se um béquer de 1.000 mL como recipiente para a solução eletrolítica, um eletrodo de aço inox como catodo e a própria amostra de alumínio AA5052-H34 como anodo, sendo que todo o conjunto localizava-se sobre uma balança analítica modelo SCHUSTER L-100 (Figura 9), com a finalidade de se acompanhar a taxa de evaporação durante o processo de tratamento superficial.

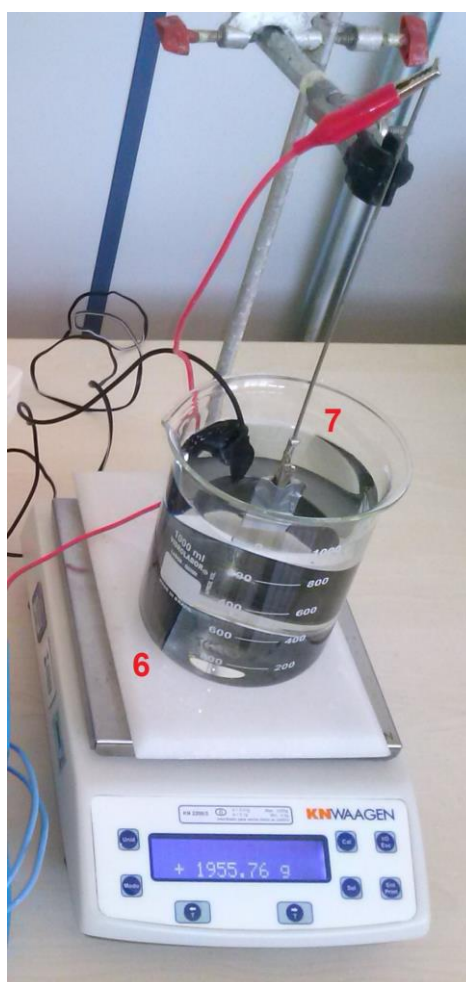


Figura 9 – Detalhe do reator de oxidação eletrolítica com plasma.

Para a realização do tratamento superficial, empregou-se um aumento gradativo da tensão, em três patamares distintos (YEROKHIN *et al.*, 1999):

a) Patamar inicial: nos primeiros 60 s da deposição, ocorre um incremento no valor da tensão de 0 para 230V. Neste patamar tornou-se possível observar o surgimento do invólucro de gás ao redor da amostra.

b) Patamar intermediário: entre 60 e 120 s, aumenta-se a tensão de 230 para 350V, sendo que um processo de centelhamento passou a ser observado na superfície.

c) Patamar final: os últimos 8 minutos caracterizam-se pelo centelhamento homogêneo (plasma) ao redor da amostra. Variou-se a tensão nesta etapa de 350 para 420V.

O tratamento superficial realizado (Figura 10) empregou a mesma solução eletrolítica para a deposição em 06 amostras consecutivas, sendo que se utilizou uma filmadora para acompanhar todo o procedimento e os filmes foram analisados em intervalos de 20 segundos, possibilitando realizar o levantamento da potência média do reator e da taxa média de evaporação da solução eletrolítica.

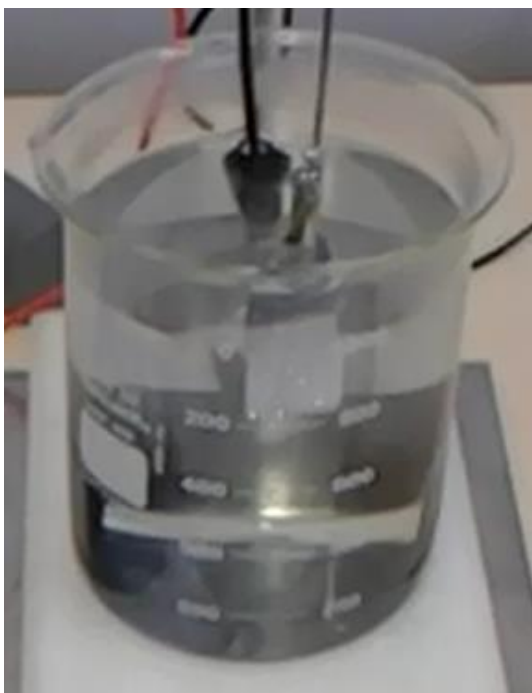


Figura 10 – Amostra de alumínio sendo tratada por PEO.

Para um melhor entendimento denominou-se as amostras provenientes da primeira deposição como S1, as da segunda série como S2 e assim sucessivamente, até a amostra S6. Vale ressaltar que o tempo de deposição permaneceu inalterado para todas as amostras.

4.5 Caracterização do filme fino

No processo de PEO, o volume de solução necessário ao revestimento de um único corpo de prova, foi definido empregando-se uma série de caracterizações do filme depositado (Figura 11), possibilitando assim determinar o ponto de baixa concentração da solução, e a correta proporção de soluto x solvente. Tal proporção é fundamental para se estabelecer uma correta comparação entre os ciclos de vida dos dois métodos de revestimento.

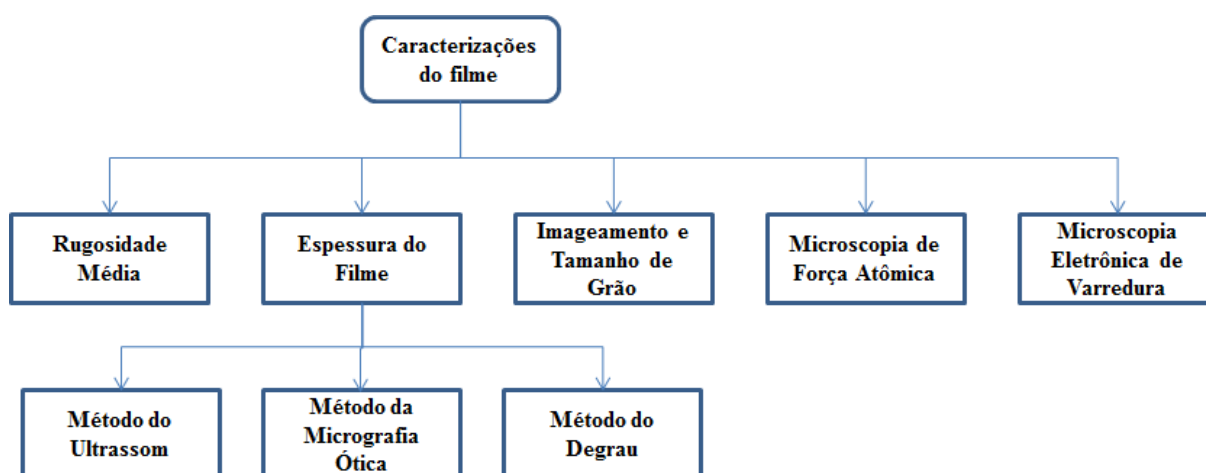


Figura 11 – Processos de Caracterização de filme para se determinar o ponto de baixa concentração da solução.

4.5.1 Espessura do filme

Como visto no item 3.2, o filme obtido pelo processo de PEO apresenta duas características principais, um filme passivo que penetra no substrato e serve como âncora com o mesmo, e outro filme, este mais poroso, formado logo acima do anterior e responsável, em sua maioria, pela resistência à abrasão e corrosão (YEROKHIN *et al.*, 1999). Tendo em vista a dificuldade de se determinar a região de transição entre os dois filmes e o substrato, optou-se por diferentes métodos de avaliação de espessura de filme, tais como o ultrassom, o de microscopia ótica e o método do degrau, tendo como finalidade a determinação do ponto de baixa concentração da solução.

4.5.1.1 Método de ultrassom

A espessura do filme depositado foi medida empregando-se um aparelho de ultrassom, modelo CM8825-FN da POLITERM, do Laboratório de Materiais do IFSP – Itapetininga. Em tal técnica, o equipamento deve ser posicionado sobre uma amostra “in natura”, ou seja, sem que a mesma tenha sido submetida ao processo de deposição, logo após uma película de silicone, com espessura conhecida, é adotada como base para calibração do aparelho e utiliza-se o sensor para materiais não ferrosos – alumínio AA5052-H34 (ANDREUCCI, 2011).

O princípio desta técnica baseia-se na propagação e reflexão de ondas ultrassônicas pelo volume do material, sendo que as mesmas, ao se deparar com quaisquer descontinuidades, geram um eco de retorno ao aparelho, possibilitando assim se determinar a

espessura do filme depositado (ANDREUCCI, 2011). Antes de serem submetidas ao método de caracterização de espessura do filme por ultrassom, as amostras foram secas ao término de cada etapa de deposição e o equipamento devidamente calibrado, sendo que se utilizou a região central das amostras como base de medição padrão (Figura 12). Logo após realizou-se a medição em modo contínuo, no qual o aparelho emite ondas ultrassônicas continuamente durante 60 segundos, em intervalos de 03 segundos.

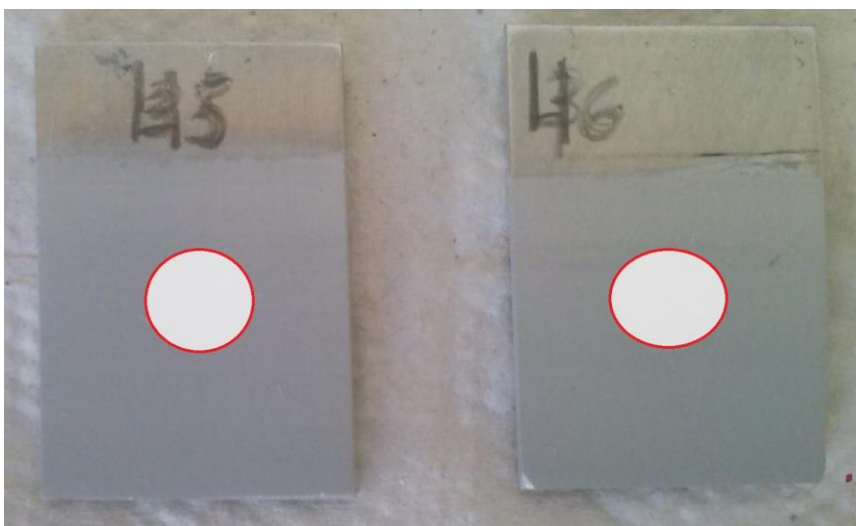


Figura 12 – Região de coleta de dados das amostras.

4.5.1.2 Método de microscopia ótica

Esta técnica consiste em embutir as amostras em baquelite (Figura 13), empregando-se uma embutidora modelo PRE 30Mi da AROTEC, e posteriormente poli-las, tanto longitudinal, quanto transversalmente, em politrizes modelo AROPOL 2V200, com lixas de granulometria de 600, 800 e 1200, tomando-se sempre o cuidado de manter o paralelismo entre as faces.

Empregou-se um microscópio ótico modelo Axio Lab A1 ZEISS com lente polarizada e grau de magnificação de 200X, para realizar o imageamento do filme depositado, sendo que a espessura do filme foi determinada utilizando-se o software de processamento de imagens AxioVision LE. Todos estes equipamentos listados encontram-se no Laboratório de Materiais do IFSP- Itapetininga.



Figura 13 – Amostras embutidas em baquelite.

4.5.1.3 Método do degrau

Com o intuito de obter outras medidas da espessura do filme depositado, empregou-se o método do degrau. Para tanto, as amostras foram previamente revestidas com fita adesiva, sendo esta prensada de encontro à sua superfície para aumentar o grau de adesão.

As amostras foram então submetidas ao processo de deposição por PEO e a fita adesiva removida ao término dessa etapa. Logo após, os corpos de prova foram limpos em um

banho de ultrassom, empregando-se água deionizada e álcool isopropílico, evidenciando a formação de um degrau (Figura 14) entre a superfície do substrato e o filme depositado.

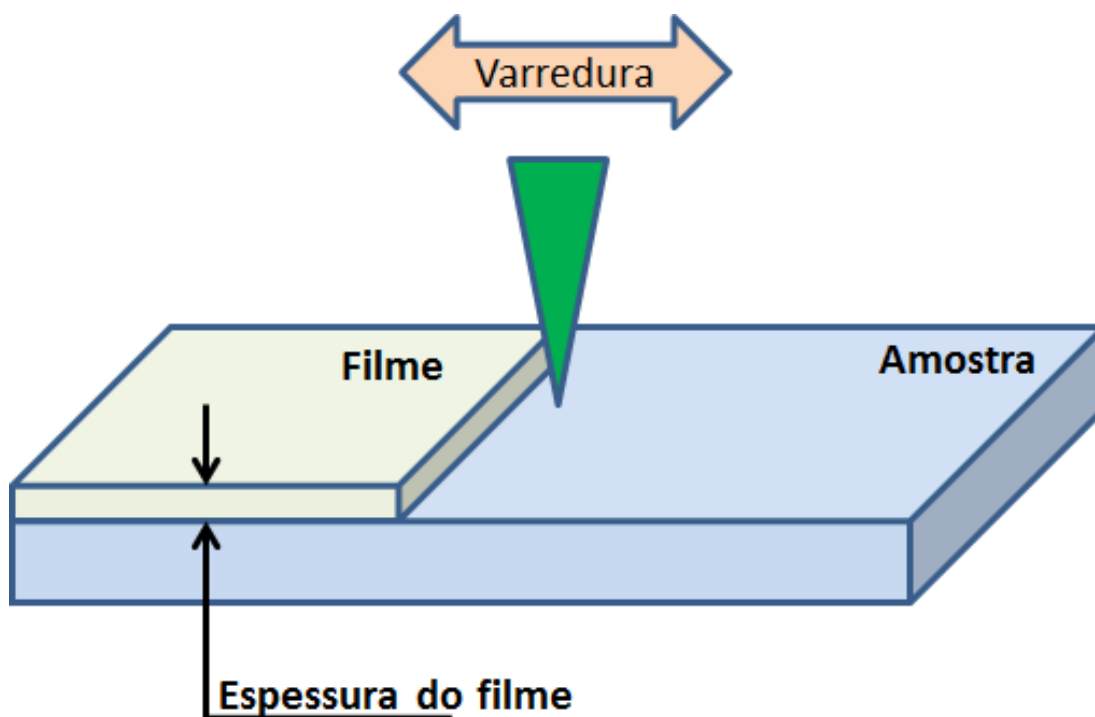


Figura 14 – Esquema da medição de espessura de filme pelo método do degrau (Adaptado de OLIVEIRA, 2011)

Para a medição da espessura do filme utilizou-se um rugosímetro, modelo TR-200 COSA, do Laboratório de Materiais do IFSP-Itapetininga, com uma ponta de diamante de 5,0 μm de raio e ângulo de 90° , sendo empregado uma força de 0,004N, adotando-se a variação da rugosidade total (R_t) como parâmetro de medição. Tal parâmetro corresponde à distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação, independentemente dos valores de rugosidade parcial (Figura 15) (PIRATELLI FILHO, 2011).

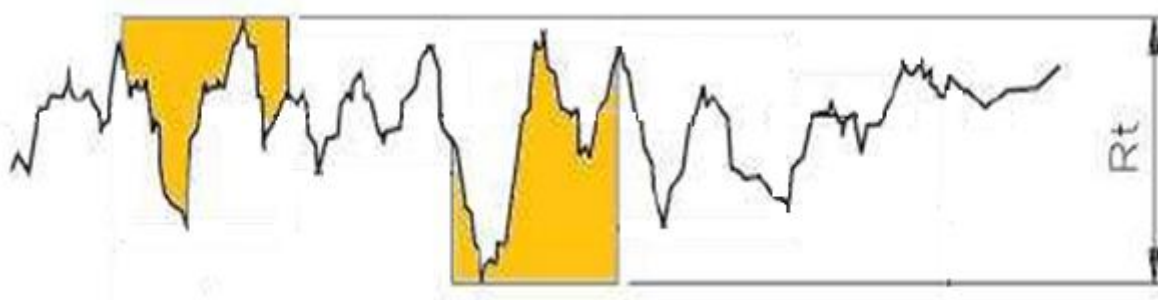


Figura 15 – Esquema do parâmetro de medição R_t (Adaptado de PIRATELLI FILHO, 2011)

Para a medição do degrau, foram adotados os seguintes parâmetros de ensaio: tamanho de amostragem: 2,5 mm; velocidade de amostragem: 1,0 mm/s e resolução: 0,01 μm . Empregou-se tal método em 04 séries de amostras, realizando-se um levantamento em três regiões distintas de cada amostra (Figura 16), sendo uma localizada na região central do substrato (região 2) e as outras duas próximas às laterais (regiões 1 e 3).



Figura 16 – Regiões de levantamento de espessura de filme.

4.5.2 Rugosidade média superficial – Ra

A superfície de materiais tratados por PEO tende a apresentar maior aspereza e um valor mais alto de rugosidade que a do substrato virgem. Tal característica relaciona-se com os processos pelos quais os filmes de PEO são formados e sua adesão à superfície do substrato, decorrentes das descargas presentes na “Região de Micro Arcos” (YEROKHIN *et al.*, 1999). Estudos anteriores constataram que com o aumento da tensão aplicada, os micro arcos tendem a apresentar um aumento de seu tamanho, o que eleva sua temperatura, originando uma superfície mais acidentada e porosa (MOON *et al.*, 2009).

Adotou-se o mesmo equipamento, rugosímetro modelo TR-200 COSA, empregado na medição de espessura de filme pelo método do degrau, para a medição da rugosidade superficial média (Ra) do filme depositado. O parâmetro Ra é caracterizado pela obtenção da média aritmética dos valores dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição (l_m) (Figura 17) (PIRATELLI FILHO, 2011). Nesse caso realizaram-se leituras nos sentidos longitudinal e transversal da amostra, sendo os parâmetros de ensaios os mesmos padronizados anteriormente.

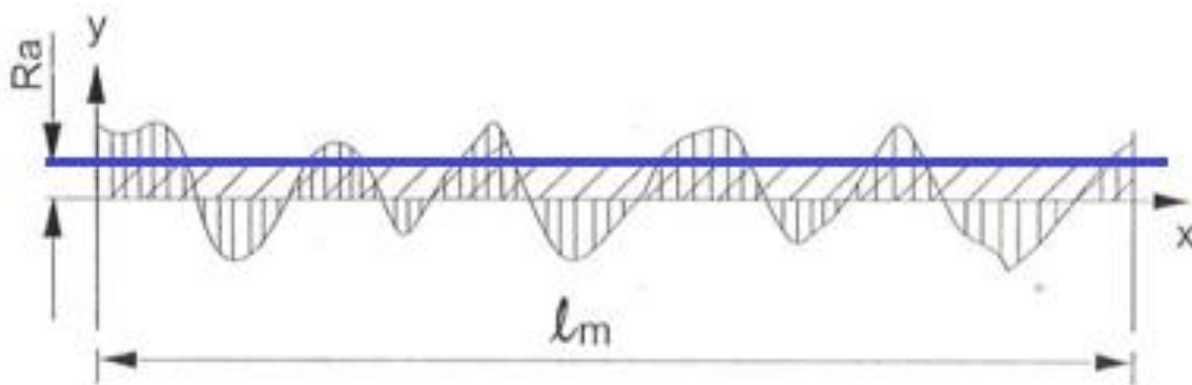


Figura 17 – Esquema do parâmetro de medição Ra (Adaptado de PIRATELLI FILHO, 2011)

4.5.3 Imageamento e tamanho de grão por microscopia ótica

Para o processo de imageamento utilizou-se um microscópio ótico, sem a adoção de filtros especiais e com uma magnificação de 100X, sendo a imagem processada diretamente no software AxioVision LE, do Laboratório de Materiais – IFSP Itapetininga.

O mesmo equipamento, magnificação e software, foram empregados no levantamento do tamanho de grão médio presente no filme depositado. Neste caso um módulo especial do software foi utilizado (Grain Size Module), sendo baseado na norma técnica ASTM E-112 (1988). Tal procedimento, conhecido como método de Abrams, consiste em traçar três círculos concêntricos, com comprimento linear total de 500 mm, sobre uma micrografia com magnificação de 100X, obedecendo ao preceito de que cada círculo deve conter no mínimo 50 grãos. Calculando-se a quantidade de grãos contidos em um círculo e dividindo este número pela área do mesmo, e repetindo tal procedimento para os demais círculos, obtém-se a quantidade média de grãos por unidade de área, representado por N_a (Equação 1) (METALS HANDBOOK, 1985).

$$N = \left(\frac{\log N_a}{\log 2} \right) + 1 \quad (1)$$

O número ASTM para tamanho de grão (N) é gerado pelo software AxioVision LE e, através de tabelas de conversão, é possível obter um valor de referência em micrometros quadrados (μm^2) obtendo assim o tamanho médio do grão presente na amostra.

4.5.4 Microscopia de força atômica

O funcionamento da microscopia de força atômica (AFM) se baseia no mapeamento da superfície da amostra empregando-se uma haste flexível, cuja ponta é constituída de uma pirâmide invertida de diamante, usualmente com 100 a 200 μm de comprimento e diâmetro inferior a 20 nm (FERREIRA *et al.*, 2006).

Na parte superior da haste incide um feixe de laser que é refletido em direção a um fotodetector, à medida que a ponta realiza uma varredura na superfície da amostra, as interações entre ambas provocam variações tanto na posição quanto na intensidade do laser, essas variações são detectas pelo fotodetector e processadas, permitindo gerar imagens bi ou tridimensionais, além de realizar medições de micro rugosidades e determinar o tamanho de grão em nível nano métrico (FERREIRA *et al.*, 2006).

A técnica emprega três modos diferentes de operação: o modo de não contato, o modo de contato intermitente, e o modo de contato, sendo este último utilizado nesta Tese. Tal modo propicia a obtenção de imagens em alta resolução, sendo o mais indicado para amostras não biológicas (FERREIRA *et al.*, 2006).

Outra dado que também é obtido pelo processo de microscopia de força atômica é a rugosidade do desvio médio quadrático ou rugosidade média quadrática (RMS), tal parâmetro tende a acentuar o efeito das irregularidades que se afastam da linha média (BERNARDES FILHO *et al.*, 2008).

Empregou-se nessa tese um AFM modelo Veeco Multimode V, do Grupo de Pesquisa em Nanoneurobiofísica da UFSCAR – Sorocaba, e o software Gwyddion, de interpretação de imagens e dados, do Laboratório de Física do IFSP – Itapetininga.

Para o processo de imageamento por microscopia de força atômica, prepararam-se pequenas amostras dos substratos depositados (1,0 x 1,0 cm) utilizando-se uma cortadeira de

precisão de baixa velocidade, modelo ISOMET LOW SPEED SAW, da UFSCAR – Sorocaba, operando a 200 rpm e com refrigeração a óleo. Logo após tais amostras foram limpas em um banho ultrassônico com água deionizada e álcool isopropílico.

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) emprega um feixe de elétrons com um comprimento de onda da ordem de $0,005 \text{ \AA}$, o que permite obter uma ampliação do objeto a ser observado de até 300.000 vezes com uma profundidade de foco larga. (DEDAVID *et al.*, 2007). Seu funcionamento caracteriza-se pelo aquecimento de um filamento de tungstênio decorrente de tensões da ordem de 50 kV, originando assim um feixe de elétrons, que é acelerado em direção a amostra, devido a diferença de potencial entre o filamento e o ânodo. O foco, ou redução do diâmetro, é obtido por uma série de lentes eletromagnéticas, conhecidas como sistema de magnificação, que concentra a incidência do feixe (MALISKA, 2007).

Ao atingir a superfície da amostra, o feixe gera uma série de sinais que são captados por detectores e convertidos em sinais elétricos que alimentam um tubo de raios catódicos. Um sistema de bobinas de deflexão permite que se varra a superfície da amostra, permitindo sua visualização (DEDAVID *et al.*, 2007; MALISKA, 2007).

Outro detector presente no MEV é o destinado à microanálise química do material, empregando-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para tanto, se utiliza um dispositivo de Silício dopado com Lítio para a identificação dos raios-X emitido pela

amostra após a incidência do feixe de elétrons, possibilitando a detecção de elementos químicos (DEDAVID *et al.*, 2007; MALISKA, 2007).

Neste estudo empregou-se um MEV modelo JEOL JSM-6010 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP – Sorocaba. Para tanto pequenas amostras (1,0 x 1,0 cm) obtidas de substratos tratados por PEO, provenientes de cada uma das séries foram preparadas e caracterizadas sob uma magnificação de 1000 vezes, sendo realizada o EDS da área observada.

4.6 Determinação da Vida Útil

Outro ponto importante no processo de ACV é a determinação da vida útil do produto após o revestimento, levando-se em conta, neste caso, sua resistência à corrosão e seu desgaste à abrasão (Figura 18).

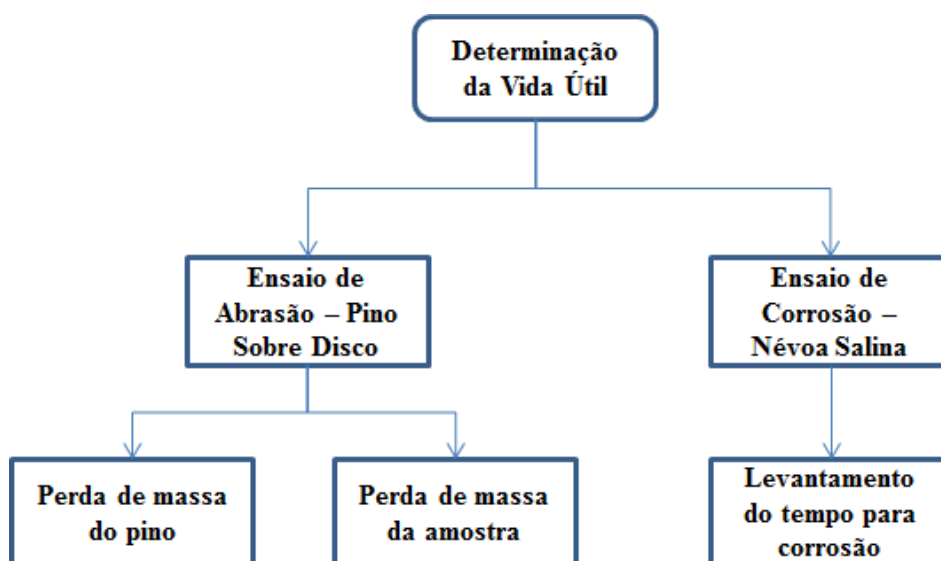


Figura 18 – Determinação da vida útil de corpos de prova revestidos por anodização e PEO.

Com isso é possível determinar a correlação de vida útil entre a anodização e o PEO, ou seja, caso um dos processos apresente uma resistência, à abrasão ou corrosão, superior ao outro, isso indica que serão necessários mais corpos de prova revestidos pelo outro método para se atingir a mesma vida útil do processo com melhores características superficiais.

4.6.1 Ensaio de Abrasão – Pino sobre Disco

O ensaio de pino sobre disco consiste na análise da abrasão circular realizada sobre uma amostra, sendo esta fixada em um prato giratório e sobre ela posicionada um pino com ponta esférica. Neste caso, um indentador de dureza brinell com ponta de tungstênio de 2,5 mm de diâmetro, adaptado ao equipamento desenvolvido no Laboratório de Materiais do IFSP – Itapetininga (Figura 19). A área de contato é de 4,30 mm² medida através de um microscópio ótico modelo Axio Lab A1 ZEISS, e a força exercida, decorrente do peso do conjunto, é de 1,20 N, ocasionando uma pressão de $P = 0,279$ MPa sobre a amostra.

Para este ensaio empregou-se um total de 06 amostras anodizadas e a mesma quantidade tratada por PEO, todas da série S1, sendo o tempo padrão adotado como 1.200 segundos, o raio de trilha fixado em 1,0 mm e a velocidade de rotação em 60 rpm. Ao término do ensaio, as massas do pino e da amostra foram medidas em uma balança de precisão, modelo ALD, com leitura de décimo de miligrama, do Laboratório de Física do IFSP-Itapetininga.



Figura 19 – Equipamento de ensaio Pino sobre disco do Laboratório de Materiais do IFSP - Itapetininga.

4.6.2 Ensaio de Corrosão – Névoa Salina

Com o intuito de se comparar a vida útil de uma amostra de alumínio tratada superficialmente pelo processo de PEO, com outra anodizada, foram preparadas 5 séries de amostras para cada tratamento superficial realizado, sendo que para o processo de PEO, todas eram provenientes da primeira série de deposição (S1).

Posteriormente, as amostras foram posicionadas em uma câmara de névoa salina, modelo Equilam CCT EQ-600, do Laboratório de Controle da Qualidade de uma empresa da região de Itapetininga – SP, sendo que esta atende as exigências das normas ABNT NBR

8094 (1983), ASTM B117 (2009) e JIS Z 2371 (1994). Basicamente, tal equipamento é constituído de um reservatório para a solução de NaCl, na proporção de 5,0% por litro de água, bicos pulverizadores e um sistema de ar comprimido, além de suportes para as amostras (GEMELLI, 2001).

Vale ressaltar que devido à dificuldade de se posicionar as amostras empregando-se os porta-amostras padrão do equipamento, de fibra de vidro, desenvolveu-se uma solução alternativa usinando-se porta amostras em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMW), um polímero com alta resistência à corrosão e posicionando-os na câmara interna do equipamento. Todas as amostras foram então dispostas no equipamento em ângulo de 30° com a vertical, intercalando amostras de PEO e anodizadas. Posteriormente, foram mantidas por um período de 720 horas sobre névoa salina, sendo monitoradas em intervalos de 4 horas.

Para se determinar a resistência à corrosão dos dois processos, verificou-se inicialmente a quantidade de horas necessárias para se observar os primeiros pontos de corrosão na superfície da amostra. Posteriormente, a mesma tomada de tempo foi realizada quando 5% – 10% – 15% e 20% da superfície das amostras se encontrassem corroídas (GEMELLI, 2001).

4.7 Avaliação de Ciclo de Vida

Como visto no Item 3.4, para a realização de uma avaliação de ciclo de vida, fez-se necessário determinar o objetivo e escopo do estudo a ser realizado, ou seja, delimitar o universo de estudo da referida análise, assim como a unidade funcional padrão para os processos envolvidos. Outro ponto importante para uma ACV é o inventário, isto é, a coleta de dados de entrada no universo de estudo.

4.7.1 A Fronteira do Sistema e sua Unidade Funcional

Para atender ao item Objetivo e Escopo de uma ACV é necessário determinar o universo de estudo da referida análise, assim como a unidade funcional padrão para os processos envolvidos. O universo de estudo, ou fronteira do sistema, foca-se no processo de tratamento superficial, adotando como suposições consideradas o emprego da matriz energética brasileira, para os níveis primário e secundário do tratamento superficial, e a desconsideração dos impactos decorrentes do processo de transporte das matérias primas e dos benefícios inerentes à reciclagem e/ou reutilização do alumínio, sendo também considerada a análise de vida útil dos materiais tratados por ambos os métodos, tomando-se como base sua resistência à abrasão e corrosão.

A unidade funcional definida para esse sistema, como dito anteriormente no item 4.2, é a de uma área superficial tratada de 11,1 cm², o que corresponde a um peso de aproximadamente 4,8 gramas. Tal conversão de área superficial para peso se faz necessário tendo em vista que esta é a unidade padrão do software destinado à avaliação de ciclo de vida.

4.7.2 Dados de Entrada

Os dados de entrada, baseado na biblioteca de dados Ecoinvent (PRE, 2001), para o tratamento superficial por PEO foram coletados diretamente dos equipamentos laboratoriais empregados no Laboratório de Materiais do IFSP – Itapetininga, enquanto que os dados provenientes do processo de anodização foram obtidos com empresas de Itapetininga – SP e Tatuí – SP.

A seguir são apresentados os dados de entradas em comum para ambos os sistemas:

- ✓ Eletricidade: considerou-se como entrada para esse item o inventário “*Electricity, medium voltage, production at plant/BR U*”, ou seja, a matriz energética brasileira, sendo que este item de inventário foi adotado como base para adaptação de todas as demais entradas.

- ✓ Alumínio AA5052-H34: adotou-se como dado de entrada padrão o inventário prévio do item “*Aluminium, production mix, at plant/RER U*”, sendo o mesmo formado por uma ponderação entre alumínio primário, alumínio secundário “novo”, proveniente da reciclagem de sucatas geradas nos processos produtivos, e alumínio secundário “velho”, este reciclado de produtos descartados após o seu consumo ou ao término da sua vida útil. No entanto, tal item foi alterado para “*Aluminium, production mix, at plant/ADAPBR U*”, tendo em vista a adaptação do mesmo decorrente do emprego da matriz energética brasileira.

Especificamente para o tratamento superficial via PEO, os dados de entrada são os apresentados a seguir:

- ✓ Metassilicato de Sódio: o dado de inventário empregado como base para esse material foi o “*Sodium silicate spray powder at plant/RER U*”.

- ✓ Água Deionizada PEO: utilizou-se como referência o dado “*Water, deionised, at plant/RER U*”.

Para o tratamento superficial por anodização os dados de entrada específicos do mesmo, coletados nas empresas da região, são os que seguem:

- ✓ Água Destilada: baseado em “*Water decarbonised, at plant/RER U*”.

- ✓ Ácido Nítrico: o dado de entrada para esse item foi o “*Nitric Acid 50% in H₂O, at plant/RER U*”.
- ✓ Ácido Sulfúrico: “*Sulphuric acid, liquid, at plant/RER U*”.
- ✓ Hidróxido de Sódio: como dado de entrada utilizou-se o item “*Sodyum hidroxide, 50% in H₂O, production mix, at plant/RER U*”.
- ✓ Energia Térmica: nesse caso o dado de entrada utilizado foi o “*Heat, natural gas, at industrial furnace, >100KW/RER U*”.

4.8 Software de avaliação de ciclo de vida

Existem vários softwares relacionados à avaliação de ciclo de vida, dentre os mais importantes encontram-se os alemães UBERTO da empresa IFU Hamburg, o GABI da empresa PE INTERNATIONAL e o software holandês SIMAPRO da empresa PRÉ CONSULTANTS. Este estudo em particular, baseou-se no emprego do SIMAPRO v7.3.2, do Laboratório do Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas (NATEL) da Unesp – Sorocaba. Empregado por mais de 01 década em mais de 60 países, tanto por indústrias, universidades, centros de pesquisa e consultorias especializadas, é considerado atualmente como um dos softwares de ACV mais bem conceituados mundialmente (PRE, 2010). Tal software permite a avaliação de ciclos de vidas complexos, comparando diferentes ciclos e permitindo ao usuário a simulação de diversos cenários possíveis, seguindo as recomendações da normativa ISO 14040 (1997) e uma série de outras orientações (PRE, 2010).

Contando com duas bases de dados extremamente amplas, uma voltada para a análise de inventário e outra para os eco-indicadores, o software permite a expansão das mesmas diretamente pelo próprio usuário, sendo que sua grande vantagem reside no fato que

o ele já possui cadastrado uma grande gama de processos básicos, tais como a extração de recursos naturais, a matriz energética de diferentes países, a produção de compostos químicos de base, entre outros (SILVA, 2002).

O software realiza o cálculo dos inúmeros cenários de impacto ambiental associado à unidade funcional da referida tese, quantificando a contribuição de cada processo ou fase do ciclo de vida analisado (SILVA, 2002), sendo que seus resultados podem ser apresentados das mais diversas formas, tais como, tabelas, fluxogramas ou gráficos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tratamento superficial

Durante todo o processo de deposição observou-se a formação do invólucro de gases ao redor da amostra, o início do centelhamento e o envolvimento da amostra pelo plasma eletrolítico. No entanto para as séries S4, S5 e S6, o início de centelhamento demandou um tempo maior para ocorrer, em comparação com as três séries anteriores, assim como o plasma superficial aparentou ser esparso, sendo que nos últimos 3 minutos de tratamento o mesmo não foi observado. A densidade média de corrente, próxima a $0,01 \text{ A/cm}^2$, manteve-se no patamar inferior ao estipulado como ideal, de $0,01$ a $0,30 \text{ A/cm}^2$ (YEROKHIN *et al.*, 1999), para todas as deposições observadas, não apresentando grandes variações entre uma série de amostra e outra.

De posse dos dados de tensão e corrente levantados, determina-se a tensão e corrente médias do sistema, possibilitando estimar a potência média de operação do reator em $38,8 \pm 6,9 \text{ W}$ (Figura 20). O dado de potência média do reator é de fundamental importância ao se realizar a avaliação de ciclo de vida do processo de tratamento superficial por oxidação eletrolítica com plasma, sendo um dos dados de entrada da etapa de inventário.

A taxa de evaporação da solução manteve-se praticamente constante para todas as séries de amostras, com picos variando entre $2,47$ e $3,50$ gramas, sendo que a média de evaporação é de aproximadamente $2,84 \pm 0,43$ gramas. Isto indica que, para esse processo, tal taxa não pode ser considerada como um ponto de controle.

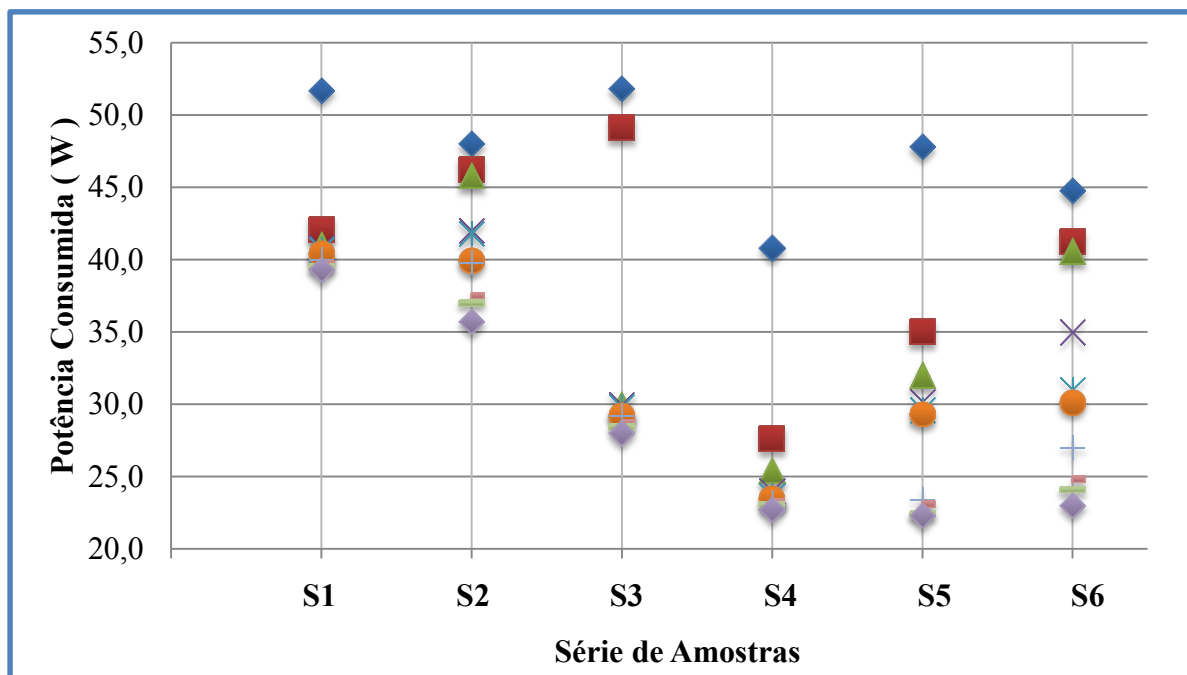


Figura 20 – Potência do reator de PEO para cada série de amostras.

5.2 Caracterização do filme fino

5.2.1 Medição de espessura do filme depositado

5.2.1.1 Método do ultrassom

Realizou-se o método de caracterização da espessura do filme depositado por ultrassom nas regiões centrais das amostras, efetuando-se 03 medidas consecutivas, sendo que a Tabela 5 denota as leituras obtidas por tal método.

Tabela 5 – Espessura de filme por ultrassom.

	Medida 01 (μm)	Medida 02 (μm)	Medida 03 (μm)		Espessura média (μm)	Desvio padrão (μm)
S1	22,34	23,78	23,65		23,26	0,80
S2	22,83	23,50	22,75		23,03	0,41
S3	20,75	20,85	21,50		21,03	0,41
S4	14,43	14,76	14,22		14,47	0,27
S5	12,54	13,89	13,21		13,21	0,68
S6	12,49	12,77	12,49		12,58	0,16

Neste caso é possível observar um ponto de mudança na espessura do filme entre as amostras da série S3 e S4, passando de uma espessura média de 21,03 μm, para 14,47 μm, tal fato pode indicar uma dificuldade de formação do filme após essas séries e um possível ponto de baixa concentração da solução eletrolítica.

5.2.1.2 Método da microscopia ótica

Para a medição da espessura de filme por microscopia, devido ao longo tempo necessário para realizar o polimento correto das amostras aproximadamente 1 semana por amostra embutida, optou-se por empregar tal método em apenas uma série, realizando no mínimo duas medidas por corpo de prova embutido (Figura 21).

Vale ressaltar que para as amostras S4, S5 e S6, não foi possível realizar duas medições da espessura do filme, sendo que isso se deve à grande dificuldade em observá-lo (Tabela 6).

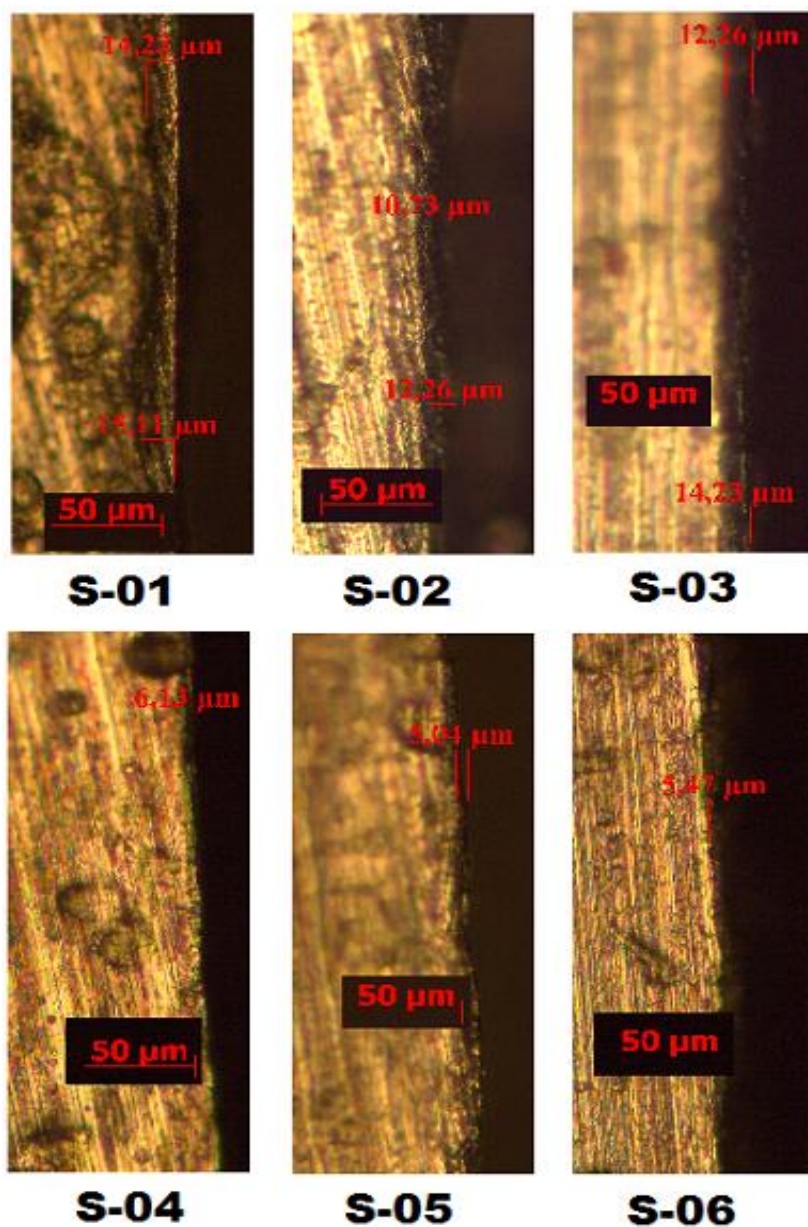


Figura 21 – Micrografias em perfil das amostras.

Tabela 6 – Espessura de filme por microscopia ótica.

	Medida 01 (μm)	Medida 02 (μm)	Espessura média (μm)	Desvio padrão (μm)
S1	15,11	14,23	14,67	0,62
S2	10,73	12,26	11,50	1,08
S3	12,26	14,23	13,25	1,39
S4	6,13	----	6,13	----
S5	----	5,04	5,04	----
S6	----	5,47	5,47	----

No entanto, neste caso, assim como no método de ultrassom, ocorre uma alteração clara na espessura da amostra entre a terceira e quarta séries, indicando, possivelmente, um revestimento superficial de menor qualidade (Tabela 6).

5.2.1.3 Método do degrau

A Figura 22 retrata a espessura do filme para cada série de amostras, realizada pelo método do degrau, embora tal método permita a mensuração apenas do filme poroso depositado sobre o substrato, o mesmo passa a ser interessante para identificar o ponto de baixa concentração da solução, que neste caso encontra-se entre a série S3 e S4, sendo que os dados encontram-se apresentados na Tabela 7.

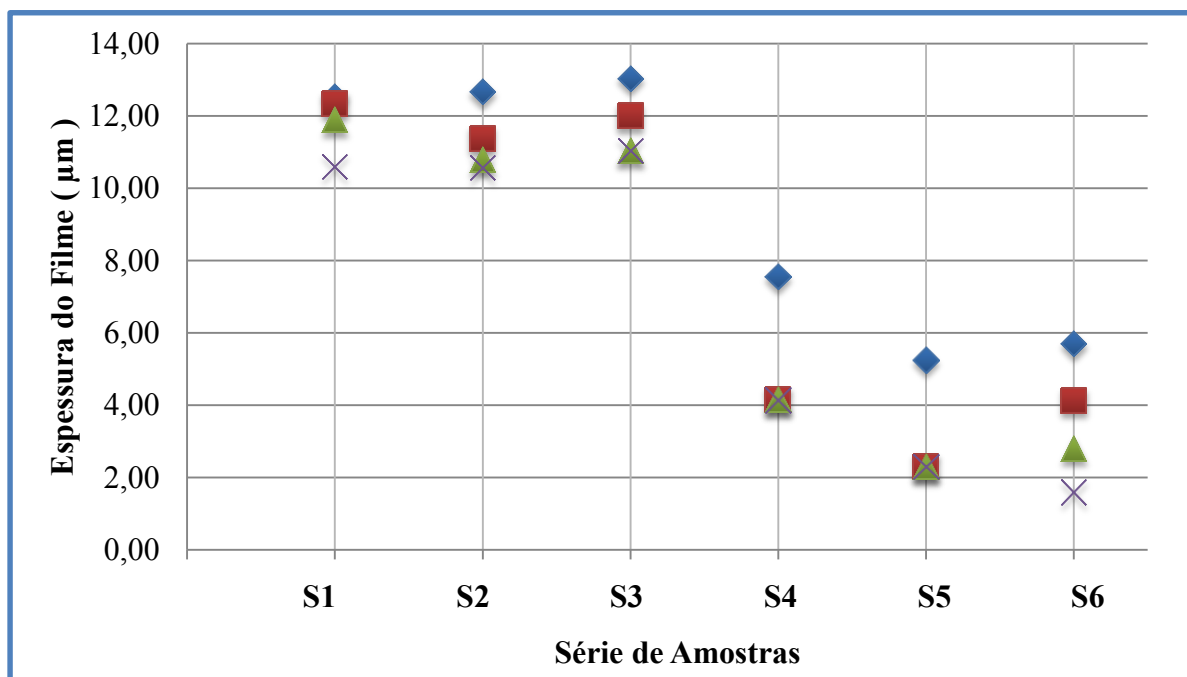


Figura 22 – Espessura média de filme pelo método de degrau.

5.2.1.4 Análise dos métodos empregados

A adoção de métodos distintos para a caracterização da espessura do filme deve-se ao fato que, no tratamento por PEO o filme apresenta duas camadas distintas, a primeira possui como particularidade ser mais densa e se aprofundar no substrato, servindo como ancoragem para a segunda camada, esta caracterizada por uma região mais porosa (GUAN *et al.*, 2008, YEROKHIN *et al.*, 1999).

Sabendo-se que o método de ultrassom permite a detecção de descontinuidades internas nos materiais (ANDREUCCI, 2011), tais como o filme denso depositado, recomenda-se a adoção do mesmo para a medição de espessura de filme. Baseado em tal método é possível constatar uma grande queda na espessura do filme formado entre as amostras S1, S2 e S3, com espessura média de 22,44 μm , em comparação as demais amostras analisadas que apresentaram uma espessura média de filme de 13,42 μm . (Tabela 7).

Tabela 7 – Relação entre métodos de medição de espessura.

Espessura (μm)	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Ultrassom	23,26 $\pm$ 0,80	23,03 $\pm$ 0,41	21,03 $\pm$ 0,41	14,47 $\pm$ 0,27	13,21 $\pm$ 0,68	12,58 $\pm$ 0,16
Micr. Ótica	14,67 $\pm$ 0,62	11,50 $\pm$ 1,08	13,25 $\pm$ 1,39	6,13	5,04	5,47
Degrau - Rt	11,84 $\pm$ 0,87	11,35 $\pm$ 0,94	11,78 $\pm$ 0,95	5,00 $\pm$ 1,70	3,04 $\pm$ 1,47	3,56 $\pm$ 1,76

No entanto, vale ressaltar que os três métodos empregados apresentaram uma característica em comum, a queda significativa da espessura de filme após a terceira série de amostras depositadas, indicando uma possível baixa concentração da solução (Tabela 7).

5.2.2 Rugosidade média (Ra)

Para a rugosidade das amostras, empregaram-se 10 medidas longitudinais e transversais, realizadas em 4 séries e o resultado obtido é representado na Figura 23.

Ao analisar a rugosidade média das amostras, verifica-se que as séries S1, S2, S3, e S4, tendem a apresentar um patamar de rugosidade média equivalente a $Ra = 2,839 \pm 0,551 \mu\text{m}$, sendo condizente com leituras obtidas em estudos anteriores (ANTONIO, 2011). No entanto, para as amostras S5 e S6, nota-se uma diminuição no valor da rugosidade ($Ra = 1,264 \pm 0,840$), podendo ser explicado devido à baixa incidência de micro arcos nessas duas amostras, o que pode ter influenciado na formação do filme fino. É possível que tal característica esteja relacionada à maior dificuldade de formação do filme, provavelmente devido à baixa concentração da solução eletrolítica.

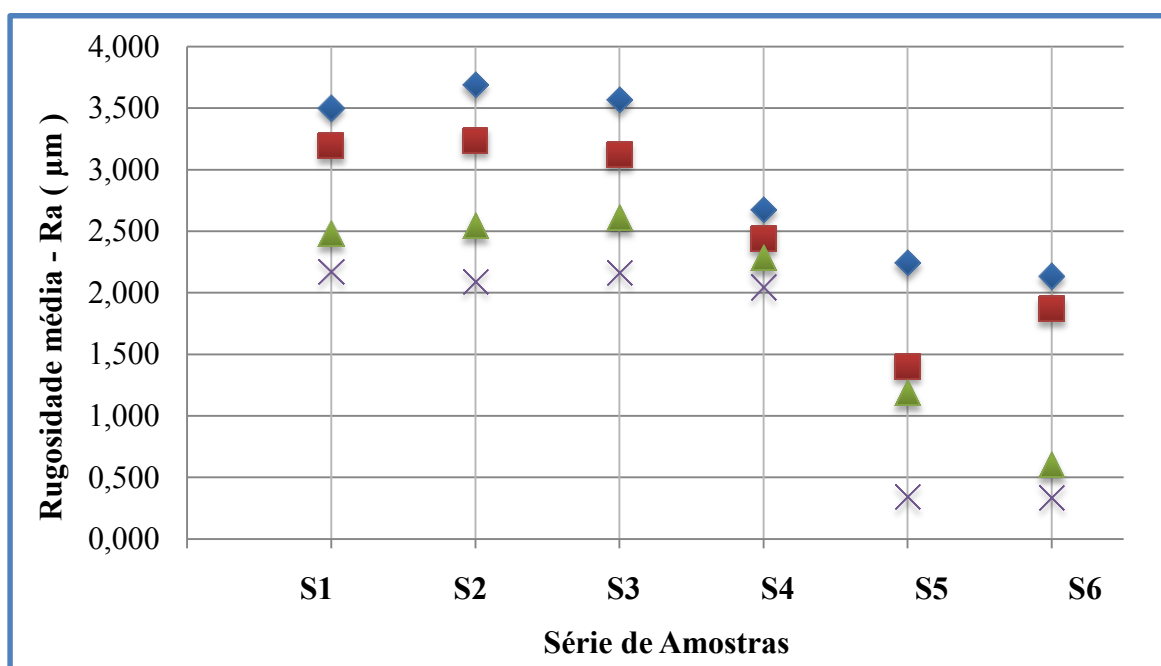


Figura 23 – Rugosidade média (Ra) do filme.

5.2.3 Imageamento

5.2.3.1 Microscopia ótica

Realizou-se o imageamento de 02 séries de amostragem, empregando-se o microscópio ótico modelo Axio Lab A1 ZEISS. As Figuras 24 a 29 retratam a superfície das amostras S1 à S6, todas com o mesmo grau de magnificação (100X).

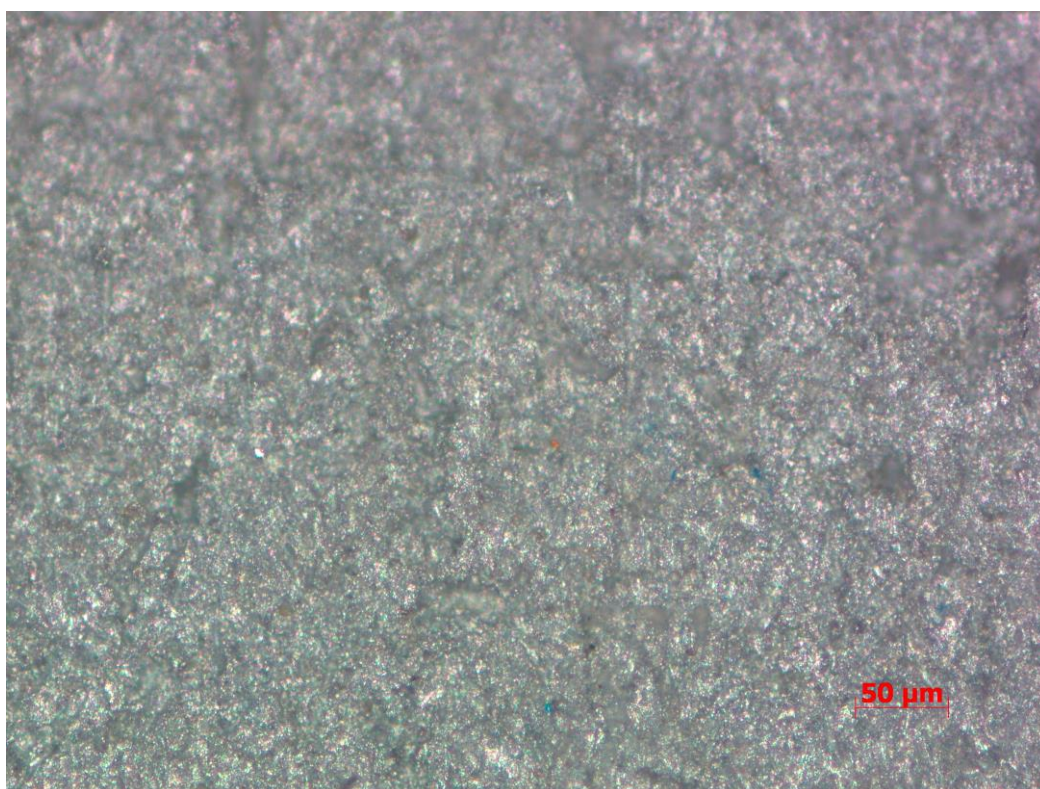


Figura 24 – Imagem da superfície de uma amostra da série 01.

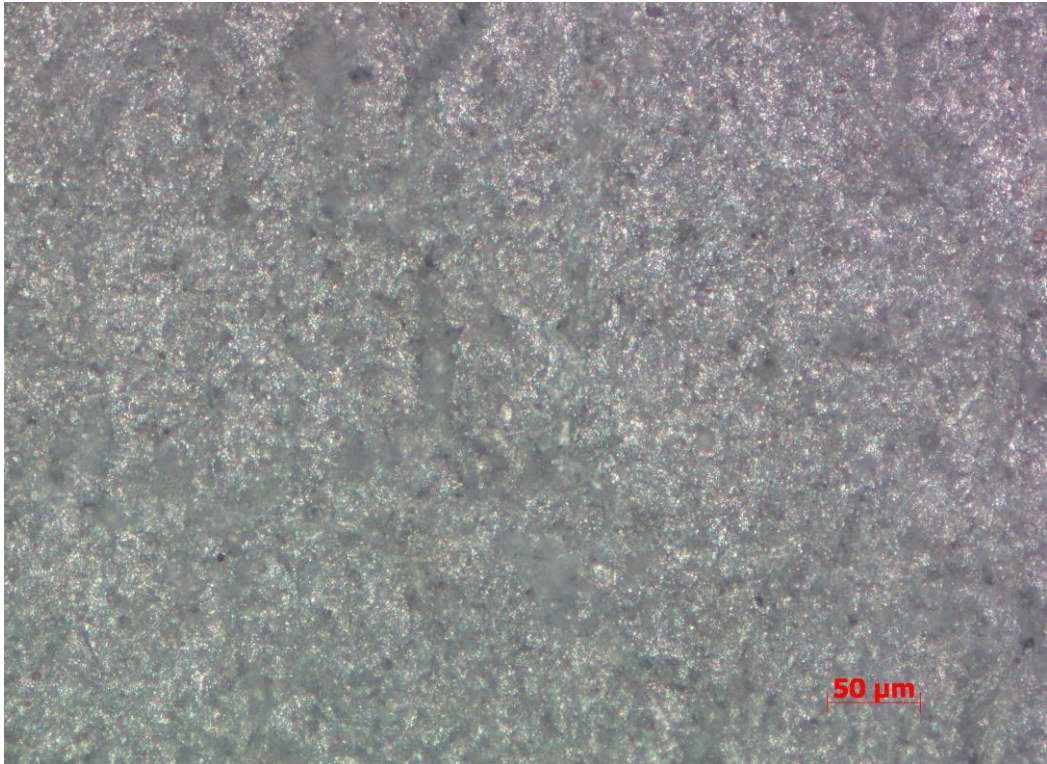


Figura 25 – Imagem da superfície de uma amostra da série 02.

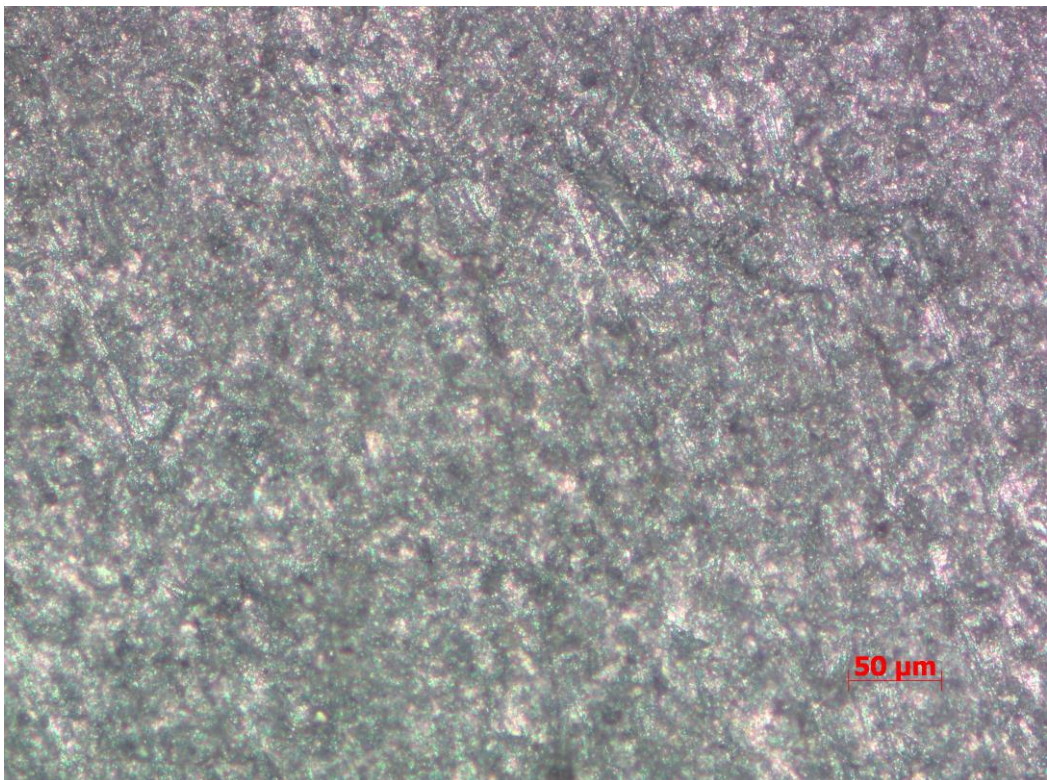


Figura 26 – Imagem da superfície de uma amostra da série 03.

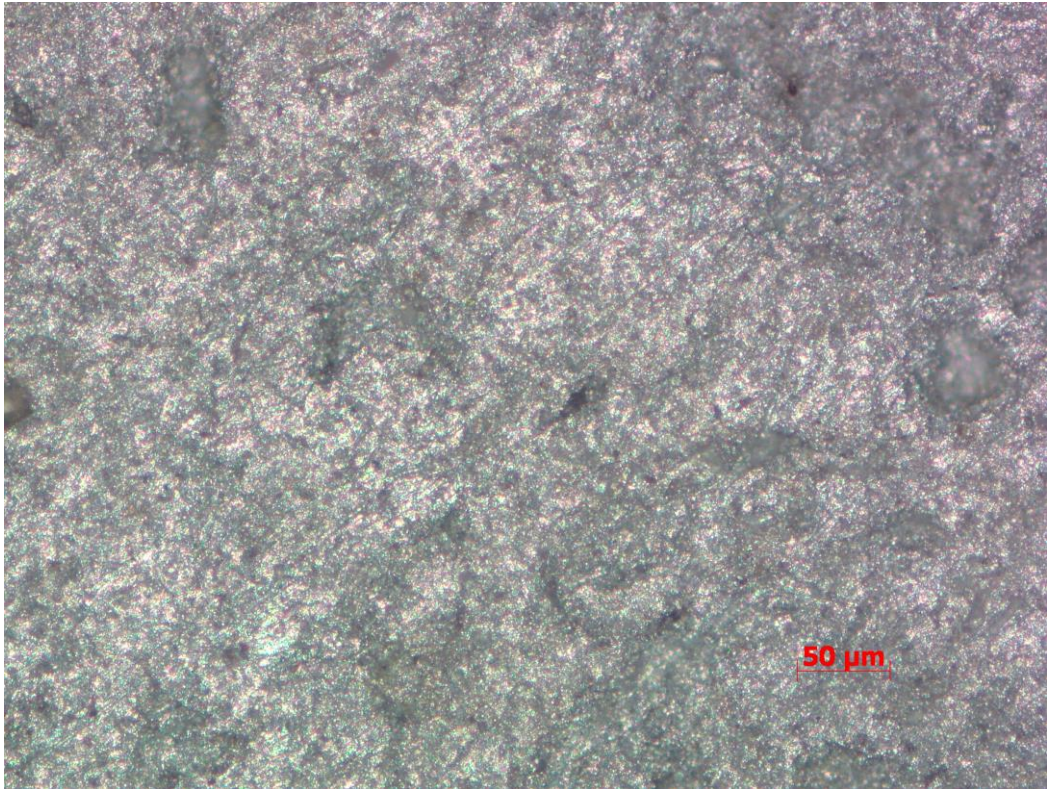


Figura 27 – Imagem da superfície de uma amostra da série 04.

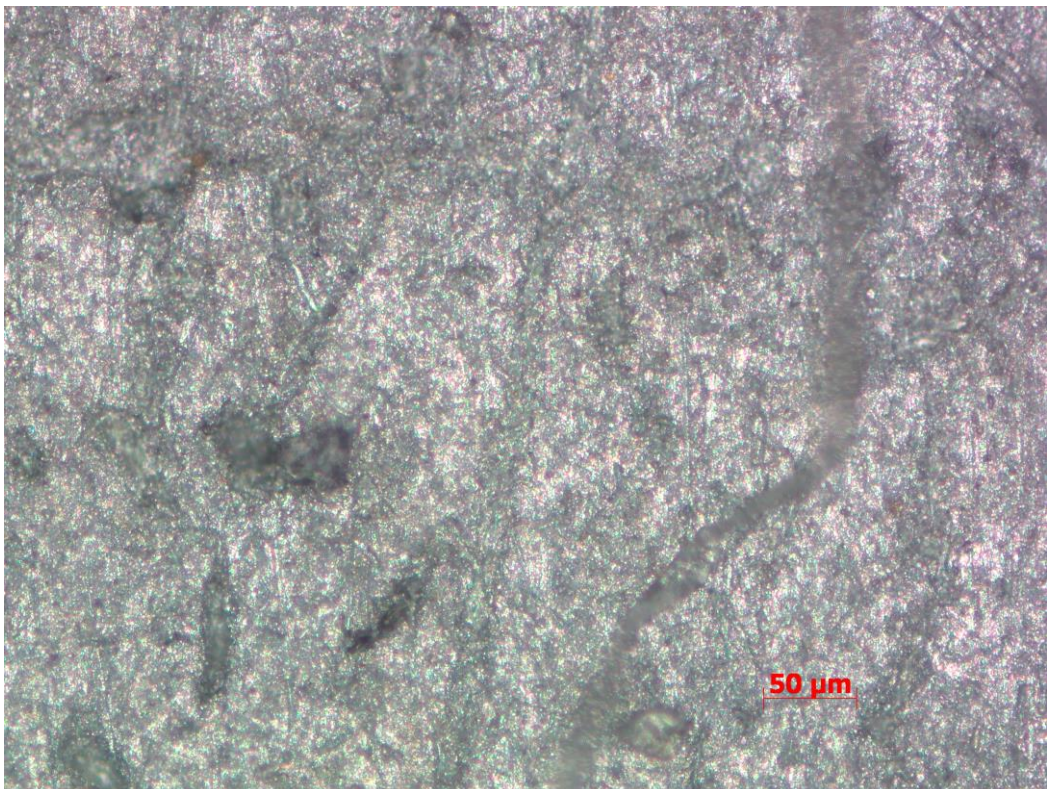


Figura 28 – Imagem da superfície de uma amostra da série 05.

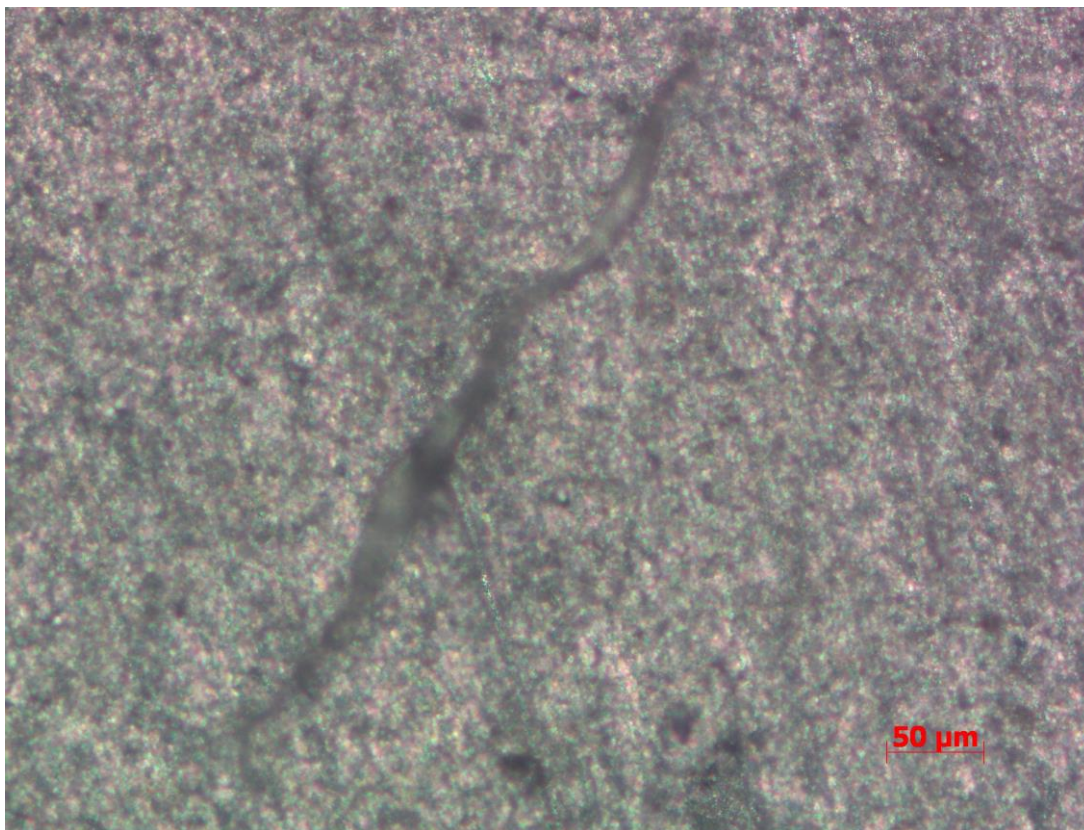


Figura 29 – Imagem da superfície de uma amostra da série 06.

Analisando-se as imagens é possível notar uma superfície mais irregular nas amostras S5 e S6, enquanto que as demais séries (S1, S2, S3 e S4) demonstram uma superfície uniforme. Tal irregularidade superficial presente nas duas amostras finais, pode ser a causa da grande discrepância dos dados de rugosidade média (R_a), coletados anteriormente (Figura 23).

Assim como nos demais casos levantados, tal alteração na qualidade do filme obtido pode indicar o ponto de baixa concentração da solução, empregada no processo de tratamento superficial por oxidação eletrolítica com plasma, entre as séries de amostras S4 e S5.

5.2.3.2 Microscopia de força atômica - AFM

No processo de imageamento por microscopia de força atômica realizou-se o levantamento das seis séries de amostras (S1 à S6), tendo sido delimitado uma área de 30 x 30 μm , conforme demonstram as Figuras 30 a 35.

Analisando-se as micrografias é possível constatar uma similaridade entre a superfície das amostras S1, S2 e S3, com picos e vales mais proeminentes, o que indica uma maior rugosidade superficial, condizendo assim com os dados obtidos anteriormente. Já as imagens das amostras S4, S5 e S6 denotam uma superfície mais regular e com pouca variação de relevo, o que propicia uma menor rugosidade superficial.

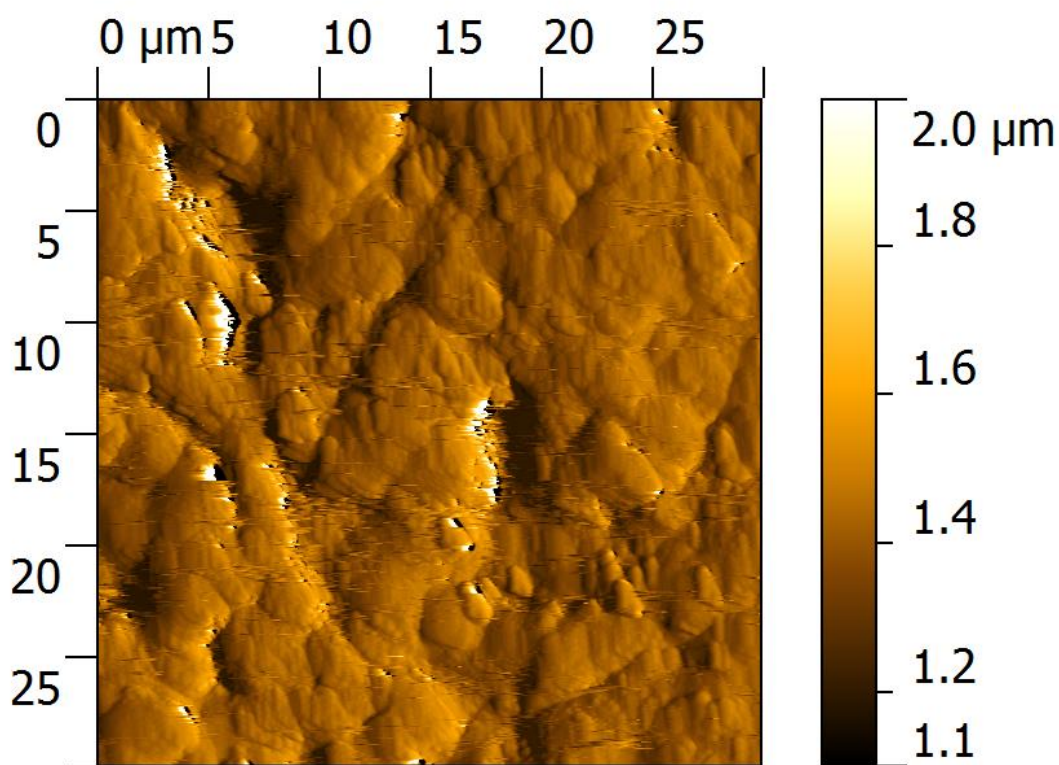


Figura 30 – Microscopia de força atômica de uma amostra da série 01.

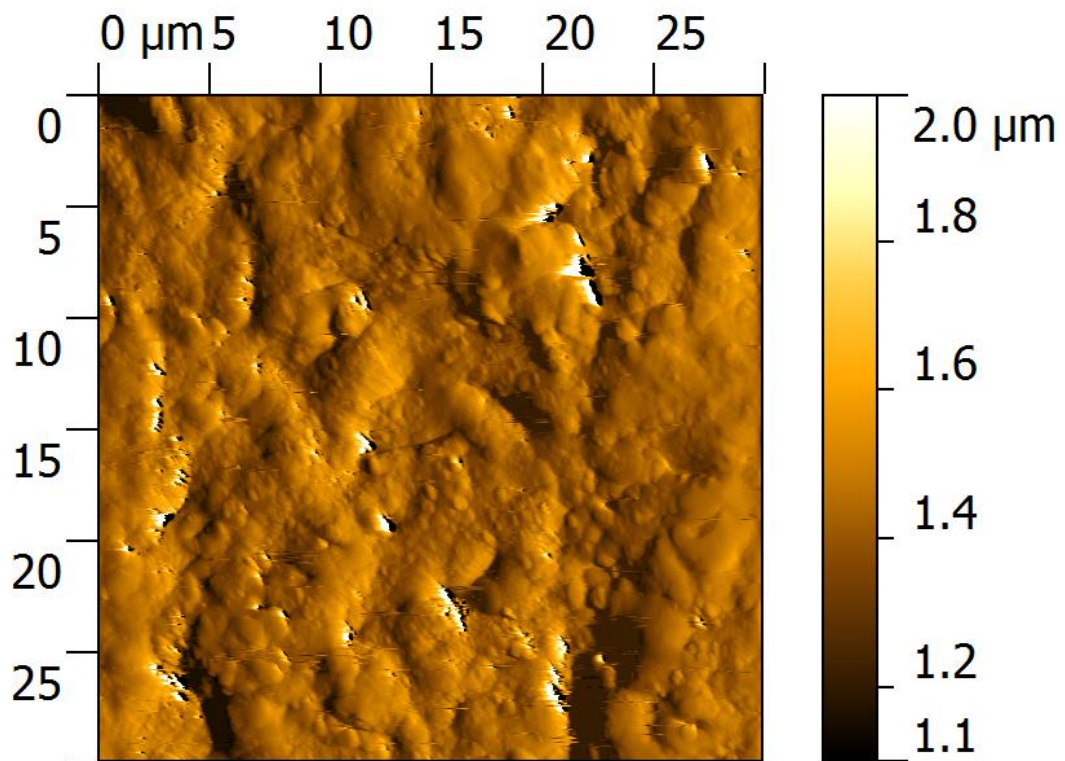


Figura 31 – Microscopia de força atômica de uma amostra da série 02.

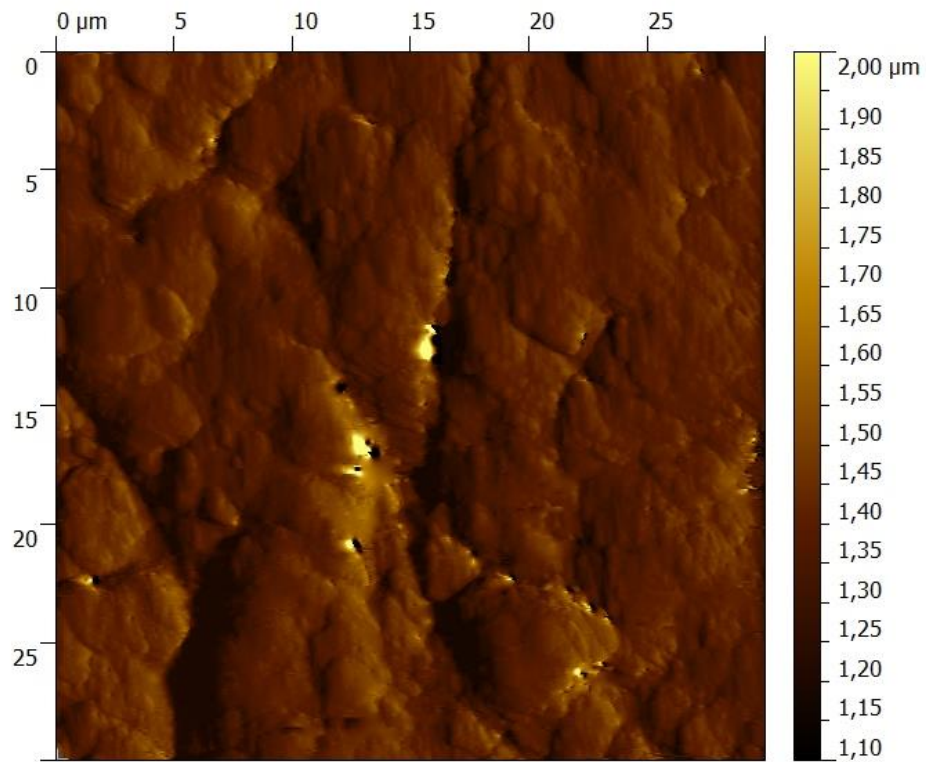


Figura 32 – Microscopia de força atômica de uma amostra da série 03.

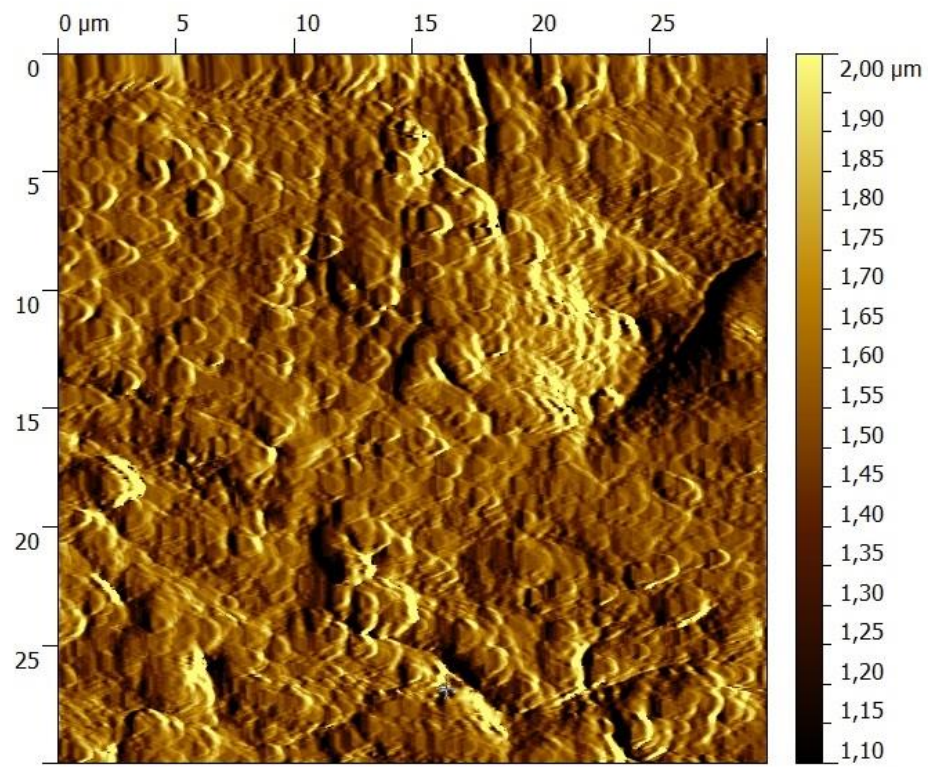


Figura 33 – Microscopia de força atômica de uma amostra da série 04.

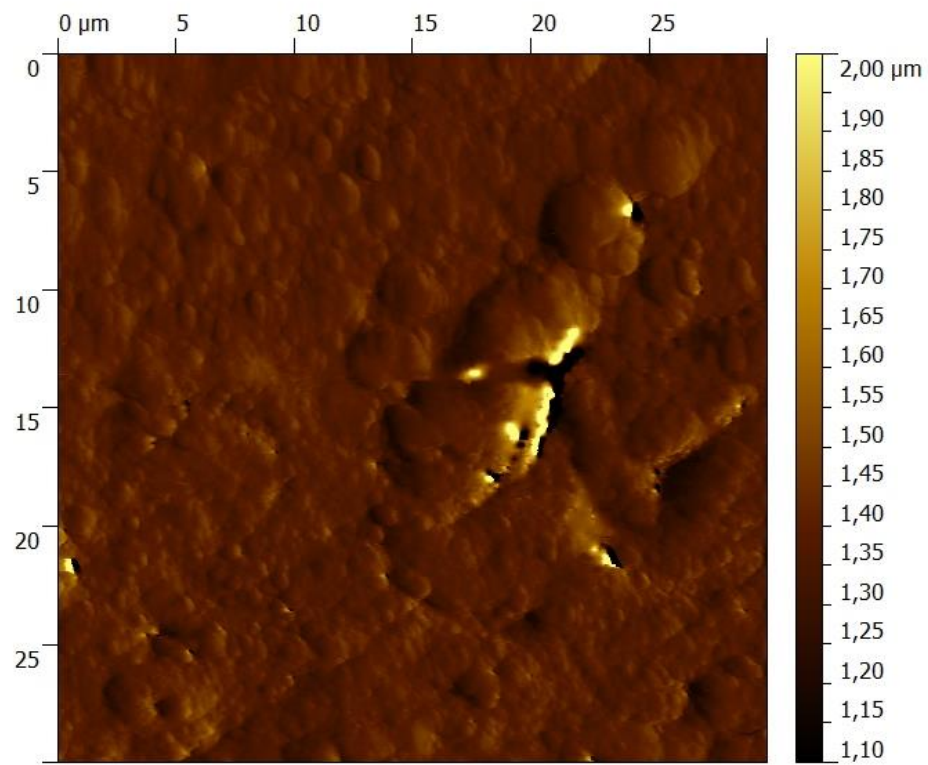


Figura 34 – Microscopia de força atômica de uma amostra da série 05.

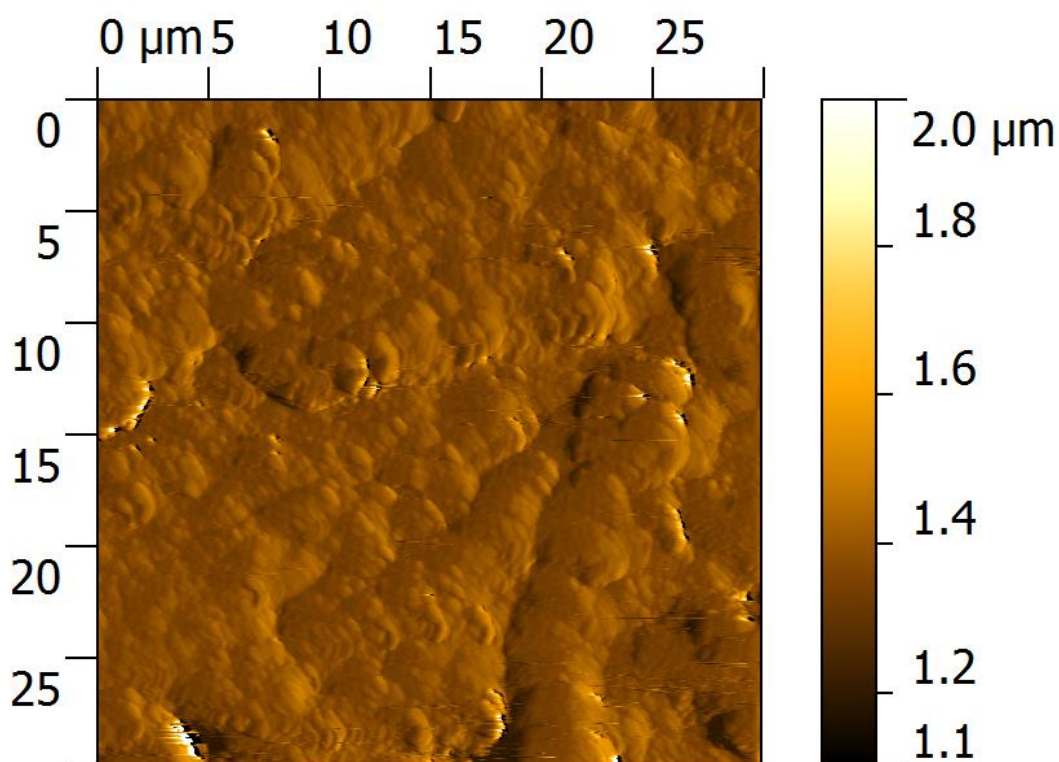


Figura 35 – Microscopia de força atômica de uma amostra da série 06.

Os dados da rugosidade média quadrática (RMS) foram obtidos diretamente das imagens processadas por AFM, sendo que também é possível observar um ponto de inflexão entre as amostras iniciais, séries S1, S2 e S3, e as três últimas amostras (S4, S5 e S6), indicando assim um ponto de baixa concentração da solução eletrolítica (Tabela 8).

Tabela 8 –Rugosidade média quadrática - RMS.

	Medida 01 (nm)	Medida 02 (nm)	Medida 03 (nm)		Espessura média (nm)	Desvio padrão (nm)
S1	536	501	547		528	24
S2	418	430	428		425	6
S3	407	405	403		405	2
S4	290	278	254		274	18
S5	285	290	278		284	6
S6	280	278	266		275	8

5.2.4 Tamanho de grão

Para determinar o tamanho de grão médio depositado, realizou-se a medição em duas regiões distintas da amostra, sendo que tal procedimento foi repetido para seis séries diferentes, totalizando 72 medições.

A Figura 36 retrata o tamanho médio de grão do filme depositado, sendo possível identificar uma grande variação entre as amostras S1, S2 e S3, com tamanho média de grão de $27,0 \pm 3,41 \mu\text{m}^2$, e as três últimas séries depositadas ($11,30 \pm 0,95 \mu\text{m}^2$). Isso remete novamente a uma provável baixa qualidade do tratamento superficial e, por conseguinte, uma possível baixa concentração da solução eletrolítica empregada, entre a série de amostras S3 e S4.

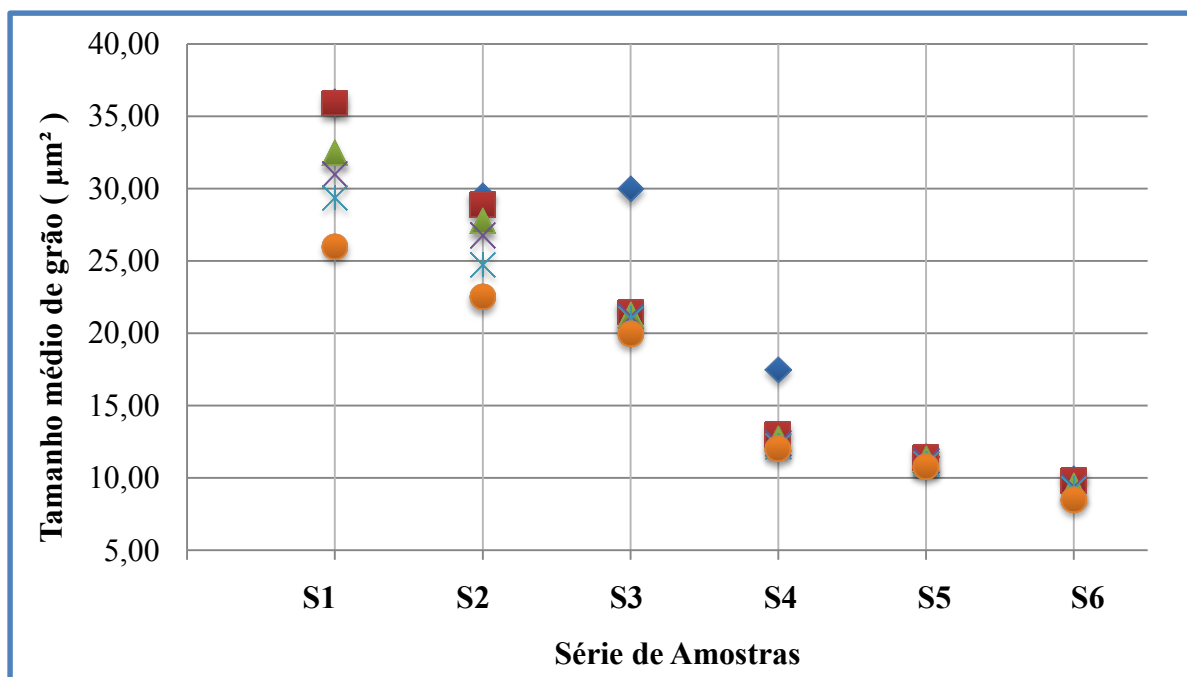


Figura 36 – Tamanho de grão médio das séries de amostras.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Na caracterização por microscopia eletrônica de varredura, realizou-se o imageamento de todas as séries de amostras, uma para cada deposição (Figuras 37 à 42).

Ao analisar as imagens obtidas, constatou-se que para as três séries iniciais (S1, S2 e S3) a estrutura do filme depositado, possui características nodulares (Figuras 37 à 39), sendo que também é possível observar tal formação nodular na série de amostra S4 (Figura 40), embora as mesmas apresentem-se mais esparsas. No entanto, para as séries S5 e S6, o filme apresenta características lamelares (Figura 41 e 42), indicando uma alteração no filme depositado.

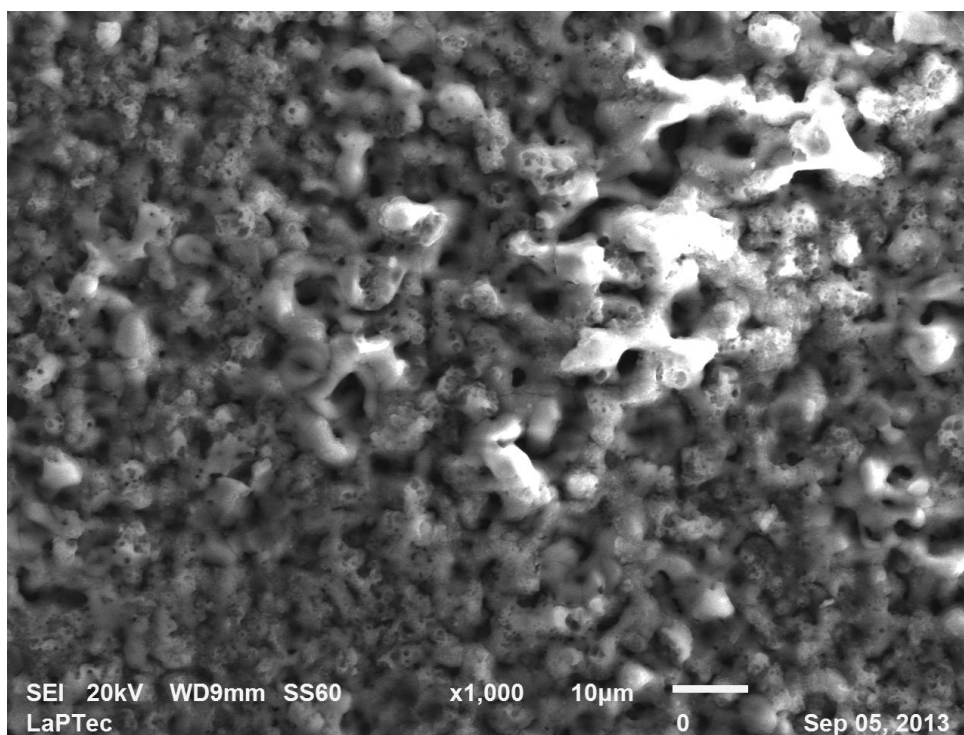


Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura - série S1

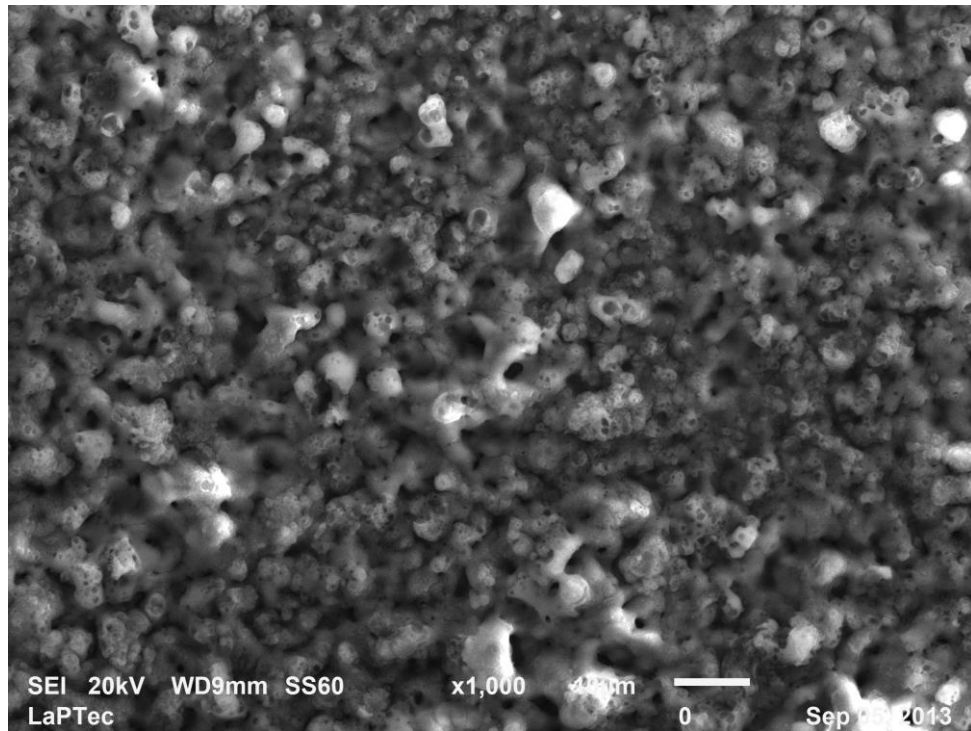


Figura 38 – Microscopia eletrônica de varredura - série S2

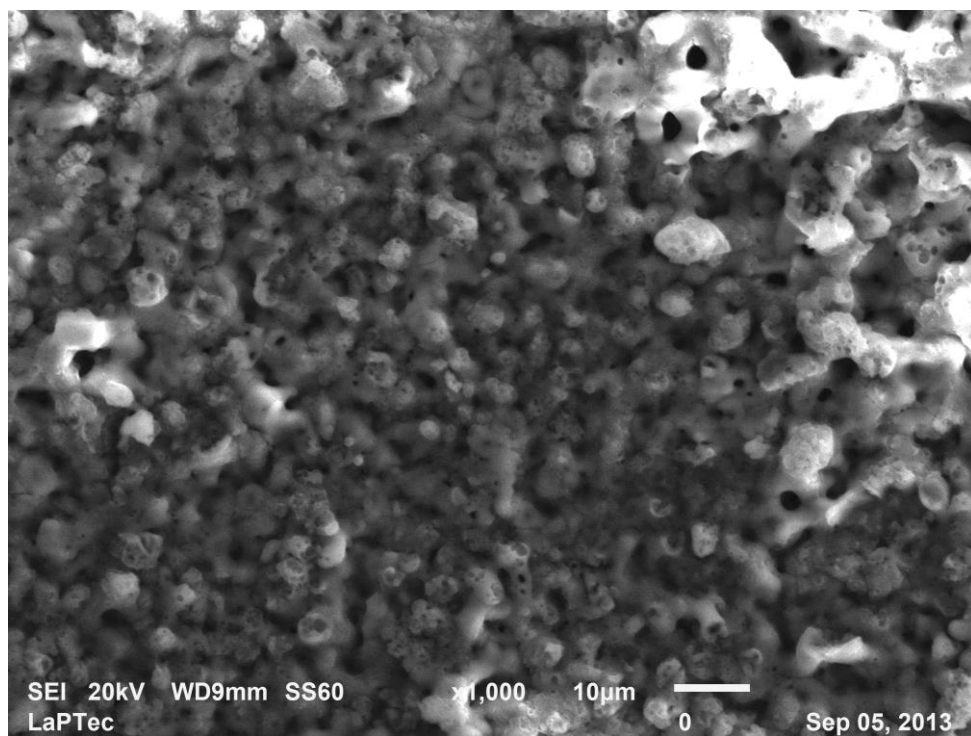


Figura 39 – Microscopia eletrônica de varredura - série S3

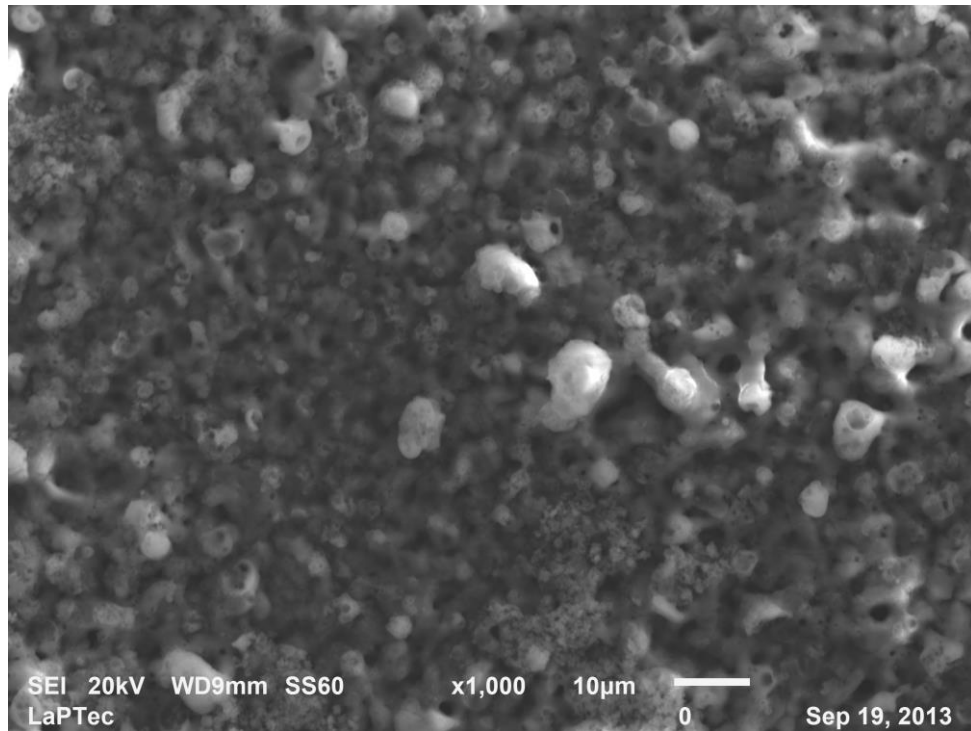


Figura 40 – Microscopia eletrônica de varredura - série S4

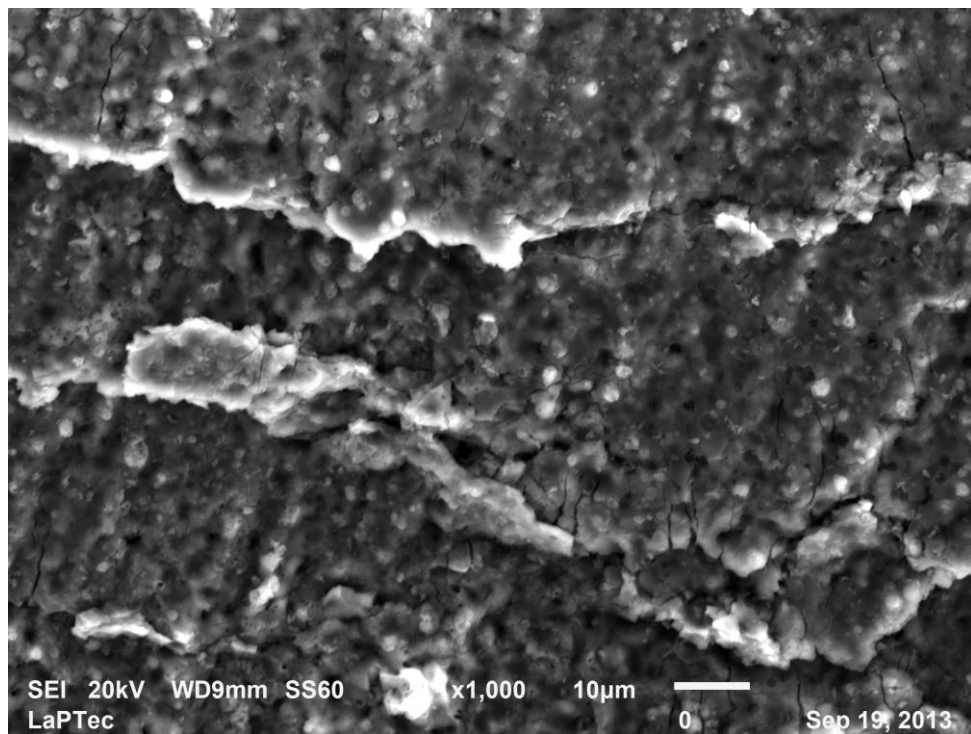


Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura - série S5

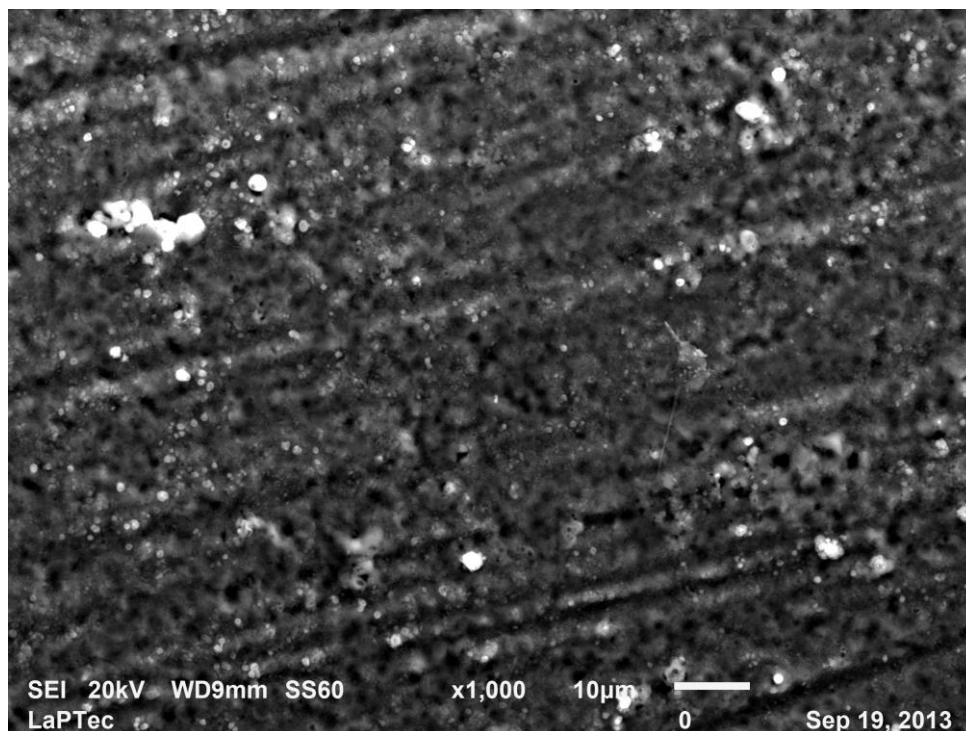


Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura - série S6

Tais imagens indicam que para a análise de microscopia eletrônica de varredura, o possível ponto de baixa concentração da solução encontra-se na quarta série de amostras (S4), pois, embora a mesma apresente características similares às séries iniciais, suas estruturas não apresentam uma distribuição uniforme sobre a superfície.

5.3.1 Espectroscopia de energia dispersiva

O fator mais interessante para se acompanhar na espectroscopia de energia dispersiva (EDS), realizada conjuntamente com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), é a presença de silício nas amostras, caracterizando assim o recobrimento das mesmas.

Nota-se para as séries S1, S2 e S3, que a porcentagem de silício em massa possui uma média de 8,47 %, enquanto que para as séries finais (S4, S5 e S6) essa média decai para 2,00 %, o que também pode indicar o ponto de baixa concentração da solução (Tabela 9).

Interessante ressaltar a presença de sódio na série de amostra S1 (0,95%), o que pode ser explicado pela presença do mesmo no soluto empregado, metassilicato de sódio.

Tabela 9 – Análise Química efetuada através do MEV - EDS.

	% massa					
Elemento	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Alumínio (Al)	30,44	32,21	30,26	31,23	35,97	37,19
Oxigênio (O)	57,36	58,18	58,45	63,41	59,05	59,34
Magnésio (Mg)	2,03	2,34	2,37	2,79	2,54	2,46
Silício (Si)	9,22	7,27	8,92	2,57	2,44	1,01
Sódio (Na)	0,95					

5.4 Ponto de baixa concentração da solução eletrolítica

Ao se analisar a Tabela 10, é possível constatar que o ponto de baixa concentração da solução varia entre as séries S3 e S4, para a caracterização de espessura de filme pelos métodos de ultrassom, microscopia ótica e de grau, além de tamanho de grão, rugosidade média quadrática, espectroscopia de energia dispersiva e imageamento, por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. Sendo assim, para se realizar a ACV do tratamento superficial por PEO de uma única amostra de alumínio AA 5052 – H34, com área superficial de 11,1 cm², optou-se por adotar como padrão uma solução eletrolítica contendo 1/3 do volume e massa originalmente especificados.

Tabela 10 – Relação entre métodos de medição de espessura.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Espessura						
Ultrassom (μm)	23,26 $\pm$ 0,80	23,03 $\pm$ 0,41	21,03 $\pm$ 0,41	14,47 $\pm$ 0,27	13,21 $\pm$ 0,68	12,58 $\pm$ 0,16
Micr. Ótica (μm)	14,67 $\pm$ 0,62	11,50 $\pm$ 1,08	13,25 $\pm$ 1,39	6,13	5,04	5,47
Degrau - Rt (μm)	11,84 $\pm$ 0,87	11,35 $\pm$ 0,94	11,78 $\pm$ 0,95	5,00 $\pm$ 1,70	3,04 $\pm$ 1,47	3,56 $\pm$ 1,76
Rug. Ra (μm)	2,933 $\pm$ 0,616	3,154 $\pm$ 0,712	2,990 $\pm$ 0,609	2,280 $\pm$ 0,266	0,817 $\pm$ 0,783	0,945 $\pm$ 0,898
Rug. RMS (nm)	528 $\pm$ 24	425 $\pm$ 6	405 $\pm$ 2	274 $\pm$ 18	284 $\pm$ 6	275 $\pm$ 8
Tam. grão (μm^2)	31,8 $\pm$ 3,9	26,7 $\pm$ 2,7	22,5 $\pm$ 3,7	13,30 $\pm$ 2,1	11,20 $\pm$ 0,3	9,4 $\pm$ 0,5
EDS - Si (% massa)	9,22	7,27	8,92	2,57	2,44	1,01
Imageamento						
Micr. Ótica	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK
AFM	OK	OK	OK	NOK	NOK	NOK
MEV	OK	OK	OK	NOK	NOK	NOK

5.5 Avaliação de ciclo de vida

5.5.1 ACV – Oxidação Eletrolítica com Plasma

A princípio empregou-se 20 gramas de Na_2SiO_3 e 1 litro de água deionizada para se realizar as deposições, no entanto, verificou-se durante a caracterização do filme, que tal referência pode ser alterada, pois é possível realizar até 3 deposições consecutivas com a mesma solução, sem que as características do filme tenham sido afetadas.

Baseado em tal consideração, os dados de inventário de entrada, para a avaliação de ciclo de vida do alumínio tratado por PEO, foram alterados para:

- ✓ Metassilicato de Sódio: utilizou-se uma massa total $m = 6,67$ gramas.

✓ Água Deionizada PEO: empregou-se um volume de 333 mL de água, ou conforme empregado no software de ACV SIMAPRO, $m = 0,333$ kg.

✓ Eletricidade: a potência média do reator é $P = 38,78$ W, sendo que o consumo médio em um período de 10 minutos de operação do reator é de $E = 387$ Wmin, ou seja $E = 0,0234$ MJ, unidade padrão de consumo de energia do SIMAPRO.

Vale ressaltar também que todos os dados de inventário de entrada utilizados foram devidamente adaptados para empregarem a matriz energética brasileira no seu processo de fabricação. A Figura 43 representa os requisitos de dados, ou seja, traça o fluxograma do processo de revestimento, sendo possível notar em cinza as entradas, tanto de matéria prima quanto de energia, do banco de dados do Software SIMAPRO, enquanto que as barras vermelhas laterais retratam a contribuição para o impacto global de cada entrada.

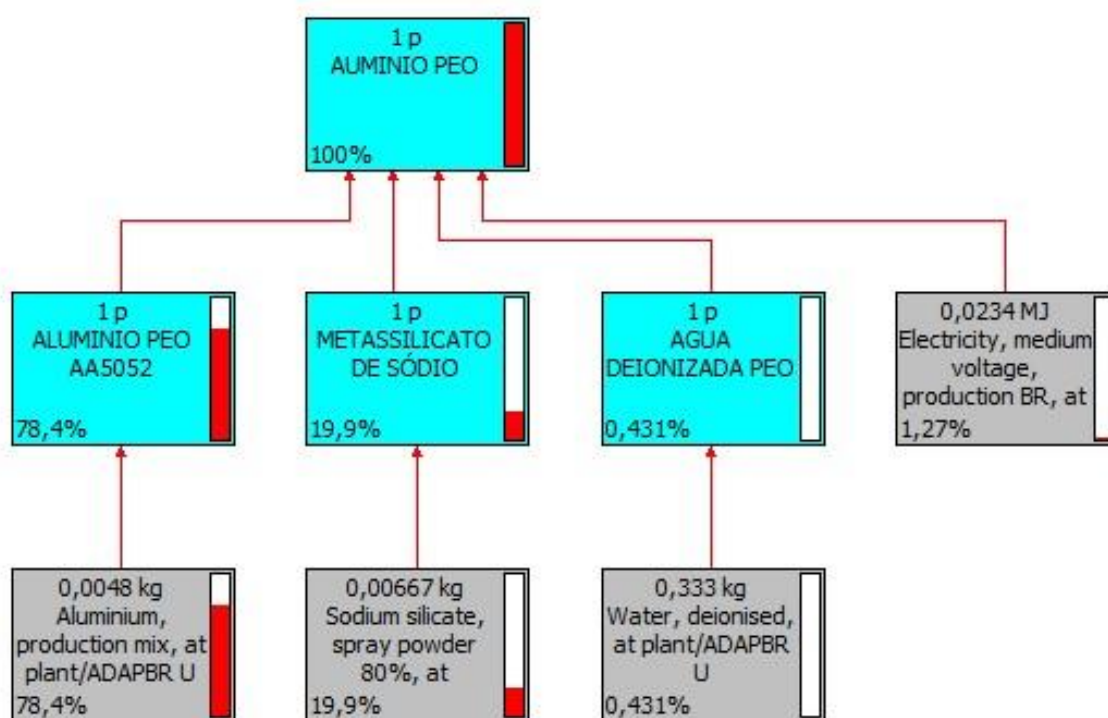


Figura 43 – Fluxograma principal do processo de deposição por PEO.

Após a inserção dos dados no software SIMAPRO e de padronizar a ponderação do mesmo como “hierárquica”, realizou-se a caracterização e agrupamento dos dados de saída do inventário. Tendo em vista a grande dificuldade de interpretação de tais dados, devido às várias unidades empregadas (DALY, PDF, PAF entre outras), realizou-se a normalização e ponderação dos mesmos (Tabela 11) mediante o conceito de “*milipoint panel*”, sendo apresentados graficamente por categorias de impacto (Figura 44) e por processo (Figura 45).

Tabela 11 – Ponderação do processo PEO (mPt).

Etiqueta	Alumínio	Metassilicato de Sódio	Água Deionizada	Eletricidade
Carcinogênicos	0,695	0,138	0,004	0,009
Resp. Orgânicos	0,000	0,000	0,000	0,000
Resp. Inorgânicos	1,156	0,145	0,006	0,008
Mudança Climática	0,290	0,073	0,002	0,010
Radiação	0,007	0,002	0,000	0,000
Camada de Ozônio	0,000	0,000	0,000	0,000
Ecotoxicidade	0,108	0,030	0,001	0,001
Acidificação / Eutrofização	0,037	0,008	0,000	0,000
Uso da Terra	0,025	0,009	0,001	0,006
Minerais	0,410	0,032	0,001	0,001
Combustíveis Fósseis	1,465	0,631	0,009	0,032

Tendo em vista que o impacto do alumínio deve ser desconsiderado, pois o mesmo atua como substrato para ambos os processos de revestimento, as categorias de impacto com maior contribuição foram: combustíveis fósseis, com 0,632 mPt; respiráveis inorgânicos, impactando em 0,145 mPt e carcinogênicos, contribuindo com 0,138 mPt. Sendo todos decorrentes do metassilicato de sódio, empregado como eletrólito para o revestimento do alumínio AA5052 H34.

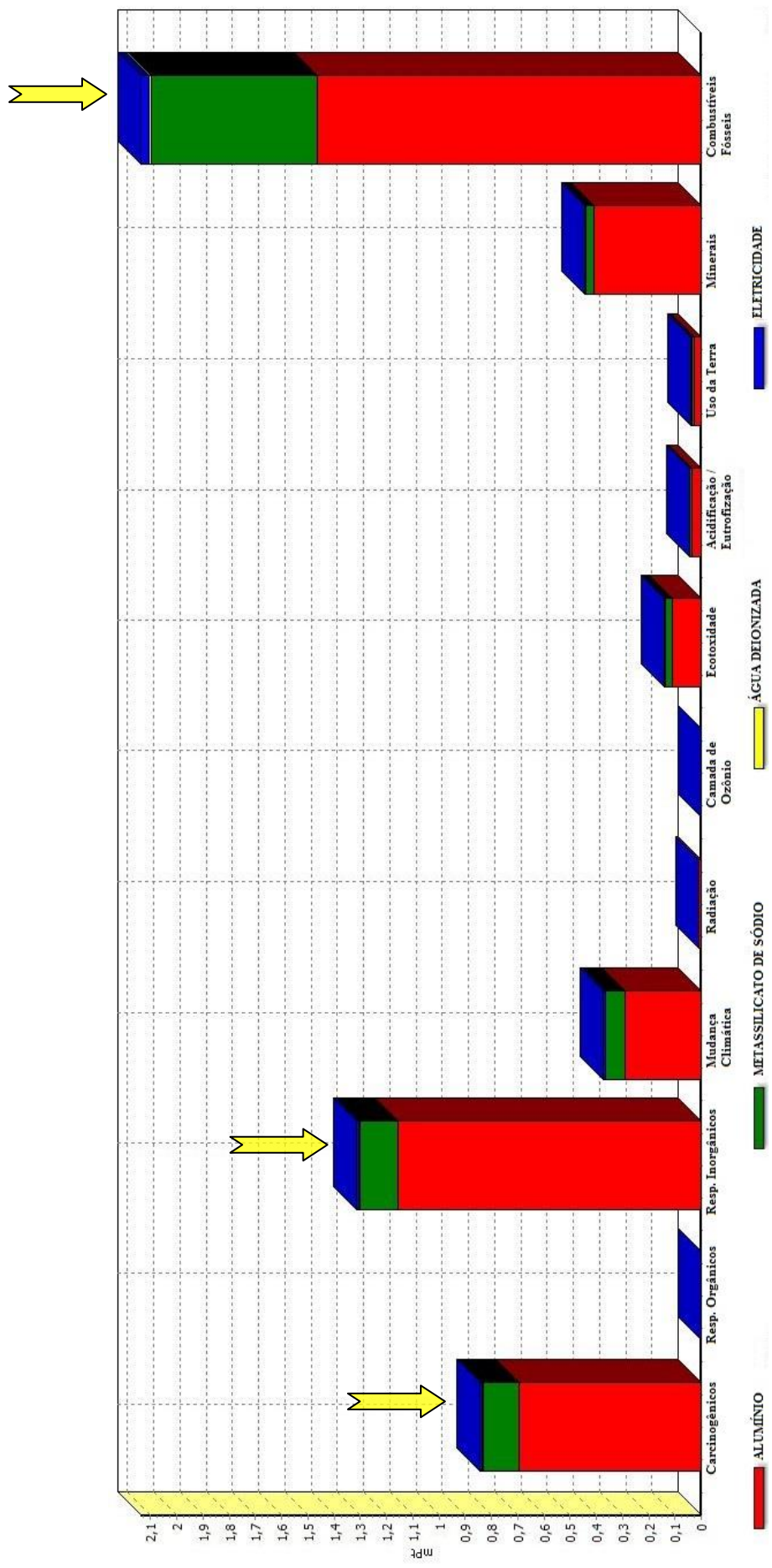


Figura 44 – Gráfico de ponderação do processo de PEO.

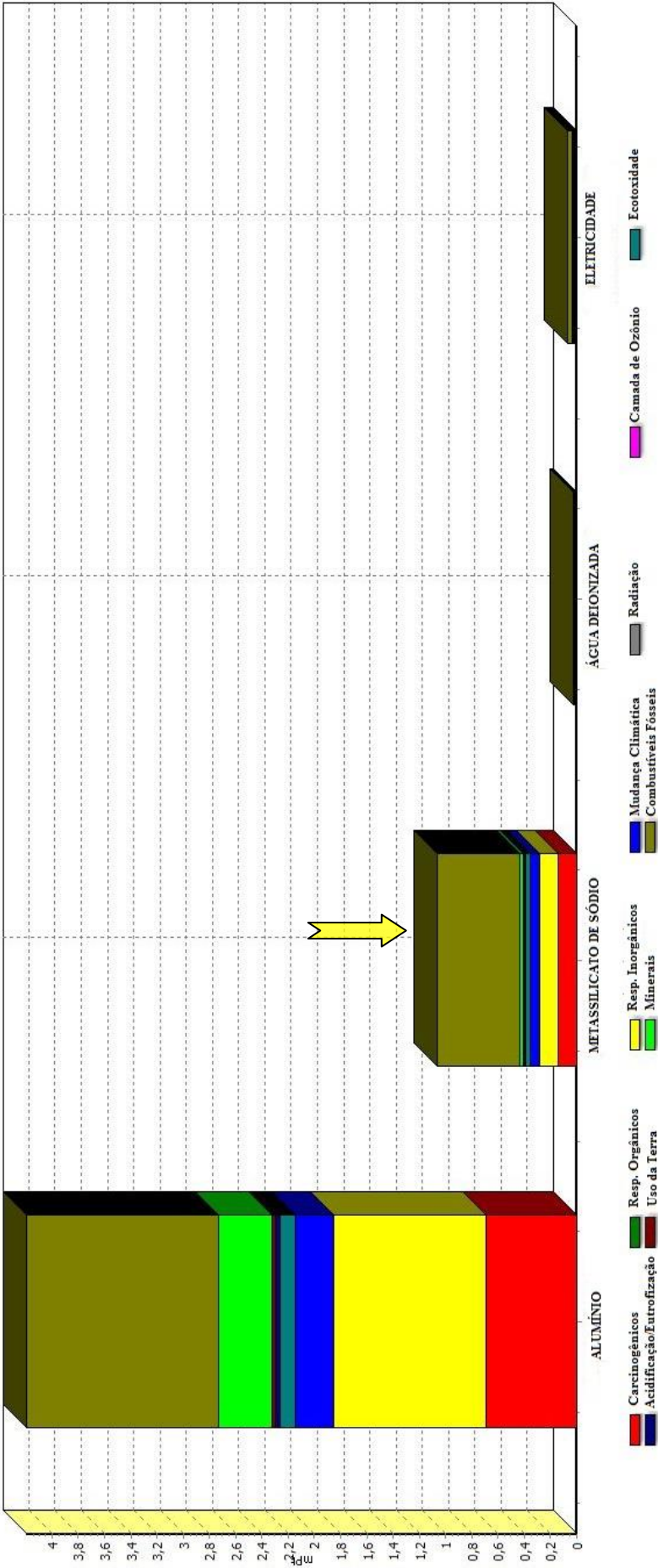


Figura 45 – Gráfico de pontuação única do processo de PEO.

5.5.2 ACV - Anodização

Os dados de inventário de entrada para a avaliação de ciclo de vida do processo de anodização, obtidos de empresas da região de Itapetininga – SP e Tatuí – SP, foram:

- ✓ Água Destilada: emprega-se aproximadamente 250 mililitros para se tratar a mesma área superficial da unidade funcional.
- ✓ Ácido Nítrico: corresponde a 25 a 35 % da massa de água empregada.
- ✓ Ácido Sulfúrico: empregou-se uma massa $m = 24,7$ gramas, por unidade funcional.
- ✓ Hidróxido de Sódio: massa de $m = 1,5$ gramas.
- ✓ Energia Térmica: o processo necessita de uma energia térmica de $E = 6876$ MJ por tonelada processada, com as devidas transformações a energia empregada para se processar a unidade funcional é estimada em $E = 0,0330$ MJ.
- ✓ Eletricidade: baseado nos dados das empresas da região, o consumo médio de energia para o processo de anodização foi estimado em $E = 1530$ KWh por tonelada de alumínio processado, ou seja $E = 5508$ MJ por tonelada de alumínio, tomando como base a massa de nossa unidade funcional, $m = 4,8$ g, determina-se que a eletricidade consumida para realizar tal processo é de $E = 0,0264$ MJ.

A Figura 46 denota os requisitos de dados, ou seja, traça o fluxograma do processo, contendo os dados de saída de inventário, sendo estes devidamente caracterizados e agrupados em 11 categorias de impacto distintas, adotando-se como fator de ponderação o conceito “hierárquico”.

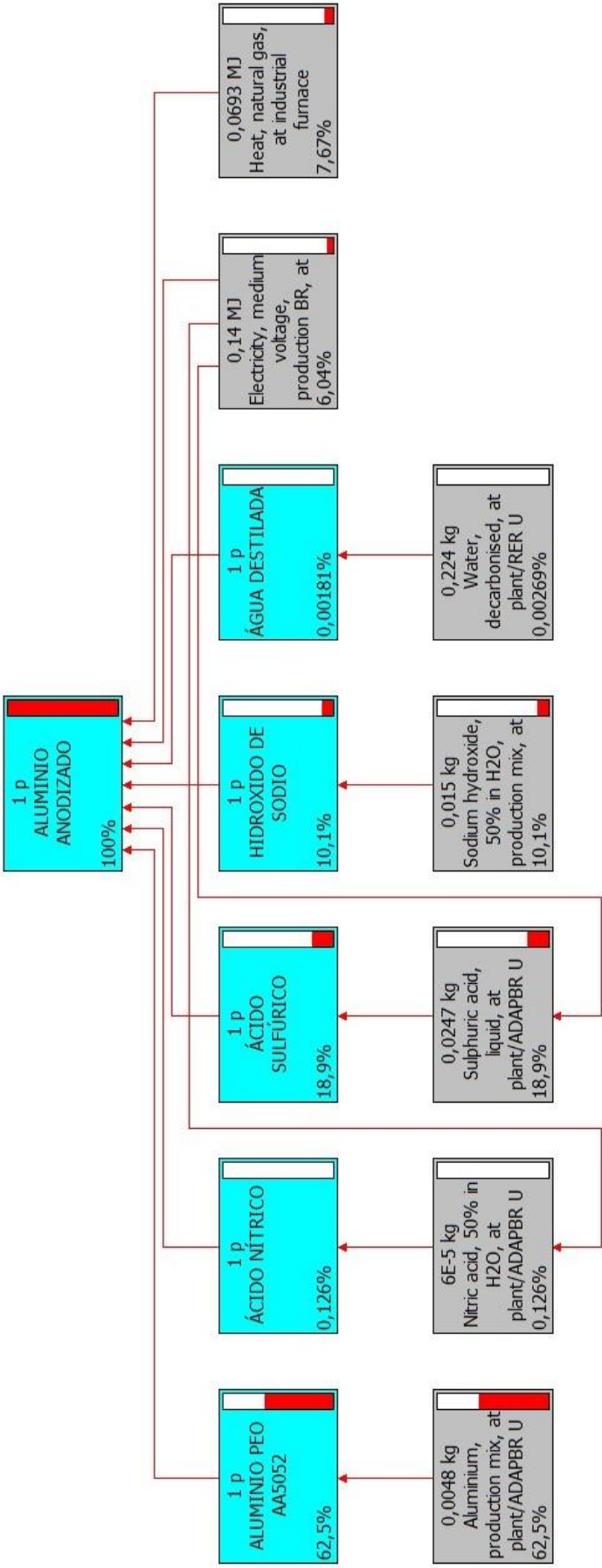


Figura 46 – Fluxograma principal do processo de deposição por Anodização.

Neste fluxograma é possível notar a contribuição do dado de inventário referente a eletricidade, “*Electricity, medium voltage, production BR, at grid/BR U*”, tanto para o processo de anodização, como para a obtenção de ácido sulfúrico e ácido nítrico, isso ocorre porque a ACV “carrega” consigo os impactos ambientais decorrentes das etapas anteriores, inclusive da obtenção das matérias primas que neste caso compõe a anodização.

No entanto como em toda avaliação de ciclo de vida é necessário realizar a normalização e ponderação (Figuras 47 e 48 e Tabela 12).

Tabela 12 – Ponderação do processo de Anodização (mPt).

Categoria de Impacto	Alumínio	Ácido Nítrico	Ácido Sulfúrico	Hidróxido de Sódio	Água Destilada	Energia Elétrica	Energia Térmica
Carcinogênicos	0,695	0,000	0,089	0,159	0,000	0,018	0,001
Resp. Orgânicos	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Resp. Inorgânicos	1,156	0,002	0,882	0,111	0,000	0,016	0,013
Mudança Climática	0,290	0,001	0,021	0,063	0,000	0,021	0,029
Radiação	0,007	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
Camada de Ozônio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ecotoxicidade	0,108	0,000	0,021	0,030	0,000	0,002	0,000
Acidificação / Eutrofização	0,037	0,000	0,038	0,006	0,000	0,001	0,001
Uso da Terra	0,025	0,000	0,006	0,027	0,000	0,011	0,001
Minerais	0,410	0,000	0,028	0,038	0,000	0,002	0,000
Combustíveis Fósseis	1,465	0,004	0,182	0,240	0,000	0,065	0,382

Sendo assim é possível constatar que os itens de maior impacto são:

- ✓ Ácido sulfúrico, com 0,882 mPt de impacto em respiráveis inorgânicos e 0,182 mPt para combustíveis fósseis.
- ✓ Hidróxido de sódio, apresentando 0,240 mPt na categoria combustíveis fósseis e 0,159 mPt em carcinogênicos.
- ✓ Energia térmica, com 0,382 mPt na categoria combustíveis fósseis.

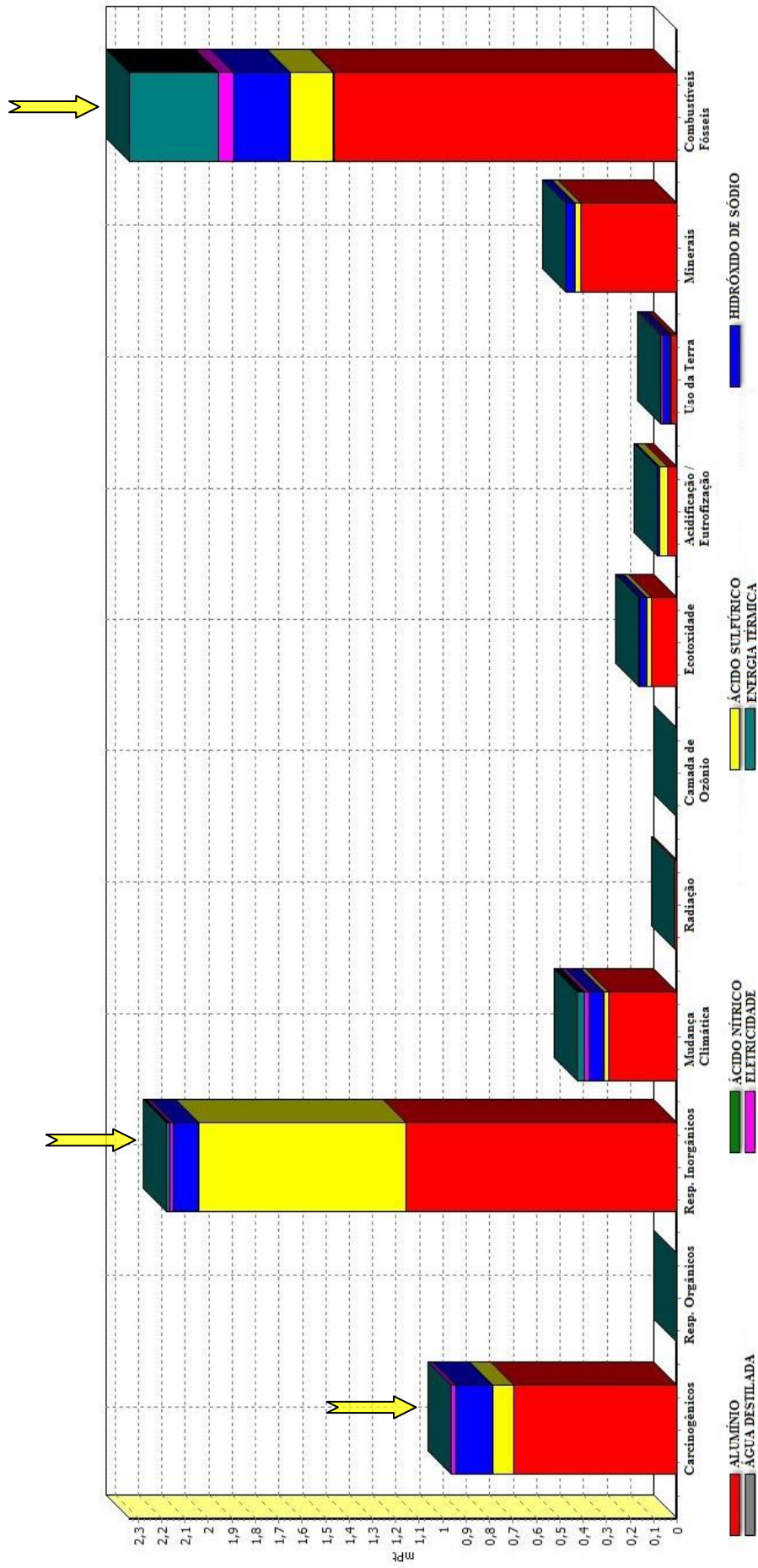


Figura 47 – Gráfico de ponderação do processo de Anodização.

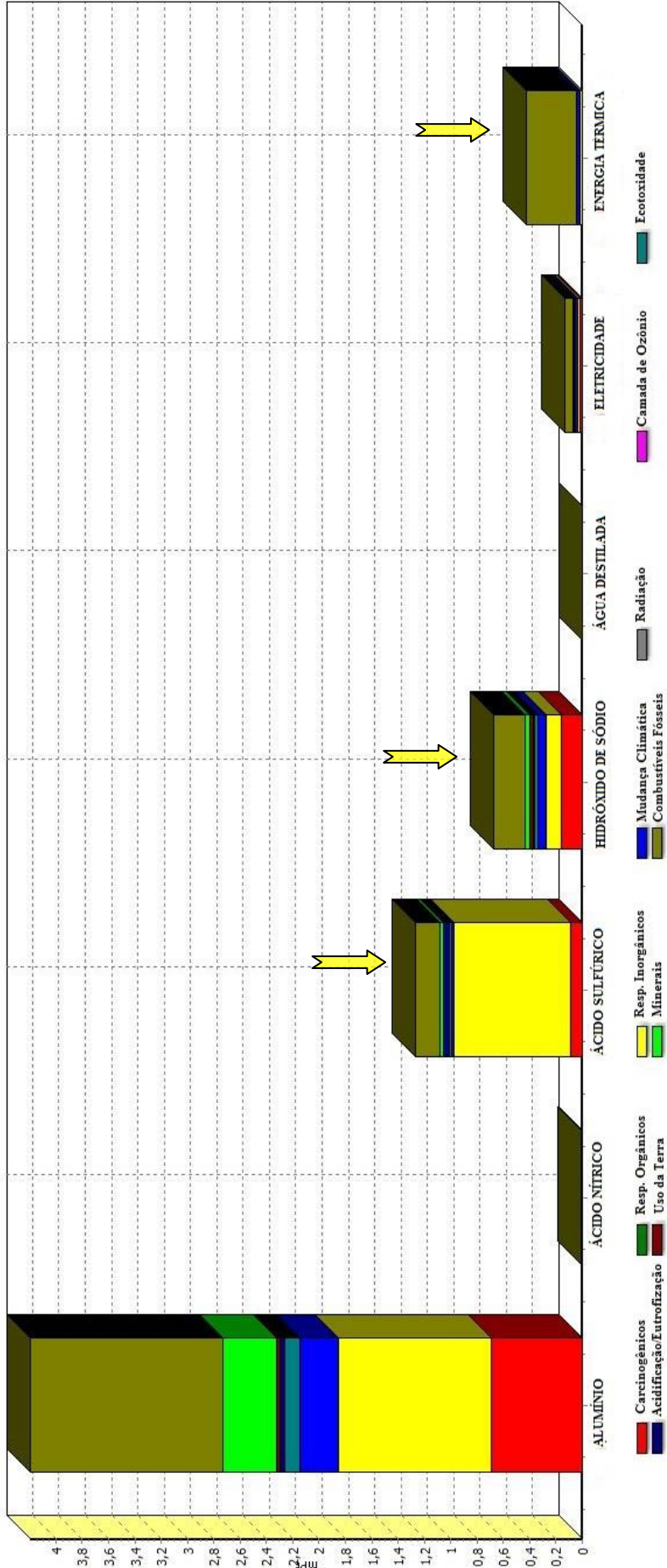


Figura 48 – Gráfico de pontuação única do processo de Anodização.

5.6.2 Ensaio de Corrosão – Névoa Salina

No ensaio por névoa salina, as amostras anodizadas apresentaram pontos de corrosão em tempos bem inferiores quando comparadas às amostras de PEO, sendo que para estas, apenas uma apresentou pequenos pontos de corrosão ao término do ensaio (Tabela 14). Tendo em vista os poucos dados obtidos pelo método de névoa salina, pois as amostras revestidas por PEO apresentaram uma vida útil maior do que o tempo determinado para o ensaio, não foi possível realizar uma comparação entre a vida útil dos dois tratamentos superficiais e, por conseguinte, determinar a provável correlação entre as avaliações de ciclo de vida do tratamento por anodização e por PEO.

No entanto vale ressaltar a alta resistência à corrosão do processo de tratamento por oxidação eletrolítica com plasma, pois é possível garantir que as amostras de alumínio revestidas por tal método possuem uma vida útil no mínimo sete vezes superior às amostras anodizadas.

Tabela 14 – Tempo (horas) de permanência na câmara de névoa salina por porcentagem de superfície corroída.

	Anod - 1	Anod - 2	Anod - 3	Anod - 4	Anod - 5	Média
Início da Corrosão	112	116	120	112	116	115
5% Sup. Corroída	200	212	208	176	184	196
10% Sup. Corroída	244	260	256	244	240	249
15% Sup. Corroída	280	296	300	280	284	288
20% Sup. Corroída	316	320	312	320	304	314
	PEO - 1	PEO - 2	PEO - 3	PEO - 4	PEO - 5	Média
Início da Corrosão	-----	720	-----	-----	-----	720
5% Sup. Corroída	-----	-----	-----	-----	-----	-----
10% Sup. Corroída	-----	-----	-----	-----	-----	-----
15% Sup. Corroída	-----	-----	-----	-----	-----	-----
20% Sup. Corroída	-----	-----	-----	-----	-----	-----

5.7 ACV – Comparativa PEO x Anodização

5.7.1 ACV – Comparativa unitária

Nesta etapa realiza-se a comparação entre os dois ciclos de vida, adotando-se como padrão uma amostra com 11,1 cm². Após realizar a etapa de ponderação (Tabela 15 e Figura 49), é possível constatar que a anodização apresenta maior impacto ambiental principalmente nas categorias de impacto “Combustíveis Fósseis”, “Respiráveis Inorgânicos” e “Carcinogênicos”.

Tabela 15 – Ponderação comparativa (PEO x Anodização).

Categoria de Impacto	Anodização	PEO	Variação
Carcinogênicos	0,963	0,846	0,117
Resp. Orgânicos	0,001	0,001	0,000
Resp. Inorgânicos	2,180	1,315	0,865
Mudança Climática	0,426	0,376	0,050
Radiação	0,010	0,010	0,000
Camada de Ozônio	0,000	0,000	0,000
Ecotoxicidade	0,162	0,140	0,022
Acidificação / Eutrofização	0,084	0,046	0,038
Uso da Terra	0,070	0,040	0,030
Minerais	0,477	0,443	0,034
Combustíveis Fósseis	2,338	2,137	0,202

Na Figura 50 é possível observar que para o processo por PEO o impacto total é estimado em 5,352 mPt, enquanto que a anodização apresenta 6,711 mPt.

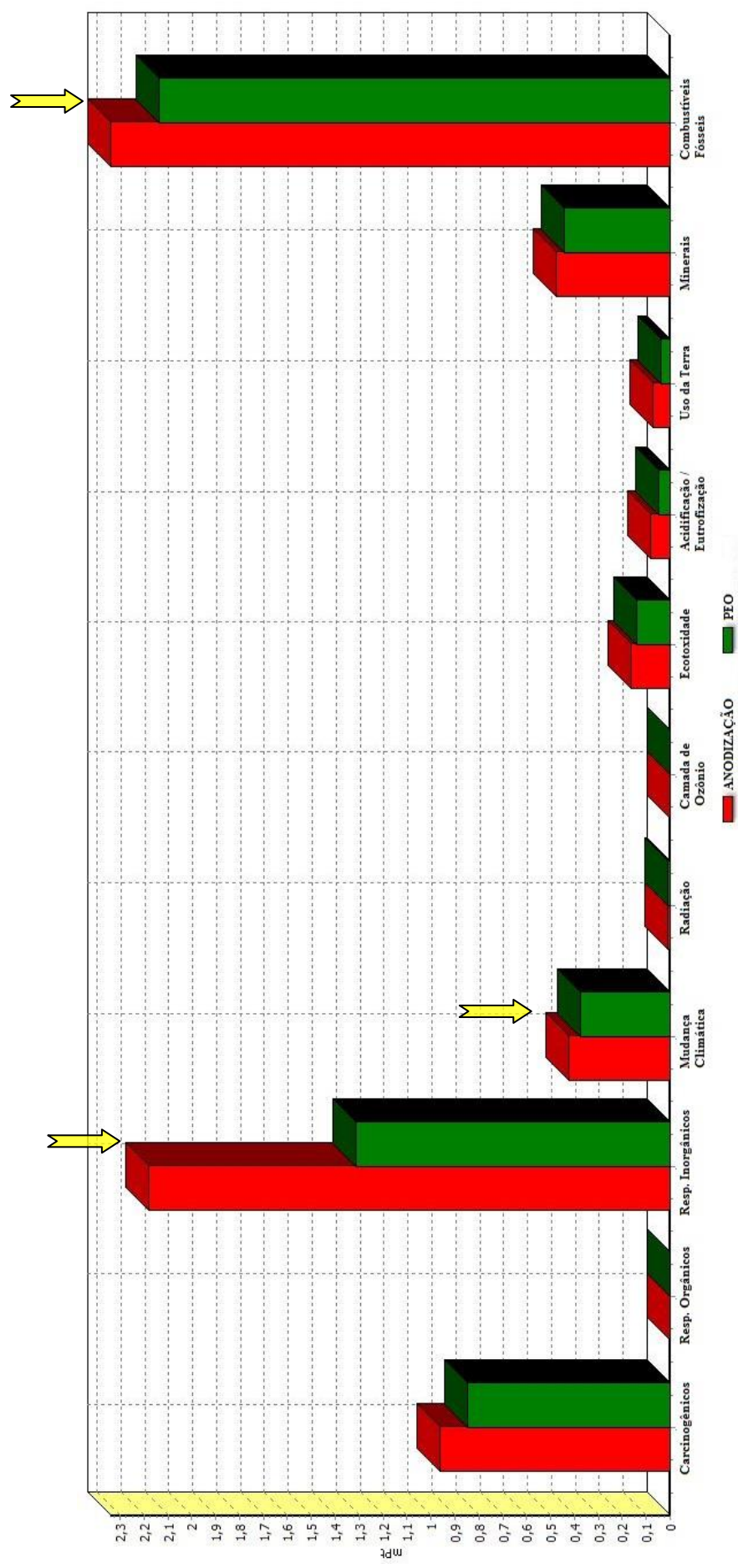


Figura 49 – Gráfico comparativo PEO x Anodização da etapa de ponderação.

6,711 mPt

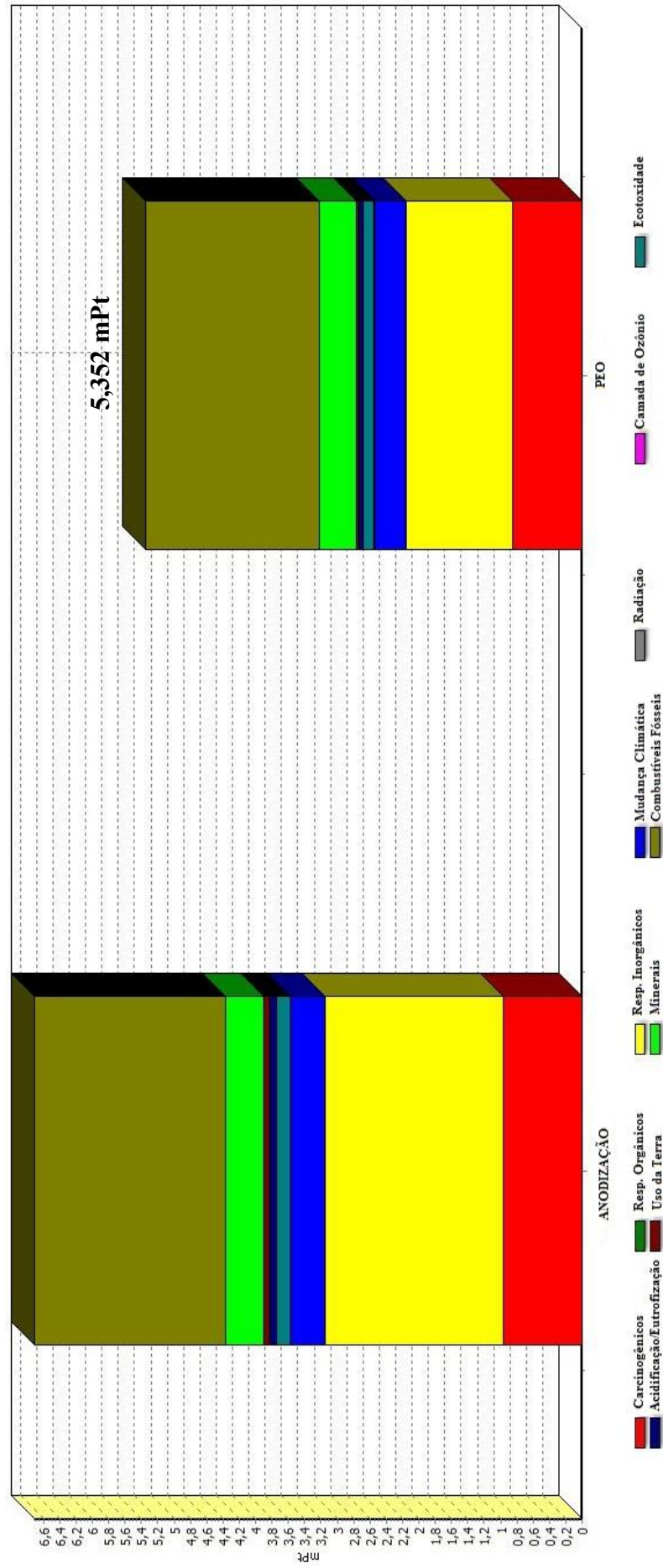


Figura 50 – Gráfico comparativo PEO x Anodização da etapa de pontuação única

5.7.2 ACV – Comparativa proporcional

Para a ACV comparativa entre os dois processos de proteção superficial empregou-se a correlação obtida pelo ensaio de abrasão, na proporção de 26 : 1, pois os dados do ensaio de corrosão não puderam ser utilizados, conforme explicitado no capítulo 5.6.2. É interessante ressaltar que, ao contrário das ACV's anteriores, do processo de PEO, da anodização e da comparativa unitária, na qual o impacto do alumínio era desconsiderado, na ACV comparativa proporcional isso não ocorre, pois ao término da vida útil do alumínio anodizado, ele é descartado e uma nova unidade deve ser considerada. Lembrando que, conforme explicitado no capítulo 4.7.1, o universo de estudo desta avaliação de ciclo de vida, não contempla os benefícios de reciclagem e/ou reutilização do substrato.

Ao se analisar a comparação entre os dois processos (Tabela 16), é possível verificar que a anodização, além de apresentar altos índices de impacto ambiental nas três categorias anteriores, “Combustíveis Fósseis”, “Respiráveis Inorgânicos” e “Carcinogênicos”, também apresenta grande impacto nas categorias de “Minerais” e “Mudança Climática”. Isso se deve ao fato de que como uma amostra revestida por PEO equivale a 26 amostras anodizadas, tal proporção tende a evidenciar ainda mais a dissonância entre os dois processos.

A análise do gráfico presente na Figura 51 retrata que ambos os processos possuem impacto na categoria “Combustíveis Fósseis”, sejam eles decorrentes do processo de anodização, devido ao emprego de combustíveis como fonte de energia térmica, ou do processo de revestimento por plasma eletrolítico (PEO), devido ao emprego dos mesmos como fonte energética para a obtenção do metassilicato de sódio.

O mesmo gráfico também apresenta não apenas o alto impacto da categoria “Respiráveis Inorgânicos”, mas igualmente a discrepância de valores entre o processo de anodização e o de PEO, da ordem de 55,369 mPt, tal fato pode estar relacionado ao emprego de ácidos e soda cáustica na anodização, tendo em vista que durante o revestimento dos materiais ocorre a liberação de gases prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Estes mesmos gases tendem também a tornar ainda mais relevante a disparidade na categoria de impacto “Mudança Climática”, na qual a diferença entre os dois tratamentos passa a ser da ordem de 10,691 mPt.

Tabela 16 – Ponderação comparativa (PEO x Anodização).

Categoria de Impacto	Anodização	PEO	Variação
Carcinogênicos	25,035	0,846	24,189
Resp. orgânicos	0,021	0,001	0,020
Resp. inorgânicos	56,684	1,315	55,369
Mudança climática	11,067	0,376	10,691
Radiação	0,259	0,010	0,249
Camada de Ozônio	0,004	0,000	0,004
Ecotoxicidade	4,212	0,140	4,072
Acidificação / Eutrofização	2,180	0,046	2,135
Uso da terra	1,821	0,040	1,781
Minerais	12,401	0,443	11,958
Combustíveis fósseis	60,796	2,137	58,659

No que se refere a “Minerais” o seu impacto decorre do fato de que é necessário a anodização de 26 substratos de alumínio para obter a mesma vida útil de 01 substrato tratado por PEO, sendo necessário, portanto, a extração de mais minério de alumínio (bauxita).

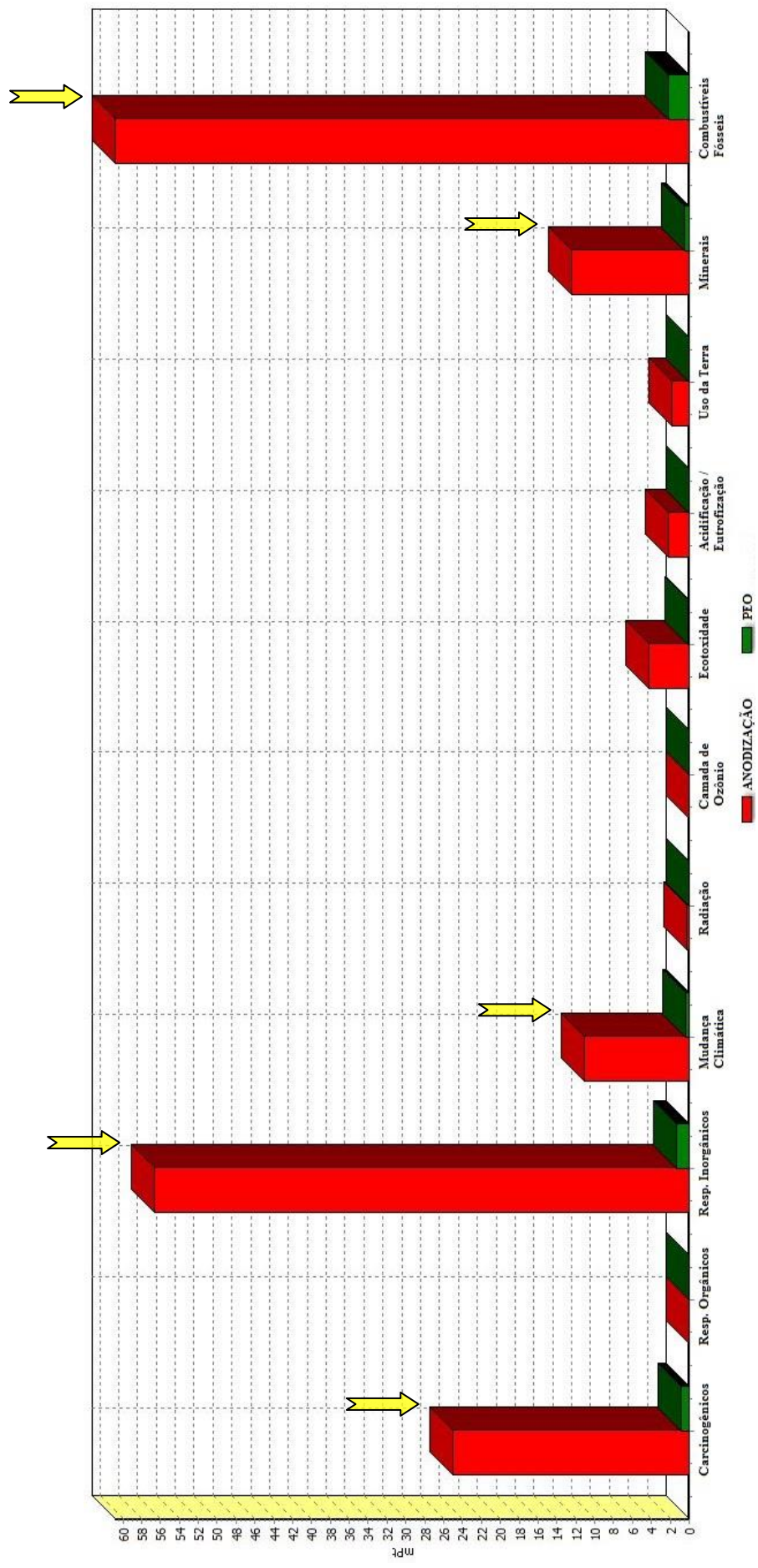


Figura 51 – Gráfico comparativo Anodização x PEO (proporção 26 :1).

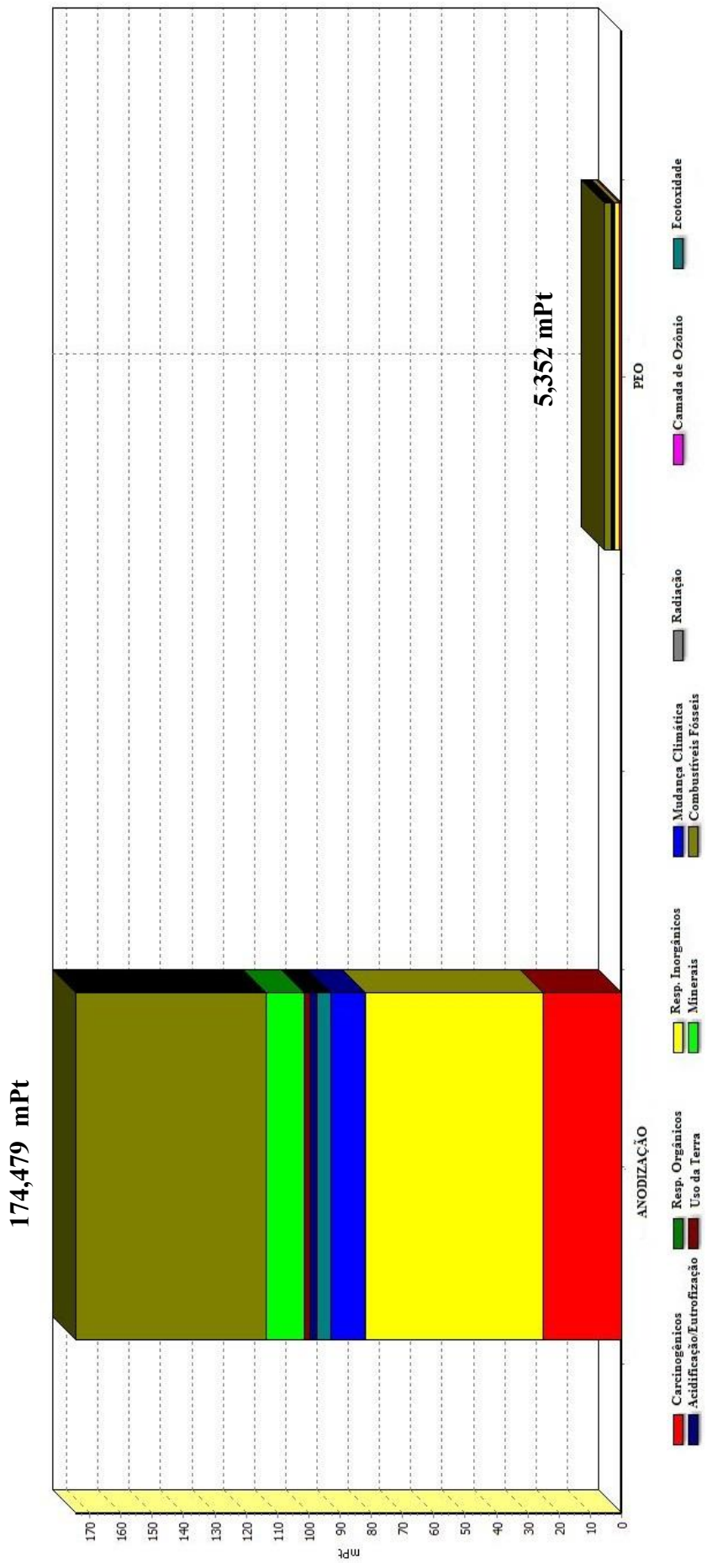


Figura 52 – Gráfico de pontuação única Anodização x PEO (proporção 26 : 1)

Na Figura 52 é possível observar os dois métodos de revestimento e seus respectivos impactos ambientais, sendo que para o processo por PEO o impacto total é estimado em 5,352 mPt, enquanto que a anodização apresenta 174,479 mPt. Isso corresponde a uma variação de 169,127 mPt desfavoravelmente para esse último em comparação ao processo de revestimento por plasma eletrolítico. Isso indica que, ao se empregar a variação de vida útil como fator de proporcionalidade entre os métodos de revestimento, o processo de deposição por PEO apresenta, aproximadamente, uma melhora, correspondente a impactos ambientais, da ordem de 326%, em comparação ao processo de anodização.

A Tabela 17 abaixo retrata a comparação entre os principais insumos empregados em ambos os processos de tratamento superficial, para o PEO o insumo mais impactante é o metassilicato de sódio, enquanto que para a anodização são o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico, além do próprio substrato de alumínio.

Tabela 17 – Ponderação comparativa dos principais insumos (PEO x Anodização).

Categoria de Impacto	PEO		Anodização		
	Alumínio PEO	Metassilicato de Sódio	Alumínio Anod	Ácido Sulfúrico	Hidróxido de Sódio
Carcinogênicos	0,695	0,138	18,062	2,320	4,135
Resp. Orgânicos	0,000	0,000	0,013	0,002	0,004
Resp. Inorgânicos	1,156	0,145	30,062	22,937	2,897
Mudança Climática	0,290	0,073	7,548	0,546	1,630
Radiação	0,007	0,002	0,195	0,011	0,044
Depleção da Camada de Ozônio	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001
Ecotoxicidade	0,108	0,030	2,820	0,539	0,781
Acidificação / Eutrofização	0,037	0,008	0,964	1,000	0,155
Uso da Terra	0,025	0,009	0,640	0,151	0,712
Minerais	0,410	0,032	10,648	0,716	0,980
Combustíveis Fósseis	1,465	0,631	38,085	4,739	6,251

6 DISCUSSÃO FINAL E CONCLUSÃO

Ao se optar por realizar seis séries de deposições consecutivas, a intenção foi a de se determinar qual seria o ponto de baixa concentração de uma solução contendo 20 gramas de metassilicato de sódio por litro de água deionizada, mantendo-se o mesmo processo de deposição e as mesmas características do filme depositado. Tal procedimento foi adotado para determinar corretamente a unidade funcional empregada na avaliação do ciclo de vida de uma liga de alumínio, AA5052-H34, revestida superficialmente por oxidação eletrolítica com plasma.

A caracterização do filme fino, principalmente empregando-se o método de ultrassom, possibilitou determinar a qualidade do filme depositado nas séries de amostras S1, S2 e S3, com espessura média de $e = 22,44 \mu\text{m}$, apresentando um decaimento para as séries finais ($e = 13,42 \mu\text{m}$). Esse mesmo decaimento de espessura de filme foi observado nos métodos de medição por microscopia ótica e pelo método do degrau, sendo que em ambos o ponto de inflexão localizava-se entre a terceira e quarta série de deposições.

Vale ressaltar também a grande variação que as medições apresentaram pelo método do degrau (rugosidade total – R_t), pois além de possuírem a mesma alteração na espessura, entre a terceira e quarta série de amostras, para as três séries finais a dispersão dos dados levantados mostrou-se significativamente maior ($e = 3,87 \pm 3,68 \mu\text{m}$) se comparado com as amostras das séries iniciais ($e = 11,66 \pm 2,01 \mu\text{m}$), o que, embora indique uma superfície menos rugosa, também evidencia a não homogeneidade do filme depositado.

Essa característica também pode ser observada na medição da rugosidade média das amostras (R_a), embora para este caso o ponto de inflexão entre as séries de amostras tenha

ocorrida após a S4, a análise da Figura 20 denota uma grande variação na rugosidade média na série de amostras S5 e S6 em comparação com as demais.

Nos processos de imageamento por microscopia ótica e por força atômica, foi possível visualizar uma superfície homogênea e com picos e vales proeminentes nas amostras das séries S1, S2 e S3, enquanto que para as séries finais notou-se uma superfície heterogênea, aparentando uma má formação do filme. O levantamento do tamanho de grão das amostras também seguiram as características detectadas anteriormente, no qual o ponto de inflexão das medições situa-se entre a série S3 e S4.

Para o processo de caracterização por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, foi possível notar o ponto de inflexão situado entre as séries de amostras S3 e S4.

Tais pontos de inflexão presentes em vários dos ensaios realizados indicam que o ponto de baixa concentração da solução eletrolítica se situa após a série S3, o que permitiu rever o impacto ambiental causado pelo processo de avaliação de ciclo de vida, pois inicialmente adotou-se 01 unidade funcional, amostra de alumínio com área superficial de $11,1 \text{ cm}^2$, para 20 gramas de metassilicato por litro de água deionizado. No entanto, constatou-se que 1/3 da solução manteria o processo de deposição.

Esses dados passaram então a compor o inventário de entrada da avaliação de ciclo de vida do processo de tratamento por PEO, possibilitando assim uma redução em seu impacto ambiental.

Ao se realizar a simulação de avaliação de ciclo de vida de ambos os processos, foi possível constatar um alto impacto decorrente de três categorias específicas: “Combustíveis Fósseis”, “Respiráveis Inorgânicos” e “Carcinogêneos”, tanto para a análise do processo como um todo, como para a análise dos insumos empregados separadamente.

No entanto, após a realização de testes de vida útil dos materiais revestidos, foi possível notar uma alta durabilidade do substrato tratado por PEO em comparação aos anodizados, sendo que, referente a resistência à abrasão, a correlação entre os dois processos foi estipulada em 26 : 1, isso implica que para cada amostra tratada por PEO, seriam necessárias 26 amostras tratadas por anodização para se obter a mesma vida útil. Infelizmente, para os testes de vida útil de resistência à corrosão não foi possível obter dados confiáveis para se realizar uma comparação entre os dois processos.

Sendo assim, uma nova avaliação de ciclo de vida foi realizada tomando-se como base a proporção de 26 amostras anodizadas em comparação a uma amostra tratada por PEO.

Analisando-se comparativamente os processos, é possível notar a grande contribuição do ácido sulfúrico na categoria de impacto “Respiráveis Inorgânicos”, no qual o mesmo corresponde a aproximadamente 40,5 % do total do impacto nesta categoria, enquanto que o alumínio corresponde a 53,0% e o hidróxido de sódio contribui com 5,1 %.

Na categoria “Combustíveis Fósseis”, além da contribuição dos três insumos principais, correspondente a 80,7 % de toda a carga ambiental, também vale ressaltar o impacto causado pelo emprego de energia térmica durante o processo de anodização, 16,4 %, e do impacto causado pelo consumo de energia elétrica, 2,8 %. Já para a categoria “Carcinogênicos” a grande contribuição é proveniente do alumínio, com 72,1 %, seguido por 16,5% do hidróxido de sódio e ácido sulfúrico (9,3%).

A contribuição dos insumos para a categoria “Mudança Climática” corresponde a 87,9%, com o alumínio impactando em 68,2%, o hidróxido de sódio em 14,7% e 4,9 % do ácido sulfúrico, sendo que a energia elétrica e térmica, ambas empregadas para o tratamento superficial, contribuem com 4,9% e 6,9%, respectivamente.

Ao se analisar a última categoria de impacto ambiental relevante, “Minerais”, nota-se uma grande contribuição do alumínio, correspondendo a 85,9% de todo o impacto dessa categoria, seguido pelo hidróxido de sódio (7,9%) e ácido sulfúrico (5,8%).

A análise dos dados apresentados permite dizer que o processo de tratamento superficial através de oxidação por plasma eletrolítico (PEO) mostra-se menos danoso ao meio ambiente que a anodização convencional, e seria uma boa alternativa quando empregada em materiais submetidos a esforços de abrasão.

7 TRABALHOS FUTUROS

O trabalho desenvolvido nesta tese está servindo de base para uma dissertação de mestrado, no curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica do IFSP – São Paulo, a qual possui como foco o tratamento superficial de cabos de distribuição de energia melhorando assim suas características relacionadas à abrasão e corrosão, quando comparados ao material atualmente empregado.

Tal dissertação conta com a colaboração do autor dessa tese, sendo que o processo de tratamento superficial e algumas caracterizações do filme obtido, estarão sendo desenvolvidas no Laboratório de Materiais do IFSP – Itapetininga.

Outra etapa que se encontra em elaboração é o estudo da formação do filme observando-se o tamanho médio dos grãos a nível nanométrico e, por conseguinte, uma possível simulação do crescimento do filme sob determinadas variáveis.

8 DIVULGAÇÕES

Resumos simples apresentados em eventos:

GIANELLI, B.F; CRUZ, N. C., SOARES, F. C. . Life cycle assessment from aluminium alloys coated through plasma electrolic oxidation.. In: 4ª Reunião Técnica do POSMAT, 2014, Sorocaba - SP, 2014.

GIANELLI, B.F; SOARES, F. C., FALCONE, D. M. B., DARBELLO, S. M.. . Correlation of roughness and film thickness from coated aluminium alloys through plasma electrolytic oxidation.. In: XII Encontro da SBPMat 2013, 2013, Campos do Jordão - SP, 2013.

GIANELLI, B.F; SOARES, F. C., LEITE, F. L; MOREAU, A. L. D.. . Nano and micro analysis of grains sizes from aluminium alloys coated through plasma electrolytic oxidation. In: XII Encontro da SBPMat 2013, 2013, Campos do Jordão - SP, 2013.

GIANELLI, B.F; SOARES, F. C., CARVALHO, F. O; OLIVEIRA, W. R. . Saturation point of surface coating from aluminium alloys through plasma electrolytic oxidation. In: XII Encontro da SBPMat 2013, 2013, Campos do Jordão - SP, 2013.

Durante a realização deste projeto de doutorado também foi redigido o artigo *Oportunidades de Melhoria na Gestão de Resíduos em Empresas Distribuidoras de*

Eletricidade: o caso da AES Eletropaulo, publicado na revista P&D: Revista Pesquisa e Desenvolvimento da Aneel na edição no volume 4 de 2011. O mesmo encontra-se disponível para consulta em:

http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/noticias/Output_Noticia.cfm?Identidade=5204&id_area=90.

Trata-se de um artigo com alguns resultados de um projeto de P&D, dentre eles estudos de ACV, desenvolvido em parceria com a empresa AES Eletropaulo S.A e que contou com o apoio financeiro da mesma.

MANCINI, S. D.I ; GIANELLI, B.F. ; BATISTA, V.X. ; RODRIGUES, L. L. ; SILVA, A. M. ; HASEGAWA, H.L.. Oportunidades de Melhoria na Gestão de Resíduos em Empresas Distribuidoras de Eletricidade: o caso da AES Eletropaulo. **P&D: Revista Pesquisa e Desenvolvimento da Aneel**, v. 4, p. 101-103, 2011.

9 REFERÊNCIAS

ALEXANDER, B; BARTON, G.; PETRIE, J.; ROMAGNOLI, J. Process synthesis and assessment tools for environmental design : methodology and structure. Computers and chemical Engineering, v.24, p. 1195-1200, 2000.

ANDREUCCI, R. Ensaio por Ultrassom. Associação Brasileira de Ensaios Não Destrutivos e Inspeção – ABENDI. Portal da empresa.
Disponível em: < http://www.abendieventos.com/Download/apostilaus_2011.pdf>. Acesso em 02 fev. 2011.

ANGELINI, E DEBENEDETTI, B., GRASSINI, S., MAFFIA, L. EVALUATION OF THE ENVIRONMENTAL IMPACT OF PROTECTIVE TREATMENTS ON AUTOMOTIVE MAGNESIUM ALLOYS. In: 2nd International Conference on Heat Treatment and Surface Engineering in Automotive Applications. 2005. p. 20-22.

ANTONIO, C. A., Deposição de filmes por plasma eletrolítico em ligas de alumínio. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Sorocaba – SP. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CICLO DE VIDA – ABCV. Portal da associação.
Disponível em: < <http://www.http://abcvbrasil.org.br/aplicacoes.php>>. Acesso em 02 dez. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 8094. Ensaio de Corrosão por Exposição à Névoa Salina. Rio de Janeiro: ABNT, 1983

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E112. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, V. 3.01, 1988.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM B117. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, 2009.

BALCKEVICH, V. L. (Ed.). Technical Ceramics. Stroiizdat, Moscow, 1984.

BARBIERI, J. C.; CAJAZEIRA, J. E. Avaliação do Ciclo de Vida do Produto como Instrumento de Gestão da Cadeia de Suprimento – O Caso do Papel Reciclado In: SIMPÓSIO DE ADMINISTRAÇÃO DA PRODUÇÃO, XII, São Paulo, 2009.

BERNARDES FILHO, R.; ASSIS, O. B.; PESSOA, J. D. Relação entre parâmetros de rugosidade obtidos por microscopia de força atômica e por microscopia eletrônica de varredura. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 17, n. 2, p. 03-07, 2008.

CHEHEBE, J. R. B. Análise do ciclo de vida de produtos: ferramenta gerencial da ISO 14000. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1997.

COLTRO, L. Avaliação do Ciclo de Vida como Instrumento de Gestão. Campinas: CETEA/ITAL, 2007.

CONSOLI, F., ALLEN, D., BOUSTEAD, I., FAVA, J., FRANKLIN, W., JENSEN, A., OUDE, N., PARRISH, R., PERRIMAN, R., POSTLETHWAITE, D., QUAY, B., SÉGUIN, J., VIGON B.. SETAC-Society of Environmental Toxicology and Chemistry. Guidelines for Life-Cycle Assessment: A “Code of Practice”. Sesimbra: Portugal, 1993.

CURRAN, J. A.; CLYNE, T. W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, Acta Materialia, v.54, p.1985-1993, 2006.

CURRAN, M. A.; Environmental Life Cycle Assessment. ISBN 0-07-015063-X, McGraw-Hill, 1996.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.

DREYER, L. C.; NIEMANN, A. L.; HAUSCHILD, M. Z. Comparison of three different LCIA methods: EDIP97, CML2001 and Eco-indicator 99. The International Journal of Life Cycle Assessment, v. 8, n. 4, p. 191-200, 2003.

DUNLEAVY, C. S., Development of Quantitative Techniques for the Study of Discharge Events During Plasma Electrolytic Oxidation Processes.. Thesis (PhD at Department of Materials Science and Metallurgy) University of Cambridge. 2010

FERREIRA, A. A. P., YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. Química Nova, v. 29, n. 1, p. 137, 2006.

FERREIRA, J. V. R. *Análise de Ciclo de Vida dos Produtos*. Instituto Politécnico de Viseu, Viseu, 2004.

EBNESAJJAD, S.; EBNESAJJAD, C. . *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. William Andrew, 2013.

GADEA, M. M. *Aplicação da Análise do Ciclo de Vida (ACV) em uma Indústria de Vidro Plano*. 74f. – Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville, 2010.

GARBARZ-OLIVIER, J.; GUILPIN, C., *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 91, p.79, 1978.

GEMELLI, E.. *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. LTC Editora, 2001.

GOEDKOOP, M.; SPRIENSMA, R.. *The eco-indicator99: A damage oriented method for life cycle impact assessment: Methodology report*. 2001.

GOMES, V. *Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio*. Tese [Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Universidade Federal de Santa Catarina. 116p, 2005

GUAN, Y. J. et al. *Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO*. *Surface and Coatings Technology* 202, p. 4602-4612, 2008

GUPTA, P. et al. *Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview*. *Surface and Coatings Technology* 201, p.8746- 8760, 2007.

HAMERS, T. et al. *Definition report-Indicator effects toxic substances (Itox)*. 1996.

HICKLING, A., *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 6, Butterworths, London, p. 329, 1971.

HICKLING, A., INGRAM, M.D., *Contact Glow-Discharge Electrolysis*. *Transactions of the Faraday Society*, vol 60, p. 783, 1964.

IBRAHIM, G. D. Aplicação da Metodologia de ACV como Apoio para Avaliação do Desempenho Operacional na Produção de Sacos Plásticos Usando Material Reciclado: Um Estudo de Caso. 2007. 167f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – CEFET, Rio de Janeiro, 2007.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Environmental management – Life Cycle assessment: Principles and framework - ISO 14.040. Genebra: ISO, 1997.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Environmental management – Life Cycle Assessment: Goal and scope definition and inventory analysis- ISO 14.041. Genebra: ISO, 1998.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Environmental management – Life Cycle Assessment – Life cycle: impact assessment- ISO 14.042. Genebra: ISO, 2000a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Environmental management – Life Cycle Assessment: Life cycle interpretation - ISO 14.043. Genebra: ISO, 2000b

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Environmental management- Life Cycle Impact Assessment: Examples of application of ISO 14.042- ISO/ TR 14.047. Genebra: ISO, 2003b.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Environmental management - Life Cycle Assessment: Data documentation format- ISO/ TS 14.048. Genebra: ISO, 2002.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Environmental management - Life Cycle Assessment: Examples of application of ISO 14041 to goal and scope definition and inventory analysis- ISO/ TR 14.049. Genebra: ISO, 2000c.
KELLOGG, H.H., Journal of the Electrochemical Society, vol 97, p.133, 1950.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS Z 2371. Methods of Neutral Salt Spray Testing, 1994.

KERONITE INTERNATIONAL LTD. Portal da empresa. Disponível em: < <http://www.keronite.com/page-view.php?pagename=Applications-for-Plasma-Electrolytic-Oxidation-Process>>. Acesso em 25 nov. 2013.

KHANA, R. H. U.; YEROKHINA, A.; LI X.; DONG H.; MATTHEWS A.; Surface characterization of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. *Surface and Coatings Technology*. Vol 205, Issue 6, p. 1679–1688. 2010.

LIEBERMAN, M. A., LICHTENBERG, A. J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1994.

LINDEIJER, E. Biodiversity and life support impacts of land use in LCA. *Journal of Cleaner Production*, v. 8, n. 4, p. 313-319, 2000.

MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. – Apostila do Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2007.

MENEGHESSO, A. A.; GRACCIOLLI, J. I. *Revista Corrosão & Proteção* 09, p. 36–38, 2006.

MENEGHESSO, A. A.; GRACCIOLLI, J. I. *Revista Corrosão & Proteção* 10, p. 30–32, 2007.

METALS HANDBOOK, *Metallography and Microstructures* 9 ed Vol. 9, ASM International, 1985

METALS HANDBOOK. *Corrosion*. 9 ed. ASM International, v. 13, 1987.

METALS HANDBOOK, Vol.2 - *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International 10th Ed. 1990.

MOON, S.; JEONG, Y. Generation mechanism of micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions. *Corrosion Science*, v.51, P.1506-15012, 2009.

MOROSOFF, N., *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, editado por R. d'Agostino, Academic Press, N.Y., 1990.

MURRAY, C. J.; LOPEZ, A. D. Quantifying disability: data, methods and results. *Bulletin of the World Health Organization*, v. 72, n. 3, p. 481, 1994.

NIE, X.; WILSON, A.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Surf. Coat. Technol. 123, p.506–513, 2000.

NIE, X.; TSOTSOS, C.; WILSON, A.; YEROKHIN, A.L.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Surf. Coat. Technol. 139, p.135–142, 2001

OLIVEIRA, C. R.; Alteração das Propriedades Superficiais do Alumínio via Eletrólise a Plasma (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Sorocaba – SP. 2011.

PAULMIER T. et al. Development of a novel cathodic plasma electrolytic deposition technique - Part 1: Production of titanium dioxide coatings. Surface and Coatings Technology 201, p. 8761-8770, 2007.

PEREIRA, A.; COUTO, D. M.; LABRINCHA, J. A. CFI-Ceramic. Forum Int.v. 77, n. 7, p. 21-25, 2000.

PIRATELLI FILHO, A.; Depto Engenharia. Rugosidade superficial. III Seminário Metrologia. Brasília:[sn], p. 41, 2011.

PRE - PRODUCT ECOLOGY CONSULTANTS. The Eco-Indicatos 99 – A damage Oriented Method for Life Cycle Impact Assessment. Amersfoort, 2001.

PRODUCT ECOLOGY CONSULTANTS. SimaPRO, 2010. Disponível em: <<http://www.pre.nl/content/eco-it-ecodesign-software>>. Acesso em 13 mar. 2010.

RIBEIRO, M. J.; TULYAGANOV, D. U.; FERREIRA, J. M.; LABRINCHA, J. A. Production of Al-rich sludge-containing ceramic bodies by different shaping techniques, Journal of Materials Processing Technology, v. 148, n. 1, p. 139-146, 2004.

SARTOR, M. N. Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos. Florianópolis, SC, 2006. Dissertação [Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Universidade Federal de Santa Catarina. 77p., 2006.

SCHOKMETAIS S.A. Principais Ligas, Formatos, Características e Aplicações do Alumínio . Portal da empresa. Disponível em: < <http://www.shockmetais.com.br/espec/plig/aluminio>>. Acesso em 30 nov. 2012.

SILVA, P. F. Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas, Belo Horizonte, Imprensa Universitária UFMG, 1981.

SILVA, P. G. S. Inovação ambiental na gestão de embalagens de bebidas em Portugal. Tese de Doutorado. Universidade Técnica de Lisboa. 2002

VALT, R. B. G. Análise do Ciclo de Vida de Embalagens de PET, de Alumínio e de Vidro para Refrigerantes no Brasil Variando a Taxa de Reciclagem dos Materiais. 2004. 208f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

VIGON, B. W.; JENSEN, A. A.. Life cycle assessment: data quality and databases practitioner survey. Journal Cleaner Prod, Great Britain, v. 3, n. 3, p. 135-141, 1995.

VOEVODIN, A.A.; YEROKHIN, A.L.; LYUBIMOV, V.V.; DONLEY, M.S.; ZABINSKI, J.S. Surf. Coat. Technol. 516, p.86-87, 1996.

YASUDA, H. Plasma Polymerization, Academic Press, N.Y., 1985.

YEROKHIN, A.L. ; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S.J. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, Surface and Coating Technology, v.122, p.73-93, 1999.

YEROKHIN, A. L. et al. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys. Ceramics international 24, p.1-6, 1997.