



Gonçalo Delgado Pratas

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Importância do pré-tratamento químico e o seu impacto na qualidade do revestimento de substratos de alumínio

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng^a Sónia Maricato, Caetano Coatings, S.A

Co-orientador: Prof. Mário Eusébio, FCT-UNL

Júri:

Presidente:

Arguente:

Vogal:



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

março 2018

Gonçalo Delgado Pratas

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Importância do pré-tratamento químico e o seu impacto na
qualidade do revestimento de substratos de alumínio**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng^a Sónia Maricato, Caetano Coatings, SA

Co-orientador: Prof. Dr. Mário Eusébio, FCT-UNL

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologias

Departamento de Química

março 2018

Copyright © Gonçalo Delgado Pratas, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Gostaria de deixar algumas palavras de agradecimento a todas as pessoas que fizeram parte desta longa jornada que agora chega ao fim.

Aos meus pais e irmão, um muito obrigado por me terem dado a possibilidade de me formar com todas as dificuldades que isso acarretou para vós, ficar-vos-ei eternamente grato por tudo e espero nunca vos desiludir.

À minha restante família sobretudo avó Rosete e prima Bia, um muito obrigado por estarem sempre do meu lado.

À minha namorada Márcia, tenho de deixar uma palavra especial de agradecimento uma vez que foi um pilar fundamental na fase final do meu percurso académico, tendo sido muitas vezes a melhor das conselheiras.

A todos os amigos que fiz na faculdade e que em muito contribuíram para que estes fossem dos melhores anos da minha vida até ao momento quero deixar o meu muito obrigado, sobretudo à Ana, à Soraia, ao Francisco, ao Diogo, à Mónica, ao Xavier, ao Pedro, ao Carlos e por aí adiante.

Ao professor Mário Eusébio, gostaria de deixar a minha palavra de apreço por toda a dedicação demonstrada aos seus alunos, são poucos os professores que se esforçam como você, por isso, pelo apoio durante projeto e agora numa fase mais recente durante a tese o meu muito obrigado.

Por fim gostaria de agradecer a todo o corpo laboral da empresa Caetano Coatings, S.A. por me ter permitido desenvolver o trabalho nas suas instalações. Ao Eng.º Fernando Anacleto e à minha orientadora Eng.ª Sónia Maricato por terem sido um apoio fundamental à elaboração deste trabalho. Aos colegas Patrícia, Dina, Cláudia, Diana, Pedro, Nuno, Tiago, Paulino, Kátia e por aí adiante um muito obrigado por todos os bons e menos bons momentos pelos quais me ajudaram a passar, gostei muito de vos conhecer a todos.

Resumo

O pré-tratamento químico é fundamental no processo de revestimento de alumínio, apresentando três principais funções, a limpeza da peça, a ampliação da resistência corrosiva do alumínio, e o aumento da aderência das películas poliméricas de tinta. Estas três funções representam fatores determinantes na obtenção de um revestimento que cumpra as especificações de qualidade.

Posto isto, a presente dissertação focou-se na análise do impacto do processo de pré-tratamento na qualidade do revestimento aplicado a componentes de alumínio.

Assim, foram definidas como potenciais causas para os problemas de qualidade do revestimento os parâmetros controlados no pré-tratamento, tendo sido nomeados de X1 a X32. Estes parâmetros foram sujeitos a uma análise de capacidade, com base no histórico de dados recolhido, afim de verificar se se encontram a produzir dentro de especificação, tendo-se comprovado que apenas os parâmetros X1, X2, X16, X17, X18, X19, X20, X21, X23, X28, X30, X31 e X33 apresentam uma boa probabilidade de serem capazes de produzir dentro de especificação.

De seguida procedeu-se à análise de tabelas comparativas, que relacionam os valores referentes aos parâmetros do pré-tratamento e os resultados obtidos para os ensaios de caracterização da qualidade do revestimento, sendo possível concluir que a combinação de um valor de ± 52 °C para X2, com um valor de ± 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para X16 e um valor de ± 23 ppm para X22 poderia potencialmente resultar em falha no ensaio de Aderência.

Afim de comprovar as suspeitas sobre a potencial influência desta combinação na qualidade da Aderência, efetuaram-se tanto testes simulando processos de pré-tratamento por imersão (com a combinação mencionada) como o processo de produção normal por aspersão, com posterior pintura eletrostática das peças. Os resultados obtidos não se demonstraram muito conclusivos, o que pode dever-se a duas hipóteses explicativas, sendo elas:

- A diferença do teor de Alumínio Dissolvido do estágio Silanos verificada entre os testes e a produção normal;
- A aplicação do pré-tratamento, visto que uma aplicação por imersão, contrariamente à por aspersão, trata a peça interna e externamente, o que aliado ao formato da peça poderá ter exercido influência sobre o potencial eletrostático da peça, causando impacto no processo de pintura.

Palavras chave: Pré-tratamento químico, Alumínio, Qualidade do revestimento, Silanos.

Abstract

The chemical pretreatment is fundamental in the coating process of aluminum parts, presenting three major functions, the cleaning of the piece, the increasing of the corrosion resistance of aluminum and the increasing of the adhesion of the polymeric films of paint. These three functions are determinants in obtaining a coating that fulfill the quality specifications required.

Thus, the present dissertation focused on the analysis of the impact of the pretreatment process on the quality of the coating applied at aluminum parts.

Thus, the parameters controlled in the pretreatment were defined as the potential causes for coating quality problems and were named from X1 to X32. These parameters were subjected to a capacity analysis, based on the collected data history, in order to verify if they are capable of produce within specification. It being proved that only the parameters X1, X2, X16, X17, X18, X19, X20, X21, X23, X28, X30, X31 e X33 have good probability of being capable of produce within specification.

Then, comparative tables were analyzed, comparing values related to the pretreatment parameters and the results obtained for the coating quality characterization tests. With this analysis it was possible to conclude that the combination of a value of $\pm 52^{\circ}\text{C}$ for X2 with a value of $\pm 50 \mu\text{S/cm}$ for X16 and a value of $\pm 23\text{ppm}$ for X22 could potentially result in failure in the Adhesion test.

In order to prove suspicions about the potential influence of this combination on the adhesion quality, both tests were performed simulating pretreatment processes by immersion (with the mentioned combination) as the normal production by spraying, with subsequent electrostatic painting of the pieces. The results obtained were not very conclusive, which may be due to two explanatory hypotheses:

- The difference between the Dissolved Aluminum of the Silanes stage present in the tests and the normal production;
- The pretreatment type of application, since an application by immersion, as opposed to spraying, treats the part internally and externally, which together with the design of the part may have influenced the electrostatic potential of the part, causing impact in the painting process.

Keywords: Chemical Pretreatment, Aluminum, Coating quality, Silanes.

Índice

1. Enquadramento e motivação do trabalho.....	1
1.1. A Empresa: Caetano Coatings, SA.....	2
2. Introdução.....	5
2.1. Corrosão	5
2.2. Alumínio.....	8
Resistência à corrosão do Alumínio.....	9
Corrosão do alumínio.....	11
2.3. Pré-tratamento químico	13
2.3.1. Limpeza	16
Pré-Desengorduramento e Desengorduramento.....	16
Desoxidação I e Desoxidação II.....	22
2.3.2. Lavagens com água desmineralizada	24
2.3.3. Tratamento de conversão.....	26
Silanos	26
2.4. Processo de pintura.....	34
2.4.1. Proteção do substrato metálico.....	35
2.4.2. Aderência do revestimento ao substrato.....	35
2.4.3. Molhagem do substrato	36
2.4.4. Pintura multicamada.....	37
2.4.5. Constituintes da tinta	38
2.4.6. Aplicação eletrostática de um revestimento líquido.....	42
2.4.7. Solidificação do revestimento – Cura.....	44
3. Metodologia, Materiais e Métodos.....	47
3.1. Liga de Alumínio 6063	47
3.2. Metodologia para análise do impacto do processo de pré-tratamento na qualidade do revestimento.	47
3.2.1. Metodologia 8D.....	49

3.2.2.	Diagrama de Causa-Efeito ou de Ishikawa.....	51
3.2.3.	Controlo dos parâmetros referentes ao pré-tratamento.....	53
	Pré Desengorduramento, Desengorduramento, Desoxidação I e Desoxidação II.....	53
	Lavagens e Rampas com água desmineralizada.....	57
	Silanos	59
3.2.4.	Caracterização do revestimento.....	63
	Espessura.....	64
	Aderência	64
	Resistência à imersão em água.....	67
	Resistência à Humidade e Condensação Constante (CCH)	68
	Resistência ao Nevoeiro Salino - <i>Salt Spray Fog Test</i> (SST)	69
3.2.5.	Análise da capacidade do processo	70
	Teste de Normalidade.....	70
	Cálculo dos índices de capacidade para dados Normalmente Distribuídos	71
	Análise da capacidade para dados que não seguem uma Distribuição Normal.....	72
3.2.6.	Tabelas comparativas entre parâmetros e falhas de qualidade	73
3.2.7.	Teste com os parâmetros que possam potencialmente influenciar a qualidade do revestimento	74
3.2.8.	Medição de ângulos de contacto.....	77
4.	Resultados	79
4.1.	Definição do projeto a estudar.....	79
4.2.	Identificação das potenciais causas raiz	80
4.3.	Análise da capacidade do processo	83
4.4.	Relação entre os parâmetros e as falhas na qualidade do revestimento.	96
4.5.	Ensaio de comprovação dos parâmetros que potencialmente críticos à qualidade do revestimento (Teste A, Teste B e Produção Normal).....	99
	4.5.1. Resultados da medição de ângulos de contacto.....	101
	4.5.2. Resultados da caracterização do revestimento	102
5.	Conclusões e Desenvolvimentos futuros	109
	Referências Bibliográficas	113

ANEXOS	121
ANEXO A. Instruções de Equipamento.....	122
ANEXO A1. Instrução de Equipamento Medidor de Condutividade (IE/LAB/081)....	123
ANEXO A2. Instrução de Equipamento Medidor de pH (IE/LAB/080)	125
ANEXO B. Preparação de soluções necessárias ao controlo do banho	127
ANEXO B1. Preparação da solução aquosa de Azul Bromofenol.....	128
ANEXO B2. Preparação da solução alcoólica de Fenolftaleína a 1%.	129
ANEXO B3. Preparação da solução Indicador 93.	130
ANEXO C. Diagramas de Causa-Efeito referentes aos diversos banhos do pré-tratamento em estudo.	131
ANEXO C1. Diagrama de Causa-Efeito referente ao Pré-Desengorduramento.	132
ANEXO C2. Diagrama de Causa-Efeito referente ao Desengorduramento.....	133
ANEXO C3. Diagrama de Causa-Efeito referente a Desoxidação I.	134
ANEXO C4. Diagrama de Causa-Efeito referente a Desoxidação II.....	135
ANEXO C5. Diagrama de Causa-Efeito referente ao estágio 1ª Lavagem com Água Desmineralizada	136
ANEXO C6. Diagrama de Causa-Efeito referente ao estágio Rampa de Água Desmineralizada	137
ANEXO C7. Diagrama de Causa-Efeito referente ao estágio Silanos	138
ANEXO C8. Diagrama de Causa-Efeito referente ao estágio 2ª Lavagem com água desmineralizada.	139
ANEXO D. Testes de Normalidade <i>Anderson-Darling</i> e Transformações <i>Box-Cox</i>	140
Anexo D1. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao Pré-Desengorduramento.	141
ANEXO D2. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao Desengorduramento.	144
ANEXO D3. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao Desoxidação I.	146
ANEXO D4. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao Desoxidação II.....	147

ANEXO D5. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao 1ª Lavagem com água desmineralizada.....	149
ANEXO D6. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes às Rampas de água desmineralizada.....	150
ANEXO D7. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao estágio Silanos.	152
ANEXO D8. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes à 2ª Lavagem com água desmineralizada.	159
ANEXO E. Tabelas comparativas.....	162
Anexo E1. Tabela comparativa referente ao Ensaio de Resistência à Imersão em água.	163
Anexo E2. Tabela comparativa referente ao Ensaio de CCH.	164
Anexo E3. Tabela comparativa referente ao Ensaio de SST.....	165

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Diagrama representativo do enquadramento da presente dissertação na Caetano Coatings, SA.	3
Figura 2.1 - Diferentes comportamentos corrosivos de um material quando exposto a um determinado ambiente.	5
Figura 2.2 - Formas de corrosão existentes.	6
Figura 2.3 - Diagrama representativo da formação da camada de óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃).9	
Figura 2.4 - Esquema do filme passivo óxido que se forma no alumínio9	
Figura 2.5- Diagrama de Pourbaix para o alumínio10	
Figura 2.6 - Mecanismo da corrosão por pite no alumínio.....12	
Figura 2.7 - Imagens de SEM representativas da corrosão por pite em alumínio13	
Figura 2.8 - Diagrama representativo da linha de Pré-tratamento da linha de pintura líquida da Caetano Coatings SA14	
Figura 2.9 - Teste para verificar se uma superfície se encontra bem desengordurada (Teste water-break free): a) Superfície muito mal desengordurada; b) superfície mal desengordurada; c) superfície bem desengordurada.17	
Figura 2.10 - Jig a dar entrada no túnel de pré-tratamento da linha de pintura a líquido da Caetano Coatings SA.17	
Figura 2.11 - Esquema de um túnel de pré-tratamento por aspersão: a) Vista lateral; b) Vista de frente; c) Vista de cima.18	
Figura 2.12 - Variação da tensão superficial versus o logaritmo da concentração19	
Figura 2.13 - Modelo de atuação de um tensoativo21	
Figura 2.14 - Processo de desoxidação - remoção da camada de óxido de alumínio.....22	
Figura 2.15 - Fórmula geral de um silano27	
Figura 2.16 - Estrutura do Silano 3-APS.....27	
Figura 2.17 - Mecanismo de formação da camada de silanos.....28	
Figura 2.18 - Comparação entre o diagrama do Potencial (E) Vs. pH em água do zircónio e do alumínio a 25°C. (a) Corrosão por dissolução, (b) Corrosão por gaseificação, (c) Passivação por camada de óxido ou hidróxido, (d) Passivação por camada de hidróxido, (e) Imunidade..29	
Figura 2.19 - Possível estrutura da camada de silanos modificada com incorporação de Zircónio30	
Figura 2.20 - Fórmula geral de uma resina de poliuretano31	
Figura 2.21 - Possível mecanismo reacional entre o silano 3-APS e uma resina de poliuretano31	

Figura 2.22 - Efeito da concentração de silano em solução na espessura da camada	32
Figura 2.23 - Influência do tempo de imersão na espessura da camada de silano	33
Figura 2.24 - Espessura da camada de silanos (a azul) obtida com a aplicação do processo Oxilan da Chemetall.	33
Figura 2.25 - Capturas de SEM da película de silanos obtida pela aplicação do processo Oxilan da Chemetall.	33
Figura 2.26 - Algumas causas possíveis para a aderência entre o revestimento e o substrato.	36
Figura 2.27 - Interfaces formadas na aplicação de pintura líquida a um substrato sólido.....	37
Figura 2.28 - Esquema de pintura multicamada aplicado no projeto M161 da Maserati.....	38
Figura 2.29 - Componentes presentes na formulação de uma tinta.....	39
Figura 2.30 - Atração eletrostática.	43
Figura 2.31 - Sistema eletrostático de uma Bell.....	43
Figura 2.32 - Esquema do processo de secagem física.	44
Figura 3.1 - Metodologia para análise do impacto do processo de pré-tratamento na qualidade do revestimento de substrato de alumínio.	48
Figura 3.2 - Exemplos de Diagramas Causa-Efeito	51
Figura 3.3 - Esquema do provete utilizado para calcular a área total.....	56
Figura 3.4 - Medidor de Condutividade Crison Cond6+.....	58
Figura 3.5 - Medidor de pH com sonda de temperatura Crison pH5+	58
Figura 3.6 - Termómetro digital com sonda HANNA Checktemp®.	59
Figura 3.7 - Medidor de Flúor Orion Star™ A324 pH/ISE	60
Figura 3.8 - Espectrofotómetro portátil Hach™ Pocket Colorimeter II.....	61
Figura 3.9 - Medidor de espessuras (Coating Thickness Gauge Elcometer® modelo 355) com uma sonda para alumínio (Elcometer® com o modelo T35511982)	64
Figura 3.10 - Cortante Elcometer 155 com lâmina de 11 dentes com 1mm de espaçamento e Fita Tesa 4657 utilizados para o ensaio de aderência do projeto M161.....	64
Figura 3.11 - Banho Termostático SELECTA Precistern 45L.....	67
Figura 3.12 - Câmara de Humidade Erichsen Hygrotherm 519.....	68
Figura 3.13 - Câmara de Nevoeiro Salino Erichsen 606/1000	69
Figura 3.14 - Exemplo de corte aplicado na peça para o ensaio de SST.....	69
Figura 3.15 - Exemplo de Análise de Capacidade para dados não normais.....	73
Figura 3.16 – Simulação dos estágios de pré-tratamento: A) Silanos; B) Pré-Desengorduramento	75

Figura 3.17 - Jig no qual foi efetuado o processo de pintura posterior aos testes de simulação do processo de pré-tratamento.....	77
Figura 3.18 - Relação entre o ângulo de contacto e o comportamento de uma superfície.	78
Figura 3.19 - Goniómetro KSV Cam100 e respetivo software.	78
Figura 4.1 - Diagrama Causa-Efeito referente aos diferentes estágios de pré-tratamento.	81
Figura 4.2 - Diagrama de Causa-Efeito Condensado referente aos parâmetros de controlo Pré-tratamento químico da linha 8.....	82
Figura 4.3 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio Pré-Desengorduramento: Acidez Livre, Temperatura e Pressão.	84
Figura 4.4 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio Desengorduramento: Acidez Livre, Temperatura e Pressão.	85
Figura 4.5 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio Desoxidação I: Acidez Livre e Pressão.....	86
Figura 4.6 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio Desoxidação II: Acidez Livre e Pressão e ao parâmetro Perda de Massa relativo aos Banhos Ácidos.....	87
Figura 4.7 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio 1ª Lavagem com água desmineralizada: Condutividade, pH e Pressão.	88
Figura 4.8 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados nos estágios Rampas com água desmineralizada: Condutividade, Silício e Pressão.	89
Figura 4.9 - Variação temporal referente a alguns dos parâmetros controlados no estágio Silanos: Flúor Livre, Alumínio Dissolvido e Zircónio.....	90
Figura 4.10 - Variação temporal referente a parâmetros controlados no estágio Silanos: Condutividade, pH e Temperatura.	91
Figura 4.11 - Variação temporal referente ao parâmetro Pressão controlado no estágio Silanos e dos parâmetros Condutividade e Silício controlados no estágio 2ª Lavagem com água desmineralizada.....	92
Figura 4.12 - Variação temporal referente a parâmetros controlados no estágio 2ª Lavagem com água desmineralizada: pH e Pressão.	93
Figura 4.13 - Variação temporal dos dados transformados referentes aos parâmetros X15 e X22.....	95
Figura 4.14 - Diagrama comparativo dos ensaios realizados.	107
Figura C.1 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Pré-Desengorduramento.....	132
Figura C.2 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Desengorduramento.	133
Figura C.3 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Desoxidação I.....	134
Figura C.4 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Desoxidação II.	135

Figura C.5 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio 1ª Lavagem com água desmineralizada.....	136
Figura C.6 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Rampas com água desmineralizada.	137
Figura C.7 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Silanos.....	138
Figura C.8 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio 2ª Lavagem com água desmineralizada.....	139
Figura D.1 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Acidez Livre do Pré-Desengorduramento.....	141
Figura D.2 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Temperatura do Pré-Desengorduramento.....	142
Figura D.3 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Acidez Livre do Desengorduramento.	144
Figura D.4 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Temperatura do Desengorduramento.	145
Figura D.5 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Acidez Livre do Desoxidação I.....	146
Figura D.6 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Acidez Livre do Desoxidação II.	147
Figura D.7 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Perda de Massa dos Banhos Ácidos.....	148
Figura D.8 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referente ao pH da 1ª Lavagem com água desmineralizada.	149
Figura D.9 - Teste de Normalidade referente à Condutividade da 1ª Lavagem com água desmineralizada.....	149
Figura D.10 - Teste de Normalidade referente aos dados transformados do pH da 1ª Lavagem com água desmineralizada.	150
Figura D.11 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referente à Condutividade das Rampas de água desmineralizada.....	150
Figura D.12 - Teste de Normalidade referente aos dados transformados da Condutividade das Rampas de água desmineralizada.....	151
Figura D.13 - Teste de Normalidade referente à Condutividade das Rampas de água desmineralizada.....	151
Figura D.14 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes ao Flúor Livre do Estágio Silanos.....	152

Figura D.15 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes ao Alumínio Dissolvido do Estágio Silanos.....	153
Figura D.16 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes ao Zircônio do Estágio Silanos.....	155
Figura D.17 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Condutividade do Estágio Silanos.....	156
Figura D.18 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes ao pH do Estágio Silanos.....	157
Figura D.19 - Teste de Normalidade referente à Temperatura do Estágio Silanos.....	158
Figura D.20 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Condutividade da 2ª Lavagem com água desmineralizada.....	159
Figura D.21 - Teste de Normalidade referente ao Silício da 2ª Lavagem com água desmineralizada.....	160
Figura D.22 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referente ao pH da 2ª Lavagem com água desmineralizada.....	160
Figura D.23 - Teste de Normalidade referente aos dados transformados do pH da 2ª Lavagem com água desmineralizada.....	161

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Reações do sistema alumínio-água.....	11
Tabela 2.2 - Possível mecanismo de reações do processo de desoxidação em estudo.....	23
Tabela 3.1 - Composição da liga de alumínio 6063	47
Tabela 3.2 - Principais propriedades físicas da liga de alumínio 6063	47
Tabela 3.3 - Categorias possíveis para a construção de um Diagrama Causa-Efeito.....	52
Tabela 3.4 - Parâmetros controlados no Pré-Desengorduramento e no Desengorduramento ...	53
Tabela 3.5 - Parâmetros controlados na Desoxidação I e na Desoxidação II.....	53
Tabela 3.6 - Parâmetros controlados nas lavagens correspondentes ao 6º, 8º e 9º estágios.....	57
Tabela 3.7 - Parâmetros controlados no estágio Silanos	59
Tabela 3.8 - Ensaio laboratoriais levados a cabo para caracterizar o revestimento.....	63
Tabela 3.9 - Espaçamento entre os cortes na quadrícula consoante a espessura do revestimento.	65
Tabela 3.10 - Classificação da aderência consoante o destacamento na quadrícula	66
Tabela 3.11 - Avaliação da quantidade e da dimensão dos empolamentos obtidos após o ensaio de resistência à imersão em água.	67
Tabela 3.12 - Exemplo de Tabela comparativa.....	74
Tabela 3.13 - Testes e respetivos parâmetros efetuados na Simulação dos estágios de Pré- tratamento.....	74
Tabela 3.14 - Tempo de residência por estágio para o processo por imersão e por aspersão ...	76
Tabela 3.15 - Ordem pela qual as peças as peças foram colocadas no jig	77
Tabela 4.1 - Relatório 8D referente ao Projeto M.....	79
Tabela 4.2 - Relatório 8D referente ao projeto M	Error! Bookmark not defined.
Tabela 4.3 - Análise de Capacidade para os parâmetros cujos dados não são Normalmente Distribuídos.....	94
Tabela 4.4 - Variáveis associadas aos parâmetros após transformação Box-Cox.....	95
Tabela 4.5 - Análise de Capacidade para os parâmetros cujos dados são Normalmente Distribuídos.....	95
Tabela 4.6 - Dados relativos à caracterização do revestimento do projeto M entre 1 de novembro de 2017 e 1 de fevereiro de 2018	97
Tabela 4.7 - Tabela comparativa entre os parâmetros dos diversos estágios do Pré-tratamento e as Falhas no Ensaio de Aderência	98

Tabela 4.8 - Parâmetros dos estágios de pré-tratamento alusivos a cada ensaio de comprovação	100
Tabela 4.9 - Resultados da medição dos ângulos de contacto pelo método de Sessile drop para os ensaios realizados	101
Tabela 4.10 - Resultados relativos aos Ensaio de Aderência e Resistência à imersão em água	103
Tabela E.1 - Tabela comparativa referente ao Ensaio de Resistência à Imersão em água.....	163
Tabela E.2 - Tabela comparativa referente ao Ensaio de CCH.....	164
Tabela E.3 - Tabela comparativa referente ao Ensaio de SST.....	165

Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos

3-APS – 3-Aminopropil-trietóxisilano.

BTSE – bis-1 ,2-(trietóxisilil)etano.

CCH – Ensaio de Resistência à Humidade e Condensação constantes.

PUR – Poliuretano.

SST – Ensaio de Resistência ao Nevoeiro Salino.

IMCM – Instruções de Montagem, Controlo e Manutenção de Banhos de Tratamento de Superfícies Metálicas.

SEM – *Scanning Electron Microscope* ou Microscopia Eletrónica de Varrimento.

PA – Puro para análise.

H₀ – Hipótese nula.

H₁ – Hipótese alternativa.

α – Nível de significância.

μ ou \bar{X} – Média do parâmetro X.

σ – Desvio padrão do parâmetro X.

n – Dimensão da amostra.

x_i - Valores tomados pelo parâmetro X.

LIE – Limite Inferior de Especificação.

LSE – Limite Superior de Especificação.

\bar{E} – Especificação Média

Θ – Ângulo de contacto.

NA – Não aplicável.

1. Enquadramento e motivação do trabalho

A eficiência energética dos veículos é uma demanda cada vez mais presente na mente dos maiores fabricantes *Automotive* do mundo. Afim de alcançar tal objetivo, uma das prioridades prende-se com reduzir a massa do veículo, o que resultará na redução dos consumos energéticos e acima de tudo na redução de emissões de CO₂ para a atmosfera. Está comprovado que uma redução de 120kg no peso da carroçaria resulta numa redução das emissões de CO₂ na casa das 9 a 15 g/km e numa redução de consumo de cerca de 0,6 l/100Km [1]. Assim, o alumínio, por apresentar uma elevada leveza aliada a uma boa resistência mecânica, conquistou o seu espaço na Indústria Automotiva, apresentando-se em 2015 como o segundo material mais utilizado no fabrico de automóveis [2].

As exigências ambientais podem também ser alcançadas por outras vias, de entre as quais a ampliação do tempo de vida dos veículos, que pode ser conseguido através do aumento da resistência corrosiva dos componentes metálicos que o compõe. O revestimento/pintura das peças metálicas é a técnica utilizada para impedir a corrosão automóvel, que representa um problema grave para indústria. Em 2016, o custo global associado à corrosão na Indústria Automotiva rondou os \$2,5 triliões [3], posto isto a pintura das peças metálicas acarreta uma enorme importância tanto a nível económico como ambiental, conferindo ainda ao veículo uma aparência mais cuidada, o que na sociedade atual exibe grande relevo do ponto de vista do consumidor durante o processo de escolha do automóvel a adquirir.

Na Indústria no geral, mas sobretudo a Indústria de revestimento de componentes automóveis, por se tratar de uma indústria de prestação de serviços, é fundamental reduzir ao máximo a quantidade de produto não conforme, de forma a garantir uma margem de lucro mais acentuada. Para isso, é necessário que o revestimento apresente a qualidade requerida pelo cliente.

O processo global de revestimento de um componente automóvel compreende diversas etapas, sendo a primeira, e teoricamente uma das que mais contribui para a qualidade do revestimento, o processo de pré-tratamento que tem como principais objetivos remover contaminações do substrato, promover a aderência da superfície à película de tinta aplicada posteriormente (primário) e proporcionar um aumento da resistência à corrosão [4].

Posto isto, e dada a importância do processo de pré-tratamento no processo de pintura, a presente dissertação irá tratar a influência do processo de pré-tratamento da linha de pintura a líquido da Empresa Caetano Coatings, SA, na qualidade do revestimento aplicado numa peça automóvel composta por alumínio.

1.1. A Empresa: Caetano Coatings, SA.

A presente dissertação foi desenvolvida no sector de Engenharia da Empresa Caetano Coatings, SA, mais especificamente no laboratório de controlo de qualidade.

A Caetano Coatings, SA deu início à sua atividade no ano de 1991, época na qual integrava o Grupo Salvador Caetano, assumindo-se como divisão industrial de decapagem, metalização e pintura de materiais tanto de composição ferrosa como não ferrosa. A Empresa tem vindo a expandir o leque de áreas de negócio em que se insere, ao investir na pintura de componentes para a indústria automóvel e no revestimento de pavimentos industriais.

Em 2007 firmou-se como sociedade anónima e no princípio de 2010, devido a uma reestruturação acionista, passou a ser detida pela Parinama - Participações e Investimentos, SGPS, SA. [5]

Atualmente a Empresa apresenta uma vasta oferta de serviços direcionados tanto para a indústria automóvel como para a engenharia civil, que se baseiam em tecnologias tão distintas como a pintura líquida, a anodização e inúmeras outras. Sendo assim, a Caetano Coatings SA, compreende duas divisões:

- A Divisão *Automotive*
- A Divisão de Proteção de Aço e Betão (DPAB).

Na Figura 1.1 pode ver-se o diagrama que enquadra a presente dissertação nos serviços da empresa. No diagrama estão representadas as duas divisões, mas foi dado ênfase à Divisão *Automotive*, uma vez que foi nesta que o presente projeto foi efetuado.

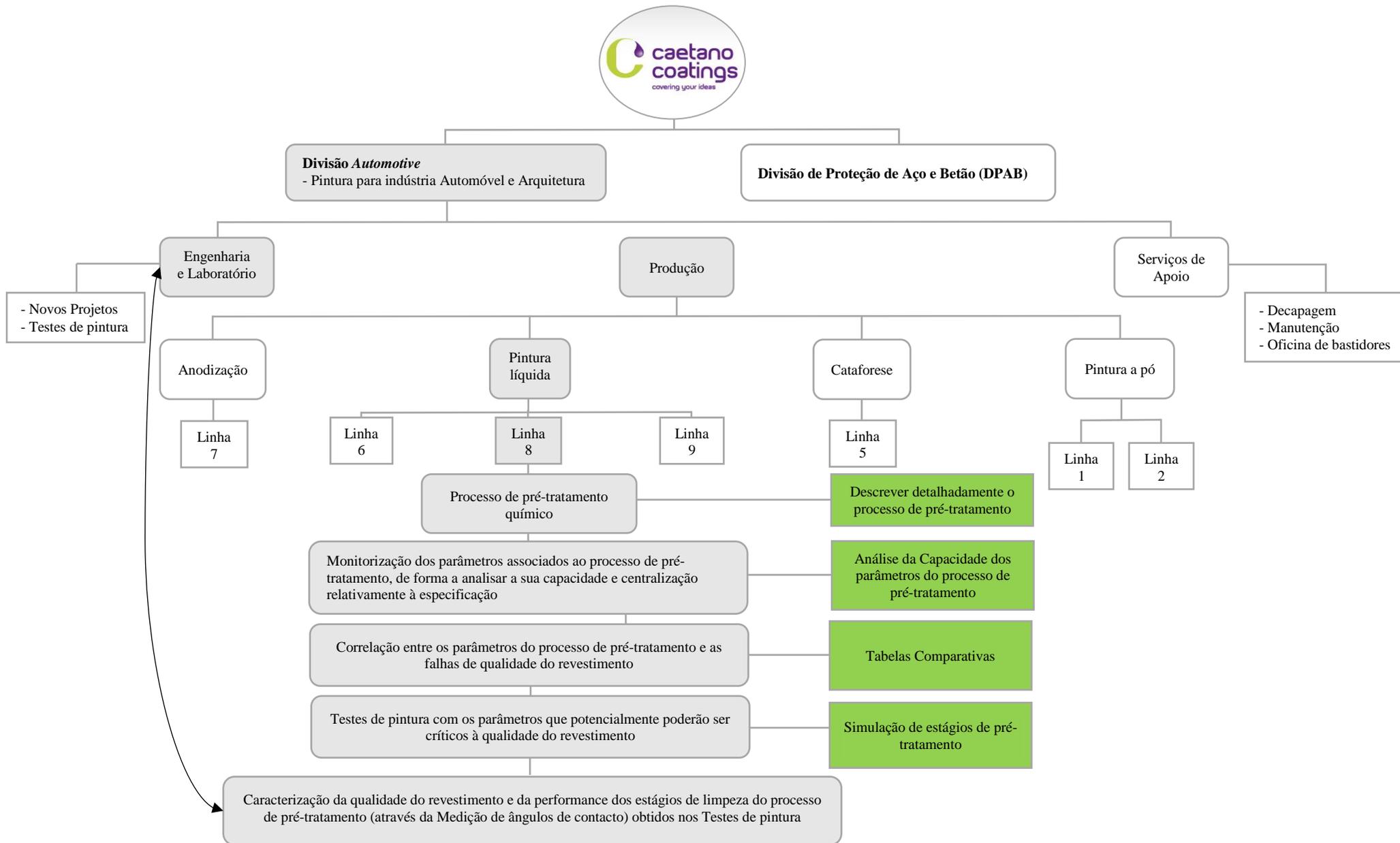


Figura 1.1 - Diagrama representativo do enquadramento da presente dissertação na Caetano Coatings, SA.

2. Introdução

2.1. Corrosão

Na indústria automóvel, um dos problemas mais recorrentes é a corrosão. Todos os anos os danos causados pela corrosão resultam em perdas, a nível mundial, na casa dos milhares de milhões de dólares [6].

A corrosão pode então ser definida como uma reação química ou eletroquímica entre um material, normalmente um metal, e o ambiente que o circunda, com a consequente deterioração do material e das suas propriedades [7]. A corrosão é um processo natural causado pela tendência dos materiais para voltarem para um estado mais natural e estável [8].

Quando um metal é sujeito a um determinado ambiente, pode apresentar um comportamento imune, ativo ou passivo. Os 3 tipos de comportamento estão ilustrados na Figura 2.1.

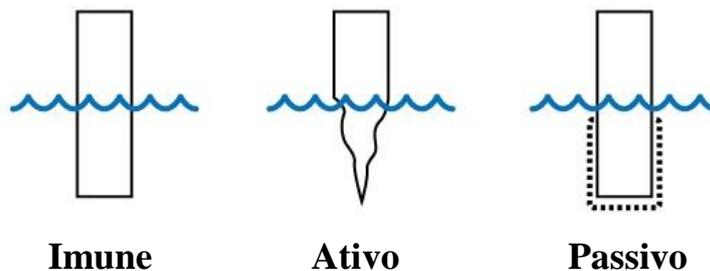


Figura 2.1 - Diferentes comportamentos corrosivos de um material quando exposto a um determinado ambiente [9].

Comportamento imune. O material não sofre corrosão no ambiente ao qual está exposto. Os metais que apresentam este tipo de comportamento são os chamados metais nobres, como o ouro, a prata e a platina.

Comportamento ativo. O comportamento de um material é considerado ativo, quando o metal corrói em solução.

Comportamento passivo. Com este tipo de comportamento o material corrói, mas é observado um estado de passividade. Durante a imersão do material na solução existe reação e o metal corrói efetivamente, no entanto na reação de corrosão é formado um filme passivo, e insolúvel que reduz a velocidade da reação de corrosão a níveis bastante baixos. A resistência à corrosão quando se trata de um comportamento passivo depende muito da integridade do filme passivo, pois se este for danificado ou dissolvido o metal pode voltar a ter um comportamento ativo e a corrosão ocorrerá.

A corrosão pode tomar diversas formas, as mais comuns encontram-se esquematizadas na

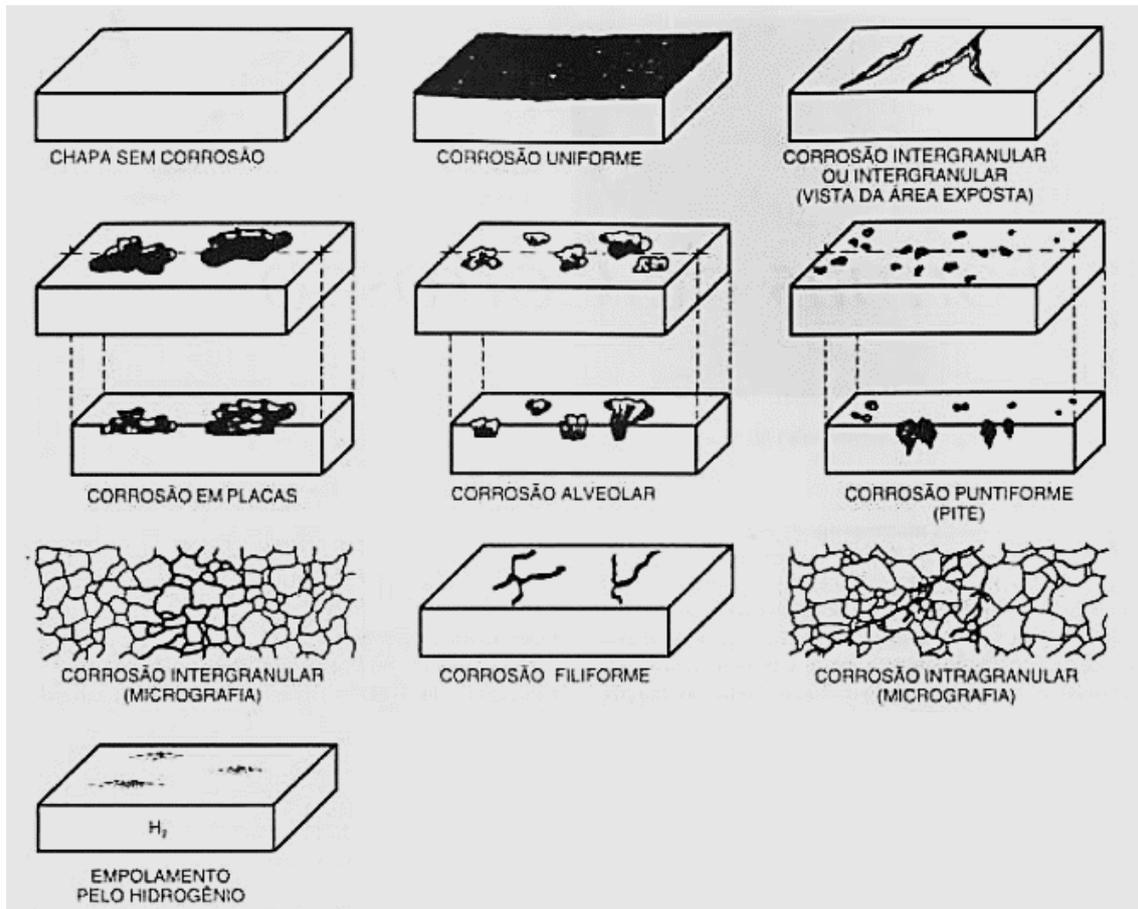


Figura 2.2 - Formas de corrosão existentes [11].

Figura 2.2, cada uma delas pode ser classificada pela causa da deterioração química do metal.

Os tipos de corrosão que existem são então:

- **Corrosão Uniforme:** é o tipo de corrosão mais comum e resulta na deterioração de toda a superfície do metal que se encontra exposta. Este tipo de corrosão ocorre até o metal chegar a um ponto de falha e apesar de ser a forma de corrosão que mais contribui para a destruição de metais globalmente, é considerada a forma de corrosão mais segura pois é facilmente prevista e por isso mais fácil de prevenir [10].
- **Corrosão Intergranular:** este tipo de corrosão ocorre entre os grãos da rede cristalina, e dá-se devido a impurezas no metal, que regra geral tendem a estar presentes em maior quantidade perto dos limites dos grãos [11].
- **Corrosão Intragranular:** ocorre nos grãos de um metal policristalino, que quando perdem as suas propriedades mecânicas podem fraturar facilmente à menor solicitação mecânica.

- **Corrosão em placas:** ocorre devido à acumulação dos produtos da reação de corrosão sob a forma de placas à superfície do metal que se vão desconectando progressivamente desta. Este tipo de corrosão é mais recorrente em metais que apresentam um comportamento passivo, pois a deposição das placas resulta num aumento do volume da camada de passivação levando à formação de fraturas entre a placa e o metal, originando a separação definitiva destes, o que faz com que novas camadas de metal fiquem expostas à corrosão.
- **Corrosão Alveolar:** ocorre em superfícies metálicas, produzindo fissuras ou escavações, semelhantes a alvéolos (pequenas cavidades), apresentando como característica um fundo arredondado e uma profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.
- **Corrosão Puntiforme ou por pite:** também conhecida como *Pitting Corrosion*, este tipo de corrosão processa-se em pontos ou em pequenas áreas de uma superfície metálica, produzindo “pites”, que são cavidades com o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro. A corrosão por pite é uma das formas mais destrutivas de corrosão, visto que devido à sua dimensão reduzida, é bastante difícil de detetar e consequentemente de prevenir [12].
- **Corrosão Filiforme:** ocorre sob a forma de finos filamentos de pouca profundidade, que se propagam em diferentes direções. Este tipo de corrosão dá-se, regra geral, em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais, ocasionando o deslocamento do revestimento. Ambientes com uma humidade relativa do ar superior a 85% são muito propícias a este tipo de corrosão. Metais que apresentam revestimentos mais permeáveis à penetração de oxigénio e água ou que apresentem falhas, como riscos estão também mais vulneráveis à corrosão filiforme.
- **Empolamento por hidrogénio:** neste tipo de corrosão o hidrogénio atómico penetra no metal, difundindo-se rapidamente em regiões com descontinuidades (como inclusões e vazios) devido ao seu volume atómico muito reduzido. Após a penetração os átomos reagem formando hidrogénio molecular H_2 , o que vai exercer pressão sobre o material originando a formação de bolhas, as quais são designadas por empolamentos.
- **Corrosão Galvânica:** ocorre quando dois metais diferentes são colocados junto um do outro formando um eletrólito corrosivo. Forma-se então uma célula galvânica, na qual um metal se assume como o ânodo e o outro se assume como o cátodo. O ânodo, ou metal de sacrifício (o metal menos nobre), corrói e deteriora-se a um ritmo mais acelerado do que aconteceria em condições normais e o inverso acontece com o cátodo

que se deteriora a um ritmo mais lento do que se estivesse isolado. Para que este tipo de corrosão se dê têm de estar reunidas algumas condições, isto é, dois metais distintos em termos eletroquímicos têm de ser postos em contacto eletricamente e tem de ser expostos a um eletrólito para que possa ocorrer a transferência de eletrões.

- **Corrosão intersticial (ou “*Crevice Corrosion*”)**: este tipo de corrosão é muito similar à corrosão por pite, e refere-se ao ataque localizado a uma superfície metálica que se encontra junto de uma fenda ou fissura entre duas superfícies interligadas. A fenda pode ser formada por dois metais ou por um metal e um material não metálico. A deposição de soluções nestas fissuras é muito frequente e torna-as um microambiente onde ocorrem diversas alterações a nível químico o que resulta na deterioração do material [13, 14].

2.2. Alumínio

O aço, por ser mais barato que o alumínio é o material mais utilizado na construção da carroçaria de automóveis. No entanto, devido ao avanço tecnológico e a um aumento da consciencialização ambiental, a indústria automóvel tem prestado cada vez mais atenção à eficiência e ao design dos veículos bem como à redução das emissões de CO₂ para a atmosfera. Por estas razões o alumínio desempenha um papel cada vez mais essencial na construção de veículos modernos [15], devido às suas propriedades interessantes das quais se ressaltam:

- Elevada leveza
- Elevado rácio de força/massa, o que confere uma boa capacidade de absorção de choques
- Boa resistência contra a corrosão
- O fato de ser reciclável [16].

Atualmente já existem alguns automóveis com a carroçaria completamente composta por alumínio, como é o caso do jipe Ford F-150 [15].

Especialistas afirmam que nos próximos 10 anos os fabricantes de automóveis irão expandir o uso de alumínio na construção dos seus modelos. Simultaneamente, um grande número de *automakers* estão a negociar com os produtores de alumínio de forma a que estes construam plantas nas imediações das fábricas que produzem automóveis, com o intuito de produzir novas peças de alumínio a partir de peças de alumínio recicladas retiradas de veículos obsoletos [15].

Resistência à corrosão do Alumínio

O **alumínio** (e as suas ligas) apesar de ser um metal bastante reativo apresenta um comportamento passivo em determinadas circunstâncias e conseqüentemente uma boa resistência à corrosão quando exposto a diversos tipos de ambientes e a uma grande variedade de químicos [17].

O alumínio deve a sua excelente resistência à corrosão ao filme protetor, muito tenaz de **óxido de alumínio** (Al_2O_3), que se forma quando uma superfície do metal é exposta a um determinado ambiente, na presença de ar (ou de outro agente oxidante), seguindo o processo descrito na Figura 2.3 [9, 18].

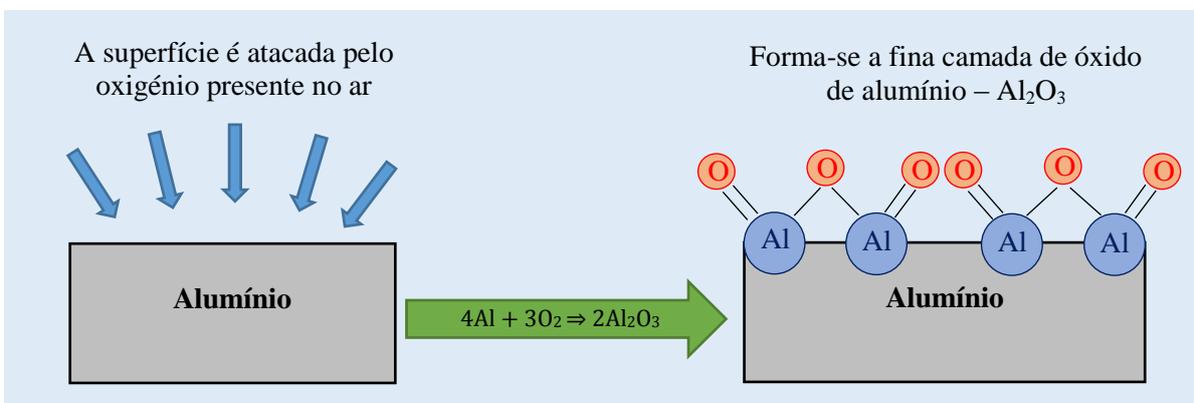


Figura 2.3 - Diagrama representativo da formação da camada de óxido de Alumínio (Al_2O_3).

A camada oxidada que se forma quando da exposição do metal ao ar, à temperatura ambiente, apresenta uma espessura de apenas $0.005 \mu m$. Embora este filme seja extremamente fino, forma uma barreira protetora entre o metal, ao qual é bastante aderente, e o meio que o circunda. No caso de ser danificada, a camada de Al_2O_3 tem a capacidade de se regenerar quase instantaneamente em diversos ambientes, no entanto se o filme for removido (e.g. por processo químico), ou se o dano for de ordem tal que a autorregeneração não seja possível, a corrosão irá ocorrer efetivamente.

Como se pode ver na Figura 2.4, o filme de óxido que se forma em atmosferas “normais” é composto por duas camadas distintas. A camada interna, que se liga ao metal, é uma camada amorfa, também

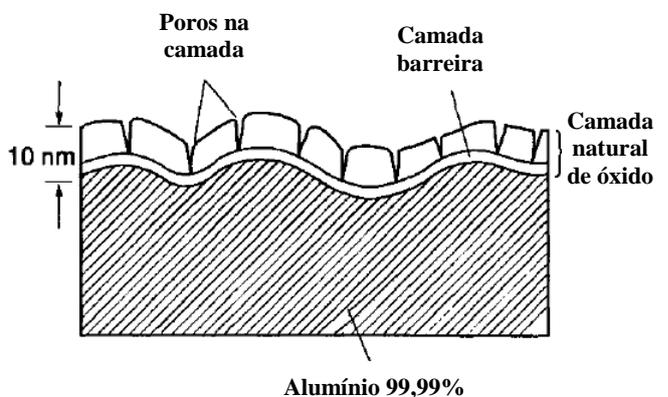


Figura 2.4 - Esquema do filme passivo óxido que se forma no alumínio [16].

denominada camada barreira, cuja espessura é determinada apenas pela temperatura do ambiente. Sobre esta camada interna encontra-se uma segunda camada, mais espessa e mais permeável composta por óxido de alumínio hidratado.

O comportamento corrosivo do alumínio prende-se muito com as propriedades químicas destas duas camadas óxidas. A baixas temperaturas o composto principal produzido pela corrosão é a *bayerite* ou trióxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, enquanto que a temperaturas mais elevadas ocorre a formação de *boehmite*, $\text{AlO}(\text{OH})$ [19].

O filme formado naturalmente, pode ser visto como o resultado da interação entre duas forças opostas - aquelas que favorecem a formação da camada barreira (camada interna) e aquelas que promovem a sua destruição/danificação. No caso de se verificar a ausência de forças destrutivas, tal como no ar seco, o filme apenas vai ser constituído pela camada barreira, que irá crescer até a espessura máxima possível. Por outro lado, se as forças destrutivas foram demasiado intensas, o óxido irá ser hidratado a um ritmo mais rápido do que aquele a que é formado e apenas uma fina barreira de óxido irá permanecer a superfície do metal. Entre estes dois extremos, quando as duas forças atingem um equilíbrio razoável, são formados filmes com uma espessura entre os 0.02 e os 0.2 μm [16].

As condições para a estabilidade termodinâmica do filme óxido são expressas pelo diagrama de *Pourbaix* (potencial vs. pH) mostrado na Figura 2.5.

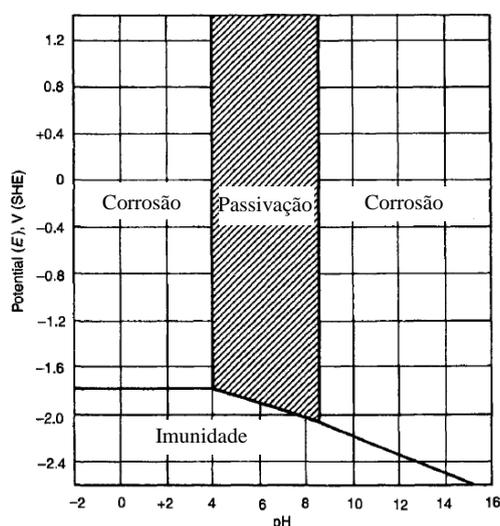


Figura 2.5- Diagrama de Pourbaix para o alumínio [16].

Ao analisar o diagrama é facilmente perceptível que o alumínio apresenta um comportamento passivo (encontra-se protegido pelo filme de óxido) numa gama de pH que varia entre os 4 e os 8.5. No entanto estes limites de pH variam de acordo com alguns fatores como a temperatura, a presença de algumas formas específicas de óxidos presente e com a

presença de substâncias que podem levar a formação de complexos ou sais insolúveis com o alumínio.

Além dos limites de “passivação”, o alumínio corrói em soluções aquosas, isto deve-se ao facto de os óxidos de alumínio formados serem muito solúveis em diversos ácidos e bases, no caso os iões Al^{3+} são solúveis em ácidos e os iões aluminato (AlO_2^-) nas bases. Existem, no entanto, algumas circunstâncias específicas nas quais a corrosão não ocorre fora da gama de “passivação”, por exemplo quando a camada óxida não é solúvel ou quando o filme é mantido pela natureza da solução [16, 9].

Corrosão do alumínio

Embora possua uma excelente resistência a corrosão, o alumínio corrói mesmo dentro da gama de “passivação”.

A corrosão de um metal é uma reacção eletroquímica que envolve uma oxidação (reacção anódica) do metal num ião positivo, que se separa do metal sólido [1] (Tabela 2.1). A oxidação vem acompanhada de uma redução, formando um par oxidação-redução. No sistema alumínio-água, o metal é o ânodo e a água funciona como eletrólito. As reacções catódicas comuns neste sistema são a redução de iões de hidrogénio em hidrogénio molecular (H_2) [2] e a redução do oxigénio tanto em iões hidróxido [3] (em meio alcalino ou neutro) ou em água [4] (em meio ácido). O alumínio oxidado resulta em $Al(OH)_3$ (*bayerite*) [5], que é insolúvel em água e precipita na forma de um gel esbranquiçado [20, 21].

Tabela 2.1 - Reações do sistema alumínio-água

Oxidação	$Al \Rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	[1]
Redução	$2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$	[2]
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$	[3]
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O$	[4]
Formação do produto de corrosão	$Al^{3+} + 3OH^- \Rightarrow Al(OH)_3$	[5]

Como referido na Secção 2.1. a corrosão pode apresentar-se sob as mais diversas formas, sendo assim os tipos de corrosão mais comuns no alumínio são então:

- A Corrosão por pite (“*Pitting Corrosion*”)
- A Corrosão intersticial (“*Crevice Corrosion*”)
- A Corrosão Galvânica [22]

Corrosão por pite e Corrosão intersticial.

A corrosão por pite e a corrosão intersticial são ambas consideradas formas de corrosão localizada, apresentado, como foi mencionado anteriormente, muitas semelhanças entre si inclusive ao nível do processo corrosivo.

De entre os diversos tipos de corrosão que podem assolar o alumínio o mais comum no sistema alumínio-água à temperatura ambiente é a corrosão por pite. O processo pode ser dividido em duas fases: a fase de iniciação e a fase de propagação. Na primeira fase o *pitting* é iniciado por aniões como o cloreto (Cl^-). Os *pits* localizam-se em zonas de rutura do filme óxido ou onde o filme óxido se encontra mais vulnerável devido a defeitos de liga ou a partículas intermetálicas de compostos como o aluminídeo de ferro (Al_3Fe) [23, 24].

Na fase de propagação (Figura 2.6) inicialmente ocorrem as reações [1] (Tabela 2.1) na qual o alumínio oxida em iões alumínio e [5] na qual ocorre a formação de hidróxido de alumínio. Simultaneamente irão ocorrer nos cátodos intermetálicos duas importantes reduções, a redução do hidrogénio seguindo a reação [2] e a redução do oxigénio segundo a reação [3].

À medida que o *pit* (ânodo) vai propagando o ambiente no seu interior vai sofrendo alterações.

Segundo a reação [5] o pH irá diminuir. Para compensar a carga positiva produzida pela reação [1] e [5], os iões cloreto irão migrar para o interior do *pit* onde reagirão com os iões H^+ ocorrendo a formação de HCl . A acumulação de cloreto de sódio no interior do *pit* causa um aumento da velocidade de propagação deste. As reações de redução [2] e [3] irão causar alcalinização localizada em torno das partículas intermetálicas. Como mencionado no anteriormente, o filme de óxido de alumínio não apresenta um comportamento imune (i.e. estável) em ambientes muito alcalinos o que, conseqüentemente resulta numa dissolução do alumínio em torno destas partículas (*pits* alcalinos). A Figura 2.7 mostra a corrosão por pite numa liga de Al.

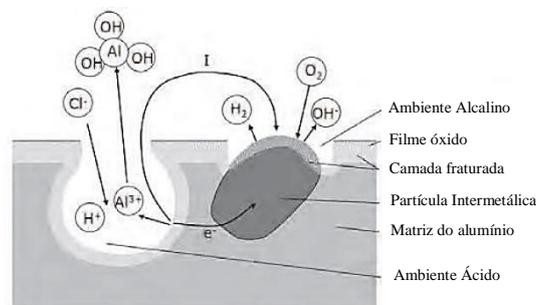


Figura 2.6 - Mecanismo da corrosão por pite no alumínio [20].

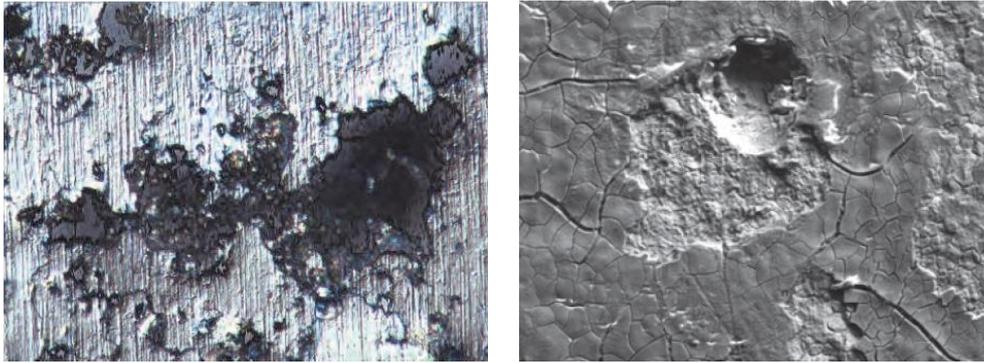


Figura 2.7 - Imagens de SEM representativas da corrosão por pite em alumínio [16].

Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando um contacto metálico é feito entre um metal mais nobre e um menos nobre [25, 26]. No entanto é necessário que entre os metais se encontre uma solução eletrolítica de forma a estabelecer um circuito fechado.

A razão de área entre o cátodo e o ânodo é um fator muito importante. Por exemplo, se um metal mais nobre (cátodo) apresentar uma grande área de superfície e o metal menos nobre (ânodo) apresentar uma área de superfície relativamente pequena, uma reação catódica de grande dimensão terá de ser balanceada por uma reação anódica de igual dimensão numa área muito mais reduzida, o que resulta numa velocidade superior por parte da reação anódica [25]. Isto leva a uma taxa de dissolução do metal (ou taxa de corrosão) mais elevada, assim sendo o rácio entre a área catódica e anódica deve ser mantido o mais baixo possível.

A corrosão galvânica, como já foi mencionado, é uma das formas de corrosão mais prejudicial para o alumínio e as suas ligas [26] uma vez que o alumínio é termodinamicamente mais ativo do que a maioria dos restantes materiais estruturais, e também porque a camada passiva de óxido que protege o alumínio pode facilmente ser fraturada quando o potencial é aumentado devido ao contacto com um material mais nobre. Esta rutura da camada ocorre quando o alumínio é exposto a águas contendo iões cloreto e outras espécies agressivas como o ião sulfato (SO_4^{2-}) [27].

2.3. Pré-tratamento químico

O pré-tratamento químico desempenha um papel de grande relevo no processo de pintura automóvel.

O termo pré-tratamento é usado para definir o tratamento de superfície mecânico ou químico aplicado a um produto manufacturado, denominado substrato, com o intuito de o limpar e de o preparar para a aplicação do revestimento. O pré-tratamento químico pode apresentar-se

tão simples como uma limpeza com um solvente, ou pode ser um sistema multi-estágio a funcionar por aspersão que limpa a peça aplicando ainda uma camada de conversão.

O pré-tratamento providencia uma **melhor aderência** do revestimento ao substrato e ajuda a **prevenir a corrosão**, acrescentando valor a um produto e aumentando o seu tempo de vida útil.

O pré-tratamento é uma das etapas mais importantes para assegurar que o revestimento se comporta dentro do que é expectável. Uma pintura decorativa não irá esconder defeitos, e a sua performance está diretamente relacionada com as condições do substrato ao qual é aplicada. A aplicação da tinta sobre um contaminante (i.e., sujidade) irá impedir que esta forme uma ligação coesa com o substrato, e no caso de o contaminante se mover a tinta irá mover-se com ele. Partículas de pó não irão ser dissolvidas nem disfarçadas pela tinta, portanto no caso de existirem impurezas no substrato este deve ser bem limpo para que após lhe ser aplicado o revestimento apresente uma boa aparência e aderência.

Para além da limpeza, e quando se tratam de substratos metálicos pode ainda ser necessário aplicar uma camada de conversão antes da pintura. À exceção de alguns metais preciosos como o ouro e a prata, os metais reagem com o ar formando uma camada de óxido na sua superfície à qual se encontram fortemente ligadas moléculas de água. Por essa razão esta não é uma superfície favorável ao estabelecimento de ligações químicas.

Posto isto, o pré-tratamento em estudo, apresenta-se como um processo multi-estágio que compreende 9 estágios distintos (Figura 2.8).

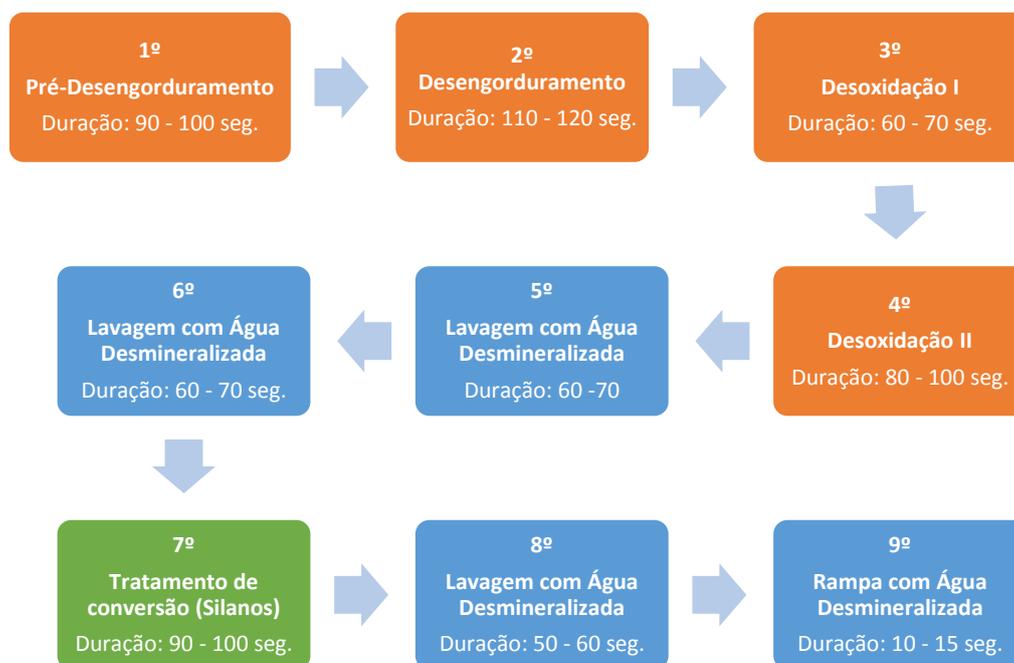


Figura 2.8 - Diagrama representativo da linha de Pré-tratamento da linha de pintura líquida da Caetano Coatings SA.

Os estágios representados na Figura 2.8 podem ser agrupados em **três categorias** distintas, a **limpeza** (a laranja) que se refere aos Desengorduramentos e às Desoxidações, o **tratamento de conversão** (a verde) que se refere à aplicação dos Silanos e as **lavagens com água** (a azul). Estas três subcategorias serão abordadas de uma forma mais detalhada no decorrer deste capítulo.

É também possível ver na Figura 2.8 um estágio descrito como **Rampa com água desmineralizada**. Ao longo do processo existem 7 Rampas no total:

- entre o Desengorduramento e a Desoxidação I
- entre a Desoxidação I e a Desoxidação II
- entre a Desoxidação II e a 1ª Lavagem com Água Desmineralizada (5º Estágio)
- entre o 5º Estágio e a Lavagem correspondente ao 6º Estágio
- entre o 6º Estágio e os Silanos
- entre os Silanos e a Lavagem correspondente ao 8º Estágio
- e por fim a Rampa final com água desmineralizada.

Estas Rampas não são mais do que do que sistemas de aspersão apenas com um tubo (ou seja, de pequena dimensão) alimentados diretamente com água desmineralizada corrente, que não provém de nenhum tanque ao contrario dos demais estágios e que, por isso, não é reciclada. Estas etapas do pré-tratamento têm o intuito de impedir que a peça seque no período de transição entre um estágio e o seguinte e auxiliar na limpeza das peças, tentando reduzir ao máximo o arrastamento de produtos e/ou contaminações no decorrer do processo.

Nesta linha, são processados diversos tipos de substrato desde alumínio virgem até alumínio que já foi previamente anodizado, passando por plástico, entre outros. Cada tipo de substrato recebe um pré-tratamento específico, consoante as suas características.

2.3.1. Limpeza

Os produtos manufaturados contêm uma variedade de contaminantes na sua superfície. Antes da aplicação de um revestimento ao substrato, a superfície deste tem de se encontrar livre de contaminantes. Se a contaminação permanecer na superfície, a pintura pode não cumprir os requisitos de qualidade exigidos para aparência, aderência e resistência à corrosão. O tipo de lavagem que deve ser utilizado está muito ligado ao tipo de contaminantes encontrados na superfície a tratar. Impurezas como óleos, muito comuns em metais devido aos processos de maquinação, são removidos por processos de desgorduramento enquanto impurezas metálicas presentes na liga (p.e. partículas de cobre ou ferro) e a camada de óxido de alumínio são removidas por processos de desoxidação [28].

Pré-Desgorduramento e Desgorduramento

A função do desgorduramento é remover impurezas de uma superfície metálica, de forma a obter uma superfície *water-break free*, i.e., uma superfície que, após ser lavada com água para remover o excesso de químicos desgordurantes, forma um filme contínuo (Figura 2.9 c). Se o desgorduramento não for bem-sucedido irão verificar-se quebras no filme (Figura 2.9 a) e b), pois regra geral, os **contaminantes são hidrofóbicos** e a superfície “desgordurada” apresenta-se como hidrofílica o que conjuntamente resulta na formação das já mencionadas quebras de filme [29].

Na indústria automóvel são utilizados diversos tipos de desgorduramentos, sendo o mais comum o desgorduramento químico.

Existem diferentes métodos de desgorduramento químicos como a limpeza manual da peça recorrendo a um pano, a imersão da peça em solução ou o uso de um sistema de limpeza por aspersão. A solução desgordurante, denominada *cleaner*, pode ser alcalina ou ácida tendo em conta o tipo e o tamanho dos contaminantes a remover, o material do substrato, o tipo de revestimento que irá ser aplicado e os requisitos de qualidade pretendidos para o produto final.

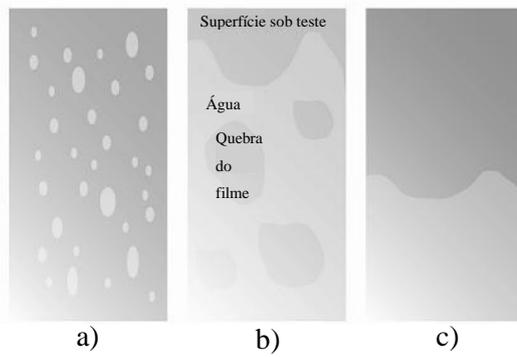


Figura 2.9 - Teste para verificar se uma superfície se encontra bem desengordurada (Teste water-break free): a) Superfície muito mal desengordurada; b) superfície mal desengordurada; c) superfície bem desengordurada [29].

O processo de pré-tratamento da linha de pintura líquida da Caetano Coatings, SA encontra-se munida de uma tecnologia de **tratamento por aspersão** recorrendo a um **cleaner ácido**.

Tratamento por aspersão com sistema de recirculação

Esta tecnologia de tratamento é a mais utilizada em peças às quais vai ser aplicado algum tipo de pintura. O tratamento por aspersão divide-se numa série de estágios que recorrem a diferentes soluções em diferentes tanques. Cada estágio consiste no tanque que contém a solução, a bomba de recirculação, tubagem para levar a solução até aos aspersores, um sistema de aquecimento (apenas os desengorduramentos), e os manómetros e controlos que operam o sistema. Um túnel é montado por cima dos tanques com o intuito de conter o processo de aspersão. As peças são transportadas em jigs, Figura 2.10 em direção ao túnel. A solução desengordurante é enviada através da tubagem até às agulhetas dos aspersores, onde é aplicada às peças. O esquema de um túnel de pré-tratamento por aspersão pode ver-se na Figura 2.11.



Figura 2.10 - Jig a dar entrada no túnel de pré-tratamento da linha de pintura a líquido da Caetano Coatings SA.

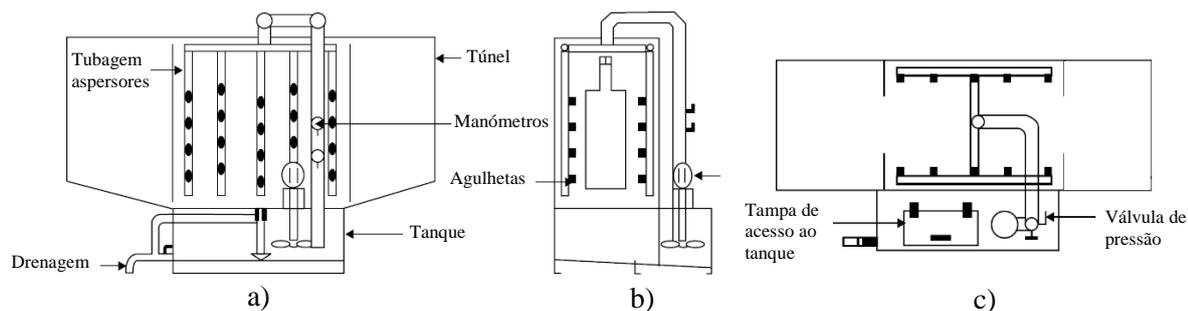


Figura 2.11 - Esquema de um túnel de pré-tratamento por aspersão: a) Vista lateral; b) Vista de frente; c) Vista de cima [42].

As agulhetas ajudam a aplicar uma pressão direta com uma configuração espacial pré-definida garantindo que toda a peça é alcançada. Como se pode ver na Figura 2.11 as agulhetas são dispostas de modo a que todas as superfícies da peça entrem em contacto com as diversas soluções à medida que a peça avança no túnel.

O número de estágios de um pré-tratamento por aspersão dependem de inúmeros fatores como o substrato a processar, o tipo de soluções utilizadas, o tipo de pintura que irá ser aplicada entre outros. Resumidamente, um maior número de estágios promoverá uma melhor limpeza da peça e a sua performance relativamente à corrosão [28].

Cleaners químicos mais usados industrialmente

A seleção do produto químico adequado para uma determinada aplicação é fulcral para o correto funcionamento do sistema de limpeza. Produtos normalmente utilizados em processos de pré-tratamento incluem *cleaners* alcalinos e *cleaners* ácidos entre outros. Os *cleaners* alcalinos apresentam bons resultados na remoção de contaminantes orgânicos, enquanto os *cleaners* ácidos são escolhidos quando se pretende a remoção de impurezas inorgânicas como as camadas oxidadas que se distribuem à superfície do metal [30]. O produto selecionado deve ter a capacidade de remover uma ampla variedade de contaminantes, providenciar uma boa limpeza mesmo quando contem contaminações em solução, garantir que não ocorre a formação de grande quantidade de espuma, ser facilmente removido da superfície metálica pelas lavagens e ser economicamente viável.

Os *cleaners* são normalmente classificados de acordo com o seu pH. O pH da solução é uma medida da sua alcalinidade ou acidez relativa. Na escala de pH, água pura é considerada neutra, apresentando um pH de 7. Um pH menor que 7 é considerado ácido e acima de 7 alcalino.

Como referido acima, o *cleaner* utilizado no processo de pré-tratamento da linha 8 é de cariz ácido.

Cleaners ácidos

Os *cleaners* ácidos (bem como os alcalinos) sob a forma líquida, apresentam-se como a mistura de dois produtos, um contendo a fonte de acidez e outro contendo o tensoativo. [31] É também adicionado aos produtos água que atua como solvente.

Fonte de acidez

A seleção da fonte de acidez tem em conta a acidez livre e a acidez total. A acidez livre refere-se ao material em solução que reage com facilidade. [28]

Os ácidos são especialmente indicados para a remoção de óxidos metálicos e são a melhor opção quando uma grande quantidade de contaminantes está presente na superfície metálica. [28]

O Ácido Tetrafluorobórico (H_3OBF_4) é a base do produto utilizado na linha de pré-tratamento em estudo. Este ácido tem a capacidade de remover a camada de óxido que se forma na superfície do alumínio [28] e apresenta como principal função a remoção de contaminantes inorgânicos como partículas intermetálicas que possam encontrar-se na liga de alumínio, sendo por isso também utilizado nos estágios de desoxidação que serão descritos em pormenor no decorrer deste capítulo.

Tensoativo

O tensoativo desempenha um papel de extrema importância no desempenho de um *cleaner*, apresentando-se como o responsável pela remoção de impurezas inorgânicas como o óleo, no entanto é necessário ter atenção e não adicionar tensoativo em excesso ao *cleaner*, pois como se pode ver na Figura 2.12, que correlaciona o logaritmo da concentração de tensoativo (eixo do x) e a tensão superficial (eixo do y) uma quantidade elevada de tensoativo pode não melhorar a redução da tensão superficial, portanto uma adição excessiva deste apenas vai incorrer em gastos desnecessários para a empresa.

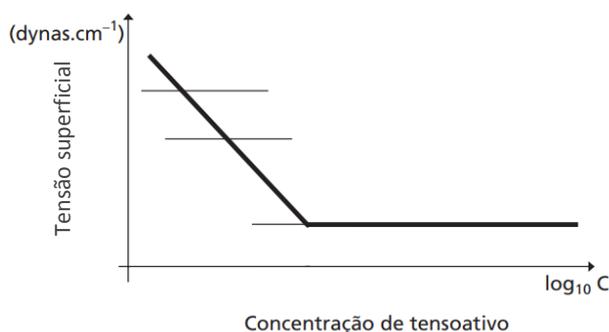


Figura 2.12 - Variação da tensão superficial versus o logaritmo da concentração [81]

Estes compostos podem classificar-se em quatro categorias, tensoativos aniónicos, catiónicos, não-iónicos e anfotéricos. Na indústria automóvel normalmente são utilizados tensoativos não-iónicos que não possuem carga elétrica e possuem as vantagens de não

reagirem com o cálcio e o magnésio presentes em águas mais duras e de serem menos nocivos ambientalmente [31, 32].

Os tensoativos são compostos que quando dissolvidos em água ou noutro solvente, se orientam para a interface formada entre o solvente (líquido) e o óleo ou outro contaminante orgânico, alterando as suas propriedades e quebrando-a. Estes compostos têm a capacidade de manter os contaminantes em suspensão permitindo assim a sua remoção. Este tipo de comportamento deve-se à sua composição molecular diferenciada, uma extremidade da molécula contém uma cadeia apolar longa, que é atraída para o contaminante (grupo hidrofóbico) a outra extremidade é atraída para a água (grupo hidrofílico). Posto isto, o tensoativo numa fase inicial dispõe-se na interface entre a água e o contaminante (Figura 2.13-2), a extremidade hidrofóbica da molécula afasta-se da água e a extremidade hidrofílica permanece junto da água. De seguida as moléculas do tensoativo cercam o contaminante e começam a força-lo e desagregar-se da superfície do substrato (Figura 2.13-3). Por fim as moléculas de tensoativo continuam a circundar o contaminante, uma vez removido, o que facilita a sua eliminação definitiva impedindo-o de se depositar de novo na superfície limpa (Figura 2.13-4) [33, 32].

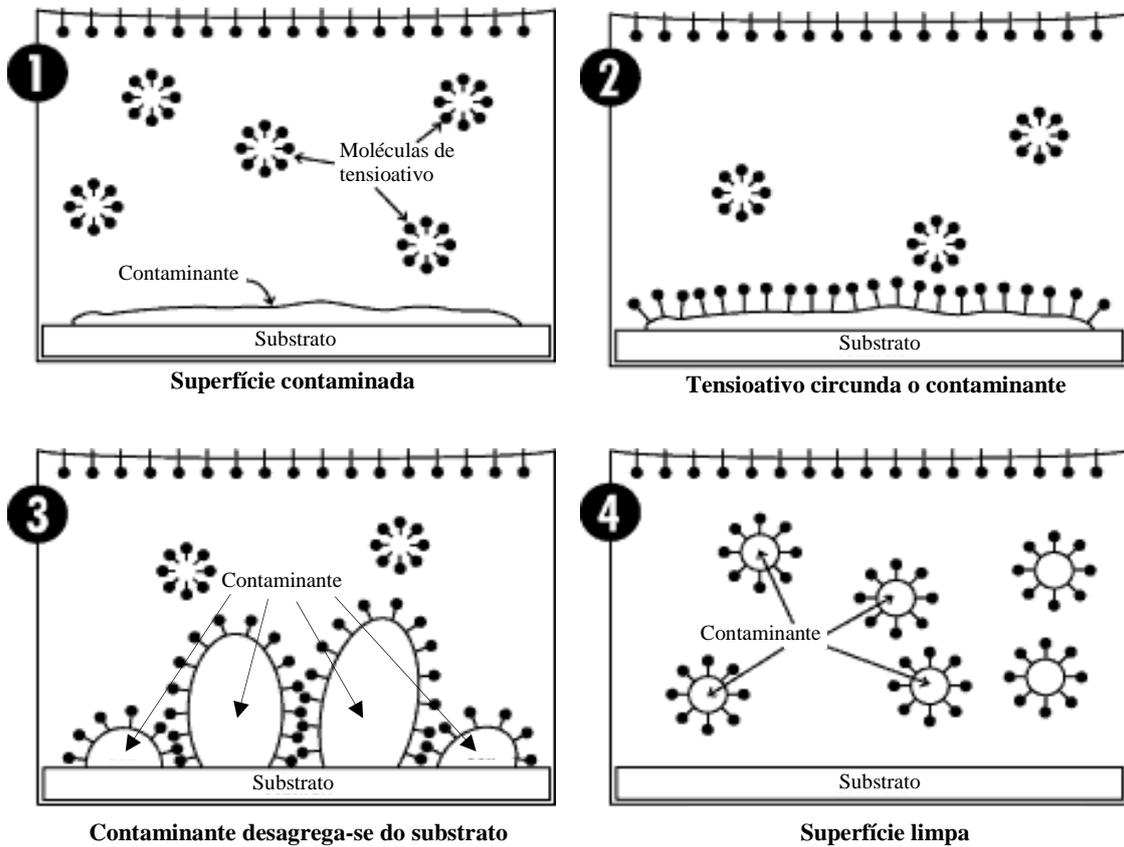


Figura 2.13 - Modelo de atuação de um tensoativo [33]

Composição e parâmetros normalmente controlados neste tipo de banho.

Nos banhos de Desengorduramento, como já foi referido podem ser utilizados *cleaners* de cariz ácido ou básico. Os *cleaners* básicos mais utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de Potássio (KOH), carbonato de Sódio (Na_2CO_3), o carbonato de Potássio (K_2CO_3) entre outros [31]. Por outro lado, os *cleaners* ácidos mais utilizados são, a par do já mencionado ácido Tetrafluorobórico, o ácido fosfórico (H_3PO_4), clorídrico (HCl), sulfúrico (H_2SO_4), fluorídrico (HF) e o ácido sulfâmico (H_3NSO_3) [28].

Os parâmetros normalmente controlados e os respetivos intervalos de trabalho para este tipo de banho são:

- Acidez Total (opcional): deve operar entre os 3,0 e os 6,0 ml dependendo do produto
- Acidez Livre: deve operar entre os
- Temperatura

Os parâmetros acidez total e livre e pH são medidos através de titulações [31].

Desoxidação I e Desoxidação II

O desengorduramento da superfície do alumínio por si só não é suficiente para garantir uma boa performance do revestimento no que toca à aderência devido tanto a impurezas metálicas presentes na superfície metálica como à já mencionada camada de óxido de alumínio que se forma naturalmente com a exposição ao ar. Posto isso, é necessário aplicar um tratamento mais eficiente (a desoxidação mecânica ou química) de forma a promover a remoção de óxidos da superfície, a ativação do substrato e a homogeneização superficial da amostra o que resulta numa melhoria da capacidade de aderência por parte do substrato [34, 35].

Para levar a cabo a desoxidação é possível recorrer a um amplo leque de soluções e de compostos, de acordo com o substrato a ser tratado.

No caso do alumínio e as suas ligas, para proceder à remoção de heterogeneidades da superfície são regra geral utilizadas soluções de cariz ácido, como ácido nítrico ou sulfúrico com adição de ácido fluorídrico. No entanto devido a um elevado número de diferentes ligas existentes e aos mais diversos usos a que estas se destinam, verifica-se a existência de uma grande quantidade de soluções, tanto ácidas como alcalinas, que podem ser utilizados para atacar o alumínio e as suas ligas. Neste estudo, como já foi referido a solução utilizada no processo de desoxidação (o *etchant*) é de natureza ácida, tendo como base o Ácido Tetrafluorobórico.

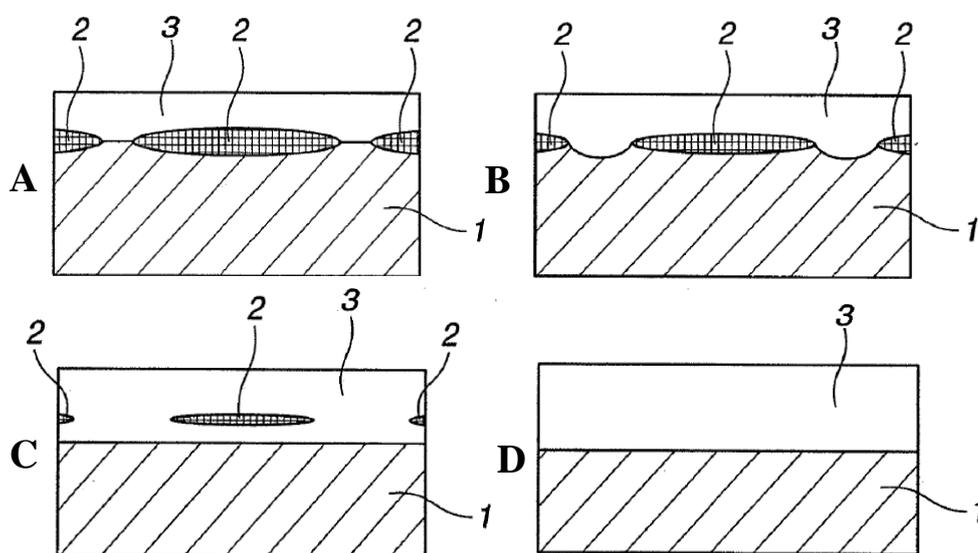


Figura 2.14 - Processo de desoxidação - remoção da camada de óxido de alumínio [39].

No processo de desoxidação a primeira etapa passa pela dissociação (ou hidrólise) do ácido Tetrafluorobórico (HBF_4) em solução aquosa [1] (Tabela 2.2) que resulta na formação de Trifluoro(hidroxi)borato (HBF_3OH) e ácido fluorídrico (HF) [36]. O ácido fluorídrico por sua vez vai também hidrolisar-se [2] (Tabela 2.2) formando iões hidrogénio (H^+) e iões fluoreto (F^-)

[37]. Os íons fluoreto vão de seguida atacar e decompor a camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) complexando o alumínio em Hexafluoroaluminato (AlF_6^{3-}) [3] (Tabela 2.2) [38]. Regra geral a camada de óxido de alumínio (2 – Figura 2.14A) não apresenta uma espessura uniforme e por essa razão o *etchant* (3 – Figura 2.14A) não se comporta uniformemente. Por isso, à medida que a camada de óxido de alumínio se vai dissociando, o material base da liga (1 – Figura 2.14A) vai ficando parcialmente exposto Figura 2.14A. Aqui, uma vez que a reatividade entre o alumínio e o ácido (*etchant*) é maior que a reatividade entre a camada de óxido e o ácido, as reações transferência de carga [4] e de complexação do alumínio pelos íons fluoreto [5] (Tabela 2.2) ocorrerão preferencialmente em detrimento da reação [3] e o material base da liga será dissolvido Figura 2.14B. À medida que a peça vai sendo “desoxidada”, a dissolução do material base da liga procede, o que faz com que o alumínio que se encontra por baixo da restante camada de óxido se dissocie Figura 2.14C. Eventualmente o filme óxido irá desagregar-se fisicamente da superfície do material base da liga Figura 2.14D [39].

Tabela 2.2 - Possível mecanismo de reações do processo de desoxidação em estudo

Dissociação do Ácido Tetrafluorobórico	$HF_4 + H_2O \Rightarrow HBF_3OH + HF$	[1]
Dissociação do ácido Fluorídrico	$HF + H_2O \leftrightarrow H^+ + F^-$	[2]
Ataque à camada de óxido de alumínio (Al_2O_3)	$Al_2O_3 + 6H^+ + 12F^- \Rightarrow 2AlF_6^{3-} + 3H_2O$	[3]
Ataque ao alumínio	$2Al + 6H^+ \Rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2$	[4]
	$2Al^{3+} + 12F^- \Rightarrow 2AlF_6^{3-}$	[5]

Ao remover o material base da liga, sobretudo composta por alumínio, o *etchant* atua também no sentido de remover alguns contaminantes intermetálicos da liga que podem promover a corrosão, como por exemplo partículas de ferro, cobre entre outros.

Composição, controlo e parâmetros de funcionamento do banho

A composição dos banhos de Desoxidação é em tudo similar à mencionada para os banhos de Desengorduramento, no entanto no que diz respeito ao controlo, a Temperatura não é controlada pois este tipo de estágio não necessita de operar a temperaturas elevadas. No entanto os intervalos de especificação comuns para este estágio são:

- Acidez Livre a operar entre valores de 5,0 e 9,0 ml

2.3.2. Lavagens com água desmineralizada

A água desempenha um papel fundamental no processo de pré-tratamento, por essa razão a boa qualidade desta é extremamente importante para uma boa performance do processo. Uma água de pouca qualidade entre os estágios de limpeza e conversão pode resultar na corrosão do alumínio, o que hipoteticamente resultaria numa deposição de produtos de oxidação à superfície deste prejudicando assim a aderência do revestimento ao substrato e aumentando a possibilidade de corrosão após a aplicação da pintura.

A taxa de corrosão do alumínio em água depende de diversos parâmetros agregados à água como o **pH**, a **temperatura**, a **condutividade elétrica**, os **elementos presentes na água** e a **movimentação** desta i.e. se é uma água estagnada ou não.

Um aumento da **temperatura** irá resultar num aumento da taxa a que as reações químicas ocorrem, por exemplo em água a uma temperatura mais elevada o filme de óxido de alumínio reage com a água e forma uma camada protetora de *boehmite* (AlOOH) [23].

O **pH** da água da rede está próximo do neutro (pH de 7) enquanto o pH da água desmineralizada é ligeiramente mais ácido, rondando um pH de 6 e o pH da água industrial apresenta um valor um pouco mais básico rondando um pH de 7.40. Como já foi mencionado, no intervalo de pH 4 a pH 8.5 o alumínio apresenta um comportamento passivo devido à camada oxidada que se forma, esta é uma das razões pela qual se utiliza somente água desmineralizada no pré-tratamento do alumínio em estudo, com o intuito de promover a resistência à corrosão.

A **condutividade elétrica** apresenta influência na taxa de corrosão devido ao facto de as reações oxidação-redução necessitarem de um eletrólito. A condutividade aumenta com o aumento da concentração de iões e uma condutividade mais elevada fornece um melhor eletrólito. A água desmineralizada tem uma condutividade bastante baixa (entre 0.80 e os 2.74 $\mu\text{S}/\text{cm}$) comparativamente com a água industrial (valores a rondar os 740 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Esta baixa condutividade é devida à baixa concentração de iões, o que reduz drasticamente a taxa de corrosão [20].

Em **águas movimentadas** a resistência à corrosão é melhor do que em águas estagnadas, o que se deve ao facto de águas circulantes terem a capacidade de remover os produtos da corrosão e o excesso localizado de iões hidrogénio e hidróxido [20].

A quantidade de **oxigénio** presente na água apresenta um importante papel no processo de corrosão em água ao atuar como oxidante. A reação catódica onde a água e o oxigénio

produzem íons hidróxido (OH^-) faz par com a reação de oxidação do metal. Existem duas opiniões distintas relativamente à quantidade de oxigénio presente na água. De acordo com *Hatch* [40] a ausência de oxigénio na água estagna a corrosão e resulta num maior e mais rápido crescimento da camada protetora de óxido de alumínio. Por outro lado, *Vargel* [20], sugere que a ausência de oxigénio na água não apresenta uma influência significativa na resistência à corrosão.

A água normalmente contém diversos elementos e compostos como cálcio, magnésio, sódio, potássio, bicarbonatos (sais que contêm o anião HCO_3^-), íons cloreto (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-) bem como amónio (NH_4^+), fosfatos (PO_4^{3-}), e metais dissolvidos como cobre e ferro. [20] Os elementos mais corrosivos são os íons cloreto e os íons sulfato. Os íons bicarbonato e cálcio não têm influência na resistência à corrosão à temperatura ambiente. O cloreto é o ião que dá início à corrosão por pite, sendo por isso muito significativo relativamente à corrosão. Os cloretos são os iniciadores corrosivos mais eficientes devido à sua pequena dimensão e elevada mobilidade e sabe-se que a profundidade do pite aumenta com a concentração de cloreto na água. Os sulfatos são aniões que inibem a formação de *boehmite* e que apresentam maior dimensão que os íons cloreto, não influenciando por isso a densidade de pites, somente a sua profundidade. A água desmineralizada tem uma concentração muito baixa de íons, pelo que a corrosão é limitada neste tipo de água [20, 41] sendo por isso a escolha preferencial para um processo de pré-tratamento.

Os íons metálicos, provenientes de metais mais nobres do que o alumínio, aumentam a corrosão quando são reduzidos pelo alumínio. Partículas de cobre, por exemplo, podem depositar-se no alumínio e é possível a ocorrência de sucessivas reações de oxidação e redução. Desta forma, uma baixa concentração de íons cobre podem causar corrosão severa. De acordo com *Vargel* [20] uma concentração de cobre entre 0.01 mg/l e 0.2 mg/l reduzem ligeiramente a corrosão por pite enquanto uma concentração maior elevada promove a corrosão. Por outro lado, o ferro e o zinco, formam um filme à superfície do alumínio sem atacar o material. Além do cobre, metais pesados como o mercúrio a lata e o chumbo são altamente corrosivos para o alumínio, mesmo em quantidades muito pequenas. Normalmente este tipo de metais, ou os seus complexos não se encontram presentes na água da rede, especialmente se esta se tratar de água potável. [20]

Controlo do banho

Tendo em conta a informação referida anteriormente, nas Lavagens com água desmineralizada são normalmente controlados os parâmetros:

- pH;
- Condutividade.

2.3.3. Tratamento de conversão

A proteção corrosiva de substratos metálicos somente revestidos por uma camada orgânica não se demonstra, regra geral suficientemente boa, devido por exemplo a uma má aderência da película. O termo tratamento de conversão é utilizado para descrever o processo de aplicação química de uma camada de conversão sobre um metal, previamente liberto de todo o tipo de impurezas, de forma a melhorar a sua performance no que toca à aderência e à resistência corrosiva. Esta camada de conversão é composta por compostos inorgânicos quimicamente inertes, que se dispõem sobre a superfície metálica reduzindo assim tanto a área catódica como a anódica e apresentando ainda o benefício de impedir que espécies reativas de alcancem a superfície metálica.

Resumindo, a camada de conversão converte a superfície do substrato metálico numa superfície uniforme e inerte, o que promove a aderência da pintura, minimiza a propagação de corrosão por baixo do filme, mesmo que a pintura seja danificada, e promove a resistência corrosiva geral do produto final [42, 28].

A nível industrial o processo de tratamento de conversão à base de crómio era um dos mais utilizados devido à elevada resistência corrosiva que este apresentava [35]. No entanto, apesar da sua elevada eficiência o crómio hexavalente foi expressamente proibido a partir do dia 1 de setembro de 2003 segundo o mencionado no Decreto-Lei nº.196/2003 lançado a 23 de agosto de 2003, devido à sua natureza extremamente tóxica e cancerígena [43].

Com esta proibição surgiu a necessidade de desenvolver novos tratamentos de conversão, contendo inibidores corrosivos menos nefastos a nível ambiental e de saúde pública. De entre estes novos inibidores, os silanos demonstraram-se uma das alternativas mais promissoras ao crómio hexavalente [43].

Silanos

Os tratamentos de conversão à base de silanos têm sido alvo de diversos estudos relativamente à sua capacidade de fornecer proteção anticorrosiva, estudos esses que demonstram que os silanos apresentam efetivamente a aptidão de proteger metais de diferentes formas de corrosão, inclusive uma única película de silanos pode conferir ao metal, uma resistência corrosiva que pode ir de 6 meses a 1 ano, sem recorrer a revestimento [44].

Os silanos são então moléculas híbridas que apresentam na sua composição grupos orgânicos, o que lhes confere propriedades idênticas às de um material polimérico, como maior flexibilidade, densidade e compatibilidade funcional com as resinas da tinta (também orgânica)

e grupos inorgânicos, que lhes confere propriedades idênticas às de um material cerâmico, das quais maior resistência, durabilidade e aderência ao substrato metálico. [45]

A molécula de silano apresenta assim como se pode ver na Figura 2.15 um átomo central de silício, n ligandos CH₂ que asseguram a ligação entre o silício e o grupo orgânico-funcional R, e apresenta ainda um grupo hidrolisável X. O grupo orgânico-funcional R, é normalmente um grupo alquilo, arilo, vinilo, amina, epóxi ou metacrilato e é este que apresenta como principal função reagir com a resina da pintura, formando ligações covalentes silano/resina que conferem ao silano a capacidade de promover a aderência. O grupo hidrolisável X é normalmente um grupo alcóxido [46, 45].

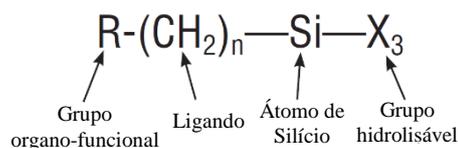


Figura 2.15 - Fórmula geral de um silano [46]

No presente estudo, os produtos utilizados no tratamento de conversão à base de silanos são comercializados, pelo que o conhecimento exato da sua composição é impossível devido à elevada confidencialidade. No entanto, e segundo a literatura [47, 48] o **3-Aminopropil-trietóxisilano (3-APS)** é muito utilizado no tratamento do alumínio, por essa razão daqui em diante irá ser assumido que o 3-APS é o composto presente no produto utilizado no pré-tratamento em estudo.

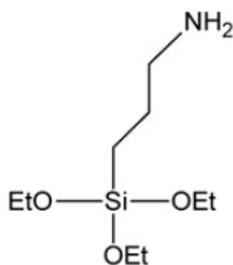


Figura 2.16 - Estrutura do Silano 3-APS [46].

O 3-APS é um aminosilano que apresenta na sua estrutura (Figura 2.16) um grupo amina (NH₂) como grupo orgânico-funcional e um grupo etóxi (representado por Et).

Formação da camada inicial de 3-APS

A formação da camada de silanos sob a superfície de um substrato metálico é inicialmente desencadeada com base na elevada reatividade apresentada pelos grupos trietóxido, $\text{Si}(\text{EtO})_3$ que são hidrolisados em grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) que apresentam comportamento hidrofílico, na **reação de hidrólise** (1) - Figura 2.17 são ainda libertadas 3 moléculas de álcool (EtOH) [49].

As soluções de silanos só se encontram prontas para proceder à aplicação quando um número suficiente de grupos silanol for gerado [43].

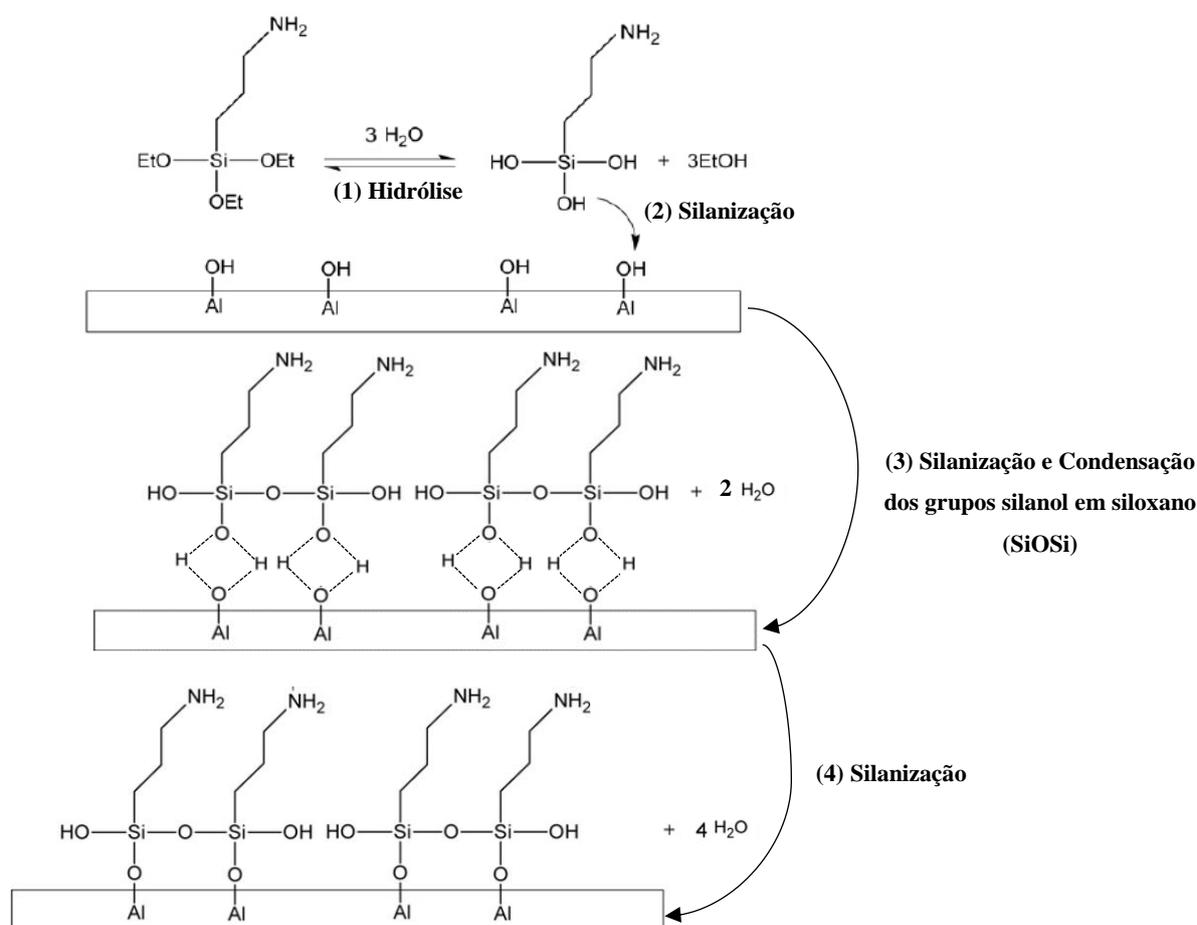


Figura 2.17 - Mecanismo de formação da camada de silanos

É geralmente assumido que, no decorrer da secagem da superfície metálica tratada com silanos, duas reações chave ocorrem. Uma, é a condensação entre os grupos silanol (SiOH) proveniente da solução de silanos e os grupos hidróxido do metal (AlOH) provenientes da superfície metálica formando assim ligações alumínio-siloxano (AlOSi) a denominada **reação de silanização** (2,3,4) Figura 2.17. A outra é a **condensação silanol/silanol** entre os grupos $\text{Si}-\text{OH}$ em excesso na superfície metálica resultando na formação de um filme de siloxano (SiOSi) sobre o metal com libertação de água reação (3) Figura 2.17.

A reação de silanização ocorre em competição com a reação de condensação silanol/silanol. Quando a taxa de hidrólise (1) Figura 2.17 é suficientemente alta comparativamente com a condensação silanol/silanol (3) Figura 2.17 podem ser formadas imensas ligações (Si-O-Al) entre silanóis de pequena dimensão e o metal. Por outro lado, se o oposto se verificar, serão formadas muito poucas ligações (Si-O-Al) entre silanóis de maior dimensão e o substrato. A primeira condição é sem duvida preferencial, correspondendo à formação de uma camada de silanos muito mais aderente.

Aditivos para melhorar a performance do silano 3-APS

Uma das capacidades apresentadas pela camada de silanos é o impedimento da difusão do oxigénio até à superfície metálica, devido ao comportamento hidrofílico apresentado pelo silanol. No entanto em ambientes hostis, quando a água ou iões agressivos, como o ião cloreto conseguem penetrar e atingir a superfície metálica, a película de silanos não assegura uma inibição corrosiva tão eficiente como aquela apresentada pelo processo de tratamento à base de crómio. Assim, com o intuito de melhorar a performance da camada de silanos têm sido adicionados alguns inibidores de corrosão [50, 51].

Diversos produtos à base de silanos usados nem tratamentos de conversão contêm na sua constituição uma base fluoro-zircónica, de forma a promover a resistência corrosiva [50, 52].

Um tratamento de conversão à base de **silanos modificados** munidos de **zircónio** segundo *Trabelsi* [52] apresenta uma capacidade de proteção corrosiva, muito superior à de um tratamento que recorra aos silanos convencionais.

O zircónio, quando aplicado ao alumínio, é uma mais valia no que toca à resistência corrosiva devido ao facto de apresentar uma gama de passivação mais ampla do que o alumínio. Enquanto o alumínio, como já foi referido, apresenta um comportamento passivo numa gama de pH que varia entre os 4 e os 8.5, o zircónio apresenta uma gama de passivação que vai desde o pH 3 até ao pH 12, como se pode ver na Figura 2.18.

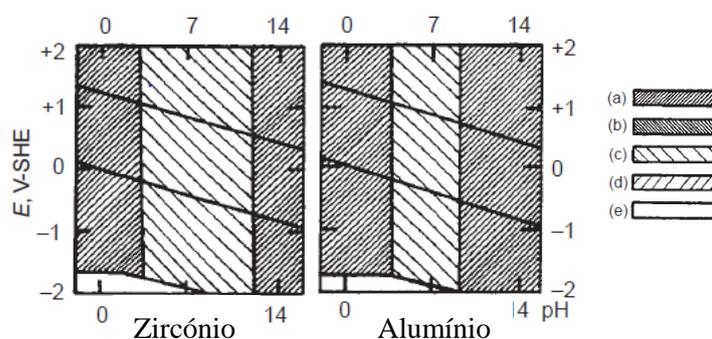
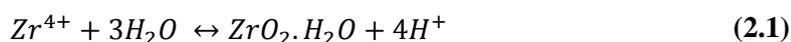


Figura 2.18 - Comparação entre o diagrama do Potencial (E) Vs. pH em água do zircónio e do alumínio a 25°C. (a) Corrosão por dissolução, (b) Corrosão por gaseificação, (c) Passivação por camada de óxido em hidróxido, (d) Passivação por camada de hidróxido, (e) Imunidade [9].

Este comportamento passivo em ambientes mais básicos permite por exemplo, que um alumínio tratado com silanos modificados com zircônio seja utilizado em aplicações perto de ambientes marítimos.

A fonte de **flúor** presente no produto utilizado neste tipo de tratamento tem como principal função proporcionar um ligeiro ataque químico ao alumínio com o intuito de tornar a superfície metálica mais rugosa e reativa, homologamente ao papel que desempenha no processo de desoxidação, promovendo desta forma a aderência entre a camada de silanos e o substrato metálico. O flúor atua também como complexante (i.e., reage com o alumínio para formar fluoreto de alumínio segundo a reação [5] da Tabela 2.2) do alumínio que é arrastado dos estágios de tratamento anteriores para a solução de silanos, reduzindo desta forma a contaminação do banho, o que permite que o flúor restante execute um ataque muito mais eficiente à superfície do substrato metálico.

A base de flúor e Zircônio do produto utilizado no presente estudo é o Ácido Hexafluorozircónico (H_2ZrF_6) que se apresenta assim como a fonte de zircônio e flúor da solução. O zircônio poderá ser hidrolisado originando moléculas de hidróxido de zircônio seguindo a Equação 2.1.



Posto isto, é de prever que a incorporação do óxido zircônio na película de silanos poderá ser feita através da formação de ligações com os grupos hidróxido presentes na superfície metálica onde não se encontrem ligados silanos (1) - Figura 2.19. Quando o zircônio se liga diretamente ao substrato metálico existe a possibilidade de ocorrência de uma ligação entre o grupo silanol e o grupo hidróxido do zircônio ainda disponível (2) - Figura 2.19.

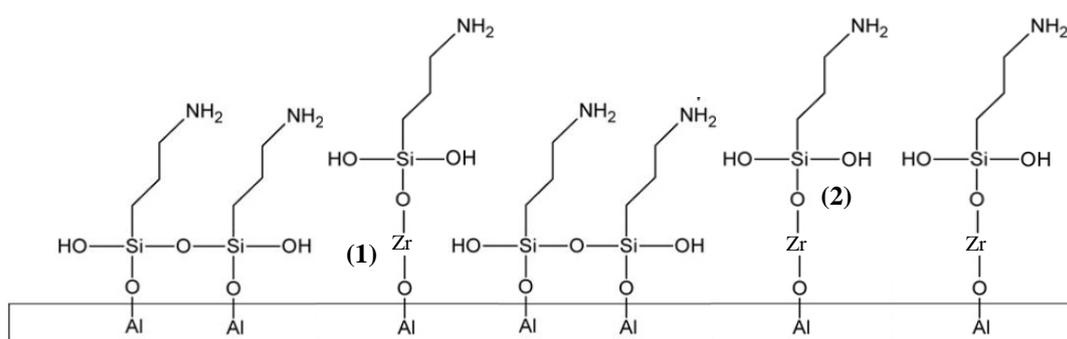


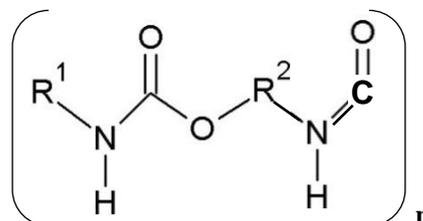
Figura 2.19 - Possível estrutura da camada de silanos modificada com incorporação de Zircônio.

A proposta de estrutura apresentada na Figura 2.19 baseia-se na literatura [53] que demonstra que a camada de silanos, não é uniforme ao longo de toda a superfície metálica, sendo que em algumas zonas ocorre a ligação direta entre os grupos silanol e o metal (Si-O-Al) e noutras ocorre a ligação do zircônio com a superfície metálica (Zr-O-Al). Posto isto é

presumível que possíveis poros na camada de silanos possam ser bloqueados pela incorporação de zircônio, promovendo desta forma as propriedades de barreira da camada [54].

Reação entre o silano 3-APS e uma resina de poliuretano

O primário aplicado na presente dissertação contém na sua formulação uma resina de poliuretano, que apresenta a fórmula geral representada na Figura 2.20.



Segundo a literatura [46] o grupo NCO da resina de poliuretano vai reagir com o grupo organofuncional amina do silano 3-APS o que irá levar à formação de ligações covalentes silano-resina. A capacidade de estabelecer este tipo de ligação com a resina do primário é o que confere ao silano a qualidade de promotor de aderência.

Figura 2.20 - Fórmula geral de uma resina de poliuretano [46].

O esquema reacional proposto entre a resina de PUR e o grupo amina do silano 3-APS encontra-se então representado na Figura 2.21. Onde o grupo amina (NH₂) do silano 3-APS vai reagir com o grupo NCO da resina de poliuretano, formando uma ligação covalente.

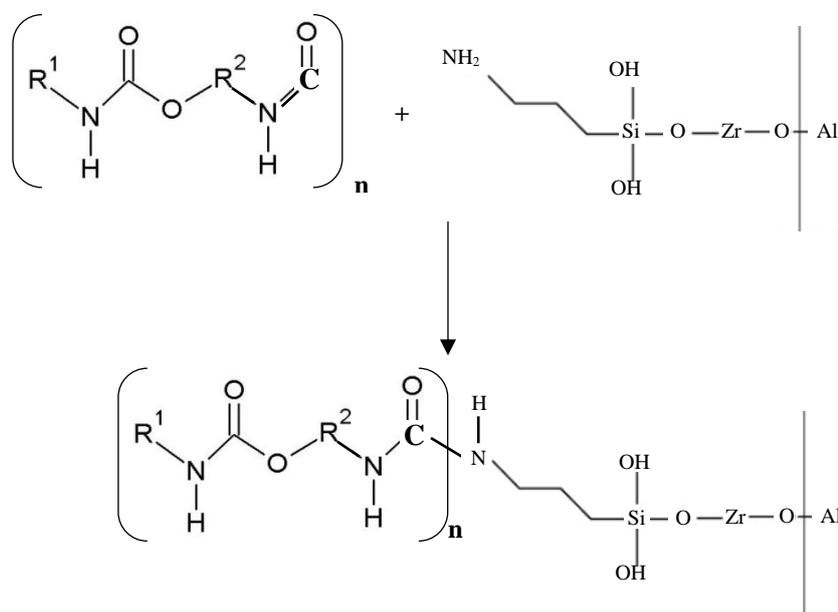


Figura 2.21 - Possível mecanismo reacional entre o silano 3-APS e uma resina de poliuretano.

Fatores que influenciam a espessura da camada de silanos

Uma camada de silanos para apresentar a capacidade de conferir resistência corrosiva ao metal deve ter uma espessura na ordem dos 50 a 125 nm e deverá, como referido anteriormente estabelecer ligações covalentes com o hidróxido presente na superfície metálica através de ligações metal-siloxano (Me-O-Si) muito estáveis. Nas Figura 2.22 e Figura 2.23, encontra-se representada a comparação entre os fatores que influenciam a espessura da camada e a aplicação de 2 silanos distintos, o já abordado γ -APS ou Aminopropil- γ -etóxisilano e o BTSE ou bis-1,2-(trietóxisilil)etano [48].

Posto isto, os fatores que influenciam a espessura do filme de silanos são:

- **Concentração de silano na solução:** é o fator mais determinante na obtenção de uma espessura desejável, concentrações mais elevadas promovem uma espessura maior como se pode ver na Figura 2.22 [45, 47].

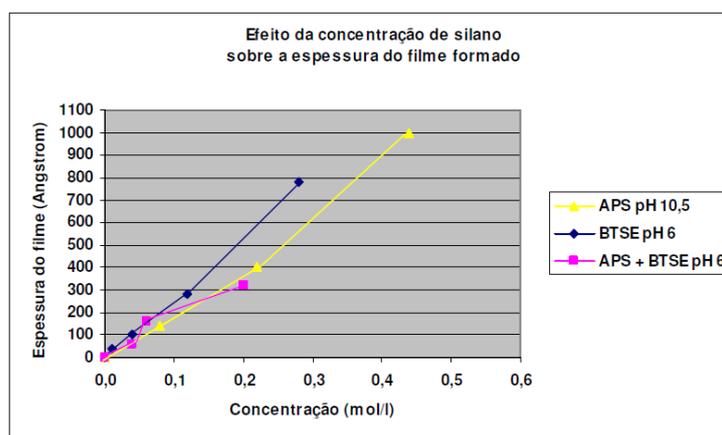


Figura 2.22 - Efeito da concentração de silano em solução na espessura da camada [47].

- **Tempo de imersão:** o tempo de imersão não tem um efeito significativo na espessura da camada depositada, uma vez cumprido o tempo mínimo para que a reação de hidrólise ocorra e desencadeie a adsorção da camada na superfície metálica, que ocorre muito rapidamente [45, 47]. Na Figura 2.23 pode comprovar-se que o tempo de imersão não apresenta influência na espessura da camada.

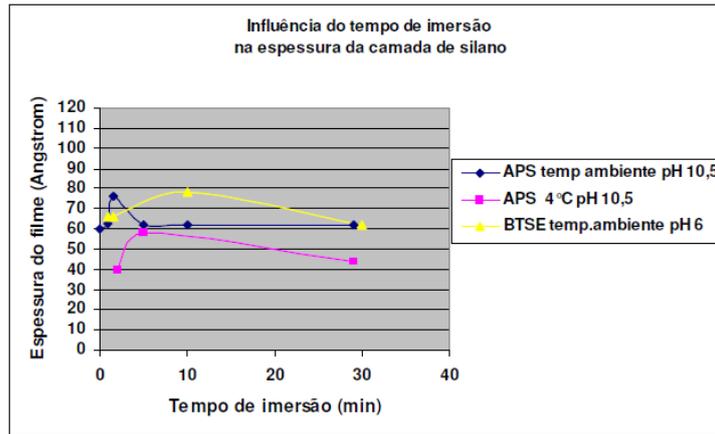


Figura 2.23 - Influência do tempo de imersão na espessura da camada de silano [47].

- **Temperatura e tipo de cura:** o tempo de cura e a temperatura podem modificar as características do filme de siloxano, podendo acelerar a sua reticulação [45].

Em suma, a camada de silanos aplicada no processo de pré-tratamento em estudo apresenta então uma espessura entre 0.1 e 0.25 μm Figura 2.24 e o aspeto que se pode observar na Figura 2.25.

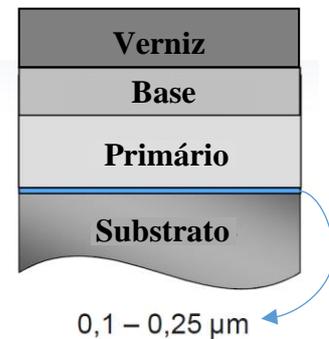


Figura 2.24 - Espessura da camada de silanos (a azul) obtida com a aplicação do processo Oxsilan da Chemetall. Editada de [53].

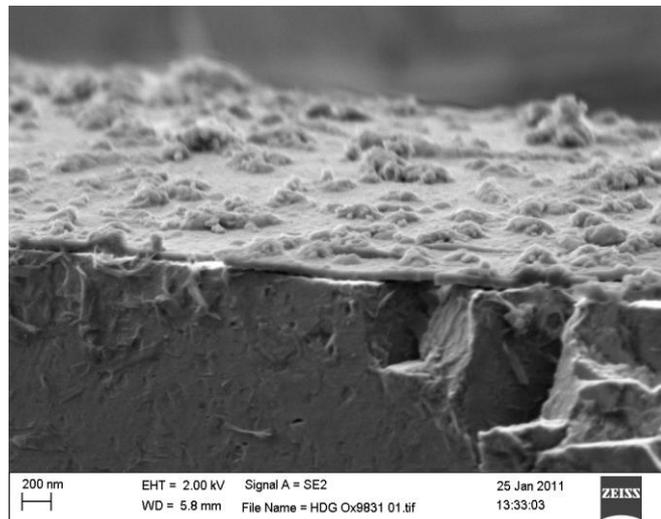
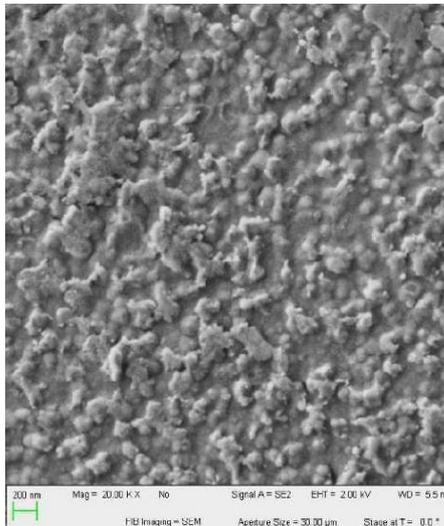


Figura 2.25 - Capturas de SEM da película de silanos obtida pela aplicação do processo Oxsilan da Chemetall. [53].

Composição e controlo do banho

A composição do banho relativo ao estágio de Tratamento de conversão tem vindo a sofrer algumas alterações devido a questões ambientais, como já foi referido. Os produtos à base de Crómio hexavalente (Cr-VI) apresentavam a maior quota de utilização no passado, no entanto devido à sua elevada toxicidade, têm vindo a ser substituídos por produtos à base de Zircónio, de entre os quais o produto à base também de Silanos abordado no presente estudo.

Posto isto, neste tipo de banho os parâmetros controlados e os respetivos intervalos de especificação são:

- pH: deve operar entre os 3,5 e os 5
- Concentração de Zircónio: deve operar entre 50 e 150 ppm
- Concentração de Fluoreto: deve operar entre 50 e 200 ppm
- Condutividade: deve operar abaixo dos 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [31].

2.4. Processo de pintura

O processo de pintura é o mais utilizado na proteção de materiais devido, tanto à facilidade com que é desempenhado, como à versatilidade que apresenta podendo ser utilizado numa vasta gama de produtos com diferentes características entre si [55].

No processo de pintura é aplicada ao substrato uma tinta, esta pode assumir a forma de uma mistura líquida, ou de partículas de pó. A aplicação da tinta irá resultar na formação do revestimento sob a forma de um filme que se dispõe à superfície do substrato.

No presente estudo irá apenas ser abordado o processo de pintura líquido, que será levado a cabo numa das linhas de pintura a líquido da *Caetano Coatings SA*. Esta linha contém um pré-tratamento por aspersão que segue a linha do que foi abordado na subcapítulo anterior. Nesta secção do complexo fabril é possível revestir substratos de várias ordens desde substratos de alumínio, como é o caso do projeto em estudo, passando por substratos de alumínio previamente anodizados ou pintados a pó, e ainda substratos poliméricos.

2.4.1. Proteção do substrato metálico

Os metais são utilizados em diversas aplicações dadas as suas excelentes propriedades mecânicas, no entanto, raras são as vezes onde aliadas a estas propriedades mecânicas está uma boa capacidade de proteção contra a corrosão. É aqui que a pintura desempenha um papel determinante. Ao aplicar um revestimento adequado, o substrato metálico com boas propriedades mecânicas pode ser utilizado enquanto o revestimento adequado lhe confere uma proteção anticorrosiva incrível. Em alguns casos, a pintura pode ser aplicada para efeitos meramente estéticos [42].

A aplicação de um **revestimento orgânico** pode fornecer proteção anticorrosiva de duas formas distintas, tanto devido às suas propriedades barreira como através da inibição corrosiva ativa providenciada por pigmentos presentes na tinta. Na prática as propriedades barreira da camada são limitadas pois todos os revestimentos orgânicos são permeáveis à água e ao oxigênio. Esta permeabilidade é devida à possibilidade de ocorrência de pequenas falhas na camada, que irão funcionar como poros anódicos, onde ocorre a oxidação do metal, e catódicos onde ocorre a redução da água ou do oxigênio, originando desta forma uma célula galvânica.

2.4.2. Aderência do revestimento ao substrato

A aderência, ou a falta dela, não é o único motivo pelo qual a qualidade de um revestimento pode falhar. No entanto, sem uma boa aderência o revestimento não tem sequer a oportunidade de falhar por qualquer outro mecanismo [56].

A aderência é definida por *Müller* [57] como sendo o efeito das forças de atração na interface formada entre duas fases sólidas.

A natureza da aderência é alvo de discórdia, no entanto muitos estudos apontam no sentido de que esta se divide em três componentes: a ligação química primária, a ligação secundária (ou polar) e a ligação mecânica.

As ligações químicas primárias que contribuem para a aderência podem ser iônicas ou covalentes (como é o caso da reação entre o silano 3-APS e a resina de poliuretano descrita na Pág.28). Os compostos orgânicos mantêm-se ligados por ligações covalentes. As ligações químicas primárias formadas entre o revestimento e o substrato são altamente desejáveis, devido a serem ligações com uma força elevada, quer se tratem de ligações iônicas ou covalentes [56].

As ligações químicas secundárias em interações polares como as ligações por pontes de hidrogénio e as forças de *van der Waals*. Revestimentos que tenham grupos funcionais compostos por átomos como uma diferença eletronegativa substancial como o grupo hidróxido (OH) ou o grupo amina (NH) têm uma grande tendência para formar ligações polares com o substrato.

O terceiro fator que contribui para a aderência é a presença de forças mecânicas. É sabido que um revestimento irá agregar-se melhor a uma superfície rugosa do que a uma superfície lisa. As opiniões relativamente a este ponto dividem-se. Alguns trabalhos atribuem esta melhor aderência a superfícies rugosas, à criação de mais pontos quimicamente ativos no substrato resultado do processo de aumento de rugosidade. Outros alegam que a melhor aderência tem que ver com a ancoragem mecânica (Figura 2.26) que ocorre quando a tinta flui sobre o substrato ficando “presa” nos interstícios presentes à superfície deste [56].

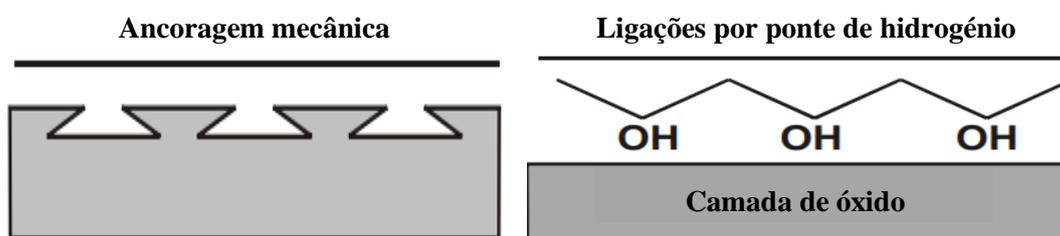


Figura 2.26 - Algumas causas possíveis para a aderência entre o revestimento e o substrato [80].

2.4.3. Molhagem do substrato

Independentemente de a aderência ser devida a ligações químicas primárias, ligações secundárias ou efeito mecânico, um pré-requisito necessário para que esta ocorra é a molhagem adequada do substrato pela tinta líquida durante a aplicação.

No decorrer da aplicação da tinta a interface substrato/ar é convertida numa interface substrato/líquido (Figura 2.27). Nesta fase, para que uma boa molhagem ocorra a tensão superficial entre a tinta (líquido) e o substrato deve ser baixa de forma a que o ângulo de contacto apresente um valor próximo de zero.

De seguida ocorrerá a secagem e a cura, onde a película de tinta irá solidificar formando assim uma interface sólido/sólido (Figura 2.27) [57].

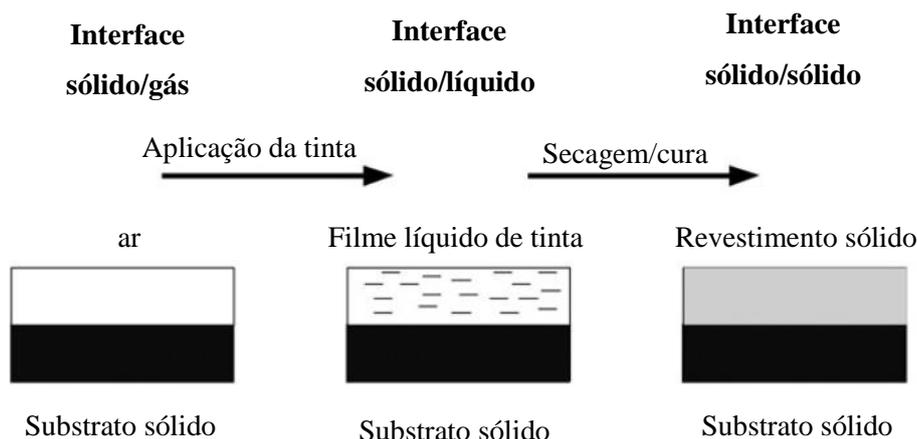


Figura 2.27 - Interfaces formadas na aplicação de pintura líquida a um substrato sólido [57].

2.4.4. Pintura multicamada

Os filmes de tinta formados à superfície do substrato nem sempre se apresentam livres de poros, por esse motivo um revestimento de apenas uma camada pode não ser suficiente para garantir a proteção desejada. Então, de modo a assegurar uma proteção mais fiável do substrato são aplicadas tintas com diferentes funções e composições em camadas sucessivas, a denominada pintura multicamada.

O principal propósito da aplicação de um esquema de pintura multicamada é então o de proteger e decorar o substrato. Para assegurar a proteção do substrato procede-se a execução de um pré-tratamento químico com posterior aplicação de uma primeira camada de tinta denominada **primário**. A função decorativa fica então a cargo da aplicação de uma camada intermédia, a **base** e de uma camada superficial que fica exposta ao meio ambiente, o **verniz** [42].

Primário

O primário, como já foi referido é a primeira camada aplicada à superfície do substrato, assumindo o papel de base do esquema de pintura, por esse motivo o primário deve esconder possíveis irregularidades presentes no substrato [58], originando assim uma superfície lisa pronta para receber as camadas posteriores, a base e o verniz.

Portanto, o primário tem como principais objetivos a proteção do substrato metálico contra a corrosão, a resistência a danos mecânicos que possam ocorrer no decorrer da utilização do produto final, a garantia de aderência ao substrato metálico e às camadas que irão ser aplicadas posteriormente (base e verniz) e reduzir/disfarçar irregularidades que o substrato possa conter contribuindo desta forma para o valor estético do produto final.

Base

A base é uma camada intermédia aplicada entre o primário e o verniz, com o intuito de fornecer cor ao esquema de pintura, uma vez que é pigmentada. A base tem também a função, a par do primário, de uniformizar a superfície, eliminar possíveis defeitos de pintura adquiridos durante a aplicação do primário e ainda promover a assegurar a aderência entre o primário e verniz [31, 42].

Verniz

O verniz é a camada mais superficial do esquema de pintura. O verniz utilizado na indústria automóvel não contém pigmentos [56] e é aplicado com o intuito de fornecer estabilidade de cor, brilho e resistência à exposição ambiental, p.e. à radiação UV, pois irá atuar como primeira barreira protetora do substrato, no entanto não apresenta uma boa resistência corrosiva [42].

Os vernizes à base de resinas poliuretano 1K e 2K são os mais utilizados tanto na América do Norte como na Europa Ocidental [31].

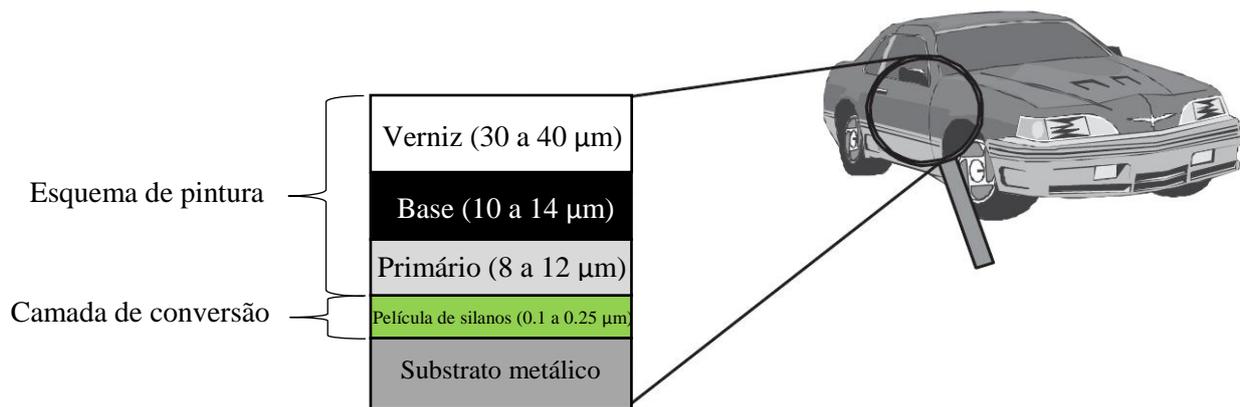


Figura 2.28 - Esquema de pintura multicamada aplicado no projeto M161 da Maserati. Editada de [31].

A Figura 2.28 esquematiza o esquema de pintura estudado na presente dissertação e que corresponde ao projeto M161 da Maserati. Neste esquema de pintura o primário F (Flash Primer do Fornecedor A) pode apresentar uma espessura entre 8 a 12 µm, a base N (Noir Onix da do Fornecedor P) pode apresentar uma espessura entre os 10 e os 14 µm e o verniz T (TKU do Fornecedor P) pode apresentar uma espessura entre 30 e 40 µm.

2.4.5. Constituintes da tinta

Uma tinta líquida é um produto composto por diversos ingredientes que são misturados para criar um produto específico com propriedades únicas. A seleção dos componentes usados para fabricar a tinta irá afetar diversos fatores, sendo o mais importante a performance do produto no qual este é aplicado [28].

A tinta líquida apresenta então 5 grupos de matérias primas distintas (Figura 2.29), a **resina**, considerado o veículo fixo por ser o composto não volátil, o **solvente**, o veículo volátil por se evaporar aquando da aplicação da tinta, **pigmentos**, que conferem cor à formulação; **cargas**, para fornecer volume e **aditivos**.

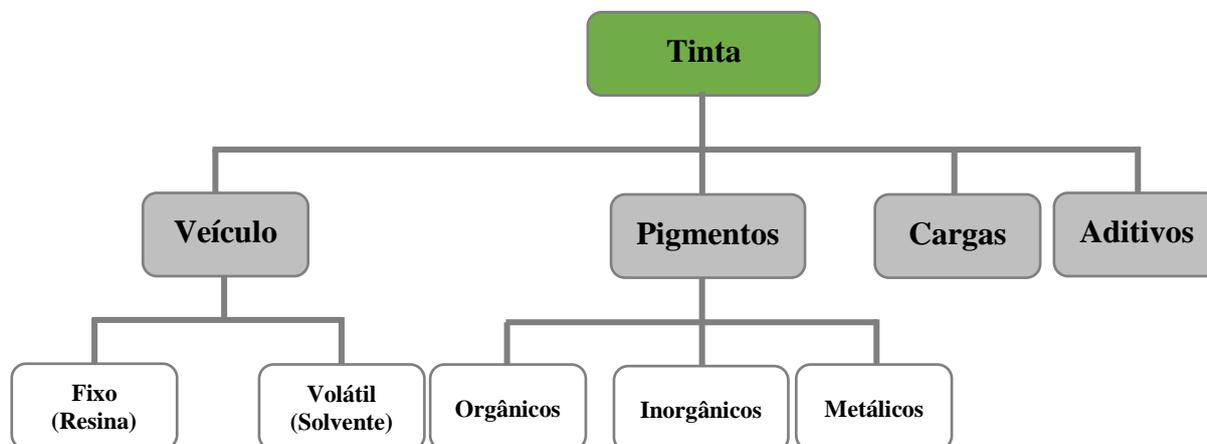


Figura 2.29 - Componentes presentes na formulação de uma tinta

Resina

A resina é o componente da tinta que confere propriedades de coesão e adesão, permitindo a formação de um filme. Este componente é o que confere à pintura as suas propriedades físico-químicas, sendo por isso o mais determinante na hora de optar por uma tinta, uma vez que é o responsável pela formação da película aderência ao substrato, impermeabilidade e flexibilidade da película após a secagem.

A mistura da resina e do solvente, formam a parte líquida da tinta referida como veículo da tinta. Os veículos podem ser divididos em três categorias distintas, **veículos convertíveis**, **não convertíveis** e **inorgânicos**.

Os **veículos convertíveis** são materiais que se encontram num estado não polimerizado e quando são aplicados a um substrato sofrem reação de polimerização formando assim um filme sólido. Exemplo disto são as tintas a óleo, as tintas que contêm resinas epóxi e de **poliuretano** etc.

Os **veículos não convertíveis**, por outro lado são baseados em material polimerizado disperso no solvente, material esse com propriedades propícias à formação de filme. Quando a tinta é aplicada o solvente evapora deixando à superfície do substrato uma película seca. Exemplos deste tipo de veículo são as resinas acrílicas, vinílicas e borrachas cloradas, bem como nitrato de celulose, estireno acrilato entre outras.

Finalmente, os **veículos inorgânicos** são também veículos convertíveis, no entanto de caráter inorgânico como é o exemplo do silicato que origina o silicato de zinco [28, 59]

Solventes

O solvente é utilizado com o intuito de reduzir a viscosidade da resina e dos restantes componentes, permitindo a obtenção de uma mistura homogênea entre eles. Além disso, a redução da viscosidade torna possível a aplicação da tinta na superfície do substrato sob a forma de uma camada fina, lisa e contínua. O papel do solvente na tinta antes e depois da aplicação desta é contraditório. No estado líquido, antes da aplicação, a tinta deve formar uma solução ou uma dispersão estável da resina, pigmentos e aditivos no solvente. Todos os componentes sólidos devem apresentar uma dispersão mais ou menos homogênea na fase líquida. Isto requer uma elevada compatibilidade entre o solvente e os componentes e a presença de forças repulsivas entre os componentes de forma a evitar a aglomeração destes. Contrariamente, após a aplicação da tinta, são necessárias forças atrativas muito intensas entre os componentes resultando na formação de um filme contínuo. A interação com o solvente deverá então diminuir permitindo ao solvente evaporar, libertando-se do filme já seco.

Os solventes orgânicos estão desenhados para auxiliar na aplicação da tinta e evaporar de seguida, libertando o filme de tinta ainda molhado. A taxa a que um solvente evapora influencia bastante as características de aplicação da tinta, e no caso de o solvente ficar parcialmente retido e não evaporar por completo, é de prever que o revestimento falhe prematuramente devido a *blistering*. Regra geral, resinas sintéticas (vinílicas, epóxi, etc.) são mais polares e consequentemente mais rapidamente dissolvidas em solventes polares, no entanto, os solventes polares têm uma maior afinidade para ficarem retidos em resinas polares.

As tintas são normalmente formuladas para serem aplicadas a temperatura e humidade relativa ambiente de, 24 °C e 50%, respetivamente. Se as condições ambientais se afastarem muito desta gama de trabalho, a quantidade e/ou o tipo de solvente devem ser ajustados, para garantir a aplicação da tinta e libertação de solvente desejadas. Quando a temperatura diminui, deve ser utilizado um solvente com uma capacidade de evaporação rápida e, por outro lado, quando a temperatura aumenta, deve ser utilizado um solvente capaz de evaporar mais lentamente [42].

Pigmentos

A adição de pigmentos à formulação da tinta serve dois propósitos distintos. Primeiro, fornecem algumas características à tinta, como cor, opacidade, durabilidade e resistência mecânica, e segundo podem ser adicionados com o intuito de promover as propriedades de resistência anticorrosiva da tinta. De forma a atingir os resultados pretendidos os pigmentos devem possuir certas características, podendo ser materiais orgânicos ou inorgânicos. Os

pigmentos orgânicos são fundamentalmente usados para fins decorativos enquanto os **inorgânicos** são normalmente usados para atribuir propriedades protetoras à tinta.

Os pigmentos anticorrosivos (inorgânicos) providenciam uma proteção ativa contra o ataque corrosivo. Estes pigmentos têm tendência para se dissolver lentamente na tinta e providenciar proteção ao cobrir pontos sensíveis à corrosão por baixo do revestimento. Esta proteção pode ser feita de duas formas distintas, através da corrosão do próprio pigmento sacrificando-se em prol da proteção do substrato metálico ou por passivação da superfície.

Pigmentos de bloqueio podem ser adsorvidos na superfície metálica, reduzindo a área ativa onde poderia ocorrer corrosão e formando uma barreira que impede a migração de espécies iónicas, como os iões cloreto, para junto do substrato. Um exemplo deste tipo de pigmento é o óxido de zinco.

Pigmentos metálicos ou galvânicos são partículas metálicas de um metal menos nobre que o do substrato metálico a ser tratado. Quando ocorre a exposição a espécies corrosivas, o pigmento corrói preferencialmente, permitindo que na superfície do substrato metálico apenas ocorra a reação catódica.

Pigmentos de passivação têm a capacidade de reconstruir e estabilizar o filme de óxido nas zonas da superfície metálica que se possam encontrar expostas. Cromatos (p.e. cromato de zinco) com uma solubilidade limitada em água são usados para este propósito.

Por fim, os **pigmentos de coloração** são selecionados para fornecer valor estético, retenção do brilho e da cor, e ainda para auxiliar no tipo de estrutura do filme formado e na sua impermeabilidade. Exemplos deste tipo de pigmento são o óxido de ferro, o dióxido de titânio, entre outros.

Os pigmentos devem ser compatíveis com as resinas, e devem também de alguma forma ser resistentes ao meio ambiente a que vão ser expostos, por exemplo o carbonato de cálcio, que é atacado por ácidos, não deve ser utilizado em meio ácido [28, 42].

Cargas

As cargas são insolúveis na resina e solvente presente na formulação e têm muito pouca, ou nenhuma opacidade nem tão pouco surtem algum tipo de efeito na cor do filme formado. Posto isto, a função principal das cargas em tintas de base orgânica é aumentar o volume da tinta através da incorporação de matérias-primas de baixo custo. Podem também ser usadas para promover as propriedades da tinta, como a resistência ao impacto e à abrasão e também a permeabilidade à água. Quando a tinta seca, as cargas reduzem a permeabilidade à água e ao oxigénio, fornecendo reforço na estrutura do filme formado. As cargas mais usadas são o talco e a mica. Ambos, mas particularmente a mica, reduzem a permeabilidade ao longo do filme,

bloqueando a permeação, o que força a água e o oxigênio a procurarem um caminho muito mais longo através da resina, de forma a contornar as partículas de mica [28, 42].

Aditivos

Os aditivos são químicos adicionados, normalmente em pequenas quantidades, à tinta para lhe conferir propriedades especiais.

Por exemplo, o cobalto é usado como secante em tintas alquídicas e noutras tintas à base de óleo, como intuito de garantir uma secagem mais rápida e completa da tinta. Este tipo de aditivos é adicionado à formulação em quantidades que, salvo raras exceções, ultrapassam os 0.1%.

Outros aditivos são incorporados nas formulações com diferentes propósitos. Por exemplo, o óxido de zinco pode ser adicionado para retardar a deterioração da resina por exposição a temperaturas elevadas e à radiação solar. É comum tintas vinílicas terem 1% de ácido carboxílico para promover a aderência a metais. E existem muitos outros exemplos de aditivos que são utilizados com os mais diversos propósitos.

O uso de um aditivo em particular pode ser crítico, tanto positiva como negativamente, para a performance da tinta, no entanto são difíceis de detetar devido às pequenas quantidades em que são aplicados nas formulações [28, 42].

2.4.6. Aplicação eletrostática de um revestimento líquido

Nas linhas de pintura a líquido da *Caetano Coatings, SA*. é utilizada a aplicação eletrostática dos revestimentos líquidos.

A aplicação eletrostática foi desenhada para promover a aderência entre um determinado tipo de tinta e uma superfície ligada à terra. Neste processo de aplicação uma fonte de energia é utilizada para fornecer voltagem e carga ao material de revestimento que é pulverizado.

A atração eletrostática, baseia-se no princípio elementar de que duas superfícies com a mesma carga se repelem e superfícies com cargas diferentes se atraem.

O sistema de aplicação em estudo utiliza uma *bell* (atomizador rotativo), que é referido como o verdadeiro sistema eletrostático. A *bell* permite a atomização da tinta em pequenas gotículas e a alta voltagem

adicionada pela fonte de energia resulta na ida da tinta para a peça a revestir. A rotação da *bell* faz com que a tinta se mova paralelamente ao alvo e o campo elétrico de alta-voltagem faz com esta se redirecione em direção à peça ligada à terra. À medida que as gotículas de tinta se aproximam da superfície do

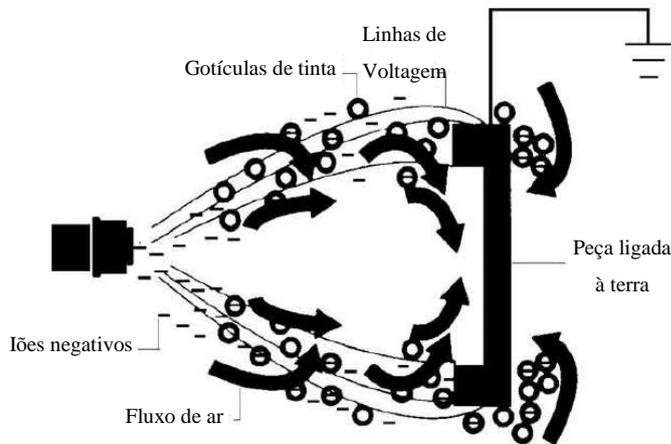


Figura 2.30 - Atração eletrostática [60].

alvo é criada uma atração eletrostática muito forte. As partículas carregadas são então atraídas para todas as superfícies descobertas da peça ligada à terra (i.e., carregada positivamente), como se pode ver na Figura 2.30.

A *bell* apresenta um diâmetro que varia entre os 60-100 mm e é mantida a uma voltagem elevada de 40-90 kV relativamente à peça ligada à terra [60]. A velocidade de rotação andarà na casa das 10,000 a 60,000 rpm. Regra geral uma rotação mais rápida irá fornecer uma atomização maior da tinta, originando gotículas de menor dimensão.

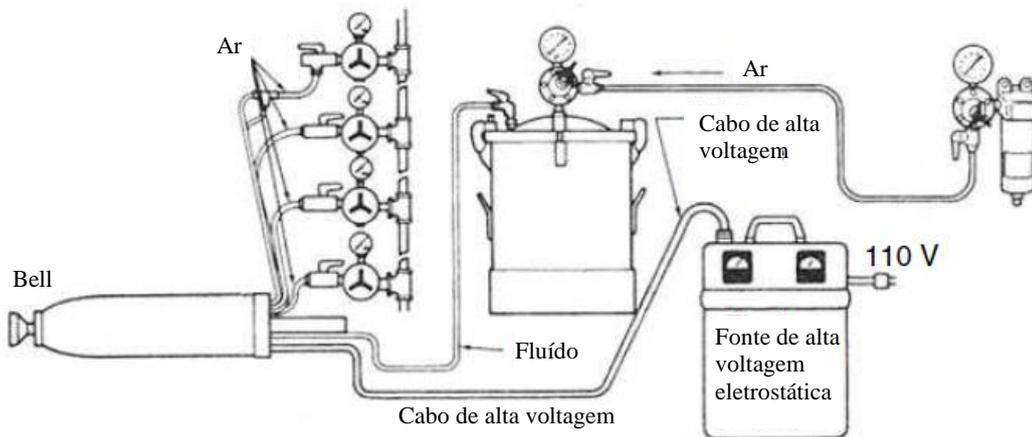


Figura 2.31 - Sistema eletrostático de uma Bell [60].

Na Figura 2.31 pode ver-se representado o esquema do sistema eletrostático de uma *bell*. O ar fornecido à *bell* é sobretudo utilizado para direcionar as gotículas de tinta no sentido da peça ligada à terra, onde posteriormente a atração eletrostática atuará atraindo as gotículas para a superfície do substrato. A *bell* pode ser alimentada através de um recipiente sob pressão como o que se pode ver na ou a partir de um tanque de maiores dimensões [28, 61].

2.4.7. Solidificação do revestimento – Cura

O passo final no processo de aplicação de uma tinta é a solidificação do revestimento. Se não for permitida a cura e/ou a secagem adequada do revestimento é muito provável que este não vá fornecer a proteção requerida durante o seu tempo de vida expectável [42, 28]. A solidificação do filme, ou seja, a transição de um produto líquido a um revestimento sólido, pode ocorrer de três formas distintas: por evaporação do solvente (secagem física), por reação química (cura química) ou por uma combinação dos dois. A secagem física (Figura 2.32) baseia-se na evaporação do solvente, que ao evaporar forma capilares entre as partículas de resina. Para que a completa fusão das partículas se dê, verifica-se a deformação das partículas esféricas originais, devido à ação de forças atrativas. Esta deformação resulta então na obtenção de um revestimento seco e sólido.

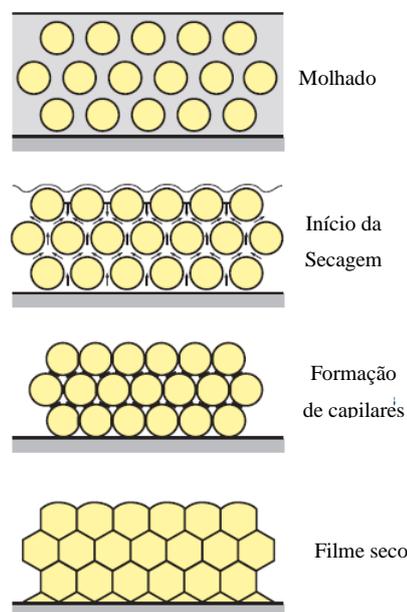


Figura 2.32 - Esquema do processo de secagem física [62].

A cura química, por outro lado, está relacionada com mudanças da estrutura molecular da resina. Estas mudanças estruturais ocorrem devido à reticulação polimérica (ou *crosslinking*) que resulta da reação entre a resina e o agente de cura [62, 63].

Goldschmidt [62] refere que tintas que apresentem estabilidade física e química, isto é, tintas que apresentam os dois tipos de cura mencionados, são preferenciais em detrimento de tintas que apenas curam quimicamente. Refere ainda que tintas que sofrem os dois tipos de cura resultam em revestimentos de qualidade superior e que, apesar de o investimento em processos de cura mista ser elevado, é totalmente justificado pela qualidade de produto final obtida.

Em grande parte dos processos de pintura, como é o caso do processo em estudo, é utilizado um forno ou estufa para garantir tanto a cura química como a secagem física. Este tipo de fornos pode funcionar por convecção, por radiação infravermelha ou UV, ou por uma combinação dos dois [28].

No processo em estudo, é utilizada uma estufa de convecção que aquece e faz recirculação do ar, através de combustão de gás e de um sistema de distribuição de ar, respetivamente. O calor presente no ar, conseqüentemente irá elevar a temperatura do substrato fazendo com que a

tinta cure devido ao contacto com a superfície quente [28]. Esta estufa é ainda munida de um sistema de cortinas de ar para garantir a manutenção da temperatura interna da estufa, quando as portas se encontram abertas devido à entrada ou saída de jigs, movimentada pelo transportador.

O controlo da temperatura do ar no interior da estufa, e da peça aquando da sua passagem no interior da estufa é de extrema importância, bem como o tempo de permanência de peças na estufa. Este controlo é fundamental para assegurar que a tinta cumpre a temperatura e o tempo de cura especificados pelo fornecedor.

3. Metodologia, Materiais e Métodos.

3.1. Liga de Alumínio 6063

O substrato metálico estudado na presente dissertação é composto pela liga de Alumínio 6063. Esta liga apresenta a composição e as principais propriedades físicas representadas na Tabela 10 e na Tabela 11, respetivamente [64].

Elemento	Magnésio (Mg)	Silício (Si)	Ferro (Fe)	Crómio (Cr)	Cobre (Cu)	Titânio (Ti)	Manganês (Mn)	Zinco (Zn)	Outros	Alumínio (Al)
Composição em massa (%)	0.45 a 0.90	0.20 a 0.60	0.0 a 0.35	0.0 a 0.1	0.0 a 0.1	0.0 a 0.1	0.0 a 0.1	0.0 a 0.1	0.0 a 0.15	Restante

Tabela 3.1 - Composição da liga de alumínio 6063 [64]

Tabela 3.2 - Principais propriedades físicas da liga de alumínio 6063 [64]

Propriedade	Densidade (g/cm ³)	Ponto de fusão (°C)	Resistividade Elétrica (Ω.m)	Condutividade Térmica (W/m.K)
Valor	2.70	655	0.033×10^{-6}	201 W/m.K

3.2. Metodologia para análise do impacto do processo de pré-tratamento na qualidade do revestimento.

Para analisar o impacto do processo de pré-tratamento na qualidade do revestimento de um substrato metálico, foram necessárias várias etapas, a esquematização dessas etapas encontra-se exposta na Figura 3.1

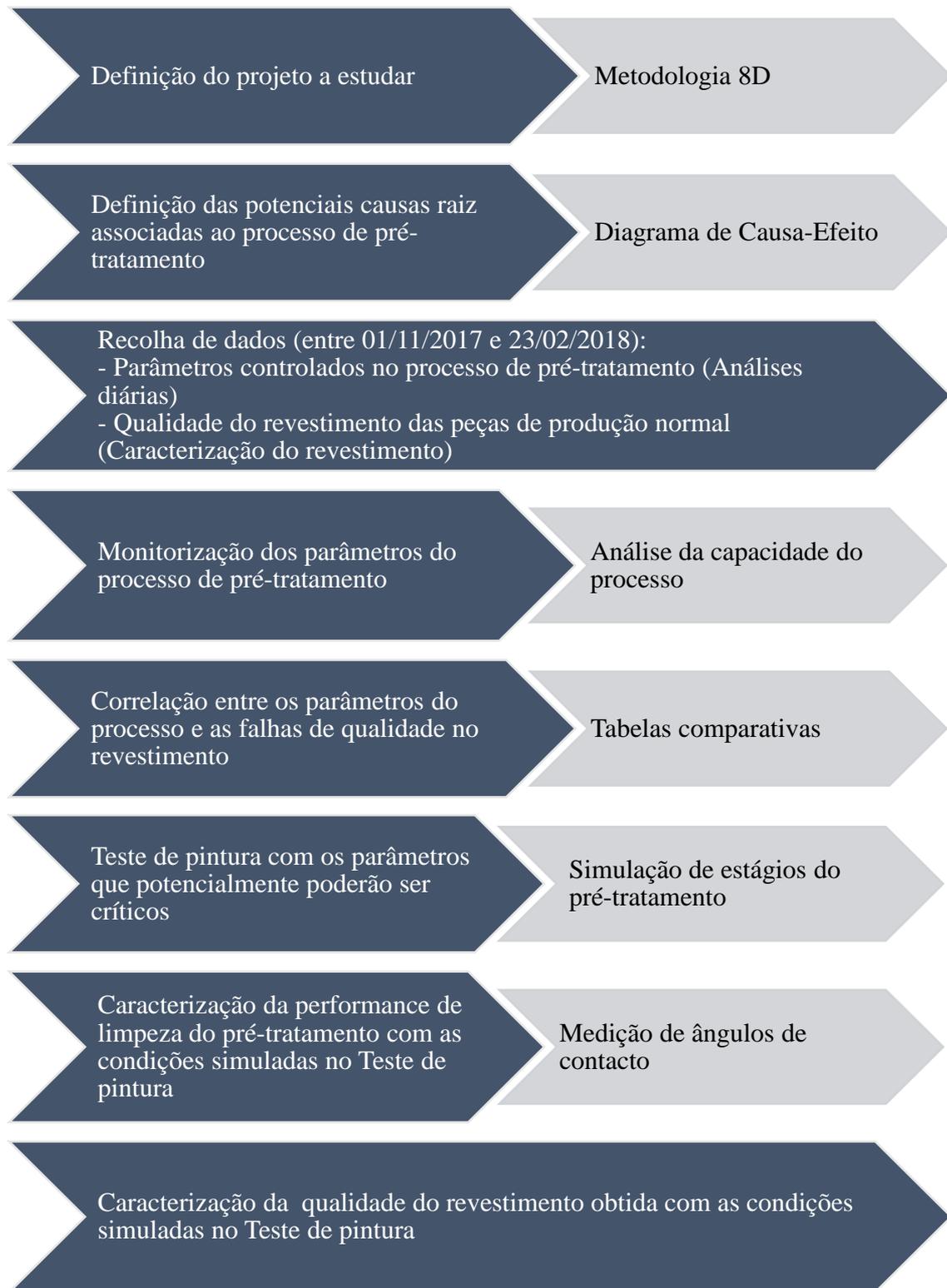


Figura 3.1 - Metodologia para análise do impacto do processo de pré-tratamento na qualidade do revestimento de substrato de alumínio.

3.2.1. Metodologia 8D

Neste estudo é de interesse estudar um projeto que apresente problemas ao nível da qualidade do revestimento, sobretudo relacionados com o processo de pré-tratamento. Para o descobrir recorreu-se à metodologia 8D.

A metodologia 8D caracteriza-se por ter uma abordagem formal, rápida e meticulosa na resolução de problemas, onde o esforço e a dedicação das pessoas envolvidas são valorizados. Esta metodologia é composta por 8 passos distintos que têm como objetivo a identificação, correção e eliminação das “não-conformidades” procurando identificar as potenciais causas raiz das suas origens. A aplicação desta metodologia define ainda ações corretivas imediatas, de forma a eliminar o problema a curto prazo e ações corretivas com o intuito de impedir a reincidência do problema mencionado. Assim a metodologia 8D divide-se em 8 passos, mais detalhadamente:

- **D1 – Formar uma equipa:** O passo inicial é constituir uma equipa, composta por pessoas com conhecimento, tempo, autoridade e capacidade para resolver o problema e implementar as ações corretivas. O grupo deverá escolher um líder.
- **D2 – Descrever o problema:** Neste etapa o objetivo é a descrição detalhada do problema, isto é, compreender o problema sob diversos aspetos (o quê? quando? E onde ocorre?) e a relação direta desses mesmos aspetos com o problema detetado.
- **D3 – Implementar ações corretivas:** Neste passo deverão ser definidas e implementadas ações imediatas de contenção, de forma a proteger o cliente do problema até as ações permanentes serem implementadas. Deve-se verificar a eficiência destas ações.
- **D4 – Definir e analisar a causa raiz:** Antes de ser encontrada uma solução permanente, é importante identificar todas as possíveis causas raiz que possam justificar o porquê de o problema ter ocorrido. Todas estas causas devem ser verificadas e/ou provadas e é de grande interesse tentar perceber porque é que o problema não foi notado aquando da sua ocorrência.
- **D5 – Desenvolver ações corretivas:** Assim que a causa-raiz do problema for identificada, é possível proceder à procura das melhores soluções possíveis. Podem então ser implementadas e a/as ações corretivas sendo necessário verificar se estas eliminam o problema através da eliminação da causa-raiz, e se não provocam efeitos colaterais indesejados. Se tal acontecer, é necessário a definição de novas soluções. A definição de ações adicionais pode ser necessária caso a tenacidade do problema o justifique.

- **D6 – Implementar ações corretivas permanentes:** Assim que as ações corretivas permanentes são identificadas, podem ser implementadas. Estas ações deverão ser monitorizadas a longo prazo para garantir a eliminação da causa-raiz.
- **D7 – Medidas preventivas:** É desejado que o problema em causa e problemas similares não voltem a ocorrer. Para isso, deverá prevenir-se a ocorrência através da alteração de especificações, formação e revisão dos procedimentos de trabalho e melhoria das práticas e procedimentos de trabalho. Devem também verificar-se se as ações corretivas permanecem após um longo período de tempo e se a sua eficácia continua a ser adequada.
- **D8 – Congratular a equipa:** Ao congratular a equipa pelos resultados obtidos, todos os membros são recompensados pelo seu esforço incessante. Este é um dos passos mais importantes da metodologia 8D; sem a equipa a causa-raiz para o problema nunca teria sido descoberta nem solucionada.

Ao por a equipa num pedestal e partilhar a informação com toda a organização, a motivação para solucionar um problema, da próxima vez que este surgir, vai ser bastante elevada [65, 66].

3.2.2. Diagrama de Causa-Efeito ou de Ishikawa

O Diagrama de Causa-Efeito ou de *Ishikawa* é uma das ferramentas mais utilizadas por Profissionais da Qualidade. O propósito desta ferramenta é **listar todas as potenciais causas raiz** que podem levar a um problema [67], o que na presente dissertação será de grande interesse pois assim as possíveis causas ficarão bem definidas e sintetizadas.

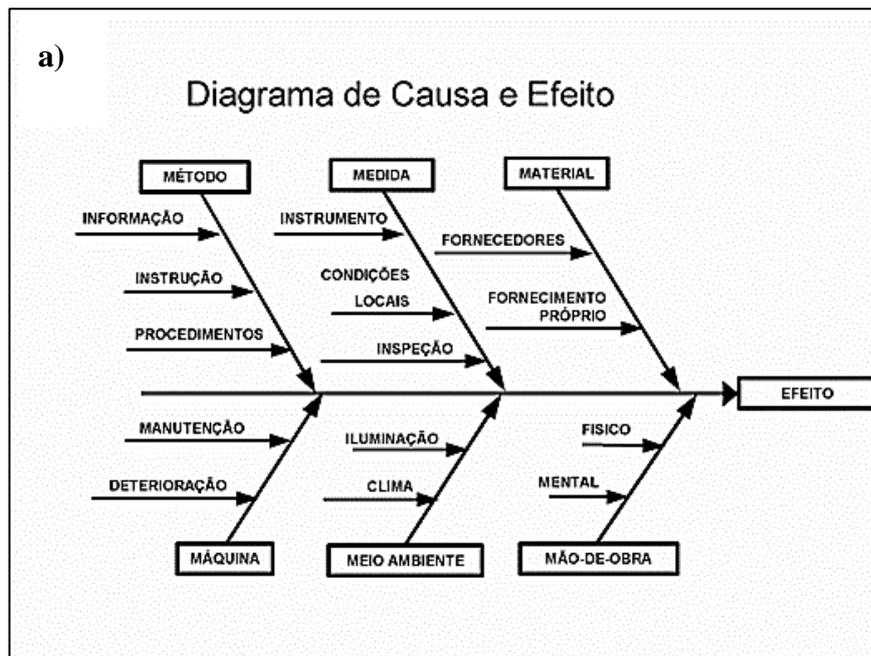


Figura 3.2 - Exemplos de Diagramas Causa-Efeito

Como se pode ver na Figura 3.2, para construir um diagrama de Causa-Efeito, em primeiro lugar é necessário definir um problema. De seguida inicia-se o processo de listagem das potenciais causas raiz para o problema em questão, as quais vão ser definidas em diversas categorias. As escolhas das categorias ficam ao critério do utilizador do diagrama, no entanto existem algumas escolhas standard as quais se encontram sintetizadas na Tabela 3.3 [68]. A categorização mais utilizada e a adotada por *Ishikawa*, é a dos 6 M's, no entanto no presente estudo para além desta terminologia irá também ser utilizada uma outra que se encontra representada na terceira coluna da Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Categorias possíveis para a construção de um Diagrama Causa-Efeito [68].

Indústrias de prestação de Serviços (4 P's)	Indústrias de Produção (6 M's) Exemplo da Figura 3.2	Estágios do pré-tratamento
Política	Método	Pré-Desengorduramento
Processo	Medida	Desengorduramento
Pessoas	Material	Desoxidação I
Planta	Máquina	Desoxidação II
	Meio-Ambiente	1ª Lavagem com água desm.
	Mão-de-obra	Rampas com água desm.
		Silanos
		2ª Lavagem com água desm.

3.2.3. Controlo dos parâmetros referentes ao pré-tratamento

No processo de pré-tratamento químico da linha de pintura a líquido da Caetano Coatings SA, são medidos diversos parâmetros de forma a controlar se o processo está a decorrer dentro do que é esperado. Nos subcapítulos seguintes serão descritas com detalhe todas as metodologias utilizadas na medição e cálculo de cada um desses parâmetros.

Pré Desengorduramento, Desengorduramento, Desoxidação I e Desoxidação II

Os parâmetros medidos e controlados nos estágios **Pré-Desengorduramento** e **Desengorduramento** encontram-se mencionados na

Parâmetro	Pré-Desengorduramento Especificação	Desengorduramento Especificação
Acidez Livre (ml)	3 - 6	3 - 6
Temperatura (°C)	50-55	50-55
Alumínio Dissolvido (mg/l)	< 2.5	< 2.0
Pressão (bar)	1.0 – 1.5	1.0 -1.5

Tabela 3.4, e os parâmetros medidos e controlados nos estágios **Desoxidação I** e **Desoxidação II** na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 - Parâmetros controlados no Pré-Desengorduramento e no Desengorduramento

Parâmetro	Pré-Desengorduramento Especificação	Desengorduramento Especificação
Acidez Livre (ml)	3 - 6	3 - 6
Temperatura (°C)	50-55	50-55
Alumínio Dissolvido (mg/l)	< 2.5	< 2.0
Pressão (bar)	1.0 – 1.5	1.0 -1.5

Tabela 3.5 - Parâmetros controlados na Desoxidação I e na Desoxidação II

Parâmetro	Desoxidação I Especificação	Desoxidação II Especificação
Acidez Livre (ml)	6 - 8	6 - 8
Alumínio Dissolvido (mg/l)	< 1.5	< 0.8
Pressão (bar)	1.0 – 1.5	1.0 -1.5

No conjunto dos 4 estágios é também medido um outro parâmetro, a **Perda de massa**, em g/m^2 que dá uma ideia da performance dos estágios ácidos do processo ao indicar a quantidade de alumínio removido da superfície do substrato devido ao ataque químico. A perda de massa deve ser $\geq 2.5 \text{ g/m}^2$, sendo que para o alumínio um valor de perda de massa na casa das 4 g/m^2 já demonstra que o processo está a operar eficientemente.

A temperatura e a pressão não têm uma metodologia associada. A temperatura é medida através de uma sonda que se encontra agregada ao tanque e a pressão é medida por um manómetro agregado à tubagem.

O teor de alumínio dissolvido é uma grandeza que dá a ideia do grau de contaminação do banho.

Acidez livre (medida de acordo com a metodologia interna da empresa descrita em ME/LAB/276; 326; 327; 328)

1. Material

- Bureta automática;
- Erlenmeyer de 250mL;
- Conta gotas;
- Pipeta volumétrica de 10mL;

2. Reagentes

- Hidróxido de Sódio 0,1N;
- Solução indicadora de azul Bromofenol (preparada de acordo com o descrito no ANEXO B1)

3. Procedimento Experimental

- Homogeneizar bem o banho e retirar uma amostra;
- Pipetar 10 ml da amostra para o balão *Erlenmeyer*;
- Adicionar 25mL de água Desmineralizada;
- Adicionar 2 a 3 gotas de Solução indicadora de azul de Bromofenol;
- Titular com Hidróxido de Sódio 0,1 N até viragem de amarelo a azul;
- Registrar o volume de Hidróxido de Sódio 0,1 N gasto na titulação (V).

4. Apresentação dos resultados

Acidez Livre = V (ml) gastos de Hidróxido de Sódio 0.1N.

Perda de Massa (medida de acordo com a metodologia interna da empresa descrita em ME/LAB/347 e na IMCM)

Princípio

Observação da capacidade dos banhos ácidos de desengorduramento e desoxidação na remoção de alumínio, de modo a prever a eficácia do tratamento quer em termos de limpeza, como na eliminação de elementos contaminantes presentes na superfície do metal aquando da produção da mesma.

Campo de aplicação

O método é utilizado sempre que a peça/provete, apresentem um peso inferior a 200g, pois faz uso a uma balança analítica.

1. Material

- Provetes de alumínio
- Balança analítica

2. Procedimento experimental

- Os provetes devem ser previamente limpos com fazendo uso de um papel (ou trapo) embebido em álcool etílico para remoção de óleos e/ou outras sujidades. E posteriormente o provete deve ser seco com ar comprimido isento de óleo.
- Identificar os provetes com auxílio de um X-ato (exemplo: 1, 2, 3 ou A, B, C)
- Pesar cada provete na balança analítica e registar o valor (P1).
- Colocar os provetes no Jig que vai entrar na linha, em 3 posições distintas (em cima, ao centro, em baixo);
- Proceder à passagem dos provetes pelo túnel de tratamento (desde o pré-desengorduramento até à desoxidação 2);
- Retirar os provetes após o estágio da desoxidação 2;
- Lavar muito bem os provetes com água desmineralizada corrente e secar com ar comprimido isento de óleos;
- Pesar cada provete na balança analítica e registar o valor (P2).

Nota: Garantir que os provetes estão bem secos antes da pesagem final. Se necessário limpar bem com o auxílio de um papel ou pano seco.

3. Procedimento experimental

A perda de massa é apresentada como a variação de peso dos provetes (antes e após passagem no túnel dos banhos, considerando também a área dos provetes.

No caso dos provetes usados pelo laboratório, a área é a respetiva de um paralelepípedo (Figura 3.3) calculada pela Equação 3.1.

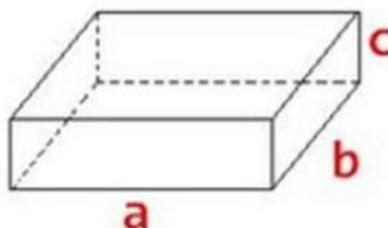


Figura 3.3 - Esquema do provete utilizado para calcular a área total

$$\text{Área Total} = (2 \times a \times b) + (2 \times a \times c) + (2 \times b \times c) \quad (3.1)$$

A perda de massa é, portanto, dada pela equação 3.2.

$$\text{Perda de massa (g/m}^2\text{)} = \frac{(P1 - P2)}{\text{Área Total}} \quad (3.2)$$

Teor de Alumínio Dissolvido (medido de acordo com a metodologia interna da empresa descrita em ME/LAB/274 e na IMCM)

1. Material

- Bureta automática;
- *Erlenmeyer* de 250mL;
- Conta gotas;
- Pipeta volumétrica de 10mL;

2. Reagentes

- Hidróxido de Sódio 1N;

- Solução indicadora de Fenolftaleína (preparada de acordo com o descrito no ANEXO B2)
- Fluoreto de Potássio sólido (KF)
- Ácido Clorídrico 0.1N (HCl)

3. Procedimento Experimental

- Homogeneizar bem o banho e retirar uma amostra de 5ml;
- Pipetar 5 ml da amostra e adicionar 3 a 6 gotas de indicador fenolftaleína;
- Titular com Soda Caustica 1N até viragem de incolor a ligeiro rosa;
- Adicionar 5-6 g de Fluoreto de Potássio (KF) (colher sobremesa);
- Titular com solução de HCl 0.1 N até incolor (V).

4. Apresentação dos Resultados

$$\text{Teor de Alumínio (g/L)} = V(\text{ml}) \text{ gastos de HCL 0.1N} \times 0.2 \quad (3.3)$$

Lavagens e Rampas com água desmineralizada

No processo de pré-tratamento em estudo são apenas controladas, a **Lavagem com água desmineralizada antes dos Silanos (6º Estágio)**, a **Lavagem com água desmineraliza após os silanos (8º Estágio)** e as Rampas de água desmineralizada, sendo que só é registado o controlo para a **Rampa final com água desmineralizada final (9º Estágio)**. Os parâmetros controlados em cada um destes estágios encontram-se mencionados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Parâmetros controlados nas lavagens correspondentes ao 6º, 8º e 9º estágios

Parâmetro	6º Estágio Especificação	8º Estágio Especificação	9º Estágio Especificação
Condutividade (µS/cm)	≤ 100	≤ 30	≤ 10
pH	4.0 - 7.0	4.0 - 7.0	NA
Silício (mg/L)	NA	< 0.8	< 0.5
Pressão (bar)	1.0 – 1.5	1.0 -1.5	1.0 – 1.5

Mais uma vez a pressão é medida por um manómetro agregado à tubagem.

Condutividade (medido de acordo com a metodologia interna da empresa descrita em ME/LAB/027)

1. Material

- Medidor de Condutividade (Figura 3.4);
- Solução padrão de Condutividade;

2. Procedimento Experimental

- Calibrar e operar de acordo com a respectiva instrução de equipamento (ANEXO A1);
- Retirar uma amostra do banho, depois de agitado, ou recolher uma amostra da água que escorre da peça;
- Introduzir a sonda do medidor de condutividade na amostra;
- Esperar até que o valor estabilize e registá-lo.



Figura 3.4 - Medidor de Condutividade Crison Cond6+

pH (medido de acordo com a metodologia interna da empresa descrita em ME/LAB/016)

1. Material

- Medidor de pH (Figura 3.5);
- Soluções tampão de pH 4, pH 7 e pH 10;

2. Procedimento Experimental

- Retirar uma amostra de banho, depois de este ser agitado;
- Após calibração do aparelho, recorrendo às soluções tampão e de acordo com o descrito na respectiva instrução de equipamento (ANEXO A2), introduzir o eletrodo do potenciômetro na amostra;
- Esperar que o valor estabilize e registá-lo.



Figura 3.5 - Medidor de pH com sonda de temperatura Crison pH5+

Silício (medido de acordo com a metodologia interna da empresa descrita em ME/LAB/267)

1. Material

Kit de determinação de Silício com os respectivos reagentes.

2. Procedimento Experimental

- Retirar uma amostra de água desmineralizada na torneira do respetivo tanque;
- Colocar na célula 6 ml de água desmineralizada com a seringa proveniente no Kit;
- Adicionar 3 gotas do reagente Si- 1A e esperar 3 minutos;
- Adicionar 3 gotas de reagente Si-2A e agitar;
- Adicionar 10 gotas do reagente Si-3A e esperar 2 minutos;
- Verificar a cor no Kit e a concentração de Silício na tabela em mg/L.

Silanos

O tratamento de conversão à base de **Silanos** é o estágio de pré-tratamento onde são controlados mais parâmetros, por se tratar de um estágio de elevada complexidade química. Os parâmetros controlados neste estágio estão descritos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Parâmetros controlados no estágio Silanos

Parâmetros	Especificação
Flúor Livre (ppm)	20 - 60
Alumínio Dissolvido (mg/L)	< 50
Zircónio (mg/L)	140 – 260
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	≤ 3000
pH	3.8 – 4.5 (ideal 4.2)
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20 - 40
Pressão (bar)	0.5 – 1.0

As medidas de alguns dos parâmetros já foram descritas anteriormente pois são similares às de outros estágios. Sendo assim:

- A Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e o pH foram medidos de acordo com o descrito para as lavagens com água desmineralizada.
- A temperatura foi medida recorrendo a um termómetro digital com sonda (Figura 3.6)
- A pressão, mais uma vez, é medida por um manómetro acoplado à tubagem.



Figura 3.6 - Termómetro digital com sonda HANNA Checktemp®.

Flúor Livre (medido de acordo com a metodologia interna da empresa descrita em ME/LAB/236)

1. Material

- Medidor de flúor (Figura 3.7)

2. Procedimento Experimental

- Após Calibração do aparelho, de acordo com o descrito nas instruções de equipamento:
- Retirar uma amostra do banho para proceder à medição do flúor (em bancada).
- Esperar que o valor estabilize, e registá-lo.



Figura 3.7 - Medidor de Flúor Orion Star™ A324 pH/ISE

Alumínio Dissolvido (medido de acordo com a metodologia interna da empresa descrita em ME/LAB/236)

1. Material

- Bureta automática;
- Copo de 250mL;
- Pipeta volumétrica de 10mL;
- Medidor de pH (Figura 3.5)

2. Reagentes

- Solução de Hidróxido de Sódio 0.1 N
- Fluoreto de Potássio sólido
- Ácido Clorídrico 0.1N

3. Procedimento Experimental

- Homogeneizar bem o banho e retirar uma amostra;
- Pipetar 50 ml da amostra;
- Titular com Solução de Hidróxido de Sódio 0.1N até pH= 8.5;
- Adicionar 2-3 g de KF e agitar,
- Titular com solução de HCL 0.1 N até pH= 8.5 (V1).

4. Apresentação de Resultados

$$\text{Teor de Alumínio (mg/L)} = 20 \times (V1 - A) \quad (3.4)$$

Em que A, é um fator determinado aquando da montagem do banho, **durante o presente estudo** foi utilizado um valor de **A=4**

Zircónio e Pontos de atividade (medidos segundo a metodologia interna da empresa descrita em ME/LAB/330 e IMCM)

1. Material

- Espectrofotómetro portátil (Figura 3.8)
- Balao Volumétrico 1000mL;
- Gobelets 100mL;
- Pipeta volumétrica de 1mL ou micropipeta

2. Reagentes

- Indicador 93 (Preparada de acordo com o descrito no ANEXO B3)
- Solução 19 (Ácido Sulfúrico 0.1N)
- Pipeta graduada 50mL
- Solução 270



Figura 3.8 - Espectrofotómetro portátil Hach™ Pocket Colorimeter II

3. Princípio

O zircónio forma complexos laranja-avermelhados em presença de Alaranjado Xilenol em soluções de ácido sulfúrico, podendo-se posteriormente quantificar por análise fotométrica.

O método apresenta como incerteza um erro de $\pm 10\%$.

4. Procedimento Experimental

4.1. Determinação do Teor em Zircónio (mg/L)

Preparação da Solução 270

Dissolver 8g de indicador 93 (mistura de Alaranjado Xilenol com nitrato de potássio) em 1L de solução 19 (ácido sulfúrico 0,1N)

Zircónio por determinação fotométrica

- Num copo de plástico adicionar com uma pipeta graduada de 50mL de solução 270

- Pipetar, através de micropipeta, 0.5mL do banho de Oxsilan e adicionar ao copo contendo os 50mL da solução 270;
- Após agitação, esperar 5 minutos para desenvolvimento da cor;
- Encher a cuvete cilíndrica com solução 270 e efetuar o ZERO  no fotómetro;
- Encher a outra cuvete cilíndrica com solução 270 + amostra do banho e efetuar a medição de Zircónio ;
- Irá então surgir um valor no display do aparelho, o teor de Zircónio dissolvido é então dado pela equação 6.

$$\text{Teor de Zircónio} - \text{Zr (mg/L)} = \text{Valor obtido no display} \times 2 \quad (3.5)$$

Pontos de atividade

- Os pontos de atividade são então calculados recorrendo à equação 7.

$$\text{Pontos de Atividade} = \text{Valor do Teor de Zircónio (mg/L)} \times 36.5 \quad (3.6)$$

Os Pontos de atividade funcionam apenas como uma medida de conversão do teor de Zircónio pelo que, ao longo do estudo se irá dar relevo apenas ao teor de Zircónio dissolvido no banho.

3.2.4. Caracterização do revestimento

A caracterização do revestimento desempenha um papel muito importante na análise da qualidade de um revestimento, pois através deste é possível prever o comportamento que as peças revestidas irão apresentar futuramente aquando da sua aplicação definitiva.

O projeto em estudo, Projeto M, tem como **norma regente** a Norma **9.55842** [69]. Esta norma remete para normas individualizadas referentes ao ensaio em que estão. **Para dar início aos ensaios esta norma atesta que após a pintura tem de se aguardar por um período de 96h**, o chamado tempo de cura.

Tabela 3.8 - Ensaio laboratoriais levados a cabo para caracterizar o revestimento

Ensaio laboratoriais	Norma individual
Espessura	9.55842
Aderência	Standard 50461
Resistência à imersão em água	Standard 50470
Resistência à Humidade e Condensação Constante (CCH)	Standard 50184 (Método B)
Resistência ao Nevoeiro Salino <i>Salt Spray Fog Test (SST)</i>	Standard 50180 (Método B1)

Na Tabela 3.8 encontram-se sintetizados os ensaios laboratoriais feito no presente estudo.

Através dos ensaios de determinação de espessura, aderência é possível obter resultados imediatos acerca da qualidade apresentada pelo revestimento. O ensaio de imersão em água permite obter resultados no prazo de 48h após o seu início.

Já os ensaios de resistência à humidade e condensação constante e ao nevoeiro salino, que são aplicados com o intuito de simular a exposição a condições ambientais adversas, fornecem resultados a mais longo prazo.

Espessura

A medição da espessura do revestimento é o ensaio realizado em primeiro lugar, uma vez que a avaliação de outras propriedades como a aderência é influenciada pela espessura que o revestimento apresenta, que é uma grandeza constante.

A espessura de um filme de tinta seco é muito importante para a performance do revestimento. Uma baixa espessura pode não fornecer a proteção necessária podendo ainda permitir que a água penetre até ao substrato, se se tratar de um filme muito fino. Filmes com uma espessura elevada podem também acarretar problemas, pois têm maior tendência para fraturar, e podem aumentar demasiado o volume da peça revestida, impedindo-a de ser encaixada em algum local, se for esse o tipo de aplicação a que se destina [28].

A determinação de espessura, levada a cabo no presente estudo, foi efetuada de acordo com o descrito na norma **9.55842** [69] e recorrendo ao medidor de espessuras munido de uma sonda não ferrosa, que se pode ver apresentado na Figura 3.9.

O método em questão não danifica de modo algum a peça, e baseia-se no princípio de que a amplitude das correntes de Foucault produzidas pela sonda (indutor de alta frequência) assente no revestimento é função da distância ao substrato metálico e, por conseguinte, da espessura do revestimento [70].

Aderência

O ensaio de aderência levado a cabo na presente dissertação teve como base a informação fornecida pela Standard 50461.

Com esta metodologia é possível avaliar não só a aderência entre o revestimento orgânico e o substrato metálico, como também a aderência entre as várias camadas do esquema de pintura.

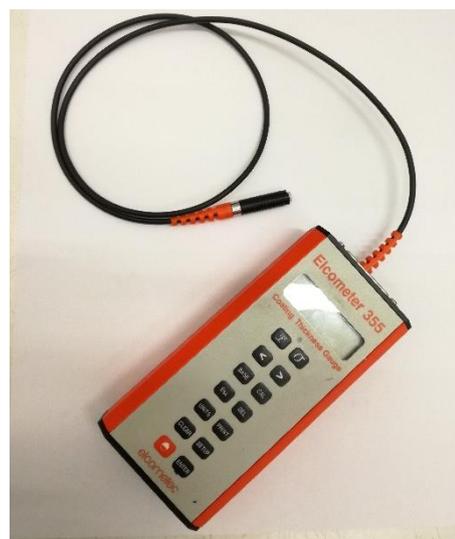


Figura 3.9 - Medidor de espessuras (Coating Thickness Gauge Elcometer® modelo 355) com uma sonda para alumínio (Elcometer® com o modelo T35511982)



Figura 3.10 - Cortante Elcometer 155 com lâmina de 11 dentes com 1mm de espaçamento e Fita Tesa 4657 utilizados para o ensaio de aderência do projeto M161.

A Standard 50461 define a aderência do revestimento, como a tendência para a película destacar quando nela são aplicados cortes em forma de quadricula [71]. O destacamento da película normalmente ocorre junto dos vértices da quadricula, que é a zona onde a agressividade do corte é maior.

O corte em forma de quadricula é então aplicado por um cortante Figura 3.10, que tem um número de dentes e espaçamento entre dentes variável consoante a espessura do revestimento como se pode ver na Tabela 3.9.

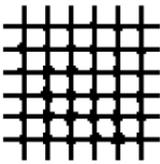
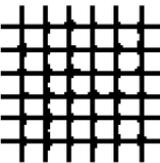
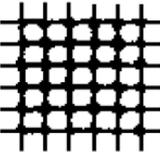
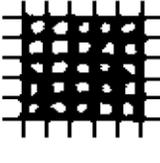
Tabela 3.9 - Espaçamento entre os cortes na quadricula consoante a espessura do revestimento.

Espessura do revestimento (μm)	Nº de dentes	Espaçamento entre os dentes (mm)
Até 80 μm	11	1
De 80 a 130 μm	6	2
>130 μm	Aderência deverá ser feita com uma ferramenta com 1 lâmina/rosca adequada também para superfícies curvas	

Após aplicar o corte em forma de quadricula no revestimento deverá ser aplicada sobre a quadricula a fita apresentada na Figura 3.10. De seguida devem ser removidas todas as bolhas de ar que se possam encontrar entre a fita e o revestimento puxando-se de seguida a fita e analisando se houve destacamento da película ou não. A classificação, segundo esta norma, para avaliar o nível de destacamento da película encontra-se discriminada na Tabela 3.10.

De acordo com os requisitos fornecidos pelo cliente para o projeto M a especificação para a aderência é $\leq \text{Gt1}$ (Tabela 3.10).

Tabela 3.10 - Classificação da aderência consoante o destacamento na quadrícula [71]

Classificação	Descrição	Aspeto da quadrícula
Gt0	Nenhum dos quadrados da quadrícula destacou	-----
Gt1	Destacamento do revestimento nos pontos de intersecção das quadrículas que não afeta mais de 5% da quadrícula.	
Gt2	O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das intersecções das incisões afetando nitidamente entre 5% e 15% da quadrícula.	
Gt3	O revestimento destacou-se ao longo das bordas das intersecções das incisões, em parte ou na totalidade, em largas faixas; ou destacou-se em parte ou na totalidade em diversas zonas das quadrículas afetando nitidamente entre 15% e 35% da quadrícula.	
Gt4	O revestimento destacou-se ao longo das bordas das intersecções das incisões em largas faixas; ou alguns quadrados destacaram-se em parte ou na totalidade afetando nitidamente entre 35% e 65% da quadrícula.	
Gt5	Destacamento superior a 65% da quadrícula	-----

Resistência à imersão em água

O ensaio de resistência à imersão em água, tem como intuito analisar o comportamento de um revestimento quando exposto à água por um extenso período de tempo.

O método adotado para este ensaio foi o que se encontra descrito na Standard 50470, que refere que esta metodologia se baseia na avaliação de alterações mecânicas ou de aspeto que um filme de tinta pode sofrer, ao ser submerso em água a uma dada temperatura e por um período de tempo estipulado [72].



Figura 3.11 - Banho Termostático SELECTA Precisterm 45L

A Standard 50470, indica que se deve imergir a peça, num banho termostático, no caso em estudo o banho termostático é o representado na Figura 3.11. O banho termostático deve encontrar-se previamente aquecido a uma temperatura de 60 ± 2 °C por um período de 24 horas. Após retirar a peça da imersão, deve aguardar-se 2h e de seguida proceder à avaliação do revestimento. A avaliação do revestimento após a imersão é feita de duas formas distintas, através do ensaio de aderência com a metodologia descrita na Subsecção.3.4.2. e através da verificação da presença de empolamentos ou *blisters*. A presença de empolamentos é avaliada de acordo com as especificações apresentadas na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Avaliação da quantidade e da dimensão dos empolamentos obtidos após o ensaio de resistência à imersão em água.

Quantidade de empolamentos		Nº de dentes	
Classificação	Descrição	Classificação	Descrição
m0	Nenhum	g0	Não visíveis
m1	Muito poucos	g1	Microscópicos
m2	Poucos	g2	Visíveis (0,5 a 1 mm)
m3	Moderado	g3	Bem visíveis (1 a 2mm)
m4	Considerável	g4	Ordem dos 2 a 5 mm
m5	Denso	g5	≥ 5 mm

De acordo com os requisitos fornecidos pelo cliente para o projeto M161 a especificação para a este ensaio é de $\leq Gt1$ (Tabela 3.10) para a aderência e a ausência total de empolamentos, ou seja, uma classificação de $m0/g0$ (Tabela 3.11).

Resistência à Humidade e Condensação Constante (CCH)

O ensaio de resistência à condensação constante foi realizado de acordo com a Standard 50184, recorrendo para isso à câmara de humidade apresentada na Figura 3.12.

Segundo a Standard mencionada, este ensaio tem o propósito de simular os efeitos que serão encontrados no veículo durante o seu tempo de serviço quando este é exposto a condições ambientais, neste caso, de humidade e condensação [73].

A Standard refere também que neste ensaio devem ser controladas a humidade relativa e a temperatura.

A câmara deve então ser capaz humidade relativa entre 95 e os 100%, de forma a garantir a ocorrência de condensação continua nas peças, e deve ser mantida a 40 ± 2 °C.

Para o projeto em estudo o tempo de duração do ensaio é de 300h.

Após a peça ser retirada da câmara de CCH, deve aguardar-se 2h e só depois dar início à avaliação. A avaliação é então efetuada de forma similar ao ensaio de imersão, sendo avaliadas a aderência e o aparecimento de empolamentos.

Para o projeto em estudo, os requisitos fornecidos pelo cliente indicam que a especificação para o ensaio de aderência é de $\leq Gt1$ (Tabela 3.10) e não pode verificar-se a ocorrência de empolamentos o que corresponde a uma classificação de $m0/g0$ (Tabela 3.11).



Figura 3.12 - Câmara de Humidade Erichsen Hygrotherm 519

Resistência ao Nevoeiro Salino - *Salt Spray Fog Test (SST)*

O ensaio de resistência ao nevoeiro salino foi realizado de acordo com a informação fornecida pela Standard 50180 e recorrendo à câmara de nevoeiro salino apresentada na Figura 3.13.

A Standard refere que o método consiste na pulverização por um determinado período de tempo, de uma solução de cloreto de sódio (NaCl)

com uma concentração de 50 ± 5 g/L sobre as peças a testar, que se encontram no interior da

câmara de nevoeiro salino. A solução de NaCl deve apresentar um pH entre 6.5 e 7.2 e o interior da câmara deve encontrar-se a uma temperatura de 35 °C [74].



Figura 3.13 - Câmara de Nevoeiro Salino Erichsen 606/1000

A **peça**, antes de ser introduzida na câmara, **deve ser cortada**. Na Figura 3.14 podemos ver o exemplo de uma peça à qual foi aplicada o corte mencionado. O corte, realizado com o auxílio de um cortante com a lâmina em V e 1mm de espessura, deve ser profundo o suficiente para que o substrato metálico fique visível e conseqüentemente exposto à solução, o que simula possíveis riscos aquando da sua aplicação e uso no veículo.



Figura 3.14 - Exemplo de corte aplicado na peça para o ensaio de SST

A avaliação da resistência corrosiva do revestimento tem em conta a presença de empolamentos, a presença de corrosão e a presença de infiltrações da solução de cloreto de sódio.

O ensaio de SST para o projeto em estudo apresenta uma duração de 500h.

Segundo as especificações fornecidas pelo cliente após o tempo de exposição referido a peça não deve apresentar empolamentos, m0/g0 (Tabela 3.11), não deve apresentar vestígios de corrosão e apenas pode apresentar uma infiltração da solução NaCl até 2mm, mais do que isso não é permitido.

3.2.5. Análise da capacidade do processo

A análise da capacidade do processo permite perceber se o processo é capaz de produzir de acordo com as especificações estabelecidas para o produto, ou neste caso, para o parâmetro em questão [75].

Este tipo de análise, assenta na premissa de que os dados a tratar seguem uma Distribuição Normal, sendo por isso necessário proceder a um **Teste de Normalidade** antes de avançar para o cálculo dos índices de capacidade.

Teste de Normalidade

Para efetuar o Teste de Normalidade recorreu-se à **Versão Trial do software *MiniTab***® (disponível gratuitamente no site do software). O Teste de Normalidade escolhido foi o teste *Anderson-Darling*.

O **Teste *Anderson-Darling*** tem em conta duas hipóteses:

- **H₀**: Os dados seguem uma Distribuição Normal.
- **H₁**: Os dados não seguem uma Distribuição Normal.

Após correr o teste, é devolvido um **valor p** (*p-value*), que é uma probabilidade que mede a evidência contra a hipótese nula (H₀). Um valor de p menor fornece uma evidência mais forte contra H₀.

A fim de determinar se os dados seguem uma Distribuição Normal, o valor p é comparado com o nível de significância (denotado por α). O nível de significância assumido foi de 0.05 o que corresponde a um risco de 5% de concluir que os dados não seguem a Distribuição Normal quando na realidade o seguem.

Em suma, quando:

- **Valor de $p \leq \alpha$ (0.05): Os dados não seguem uma Distribuição Normal (H₀ é rejeitada)**
Se o valor de p for menor ou igual ao nível de significância, a hipótese nula deve ser rejeitada e conclui-se que os dados não seguem a Distribuição Normal.
- **Valor de $p > \alpha$ (0.05): Não é possível concluir que os dados não seguem uma Distribuição Normal (H₀ não deve ser rejeitada)**
Se o valor de p for maior do que o nível de significância, a hipótese nula não deve ser rejeitada. Não há evidências suficientes para concluir que os dados não seguem uma Distribuição Normal [76, 77].

Se o teste indicar que os dados não seguem uma Distribuição Normal existe ainda a possibilidade de recorrer a uma **transformação de dados**, que possibilita a transformação de “dados não normais” em “dados normais”. A **transformação Box-Cox** foi a opção escolhida para transformar os dados. Esta transformação foi efetuada recorrendo à **Versão Trial do software MiniTab®** (disponível gratuitamente no site do software). É de ressaltar que nem sempre é possível transformar os dados, existem situações em que tal não é aplicável.

Cálculo dos índices de capacidade para dados Normalmente Distribuídos

Quando o Teste de Normalidade indica que os dados seguem uma Distribuição Normal é possível calcular os Índices de Capacidade. Existem índices de primeira, segunda e terceira geração. Nesta análise apenas serão calculados os índices de capacidade de primeira e segunda geração.

Assim, o índice de primeira geração C_p , é normalmente descrito como a capacidade que o processo pode alcançar, se o processo se encontrar perfeitamente centrado entre os limites de especificação. Este índice é definido pela Equação 3.7, para casos em que a especificação é bilateral.

$$C_p = \frac{LSE + LIE}{6\sigma} \quad (3.7)$$

O C_p é designado por **índice de capacidade potencial**. Considera-se, em geral, que um valor de $C_p \geq 1.33$ é um **valor aceitável** para processos quando a especificação é bilateral.

Note-se que um processo pode ter um $C_p = 1.33$ e estar a produzir material não conforme porque a sua média não está centrada no valor nominal.

Posto isto, surgiram outros indicadores de desempenho do processo, como o índice de segunda geração C_{pk} . O índice de capacidade C_{pk} considera não só a dispersão como também a localização da média, tendo a capacidade de medir quão perto dos limites de especificação um processo está a operar, relativamente à variabilidade natural do processo. Quanto mais elevado for o valor do índice, menos provável será a obtenção de produtos/parâmetros fora de especificação. O índice C_{pk} é definido pela Equação 3.8.

$$C_{pk} = \min((C_{pk})_I, (C_{pk})_S) \quad (3.8)$$

Onde,

$$(C_{pk})_I = \frac{\mu - LIE}{3\sigma} \quad (3.9)$$

$$(C_{pk})_S = \frac{LSE - \mu}{3\sigma} \quad (3.10)$$

O processo será capaz se $C_{pk} \geq 1.33$ e estará centrado no valor nominal se $(C_{pk})_I = (C_{pk})_S$ [5].

Os valores de C_p e C_{pk} são utilizados em conjunto na análise da capacidade de um processo: Quando os valores dos dois índices são similares, a média do processo está próxima da média entre os limites de especificação. Quando $C_p > C_{pk}$, a média do processo está mais próxima de um dos limites de especificação

Análise da capacidade para dados que não seguem uma Distribuição Normal

Quando o Teste de Normalidade indica que os dados não seguem uma Distribuição Normal não é possível proceder ao cálculo dos Índices de Capacidade referidos anteriormente, por isso, é necessária optar por uma abordagem diferente.

Nesta abordagem optou-se por **comparar a média da amostra X**, dada pela Equação 3.11, com a **Especificação média**, dada pela Equação 3.12.

$$\mu \text{ ou } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3.11)$$

Onde n é a dimensão da amostra e x_i corresponde aos valores tomados pelo parâmetro X.

$$\text{Especificação média ou } \bar{E} = \frac{LSE + LIE}{2} \quad (3.12)$$

Através desta comparação obtém-se o Desvio médio, pela Equação 3.13.

$$\text{Desvio médio} = |\text{Especificação média} - \bar{X}| \quad (3.13)$$

O Desvio Médio é apresentado como uma percentagem relativa à Amplitude de Especificação dada pela Equação 3.14.

$$\text{Amplitude de Especificação} = LSE - LIE \quad (3.14)$$

Quando o Desvio médio apresenta uma percentagem $\geq 25\%$ relativamente à Amplitude de Especificação, a **probabilidade da variável não se encontrar centrada e não ser capaz** é superior à de uma variável que apresente um Desvio médio $< 25\%$.

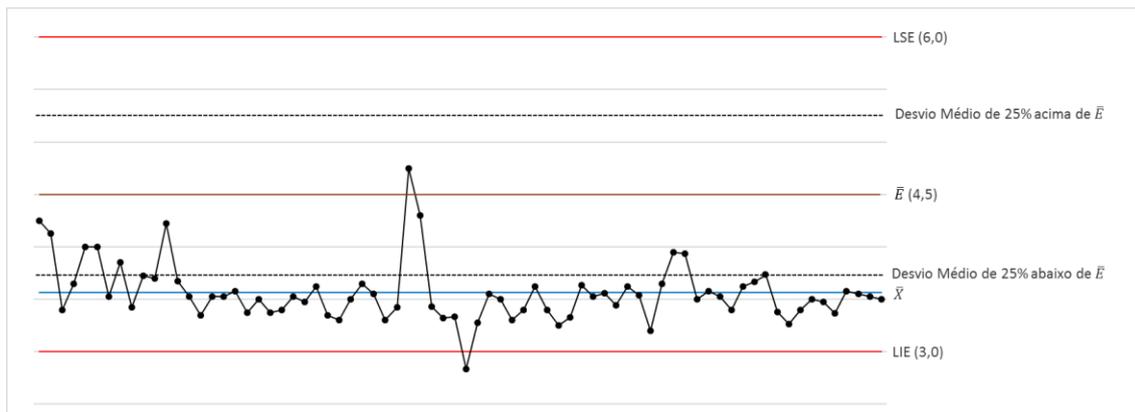


Figura 3.15 - Exemplo de Análise de Capacidade para dados não normais.

Na Figura 3.15 está representado o exemplo de uma variável com um Desvio médio > 25%. Como se pode ver \bar{X} encontra-se numa zona afastada de \bar{E} o que leva a afirmar que a probabilidade de a variável não se encontrar centrada com a especificação nem ser capaz é superior relativamente a casos em que o contrario se verifica.

3.2.6. Tabelas comparativas entre parâmetros e falhas de qualidade

Para identificar que parâmetro(s) do processo de pré-tratamento podem estar a influenciar a qualidade do revestimento foi necessária a elaboração de **Tabelas comparativas**.

Um exemplo de Tabela comparativa encontra-se representado na Tabela 3.12. Estas têm o intuito de definir uma relação entre os diversos parâmetros e as falhas de qualidade.

Para proceder à elaboração da Tabela, o primeiro passo é indicar na base de cada coluna o resultado do teste de caracterização de revestimento (p.e. Aderência) correspondente a uma determinada produção (p.e. Dia 1). De seguida em cada coluna são listados todos os parâmetros de X_1 a X_n , com os valores referentes à produção em questão.

O ponto seguinte é descobrir a relação entre os parâmetros e as falhas, para isso analisam-se os valores, assinalando o valor do parâmetro com \uparrow ou \downarrow , caso este se apresente alto ou baixo, respetivamente.

No exemplo da **Error! Not a valid bookmark self-reference**, podemos verificar que relativamente às “Falhas 1 e 2” o parâmetro X_3 apresenta um valor de 4.15, que é elevado comparativamente com as “Peças Conformes” que apresentam valores de 2.2 e 2.4. Posto isto

pode assumir-se que um valor elevado do parâmetro X3 poderá resultar em falha, sendo estes valores sombreados a vermelho.

Quanto ao parâmetro X4 podemos verificar que quando este apresenta valores elevados (300 e 325) ocorrem “Falhas”. No entanto a “Peça Conforme 1” apresenta também um valor elevado para o parâmetro X4 (312), pelo que este valor é marcado a cor de rosa por entrar em conflito com os valores referentes às “Falhas”. Tendo em conta este conflito, é necessário verificar que o parâmetro X3 referente à “Peça Conforme 1” (2.2) é baixo não entrando em conflito com os valores de X3 referentes às Falhas. O valor deste parâmetro é então sombreado a verde.

Deste exemplo é possível concluir que uma combinação de um valor elevado de X3 com um valor elevado de X4 poderá eventualmente resultar numa Falha ao nível da qualidade do revestimento.

Tabela 3.12 - Exemplo de Tabela comparativa

X1	100	↓	X1	150		X1	200	↑	X1	200	↑
X2	3,5	↑	X2	3,1		X2	2,5	↓	X2	2,5	↓
X3	4,15	↑	X3	2,2	↓	X3	4,15	↑	X3	2.4	
X4	325	↑	X4	312	↑	X4	300	↑	X4	150	↓
...				
Xn	--		Xn	--		Xn	--		Xn	--	
Falha 1 (Dia 1)			Peça Conforme 1 (Dia 2)			Falha 2 (Dia 3)			Peça Conforme 2 (Dia 4)		

3.2.7. Teste com os parâmetros que possam potencialmente influenciar a qualidade do revestimento

Após verificar que níveis dos parâmetros (i.e. alto ou baixo) poderão estar na origem de Falhas na qualidade do revestimento, surge a necessidade de atestar a veracidade desta suposição. Para isso foi efetuada uma **Simulação dos estágios de Pré-Tratamento** a manipular uma vez que não é viável interferir com o processo de produção. A simulação foi realizada com os parâmetros apresentados na Tabela 3.13

Tabela 3.13 - Testes e respetivos parâmetros efetuados na Simulação dos estágios de Pré-tratamento

Estágio a simular	Parâmetro a simular	Teste A	Teste B
Pré-Desengorduramento	Temperatura (°C)	± 52	± 47
1ª Lavagem com Água Desmineralizada (6º)	Condutividade (µS/cm)	± 50	± 110

Estágio)			
Silanos	Flúor Livre (ppm)	± 17	± 23

No **Teste A** foram simulados os **parâmetros com os valores suspeitos obtidos através da análise das Tabelas comparativas** (apresentadas Subcapítulo 4.4) e no **Teste B** foram simulados os **parâmetros fora de especificação** de acordo com o nível obtido nas Tabelas comparativas, por exemplo se o valor se aproximar do LIE, será simulado um valor do parâmetro abaixo deste.

Afim de efetuar uma simulação o mais próxima possível da realidade, foram retiradas amostras dos banhos diretamente dos tanques agregados ao processo para os recipientes apresentados na Figura 3.16.

Para garantir a temperatura durante a simulação do Pré-Desengorduramento foram utilizadas placas de aquecimento (Figura 3.16 A).

O estágio Silanos, necessita de agitação, para garantir a agitação do banho simulado recorreu-se a placas de agitação (Figura 3.16 B).

Por outro lado, a simulação 1ª Lavagem não necessitou de qualquer tipo de equipamento para a simulação.



Figura 3.16 – Simulação dos estágios de pré-tratamento: A) Silanos; B) Pré-Desengorduramento.

A simulação do processo de pré-tratamento foi realizada por imersão e os restantes estágios para além dos simulados foram aplicados por imersão nos tanques associados ao processo de produção normal. Para que a simulação por imersão fosse representativa do processo, que funciona por aspersão, foram necessários ajustes no tempo de residência da peça nos banhos. A Tabela 3.14, faz a comparação entre os tempos de residência do processo por aspersão e do processo simulado por imersão.

Tabela 3.14 - Tempo de residência por estágio para o processo por imersão e por aspersão

Estágio de pré-tratamento	Processo por imersão	Processo por aspersão
	Tempo (s)	Tempo (s)
1° - Pré-Desengorduramento	90 – 100	150
2° - Desengorduramento	110 – 120	150
3° - Desoxidação I	60 – 70	150
4° - Desoxidação II	80 – 100	150
5° - Lavagem com água desmineralizada	60 – 70	30
6° - Lavagem com água desmineralizada	60 – 70	30
7° - Silanos	90 – 100	120
8° - Lavagem com água desmineralizada	50 – 60	30
9° - Rampa com água desmineralizada	10 – 15	30

Na impossibilidade de fazer o tratamento a peças inteiras, devido à dimensão dos recipientes utilizados para simular os estágios, as seis peças (três por teste) foram divididas em 5 partes/troços. Estes troços, após sofrerem o processo de pré-tratamento simulado por imersão foram colocados no jig, de modo a prosseguirem para o processo de pintura (Figura 3.17).

Para assegurar que haveria um termo de comparação, afim de verificar se efetivamente o problema reside nos parâmetros simulados, para além das peças referentes aos testes, no jig, foram também colocadas peças que sofreram o processo de produção normal, i.e., que passaram pelo processo de pré-tratamento por aspersão. As posições nas quais as peças foram colocadas encontram-se resumidas na Tabela 3.15.



Figura 3.17 - Jig no qual foi efetuado o processo de pintura posterior aos testes de simulação do processo de pré-tratamento.

Tabela 3.15 - Ordem pela qual as peças as peças foram colocadas no jig

Posição no jig	Processo de pré-tratamento aplicado	Posição representada na Figura 3.17
1º	Teste A – Peça A1	1
2ª	Teste B – Peça B1	2
3ª até 10ª	Produção Normal	NA
11ª	Teste A – Peça A2	3
12ª	Teste B – Peça B2	4
13ª até 19ª	Produção Normal	NA
20ª	Teste A – Peça A3	5
21ª	Teste B – Peça B3	6

3.2.8. Medição de ângulos de contacto

Segundo *Streitberger* [31] uma das metodologias que pode ser utilizada para analisar se uma superfície contém material orgânico (como o óleo que apresenta um comportamento hidrofóbico) é a medição de ângulos de contacto.

A medição dos ângulos de contacto foi efetuada com base no método *Sessile drop*. Este método consiste em colocar uma gota de água desmineralizada (no caso em estudo) com um

volume de 5 a 15 microlitros, sobre o substrato metálico (previamente tratado os banhos de limpeza do pré-tratamento de acordo com os Testes A e B) e analisar a forma da gota de forma a determinar o ângulo de contacto que a extremidade da gota faz com a superfície [78].

Com a informação acerca dos ângulos de contacto é possível descrever as propriedades da superfície. Como se pode verificar pela Figura 3.18, um ângulo de contacto (θ) inferior a 90° , está associado a uma superfície hidrofílica, ou seja, que se demonstra bem desengordurada pois não contém a presença de óleo (hidrofóbico). Por outro lado, uma superfície que apresente óleo na sua composição, i.e. mal desengordurada, irá estar associada a um comportamento hidrofóbico, o que se traduzirá num $\theta \geq 90^\circ$.

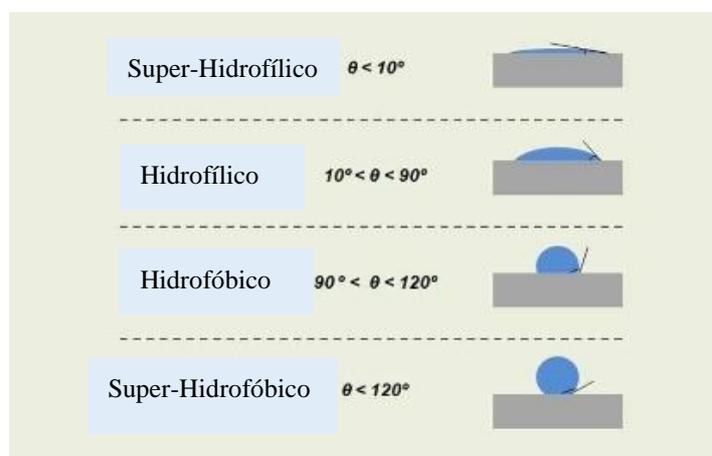


Figura 3.18 - Relação entre o ângulo de contacto e o comportamento de uma superfície [81].

A medição dos ângulos de contacto foi efetuada no Departamento de Química da FCT-UNL, recorrendo aa Goniómetro KSV Cam100 e ao respetivo software (Figura 3.19).



Figura 3.19 - Goniómetro KSV Cam100 e respetivo software.

4. Resultados

4.1. Definição do projeto a estudar

A definição do projeto a ser estudado na presente dissertação foi a etapa inicial no estudo da análise do impacto do processo de pré-tratamento químico na qualidade do revestimento de substratos de alumínio. O projeto de interesse terá, por isso, de ser um projeto que apresente falhas ao nível da qualidade do revestimento obtido.

Foi então elaborado o relatório 8D relativo ao Projeto M presente na **Error! Reference source not found.**, com o intuito de analisar a criticidade deste projeto relativamente aos

Tabela 4.1 - Relatório 8D referente ao Projeto M
problemas de qualidade.

D0 - Identificação do problema			
Efeito: Não conformidades nos testes de aderência			
D1 - Grupo de Trabalho:	D2 - Descrição do Problema:		
Responsável de qualidade Responsável de produção 1 Responsável de produção 2 Engenheiro de processo Responsável de pintura	Não conformidades nos testes de aderência efetuados nas instalações do Cliente F		
D3 - Acções de Contenção:	Eficiência	Data	Responsável
Retirar por produção e por lote 10 peças do primeiro Jig, 3 peças do Jig do meio e 10 peças do último Jig	OK	--	Qual. 1
As peças antes de dar entrada na linha são limpas com um pano com álcool de forma a remover a maior quantidade de contaminantes possível	OK	--	Qual. 1
Formação de medição de espessura e de execução do ensaio de aderência leccionada aos operadores de qualidade da linha (1 por turno) de forma a proceder a um controlo de qualidade mais imediato.	OK	--	Qual. 1
D4 - Definição das Causas Raíz	% Contribuição		
Problemas no desempenho de pré-tratamento ao nível da temperatura dos desengorduramentos devido à presença excessiva de óleo nas peças virgens	100%		
D5 - Definição das Acções Correctivas	Eficiência	Data	Responsável
Aumento do intervalo de trabalho da temperatura dos estágios de desengorduramento de 45°C a 50°C para 50°C a 55°C	NOK		Prod. 1
D6 - Implementação das Acções Correctivas	Eficiência	Data	Responsável
Aumento do intervalo de trabalho da temperatura dos estágios de desengorduramento de 45°C a 50°C para 50°C a 55°C	NOK		Prod. 1
D7 - Acções Preventivas	Data	Responsável	Implementação
Verificar a performance das peças face ao ensaio de aderência após proceder ao aumento de temperatura do desengorduramento	--	--	--
D8 - Acção de Congr. ao Grupo	Data	Responsável	Implementação
Não aplicável	--	--	--

Ao analisar a **Error! Reference source not found.** podemos verificar que este projeto demonstrou problemas de aderência em testes efetuados nas instalações do cliente F, problemas esses que se deviam, segundo o constatado na altura a uma temperatura de desengorduramento demasiado baixa tendo em conta a elevada quantidade de óleo presente nas peças virgens. Foram então definidas e aplicadas ações corretivas, tendo-se procedido a um aumento do intervalo da temperatura de trabalho dos desengorduramentos de 45 – 50 °C para 50 – 55 °C, no entanto estas ações corretivas não surtiram efeito uma vez que as peças continuaram a revelar problemas de aderência.

4.2. Identificação das potenciais causas raiz

Para proceder à identificação das potenciais causas raiz para os problemas de aderência do projeto M referidos, efetuaram-se diversas reuniões de *Brainstorming*, onde foi criado o

diagrama Causa-Efeito referente aos estágios do pré-tratamento presente na Figura 4.1. Os Diagramas referentes a cada estágio individualmente, encontram-se apresentados no ANEXO C.

A categoria Medida/Controlo é a que se considera mais crítica, uma vez que os parâmetros controlados nos banhos são de extrema importância para o processo pois são estes que ditam se o processo está a produzir dentro ou fora de especificação.

Sendo assim, foi contruído um diagrama ao qual foi dado o nome de **Diagrama Causa-Efeito Condensado**, Figura 4.2, o qual se encontra categorizado nos diferentes estágios de pré-tratamento. Em cada ramo/estágio do diagrama estão então definidos os **32 parâmetros** controlados nos banhos de **X1 a X32**. Estes parâmetros foram definidos como as **potenciais causas raiz** para o problema em questão e irão ser a base da investigação daqui em diante.

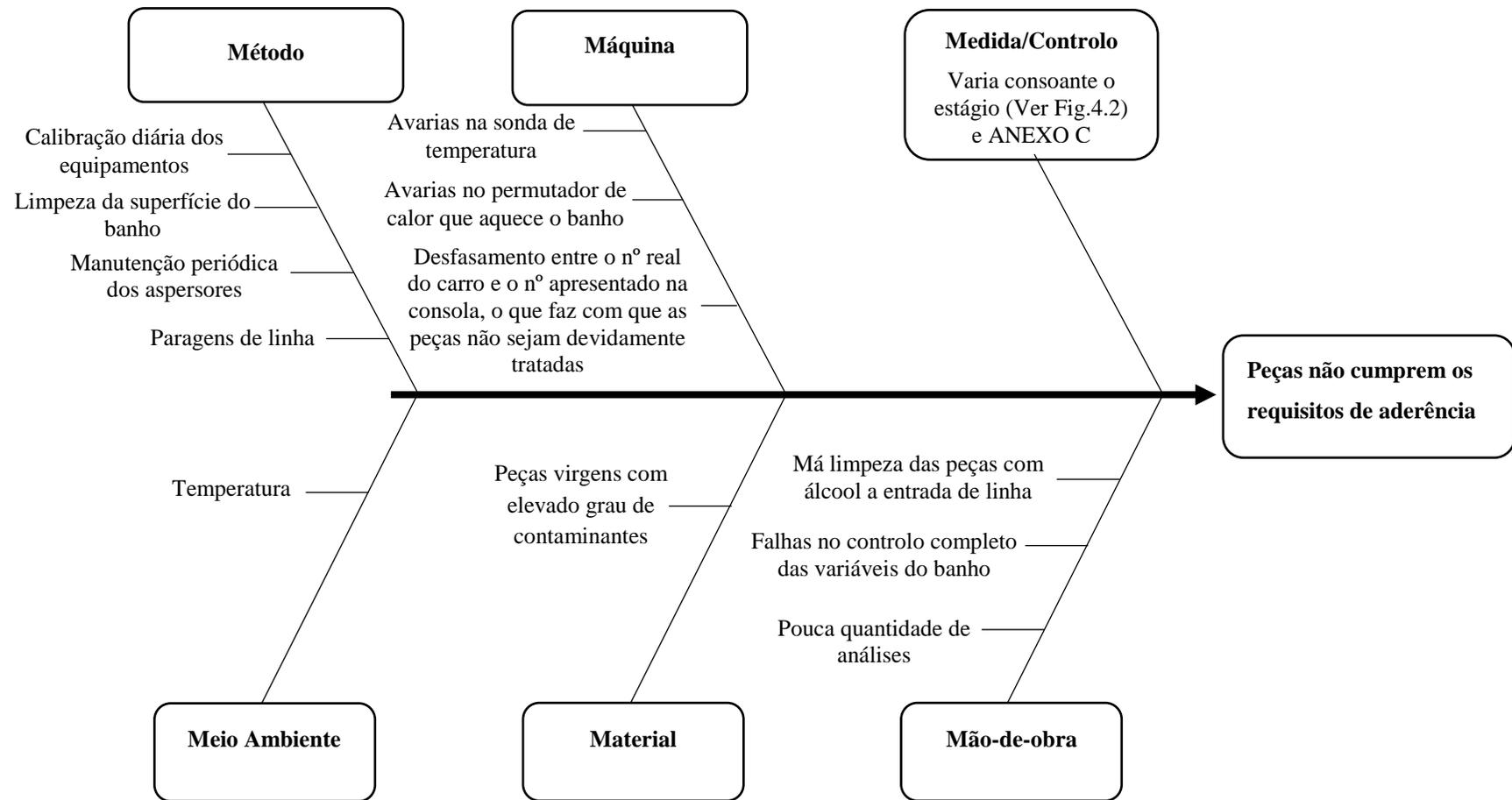


Figura 4.1 - Diagrama Causa-Efeito referente aos diferentes estágios de pré-tratamento.

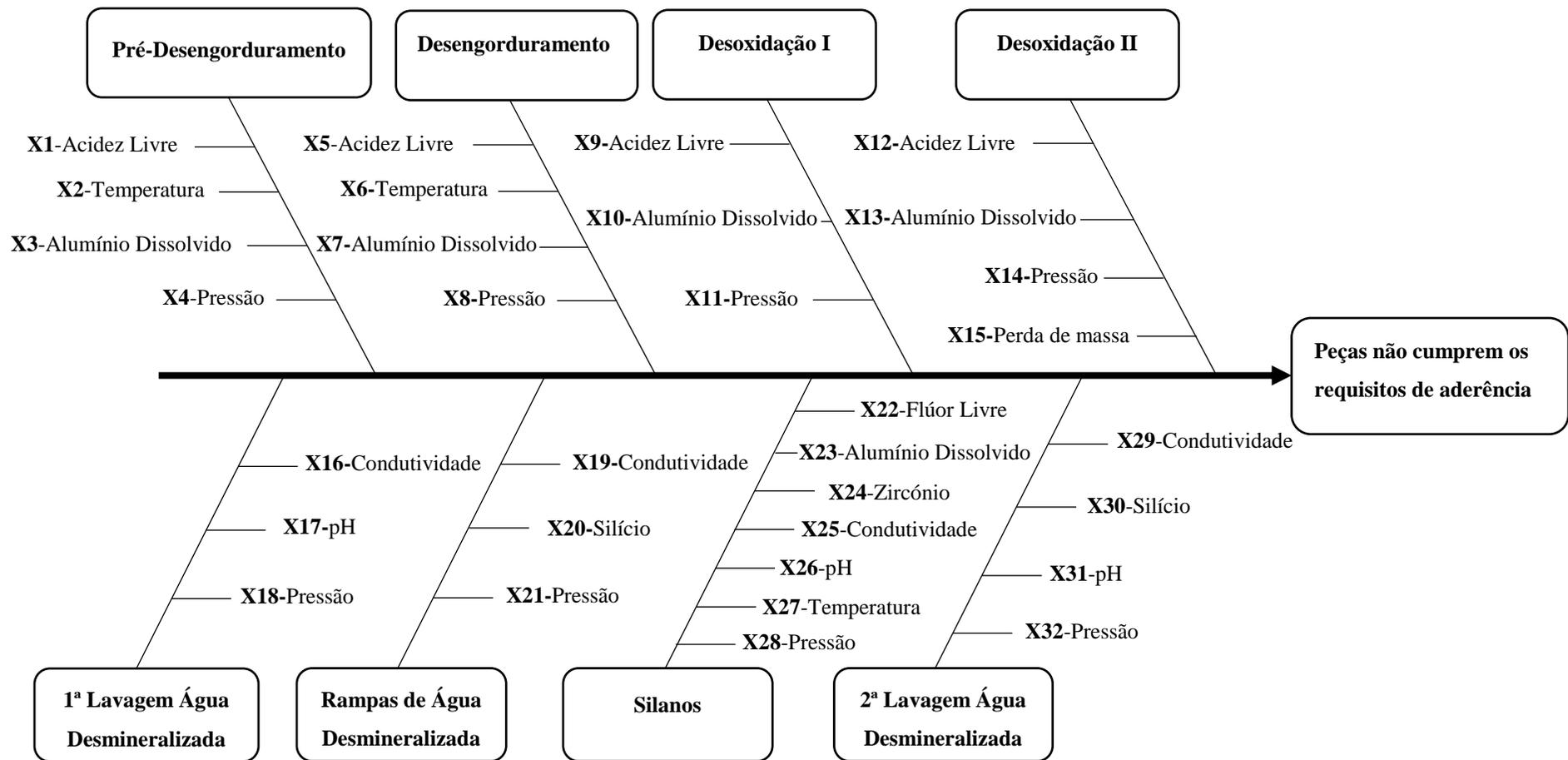


Figura 4.2 - Diagrama de Causa-Efeito Condensado referente aos parâmetros de controlo Pré-tratamento químico da linha 8

4.3. Análise da capacidade do processo

Antes de proceder à análise de capacidade foram traçados gráficos representativos da variação de cada parâmetro entre o dia 01/11/2017 e o dia 23/02/2018, de modo a verificar se este apresenta valores fora dos limites de especificação. O parâmetro Alumínio Dissolvido referente aos estágios de Pré-Desengorduramento, Desengorduramento e das duas Desoxidações (X3, X7, X10 e X13) não foram analisados devido à escassez de dados.

A análise da capacidade do processo foi efetuada de acordo com a metodologia descrita no Subcapítulo 3.2.5.

Os gráficos referentes aos testes de normalidade e às transformações *Box-Cox* quando aplicadas encontram-se apresentados no Anexo D.

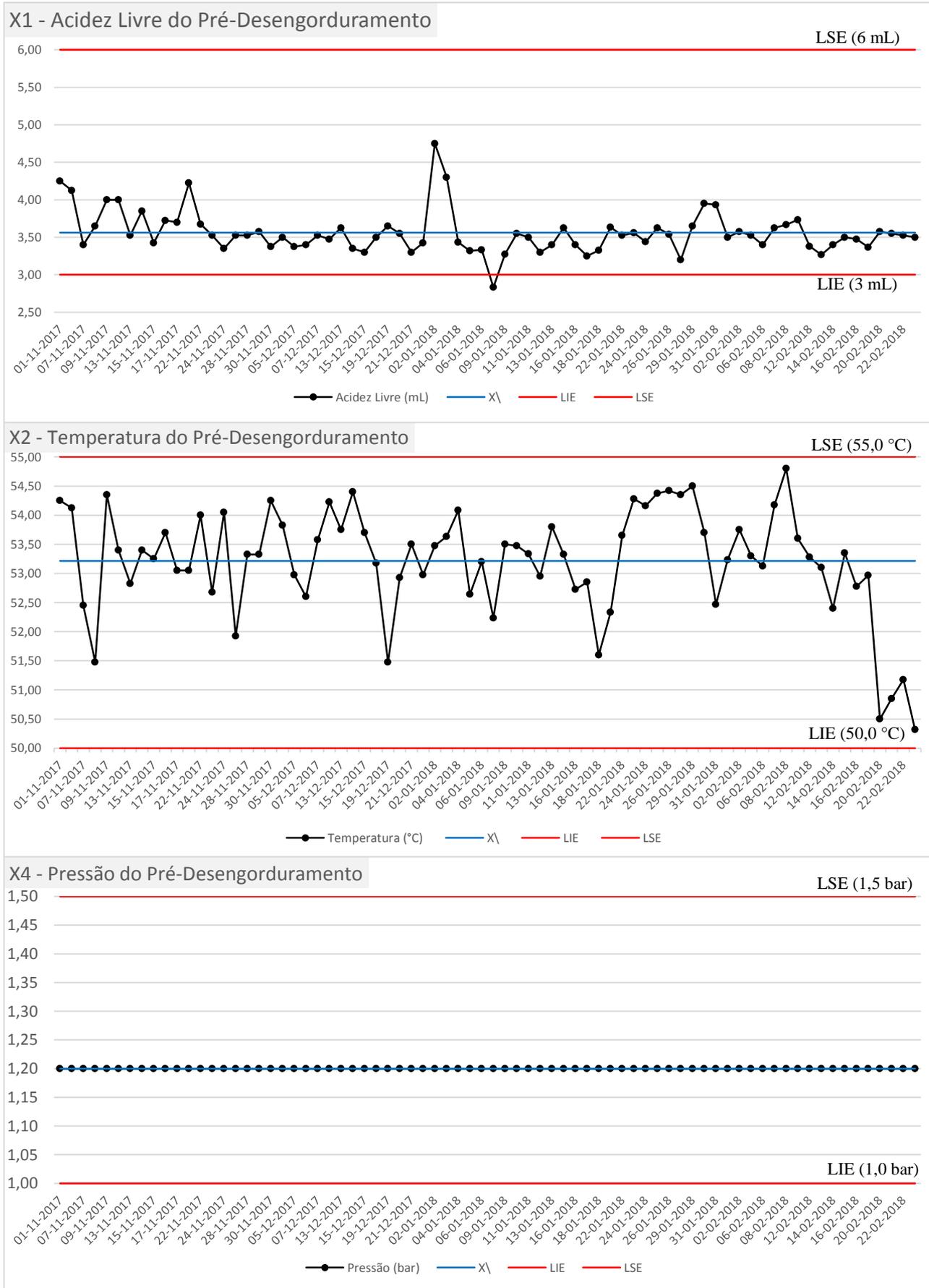
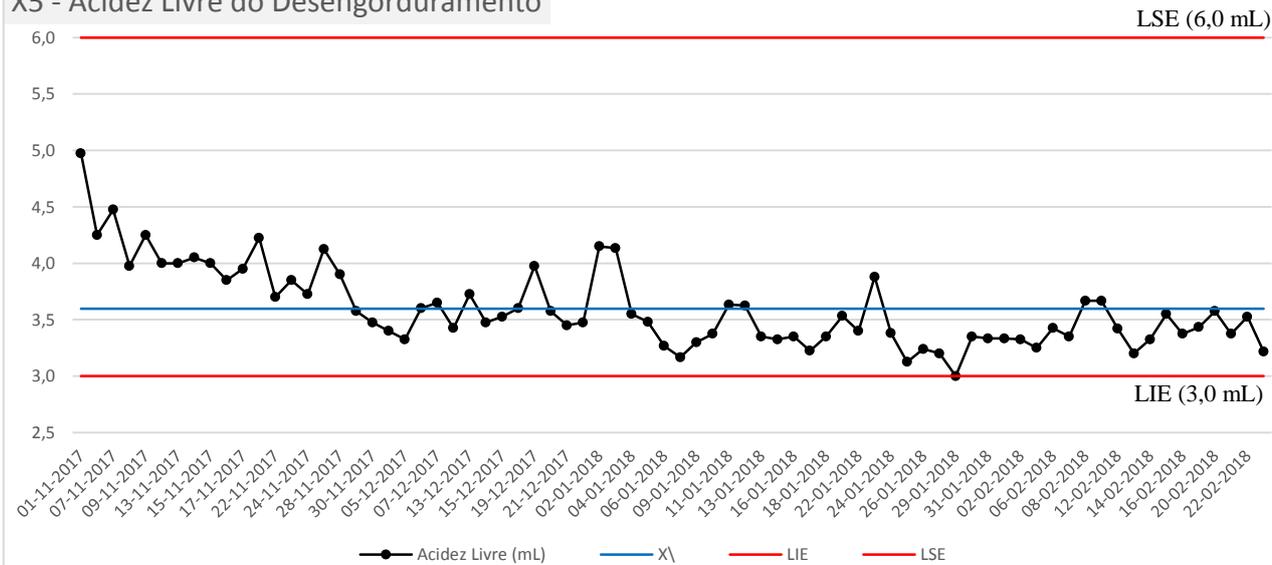
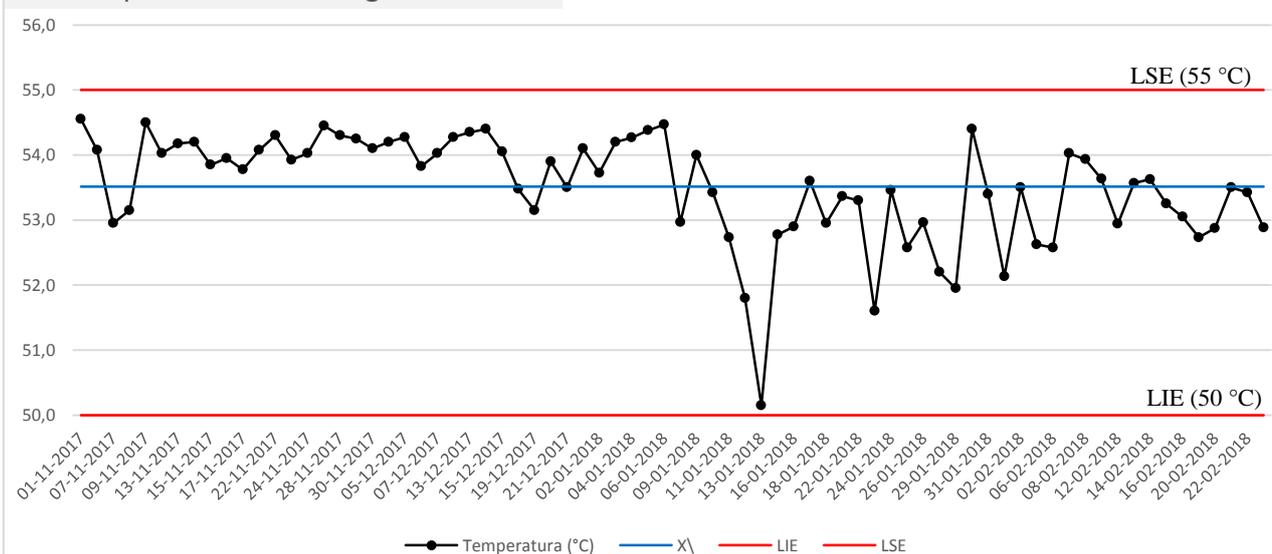


Figura 4.3 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio Pré-Desengorduramento: Acidez Livre, Temperatura e Pressão.

X5 - Acidez Livre do Desengorduramento



X6 - Temperatura do Desengorduramento



X8 - Pressão do Desengorduramento

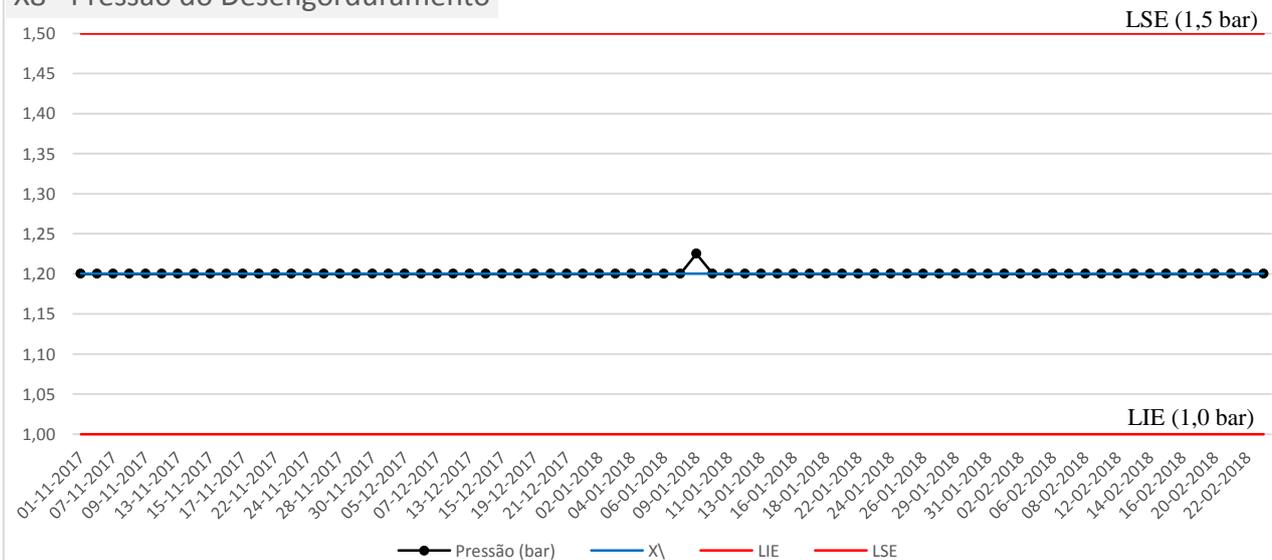


Figura 4.4 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio Desengorduramento: Acidez Livre, Temperatura e Pressão.

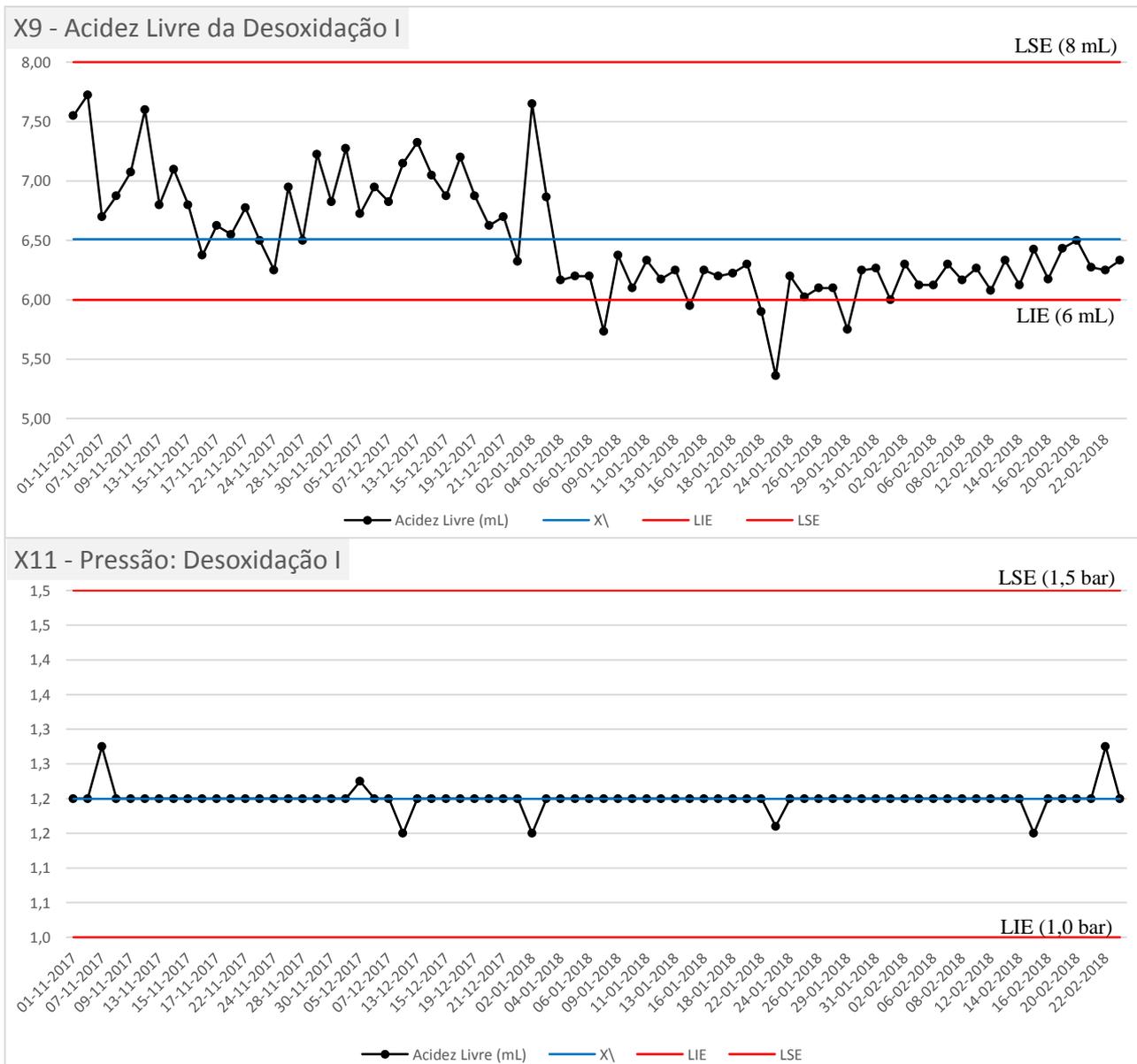
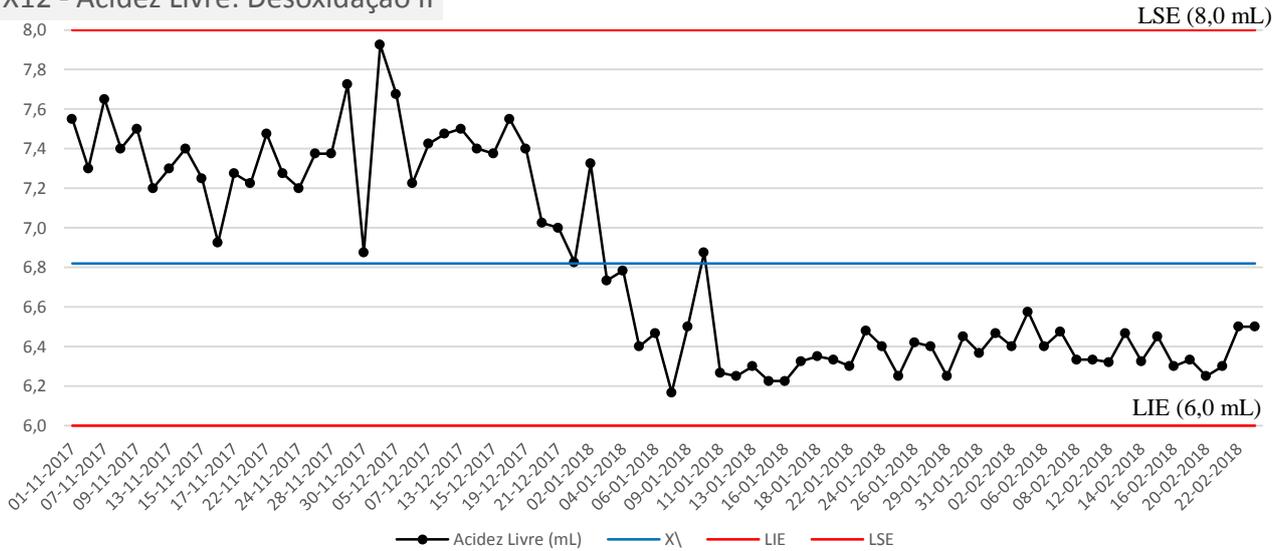
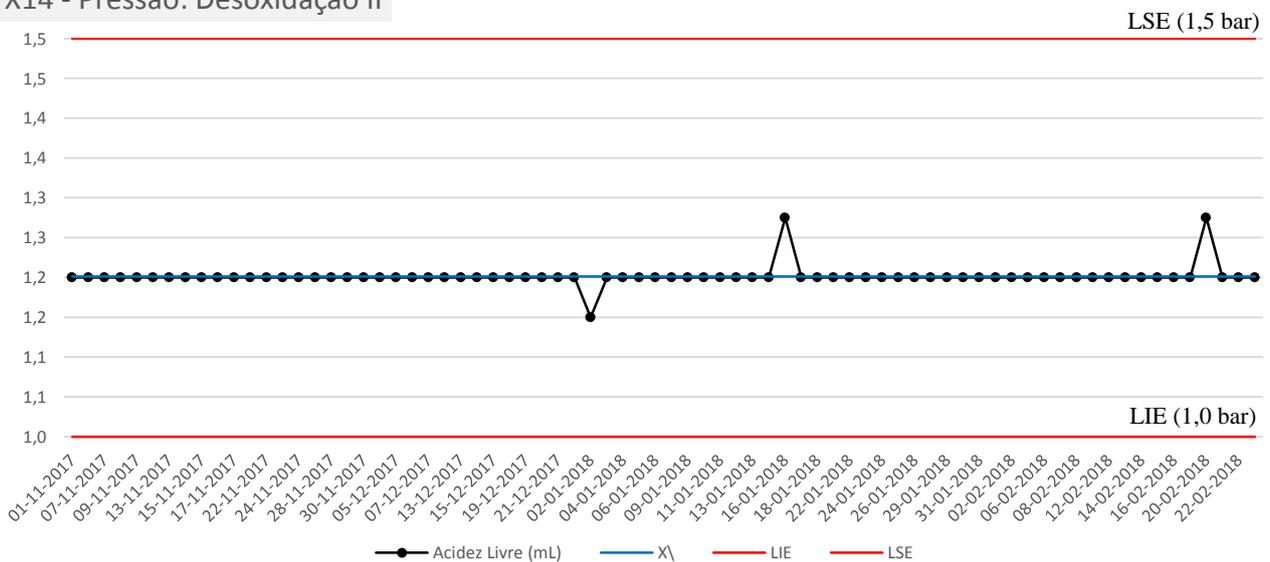


Figura 4.5 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio Desoxidação I: Acidez Livre e Pressão.

X12 - Acidez Livre: Desoxidação II



X14 - Pressão: Desoxidação II



X15 - Perda de Massa: Banhos ácidos

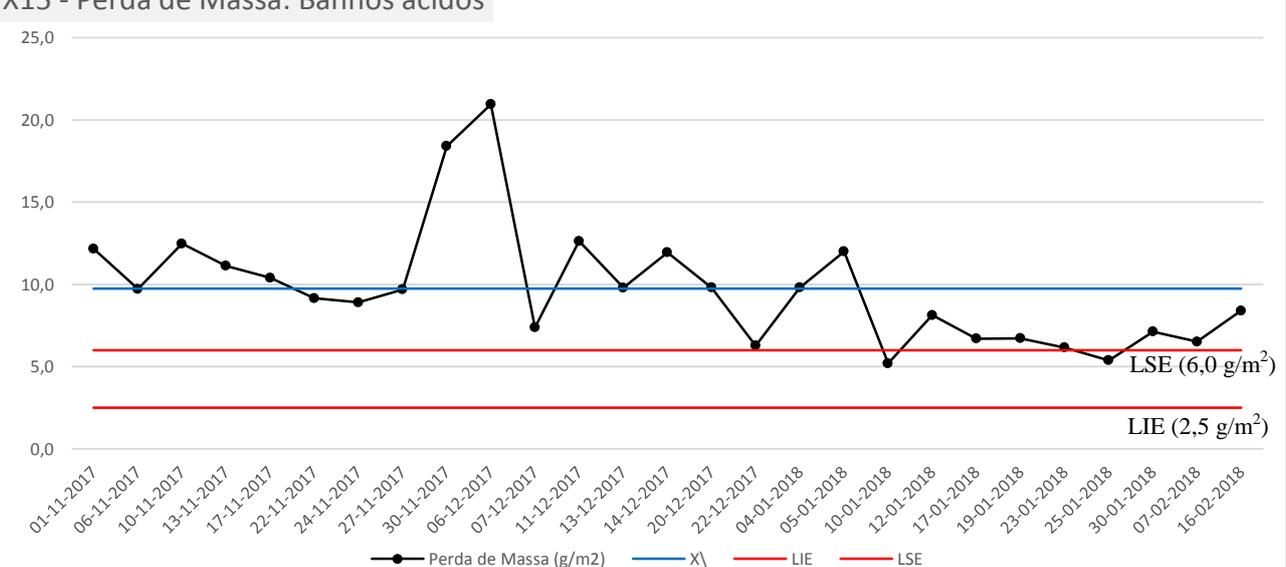
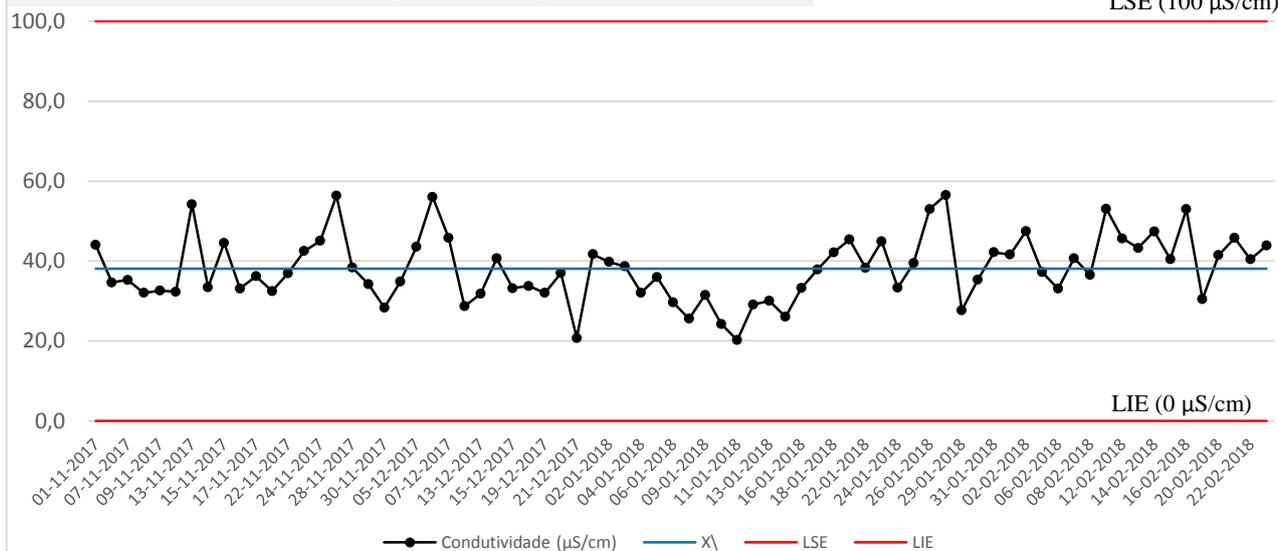
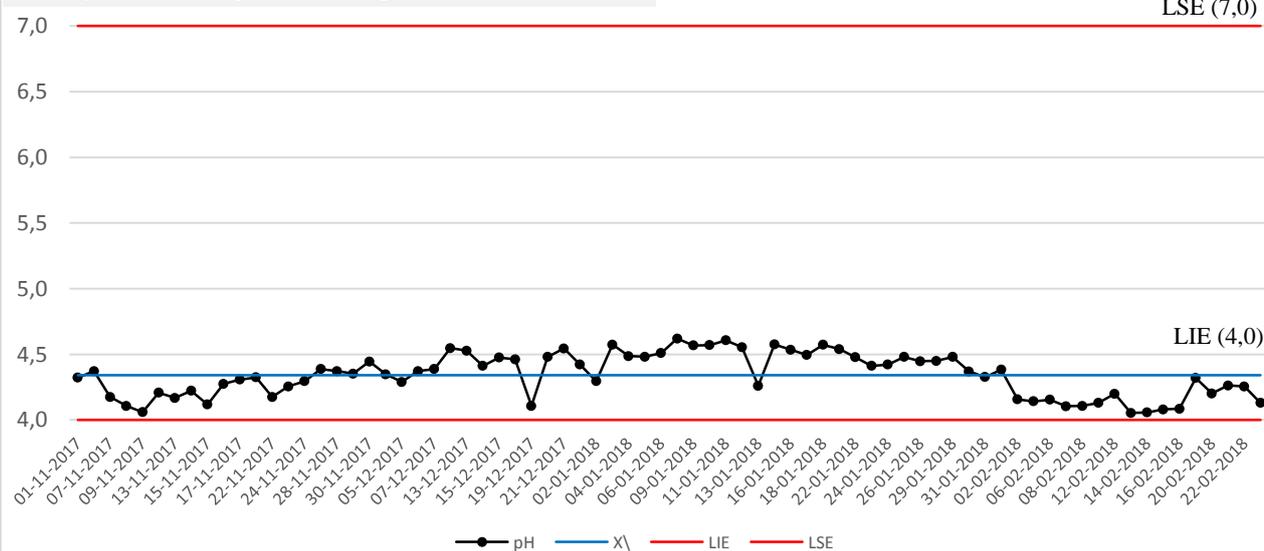


Figura 4.6 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio Desoxidação II: Acidez Livre e Pressão e ao parâmetro Perda de Massa relativo aos Banhos Ácidos.

X16 - Condutividade: 1ª Lavagem com Água Desmineralizada



X17 - pH: 1ª Lavagem com Água Desmineralizada



X18 - Pressão: 1ª Lavagem com Água Desmineralizada

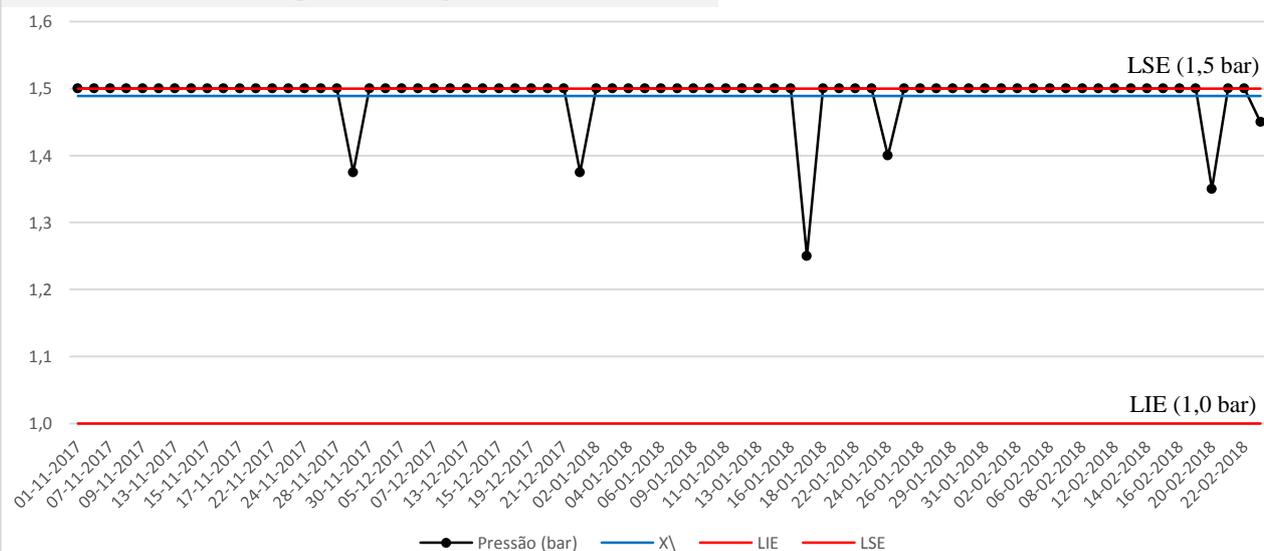
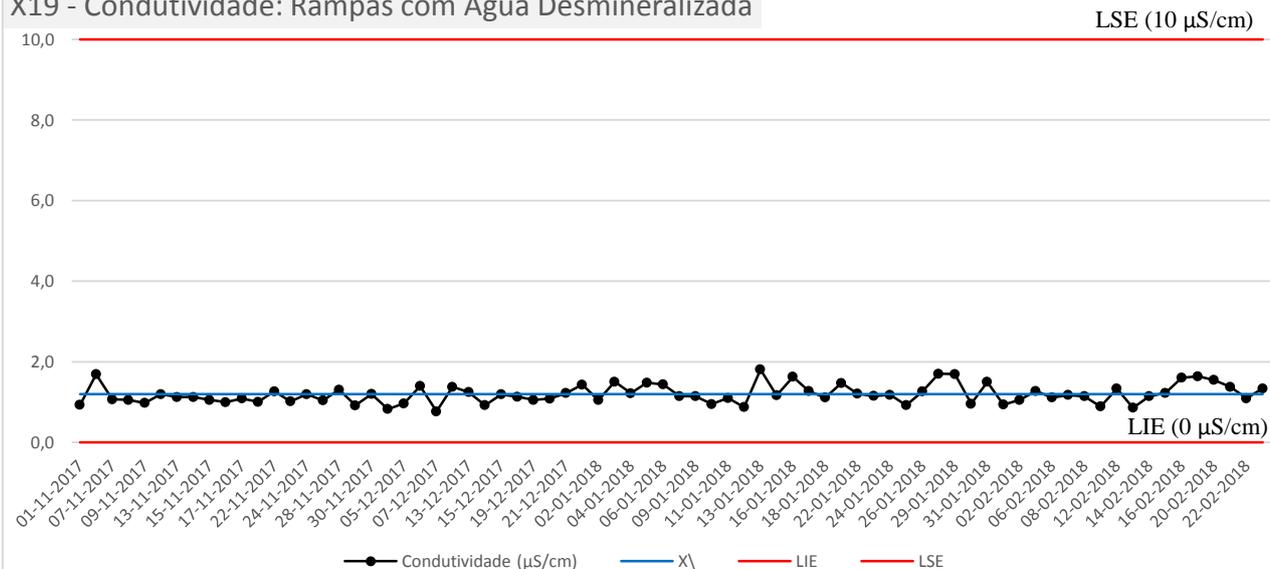
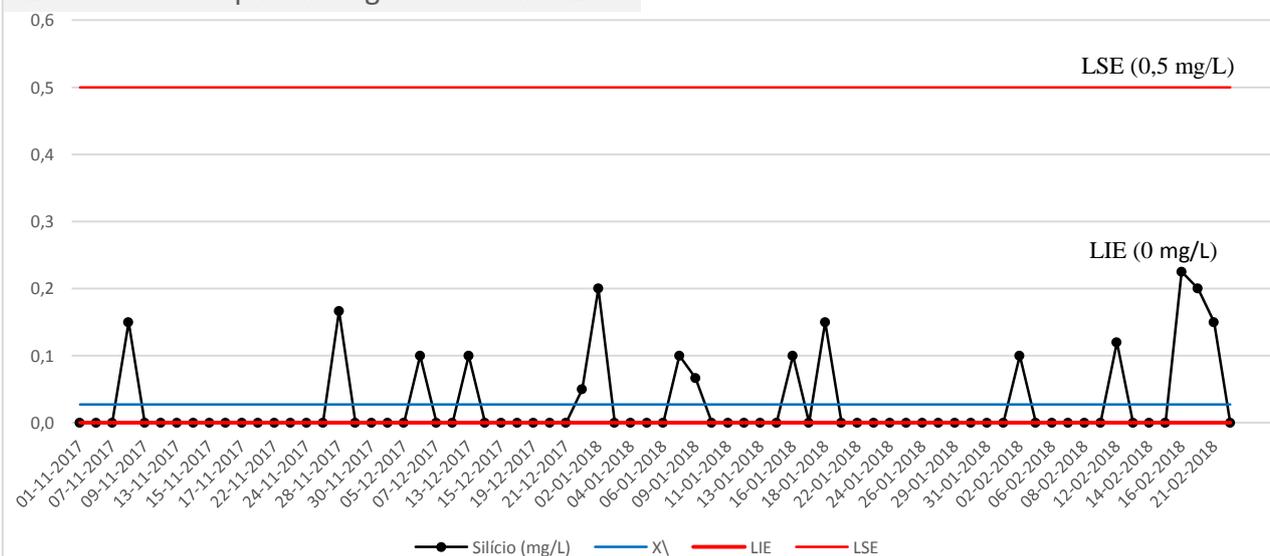


Figura 4.7 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados no estágio 1ª Lavagem com água desmineralizada: Condutividade, pH e Pressão.

X19 - Condutividade: Rampas com Água Desmineralizada



X20 - Silício: Rampas com água desmineralizada



X21 - Pressão: Rampas com água desmineralizada

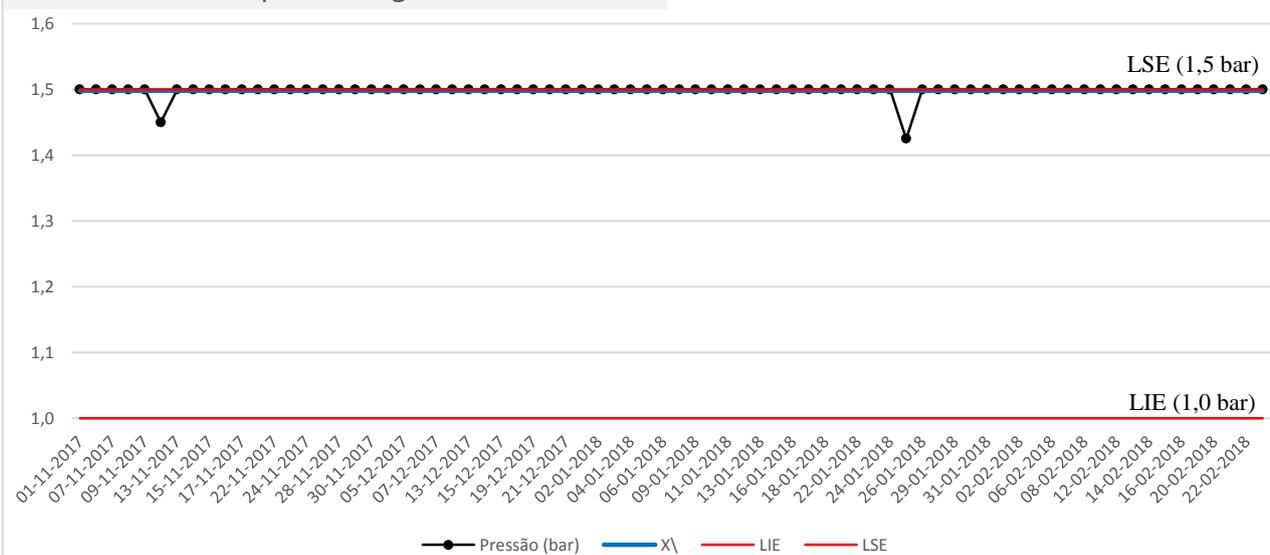


Figura 4.8 - Variação temporal referente aos parâmetros controlados nos estágios Rampas com água desmineralizada: Condutividade, Silício e Pressão.

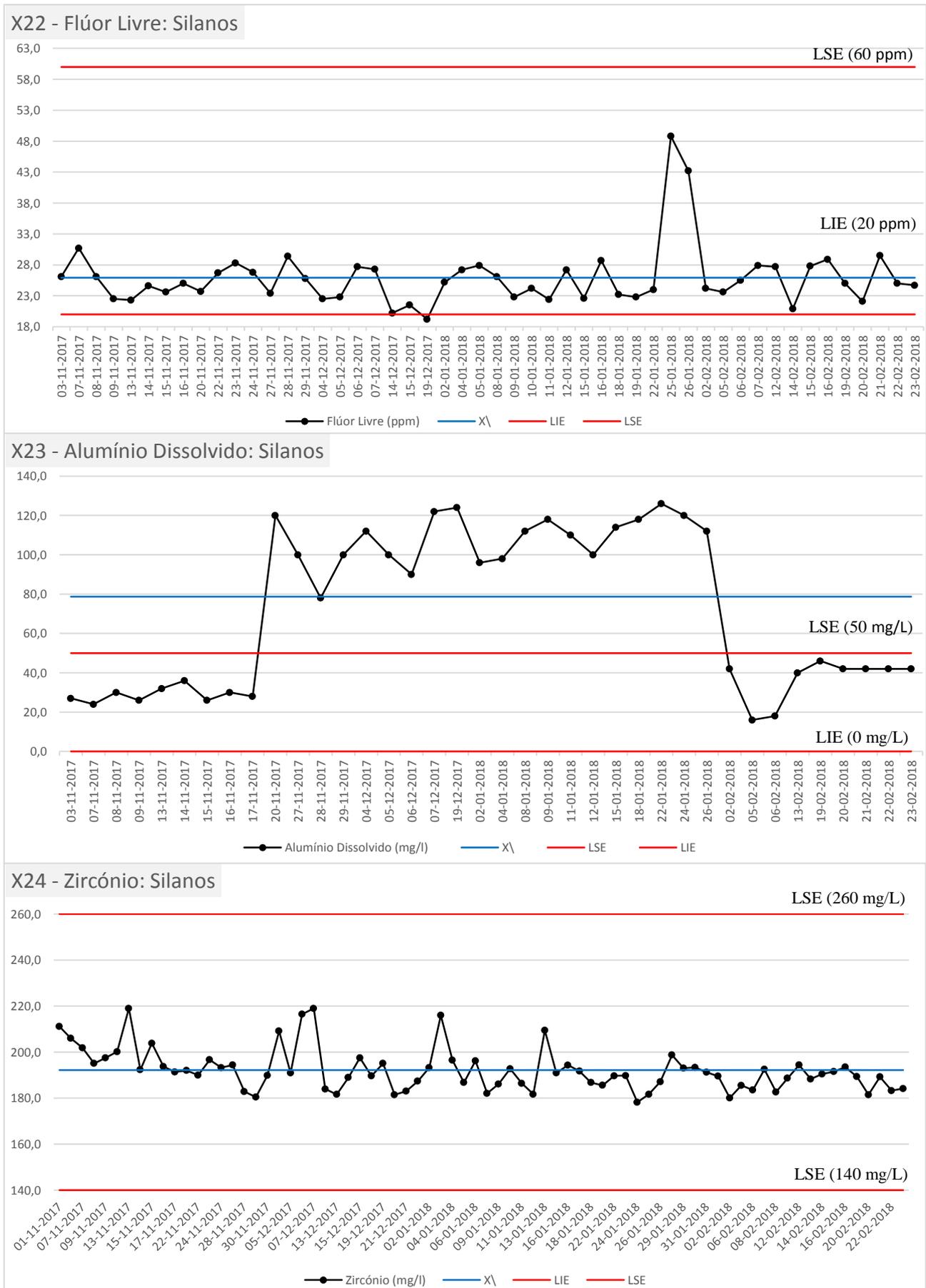


Figura 4.9 - Variação temporal referente a alguns dos parâmetros controlados no estágio Silanos: Flúor Livre, Alumínio Dissolvido e Zircónio.

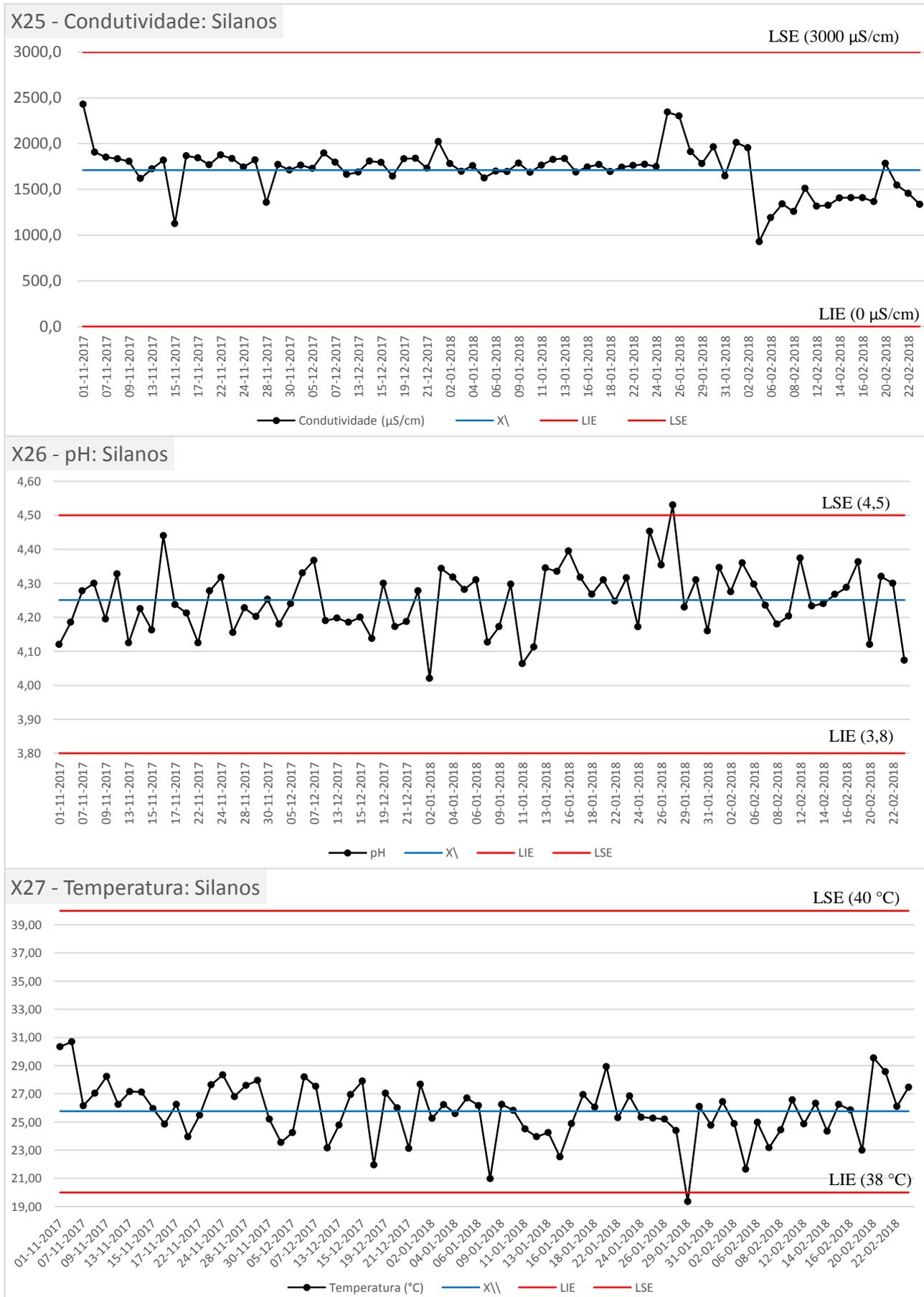
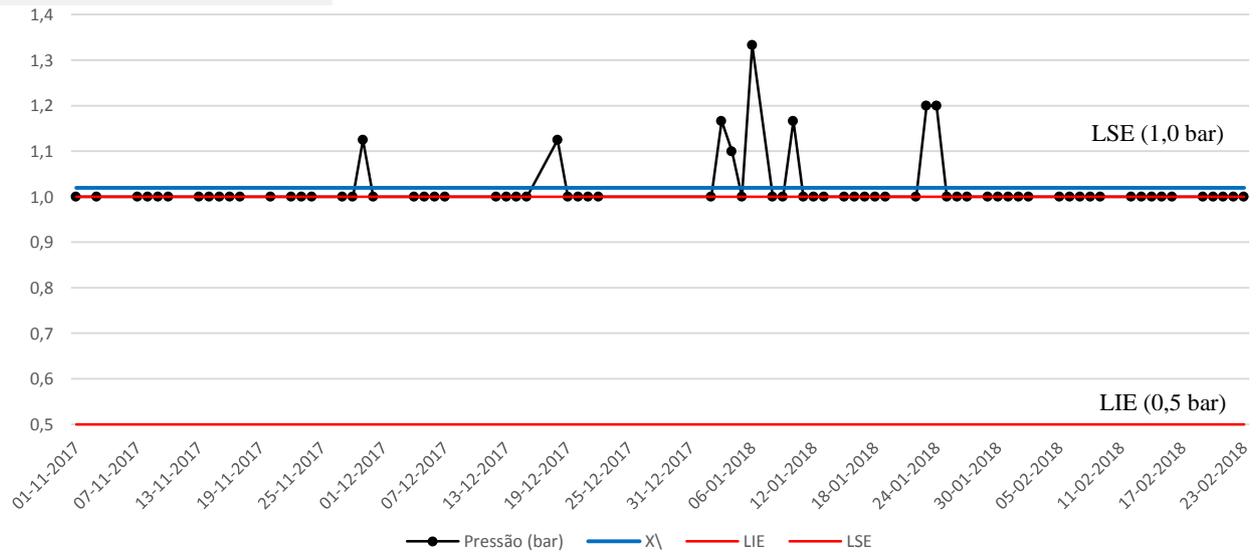
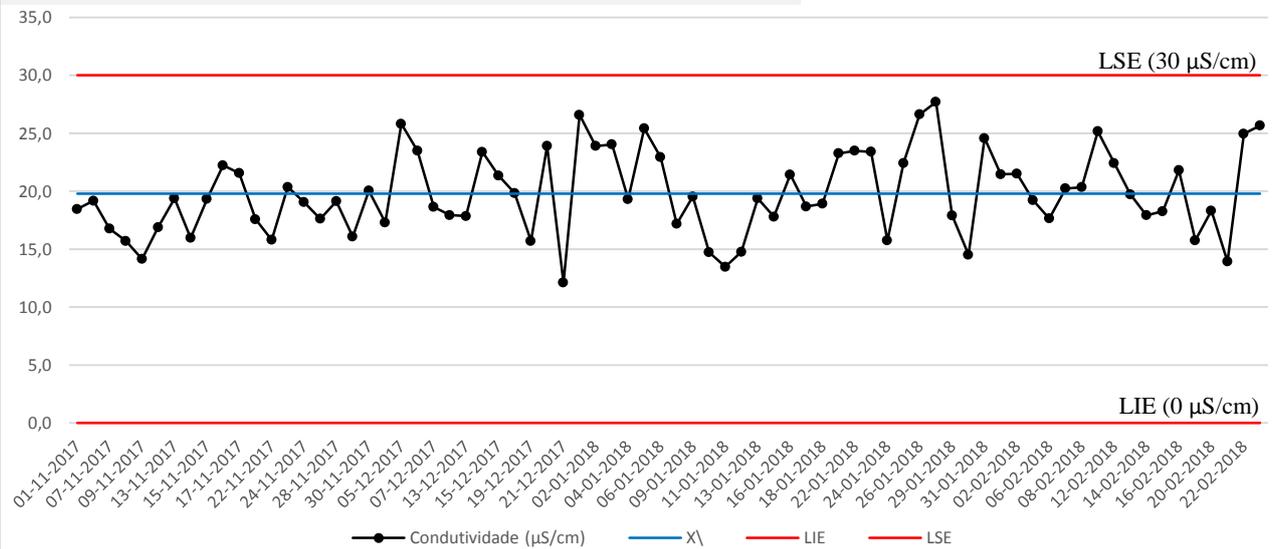


Figura 4.10 - Variação temporal referente a parâmetros controlados no estágio Silanos: Condutividade, pH e Temperatura.

X28 - Pressão dos Silanos



X29 - Condutividade: 2ª Lavagem com água desmineralizada



X30 - Silício: 2ª Lavagem com água desmineralizada

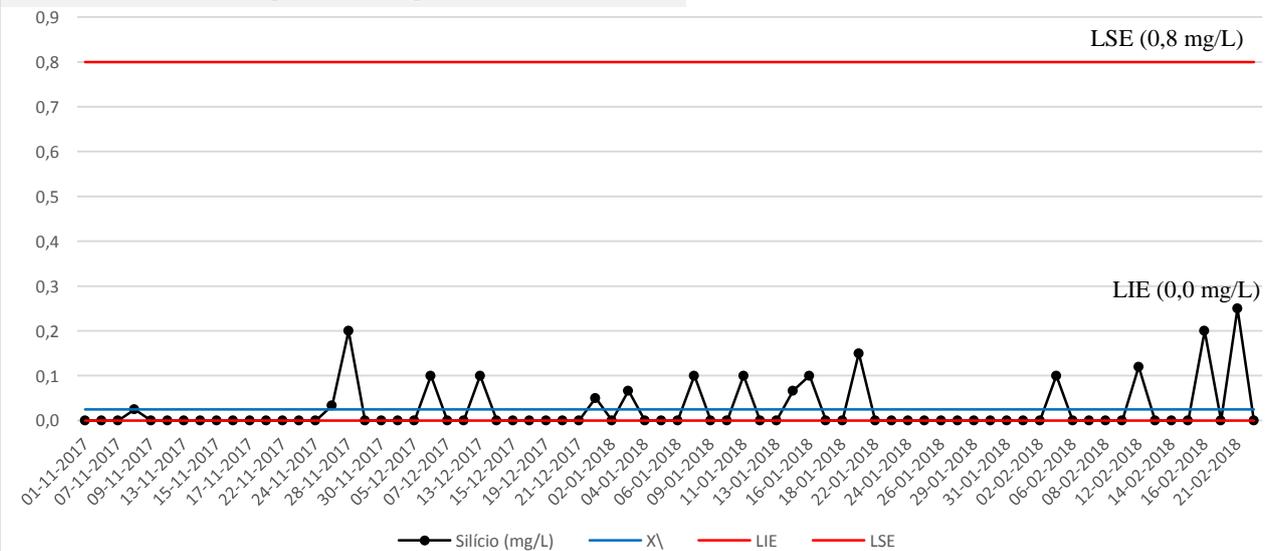
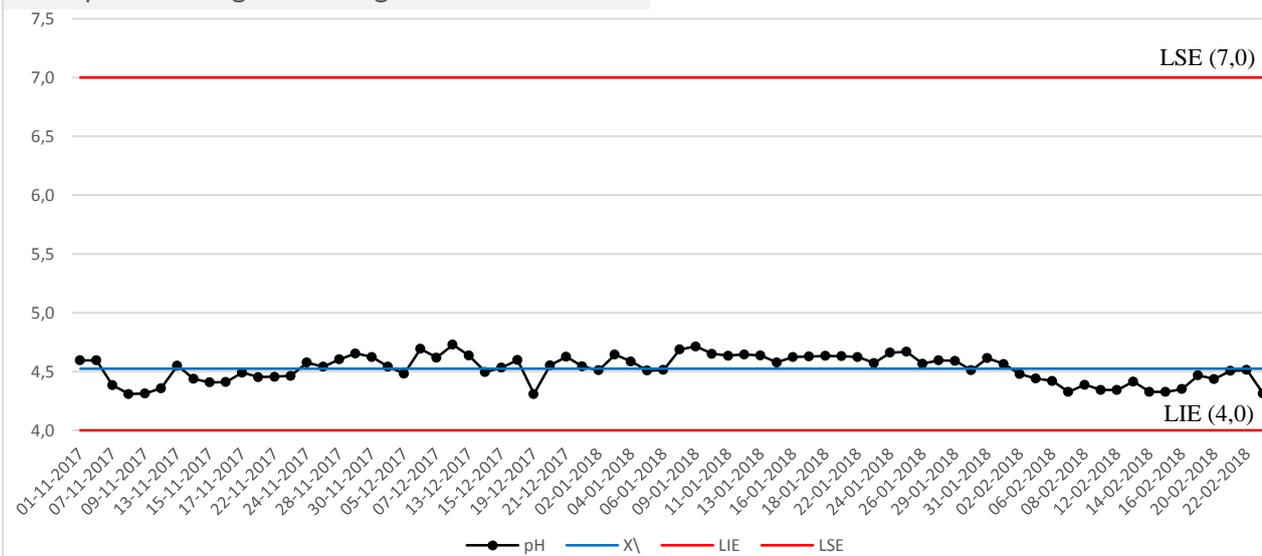


Figura 4.11 - Variação temporal referente ao parâmetro Pressão controlado no estágio Silanos e dos parâmetros Condutividade e Silício controlados no estágio 2ª Lavagem com água desmineralizada.

X31 - pH: 2ª Lavagem com água desmineralizada



X32 - Pressão: 2ª Lavagem com água desmineralizada

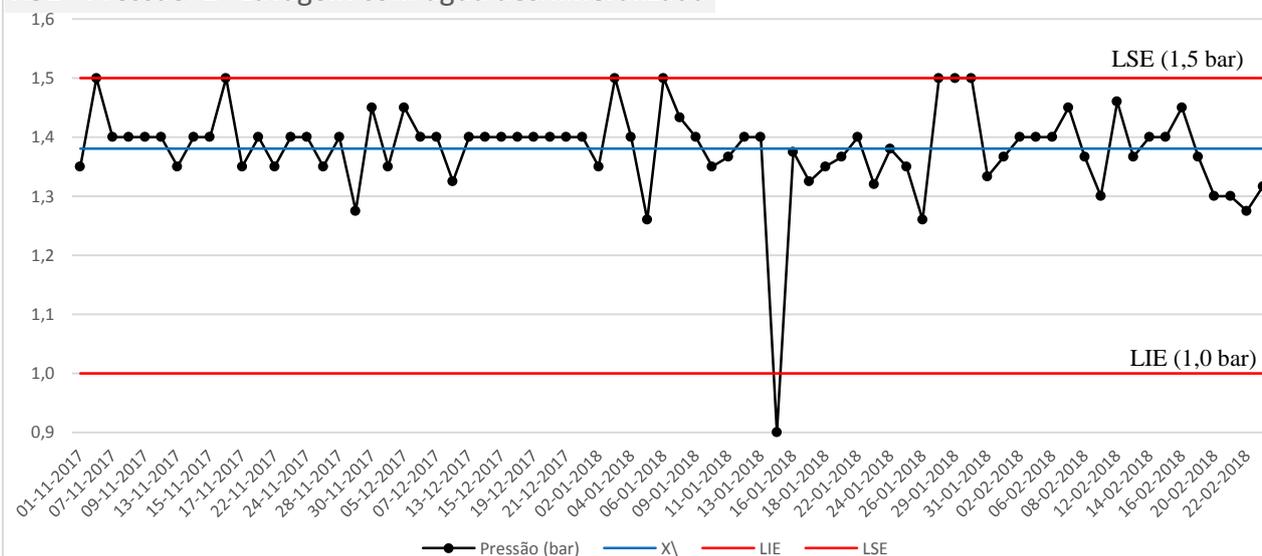


Figura 4.12 - Variação temporal referente a parâmetros controlados no estágio 2ª Lavagem com água desmineralizada: pH e Pressão.

Os Testes de normalidade demonstraram que grande parte dos parâmetros não seguem uma distribuição Normal. A Tabela 4.2 resume a Análise de Capacidade efetuada para cada um destes parâmetros.

Tabela 4.2 - Análise de Capacidade para os parâmetros cujos dados não são Normalmente Distribuídos

Parâmetro	\bar{E}	μ ou \bar{X}	Desvio médio	Desvio relativamente a \bar{E} (%)
X1	4,5	3,56	0,94	31%
X2	52,5	53,21	0,71	14%
X4	1,25	1,20	0,05	10%
X5	4,5	3,60	0,90	30%
X6	52,5	53,51	1,01	20%
X8	1,25	1,20	0,05	10%
X9	7	6,51	0,49	24%
X11	1,25	1,20	0,05	10%
X12	7	6,82	0,18	9%
X14	1,25	1,20	0,05	10%
X17	5,5	4,34	1,16	39%
X18	1,25	1,49	0,24	48%
X19	5	1,20	3,80	38%
X20	0,25	0,03	0,22	45%
X21	1,25	1,50	0,25	50%
X23	25	78,69	53,69	107%
X24	200	192,21	7,79	6%
X25	1500	1710,14	210,14	7%
X26	4,15	4,25	0,10	14%
X28	0,75	1,02	0,27	54%
X29	15	19,79	4,79	16%
X30	0,4	0,02	0,38	47%
X31	5,5	4,52	0,98	33%
X32	1,25	1,38	0,13	26%

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.2, verifica-se que os parâmetros **X1**, **X2**, **X17**, **X18**, **X19**, **X20**, **X21**, **X23**, **X28**, **X30**, **X31** e **X33** apresentam um **Desvio médio relativamente a \bar{E} superior a 25%** pelo que se pode afirmar que a probabilidade destes não se encontrarem centrados nem serem capazes é superior à dos restantes parâmetros apresentados na Tabela 4.2. O parâmetro **X9** apresenta um valor de **Desvio médio relativamente a \bar{E} de 24%** o que revela uma distância considerável à Especificação média, sendo assim, para este parâmetro a par dos já mencionados é também presumida uma probabilidade mais baixa de se encontrar centrado e ser capaz.

O Teste de normalidade referente aos parâmetros **X15** e **X22** demonstrou também que os dados não seguem uma Distribuição Normal. No entanto, estes **foram os únicos dois**

parâmetros para os quais foi possível transformar os dados através da transformação *Box-Cox*. Quando se procede a uma transformação de dados é necessário recalcular as variáveis \bar{X} , σ , LIE e LSE para os dados transformados. Os valores referentes a estas variáveis encontram-se sintetizados na Tabela 4.3 e a variação temporal dos dados transformados referentes aos parâmetros mencionados encontra-se representada na Figura 4.13.

Tabela 4.3 - Variáveis associadas aos parâmetros após transformação Box-Cox

Parâmetro	\bar{X}	σ	LSE Transformado	LIE Transformado
X15	0,3345	0,0552	0,632	0,408
X22	0,002	0,0004	0,0025	0,0003

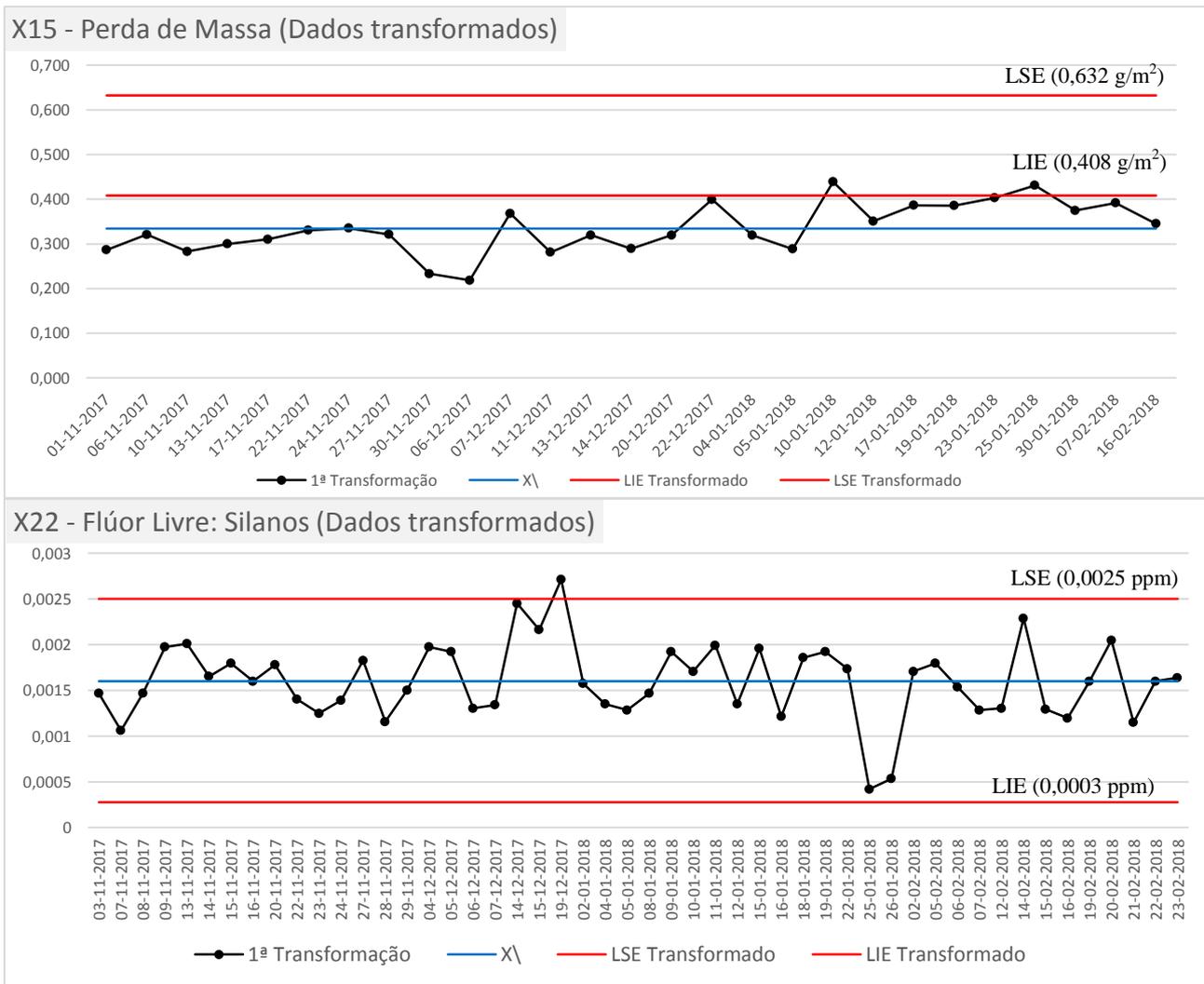


Figura 4.13 - Variação temporal dos dados transformados referentes aos parâmetros X15 e X22.

Analisando os valores para o índice C_{pk} é possível verificar que dos 3 parâmetros potencialmente capazes apenas **X16** apresenta um valor de $C_{pk} \geq 1,33$, o que leva a afirmar que este **parâmetro é capaz**.

Comparando os valores de $(C_{pk})_I$ e $(C_{pk})_S$ é possível averiguar se os parâmetros se encontram **centrados relativamente à especificação média**, o que pressupõe que a condição $(C_{pk})_I = (C_{pk})_S$ seja cumprida. Ao analisar os parâmetros apresentados na Tabela 4.4, é facilmente verificável que nenhum dos parâmetros cumpre esta condição, sendo possível afirmar que **nenhum dos parâmetros se encontra a produzir de forma centrada relativamente ao valor de especificação nominal**.

Este resultado vai de encontro a uma outra avaliação que assenta no pressuposto de que se o valor de $C_p > C_{pk}$ a média do processo estará mais próxima de um dos limites de especificação. Como se pode ver pelos valores apresentados, todos os parâmetros cumprem esta pressuposição pelo que se pode concluir, mais uma vez, que **nenhum dos parâmetros apresenta um valor da média centrado relativamente à especificação média**.

4.4. Relação entre os parâmetros e as falhas na qualidade do revestimento.

Para proceder à relação entre os parâmetros do processo de pré-tratamento e as falhas na qualidade do revestimento do projeto M, foi necessário efetuar uma recolha de dados relativamente a ambas as variáveis a comparar. Os dados recolhidos relativamente aos parâmetros já se encontram representados na Secção 4.3.

A recolha de dados referente à qualidade do revestimento do projeto M, foi efetuada entre o dia 1 de novembro de 2017 e o dia 1 de fevereiro de 2018, sempre que o projeto foi revestido (i.e., sempre que houve produção). Em cada produção, são retiradas 23 peças para ser analisada a qualidade do revestimento de acordo com todos os ensaios mencionados na Subsecção 3.2.4. No intervalo temporal estudado o projeto M foi produzido 12 vezes. Os resultados da caracterização do revestimento dessas 12 produções encontra-se sintetizado na Tabela 4.5.

*Para cruzar a informação referente aos parâmetros e à caracterização do revestimento elaboraram-se Tabelas comparativas seguindo a metodologia descrita na Subsecção 3.2.6. Foi traçada uma tabela traçada uma tabela para cada ensaio separadamente, no entanto **apenas a Tabela comparativa referente ao Ensaio referente ao Ensaio de Aderência se demonstrou conclusiva** estando representada na*

Tabela 4.6. As restantes tabelas alusivas aos demais ensaios podem ser consultadas no Anexo E.

Tabela 4.5 - Dados relativos à caracterização do revestimento do projeto M entre 1 de novembro de 2017 e 1 de fevereiro de 2018

Produção	Espessura média das 23 peças (µm)	Resultado Espessura	Aderência	Resultado Aderência	Resistência à imersão em água	Resultado Resistência à imersão em água	CCH	Resultado CCH	SST	Resultado SST
03/11/2017 (1ª Produção)	58,3	OK	Gt0	OK	Gt5 <i>c/Blistering</i>	NOK	Gt5	NOK	s/Corrosão <i>s/Blistering</i>	OK
03/11/2017 (2ª Produção)	60,76	OK	1 peça com Gt1	OK	Gt0	OK	Gt5	NOK	s/Corrosão <i>c/Blistering</i>	NOK
13/11/2017	60,132	OK	Gt0	OK	Gt3	NOK	Gt0	OK	s/Corrosão <i>s/Blistering</i>	OK
27/11/2017	56,85	OK	Gt5	NOK	Gt0	OK	Gt1	OK	s/Corrosão <i>s/Blistering</i>	OK
29/11/2017	64,42	OK	Gt0	OK	Gt0	OK	Gt1	OK	s/Corrosão <i>c/Blistering</i>	NOK
04/01/2018	61,70	OK	1 peça com Gt2	NOK	Gt4 <i>c/Blistering</i>	NOK	Gt0	OK	s/Corrosão <i>s/Blistering</i>	OK
08/01/2018	59,98	OK	1 peça com Gt2	NOK	Gt3 <i>c/Blistering</i>	NOK	Gt0 <i>c/Blistering</i>	NOK	s/Corrosão <i>s/Blistering</i>	OK
09/01/2018	61,77	OK	3 peças com Gt1	OK	Gt5 <i>c/Blistering</i>	NOK	Gt5	NOK	s/Corrosão <i>c/Blistering</i>	NOK
12/01/2018	62,44	OK	2 peças com Gt1	OK	Gt1 <i>c/Blistering</i>	NOK	Gt0	OK	s/Corrosão <i>s/Blistering</i>	OK
18/01/2018	57,94	OK	Gt5	NOK	Gt5 <i>c/Blistering</i>	NOK	Gt0	OK	s/Corrosão <i>s/Blistering</i>	OK
24/01/2018 (1ª Produção)	60,9	OK	Gt0	OK	Gt0	OK	Gt0	OK	s/Corrosão <i>s/Blistering</i>	OK
24/01/2018 (2ª Produção)	60,49	OK	1 peça com Gt2	NOK	Gt5	NOK	Gt1	OK	s/Corrosão <i>s/Blistering</i>	OK

Tabela 4.6 - Tabela comparativa entre os parâmetros dos diversos estágios do Pré-tratamento e as Falhas no Ensaio de Aderência

X1	4,5	X1	4,3	X1	4	X1	3,3	X1	3,5	X1	3,8	X1	3,5	X1	3,4	X1	3,5	X1	3,5	X1	3	X1	3,5
X2	53,9	X2	54,1	X2	54,1	X2	52,6	X2	53,1	X2	54,1	X2	53,1	X2	53,9	X2	54,4	X2	51,6	X2	53,8	X2	53
X3	--	X3	--	X3	--	X3	1,4	X3	1,76	X3	--	X3	--										
X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2										
X5	4,5	X5	4,3	X5	4	X5	4	X5	3,6	X5	3,7	X5	3,5	X5	3	X5	3,5	X5	3,5	X5	3	X5	3,5
X6	53,2	X6	54,3	X6	54,2	X6	54,3	X6	54,2	X6	54,4	X6	54,4	X6	54,6	X6	52,4	X6	51,1	X6	53,8	X6	51,7
X7	--	X7	--	X7	--	X7	0,83	X7	1,08	X7	--	X7	--										
X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2										
X9	8	X9	7,9	X9	7,5	X9	6,8	X9	7,4	X9	5,9	X9	6	X9	6,5	X9	6,5	X9	6,3	X9	6,5	X9	6,5
X10	--	X10	--	X10	--	X10	0,79	X10	0,65	X10	--	X10	--										
X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2										
X12	6,5	X12	7,5	X12	7,5	X12	7,5	X12	7,8	X12	6,5	X12	6,4	X12	6,5								
X13	--	X13	--	X13	--	X13	--	X13	0,79	X13	--	X13	--										
X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2										
X16	36	X16	36,1	X16	47,4	X16	54,7	X16	28,1	X16	24,1	X16	27,5	X16	33,7	X16	38,5	X16	40,6	X16	29,3	X16	36,7
X17	4,38	X17	4,32	X17	4,1	X17	4,3	X17	4,47	X17	4,5	X17	4,58	X17	4,57	X17	4,46	X17	4,57	X17	4,43	X17	4,47
X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5										
X19	2,25	X19	1,98	X19	0,76	X19	0,96	X19	0,75	X19	1,39	X19	1,49	X19	1,62	X19	0,7	X19	0,72	X19	1,1	X19	0,9
X20	0	X20	0	X20	--	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0
X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5										
X22	26,1	X22	26,1	X22	22,3	X22	23,4	X22	25,8	X22	27,2	X22	26,1	X22	22,8	X22	27,2	X22	23,2	X22	48,8	X22	48,8
X23	27	X23	27	X23	32	X23	100	X23	100	X23	98	X23	112	X23	118	X23	100	X23	118	X23	120	X23	120
X24	167	X24	219	X24	219	X24	195	X24	180	X24	198	X24	180	X24	192	X24	198	X24	181	X24	166	X24	182
X25	1667	X25	1870	X25	1743	X25	1822	X25	1756	X25	1667	X25	1918	X25	1758	X25	1970	X25	1526	X25	1988	X25	1727
X26	4,17	X26	4,2	X26	4,19	X26	4,24	X26	4,13	X26	4,27	X26	3,9	X26	4,14	X26	4,26	X26	4,15	X26	4,32	X26	4,19
X27	31,2	X27	31,9	X27	29,6	X27	28,2	X27	27,4	X27	27	X27	20,1	X27	23,4	X27	26,5	X27	27,9	X27	25,2	X27	28,7
X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1,5										
X29	23,5	X29	21,8	X29	16,4	X29	25,4	X29	11,3	X29	16,9	X29	17,8	X29	28,4	X29	16,3	X29	17,5	X29	10,1	X29	16,1
X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0										
X31	4,67	X31	4,56	X31	4,43	X31	4,55	X31	4,71	X31	4,63	X31	4,69	X31	4,63	X31	4,62	X31	4,61	X31	4,7	X31	4,6
X32	1,5	X32	1,5	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,5	X32	1,5	X32	1,5	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3
03/11/2017	03/11/2017	13/11/2017	27/11/2017	29/11/2017	04/01/2018	08/01/2018	09/01/2018	12/01/2018	18/01/2017	24/01/2018	24/01/2018												
Gt0 (BOB)	1 Gt1	Gt0 (BOB)	Gt5 (WOW)	Gt0 (BOB)	1 Gt2	1 Gt2	3 Gt1	2 Gt1	Gt5 (WOW)	Gt0 (BOB)	1 Gt2												

Analisando a

Tabela 4.6, pode verificar-se que existem produções, ou seja, datas sombreadas a verde, vermelho e cor de laranja, estas representam as produções OK, as NOK mais graves e as NOK menos graves, respetivamente. A diferenciação entre as produções NOK mais graves e menos graves foi realizada por não ser possível determinar um padrão nos valores dos parâmetros comum a todas as produções NOK. Por essa razão, apenas as produções NOK mais graves, de dia 27/11/2017 e de dia 18/01/2018 foram alvo de análise de forma a determinar o padrão mencionado.

Assim, considerando apenas estas duas produções como NOK, é possível verificar que ambas apresentam, relativamente às restantes produções, um valor baixo para o parâmetro X2 (52,6 e 51,6), um valor alto para o parâmetro X16 (54,7 e 40,6) e um valor baixo para o parâmetro X22 (23,4 e 23,2), todos eles sombreados a vermelho na

Tabela 4.6. No entanto, relativamente ao parâmetro X22, as produções OK do dia 13/11/2017 e 09/01/2018 entram conflito com o padrão apresentado pelas produções NOK, apresentando valores para o parâmetro X22 (sombreados a rosa) inferior ao destas. Contudo, é necessário ainda analisar os parâmetros X2 e X16. Quanto a X16 é possível verificar que a produção de dia 13/11/2017 apresenta também um valor alto (47,4), entrando em conflito com o padrão. Todavia, ao analisar o parâmetro X2, verifica-se que ao contrário das produções NOK, as produções OK apresentam um valor elevado deste parâmetro não entrando em conflito de modo algum com o padrão detetado.

Posto isto, é possível afirmar que **a combinação de parâmetros que se apresenta como potencialmente crítica à qualidade do revestimento**, neste caso, à falha no Ensaio de Aderência seria a combinação de **um valor baixo (a rondar os 52 °C) para o parâmetro X2 (Temperatura do Pré-Desengorduramento), com um valor elevado (a rondar os 50 µS/cm) para o parâmetro X16 (Condutividade da 1ª Lavagem com água desmineralizada) e de um valor baixo (a rondar os 23 ppm) do parâmetro X22 (Flúor Livre dos Silanos)**. Teoricamente, e pela análise efetuada, a combinação destes 3 parâmetros com os respetivos níveis resultará num revestimento com uma aderência reduzida ao substrato.

4.5. Ensaios de comprovação dos parâmetros que potencialmente críticos à qualidade do revestimento (Teste A, Teste B e Produção Normal)

De forma a averiguar se a combinação dos 3 parâmetros mencionada na Secção anterior realmente influencia a qualidade do revestimento foram efetuados ensaios de comprovação. Estes ensaios seguiram a metodologia descrita na Subsecção 3.2.7 e os resultados obtidos tanto para a medição dos ângulos de contacto como para a caracterização do revestimento para cada um deles será apresentada nas Secções seguintes.

A Tabela 4.7 demonstra os valores dos parâmetros do processo de pré-tratamento aplicado às peças aquando da realização dos ensaios de comprovação.

Tabela 4.7 - Parâmetros dos estágios de pré-tratamento alusivos a cada ensaio de comprovação

Estágio	Parâmetro	Especificação	Teste A Parâmetros suspeitos	Teste B Parâmetros fora de especificação	Produção Normal
Pré Desengorduramento	X1 - Acidez Livre (ml)	3,0 - 6,0	3,8	3,8	3,7
	X2 - Temperatura (°C)	50 - 55	52,1	46,9	54,1
	X3 - Alumínio Dissolvido (g/l)	< 2,5	1,75	1,75	1,75
	X4 - Pressão (bar)	1,0 - 1,5	NA	NA	1,2
Desengorduramento	X5 - Acidez Livre (ml)	3,0 - 6,0	3,4	3,4	3,4
	X6 - Temperatura (°C)	50 - 55	54,3	54,3	54,3
	X7 - Alumínio Dissolvido (g/l)	< 2	1,3	1,3	1,3
	X8 - Pressão (bar)	1,0 - 1,5	NA	NA	1,2
Desoxidação I	X9 - Acidez Livre (ml)	6,0 - 8,0	6,4	6,4	6,4
	X10 - Alumínio Dissolvido (g/l)	< 1,5	0,88	0,88	0,88
	X11 - Pressão (bar)	1,0 - 1,5	NA	NA	1,2
Desoxidação II	X12 - Acidez Livre (ml)	6,0 - 8,0	6,5	6,5	6,5
	X13 - Alumínio Dissolvido (g/l)	< 0,8	1,3	1,3	1,3
	X14 - Pressão (bar)	1,0 - 1,5	NA	NA	1,2
1ª Lavagem com água desmineralizada	X16 - Condutividade (µs/cm)	≤ 100	50,6	109,3	33,6
	X17 - pH	4 - 7	5,4	5,5	4,2
	X18 - Pressão (bar)	1,0 - 1,5	NA	NA	1,5
Rampas com água desmineralizada	X19 - Condutividade (µs/cm)	< 10	0,8	0,8	0,8
	X20 - Silício (mg/l)	< 0,5	0	0	0
	X21 - Pressão (bar)	1,0 - 1,5	NA	NA	1,5
Silanos	X22 - Fluor Livre (ppm)	20 - 60	22,6	14,1	30
	X23 - Alumínio Dissolvido (mg/l)	< 50	45	38	60
	X24 - Zircónio (mg/l)	140 - 260	197,5	219	195
	X25 - Condutividade (µs/cm)	≤ 3000	883	808	1053

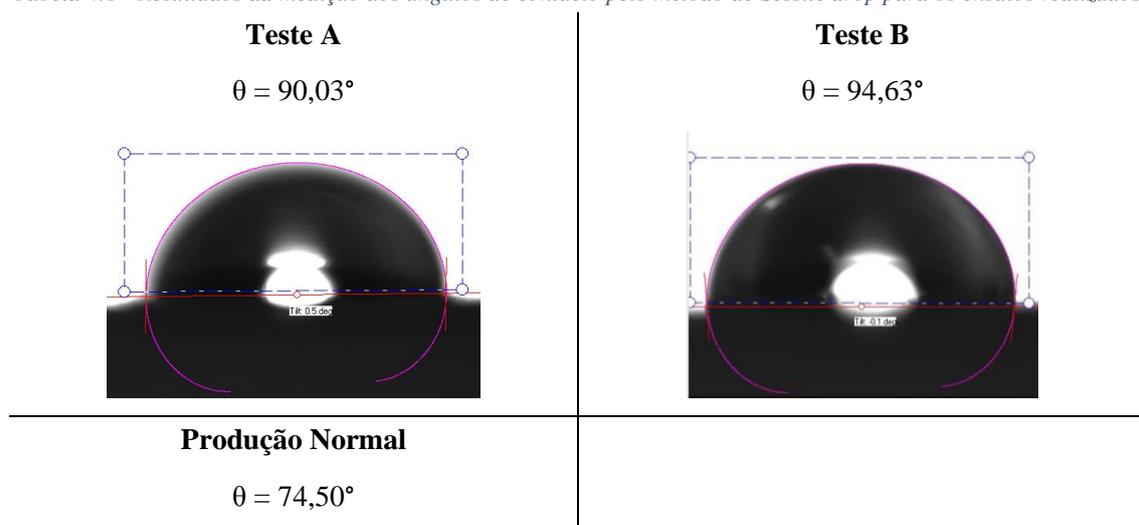
	X26 - pH	3,8 - 4,5	4,15	4,3	4,4
	X27 - Temperatura (°C)	20 - 40	22,5	19,9	27
	X28 - Pressão (bar)	0,5 - 1,0	NA	NA	1
2ª Lavagem com água desmineralizada	X29 - Condutibilidade (µs/cm)	≤ 30	13,19	13,19	13,19
	X30 - Silício (mg/l)	< 0,8	0	0	0
	X31 - pH	4 - 7	4,5	4,5	4,5
	X32 - Pressão (bar)	1,0 - 1,5	NA	NA	1,3

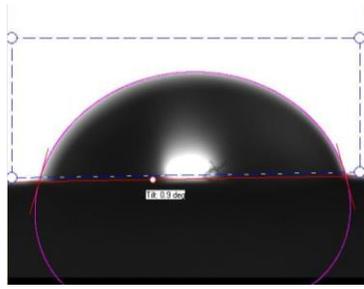
Analisando os parâmetros é possível verificar que praticamente todos se encontram dentro de especificação (exceto os simulados, evidentemente), contudo é de salientar que relativamente ao parâmetro **X23** se verifica uma diferença no seu valor para cada ensaio, sendo que chega mesmo a apresentar um valor fora de especificação para a Produção Normal (60 mg/l). Esta diferença para o parâmetro X23 (Alumínio Dissolvido dos Silanos) é devida às preparações dos banhos simulados porque para se obter o valor pretendido para o parâmetro X22 foi necessário diluir a amostra de banho o que naturalmente resultou numa diminuição da concentração do alumínio dissolvido nos banhos simulados, contudo a diferença não é muito elevada.

4.5.1. Resultados da medição de ângulos de contacto

Como mencionado no Subcapítulo 3.2.8. a medição do ângulo de contacto entre uma gota de água destilada e o substrato metálico traduz uma ótima informação acerca das características da superfície metálica. Se esta se apresentar hidrofóbica, ou seja, mal desengordurada, $\theta \geq 90^\circ$, caso contrário a superfície será hidrofílica e consequentemente a limpeza da peça foi bem-sucedida. Os resultados da medição dos ângulos de contacto referentes aos Testes A e B e à Produção normal encontram-se representados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Resultados da medição dos ângulos de contacto pelo método de Sessile drop para os ensaios realizados





Ao analisar a Tabela 4.8 verifica-se que as superfícies às quais foram aplicados o Teste A e B apresentam ângulos de contacto com um valor superior a 90° , o que indica um comportamento hidrofóbico e por sua vez uma limpeza não muito eficiente do substrato. Por outro lado, a superfície tratada pelo processo de aspersão, i.e. Produção Normal, apresenta um ângulo de contacto inferior, mas relativamente próximo, de 90° , o que é característico de uma superfície com um comportamento hidrofílico. No entanto, devido ao valor de θ para a Produção Normal ser de $74,50^\circ$ não é possível afirmar que o desengorduramento apresentou uma performance excelente.

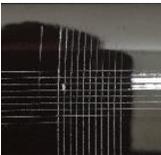
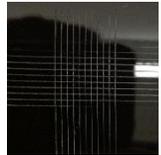
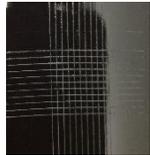
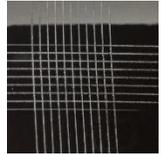
O Teste B é o ensaio que apresenta um maior ângulo de contacto, o que faz sentido uma vez que neste teste o estágio Pré-Desengorduramento foi simulado com uma temperatura abaixo do LIE, o que teoricamente resultaria numa pior eficiência da limpeza, ou seja, num ângulo de contacto mais elevado.

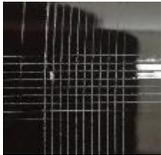
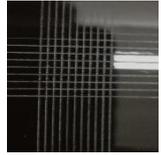
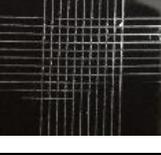
4.5.2. Resultados da caracterização do revestimento

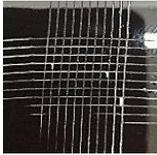
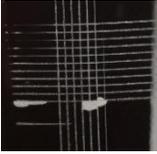
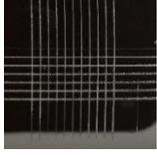
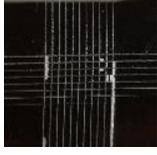
Após efetuar os ensaios de comprovação acima mencionados, procedeu-se à caracterização do revestimento seguindo a metodologia descrita na Secção 3.2.4.

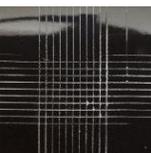
Os resultados alusivos aos ensaios de caracterização realizados encontram-se apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados relativos aos Ensaios de Aderência e Resistência à imersão em água

Posição no jig	Espessura (µm)	Resultado Espessura	Aderência	Resultado Aderência	Foto Aderência	Resistência à Imersão em água	Resultado Imersão	Foto Imersão
1ª – Peça A1	53.4	OK	Gt5	NOK		Gt5 c/Blistering	NOK	
2ª – Peça B1	54.2	OK	Gt1	OK		Gt1 c/Blistering	NOK	
3ª Posição	69,1	NOK	Gt0	OK		Gt0	OK	
4ª Posição	62,1	OK	Gt0	OK		NA	NA	NA
5ª Posição	66,2	NOK	Gt0	OK		NA	NA	NA

Posição no jig	Espessura (µm)	Resultado Espessura	Aderência	Resultado Aderência	Foto Aderência	Resistência à Imersão em água	Resultado Imersão	Foto Imersão
6ª Posição	62	OK	Gt1	OK		NA	NA	NA
7ª Posição	66,7	NOK	Gt0	OK		NA	NA	NA
8ª Posição	65,1	OK	Gt0	OK		NA	NA	NA
9ª Posição	65,5	OK	Gt0	OK		NA	NA	NA
10ª Posição	67,2	NOK	Gt0	OK		NA	NA	NA
11ª – Peça A2	57.6	OK	Gt1	OK		Gt5 c/Blistering	NOK	

Posição no jig	Espessura (µm)	Resultado Espessura	Aderência	Resultado Aderência	Foto Aderência	Resistência à Imersão em água	Resultado Imersão	Foto Imersão
12ª – Peça B2	56	OK	Gt2	NOK		Gt4	NOK	
13ª Posição	68	NOK	Gt0	OK		NA	NA	NA
14ª Posição	64,1	OK	Gt1	OK		NA	NA	NA
15ª Posição	64,9	OK	Gt0	OK		NA	NA	NA
16ª Posição	67,2	NOK	Gt4	NOK		Gt5	NOK	

Posição no jig	Espessura (µm)	Resultado Espessura	Aderência	Resultado Aderência	Foto Aderência	Resistência à Imersão em água	Resultado Imersão	Foto Imersão
17ª Posição	68,2	NOK	Gt3	NOK		NA	NA	NA
18ª Posição	66,5	NOK	Gt0	OK		NA	NA	NA
19ª Posição	67,1	NOK	Gt4	NOK		NA	NA	NA
20ª – Peça A3	51	OK	Gt0	OK		Gt3	NOK	
21ª – Peça B3	48.8	OK	Gt2	NOK		Gt2 c/ <i>Blistering</i>	NOK	

Na Tabela 4.9, apenas estão apresentados os resultados alusivos aos ensaios de Espessura, Aderência e Resistência à Imersão em água devido à escassez temporal aliada à elevada duração dos Ensaios de CCH e SST, 300h e 500h, respetivamente.

Para o Ensaio de Aderência os resultados obtidos não se demonstram muito claros, o expectável, segundo os resultados obtidos pela análise das Tabelas comparativas, seria que as peças expostas aos pré-tratamentos simulados (Teste A e B) apresentassem uma aderência do revestimento bastante inferior às peças que sofreram o processo de Produção Normal, no entanto o que se verificou foi que efetivamente as peças A1, B2 e B3 apresentam falhas com avaliação Gt5, Gt2 e Gt2, respetivamente, mas que paralelamente a esta observação as peças de Produção Normal da 16ª, 17ª e 19ª Posições apresentam falhas com avaliação Gt4, Gt3 e Gt4, respetivamente.

Quanto ao Ensaio de Resistência à Imersão em água, os resultados também não se demonstram muito claros, uma vez que o pior caso, que revela um destacamento completo da película de revestimento, se verificou na 16ª Posição, à qual foi aplicada o processo de Produção Normal.

Os resultados negativos apresentados pelas peças de Produção Normal são inesperados, todavia, existem erros associados à simulação efetuada, sendo um deles a incapacidade de controlar todos os parâmetros individualmente, pois são dependentes uns dos outros. Posto isto, analisando os parâmetros referentes a cada Ensaio de comprovação (Tabela 4.7) verificou-se que a Produção Normal apresenta um valor do parâmetro X23 fora de especificação e ainda superior ao referente aos Testes A e B, o que poderá justificar a variabilidade nos resultados.

Além disso, uma outra hipótese explicativa para a disparidade dos resultados obtidos pode prender-se com o tipo de aplicação do pré-tratamento, é de salientar que, como pode ver-se na Figura 4.14 **Error! Reference source not found.**, o processo de pré-tratamento referente aos Testes A e B foi aplicado por imersão, enquanto o referente à Produção Normal foi aplicado por aspersão.

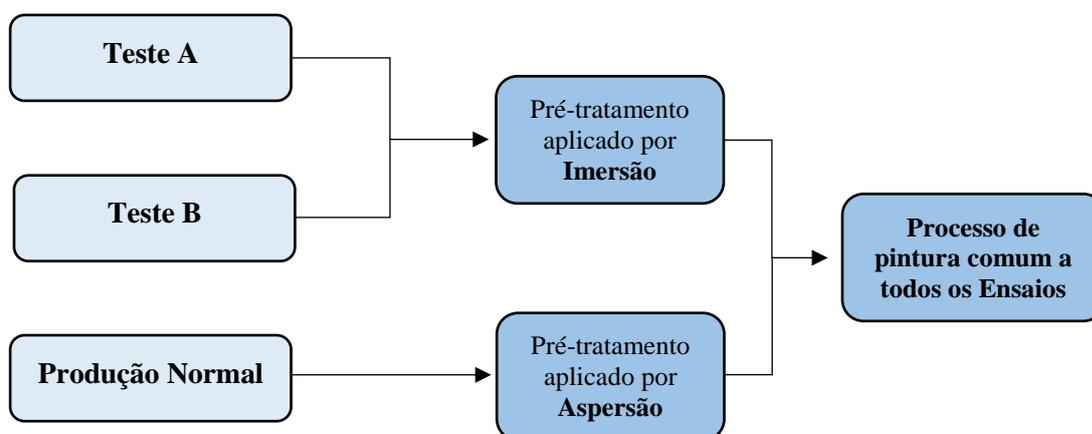


Figura 4.14 - Diagrama comparativo dos ensaios realizados.

Segundo *Streitberger* [31], um pré-tratamento aplicado por imersão tem a capacidade de tratar as áreas de difícil acesso da peça, isto é, a face interna e a face externa, ao contrário do processo por aspersão que apenas tem a capacidade de tratar a face externa.

O tratamento de ambas as faces aliado ao formato da peça a tratar, são fatores que podem hipoteticamente influenciar o potencial electrostático da peça quando esta é ligada à Terra, durante o processo de pintura eletrostática o que pode resultar numa aplicação menos bem conseguida da tinta.

Em suma, o tipo de processo de pré-tratamento aplicado nos testes A e B e na Produção Normal poderá ter influenciado o processo de pintura durante os Ensaios comprovativos, manipulando os resultados obtidos.

5. Conclusões e Desenvolvimentos futuros

No presente estudo foi efetuada uma **descrição detalhada do processo de pré-tratamento químico** utilizado na linha de pintura líquida da Caetano Coatings, S.A., seguida de uma **análise do impacto deste na qualidade do revestimento obtido aquando da sua aplicação a peças de alumínio**.

Afim de efetuar esta análise do impacto do processo de pré-tratamento na qualidade do revestimento foi primeiramente necessário definir o projeto mais problemático, ou seja aquele que apresenta mais problemas de aderência, o qual se concluiu ser o **projeto M**.

Após averiguar o projeto a estudar, procedeu-se à recolha de dados correspondentes aos parâmetros controlados no processo de pré-tratamento, os quais foram definidos, de X1 a X32, como as potenciais causas, para os problemas na qualidade do revestimento. Para investigar se os parâmetros estão a produzir dentro de especificação, foi efetuada uma **Análise de Capacidade**, que diferiu consoante os dados seguissem uma Distribuição Normal ou não.

Para os dados que não seguiam uma Distribuição Normal conclui-se que os parâmetros **X1, X2, X17, X18, X19, X20, X21, X23, X28, X30, X31 e X33** por apresentarem um Desvio médio relativamente a \bar{E} superior a 25%, e também o parâmetro **X9** por apresentar um Desvio médio de 24% (muito próximo do limite de 25%) exibem uma boa probabilidade de não serem capazes nem estarem a produzir de forma centrada relativamente à especificação requerida ao contrários dos parâmetros **X2, X4, X8, X11, X12, X14, X24, X25, X26, X29**, que apesar de também não seguirem uma Distribuição Normal apresentam um Desvio médio relativamente a \bar{E} inferior a 25% e por isso exibem uma probabilidade menor de não se encontrarem centrados nem serem capazes de produzir de acordo especificação requerida.

Quanto aos parâmetros cujos dados seguiam uma Distribuição Normal, ou para os quais existiu a possibilidade de transformar os dados (X15, X16, X22 X27) foi possível concluir que dos 4, apenas o parâmetro **X16** se mostrou **capaz**, apresentando um C_{pk} de 2,18 ($\geq 1,33$), e que nenhum deles se mostrou centrado relativamente ao intervalo de especificação, não cumprindo a condição $(C_{pk})_I = (C_{pk})_S$.

Seguidamente, viu-se a necessidade de descobrir um padrão dentro dos valores dos parâmetros controlados no pré-tratamento que pudessem provocar falhas ao nível da qualidade do revestimento. Para isso recorreu-se a Tabelas comparativas que cruzam os resultados obtidos nos ensaios de qualidade do revestimento com os parâmetros apresentados pelo processo de pré-tratamento, tendo-se chegado à conclusão que uma combinação de **um valor baixo (a rondar os 52 °C) para o**

parâmetro X2 (Temperatura do Pré-Desengorduramento), com um valor elevado (a rondar os 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$) para o parâmetro X16 (Condutividade da 1ª Lavagem com água desmineralizada) e de um valor baixo (a rondar os 23 ppm) do parâmetro X22 (Flúor Livre dos Silanos) poderia resultar na falha no ensaio de Aderência.

Posto isto, foi necessário proceder a **Ensaio de comprovação** para provocar a falha de aderência, afim de averiguar se a combinação suspeita afetar realmente a aderência ou não. Para isso foram efetuados o **Teste A e B**, onde o pré-tratamento foi simulado por **imersão**, e simultaneamente, com o intuito de ter um termo de comparação foram pintadas peças que sofreram o **Produção Normal**, cujo pré-tratamento é aplicado por **aspersão**.

Após realizar os ensaios de comprovação foram efetuadas medições dos **ângulos de contacto** referente a cada um deles com o intuito de analisar a eficiência da limpeza do pré-tratamento aplicado.

Os resultados obtidos para estas medições demonstraram como era expectável que as superfícies alusivas aos Testes A e B, ao contrário da alusiva ao ensaio de Produção Normal, apresentam um $\theta \geq 90^\circ$, e conseqüentemente um comportamento hidrofóbico. Este tipo de comportamento é característico de uma superfície mal desengordurada, pelo que é possível concluir que a limpeza do pré-tratamento aplicado nos Testes A e B não foi bem-sucedida.

Os resultados obtidos para os ensaios de caracterização da qualidade do revestimento, referentes a cada um dos Ensaio de comprovação não se demonstraram muito conclusivos uma vez que tanto o Teste A como o Teste B, bem como o ensaio de Produção Normal revelaram resultados negativos tanto ao nível do ensaio Aderência como ao de Resistência à imersão em água, o que não era expectável uma vez que apenas deveriam ter ocorrido falhas nos Teste A e B. No entanto existiram **erros associados à simulação** efetuada, sendo um deles a **incapacidade de controlar todos os parâmetros individualmente**, pois ao proceder à simulação do Estágio Silanos para os dois Testes foi necessário diluir o banho com água desmineralizada de forma a reduzir o teor de Flúor, o que resultou numa discrepância entre o teor de Alumínio Dissolvido presente nos banhos simulados e no banho original aplicado no ensaio de Produção Normal. O banho original apresentou um valor de Alumínio Dissolvido superior ao apresentado pelos banhos simulados, o que poderá ter estado na origem dos resultados menos positivos obtidos neste ensaio.

Uma hipótese explicativa pela qual esta disparidade de resultados se pode verificar é o tipo de aplicação do pré-tratamento. Um pré-tratamento aplicado por imersão tem a capacidade de tratar a peça na íntegra tanto interna como externamente o que, aliado ao formato da peça, poderá ter exercido influência sobre o potencial electroestático da peça quando esta foi ligada à Terra durante o processo de pintura eletrostática, resultando numa aderência menos conseguida entre a tinta e o substrato.

Num **trabalho desenvolvido futuramente** seria de interesse, de forma a esclarecer os pontos que ficaram em aberto na presente dissertação, dar seguimento ao estudo num intervalo de tempo mais alargado, testando inclusive a influência do Alumínio Dissolvido do estágio Silanos na qualidade do revestimento.

Outro ponto interessante seria efetuar um estudo comparativo entre o pré-tratamento aplicado por imersão e por aspersão e caracterizar a sua influência na qualidade do revestimento.

Referências Bibliográficas

- [1] P. M. Langseth, "Aluminium in the Offshore and Automotive Industry," [Online]. Available: <https://www.hydro.com/globalassets/1-english/pressroom/news/2011/06-ml---aluminium-in-the-offshore-and-automotive-industry.pdf>. [Acedido em 3 dezembro 2017].
- [2] M. Lessard, "The Lighter Side of the Automotive Industry," Thermo Fisher, 8 Junho 2015. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/blog/metals/the-lighter-side-of-the-automotive-industry/>. [Acedido em 19 Março 2018].
- [3] E. N. Desk, "Annual Global Cost of Corrosion: \$2.5 Trillion," Engineering 360, 21 março 2016. [Online]. Available: <https://insights.globalspec.com/article/2340/annual-global-cost-of-corrosion-2-5-trillion>. [Acedido em 19 março 2018].
- [4] TechNetAlliance, "TechNetAlliance," [Online]. Available: <http://www.technet-alliance.com/expertise/article/coating-of-car-bodies-1/>. [Acedido em 31 12 2017].
- [5] "Caetano Coatings - covering your ideas," [Online]. Available: http://www.caetanocoatings.pt/?gclid=EAIaIQobChMIsJXzuOTc2AIVjgrTCh2DCQbsEAAYASAAEgJrzPD_BwE. [Acedido em 21 Dezembro 2017].
- [6] "Surface Treatment Experts," 03 Outubro 2017. [Online]. Available: <http://www.sharrettsplating.com/blog/the-importance-of-corrosion-testing/>.
- [7] L. Shreir, R. Jarman e G. Burstein, "Corrosion Metal/Environment Reactions 3rd Edition", Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [8] M. H. Nazari, D. Bergner e X. Shi, "Manual of Best Practices for the Prevention of Corrosion on Vehicles and Equipment used by Transportation Agencies for Snow and Ice Control" Minnesota Department of Transportation Research Services & Library, Minnesota, 2015.
- [9] J. Davis, "Corrosion: Understanding the Basics", Materials Park, Ohio: ASM International, 2000.
- [10] T. Bell, "The balance," 27 Outubro 2017. [Online]. Available: <https://www.thebalance.com/types-of-corrosion-2340005>. [Acedido em 11 Janeiro 2018].
- [11] "As formas de corrosão," 26 04 2017. [Online]. Available:

- <http://engenheirodemateriais.com.br/2017/04/26/as-formas-de-corrosao/>. [Acedido em 11 01 2018].
- [12] P. Coelho, "Diferentes tipos e formas de Corrosão," 15 Junho 2015. [Online]. Available: <http://www.engquimicasantosp.com.br/2015/06/diferentes-tipos-e-formas-de-corrosao.html>. [Acedido em 16 Janeiro 2018].
- [13] "Different Types of Corrosion," [Online]. Available: http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/crevice_corrosion.htm. [Acedido em 16 Janeiro 2018].
- [14] "Crevice Corrosion," NACE International, [Online]. Available: <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Crevice-Corrosion/>. [Acedido em 16 Janeiro 2018].
- [15] "Aluminium Applications," Aluminium Leader, [Online]. Available: <https://aluminiumleader.com/application/transport/>. [Acedido em 01 Novembro 2017].
- [16] J. Davis, "Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys", ASM International, 1999.
- [17] A. Federation, "Aluminium and Corrosion," [Online]. Available: <http://www.alfed.org.uk/files/Fact%20sheets/2-aluminium-and-corrosion.pdf>. [Acedido em 10 Janeiro 2018].
- [18] "Corrosion Resistance of Aluminium and Protective Measures Where Appropriate," AFSA (Aluminium Federation of South Africa), 2011.
- [19] E. R. Baboian, Corrosion Tests and Standards: Applications and Interpretation, ASTM, 1995.
- [20] C. Vargel, "Corrosion of Aluminium", Elsevier, 2004.
- [21] J. E. Hatch, "Aluminium; properties and physical metallurgy", American society for metals, 1984.
- [22] "Aluminium Corrosion Resistance," [Online]. Available: <http://www.aluminiumdesign.net/design-support/aluminium-corrosion-resistance/>. [Acedido em 17 Janeiro 2018].
- [23] S. Gustafsson, "Corrosion properties of aluminium alloys and surface treated alloys in tap water," Uppsala Universitet, Lägerhyddsvägen, 2011.
- [24] A. Y. Musa, "Corrosion Protection of Al Alloys:," Dept. of Chemical and Process Engineering,

National University of Malaysia, Malaysia.

- [25] B. & A. T. Wallen, "Galvanic Corrosion of Copper Alloys in Contact with a Highly Alloyed Stainless Steel in Seawater," 1986.
- [26] S. C. Dexter, "Galvanic Corrosion," USA: University of Delaware Sea Grant College Program, Delaware, 1999.
- [27] E. D. J. M. & G. P. O. Bardal, "The behaviour of corrosion resistant steels in seawater: A review Science," 1993.
- [28] R. Talbert, "Paint Technology Handbook", CRC Press, 2008.
- [29] FJF, "Cleaning Technologies Group," 10 Agosto 2011. [Online]. Available: <https://techblog.ctgclean.com/2011/08/is-it-clean-oil-and-hydrophobic-films-water-break-test/>. [Acedido em 23 Janeiro 2018].
- [30] T. Giles, "Pretreatment for Painting," Product Finishing, 18 Fevereiro 2011. [Online]. Available: <https://www.pfonline.com/articles/pretreatment-for-painting>. [Acedido em 19 Março 2018].
- [31] H.-J. Streitberger e K.-F. Dossel, "Automotive Paints and Coatings", WILEY-VCH, 2008.
- [32] "The Essential of Chemical Industry" 18 Março 2013. [Online]. Available: <http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/surfactants.html>. [Acedido em 15 Fevereiro 2018].
- [33] E. Industries, "Essential Industries," 2016. [Online]. Available: <https://www.essind.com/industrial/the-chemistry-of-cleaning/#top>. [Acedido em 2017 November 2017].
- [34] C. Borsellino, G. D. Bella e V. F. Ruisi, "Effect of chemical etching on adhesively bonded Aluminum AA6082," Trans Tech Publications, Suíça, 2007.
- [35] F. M. d. Reis, "Investigação do tratamento com moléculas auto-reorganizáveis para substituição da cromatização da liga AA5052H32 no preparo da superfície prévio à pintura", São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005.
- [36] C. A. Wamser, "Hydrolysis of Fluoroboric Acid in Aqueous Solution," 1947.
- [37] W. J. Hamer e Y.-C. Wu, "The Activity Coefficients of Hydrofluoric Acid in Water from 0 to

- 35°C,” *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standard*, vol. 74A, p. 761, 1970.
- [38] “Procesos para el tratamiento del aluminio.” Fornecedor C, 2012.
- [39] O. (. Hiroki Uchida, O. (. Kazuki Yoshikawa e O. (. Toshiaki Shibata, “Solution for removing aluminum oxide film and method for surface treatment of aluminum or aluminum alloy”. United States Patente US 2011/0268885 A1, 3 Novembro 2011.
- [40] J. E. Hatch, "Aluminum Properties and Physical Metallurgy", ASM International, 1984.
- [41] M. A. Elmorsi e R. Issa, "Corrosion of metal pipes in ground water", B. Electrochem, 1988.
- [42] P. Philip A. Schweitzer, "Paints and Coatings - Applications and Corrosion Resistance", New York: CRC Press, 2006.
- [43] D. Z. V. P. J. A. L. a. M. S. Wim J. van Ooij, “Overview: The Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries,” Ohio, 2005.
- [44] S. Nunes, P. Alves e I. Pereira, “Pré-tratamento à base de Silanos para substratos em aço inoxidável a utilizar na Indústria Automóvel.” 2008.
- [45] M. V. d. Costa, “Revestimentos de Conversão.” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2009.
- [46] B. Arkles, “Silanes Coupling Agents - Connecting Across Boundaries.” Gelest, Inc, Morrisville, PA, 2014.
- [47] M. F. d. Oliveira, “Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas.” São Paulo, 2006.
- [48] T. Child e W. v. Ooij, “Application of Silane Technology to Prevent Corrosion of Metals and Improve Paint Adhesion.” *Transactions of the IMF*, vol. 77:2, pp. 64 - 70, 1999.
- [49] L. Cecchetto, A. Denoyelle, D. Delabouglise e J.-P. Petit, “A silane pre-treatment for improving corrosion resistance performances of emeraldine base-coated aluminium samples in neutral environment.” ELSEVIER, France, 2007.
- [50] M. Fedel, “Environmentally friendly hybrid coatings for corrosion protection: silane based pre-treatments and nanostructured waterborne coatings.” Italy, 2010.

- [51] M. Fedel, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi e M.-E. Druart, “Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel.” ELSEVIER, Italy, 2009.
- [52] E. T. L. D. M. F. M. Z. M. M. W. Trabelsi, “The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates.” ELSEVIER, Portugal, 2005.
- [53] “Oxsilan Technology.” Fornecedor C, 2014.
- [54] A. Collazo, A. Covelo e C. Pérez, “Structural transformation of silane-based zirconium-modified sol–gel coatings.” Wiley Interscience, 2009.
- [55] “Coating for the protection of Structural Steelwork.” National Physical Laboratory, 2000.
- [56] D. G. Weldon, "Failure Analysis of Paints and Coatings", USA: John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- [57] B. Müller e U. Poth, "Coatings Formulation: An international textbook", Germany: Hanover: Vincentz Network, 2011.
- [58] J. Rodriguez, “The balance,” 13 novembro 2017. [Online]. Available: <https://www.thebalance.com/importance-of-primer-844651>. [Acedido em 27 fevereiro 2018].
- [59] Weg, “Desenvolvimento tecnológico DT-12: Pintura Industrial com tintas líquidas.” [Online]. Available: <http://ecatalog.weg.net/files/wegnet/WEG-apostila-curso-dt-12-pintura-industrial-com-tintas-liquidas-treinamento-portugues-br.pdf>. [Acedido em 27 fevereiro 2018].
- [60] D. C. Conner, P. N. Atkar, A. A. Rizzi e H. Choset, “Experimental Verification of Deposition Models for Automotive Painting with Electrostatic Rotating Bell Atomizers.” Carnegie Mellon University, USA.
- [61] “Basic Eletrostatic Spray Finisher.” Graco Inc., 1995.
- [62] P. D. A. Goldschmidt e D. H.-J. Streitberger, “BASF Handbook on Basics of Coating Technology.” Bonifatius GmbH, Germany, 2007.
- [63] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen e C. E. Weinell, “Anticorrosive coatings: a review.” 2009.
- [64] D. M. P. Limited, “Aluminium Alloy 6063 - T6 Extrusions.” Sydney, 2016.

- [65] A. A. B. Reis, “Resolução de problemas utilizando a Metodologia 8D (PPS): Estudo de caso de uma Indústria Fabricante de Refratários para Controle de Fluxo do Aço em Siderúrgicas.” Congresso Nacional de Excelência em Gestão, 2016.
- [66] A. Kuijk, “8D Report.” toolshero , 2017. [Online]. Available: <https://www.toolshero.com/problem-solving/8d-report/>. [Acedido em 8 março 2018].
- [67] W. i. S. Sgma, “Ishikawa Diagram.” [Online]. Available: <http://www.whatissixsigma.net/ishikawa-diagram/>. [Acedido em 7 Março 2018].
- [68] K. Simon, “ISixSigma.” [Online]. Available: <https://www.isixsigma.com/tools-templates/cause-effect/cause-and-effect-aka-fishbone-diagram/>. [Acedido em 7 Março 2018].
- [69] “9.55842 - Various Metallic Part Painting,” Cliente F, 2008.
- [70] “Comportamento do Alumínio Anodizado à Corrosão Atmosférica: Influência do tipo de colmatagem.” Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 2004.
- [71] “50461 - Adhesion Test of Inorganic and Organic Trims by Squaring Off.” Cliente F, 2005.
- [72] “50470 - Water Resistance Test for Decorations and Paints.” Cliente F, 2005.
- [73] “50184 - Requirements for Nonmetals Environmental Tests for paints, enamels, etc.” Cliente F, 1997.
- [74] “50180 - Corrosion Tests.” Cliente F, 2007.
- [75] J. G. REQUEIJO e Z. L. PEREIRA, "Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos", Prefácio, 2008.
- [76] “Suporte ao MiniTab: Interpretar todas as estatísticas e gráficos para Teste de normalidade.” [Online]. Available: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/how-to/normality-test/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/>. [Acedido em 13 Março 2018].
- [77] “Suporte ao MiniTab: A estatística de Anderson-Darling.” [Online]. Available: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/supporting-topics/normality/the-anderson-darling-statistic/>. [Acedido em 13 Março 2018].

- [78] D. L. Williams, “The Chemistry Behind Clean Surfaces and Quality Products).” [Online]. Available: http://www.shsu.edu/chm_dlw/research.html. [Acedido em 15 Março 2018].
- [79] M. A. Butt, A. Chughtai, J. Ahmad, R. Ahmad, U. Majeed e I. Khan, “Theory of Adhesion and its Practical Implications: A Critical Review.” *Journal of Faculty of Engineering & Technology*, pp. 21- 45, 2007-2008.
- [80] D. Daltin, “Tensoativos: química, propriedades e aplicações.” Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2012.
- [81] Elena, “Atria Innovation.” 24 Outubro 2016. [Online]. Available: <http://atriainnovation.com/en/que-es-el-angulo-de-contacto/>. [Acedido em 2018 Março 2018].
- [82] A. Y. Musa, “Corrosion Protection of Al Alloys: Organic Coatings and Inhibitors.” Dept. of Chemical and Process Engineering, National University of Malaysia, Malaysia.
- [83] “Instruções de montagem, controlo e manutenção de banhos de tratamento de superfícies metálicas.” Fornecedor C, 2017.

ANEXOS

ANEXO A. Instruções de Equipamento

ANEXO A1. Instrução de Equipamento Medidor de Condutividade (IE/LAB/081)

1. Material

- Medidor de Condutividade (Figura 3.4);
- 1 ou 2 soluções de condutividade conhecida.

2. Responsabilidade

É da responsabilidade do operador:

- Manuseamento do aparelho
- Calibração e respetivo registo diário;
- Verificação do estado de conservação do aparelho.

3. Modo Operatório

3.1. Calibração Manual

- Retirar cápsula do aparelho;
- Premir o botão “ON/OFF” para ligar o aparelho;
- Emergir a sonda na solução padrão e agitar um pouco;
- Verificar a temperatura da solução, no botão “MODE”, e verificar o valor de calibração indicado para essa temperatura no rótulo da solução padrão;
- Premir no botão “CAL” e reajustar o valor indicado, se necessário através das setas para o valor da solução padrão;
- Premir “ENTER”, para aceitar o valor de calibração;
- Passar a sonda por água desmineralizada e limpar com um lenço de papel macio;
- Colocar a cápsula do aparelho;

3.2. Calibração Manual (o aparelho indica ao iniciar se está em modo automático)

- Retirar cápsula do aparelho;
- Premir o botão “ON/OFF” para ligar o aparelho;
- Emergir a sonda na solução padrão e agitar um pouco;
- Premir o botão “CAL” irá surgir no ecrã o valor padrão;
- Premir ENTER, para aceitar o valor de calibração;

- Irá surgir no ecrã do equipamento a palavra “DONE” que indica que a calibração está realizada;
- Passar a sonda por água desmineralizada e limpar com um lenço de papel macio;
- Para calibrar noutra gama é só proceder da mesma forma;
- Colocar a cápsula no aparelho.

3.3. Leituras

- Retirar a cápsula do aparelho;
- Premir o botão “ON/OFF” para ligar o aparelho;
- Premir o botão “MODE”, consoante a operação desejada Temperatura/Condutividade, no caso de o aparelho ter uma sonda de temperatura acoplada;
- Emergir a sonda na solução e agitar um pouco;
- Deixar estabilizar o valor;
- Anotar o valor indicado no aparelho;
- Desligar o aparelho premindo o botão “ON/OFF”;
- Passar a sonda por água desmineralizada e limpar com um lenço de papel macio;
- Colocar a cápsula no aparelho.

ANEXO A2. Instrução de Equipamento Medidor de pH (IE/LAB/080)

1. Material

- Medidor de pH (Figura 3.5);
- Solução tampão de pH 4, pH 7 e pH 10;
- Solução de Ácido Nítrico a 30%;
- Hidróxido de Sódio 1M.

2. Responsabilidade

É da responsabilidade do operador:

- Efetuar calibração e respetivo registo diário do aparelho e a verificação do seu estado de conservação;
- O manuseamento do aparelho de acordo com o ponto 3.

3. Procedimento Experimental

3.1. Calibração

- Conectar o eletrodo de pH e a sonda de temperatura ao aparelho;
- Remover a capa protetora do eletrodo;
- Premir o botão “ON/OFF” para ligar o aparelho;
- Emergir o eletrodo na solução padrão (começar pela solução 7);
- Premir no botão “CAL”, irá aparecer no ecrã “C0” e o valor ajustado ao padrão em uso;
- Quando as letras pH deixarem de piscar, premir o botão “CAL”;
- Repetir o procedimento para os dois outros padrões (**no caso do padrão 4 ou 10 irá surgir a mensagem “ERR 5” no ecrã, que não trará problema à calibração, esta situação deve-se À reta de calibração e padrões pré-estabelecidos no equipamento).**

Nota: Poderá fazer a calibração em 1,2 ou 3 padrões de pH e para efetuar medições de temperatura premir o botão “MODE/INC)

3.2. Leituras

- Retirar cápsula protetora do aparelho;
- Premir o botão “ON/OFF” para ligar o aparelho;
- Emergir a sonda na solução padrão e agitar um pouco;
- Deixar estabilizar o valor (as letras pH deixarão de piscar);
- Anotar o valor de pH indicado no aparelho;
- Desligar o aparelho premindo o botão “ON/OFF”;

3.3. Manutenção

- Após a utilização do aparelho, lavar o eletrodo com água desmineralizada e limpá-lo com um lenço de papel macio;
- Quando efetuar leituras em soluções agressivas ou com metais pesados, retirar o eletrodo da solução rapidamente e efetuar a operação anterior.

3.3. Regeneração do eletrodo

Sempre que a resposta do aparelho se torne anormalmente morosa, deve ser efetuada uma regeneração do eletrodo da seguinte forma:

- Lavar o eletrodo com água desmineralizada;
- Mergulhá-lo numa solução de Ácido Nítrico a 30% durante 15 min;
- Lavar o eletrodo com água desmineralizada;
- Mergulhar o eletrodo numa solução de Hidróxido de Sódio 0.1M durante 15 min;
- Lavar novamente com água desmineralizada.

ANEXO B. Preparação de soluções necessárias ao controlo do banho

ANEXO B1. Preparação da solução aquosa de Azul Bromofenol

1. Material

- Balança analítica;
- Espátula;
- Pipeta graduada de 20 ml;
- Balão volumétrico de 100 ml;
- Gobelet;
- Vareta de vidro;
- Funil.

2. Reagentes

- Indicador Azul de Bromofenol na forma ácida em pó ($C_{19}H_{10}Br_4O_5S$);
- Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1M;
- Água destilada.

3. Procedimento Experimental

- Pesar 1 g / 0,1g do indicador em balança analítica;
- Passar o indicador Azul de Bromofenol para o balão através do funil e adicionar, através do funil, 15 ml / 1,5 ml de NaOH 0,1M;
- Adicionar água destilada até perfazer os 100 ml;
- Homogeneizar a solução.

ANEXO B2. Preparação da solução alcoólica de Fenolftaleína a 1%.

1. Material

- Balança analítica;
- Espátula;
- Gobelet;
- Proveta de 50 ml;
- Balão volumétrico de 100 ml.

2. Reagentes

- Indicador Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$) PA.;
- Álcool Etílico (C_2H_5OH) PA.;

3. Procedimento Experimental

- Pesar 1 g do indicador num copo, em balança analítica;
- Dissolver em 50 ml de álcool etílico PA¹;
- Passar o conteúdo do copo para um balão volumétrico de 100 ml e perfazer com álcool etílico até ao traço;
- Homogeneizar a solução.

¹ PA – Puro para análise

ANEXO B3. Preparação da solução Indicador 93.

1. Material

- Balança analítica (resolução de 0.0001g);
- Espátula;
- Almofariz de vidro;
- Copo de vidro de 250mL
- Copo de vidro de 25mL.

2. Reagentes

- Alaranjado de Xilenol PA;
- Nitrato de Potássio PA;

3. Procedimento Experimental

- Pesar para copo de vidro, 200g de Nitrato de Potássio PA em balança analítica;
- Pesar para copo de vidro 1g de Alaranjado de Xilenol PA em balança analítica;
- Misturar em almofariz os dois reagentes anteriormente pesados;
- Após obtenção de uma mistura homogênea guardar em embalagem e local ao abrigo da humidade.

ANEXO C. Diagramas de Causa-Efeito referentes aos diversos banhos do pré-tratamento em estudo.

ANEXO C1. Diagrama de Causa-Efeito referente ao Pré-Desengorduramento.

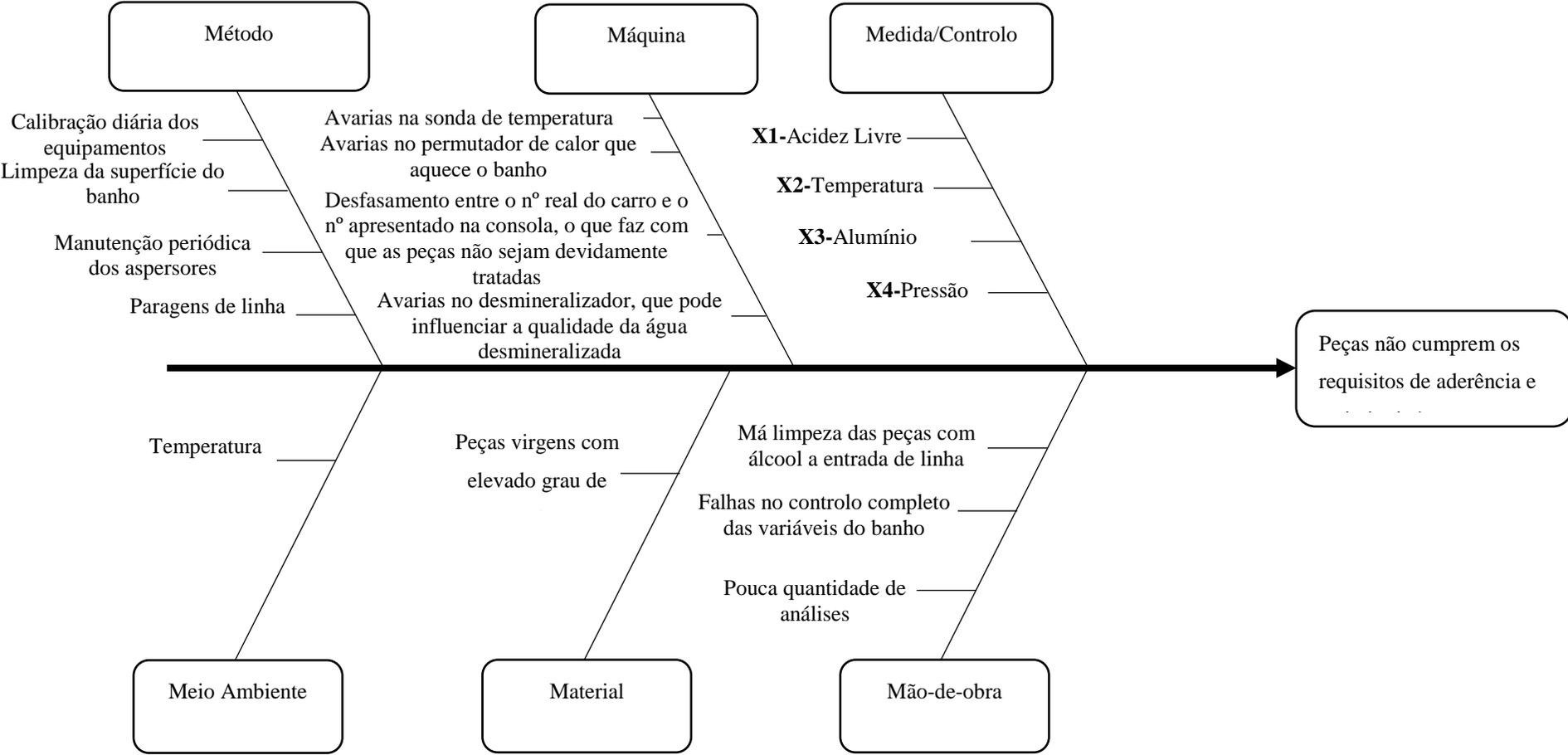


Figura C.1 - - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Pré-Desengorduramento.

ANEXO C2. Diagrama de Causa-Efeito referente ao Desengorduramento.

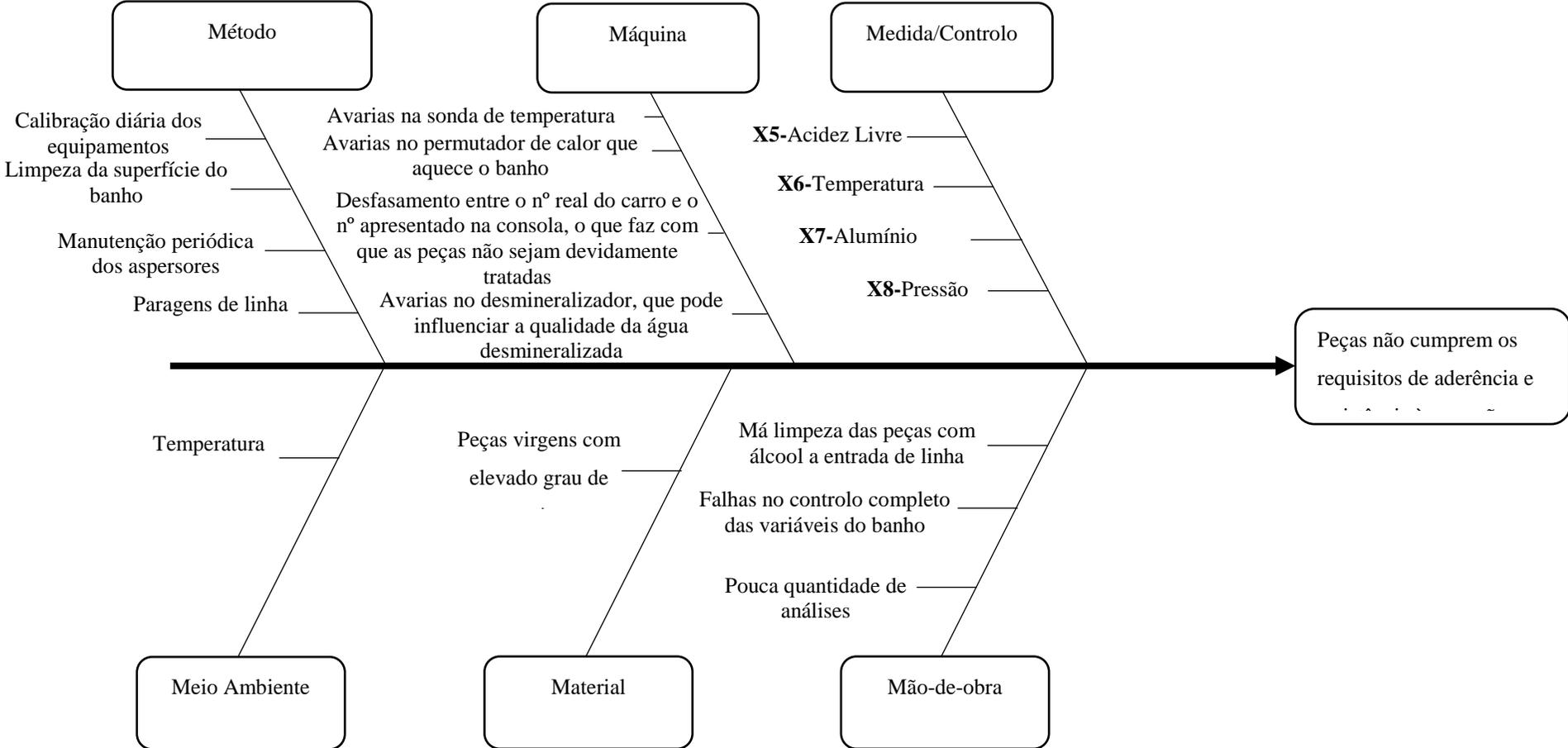


Figura C.2 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Desengorduramento.

ANEXO C3. Diagrama de Causa-Efeito referente a Desoxidação I.

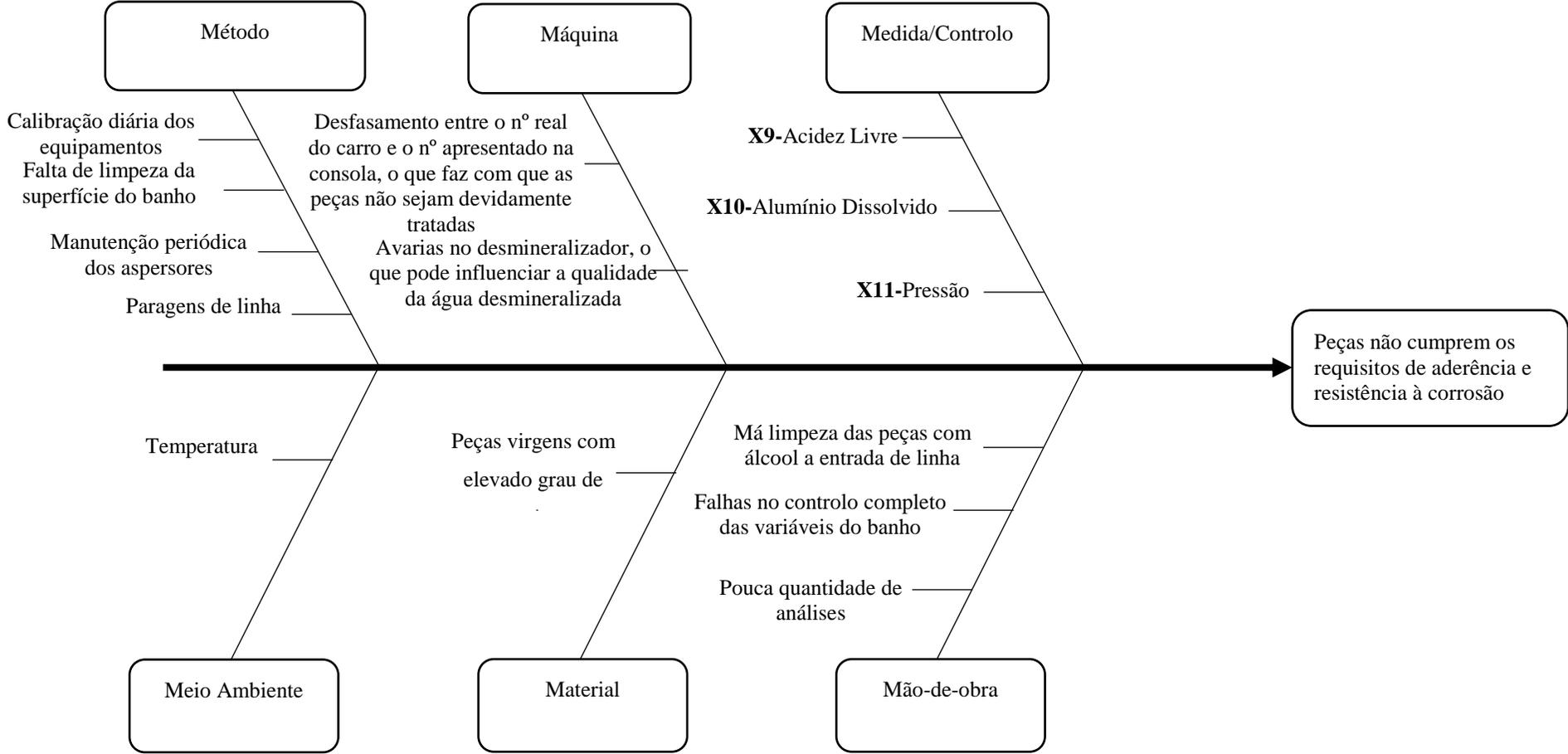


Figura C.3 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Desoxidação I.

ANEXO C4. Diagrama de Causa-Efeito referente a Desoxidação II

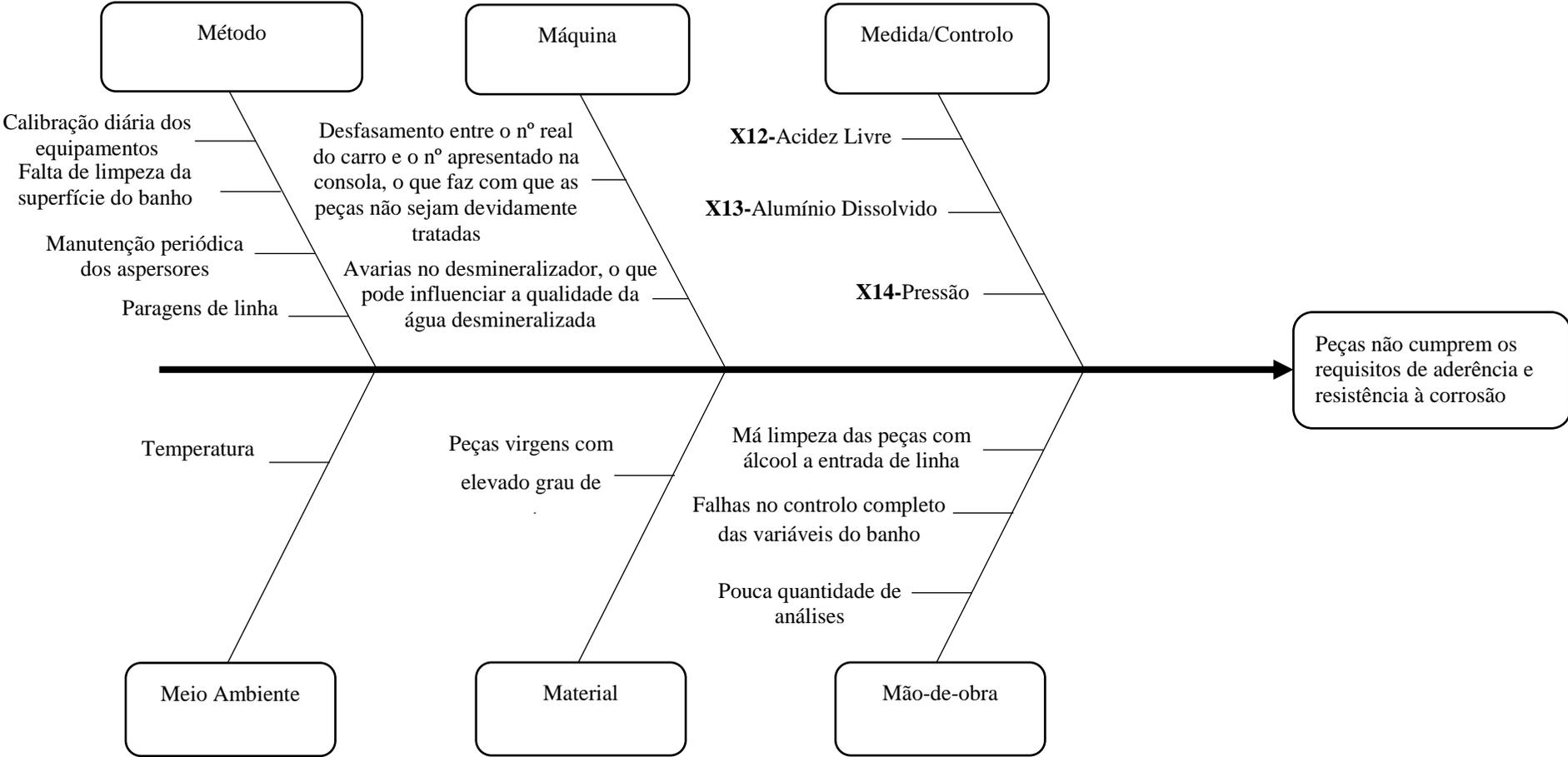


Figura C.4 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Desoxidação II.

ANEXO C5. Diagrama de Causa-Efeito referente ao estágio 1ª Lavagem com Água Desmineralizada

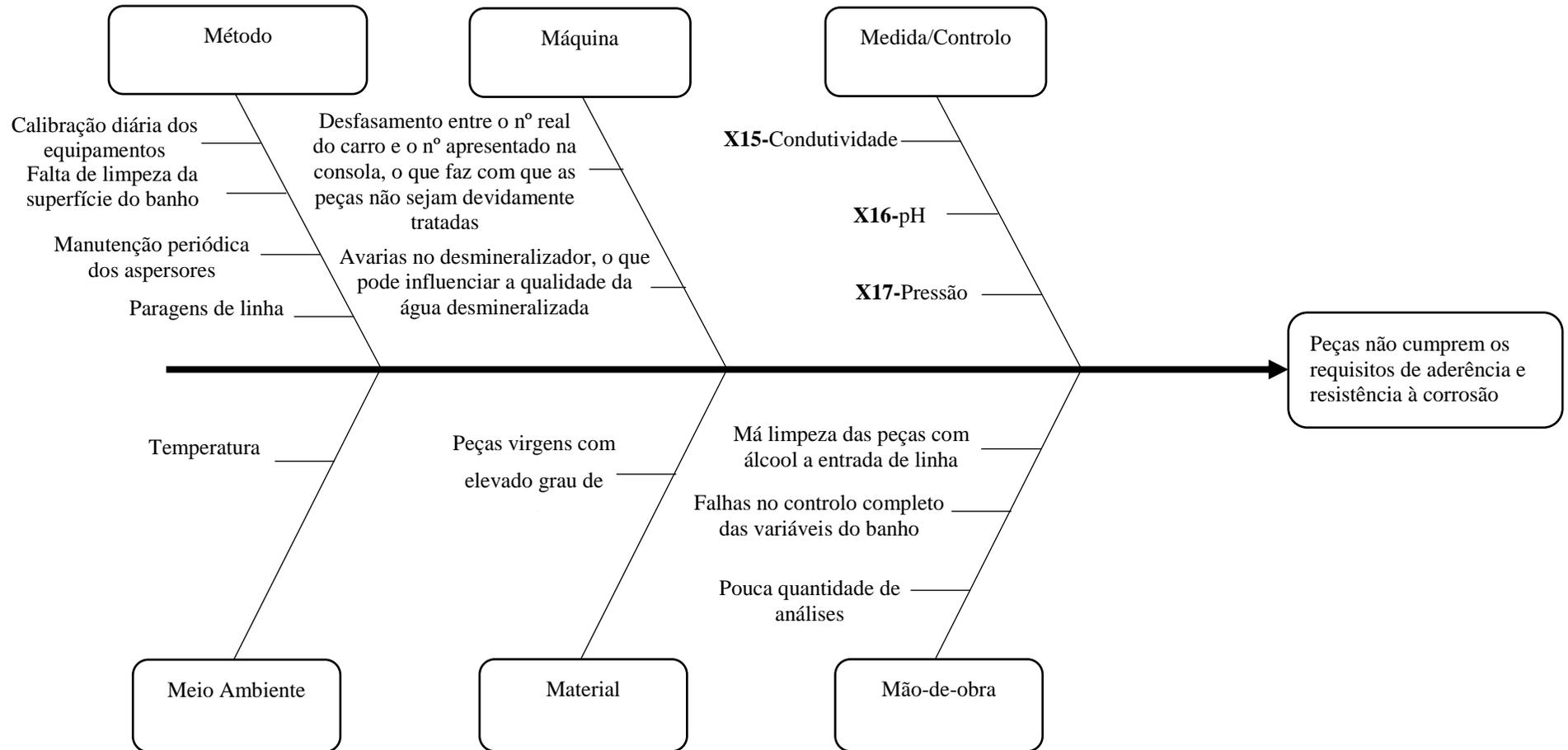


Figura C.5 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio 1ª Lavagem com água desmineralizada.

ANEXO C6. Diagrama de Causa-Efeito referente ao estágio Rampa de Água Desmineralizada

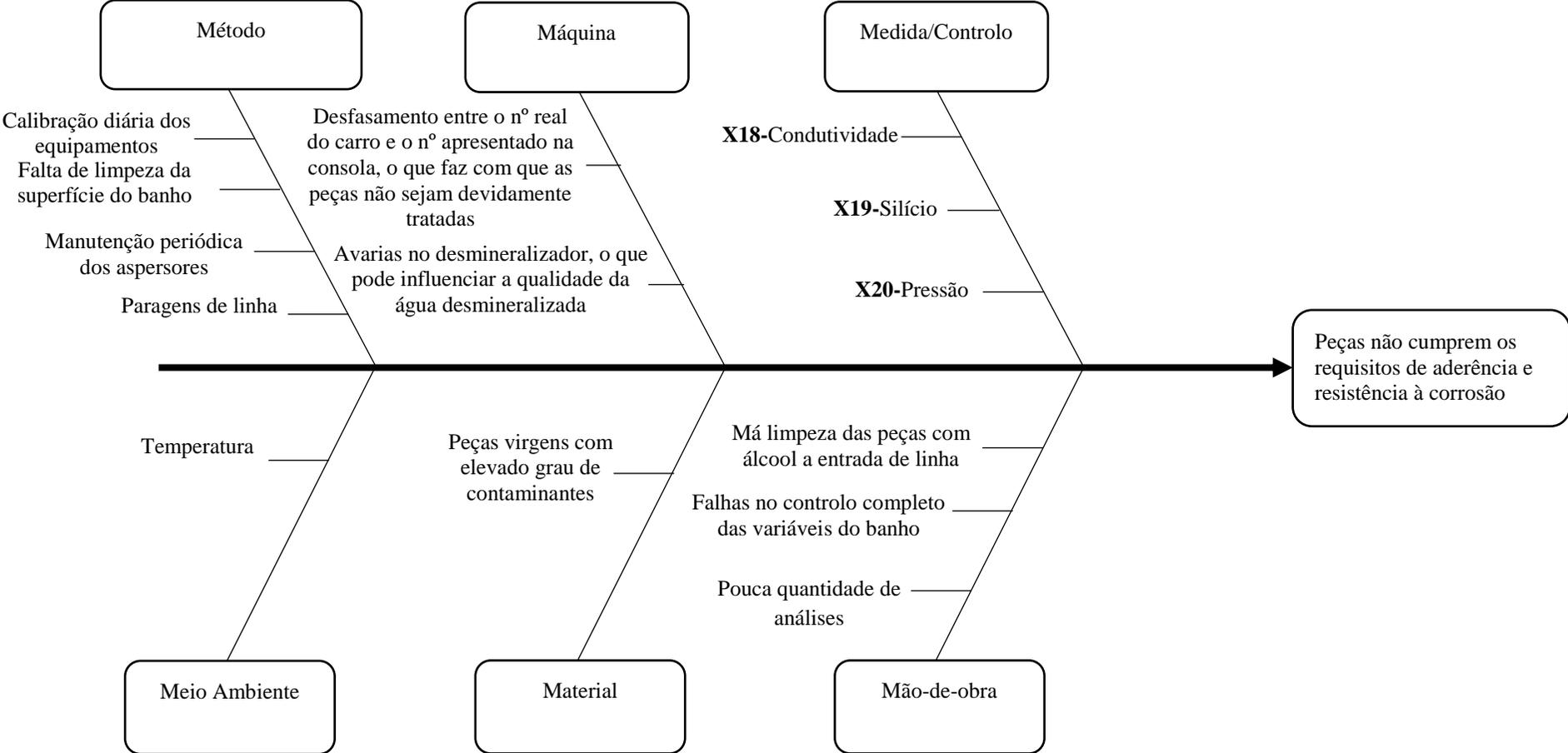


Figura C.6 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Rampas com água desmineralizada.

ANEXO C7. Diagrama de Causa-Efeito referente ao estágio Silanos

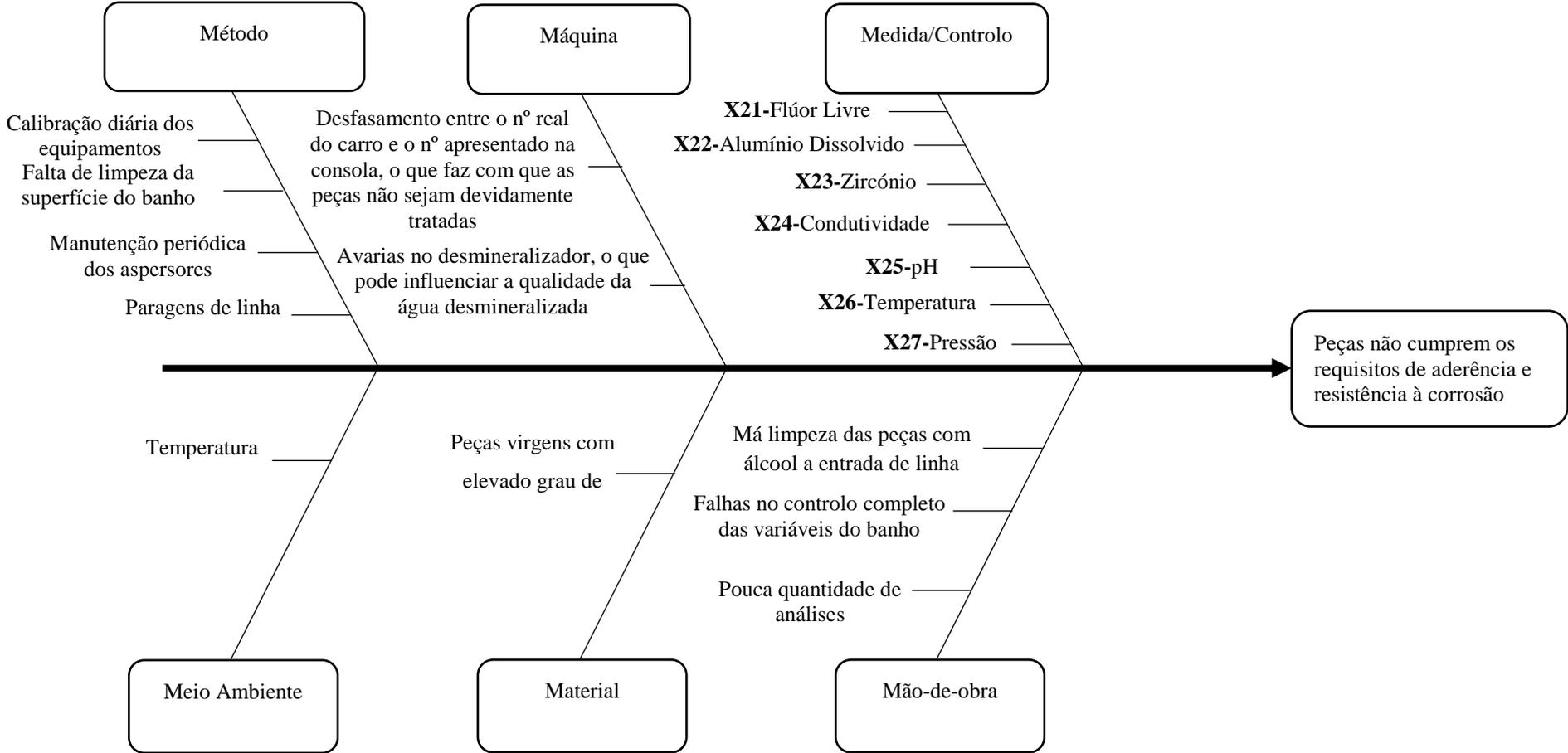


Figura C.7 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio Silanos.

ANEXO C8. Diagrama de Causa-Efeito referente ao estágio 2ª Lavagem com água desmineralizada.

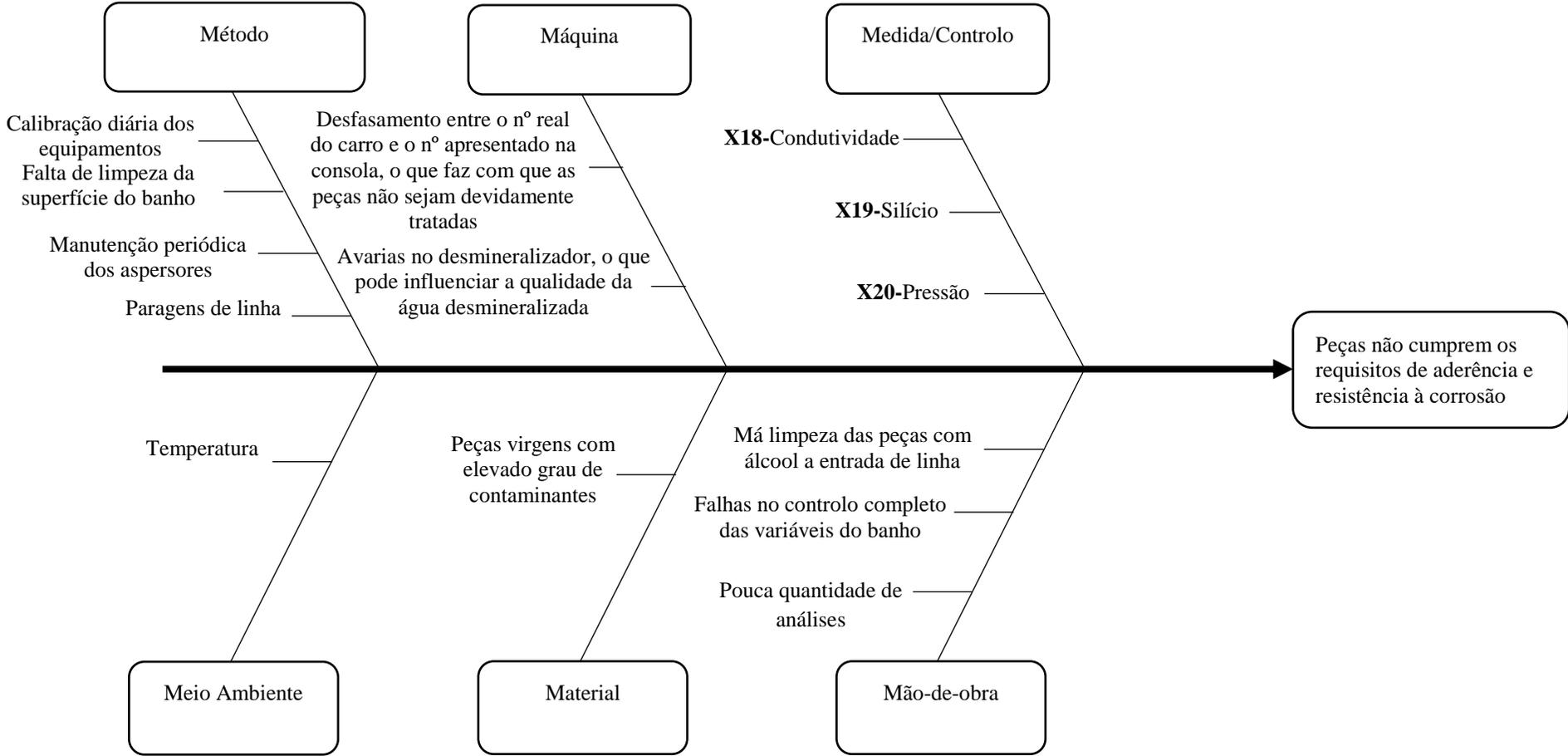


Figura C.8 - Diagrama Causa-Efeito referente ao estágio 2ª Lavagem com água desmineralizada.

**ANEXO D. Testes de Normalidade *Anderson-Darling* e
Transformações *Box-Cox*.**

Anexo D1. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao Pré-Desengorduramento.

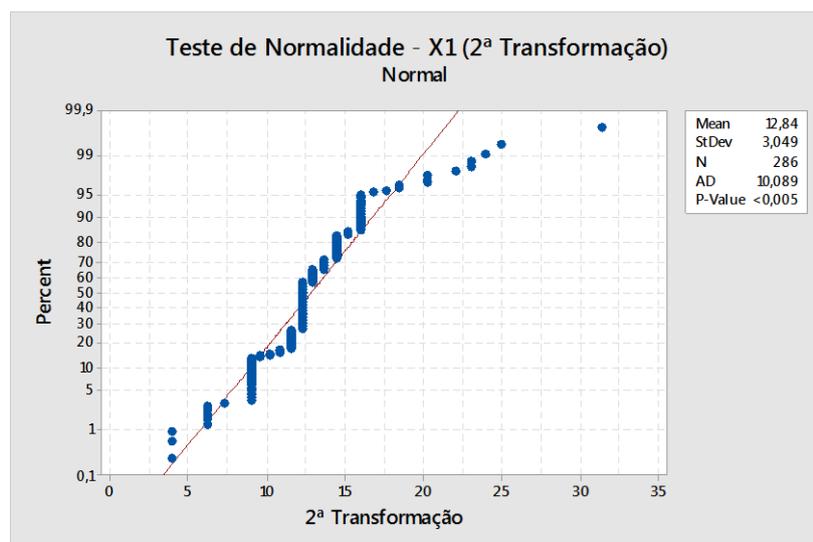
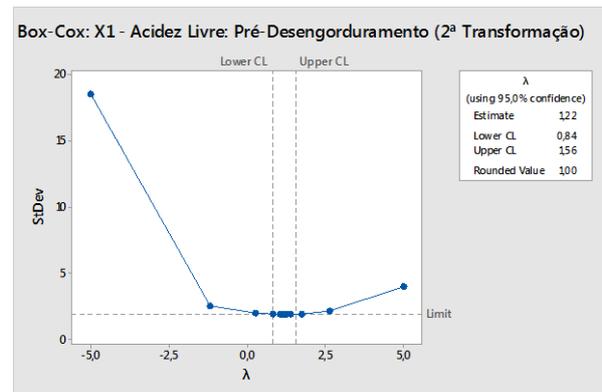
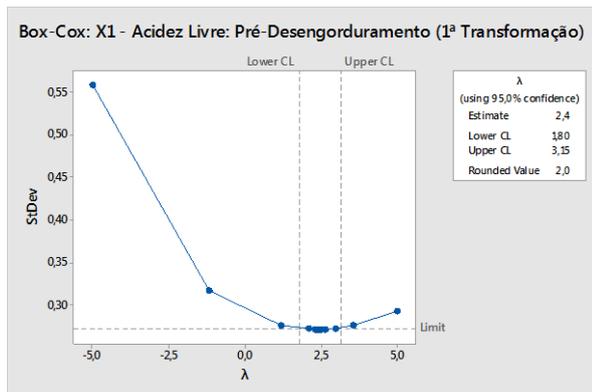
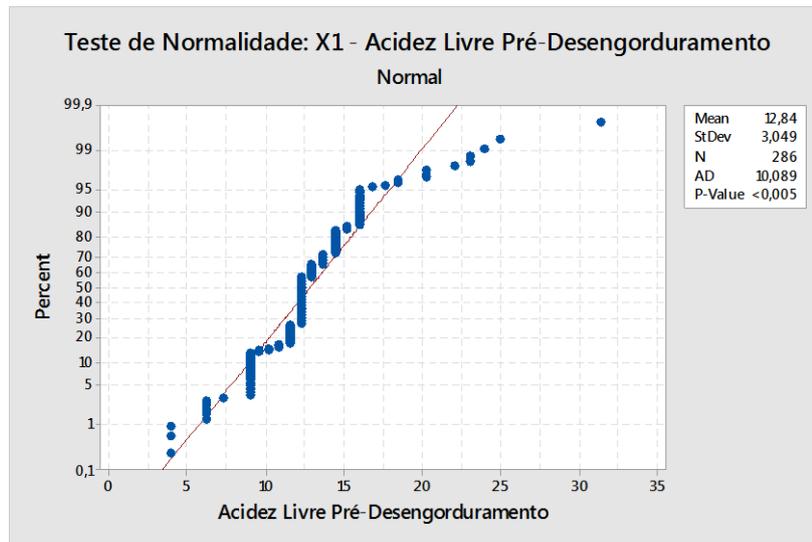


Figura D.1 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Acidez Livre do Pré-Desengorduramento.

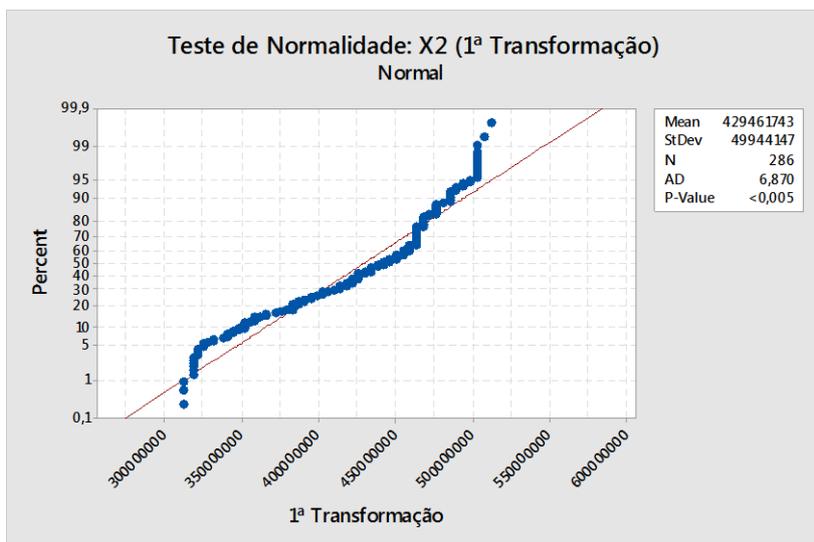
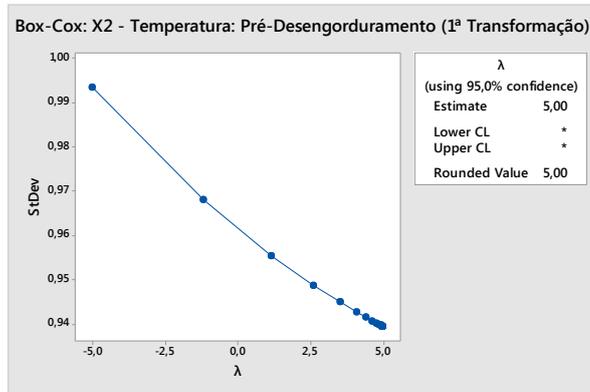
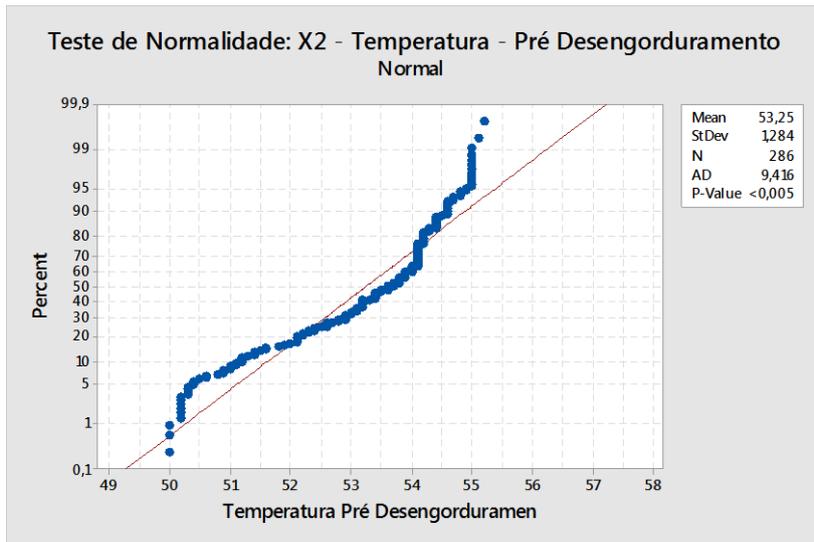


Figura D.2 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Temperatura do Pré-Desengorduramento.

ANEXO D2. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao Desengorduramento.

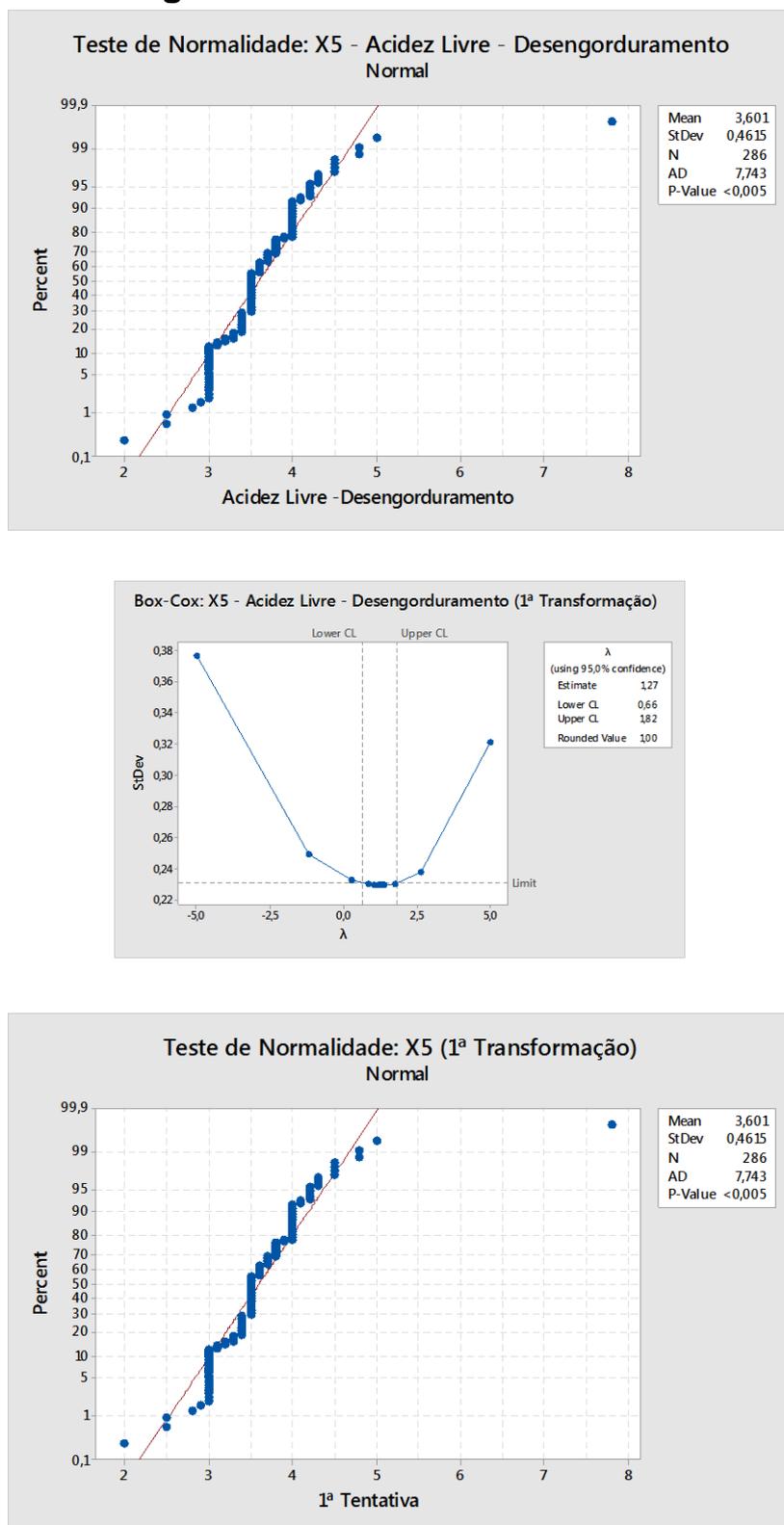


Figura D.3 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Acidez Livre do Desengorduramento.

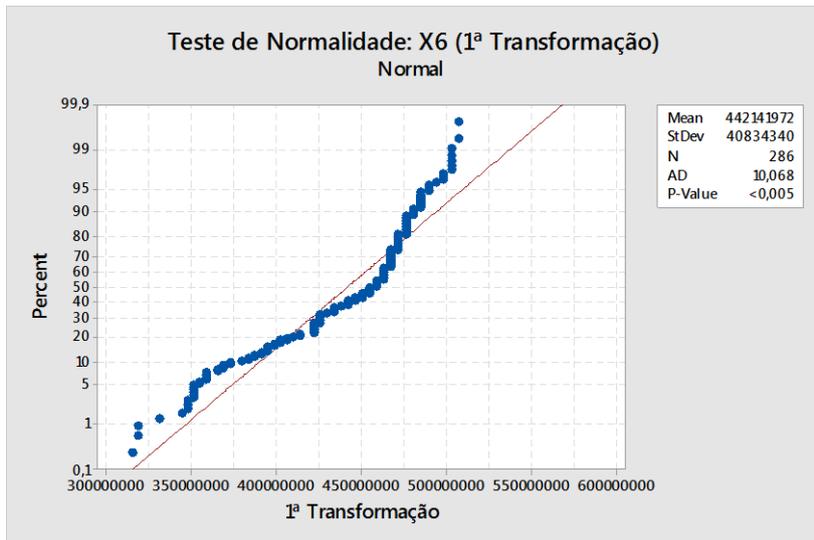
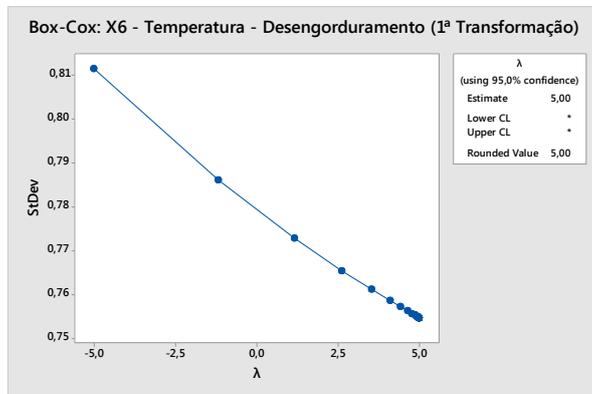
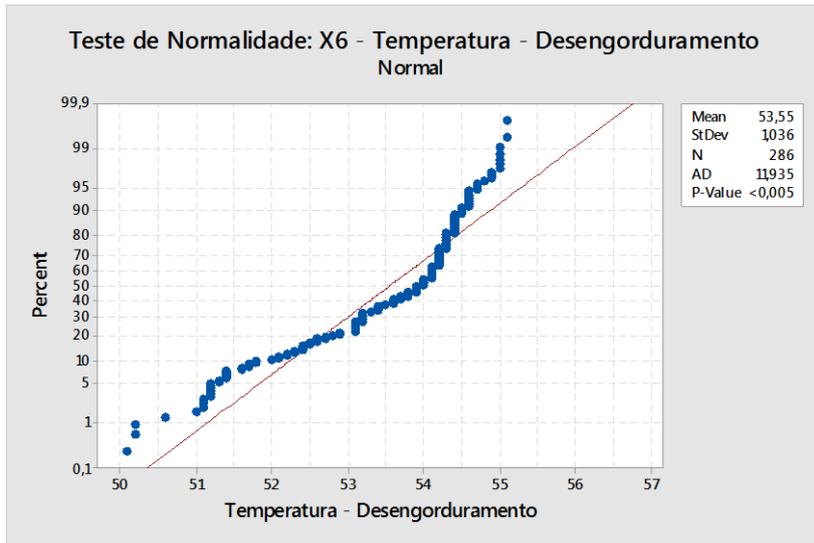


Figura D.4 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Temperatura do Desengorduramento.

ANEXO D3. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao Desoxidação I.

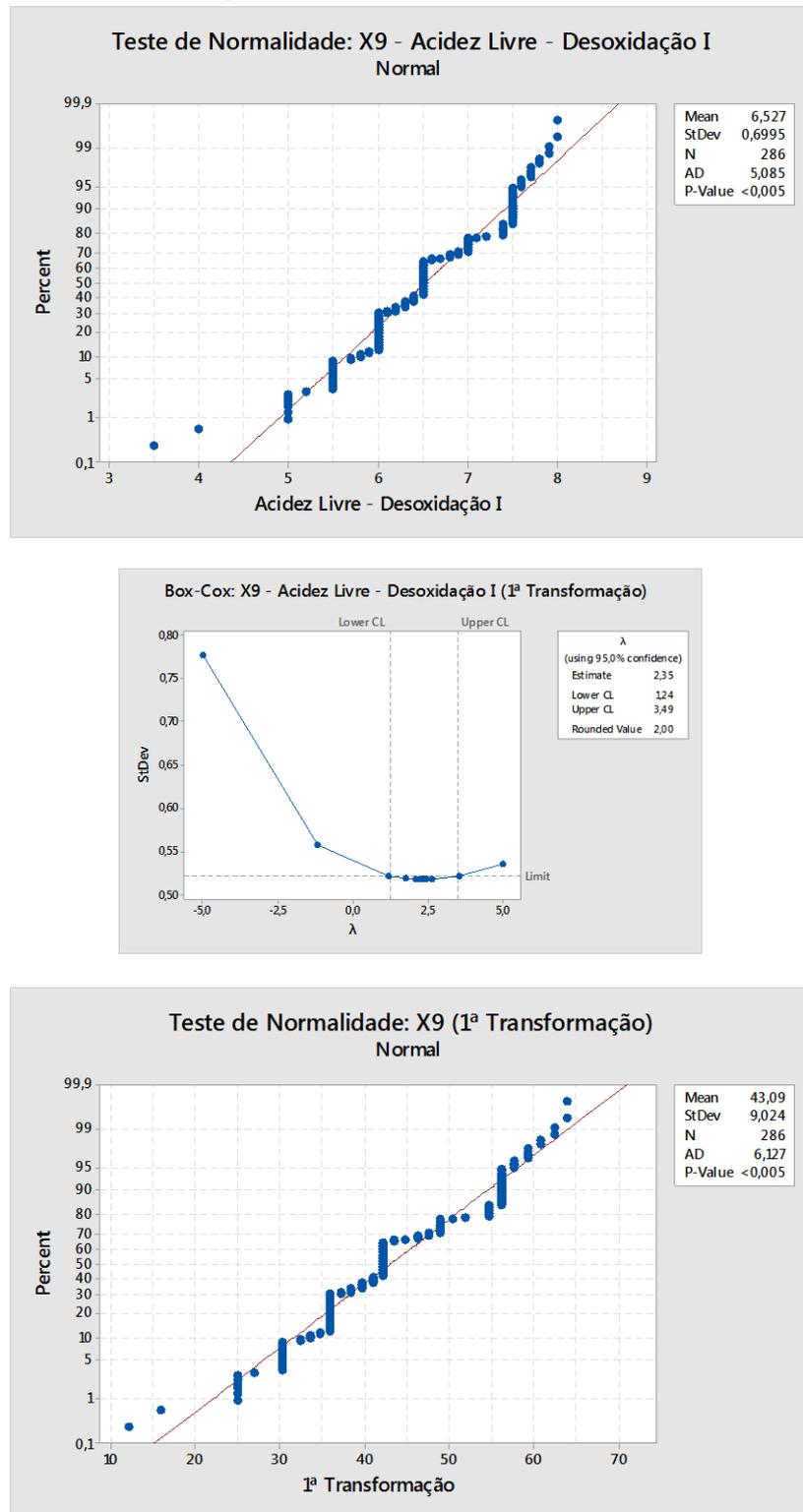


Figura D.5 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Acidez Livre do Desoxidação I.

ANEXO D4. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao Desoxidação II.

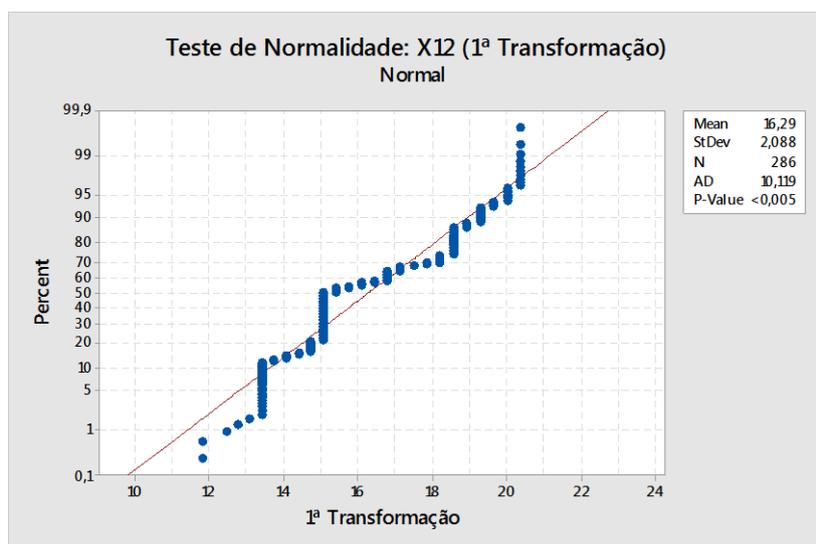
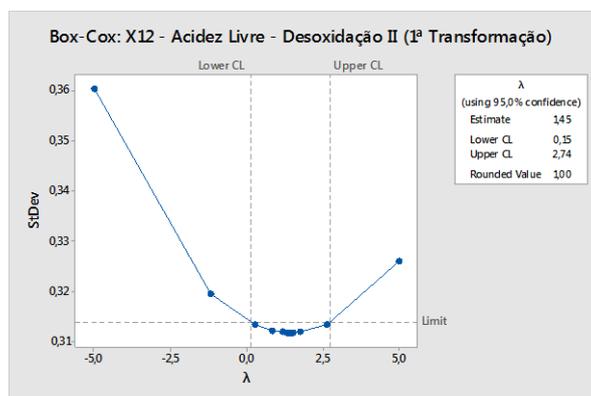
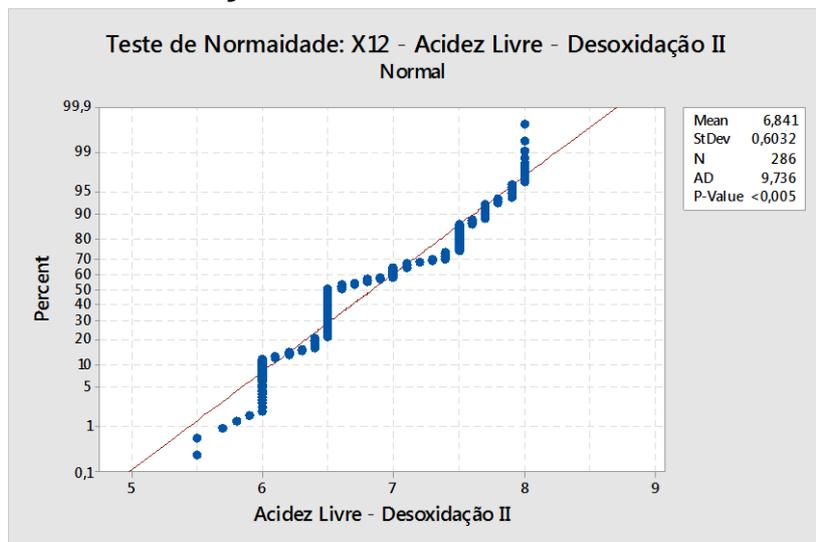


Figura D.6 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Acidez Livre do Desoxidação II.

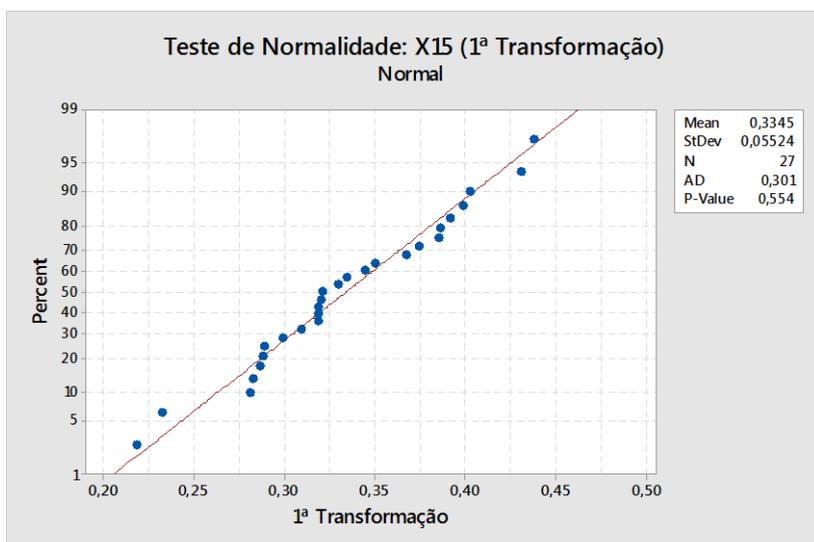
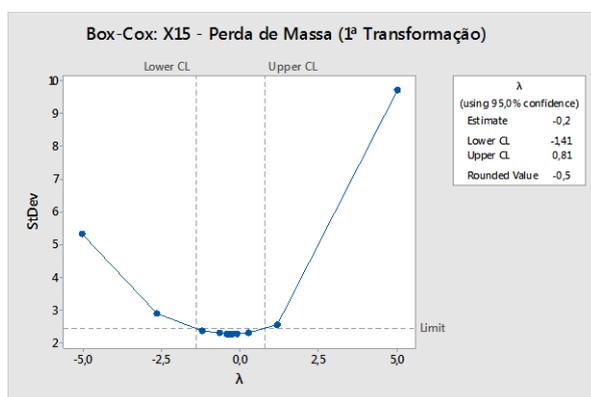
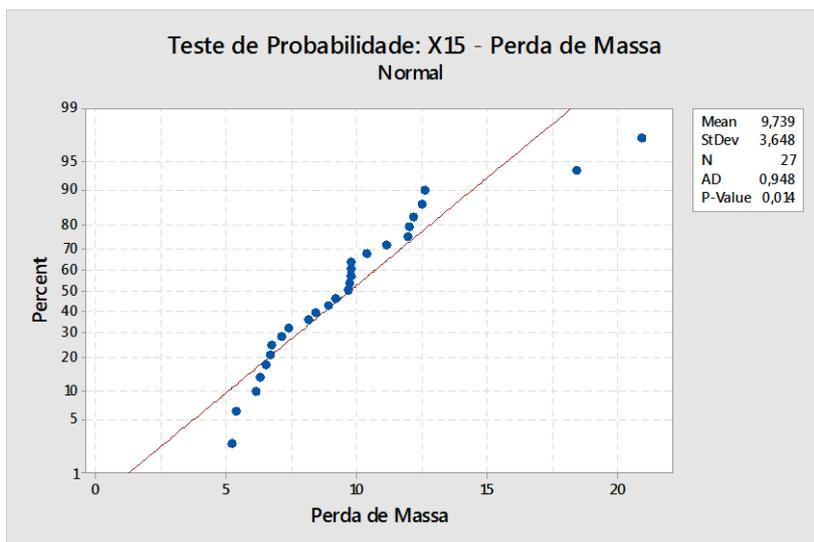


Figura D.7 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Perda de Massa dos Banhos Ácidos.

ANEXO D5. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao 1ª Lavagem com água desmineralizada.

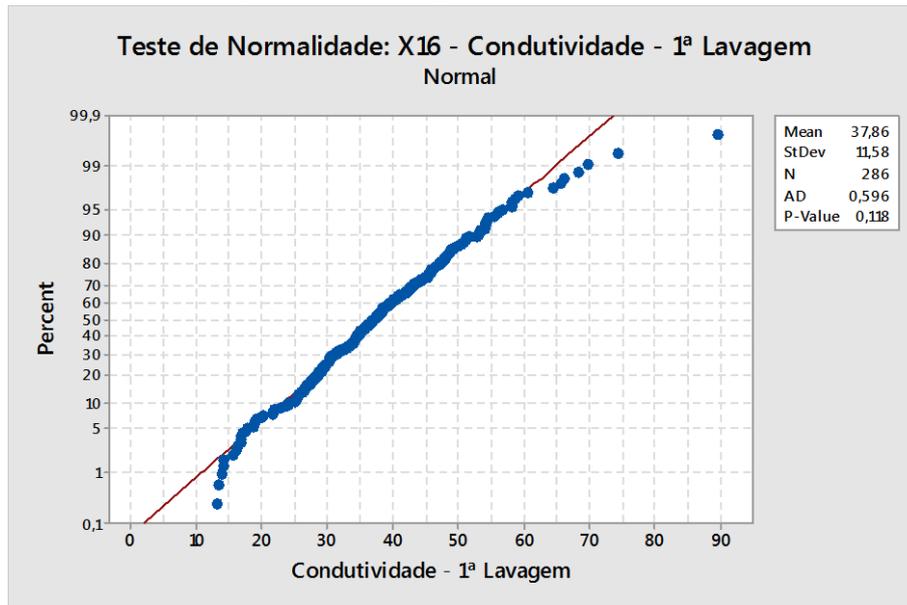


Figura D.8 - Teste de Normalidade referente à Condutividade da 1ª Lavagem com água desmineralizada.

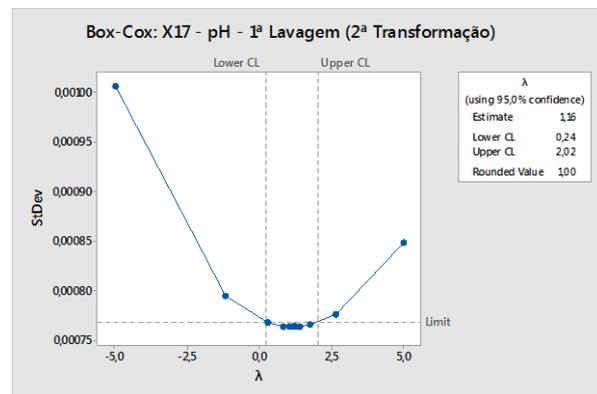
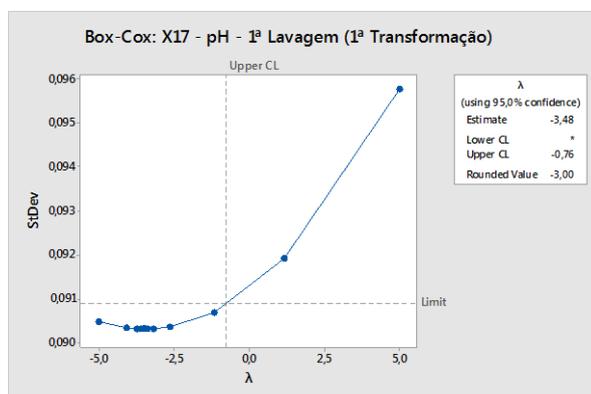
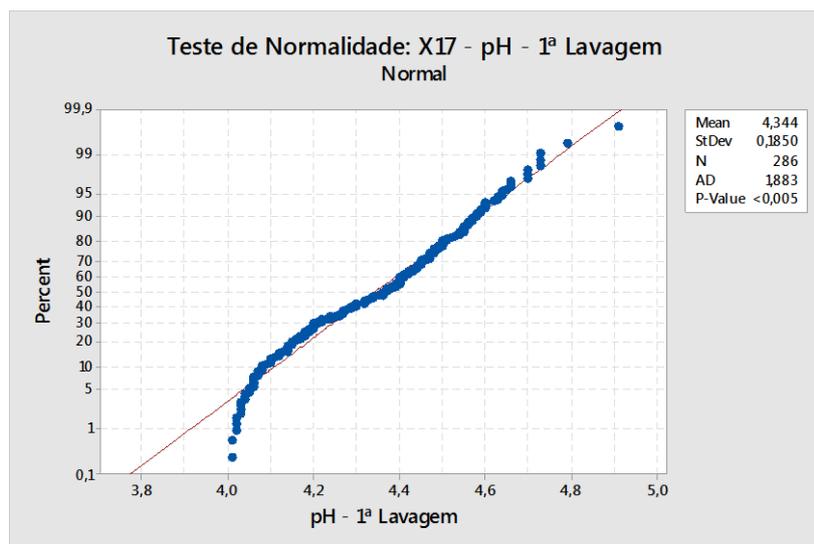


Figura D.9 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referente ao pH da 1ª Lavagem com água desmineralizada.

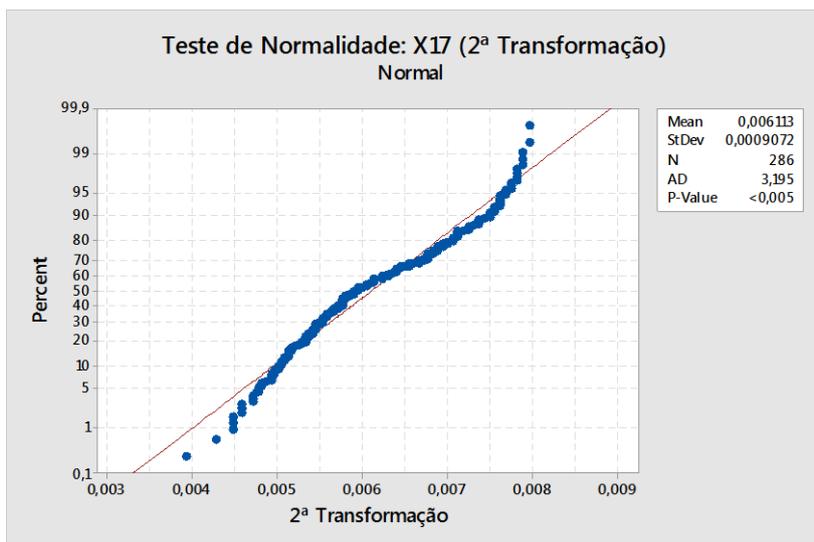


Figura D.10 - Teste de Normalidade referente aos dados transformados do pH da 1ª Lavagem com água desmineralizada.

ANEXO D6. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes às Rampas de água desmineralizada.

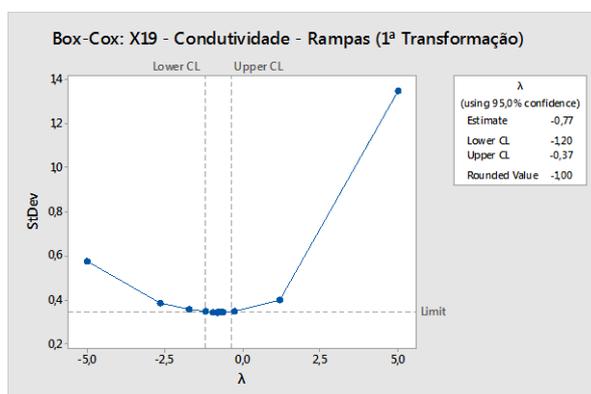
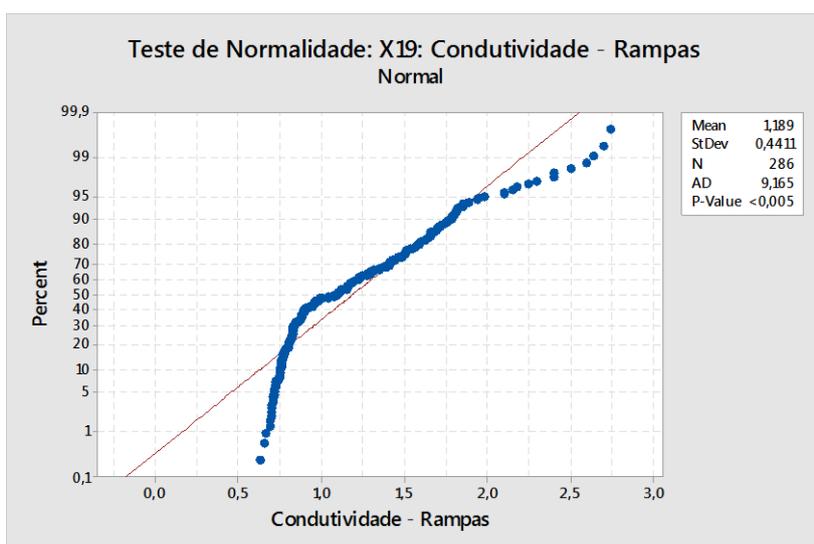


Figura D.11 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referente à Condutividade das Rampas de água desmineralizada

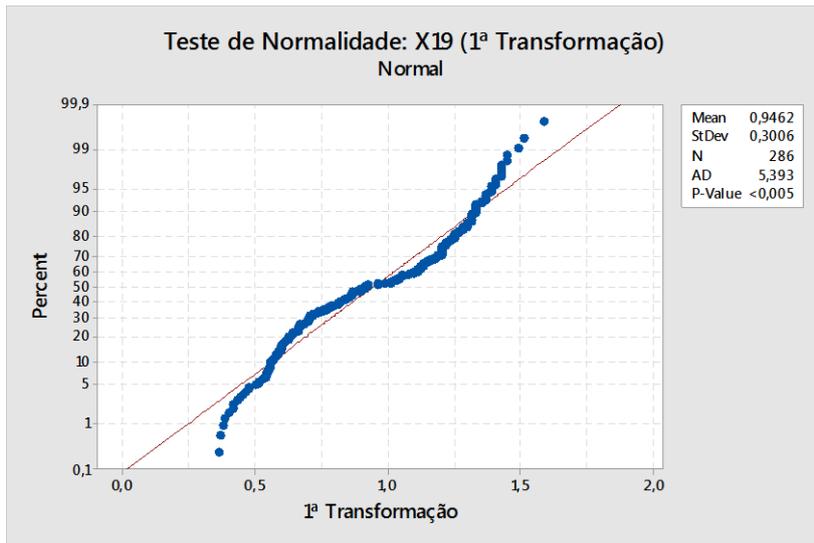


Figura D.12 - Teste de Normalidade referente aos dados transformados da Condutividade das Rampas de água desmineralizada.

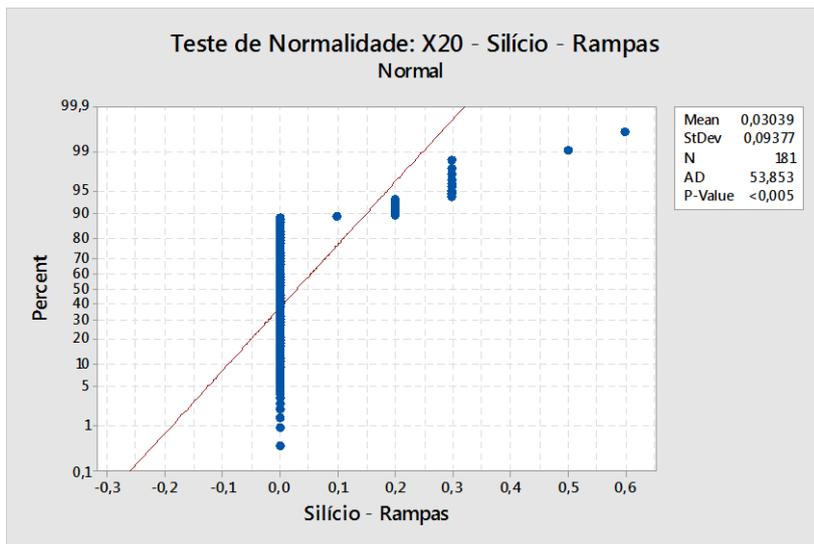


Figura D.13 - Teste de Normalidade referente à Condutividade das Rampas de água desmineralizada.

ANEXO D7. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes ao estágio Silanos.

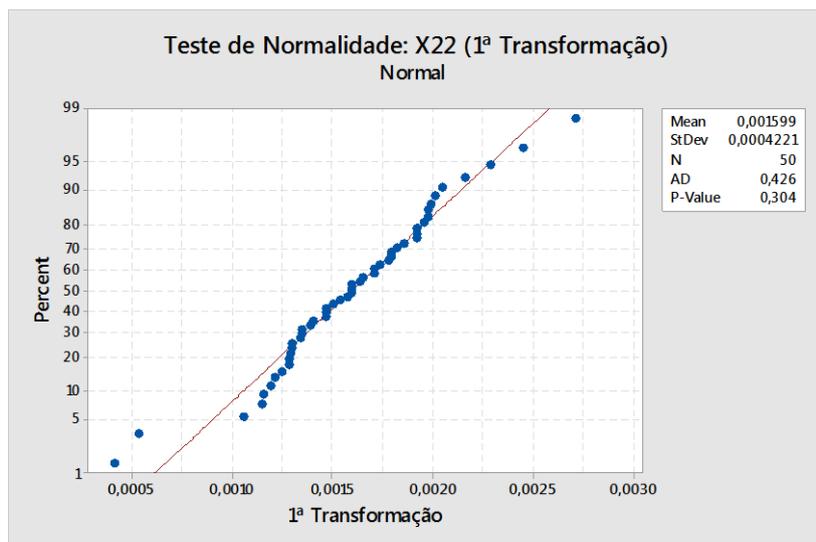
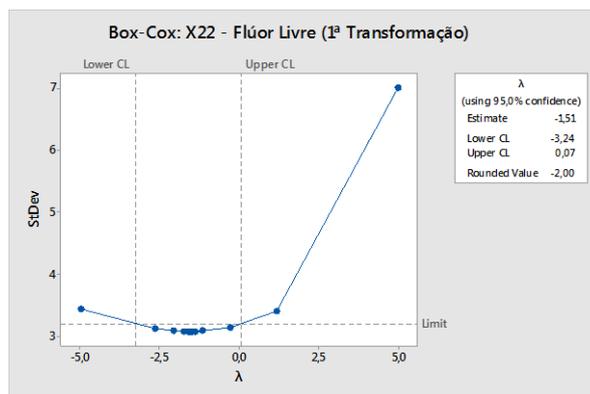
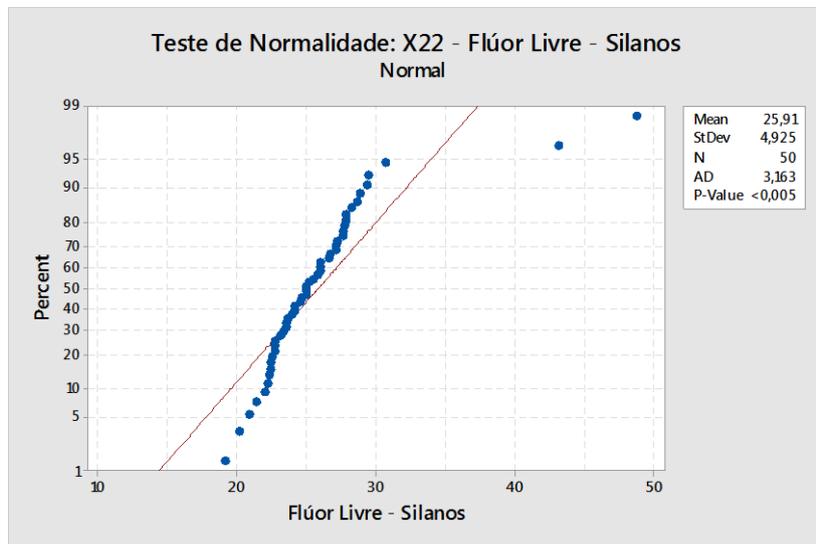


Figura D.14 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes ao Flúor Livre do Estágio Silanos.

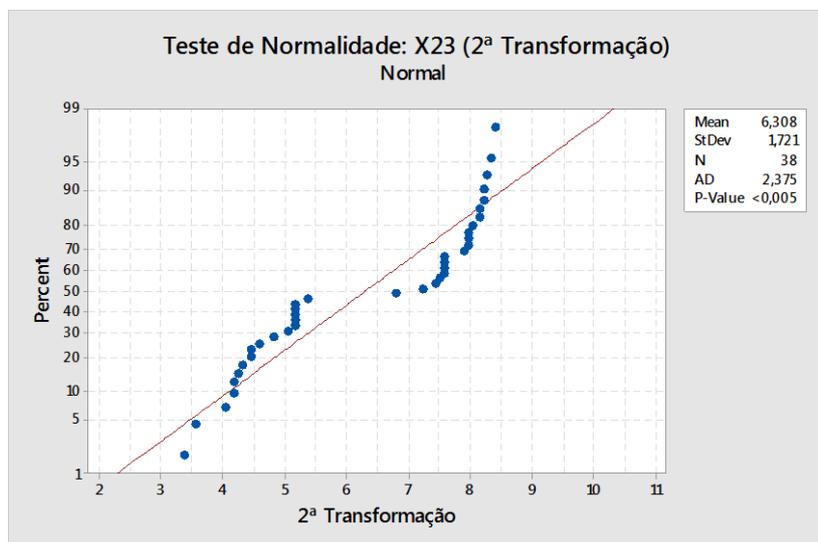
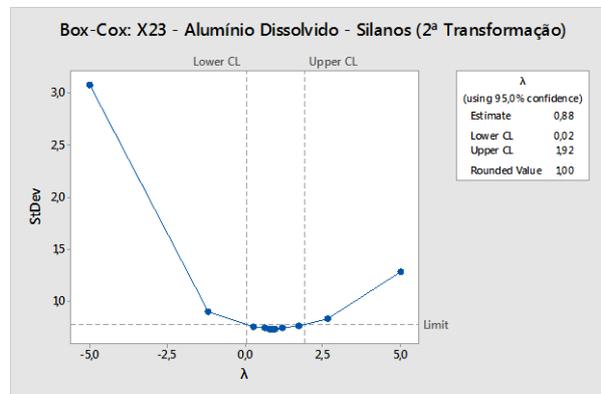
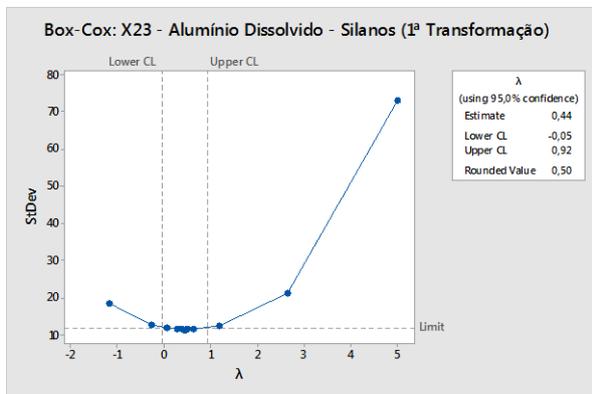
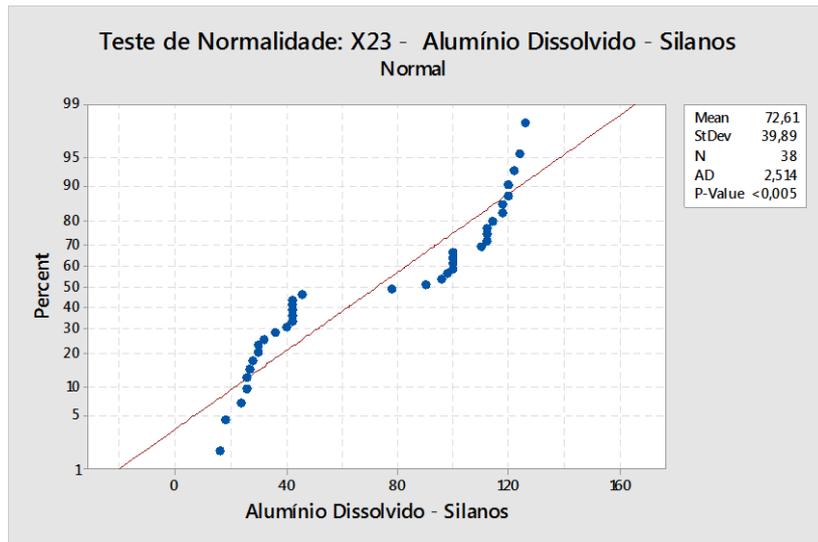


Figura D.15 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes ao Alumínio Dissolvido do Estágio Silanos.

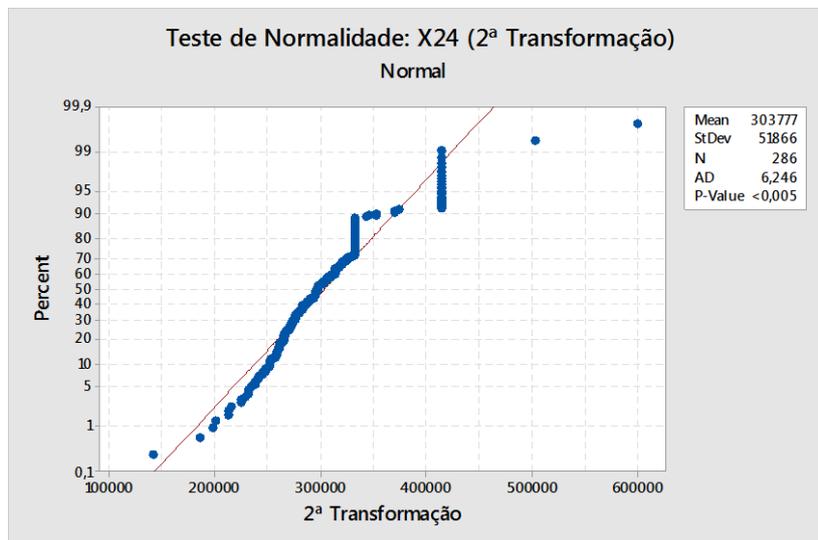
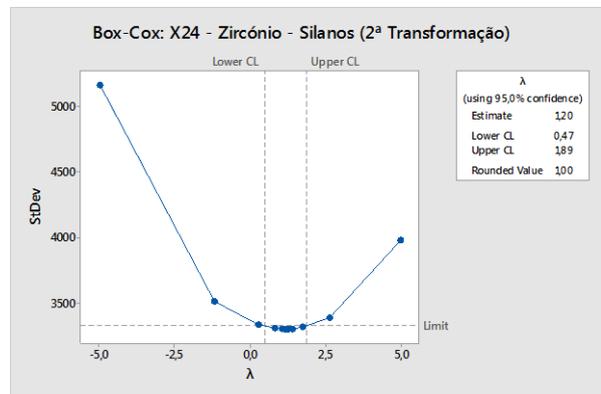
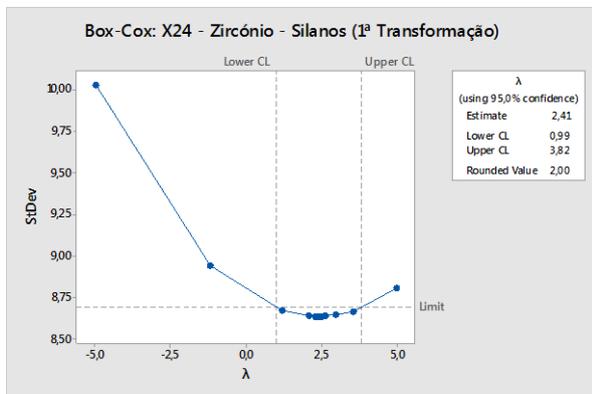
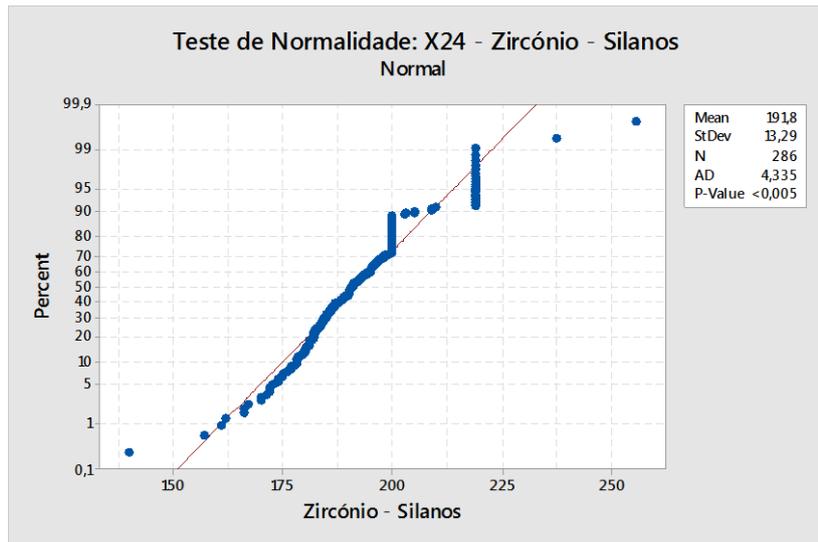


Figura D.16 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes ao Zircônio do Estágio Silanos.

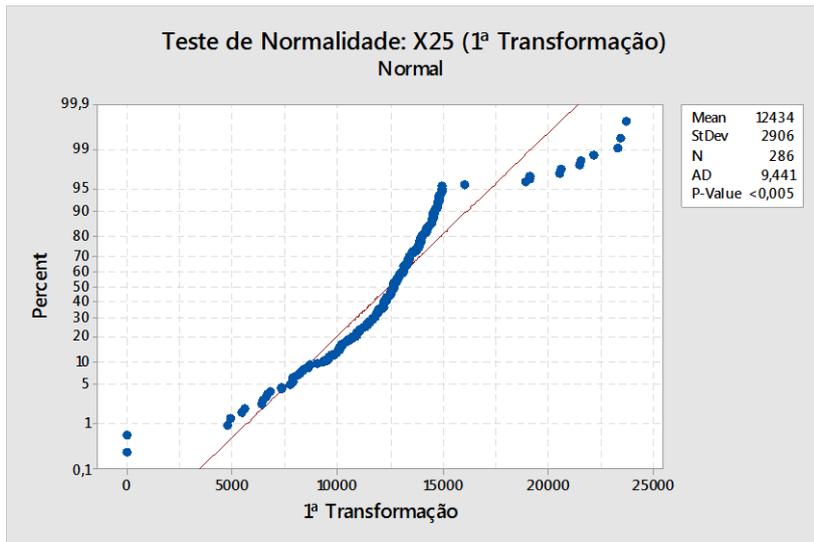
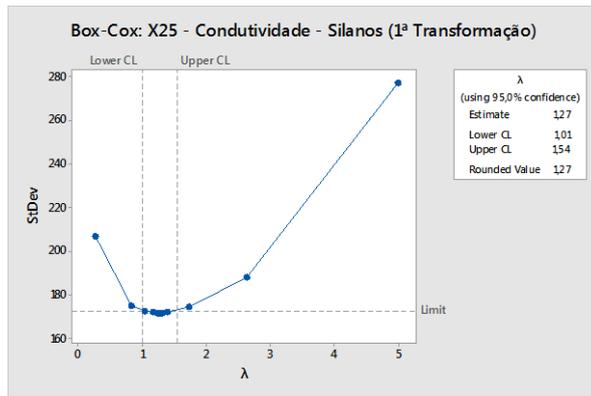
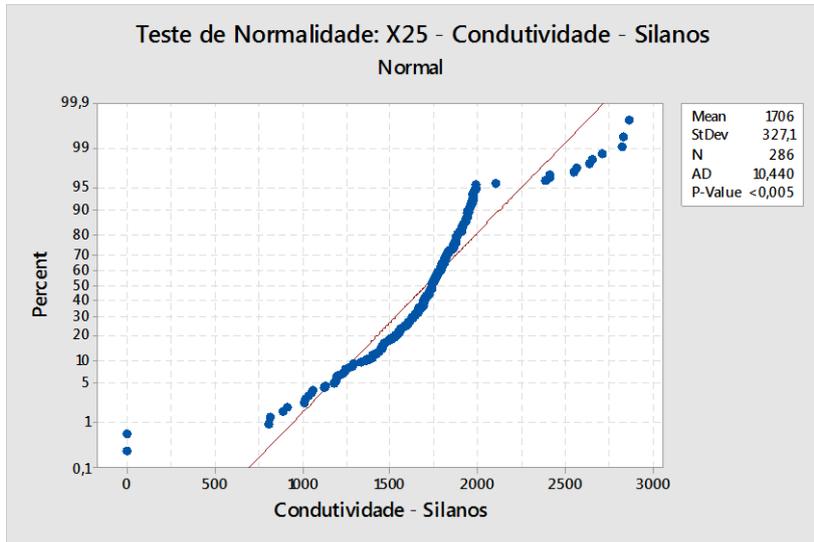


Figura D.17 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Condutividade do Estágio Silanos.

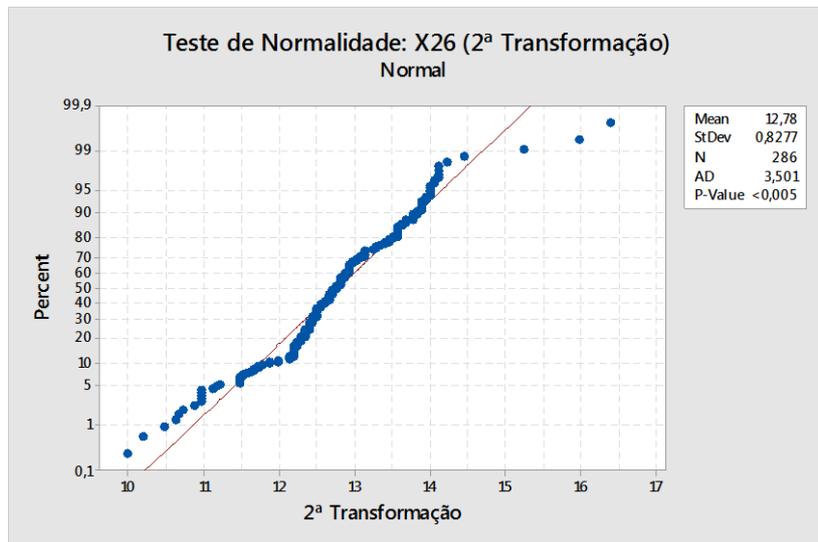
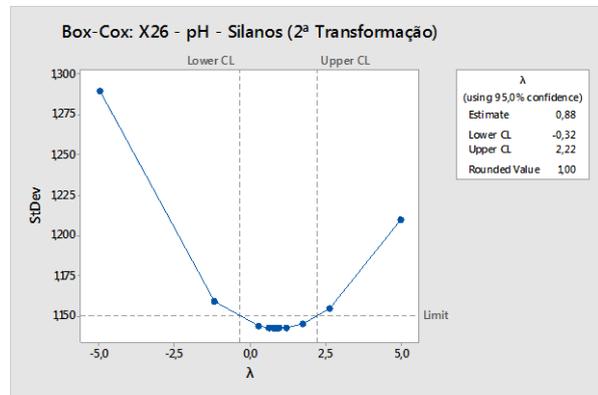
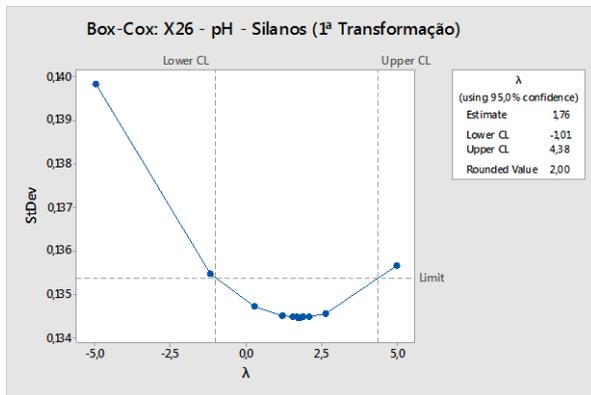
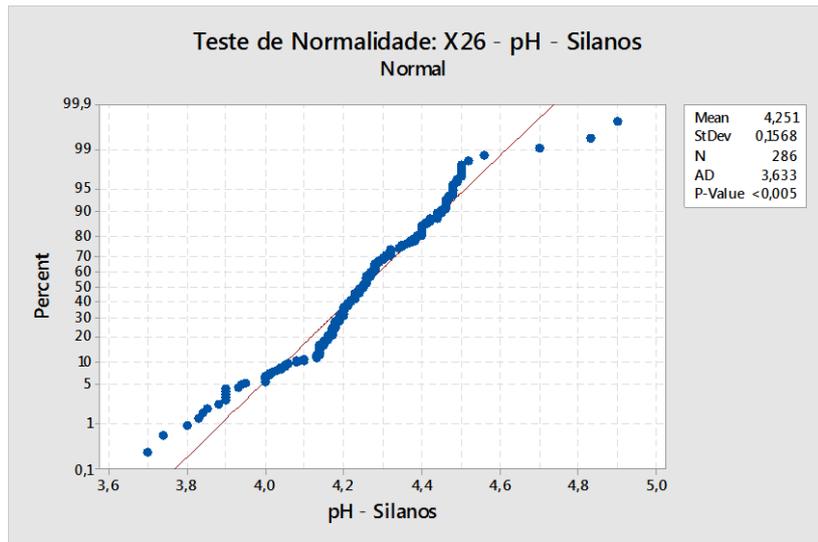


Figura D.18 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes ao pH do Estágio Silanos.

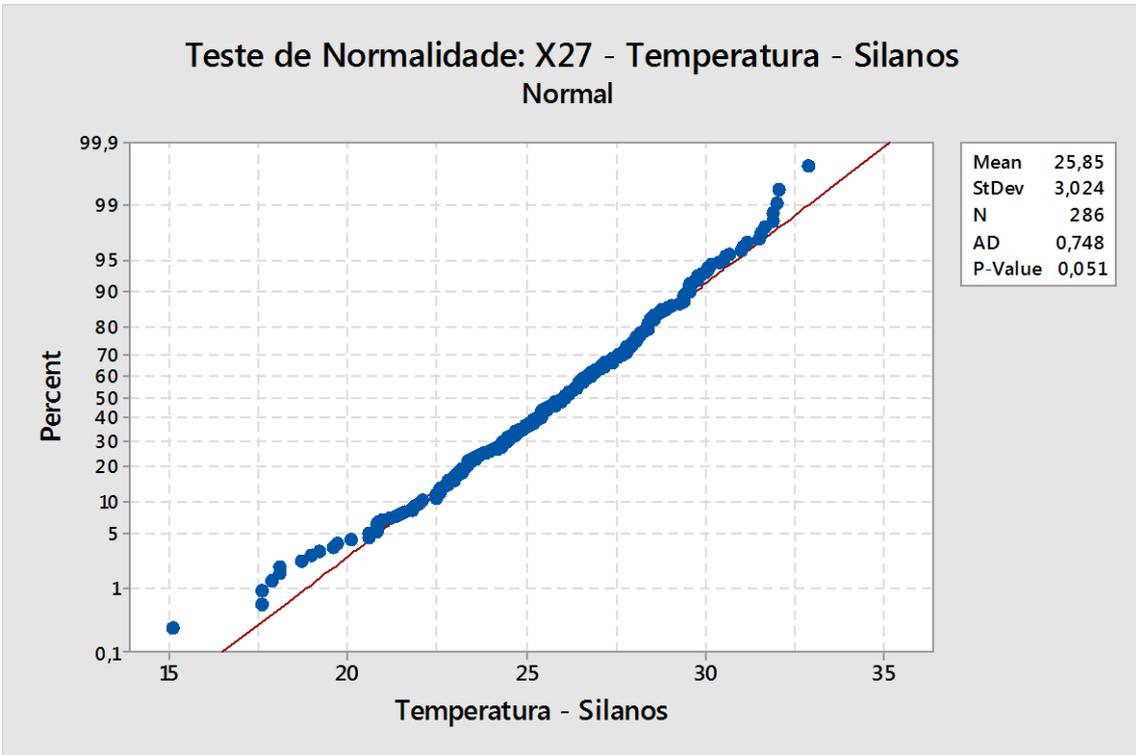


Figura D.18 - Teste de Normalidade referente à Temperatura do Estágio Silanos.

ANEXO D8. Teste de Normalidade e transformação Box-Cox referentes à 2ª Lavagem com água desmineralizada.

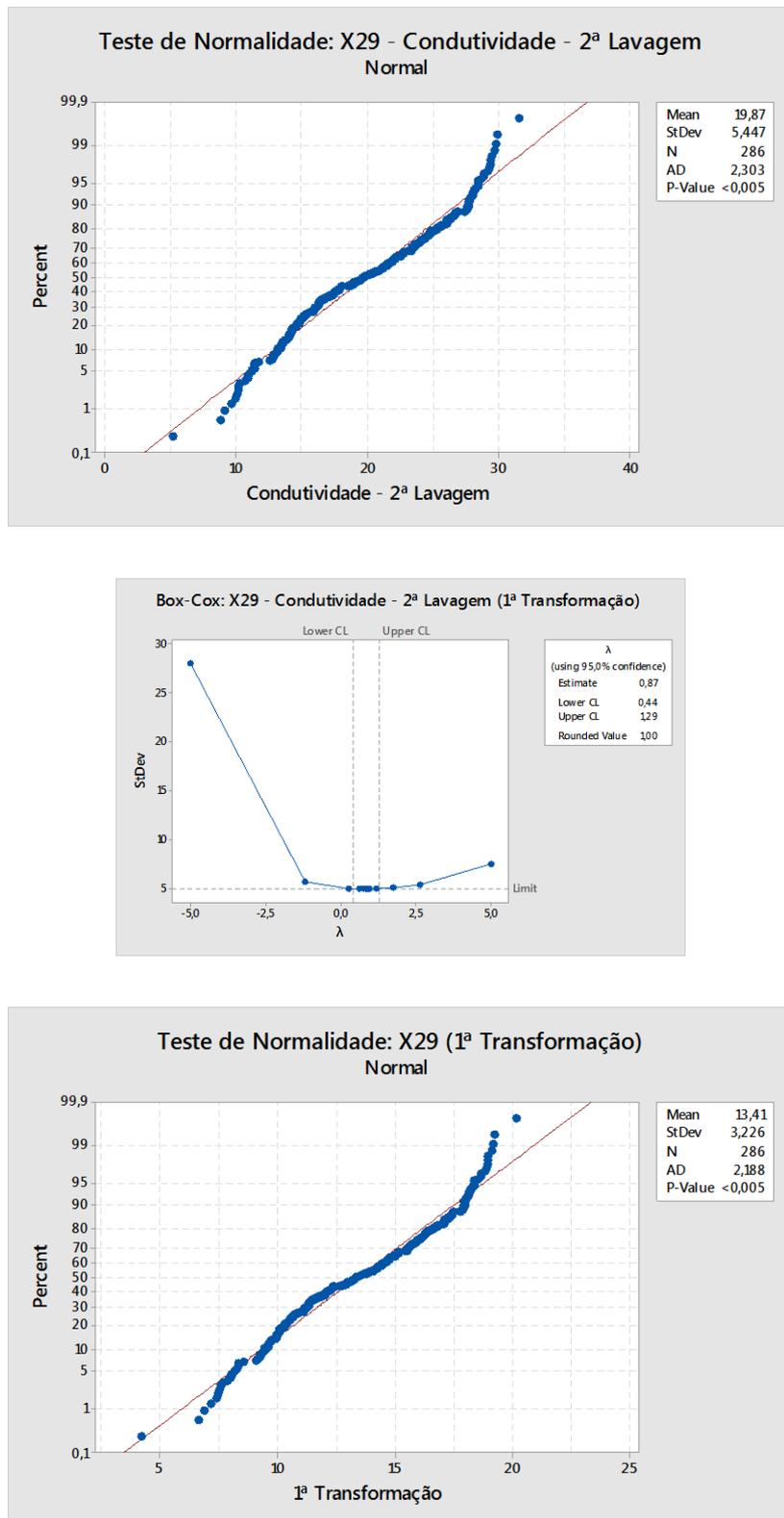


Figura D.19 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referentes à Condutividade da 2ª Lavagem com água desmineralizada.

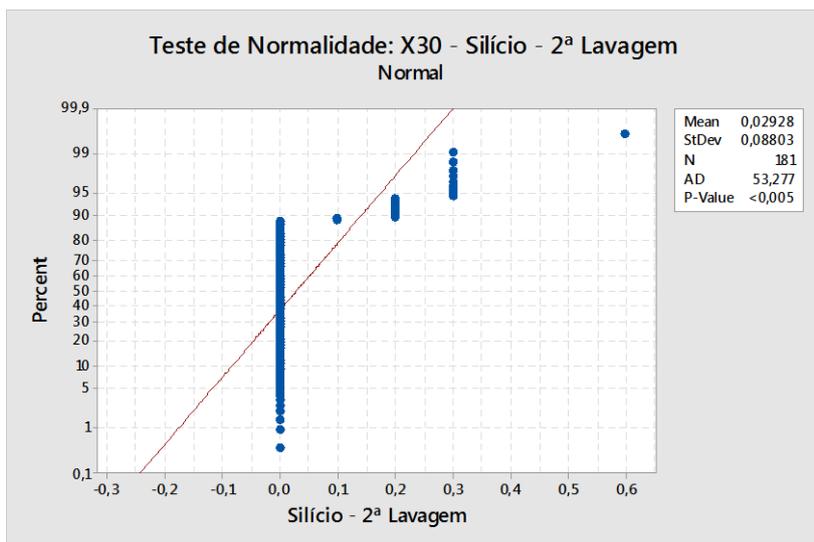


Figura D.20 - Teste de Normalidade referente ao Silício da 2ª Lavagem com água desmineralizada.

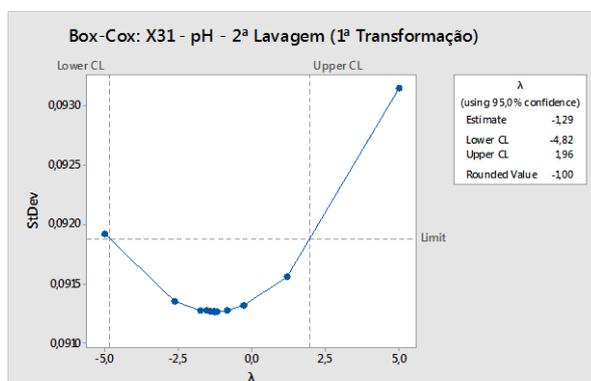
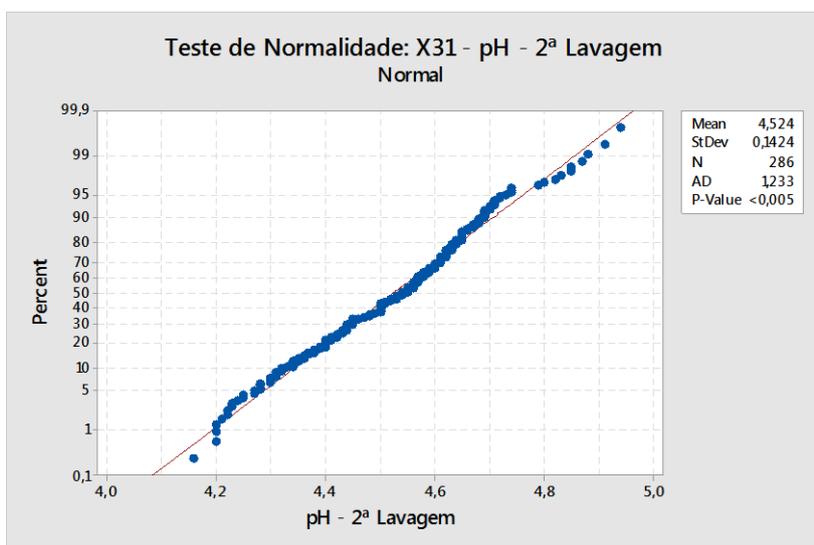


Figura D.21 - Teste de Normalidade e Transformações Box-Cox referente ao pH da 2ª Lavagem com água desmineralizada.

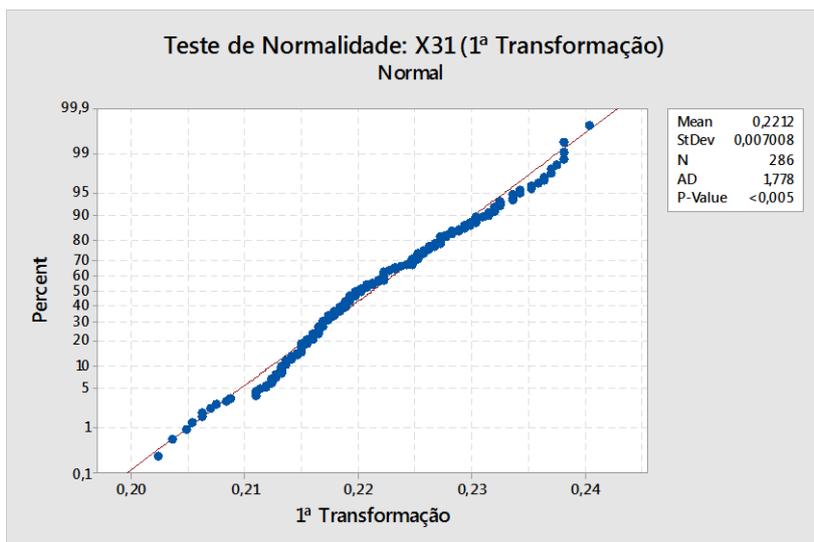


Figura D.22 - Teste de Normalidade referente aos dados transformados do pH da 2ª Lavagem com água desmineralizada.

ANEXO E. Tabelas comparativas.

Anexo E1. Tabela comparativa referente ao Ensaio de Resistência à Imersão em água.

Tabela E.1 - Tabela comparativa referente ao Ensaio de Resistência à Imersão em água.

X1	4,5	↑	X1	4,3	↑	X1	4	X1	3,3	X1	3,5	X1	3,8	X1	3,5	X1	3,4	↓	X1	3,5	X1	3,5	X1	3	↓	X1	3,5								
X2	53,9		X2	54,1	↑	X2	54,1	X2	52,6	X2	53,1	X2	54,1	X2	53,1	X2	53,9	X2	54,4	X2	51,6	X2	53,8	X2	53	X2	53								
X3	--		X3	--		X3	--	X3	--	X3	--	X3	--	X3	--	X3	--	X3	1,4	X3	1,76	X3	--	X3	--	X3	--								
X4	1,2		X4	1,2		X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2								
X5	4,5	↑	X5	4,3		X5	4	X5	4	X5	3,6	X5	3,7	X5	3,5	X5	3	↓	X5	3,5	X5	3,5	X5	3	X5	3,5									
X6	53,2		X6	54,3		X6	54,2	X6	54,3	X6	54,2	X6	54,4	X6	54,4	X6	54,6	↑	X6	52,4	X6	51,1	↓	X6	53,8	X6	51,7								
X7	--		X7	--		X7	--	X7	--	X7	--	X7	--	X7	--	X7	--	X7	0,83	X7	1,08	X7	--	X7	--	X7	--								
X8	1,2		X8	1,2		X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2								
X9	8	↑	X9	7,9		X9	7,5	X9	6,8	X9	7,4	X9	5,9	↓	X9	6	X9	6,5	X9	6,5	X9	6,3	X9	6,5	X9	6,5	X9	6,5							
X10	--		X10	--		X10	--	X10	--	X10	--	X10	--	X10	--	X10	--	X10	0,79	X10	0,65	X10	--	X10	--	X10	--								
X11	1,2		X11	1,2		X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2								
X12	6,5		X12	7,5		X12	7,5	↑	X12	7,5	X12	7,8	↑	X12	6,5	↓	X12	6,5	X12	6,5	X12	6,5	X12	6,5	↓	X12	6,5								
X13	--		X13	--		X13	--	X13	--	X13	--	X13	--	X13	--	X13	--	X13	--	X13	0,79	X13	--	X13	--	X13	--								
X14	1,2		X14	1,2		X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2								
X16	36		X16	36,1		X16	47,4	↑	X16	54,7	↑	X16	28,1	↓	X16	27,5	↓	X16	33,7	X16	38,5	X16	40,6	X16	29,3	↑	X16	36,7							
X17	4,38		X17	4,32		X17	4,1	↓	X17	4,3	↓	X17	4,47	X17	4,5	↑	X17	4,57	X17	4,46	X17	4,57	X17	4,43	↑	X17	4,47								
X18	1,5		X18	1,5		X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5								
X19	2,25	↑	X19	1,98	↑	X19	0,76	↓	X19	0,96	X19	0,75	↓	X19	1,39	X19	1,49	X19	1,62	X19	0,7	X19	0,72	X19	1,1	X19	0,9								
X20	0		X20	0		X20	--	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0								
X21	1,5		X21	1,5		X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5								
X22	26,1		X22	26,1		X22	22,3	↓	X22	23,4	↓	X22	25,8	X22	27,2	X22	26,1	X22	22,8	↓	X22	27,2	X22	23,2	X22	48,8	↑	X22	48,8	↑					
X23	27	↓	X23	27	↓	X23	32	X23	100	X23	100	X23	98	X23	112	X23	118	X23	118	X23	100	X23	118	X23	120	↑	X23	120	↑						
X24	167	↓	X24	219	↑	X24	219	↑	X24	195	X24	180	X24	198	X24	180	X24	192	X24	198	X24	181	X24	166	↓	X24	182	X24	182						
X25	1986	↑	X25	1870		X25	1743	X25	1822	X25	1756	X25	1667	X25	1918	X25	1758	X25	1970	X25	1526	↓	X25	1988	↑	X25	1727	X25	1727						
X26	4,17		X26	4,2		X26	4,19	X26	4,24	X26	4,13	↓	X26	4,27	↑	X26	3,9	↓	X26	4,14	X26	4,26	X26	4,15	X26	4,32	↑	X26	4,19						
X27	31,2	↑	X27	31,9	↑	X27	29,6	X27	28,2	X27	27,4	X27	27	X27	20,1	↓	X27	23,4	X27	26,5	X27	27,9	X27	25,2	X27	28,7	X27	28,7							
X28	1		X28	1		X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1,5	X28	1,5						
X29	23,5	↑	X29	21,8	↑	X29	16,4	X29	25,4	X29	11,3	↓	X29	16,9	X29	17,8	X29	28,4	↑	X29	16,3	X29	17,5	X29	10,1	↓	X29	16,1	X29	16,1					
X30	0		X30	0		X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0						
X31	4,67		X31	4,56		X31	4,43	↓	X31	4,55	↓	X31	4,71	↑	X31	4,63	X31	4,69	↑	X31	4,62	X31	4,61	X31	4,7	X31	4,6	X31	4,6						
X32	1,5		X32	1,5		X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,5	X32	1,5	X32	1,5	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3						
03/11/2017			03/11/2017			13/11/2017			27/11/2017			29/11/2017			04/01/2018			08/01/2018			09/01/2018			12/01/2018			18/01/2017			24/01/2018			24/01/2018		
Gt5 c/ Blist.			Gt0			Gt3			Gt0			Gt0			Gt4 c/ Blist.			Gt3 c/ Blist.			Gt5 c/Blist.			Gt1 c/Blist.			Gt5 c/Blist.			Gt0			Gt5		

Anexo E2. Tabela comparativa referente ao Ensaio de CCH.

Tabela E.2 - Tabela comparativa referente ao Ensaio de CCH.

X1	4,5	↑	X1	4,3	↑	X1	4	X1	3,3	X1	3,5	X1	3,8	X1	3,5	X1	3,4	↓	X1	3,5	X1	3,5	X1	3	↓	X1	3,5	
X2	53,9		X2	54,1	↑	X2	54,1	X2	52,6	X2	53,1	X2	54,1	X2	53,1	X2	53,9		X2	54,4	X2	51,6	X2	53,8		X2	53	
X3	--		X3	--		X3	--	X3	--	X3	--	X3	--	X3	--	X3	--		X3	1,4	X3	1,76	X3	--		X3	--	
X4	1,2		X4	1,2		X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2		X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2		X4	1,2	
X5	4,5	↑	X5	4,3		X5	4	X5	4	X5	3,6	X5	3,7	X5	3,5	X5	3	↓	X5	3,5	X5	3,5	X5	3		X5	3,5	
X6	53,2		X6	54,3		X6	54,2	X6	54,3	X6	54,2	X6	54,4	X6	54,4	X6	54,6	↑	X6	52,4	X6	51,1	↓	X6	53,8		X6	51,7
X7	--		X7	--		X7	--	X7	--	X7	--	X7	--	X7	--	X7	--		X7	0,83	X7	1,08		X7	--		X7	--
X8	1,2		X8	1,2		X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2		X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2		X8	1,2	
X9	8	↑	X9	7,9		X9	7,5	X9	6,8	X9	7,4	X9	5,9	↓	X9	6	X9	6,5		X9	6,5	X9	6,3	X9	6,5		X9	6,5
X10	--		X10	--		X10	--	X10	--	X10	--	X10	--	X10	--	X10	--		X10	0,79	X10	0,65	X10	--		X10	--	
X11	1,2		X11	1,2		X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2		X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2		X11	1,2	
X12	6,5		X12	7,5		X12	7,5	↑	X12	7,5	X12	7,8	↑	X12	6,5	X12	6,4	↓	X12	6,5	X12	6,5	X12	6,5	↓	X12	6,5	
X13	--		X13	--		X13	--		X13	--	X13	--		X13	--	X13	--		X13	--	X13	0,79	X13	--		X13	--	
X14	1,2		X14	1,2		X14	1,2		X14	1,2	X14	1,2		X14	1,2	X14	1,2		X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2		X14	1,2	
X16	36		X16	36,1		X16	47,4	↑	X16	54,7	↑	X16	24,1	↓	X16	27,5	↓	X16	33,7	X16	38,5	X16	40,6	X16	29,3	↑	X16	36,7
X17	4,38		X17	4,32		X17	4,1	↓	X17	4,3	↓	X17	4,5	↑	X17	4,58	↑	X17	4,57	X17	4,46	X17	4,57	X17	4,43		X17	4,47
X18	1,5		X18	1,5		X18	1,5		X18	1,5	X18	1,5		X18	1,5	X18	1,5		X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5		X18	1,5	
X19	2,25	↑	X19	1,98	↑	X19	0,76	↓	X19	0,96	X19	0,75	↓	X19	1,39	X19	1,49		X19	1,62	X19	0,7	X19	0,72		X19	1,1	
X20	0		X20	0		X20	--		X20	0	X20	0		X20	0	X20	0		X20	0	X20	0	X20	0		X20	0	
X21	1,5		X21	1,5		X21	1,5		X21	1,5	X21	1,5		X21	1,5	X21	1,5		X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5		X21	1,5	
X22	26,1		X22	26,1		X22	22,3	↓	X22	23,4	↓	X22	25,8		X22	27,2	X22	26,1	X22	22,8	↓	X22	27,2	X22	23,2	↑	X22	48,8
X23	27	↓	X23	27	↓	X23	32		X23	100	X23	100		X23	98	X23	112		X23	118	X23	118	X23	120	↑	X23	120	
X24	167	↓	X24	219	↑	X24	219	↑	X24	195	X24	180		X24	198	X24	180		X24	192	X24	198	X24	181	↓	X24	182	
X25	1986	↑	X25	1870		X25	1743		X25	1822	X25	1756		X25	1667	X25	1918		X25	1758	X25	1970	X25	1526	↓	X25	1727	
X26	4,17		X26	4,2		X26	4,19		X26	4,24	X26	4,13	↓	X26	4,27	↑	X26	3,9	↓	X26	4,14	X26	4,15	X26	4,32	↑	X26	4,19
X27	31,2	↑	X27	31,9	↑	X27	29,6		X27	28,2	X27	27,4		X27	27	X27	20,1	↓	X27	23,4	X27	26,5	X27	27,9		X27	28,7	
X28	1		X28	1		X28	1		X28	1	X28	1		X28	1	X28	1		X28	1	X28	1	X28	1		X28	1,5	
X29	23,5	↑	X29	21,8	↑	X29	16,4		X29	25,4	X29	11,3	↓	X29	16,9	X29	17,8		X29	28,4	↑	X29	17,5	X29	10,1	↓	X29	16,1
X30	0		X30	0		X30	0		X30	0	X30	0		X30	0	X30	0		X30	0	X30	0	X30	0		X30	0	
X31	4,67		X31	4,56		X31	4,43	↓	X31	4,55	↓	X31	4,71	↑	X31	4,63	X31	4,69	↑	X31	4,63	X31	4,61	X31	4,7		X31	4,6
X32	1,5		X32	1,5		X32	1,3		X32	1,3	X32	1,3		X32	1,5	X32	1,5		X32	1,5	X32	1,3	X32	1,3		X32	1,3	
	03/11/2017		03/11/2017			13/11/2017			27/11/2017		29/11/2017			04/01/2018		08/01/2018			09/01/2018		12/01/2018		18/01/2017			24/01/2018		24/01/2018
	Gt5		Gt5			Gt0			Gt1		Gt1			Gt0		Gt0 c/Blist.			Gt5		Gt0		Gt0			Gt0		Gt1

Anexo E3. Tabela comparativa referente ao Ensaio de SST.

Tabela E.3 - Tabela comparativa referente ao Ensaio de SST.

X1	4,5	↑	X1	4,3	↑	X1	4	X1	3,3	X1	3,5	X1	3,8	X1	3,5	X1	3,4	↓	X1	3,5	X1	3,5	X1	3	↓	X1	3,5				
X2	53,9		X2	54,1	↑	X2	54,1	X2	52,6	X2	53,1	X2	54,1	X2	53,1	X2	53,9	X2	54,4	X2	51,6	X2	53,8	X2	53	X2	53				
X3	--		X3	--		X3	--	X3	--	X3	--	X3	--	X3	--	X3	--	X3	1,4	X3	1,76	X3	--	X3	--	X3	--				
X4	1,2		X4	1,2		X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2	X4	1,2				
X5	4,5	↑	X5	4,3		X5	4	X5	4	X5	3,6	X5	3,7	X5	3,5	X5	3	↓	X5	3,5	X5	3,5	X5	3	X5	3,5					
X6	53,2		X6	54,3		X6	54,2	X6	54,3	X6	54,2	X6	54,4	X6	54,4	X6	54,6	↑	X6	52,4	X6	51,1	↓	X6	53,8	X6	51,7				
X7	--		X7	--		X7	--	X7	--	X7	--	X7	--	X7	--	X7	--	X7	0,83	X7	1,08	X7	--	X7	--	X7	--				
X8	1,2		X8	1,2		X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2	X8	1,2				
X9	8	↑	X9	7,9		X9	7,5	X9	6,8	X9	7,4	X9	5,9	↓	X9	6	X9	6,5	X9	6,5	X9	6,3	X9	6,5	X9	6,5	X9	6,5			
X10	--		X10	--		X10	--	X10	--	X10	--	X10	--	X10	--	X10	--	X10	0,79	X10	0,65	X10	--	X10	--	X10	--				
X11	1,2		X11	1,2		X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2	X11	1,2				
X12	6,5		X12	7,5		X12	7,5	↑	X12	7,5	X12	7,8	↑	X12	6,5	↓	X12	6,5	X12	6,5	X12	6,5	X12	6,5	↓	X12	6,5				
X13	--		X13	--		X13	--	X13	--	X13	--	X13	--	X13	--	X13	--	X13	--	X13	0,79	X13	--	X13	--	X13	--				
X14	1,2		X14	1,2		X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2	X14	1,2				
X16	36		X16	36,1		X16	47,4	↑	X16	54,7	↑	X16	28,1	↓	X16	24,1	↓	X16	27,5	↓	X16	33,7	X16	38,5	X16	40,6	X16	29,3	↑	X16	36,7
X17	4,38		X17	4,32		X17	4,1	↓	X17	4,3	↓	X17	4,47		X17	4,5	↑	X17	4,57	X17	4,46	X17	4,57	X17	4,43	↑	X17	4,47			
X18	1,5		X18	1,5		X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5	X18	1,5		
X19	2,25	↑	X19	1,98	↑	X19	0,76	↓	X19	0,96	X19	0,75	↓	X19	1,39	X19	1,49	X19	1,62	X19	0,7	X19	0,72	X19	1,1	X19	0,9				
X20	0		X20	0		X20	--	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0	X20	0				
X21	1,5		X21	1,5		X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5	X21	1,5				
X22	26,1		X22	26,1		X22	22,3	↓	X22	23,4	↓	X22	25,8	X22	27,2	X22	26,1	X22	22,8	↓	X22	27,2	X22	23,2	X22	48,8	↑	X22	48,8	↑	
X23	27	↓	X23	27	↓	X23	32	X23	100	X23	100	X23	98	X23	112	X23	118	X23	118	X23	100	X23	118	X23	120	↑	X23	120	↑		
X24	167	↓	X24	219	↑	X24	219	↑	X24	195	X24	180	X24	198	X24	180	X24	192	X24	198	X24	181	X24	166	↓	X24	182				
X25	1986	↑	X25	1870		X25	1743	X25	1822	X25	1756	X25	1667	X25	1918	X25	1758	X25	1970	X25	1526	↓	X25	1988	↑	X25	1727				
X26	4,17		X26	4,2		X26	4,19	X26	4,24	X26	4,13	↓	X26	4,27	↑	X26	3,9	↓	X26	4,14	X26	4,26	X26	4,15	X26	4,32	↑	X26	4,19		
X27	31,2	↑	X27	31,9	↑	X27	29,6	X27	28,2	X27	27,4	X27	27	↓	X27	20,1	↓	X27	23,4	X27	26,5	X27	27,9	X27	25,2	X27	28,7				
X28	1		X28	1		X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1	X28	1,5				
X29	23,5	↑	X29	21,8	↑	X29	16,4	X29	25,4	X29	11,3	↓	X29	16,9	X29	17,8	X29	28,4	↑	X29	16,3	X29	17,5	X29	10,1	↓	X29	16,1			
X30	0		X30	0		X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0	X30	0				
X31	4,67		X31	4,56		X31	4,43	↓	X31	4,55	↓	X31	4,71	↑	X31	4,63	X31	4,69	↑	X31	4,62	X31	4,61	X31	4,7	X31	4,6				
X32	1,5		X32	1,5		X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,5	X32	1,5	X32	1,5	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3	X32	1,3				
	03/11/2017		03/11/2017 c/ Blistering			13/11/2017			27/11/2017		29/11/2017 c/ Blistering			04/01/2018		08/01/2018		09/01/2018 c/ Blistering			12/01/2018		18/01/2017		24/01/2018		24/01/2018				

