

**MARCIA REGINA ALVES VILLAS**

**PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE TINTAS CATÓDICAS POR ELETROFORESE E  
SUAS CORRELAÇÕES COM A QUALIDADE**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Sistemas de Gestão da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Sistemas de Gestão. Área de Concentração: **Organizações e Estratégia**. Linha de Pesquisa: **Sistema de Gestão pela Qualidade Total**.

**Orientador:**  
**Prof. Fernando B. Mainier, D.Sc.**

Niterói  
2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**MARCIA REGINA ALVES VILLAS**

**PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE TINTAS CATÓDICAS POR ELETROFORESE E  
SUAS CORRELAÇÕES COM A QUALIDADE**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Sistemas de Gestão da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Sistemas de Gestão. Área de Concentração: **Organizações e Estratégia**. Linha de Pesquisa: **Gestão do Meio Ambiente**.

Aprovada em

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Fernando B. Mainier, D.Sc.  
Universidade Federal Fluminense – UFF

---

Prof<sup>a</sup>. Roseni Rita de Casia Moreira da Silva, D.Sc.  
Universidade Federal Fluminense – UFF

---

Prof. Júlio Domingo Nunes Fortes, D.Sc.  
Universidade do Estado do Rio e Janeiro – UERJ

Dedico este trabalho

Aos meus pais, irmão e marido que sempre me apoiaram e me deram força para alcançar todos os meus objetivos.

## AGRADECIMENTOS

À empresa DAIMLERCHRYSLER do Brasil Ltda. – Unidade Juiz de Fora – que, pelo apoio a pesquisa e incentivo ao aprimoramento profissional, sem o qual não seria possível me dedicar a este tema, Universidade Federal Fluminense – UFF – por dar todo o suporte e condições de desenvolvimento acadêmico e ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Manier, que além de grande mestre teve uma postura de inteira disponibilidade e inspirou-me a trabalhar este tema que sempre me fascinou. Meus sinceros agradecimentos.

Ao amigo da organização, em Sindelfingen, Gert Ahlisch que me ensinou e me deu todo o suporte e informações técnicas. Também a Wagner Martinelli que também teve a incrível paciência de ensinar e me repassar informações técnicas e de memórias. Vocês foram pacientemente profissionais e minuciosos quanto as minhas insistentes questões sobre materiais e tecnologia da pintura catódica. Muito obrigada.

Aos meus pais, Nelson Pinto Alves (in Memorium) e Norma Ouriques Alves, pois são indiscutíveis presenças em todas as minhas ações; como uma voz silenciosa em todas as minhas decisões e em qualquer caminho que eu possa percorrer. Ao meu esposo Alexandre F. G. Villas que sempre e inquestionavelmente me apoiou, me deu carinho e suporte. Eu não teria conseguido sem isto.

E principalmente a Deus, por me dar a força necessária à busca do aperfeiçoamento pessoal e profissional.

A ciência é uma atividade humana tão complexa, tão integrada à nossa civilização, tão rápida no mudar suas formas e conteúdos, que não pode ser julgada em poucas frases simples. Observamos, mesmo assim, que alguns dos produtos da tecnologia científica foram nocivos para o bem-estar dos homens. Em tais casos, costuma ser possível responsabilizar fatores externos ao domínio da ciência: como uma inovação apressada demais, subordinação a causas indignas, distorção das necessidades sociais ou desvio de objetivos humanos genuínos.

John Ziman

## RESUMO

A pintura automotiva está alicerçada em dois pontos básicos: a proteção anticorrosiva e a aparência. A proteção anticorrosiva está fundamentada na preparação da chapa, na fosfatização, na eletroforese e no primer automotivo enquanto, a aparência deve estar baseada nas tintas de acabamento (esmalte e o verniz), que também devem oferecer características protetoras contra o desgaste e o intemperismo. A qualidade da tinta eletroforética aplicada é função de vários controles físico-químicos, adições de água deionizada e produtos químicos, por outro lado, a má qualidade da tinta e o descontrole das condições operacionais geram, conseqüentemente, defeitos na pintura. Os defeitos na pintura podem ser causados de formas múltiplas e complexas, assim a diminuição das falhas exige profundos conhecimentos da instalação industrial (banho, produção de água deionizada, filtrações, adição de produtos químicos, etc.) e a seqüência propriamente dita do processo de deposição. No presente estudo, buscamos obter uma proteção eficaz da chapa das carrocerias dos automóveis assegurando a receptividade às tintas de acabamento, analisando e pesquisando a metodologia e técnicas que indiquem a possibilidade de contaminação das tintas eletroforética em relação à qualidade.

**Palavras-chave:** Eletroforese, Contaminação, Qualidade, Corrosão.

## **ABSTRACT**

The word “corrosion” has been used to define the process in which a material is totally or partially destroyed when subjected to chemical, electrochemical or electrolytic attack on its surface or microstructure. Automotive painting has to comply with two basic requirements: anti corrosive protection and appearance. The anti corrosive protection of a steel sheet depends fundamentally on the surface preparation accomplished by phosphatisation, electrophoresis and primer while appearance depends on the finishing paints (enamel and varnish) which must also provide good protection against surface wear and intemperism. The good quality of electrophoresis paint is a function of various physical & chemicals control and adequate addition of deionized water and chemicals. Since painting is a complex task, defects may appear for various reasons. Elimination of the possibility of defects demands good knowledge about the equipment (bath, deionized water production, filtration, chemicals addition) and the procedures followed.

**Keywords:** Electrophoresis, Contamination, Quality, Corrosion.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema dos constituintes formadores de uma tinta .....	21
Figura 2 – Esquema da película de tinta aplicada sobre aço – carbono .....	27
Figura 3 – Esquema de formatação de uma película passivadora .....	29
Figura 4 – Reação anódica e catódica .....	29
Figura 5 – Esquema do pré-tratamento das carrocerias .....	32
Figura 6 – Entrada da carroceria no tanque de desengraxamento .....	33
Figura 7 – Esquema de lavagem com água industrial .....	34
Figura 8 – Entrada carroceria no banho de fosfato .....	36
Figura 9 – Lavagem de carroceria com sistema de spray com água deionizada .....	37
Figura 10 – Lavagem da carroceria com sistema de spray com água deionizada .....	38
Figura 11 – Esquema do processo de deposição de tinta .....	39
Figura 12 – Esquema de pintura eletroforética industrial .....	40
Figura 13 – Esquema de deposição das aminas protonadas na superfície metálica .....	41
Figura 14 – Fluxograma simplificado do sistema de pintura eletroforética .....	42
Figura 15 – Fluxograma dos resíduos líquidos do pré-tratamento e pintura eletroforética .....	44
Figura 16 – Início da preparação da tinta eletroforética padrão .....	48
Figura 17 – Imersão da chapa a ser pintada e o anodo no banho eletroforetico .....	49
Figura 18 – Corpo de prova padrão revestido .....	49
Figura 19 – Esquema das temperaturas e do tempo das carrocerias no secador .....	50
Figura 20 – Os roletes e correntes no interior do secador das carrocerias .....	51
Figura 21 – Os roletes e as correntes no interior do secador das carrocerias .....	52
Figura 22 – Estufa de ar circulante com óleo .....	53
Figura 23 – Estufa de ar circulante com óleo e a chapa pintada .....	54
Figura 24 – Chapas revestidas e contaminadas com óleo lubrificante .....	55
Figura 25 – Chapas revestidas contaminadas com óleo lubrificante .....	55
Figura 26 – O aparecimento de crateras na superfície pintada .....	57
Figura 27 – O aparecimento de cratera devido contaminação de óleo .....	57
Figura 28 – O aparecimento de contaminações provenientes de água contaminada com bactérias e fungos .....	58
Figura 29 – Detalhe de contaminações provenientes de água contaminada com bactérias e fungos .....	59
Figura 30 – Chapas revestidas contaminada com silicone .....	60
Figura 31 – Chapa revestida contaminada com silicone .....	61
Figura 32 – Aspectos das contaminações de espuma no banho .....	62
Figura 33 – Aspectos das contaminações de espuma no banho .....	62
Figura 34 – Detalhe das contaminações de espuma no banho .....	63
Figura 35 – Detalhe das contaminações da espuma no banho .....	63
Figura 36 – Aspectos dos pin-holes na placa pintada .....	64
Figura 37 – Detalhes dos pin-holes na placa pintada .....	65
Figura 38 – O pêndulo com a carroceria fixada entrando no banho .....	66
Figura 39 – Vista do pêndulo sobre o banho .....	66
Figura 40 – Detalhe mostrando o deposito de tinta na parte do pêndulo .....	67
Figura 41 – Depósito de tinta na superfície da placa pintada .....	68
Figura 42 – Detalhe mostrando o deposito da borra de tinta na superfície pintada .....	68
Figura 43 – Monitoramento visual .....	70
Figura 44 – Resíduo de solda .....	71
Figura 45 – Limalha de aço – carbono .....	72

Figura 46 – Fibras de vestuário .....	72
Figura 47 – Aspecto da pintura da carroceria na parada de pêndulo.....	73
Figura 48 – Pontos da carroceria de medida de espessura da tinta.....	74
Figura 49 – Corpos de prova fixados a parte superior dianteira.....	75
Figura 50 – Corpos de prova fixada a parte inferior traseira.....	75
Figura 51 – Corpos de prova entrando no banho de pintura eletroforética.....	76
Figura 52 – Corpos de prova entrando no banho de pintura eletroforética.....	77
Figura 53 – Corpos de prova saindo do banho de pintura eletroforética.....	77
Figura 54 – Corpos de prova saindo do banho de pintura eletroforética.....	78
Figura 55 – Fluxograma do processo de pintura das carrocerias .....	80
Figura 56 – Esquema de gestão aplicado à pintura eletroforética .....	82
Figura 57 – Corrosão em automóveis da década de 70 .....	83
Figura 58 – Corrosão na porta do automóvel da década de 70.....	83
Figura 59 – Esquema da dissolução do anodo de titânio.....	86
Figura 60 – Corrosão nos anodos de titânio .....	87
Figura 61 – Esquema da pintura eletroforética mostrando a membrana diálise e o catodo .....	88
Figura 62 – Reações ocorridas no catodo e no anodo .....	89
Figura 63 – Reação de eletroforese .....	89
Figura 64 – Reação de eletrocoagulação .....	90
Figura 65 – Eletroendosmose .....	90
Figure 66 – Fluxograma de produção de água deionizada .....	92
Figura 67 – Esquema do circuito de ultrafiltrado (UF) .....	93
Figura 68 – Unidade de ultrafiltração.....	93
Figura 69 – Unidade de ultrafiltração.....	94

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

COV	Compostos Orgânicos Voláteis
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
KTL	Pintura Eletroforética
P/L	Relação Pigmento Ligante
UF	Ultra Filtração ou ultrafiltrado

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 OBJETIVOS .....	15
1.2 JUSTIFICATIVAS .....	16
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO .....	16
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	17
2.1 HISTÓRICO .....	17
2.2 A CORROSÃO E A PROTEÇÃO ANTICORROSIVA .....	18
2.3 CARACTERÍSTICAS DAS TINTAS .....	21
2.4 MECANISMOS FILMOGÊNICOS .....	25
2.4.1 <b>Evaporação dos solventes</b> .....	25
2.4.2 <b>Coalescência</b> .....	25
2.4.3 <b>Oxidação</b> .....	26
2.4.4 <b>Polimerização por energia térmica ou elétrica</b> .....	26
2.4.5 <b>Polimerização catalítica</b> .....	26
2.4.6 <b>Polimerização por condensação</b> .....	26
2.4.7 <b>Polimerização de massa</b> .....	27
2.5 MECANISMOS DE PROTEÇÃO DE PELÍCULAS DE TINTAS .....	27
2.5.1 <b>Retardamento do movimento iônico (barreira física)</b> .....	28
2.5.2 <b>Uso de pigmentos inibidores da corrosão (barreira de potencial)</b> .....	29
2.5.3 <b>Uso de pigmentos metálicos protetores catódicos</b> .....	29
2.5.4 <b>Uso de pigmentos espatulados retardadores de íons</b> .....	30
2.5.5 <b>Uso de material reativo com o metal base</b> .....	30
2.6 A ROTA DA PINTURA AUTOMOTIVA DA CARROCERIA .....	31
2.6.1 <b>Pré-tratamento das carrocerias</b> .....	31
2.6.1.1 <b>Desengraxamento</b> .....	33
2.6.1.2 <b>Lavagem</b> .....	34
2.6.1.3 <b>Processo de ativação</b> .....	34
2.6.1.4 <b>Processo de fosfatização</b> .....	35
2.6.1.5 <b>Lavagem</b> .....	37
2.6.2 <b>Pintura Eletroforética</b> .....	39
2.7 DEFEITOS ENCONTRADOS NA PINTURA ELETROFORÉTICA .....	43
2.8 QUALIDADE DA ÁGUA UTILIZADA NA PINTURA ELETROFORÉTICA .....	43
2.9 A VISÃO AMBIENTAL DA PINTURA ELETROFORÉTICA .....	43
2.10 RESÍDUOS INDUSTRIAIS .....	45
<b>3 AVALIAÇÃO DOS DEFEITOS DECORRENTES DA PINTURA ELETROFORÉTICA</b> .....	47
3.1 ENSAIOS LABORATORIAIS .....	47
3.1.1 <b>Preparação de banho padrão e pintura dos corpos-de-prova</b> .....	47
3.1.2 <b>Contaminações com óleos provenientes das correntes e roletes do transportador da área do secador das carrocerias</b> .....	50
3.1.3 <b>Contaminações de óleos provenientes dos processos anteriores à pintura eletroforética</b> .....	56
3.1.4 <b>Contaminações da pintura com águas contaminadas com bactérias e fungos</b> .....	58

3.1.5 Contaminações com produtos a base de silicone .....	59
3.1.6 Formação de estrias nas chapas pintadas .....	61
3.1.7 Formação de pin-holes (pequenos pontos) .....	64
3.1.7 Contaminação com as borras formadas no processo de pintura eletroforética .....	65
3.2 MONITORAMENTO DAS CARROCERIAS PINTADAS.....	69
3.2.1 Controle Laboratorial do Banho Eletroforético .....	69
3.2.2 Monitoramento visual das carrocerias na linha de produção após a pintura eletroforética .....	70
3.2.3 Monitoramento da qualidade da pintura por meio de corpos-de-prova fixados à carroceria .....	74
3.4 CONSIDERAÇÕES DE PROCEDIMENTOS .....	78
<b>4 A GESTÃO DA QUALIDADE APLICADA À PINTURA ELETROFORÉTICA NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA.....</b>	<b>80</b>
4.1 CORROSÃO E PROTEÇÃO ANTICORROSIVA .....	82
4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA TINTA .....	84
4.3 CARACTERÍSTICAS DA CAMADA DE TINTA ELETROFORÉTICA DEPOSITADA.....	85
4.4 COMPATIBILIDADE ENTRE O PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO E A PINTURA ELETROFORÉTICA .....	85
4.5 CONTAMINAÇÕES NO PROCESSO DE PINTURA ELETROFORÉTICA.....	86
4.6 QUALIDADE DAS ÁGUAS UTILIZADAS NO PROCESSO DE PINTURA ELETROFORÉTICA .....	91
4.6.1 Processo de produção de água deionizada .....	91
4.6.2 Produção de ultrafiltrado .....	92
4.7 SISTEMA DE AUTOMAÇÃO.....	96
4.8 REDUÇÃO DOS RISCOS DE INCÊNDIOS E EXPLOSÕES E PROTEÇÃO AMBIENTAL.....	96
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>98</b>
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	98
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A liberdade, de ir e vir do homem no século XVIII era o cavalo, hoje, no mundo moderno, as pessoas aspiram como liberdade individual, o automóvel. Das carruagens ao atual automóvel, do mais simples, ao mais sofisticado, o desenvolvimento e as inovações tecnológicas que ocorreram neste período da história, são indescritíveis.

Segundo Giucci (2004), desde sua invenção na Europa, no final do século XIX, o automóvel percorreu o mundo, dominou as cidades e se transformou em protagonista da vida cotidiana. O automóvel cruzou fronteiras nacionais, hierarquizou o entorno e modificou o ritmo da vida cotidiana; superando as classes sociais e se tornando um objeto de desejo coletivo.

Segundo Schor (2004), em sua dissertação de mestrado intitulada, “O Automóvel e a Cidade de São Paulo – a territorialização do processo de modernização (e de seu colapso)”, explica que o consumo de automóvel, se realiza na esfera pública e por essa razão este objeto técnico implicou numa padronização das estruturas urbanas, criando um sistema automobilístico que objetiva no espaço e o processo de homogeneização inerente ao de modernização, necessitando, conseqüentemente, de novas ruas, avenidas, códigos próprios como faróis, marcações etc.

A opção pelo automóvel como meio de transporte privilegiado numa cidade obrigou, direta e indiretamente, por exemplo, no super dimensionamento das vias e a valorização de alternativas em que o automóvel tem acesso direto às edificações, sejam residenciais ou comerciais. Mesmo as cidades com pouco tráfego adotam sistemas viários abertos, em malha, com vias largas e asfaltadas, ainda que destinadas apenas ao uso local. Portanto, não dirigir e/ou não possuir um automóvel, para muitas pessoas, é deixar de participar plenamente da sociedade ocidental.

Na ótica de Hahn (2006), nossa civilização entrou em uma nova era de materiais. Como está fartamente documentada em vários relatórios governamentais e acadêmicos, a sociedade avançada em todo o mundo, rapidamente, adquiriu habilidades sem precedentes no sentido de criar materiais projetados para satisfazer as necessidades humanas. Uma avaliação crítica em pesquisa mostra que o automóvel é um dos produtos mais complexos, sofisticados, desenvolvidos e colocados à disposição da sociedade. Dentro de um automóvel moderno há um conjunto de tecnologias que foram testadas em laboratórios de pesquisa, em aeronaves e em carros de corrida, com sistemas eletrônicos sofisticados, visando à segurança e o conforto.

Os elementos detonadores destas mudanças foram os desafios da concorrência nacional e internacional e as exigências dos clientes, no sentido de incorporar as inovações no seu cotidiano. Dessa forma, a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico foram impelidos no sentido de atingir a qualidade, o conforto e a segurança ditadas pelas normas técnicas e sociais vigentes. A preocupação com a durabilidade, a aparência e vida útil do automóvel tem sido uma constante nos ramos automotivos e coligados. Conseqüentemente, a pintura automotiva, objeto do presente estudo, é fundamental sob o ponto de vista de uma avaliação crítica.

A partir da década de 80, a pintura automotiva está alicerçada em dois pontos básicos: a proteção anticorrosiva e a aparência. A proteção anticorrosiva está fundamentada na preparação da chapa, na fosfatização (pré-tratamento), na eletroforese, enquanto, a aparência deve estar baseada nas tintas de acabamento (primer, esmalte e verniz) que também devem oferecer características protetoras contra o desgaste e o intemperismo.

A complexidade dessa operação ou fase de processo na indústria automotiva pode ser analisada através das diferentes situações a que um veículo automotor pode estar exposto: como lama, chuva, sol, poluentes atmosféricos, ambiente marítimo, cascalhos, pedras, clima frio e seco ou quente e úmido, neve, tempestades, etc., além de uma infinidade de produtos que se depositam sobre a pintura dos veículos diariamente.

A situação fica mais complexa, devido ao grande volume de veículos produzidos em um só dia por uma montadora, cada um deles poderá, durante o uso, enfrentar qualquer das situações imprevistas, sendo que um mesmo veículo poderá enfrentar todas essas situações durante sua vida útil.

Dentro desse quadro, a indústria automotiva vem aperfeiçoando continuamente seus sistemas de pintura, bem como desenvolvendo novas tecnologias e produtos, de maneira a se manter sempre um passo à frente das exigências do mercado. Do ponto de vista da técnica de processos, as vantagens da pintura eletroforética estão alicerçadas nos seguintes fatores:

- economia de material e custos;
- automatização;
- proteção ao meio ambiente;
- confiabilidade do processo;
- cobertura uniforme da camada;
- redução dos riscos de incêndios e explosões (tintas à base d'água);
- reutilização de águas usadas;
- economia de energia.

Por outro lado, por ser um processo eletroquímico, as vantagens enumeradas anteriormente podem ser questionadas e até refutadas em função dos seguintes parâmetros:

- características físico-químicas das tintas;
- qualidade das águas utilizadas no processo;
- nível de contaminações no processo de eletrodeposição;
- reutilização das águas de processo na lavagem e em outras atividades industriais.

Diante dos inúmeros problemas que a pintura de um automóvel enfrenta, a gestão eficiente da aplicação de tintas automotivas está baseada nas normas de aplicação, na avaliação crítica da tinta acabada, na qualidade dos produtos que compõe a formulação, no nível dos contaminantes, na qualidade da água e, finalmente, no controle e na disposição dos efluentes visando à preservação ambiental.

## 1.1 OBJETIVOS

Obter uma proteção eficaz das chapas das carrocerias dos automóveis assegurando receptividade às tintas de acabamento. Com base nos problemas anteriormente citados referentes à pintura automotiva, o presente trabalho concerne à proposição dos seguintes objetivos específicos:

- Avaliar criticamente o desenvolvimento de um procedimento e/ou sistemas de controle que possibilitem o aprimoramento da relação entre a tinta catódica e as contaminações dos sistemas de suporte, diretos e indiretos, em uma indústria automobilística.
- Desenvolver a gestão da qualidade aplicado a pintura eletroforética catódica no setor automobilístico que esta fundamentada na avaliação constante do sistema de automação, monitoramento da pintura aplicada, controle laboratorial da especificação da tinta, avaliação crítica das impurezas presentes no banho, avaliação da qualidade da água, tratamento de efluentes, reutilização da água, segurança industrial, economia de energia , pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologia.
- Pesquisar os problemas operacionais e de qualidade da pintura catódica eletroforética aplicada em carrocerias de automóveis que podem ocorrer em função da diversidade dos parâmetros de controle de deposição.
- Pesquisar metodologias e técnicas que indiquem a possibilidade de contaminações das tintas em relação ao meio ambiente.



- Estudar os mecanismos de deposição das tintas em função dos parâmetros operacionais.
- Avaliar a eficácia de proteção da pintura catódica eletroforética aplicada em carrocerias de automóveis.

## 1.2 JUSTIFICATIVAS

As justificativas deste trabalho estão em conformidade com os seguintes pontos:

- A importância em avaliar a adequação de um sistema de gestão de pintura em função das atividades de uma indústria automobilística.
- A necessidade de desenvolver e/ou adequar o processo de pintura aos diversos problemas que interagem na qualidade da pintura final.
- A relevância de discutir as vantagens e desvantagens dos processos de deposição de tintas.
- A confiabilidade e cobertura uniforme da camada da pintura eletroforética.
- A economia de material, custos e energia da pintura eletroforética.

## 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

Este estudo, devido à complexidade do tema, apresenta cinco capítulos. O capítulo 1 apresenta os objetivos da pesquisa, as justificativas para a escolha deste tema e a organização do trabalho. No capítulo 2, será apresentado o referencial teórico deste estudo, o qual está dividido em três partes: uma abordagem sobre pintura e qualidade, processos eletrolíticos referentes à pintura industrial, qualidade da água usada no processo industrial. No capítulo 3, serão apresentados os experimentos de laboratório e de processos realizados neste estudo bem como, os resultados e considerações sobre o processo. No capítulo 4, são apresentadas as considerações gerais sobre o processo de pintura e seus contaminantes. As conclusões e as sugestões para trabalhos futuros serão apresentadas no capítulo 5. O texto será concluído com as referências bibliográficas consultadas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são abordados os conceitos referentes ao processo de pintura eletroforética e suas relações intrínsecas com a gestão e a qualidade aplicada das tintas.

### 2.1 HISTÓRICO

Numa incursão histórica constata-se que a técnica da pintura remonta à pré-história, onde o homem primitivo registrava suas atividades em figuras coloridas nas paredes das cavernas. Estas pinturas rupestres representavam seres humanos e animais, que podem ser encontrados em várias partes do globo terrestre. As cavernas de Niaux (França) e Altamira (Espanha) retratam pinturas de animais cujas cores vão do ocre ao negro, passando pelo vermelho.

Como tintas, o homem das cavernas usava óxidos minerais, ossos carbonizados, carvão vegetal e, possivelmente gordura e sangue dos animais abatidos. Estas cavernas estão a milhares de quilômetros umas das outras, entretanto, guardam entre si, a marca do homem-caçador com suas imagens, utensílios, técnicas e o processo de evolução.

Os egípcios, a cerca de 1500 AC, também já conheciam as técnicas de pinturas, conforme mostram a grande herança artística dispersa por todos os museus do mundo, retratando, assim, um testemunho eloquente da arte, da vida e de sua história. As resinas orgânicas obtidas de plantas e os pigmentos provenientes da moagem de pedras semipreciosas coloridas e brilhantes, provavelmente, marcam a era da confecção das tintas (HAMMOND, 2003).

No século XVII já eram conhecidos alguns pigmentos coloridos como o vermelho, o amarelo do rei, o pigmento rosado e o branco feito à base de giz e carbonato de cálcio (mármore). Segundo Gettens e Stout (1966), no século XVIII, em 1704, na Alemanha, foi produzido, acidentalmente, pelo técnico Diesbach, o primeiro pigmento denominado de azul da Prússia, quando fazia experimentos com oxidação de ferro e por volta de 1724 já estava sendo usado por muitos artistas.

Em 1775, na Suécia, o químico Carl Wilhelm Scheele produziu um pigmento verde, o arsenato de cobre ( $\text{CuHAsO}_3$ ), quando investigava as propriedades químicas e tóxicas do arsênio (BARNETTA et al., 2006).

Em 1781, James Turner, baseado em trabalhos desenvolvidos por Scheele, o oxiclureto de chumbo ( $PbCl_2 \cdot 5PbO$ ), patenteou na Inglaterra o pigmento denominado de amarelo de Turner (HARLEY, 1970).

Com o desenvolvimento das indústrias químicas de base e os diversos pigmentos produzidos, a partir do início do século XIX, por volta de 1880, já se encontravam no mercado recipientes de tintas em várias de cores (ROBINS, 1997).

A história da pintura dos automóveis na visão industrial começa na sua industrialização. Os revestimentos aplicados eram a base de vernizes usados nas carruagens de madeira. Uma pintura naquela época levava cerca de 30 a 40 dias até a secagem final. A cor preta era predominante e de certa maneira imposta pela indústria automobilística e assim permanecendo até 1920.

Durante os anos 30, os revestimentos automobilísticos começaram a usar esmaltes sintéticos a base de resinas alquídicas coloridas, cujo rendimento era muito superior aos vernizes. A utilização de *spray* permitiu a redução do tempo de pintura para 10 dias. Na década de 50, a General Motor desenvolveu um programa de pintura à base de resinas acrílicas aplicadas com *spray*. A cura da resina era feita em câmara aquecida para permitir a evaporação dos solventes. A qualidade final da pintura e o tempo reduzido foram características importantes. A Ford Motor, na década de 60, utilizou resinas acrílicas mais duras, brilhantes e coloridas.<sup>1</sup>

Na década de 70, os carros japoneses começaram a entrar no mercado americano onde as pinturas metálicas à base de resinas de polibutadieno maleinizado e o uso de catalisadores na cura das resinas foram as marcas desta década. No final dos anos 70 destacam-se as resinas poliuretanas e o início das tintas eletroforéticas catódicas, objeto do presente trabalho.

## 2.2 A CORROSÃO E A PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

O aço-carbono tem sido o material mais empregado na maioria dos segmentos de bens de produção básicos da sociedade e a carroceria dos automóveis é mais um dos exemplos de sua aplicabilidade. E, nestas últimas décadas, tem havido progressos consideráveis, tanto na fabricação de novas ligas ferrosas quanto no desenvolvimento de novos materiais. Mas, pelo seu baixo custo e pela amplitude do uso do aço-carbono comum, é de se esperar que o campo de exposição à deterioração (corrosão) também ocorra de maneira ampla.

---

<sup>1</sup> Informações em [www.protectall.com/artpaints.htm](http://www.protectall.com/artpaints.htm). Anexo pint automov 04.

A pintura automotiva está alicerçada em dois pontos básicos: a proteção anticorrosiva e a aparência. Numa versão científica e/ou técnica, o termo corrosão tem sido utilizado para determinar o processo de destruição total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por um ataque químico, eletroquímico ou eletrolítico (MAINIER e LETA, 2001). E com base nesta definição, pode-se classificar e definir os processos corrosivos em: corrosão química<sup>2</sup>, corrosão eletroquímica<sup>3</sup> e corrosão eletrolítica<sup>4</sup>.

Existem diversas técnicas de proteção contra a corrosão tais como, proteção catódica, inibidores de corrosão e revestimentos (metálicos, inorgânicos e orgânicos).

A proteção catódica, segundo Dutra e Nunes (1987), é a técnica que, baseada nos princípios da eletroquímica, transforma a estrutura metálica que se deseja proteger em uma pilha artificial, evitando, assim, que a estrutura se deteriore. É graças a proteção catódica que milhares de quilômetros de tubulações enterradas para o transporte de água, petróleo, gás e produtos químicos, assim como, grandes estruturas portuárias e plataformas marítimas de produção de petróleo, operam com segurança, protegidas da corrosão. A proteção catódica de estruturas metálicas é baseada na injeção de corrente elétrica por meio de duas técnicas: a proteção por anodos galvânicos (espontânea) e a proteção por corrente impressa (não-espontânea).

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão sejam nas fases gasosas, aquosas ou oleosas. A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio. Embora o termo inibidor de corrosão seja mais abrangente, em alguns casos também são chamados de aditivos, protetivos e anticorrosivos (MAINIER, 2000).

---

<sup>2</sup> Corrosão química – Este processo corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra. No caso de um metal ou liga, o processo consiste numa reação química entre o metal e o meio corrosivo, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície do metal. A corrosão química também pode ser interpretada como a deterioração de polímeros (plásticos, borrachas e materiais compostos), sujeitos à ação de solventes orgânicos e/ou oxidantes enérgicos.

<sup>3</sup> Corrosão eletroquímica – é processo espontâneo, ocorre quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, as reações anódicas e catódicas. A transferência dos elétrons da região anódica para a catódica é feita por meio de um condutor metálico, e uma difusão de ânions e cátions na solução fecha o circuito elétrico. A intensidade do processo de corrosão é avaliada pelo número de cargas de íons que se descarregam no catodo ou, então, pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo.

<sup>4</sup> Corrosão eletrolítica – é um processo eletroquímico não espontâneo de corrosão que ocorre com aplicações de corrente elétrica externa também denominadas por correntes de fuga. Este fenômeno ocorre com frequência em tubulações de petróleo, de água potável, em cabos telefônicos enterrados, em tanques de postos de gasolina etc.

Os revestimentos protetores geralmente são aplicados sobre superfícies metálicas formando uma barreira entre a superfície e o meio corrosivo e, conseqüentemente, impedindo ou minimizando o processo de corrosão.

Os revestimentos podem ser metálico, orgânico e inorgânico e sua utilização como revestimento anticorrosivo dependerá de uma série de fatores tais como: natureza do meio corrosivo, temperatura, pressão, dureza do material, aplicabilidade e custo.

Os revestimentos metálicos podem ser obtidos por meio das reações eletroquímicas espontâneas (deposição sem corrente elétrica externa), não-espontâneas (deposição com corrente elétrica) e aspensão térmica. São utilizados em diferentes finalidades e atendem aos diversos segmentos industriais, desde a indústria automobilística aos equipamentos de uma petroquímica. Geralmente, os revestimentos utilizados na proteção anticorrosiva são constituídos de películas metálicas (variando de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ ), aplicadas sobre o metal-base e sua seleção dependerá das características do meio corrosivo (MAINIER, 2003). Em função das características anticorrosivos podem ser classificados em:

- barreira inerte: platina, prata, ródio, ouro;
- formação de película passivada (óxidos ou outros compostos): alumínio, chumbo, níquel, cromo etc.;
- elevada sobretensão, tornando-os mais resistentes a meios não-aerados: zinco, cobre, cádmio, chumbo etc.

Os revestimentos inorgânicos consistem na formação de uma barreira constituída de óxidos e sais inorgânicos que impedem o contato do meio corrosivo com a superfície metálica. Os mais utilizados são: anodização, fosfatização, cromatização, oxidação, deposição de óxidos metálicos por aspensão térmica, argamassas de cimento e vitrificação. Entretanto, dependendo do objeto do trabalho, a técnica de proteção anticorrosiva mais utilizada é a aplicação de tintas, provavelmente, isto se deve ao fato de maior facilidade da aplicação e manutenção, o que leva a uma melhor relação custo-benefício.

Os revestimentos orgânicos representam atualmente um dos principais métodos de proteção anticorrosiva.

A pintura pode ser definida, segundo Nunes (1990), como toda composição aplicada em forma líquida ou pastosa, para formar uma película aderente à superfície metálica e mesmo não-metálicas que, ao sofrer um posterior endurecimento, forma um revestimento sólido capaz de proteger os materiais contra os diversos meios corrosivos. As espessuras dos revestimentos sobre superfícies metálicas podem variar de 60 a 500  $\mu\text{m}$ , dependendo da

utilização e da agressividade do meio. A garantia de qualidade da pintura industrial em função de um meio corrosivo esta alicerçada nos seguintes parâmetros: do sistema de preparação da superfície, da composição das tintas, do próprio processo de pintura adotado, com observância de etapas, tempo de alternância das aplicações, equipamentos adequados e outros cuidados.

### 2.3 CARACTERÍSTICAS DAS TINTAS

Segundo Giansardoni et al. (1995), as tintas podem ser definidas como revestimentos de origem não-metálica sendo uma dispersão de pigmentos em uma matriz aglomerante (resina), tendo, na maioria dos casos, um solvente como auxiliar de diluição. Após ser aplicada sobre a superfície, a resina se polimeriza e/ou forma um filme aderente e com propriedades específicas. Desta forma, dificulta-se o contato da superfície com o meio, minimizando os efeitos da corrosão.

Com base em Gentil (2003), os constituintes básicos de uma tinta são: veículo fixo, pigmentos, solventes (veículo volátil) e aditivos, embora, existem as tintas em pó e as tintas sem solvente, que não contêm solventes e diluentes.

O esquema apresentado na figura 1, a seguir, mostra os constituintes principais de uma tinta.

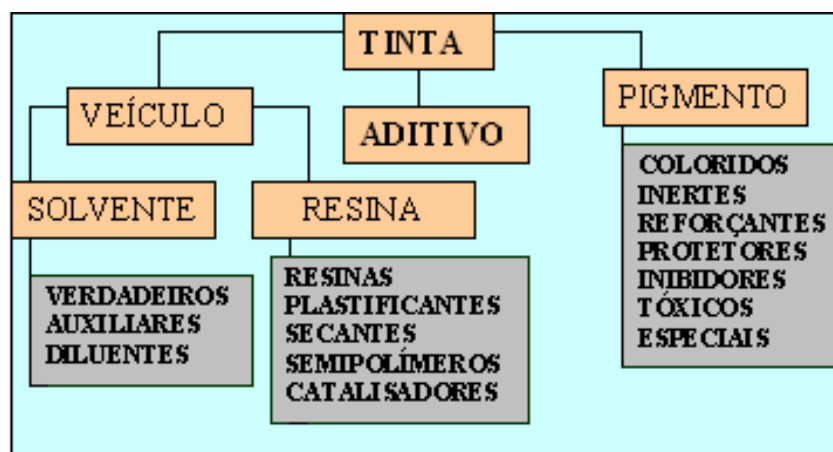


Figura 1 – Esquema dos constituintes formadores de uma tinta

Fonte: A própria autora.

O veículo fixo, a resina e/ou misturas de resinas, é o constituinte responsável por aglomerar as partículas de pigmento, pela formação da película e pelas propriedades físico-químicas das tintas.

Os solventes são substâncias puras empregadas tanto para auxiliar na fabricação das tintas, pela solubilização da resina e no controle da viscosidade quando da sua aplicação.

Os pigmentos são partículas sólidas, finamente divididas, insolúveis no veículo fixo, utilizados para se obterem proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhoria das características físicas da película, entre outras.

Os aditivos são os compostos empregados em pequenas concentrações nas formulações das tintas, a fim de conferir determinadas características às mesmas.

Os veículos fixos são formados, normalmente, por um ou mais tipos de resina. Este veículo constitui-se na parte fundamental da tinta, sendo o constituinte que a caracteriza. As propriedades relacionadas à resistência costumam depender diretamente das características físico-químicas e do tipo de cada resina utilizada na formulação da tinta.

Tais resinas podem ser naturais ou sintéticas e são definidas como substâncias de médio ou alto peso molecular solúveis em alguns solventes orgânicos. Em sua maioria não são solúveis em água, apresentando-se nos estados sólido ou líquido à temperatura ambiente. Os veículos fixos são classificados em:

- Veículos convertíveis: são constituídos por substâncias que sofrem reação química após a aplicação da película de tinta. Neste caso, observam-se transformações físico-químicas na estrutura da resina (condensação, oxidação, polimerização). Ex.: resinas epoxídicas, poliuretanas, fenólicas etc.
- Veículos não-convertíveis: neste caso a película é formada simplesmente pela evaporação do solvente. Sendo assim, o veículo não sofre nenhuma transformação química. Ex.: resinas acrílicas, vinílicas, piche, borrachas cloradas, nitrato de celulose etc.
- Veículos inorgânicos: tais veículos também são convertíveis, no entanto de natureza inorgânica. Ex.: silicatos de sódio.

Os veículos voláteis também são conhecidos como solventes. Estes podem ser definidos como sendo substâncias capazes de solubilizar as resinas e diminuir a viscosidade das tintas. Apesar de serem necessários para garantir viscosidade adequada à aplicação da tinta, os solventes possuem alguns inconvenientes como custo adicional às tintas, diminuir a

espessura da película e formar poros na mesma através da evaporação (GIÚDICE e BENÍTEZ, 1999).

Os solventes são constituídos de hidrocarbonetos alifáticos (nafta e aguarrás), hidrocarbonetos aromáticos (tolueno e xilol), álcoois (etanol, butanol e álcool isopropílico), cetonas (acetona, metiletilcetona e ciclohexanona), ésteres (acetato de etila, acetato de butila e acetato de isopropila) e outros compostos orgânicos. Em alguns casos o solvente também pode ser a água, como por exemplo, as tintas de emulsão (látex), o silicato inorgânico de zinco e as tintas hidrossolúveis utilizadas tanto nas indústrias quanto no cotidiano de uma pintura residencial. Os solventes podem ser classificados em:

- Solventes verdadeiros: são os solventes capazes de solubilizar o veículo. Ex.: aguarrás (óleos e resinas modificadas com óleos), ésteres (resinas acrílicas e vinílicas) e cetonas (resinas epoxídicas, poliuretanas, acrílicas etc.),
- Solventes auxiliares: são aqueles que sozinhos não solubilizam a resina, entretanto aumentam o poder de solubilização do solvente verdadeiro. Ex.: tolueno (resinas acrílicas e vinílicas).
- Diluentes ou falsos solventes: são compostos que, apesar de não serem solventes da resina, contribuem para a diminuição da viscosidade. Ex.: tolueno (epóxi e poliuretana).

De um modo geral, utiliza-se uma mistura de solventes, visando a balancear a proporção destes, com o objetivo de obter a solvência e o tempo de cura adequado e a perfeita formação da película.

Segundo Nunes (1990), ainda com a tinta por aplicar, existem em sua composição os pigmentos sólidos, partículas finamente divididas, praticamente insolúveis nos veículos, destinados a fornecer uma série de propriedades tais como: proporcionar a cor da tinta, dar capacidade, propriedades mecânicas, propriedades anticorrosivas, influenciar nas propriedades reológicas, dar estabilidade durante a armazenagem, modificar o brilho da película e inclusive melhorar o seu custo.

Ao selecionar os sólidos, também chamados pigmentos e cargas, para uma tinta é necessário um estudo completo não só das condições que se deseja atender como as qualidades intrínsecas de pigmentos dos veículos, dos solventes e a interação de todos os compostos na formação final da tinta. As seguintes propriedades são importantes em um pigmento:



- cor (tonalidade, intensidade e pureza da coloração);
- poder do corpo e da intensidade da cor;
- reatividade com o veículo (resina e solvente);
- proteção da resina;
- resistência aos agentes do intemperismo após a aplicação;
- aumento da aderência da tinta;
- absorvidade (influencia a consistência da tinta);
- tamanho, forma e estrutura da partícula, pois influencia o poder de cobertura, o tingimento, o brilho, a consistência, as características de sedimentação e as propriedades da película seca após pintura;
- volume e massa específica (influencia no custo);
- propriedades anticorrosivas;
- reforço da película de tinta;
- toxidez e propriedades específicas.

Segundo Nunes e Lobo (1995) e Fazano (1987), os aditivos são substâncias e/ou misturas de substâncias utilizadas de acordo com a necessidade da formulação da tinta, ou seja, com o objetivo de melhorar e/ou contribuir, com certas características físico-químicas ou propriedades, às tintas a serem aplicadas. Os principais aditivos utilizados nas tintas são:

- plastificantes: possui a capacidade de conferir maior flexibilidade à película, evitando a ocorrência de fendas e fissuras;
- secantes: são adicionados a fim de reduzir o tempo de cura da tinta. são empregados nas tintas que secam por oxidação;
- anti-sedimentantes ou tensoativos: aumentam a molhabilidade do pigmento, retardando a sedimentação;
- antipele: evitam a formação de uma pele ou de uma nata na parte superior da lata durante a armazenagem da tinta;
- nivelantes: são constituídos de tensoativos que melhoram o espalhamento e evitam o aparecimento das marcas deixadas pelas cerdas de pincéis e trinchas;
- antiespumantes: evitam a formação de espuma, tanto na fabricação como na aplicação das tintas, sendo os mais empregados à base de silicone;
- agentes tixotrópicos: possuem a finalidade de conferir à tinta consistência adequada para aplicação em superfícies verticais, evitando escorrimento.

## 2.4 MECANISMOS FILMOGÊNICOS

Ainda, com base em Nunes (1990), a formação dos filmes de tintas dependem dos veículos e dos constituintes que formam as tintas. Os principais mecanismos filmogênicos são:

- evaporação dos solventes;
- coalescência;
- oxidação;
- polimerização por energia térmica ou elétrica;
- polimerização catalítica;
- polimerização por condensação;
- polimerização massa.

### 2.4.1 Evaporação dos solventes

O mecanismo filmogênico destas tintas é baseado na evaporação de solventes. Este tipo de tinta utiliza produtos já polimerizados ou naturais de boas propriedades de formação de películas, necessitando apenas de uma diluição para atingir uma viscosidade passível de utilização prática. Após a aplicação, o filme polimerizado é formado apenas pela evaporação do solvente.

Os veículos mais usados com esse mecanismo são os polímeros lineares termoplásticos, às vezes denominadas de lacas, produzidas a partir das resinas: vinílicas, acrílicas, borracha clorada, ésteres de celulose, asfalto e piche.

### 2.4.2 Coalescência

A formação de uma película na maioria dos tipos dessas tintas ocorre pelo processo da coalescência das partículas de tintas emulsionadas quando o solvente evapora. Esta coalescência produz a interligação das partículas e a formação de um filme contínuo e uniforme. As tintas de emulsão mais comuns são baseadas nas resinas de: estireno-butadieno, acetato de vinila, ésteres acrílicos etc.

### **2.4.3 Oxidação**

Este mecanismo consiste na polimerização dos pré-polímeros das resinas das tintas, pela reação do oxigênio do ar com as duplas ligações da cadeia de carbono, principalmente, quando são usados óleos vegetais. Este mecanismo é característico das tintas à base de: óleos secativos, alquídicas óleo-modificadas, fenólicas óleo-modificada, óleo-maleicas, óleo-cumarônicas, ésteres epoxídicos, ésteres de poliuretanos.

### **2.4.4 Polimerização por energia térmica ou elétrica**

Fazem parte deste grupo às tintas aplicadas em estado semipolimerizado e que necessitam de temperatura elevada para polimerização completa e desta maneira atingir as características físico-químicas necessárias à utilização industrial. A confecção destas tintas é feita com base nas seguintes resinas: alquídicas-amínicas e amidas, fenólicas não-modificadas, epoxídicas-fenólicas e resinas acrílicas modificadas.

Grande parte dessas tintas tem seu campo de emprego na indústria automobilística, de eletrodomésticos, de móveis metálicos, revestimentos internos de tubulações, vasos e tanques para manuseio e armazenagem de substâncias químicas altamente agressivas ou usadas a temperaturas elevadas.

Uma aplicação bastante interessante e de largo uso na indústria automobilística moderna deste tipo de mecanismo reside nas denominadas tintas eletroforéticas, baseadas em resinas alquídicas, epoxídicas ou fenólicas solúveis, em água.

### **2.4.5 Polimerização catalítica**

As resinas que fazem parte deste grupo são as de melamina-formol e uréia-formol, utilizadas, principalmente, para a aplicação do verniz na madeira, assim como as resinas poliésteres, usadas em associação com fibras, mantas ou tecidos de vidro para revestimento, apesar de também polimerizarem em massa.

### **2.4.6 Polimerização por condensação**

Este mecanismo consiste na polimerização da resina da tinta através da união de um semipolímero com uma outra substância química formando uma estrutura polimérica. Como

exemplo desse grupo podem ser citadas as resinas epoxídicas e poliuretano, respectivamente, polimerizadas por meio de aminas e por isocianatos.

Após a polimerização completa, estas tintas se tornam imunes aos seus solventes, além de possuírem alta resistência à abrasão, alta resistência elétrica e impermeabilidade (NUNES, 1990).

#### 2.4.7 Polimerização de massa

Segundo Nunes (1995), a polimerização de massa consiste em utilizar uma substância que, adicionada ao semipolímero, pode agir, inicialmente, como solvente, proporcionando à tinta a diluição necessária à sua aplicação e, enquanto, uma reação química a promove à rede polimérica.

Esses solventes são insaturados, sendo utilizado o estireno, dissolvendo os ésteres e, a partir do início da reação via catalisadores de naftenato de cobalto e peróxidos orgânicos, condensam-se com esses ésteres, formando redes polidimensionais de poliésteres.

### 2.5 MECANISMOS DE PROTEÇÃO DE PELÍCULAS DE TINTAS

Com base em Nunes e Lobo (1995) e Nunes (1990), geralmente, os filmes plásticos, naturais ou artificiais, são mais ou menos permeáveis, permitindo a passagem de ar e umidade.

Os filmes de pintura também são permeáveis, assim, sua função principal para evitar e/ou inibir o processo corrosivo consiste mais em retardar a permeação de água e de íons, bem como dos gases, mesmo do oxigênio conforme mostra o esquema apresentado, a seguir, na figura 2.

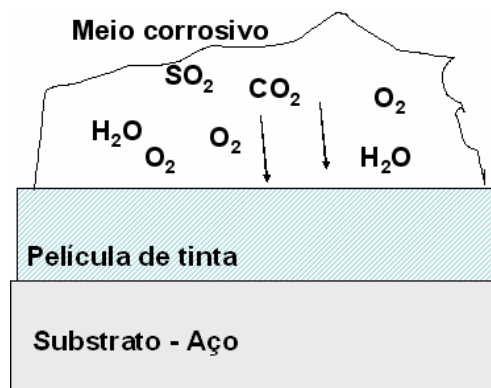


Figura 2 – Esquema da película de tinta aplicada sobre aço – carbono

Fonte: A própria autora.

O mecanismo de um determinado sistema de pintura depende, essencialmente, da tinta de fundo (primer), das características físico-químicas da tinta e das características do substrato. Os mecanismos de proteção anticorrosiva são apresentados a seguir:

- retardamento do movimento iônico (barreira física);
- uso de pigmentos inibidores da corrosão (barreira de potencial);
- uso de pigmentos metálicos protetores catódicos;
- uso de pigmentos espatulados retardadores de íons;
- uso de material reativo com o metal base.

### 2.5.1 Retardamento do movimento iônico (barreira física)

A película de tinta aplicada (figura 2) na superfície metálica forma uma barreira que retarda e/ou impede a penetração de água, de sais e de gases ao contato com a superfície metálica. Entretanto, a eficiência da barreira formada depende das características físico-químicas das resinas após a cura e a velocidade de migração da água e dos sais (cloreto de sódio) conforme mostra, a seguir, a tabela 1.

Tabela 1 – Difusão de cloreto de sódio e água em filmes de pintura

Substância do filme	NaCl g/cm <sup>2</sup> /ano	H <sub>2</sub> O g/cm <sup>2</sup> /ano
Verniz de resina alquídica	0,000040	0,825
Verniz de resina fenólica	0,000004	0,717
Resina de polivinil-butiral	0,000002	0,897
Filme de poliestireno	0,000192	0,485

Fonte: NUNES, 1990.

Ainda, o formato e a constituição química dos pigmentos também podem promover a impermeabilidade da película de tinta, contribuindo, assim na formação de uma barreira mais eficiente na proteção anticorrosiva.

### 2.5.2 Uso de pigmentos inibidores da corrosão (barreira de potencial)

Alguns pigmentos podem funcionar como inibidores de corrosão que em contato com moléculas d'água que penetram na tinta, podem ionizar os pigmentos e formar uma película passivada na superfície metálica, entre a tinta e o substrato (aço) conforme mostra, a seguir, a figura 3.

A ionização dos pigmentos assegura a formação de uma película passivadora nos locais mais sensíveis ao início de um processo corrosivo. Alguns pigmentos a base de cromato e de molibdatos de zinco podem funcionar como inibidores de corrosão e passivar a superfície metálica.

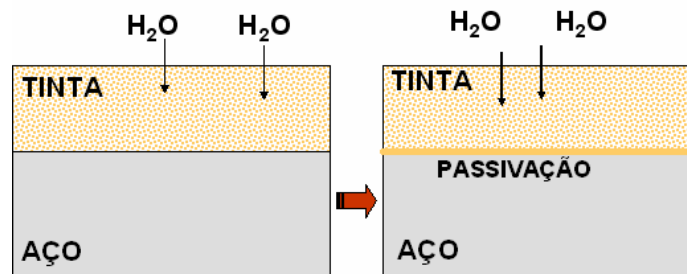


Figura 3 – Esquema de formação de uma película passivadora

Fonte: A própria autora.

### 2.5.3 Uso de pigmentos metálicos protetores catódicos

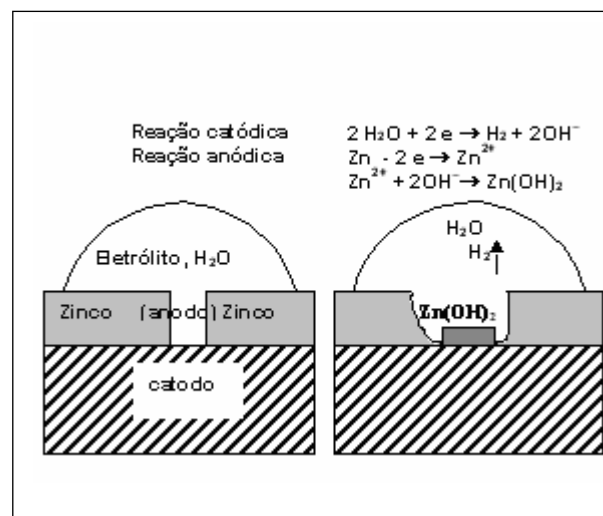


Figura 4 – Reação anódica e catódica

Fonte: A própria autora.

Uma das revoluções havidas na história recente das tintas industriais foi a introdução das tintas primárias ricas em zinco, pois, além de assegurarem uma certa proteção catódica aos arranhões e porosidades da película seca, tais arranhões têm a tendência de se completarem pela formação de sais pouco solúveis de zinco. Esta incorporação também melhora as características mecânicas desses filmes de tinta.

Inicialmente, tais tintas eram utilizadas seja para proteção ao ar seja em imersão, particularmente em água do mar. Atualmente, há discussão entre os especialistas, pois está provado que o zinco provoca maior diferença de potencial em imersão, acelerando os fenômenos de permeação iônica das películas de tintas pelo fenômeno de eletroose, não sendo, pois recomendável para imersão, mesmo como tinta de fundo (CAMORIM, 1997).

#### **2.5.4 Uso de pigmentos espatulados retardadores de íons**

O uso de pigmentos em forma de lamelas que sedimentam na película de tinta, fazendo com que os íons e a umidade percorram um caminho forçado antes de atingir o metal base.

Como exemplo, são citados os pigmentos de alumínio, de óxido de ferro micáceo, de escamas de vidro e mesmo escamas de lâminas de chumbo, cobre e aço inoxidável. Além disso, esses pigmentos aumentam a aderência da tinta ao metal e alguns deles protegem a mesma contra a ação da radiação ultravioleta do sol (GIÚDICE e BENÍTEZ, 1999).

#### **2.5.5 Uso de material reativo com o metal base**

As tintas ricas em zinco (tipos silicato inorgânico e etil silicato de zinco) além de terem as características das tintas ricas em zinco possuem duas características importantes, quais sejam:

- a) São inteiramente inorgânicas após a cura, o que as tornam mais duras e resistentes mecanicamente do que aquelas de veículo orgânico.
- b) O silicato tende a reagir com o aço, formando silicatos e complexos de ferro e zinco que proporcionam extrema aderência dessas tintas ao aço, já que há reação química e fenômeno de quimisorção estão em jogo (NUNES, 1995).

## 2.6 A ROTA DA PINTURA AUTOMOTIVA DA CARROCERIA

A partir da década de 80, a pintura automotiva da carroceria está alicerçada em dois pontos básicos: a proteção anticorrosiva e a aparência.

A proteção anticorrosiva está fundamentada na preparação da chapa, na fosfatização, na eletroforese e no *primer* automotivo<sup>5</sup> enquanto, a aparência deve estar baseada nas tintas de acabamento (esmalte e o verniz), que também devem oferecer características protetoras contra o desgaste e o intemperismo (JURGETZ, 1995).

A rota de pintura automotiva da carroceria é composta de três fases:

- pré-tratamento;
- pintura eletroforética;
- pintura de acabamento.

### 2.6.1 Pré-tratamento das carrocerias

Conforme mostra o esquema apresentado na figura 5, a seguir, o pré-tratamento é composto das seguintes fases: desengraxamento, lavagem, ativação, fosfatização e lavagem final.

Após este processo, a carroceria, ainda úmida é transportada para o processo de eletroforese.

---

<sup>5</sup> Primer auto-tinta de ligação entre a tinta eletroforética e o esmalte.



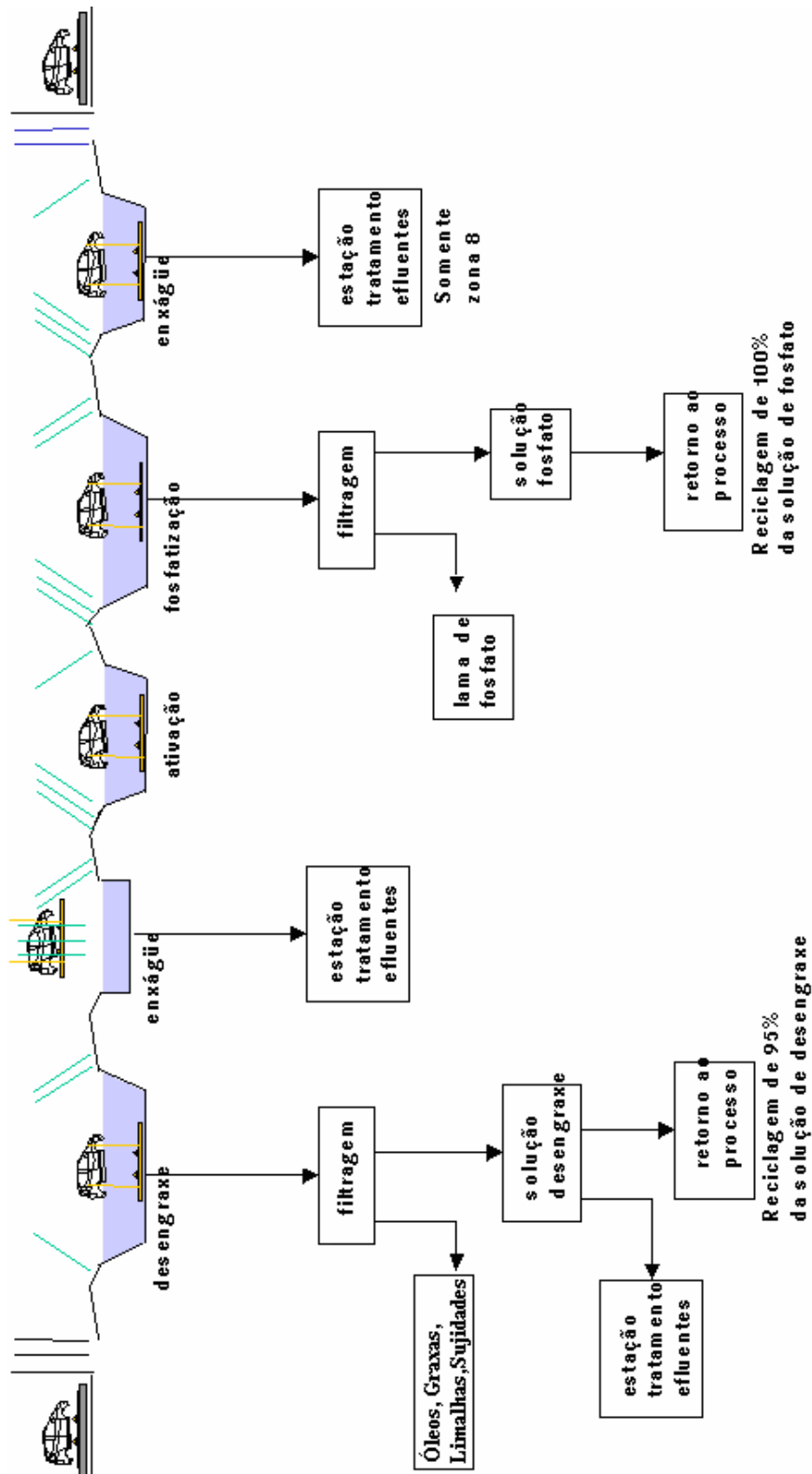


Figura 5 – Esquema do pré-tratamento das carrocerias

Fonte: A própria autora.

### 2.6.1.1 Desengraxamento

Esta operação industrial tem por objetivo eliminar os óleos e gorduras existentes na superfície da chapa. Estes contaminantes (graxas, óleos, hidratantes), limalhas, rebarbas de pontos de soldas, pequenos objetos e sujidades em geral, que possam estar aderentes à carroceria afetam de maneira negativa, a aderência e a permanência do revestimento formado sobre o substrato. De fato, estes contaminantes agem como uma barreira entre a solução fosfatizante e a superfície metálica e nesta etapa, estes contaminantes são removidos por reações de saponificação. É utilizada uma solução aquosa de tensoativos catiônicos e/ou aniônicos, a qual é continuamente filtrada e recirculada, tendo uma reciclagem média de 95%. A seguir, a figura 6 mostra a entrada da carroceria no banho de desengraxamento.



Figura 6 – Entrada da carroceria no tanque de desengraxamento

Fonte: A própria autora.

### 2.6.1.2 Lavagem

Este processo tem por finalidade a remoção com água industrial de todo o tensoativo ainda presente na carroceria conforme mostra, a seguir, a figura 7.

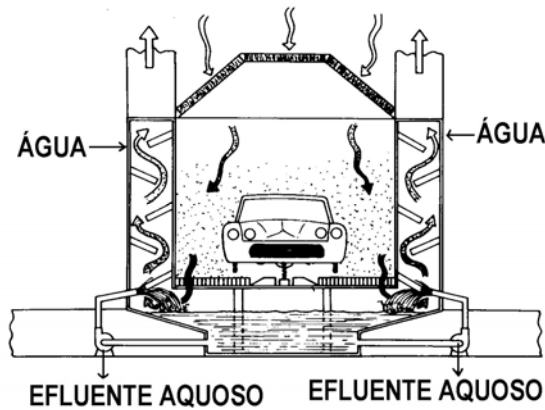


Figura 7 – Esquema de lavagem com água industrial

Fonte: A própria autora.

Este processo com água industrial é de muita importância, após a limpeza alcalina, para assegurar a qualidade final do revestimento, pois se houver contaminação da solução fosfatizante com a solução de desengraxante, ocorrerá alteração do pH da solução fosfatizante. A elevação do pH, neste caso, ocasionará uma série de interferências no processo, entre eles uma bastante grave, a formação excessiva de lama no banho de fosfatização. Esta lama formada é proveniente de fosfatos insolúveis que não conseguem aderir à superfície do metal a ser fosfatizado, em consequência, do peso excessivo do grão de fosfato formado, por conta de um desajuste, principalmente, do pH.

### 2.6.1.3 Processo de ativação

Este processo é aplicado através de uma solução coloidal alcalina de fosfato de titânio e tem como função refinar e controlar o crescimento dos cristais de fosfato a serem formados, com o condicionamento da superfície metálica, de modo a permitir a formação de núcleos ou centros de nucleação na superfície metálica, favoráveis a deposição do fosfato a ser formado.

Quanto mais numerosos forem estes núcleos por unidade de superfície, menores serão os cristais formados e, conseqüentemente, mais compacto será o filme formado, fornecendo uma boa cobertura da superfície e, com isso, uma melhor resistência a meios corrosivos.

#### 2.6.1.4 Processo de fosfatização

Em se tratando do zinco, apesar do revestimento ser bastante eficiente, para determinadas aplicações do material revestido, é comum e muito utilizada a aplicação de fosfatos sobre a superfície zincada antes que esta seja pintada.

A camada de fosfato que se forma é uma outra camada protetora depositada sobre o zinco, produzida a partir da conversão do metal em um fosfato insolúvel do íon metálico.

Narayanan (1996) menciona que a adição de íons níquel e manganês promovem modificações nas camadas de fosfato de zinco formando-se, na camada, fosfatos duplos de zinco e níquel e/ou zinco e manganês, tipo  $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  e  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , respectivamente e que o zinco continua sendo o principal constituinte da camada, apesar da adição dos íons níquel e manganês promoverem um refinamento dos grãos e, supostamente, um aumento da resistência a corrosão.

O banho fosfatizante é a base de fosfato diácido de zinco contendo  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ . Estes banhos fosfatizantes são comercialmente conhecidos como banhos bi-catiônicos e tri-catiônicos. A finalidade deste processo é preparar a superfície metálica para permitir uma boa aderência da tinta e impedir o desenvolvimento dos processos de corrosão.

A durabilidade da tinta está diretamente ligada à eficácia do sistema de pré-tratamento do substrato. O objetivo de tratar as superfícies dos metais antes da pintura, é o de tornar a superfície estável, uma base inerte para receber a tinta. A fosfatização ainda é o processo mais aceito como base para pintura, desenvolvido para aço e aço galvanizado.



Figura 8 – Entrada carroceria no banho de fosfato

Fonte: A própria autora.

### 2.6.1.5 Lavagem

O processo de lavagem com água deionizada, com baixa condutividade, se torna necessário para remover os sais ácidos presentes na carroceria fosfatizada, proveniente da formulação de fosfatização, a fim de evitar, quaisquer problemas na deposição eletroforética que irá ocorrer posteriormente. As figuras 9 e 10, a seguir, mostram as carrocerias sendo lavadas, continuamente, por sistema de spray com água deionizada.



Figura 9 – Lavagem de carroceria com sistema de spray com água deionizada

Fonte: A própria autora.



Figura 10 – Lavagem da carroceria com sistema de spray com água deionizada

Fonte: A própria autora.

### 2.6.2 Pintura Eletroforética

A pintura automotiva, em geral, é um processo contínuo e ininterrupto, pois paradas não programadas dentro de uma linha automatizada de pintura podem trazer prejuízos altíssimos, tanto do ponto de vista econômico, quanto na qualidade final da pintura. Por exemplo: uma parada de 10 minutos em uma linha de montagem final que produza um veículo por minuto provoca uma perda de 10 unidades.

A eletroforese conseguiu impor-se como processo moderno de pintura em série nas indústrias automobilísticas e aparelhos eletrodomésticos desde a década de 70. Hoje em dia, na Europa, Japão, Estados Unidos e também no Brasil, praticamente todos os automóveis produzidos são pintados por eletroforese catódica.

A eletrodeposição de tintas é um processo em que se mantém o mesmo princípio da imersão simples. As tintas usadas possuem, porém, uma formulação especial que permite sua polarização.

Usando esta propriedade, a peça (carroceria) é ligada ao pólo negativo dos retificadores de corrente contínua, estabelecendo-se, assim, entre a peça e a tinta onde ela está mergulhada, uma diferença de potencial, de modo que os compostos orgânicos protonados (compostos com carga positiva) presentes na formulação sejam atraídos para o pólo negativo (carroceria metálica), conforme mostram, a seguir, os esquemas apresentados nas figuras 11 e 12 (RANJBAR e MORADIAN, 2005).

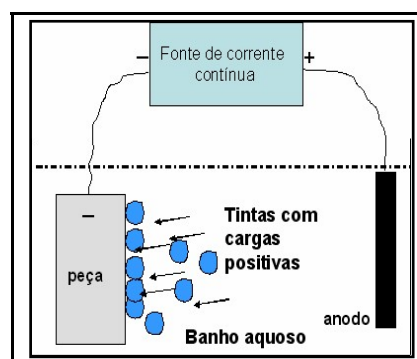


Figura 11 – Esquema do processo de deposição de tinta

Fonte: A própria autora.



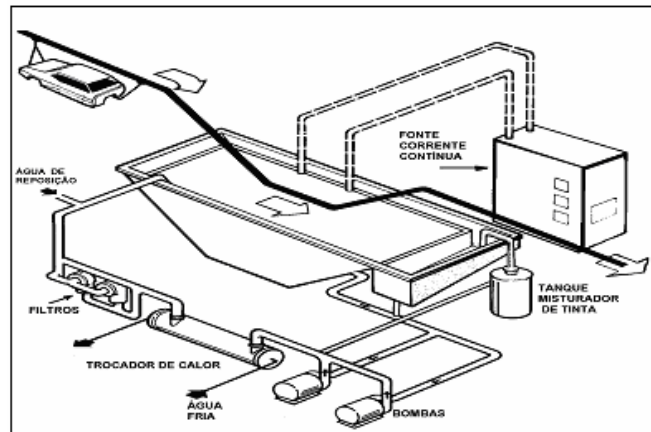


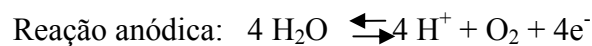
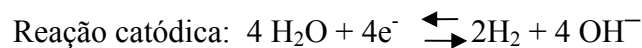
Figura 12 – Esquema de pintura eletroforética industrial

Fonte: A própria autora.

Geralmente, o pólo positivo (anodo) é constituído de uma chapa de aço inoxidável ou de uma liga de titânio, entretanto, em alguns casos o próprio tanque serve como pólo positivo, o que pode acarretar reações de contaminação ao banho pelo ataque anódico do aço-carbono constituinte do tanque (FISHER e FISHER, 1981).

A tinta aplicada vai, continuamente, cobrindo toda a peça com base na adsorção das cargas positivas neutralizadas pelas cargas negativas da peça (BRETT e BRETT, 1996). Dessa forma, toda a peça fica recoberta com uma camada uniforme e aderente de tinta, com espessura na faixa 18 a 27  $\mu\text{m}$ .

Tendo em vista que as formulações das tintas são aquosas, a aplicação da corrente elétrica nos eletrodos, gera, continuamente, hidrogênio e oxigênio conforme mostram as reações catódicas e anódicas apresentadas, a seguir:



As formulações de tintas eletroforéticas catódicas são constituídas de compostos orgânicos, macromoléculas de alto peso molecular, geralmente de radicais amínicos e epoxídicos, parcialmente solúveis em água.

O pH do banho é preferencialmente ácido, de tal forma, que as moléculas orgânicas possam ser protonadas, ou seja, capazes de adquirir carga positiva e desta forma se deslocarem para o pólo negativo (cátodo), e adsorvendo-se ou quimissorvendo-se sobre a

superfície metálica formando, conseqüentemente, uma película aderente e isolante conforme mostra, a seguir, o esquema da figura 13.

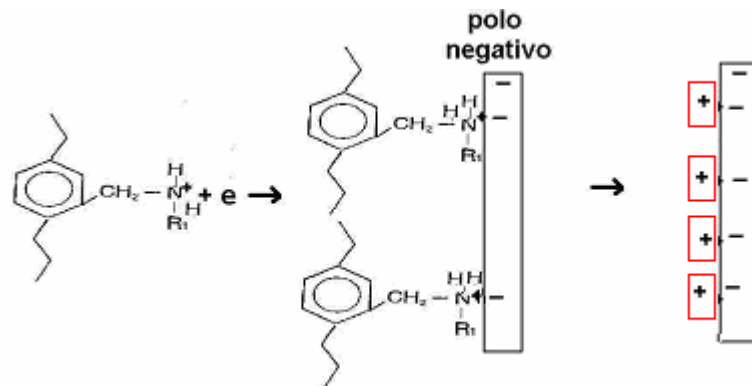
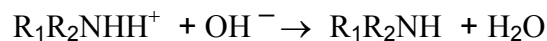


Figura 13 – Esquema de deposição das aminas protonadas na superfície metálica

Fonte: A própria autora.

A resina anódica adquire uma carga negativa, permitindo, assim sua dispersibilidade no meio racional. Dessa forma, a coagulação ocorre como uma inversão da fase de solubilidade induzida pela reação com os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  formados durante o processo eletrolítico, segundo as reações, a seguir:



A quantidade de tinta depositada é função direta da tensão aplicada, geralmente, variando de 280 a 350 volt. O pH do banho é mantido numa faixa de 6,0 a 6,4 por meio da adição controlada de ácido acético, enquanto, a condutividade do banho varia de 0,95 a 1,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$  numa temperatura de 25 a 30°C.

Visando manter as especificações rígidas do banho são realizadas análises cromatográficas, constantemente, para aferir o teor de amina e outros aditivos importantes na deposição.

Conforme mostra o esquema da figura 14, a tinta fica sempre circulando no tanque de imersão, passando constantemente, pelo sistema de resfriamento, por filtros e finalmente por um sistema de ultrafiltração. Tais procedimentos evitam a incorporação de impurezas particuladas na tinta e, além disso, a paralisação da circulação acarretaria a coagulação e a perda irreversível da tinta.

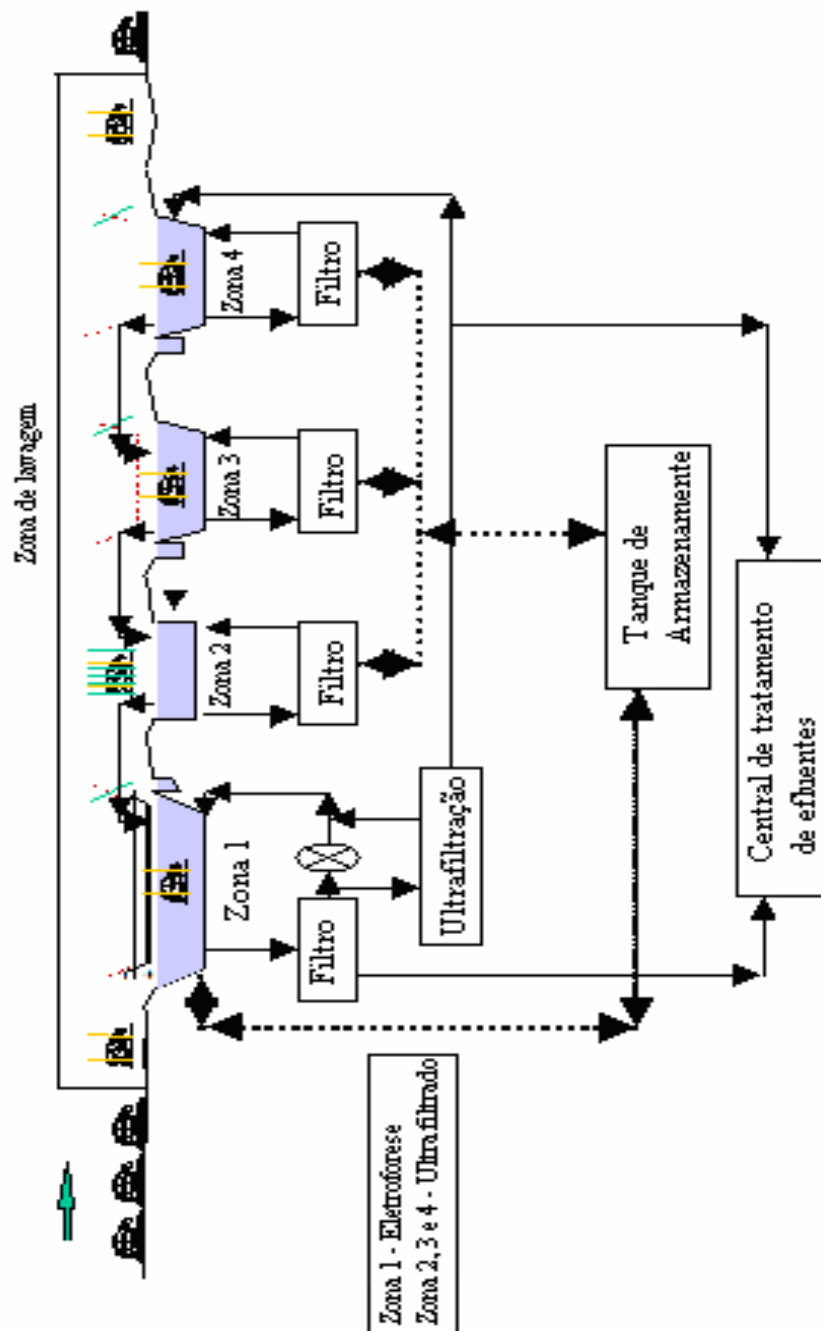


Figura 14 – Fluxograma simplificado do sistema de pintura eletroforética

Fonte: A própria autora.

É importante assinalar que a qualidade da tinta aplicada é função de vários controles físicos-químicos, adições de água deionizada e produtos químicos tais como: butilglicol, solução de ácido acético, aditivos de alastramento (outros co-solventes que não butilglicol), bactericidas, resina e pastas (pigmentos), por outro lado, a má qualidade da tinta e o descontrole das condições operacionais geram, conseqüentemente, defeitos na pintura. (HEINZ e MAYER,1998).

## 2.7 DEFEITOS ENCONTRADOS NA PINTURA ELETROFORÉTICA

Os defeitos na pintura podem ser causados de formas múltiplas e complexas. Assim a diminuição das falhas exige profundos conhecimentos da instalação industrial (banho, produção de água deionizada, filtrações, adição de produtos químicos etc.) e a seqüência propriamente dita do processo de deposição. Para se evitar possíveis contaminações é preciso elaborar um monitoramento contínuo que possibilite identificar as falhas e ao mesmo tempo controlar as propriedades do banho (qualidade), de tal forma, que o gestor possa tomar decisões rápidas e corretas para evitar tais defeitos.

Considerando a qualidade da pintura automotiva, o gestor é obrigado a controlar a mão-de-obra, os equipamentos e os materiais que entram no prédio da pintura. Por exemplo, na mão-de-obra são proibidos o uso de óleos, cremes hidratantes, xampus e outros produtos similares que contenham silicões. Também são vedados materiais que possam conter silicões e similares, tais como: veda-roscas, colas, óleos, panos para limpeza etc.

Por outro lado, a pintura exige um controle sistemático e permanente das estações anteriores visando a remoção de materiais estranhos tais como; cavacos, resíduos de soldas, limalhas, etc. Além disso, todo o material utilizado na estação de pintura deve ser controlado pelo laboratório de tecnologia de materiais que aprova a qualidade e as características dos mesmos.

Tais procedimentos de controle são importantes na estação de pintura objetivando evitar uma pintura com defeitos e/ou contaminações.

## 2.8 QUALIDADE DA ÁGUA UTILIZADA NA PINTURA ELETROFORÉTICA

A água deionizada é o principal meio de dissolução das tintas eletroforéticas, e deve apresentar baixa condutividade  $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ , pois a alta condutividade indica a presença de sais dissolvidos que causam a instabilidade do banho, alterando os parâmetros de trabalho e defeitos na película depositada.

## 2.9 A VISÃO AMBIENTAL DA PINTURA ELETROFORÉTICA

A figura 15, a seguir, mostra os o fluxograma dos resíduos líquidos gerados no pré-tratamento e na pintura eletroforética.

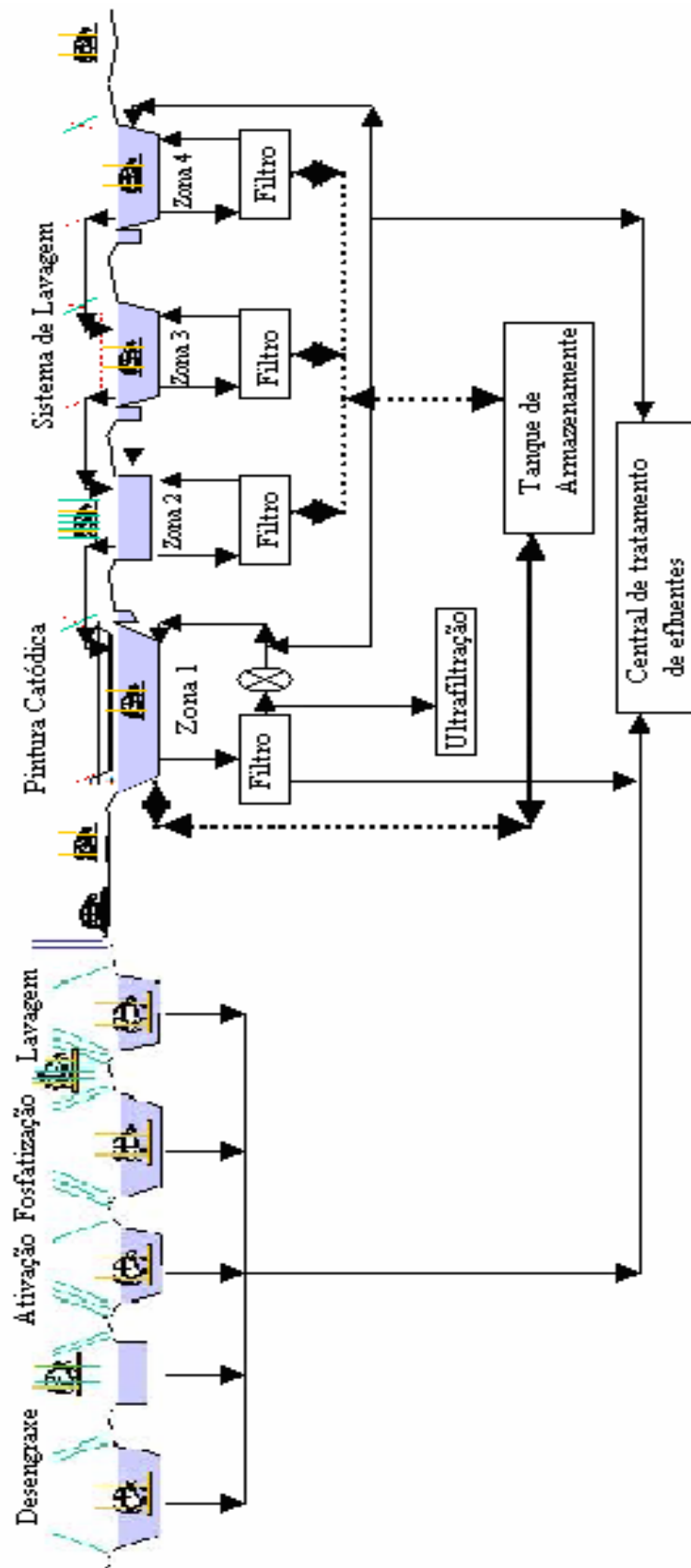


Figura 15 – Fluxograma dos resíduos líquidos do pré-tratamento e pintura eletroforética

Fonte: A própria autora.

## 2.10 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A área de tratamento de superfície é um setor fortemente gerador de resíduos, dadas as características dos seus diversos processos produtivos. Estes processos envolvem na sua grande maioria, a utilização de banhos concentrados (de desengraxante, de deposição e outros), que sofrem arrastes significativos para as águas de lavagem subsequentes. Originam assim, grandes quantidades de resíduos e efluentes líquidos com elevadas concentrações de óleos, metais pesados, e outros, dando origem ainda a lamas metálicas.

Resíduos líquidos são provenientes dos tratamentos químicos e eletroquímicos, englobam os banhos concentrados e os banhos de lavagem. São normalmente resíduos líquidos fortemente agressivos, constituídos por ácidos ou bases fortes, podendo ainda conter compostos de maior ou menor nocividade, como óleos e gorduras, diversos metais, solventes, etc. O destino final destes banhos é a sua condução para a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) para tratamento, resultando daí a produção de lama, que são enviados para incineração.

A complexidade dessa operação ou fase de processo na indústria automotiva pode ser analisada através das diferentes situações a que um veículo automotor pode estar exposto: como lama, chuva, sol, poluentes atmosféricos, ambiente marítimo, cascalhos, pedras, clima frio e seco ou quente e úmido, neve, tempestades, etc., além de uma infinidade de produtos que se depositam sobre a pintura dos veículos diariamente (NICHOLS et al., 1999).

A situação fica mais complexa, devido ao grande volume de veículos produzidos em um só dia por uma montadora, cada um deles poderá, durante o uso, enfrentar qualquer das situações acima, sendo que um mesmo veículo poderá enfrentar todas essas situações durante sua vida útil.

Dentro desse quadro, a indústria automotiva vem aperfeiçoando continuamente seus sistemas de pintura, bem como desenvolvendo novas tecnologias e produtos, de maneira a se manter sempre um passo à frente das exigências do mercado. Do ponto de vista da técnica de processos, as vantagens da pintura eletroforética estão alicerçadas nos seguintes fatores:

- economia de material e custos;
- automatização;
- proteção ao meio ambiente;
- confiabilidade do processo;
- cobertura uniforme da camada;
- redução dos riscos de incêndios e explosões (tintas à base d'água);

- reutilização de águas usadas;
- economia de energia.

Por outro lado, por ser um processo eletroquímico, as vantagens enumeradas anteriormente podem ser questionadas e até refutadas em função dos seguintes parâmetros:

- características físico-químicas das tintas;
- qualidade das águas utilizadas no processo;
- nível de contaminações no processo de eletrodeposição;
- reutilização das águas de processo na lavagem e em outras atividades industriais.

Diante dos inúmeros problemas que a pintura de um automóvel enfrenta, a gestão eficiente da aplicação de tintas automotivas está baseada nas normas de aplicação, na avaliação crítica da tinta acabada, na qualidade dos produtos que compõe a formulação, o nível dos contaminantes, na qualidade da água e, finalmente, no controle e na disposição dos efluentes visando à preservação ambiental.

### 3 AVALIAÇÃO DOS DEFEITOS DECORRENTES DA PINTURA ELETROFORÉTICA

Tendo em vista, que a tecnologia de pintura eletroforética automobilística é contínua, ou seja, produz em média 20 automóveis/hora, é fundamental que a pintura de base aplicada à carroceria não possua deformações, incrustações, crateras, escorrimentos, *pin-holes* (pequenos pontos), escurecimentos, alastramentos ruins etc., que venham afetar, direta e indiretamente, à qualidade da pintura final.

Considerando esses fatos, foram realizados ensaios de laboratório simulando o aparecimento desses problemas e uma comparação e monitoramento de campo (linha de pintura) visando, dessa forma, avaliar as propriedades e os procedimentos que devem ser adotados para minimizar e/ou evitar que estes processos indesejáveis venham a ocorrer durante ou após a pintura eletroforética.

#### 3.1 ENSAIOS LABORATORIAIS

Visando simular condições críticas que a pintura eletroforética pode estar sendo submetida, em função das diversas variáveis técnicas desejáveis ou indesejáveis que ocorrem durante o processamento propriamente dito, foram desenvolvidos alguns ensaios específicos representativos para verificar possíveis defeitos nesta pintura de base.

##### 3.1.1 Preparação de banho padrão e pintura dos corpos-de-prova

É importante a preparação de um banho padrão de tinta para pintura dos corpos-de-prova equivalente ao banho da pintura eletroforética das carrocerias que venha representar uma formulação padrão que possa ser continuamente repetida para diversos ensaios. A formulação, consta, essencialmente, da preparação de um banho com 5 litros constituído da mistura de 2617 g de água deionizada (condutividade  $5\mu\text{S}/\text{cm}$ ), 1874 g de resina padrão e 508g de pasta padrão.

É fundamental assinalar que a adição da pasta deve ser feita lentamente e com agitação constante a fim de evitar a possibilidade de alastramento ruim quando da pintura dos corpos-de-prova. Por outro lado, a agitação da mistura deve ser mantida constante por duas horas na faixa de temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ .



A seguir, o corpo-de-prova previamente revestido com fosfato padrão (catodo) e a placa de titânio (anodo) são fixados, respectivamente, aos pólos negativo e positivo e imersos no banho. A voltagem aplicada é de 280v durante 2 minutos e 30 segundos mantendo a agitação e a temperatura ( $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ) constantes conforme mostra a seqüência fotográfica apresentada nas figuras 16 a 18.



Figura 16 – Início da preparação da tinta eletroforética padrão

Fonte: A própria autora.

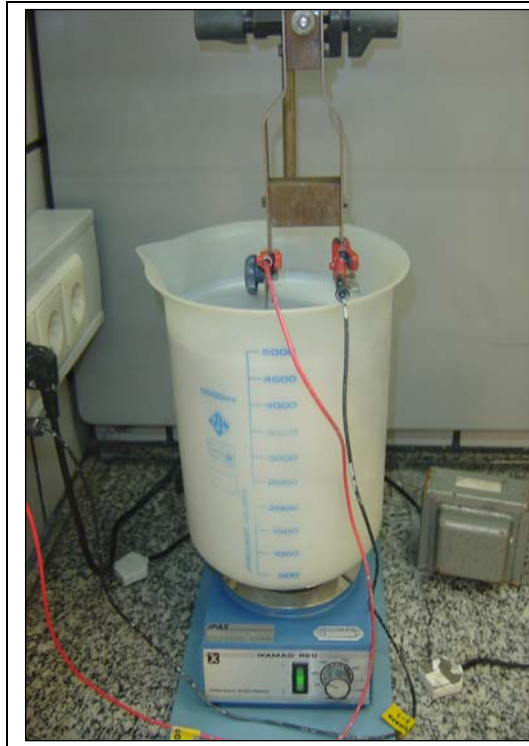


Figura 17 – Imersão da chapa a ser pintada e o anodo no banho eletroforetico

Fonte: A própria autora.



Figura 18 – Corpo de prova padrão revestido

Fonte: A própria autora.

Após a deposição da tinta, o corpo-de-prova revestido (figura 18) é retirado do banho, lavado com spray de água deionizada e colocado numa estufa a temperatura  $175 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 20 minutos para a cura total. Este corpo-de-prova será considerado como padrão de tinta eletroforética para os ensaios de contaminação.

### 3.1.2 Contaminações com óleos provenientes das correntes e roletes do transportador da área do secador das carrocerias

A secagem das carrocerias no processo industrial, após a pintura, é realizada, continuamente, em um túnel secador, que possui quatro zonas de temperatura, iniciando a  $120^\circ\text{C}$ , alcançando uma temperatura máxima de  $175^\circ\text{C}$ , sendo novamente resfriando a  $140^\circ\text{C}$  e finalmente a temperatura ambiente nos períodos de tempo limitados conforme mostra o esquema, a seguir, da figura 19.

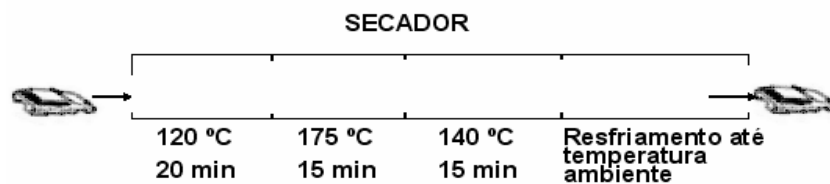


Figura 19 – Esquema das temperaturas e do tempo das carrocerias no secador

Fonte: A própria autora.

O sistema de transporte das carrocerias é feito por roletes e correntes que estão situados na parte inferior do túnel secador conforme mostram, a seguir, as figuras 20 e 21.

As correntes e roletes são lubrificados com óleo lubrificante industrial para certificar o bom funcionamento dos mesmos. Entretanto, em condições adversas a evaporação parcial deste óleo, principalmente, na faixa de temperatura de  $175^\circ\text{C}$ , pode condensar e contaminar as carrocerias que passam pelo secador.

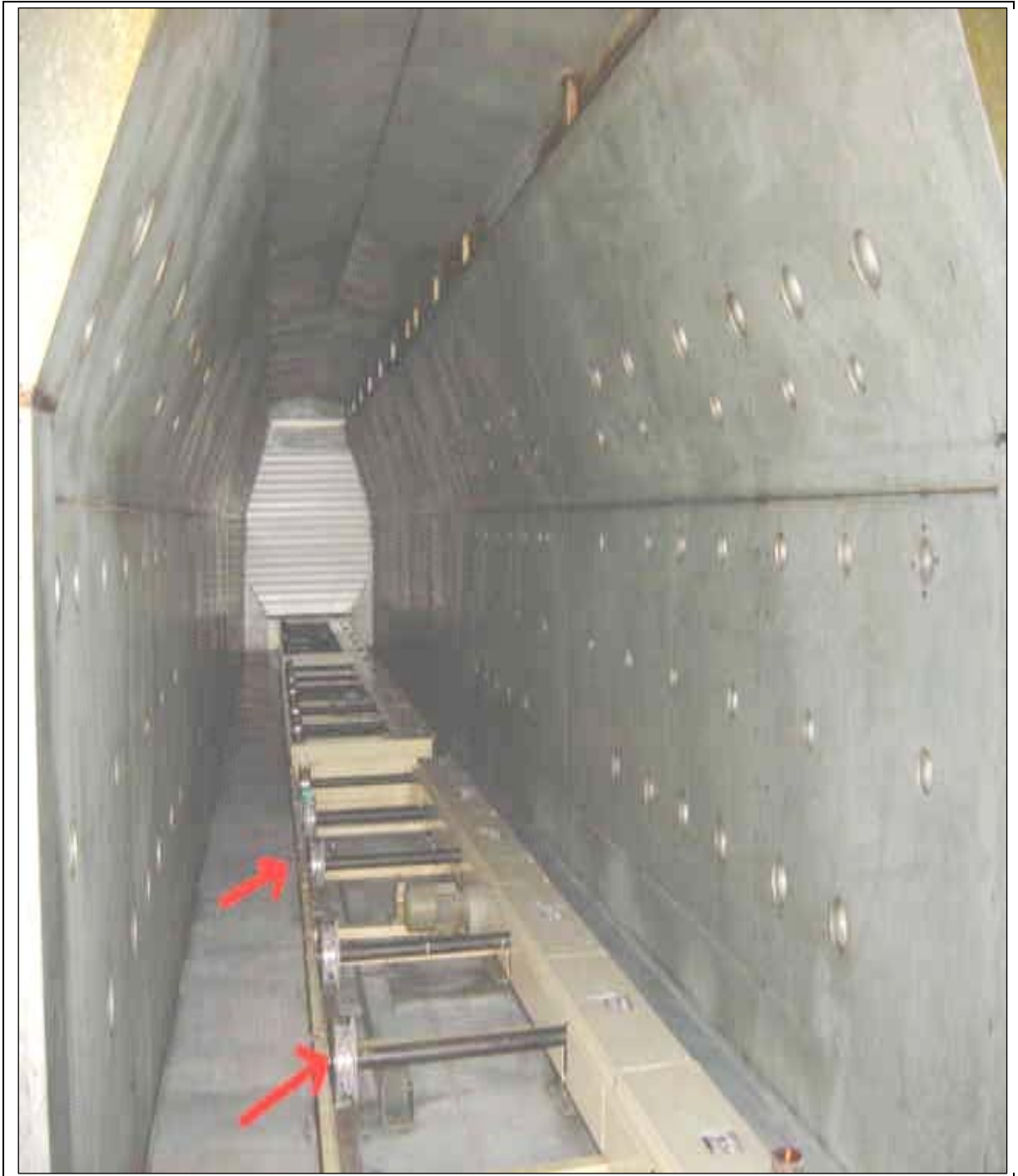


Figura 20 – Os roletes e correntes no interior do secador das carrocerias

Fonte: A própria autora.



Figura 21 – Os roletes e as correntes no interior do secador das carrocerias

Fonte: A própria autora.

Visando a possibilidade de contaminação por óleo lubrificante industrial na superfície das carrocerias pintadas são realizados ensaios de laboratório para simular as condições de evaporação e condensação do óleo. Os ensaios constam, essencialmente, de uma estufa com ar circulante, com temperatura controlada ( $175 \pm 5^\circ\text{C}$ ), onde o óleo lubrificante industrial é colocado no interior de um recipiente de vidro para evaporar por cerca de uma hora, conforme mostrado, na figura 22.

Após esse período as chapas padrão revestidas com pintura eletroforética são colocadas na estufa de ar circulante por cerca de 20 minutos conforme mostrado, a figura 23.

Em seguida, as chapas pintadas são retiradas para avaliação visando à liberação ou não do uso deste produto analisado como um óleo lubrificante industrial das correntes e dos roletes do secador que não venha causar problemas de contaminação. A presença de qualquer quantidade de óleo na superfície dos corpos-de-prova reprova seu uso.



Figura 22 – Estufa de ar circulante com óleo

Fonte: A própria autora.

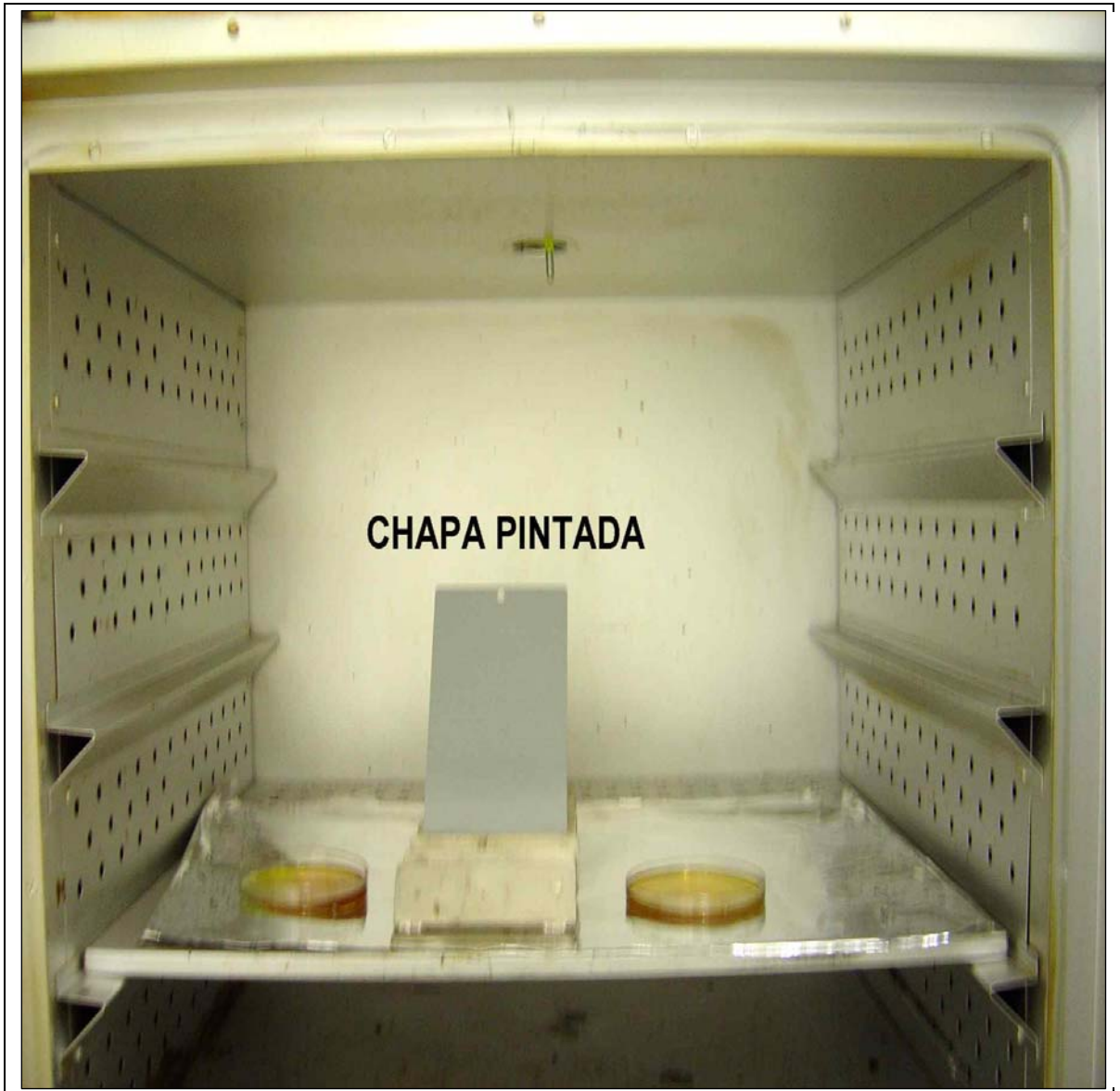


Figura 23 – Estufa de ar circulante com óleo e a chapa pintada

Fonte: A própria autora.

Como exemplo de contaminação de óleo lubrificante industrial foi utilizado um óleo que parcialmente evaporou e condensou sobre a superfície da chapa pintada conforme mostram, a seguir, as figuras 24 e 25.

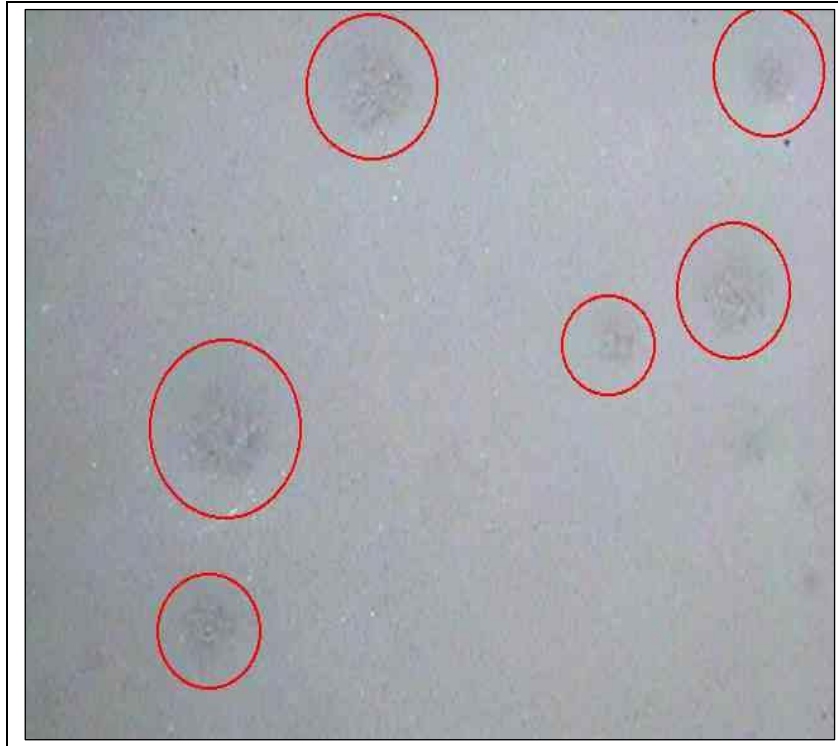


Figura 24 – Chapas revestidas e contaminadas com óleo lubrificante

Fonte: A própria autora.

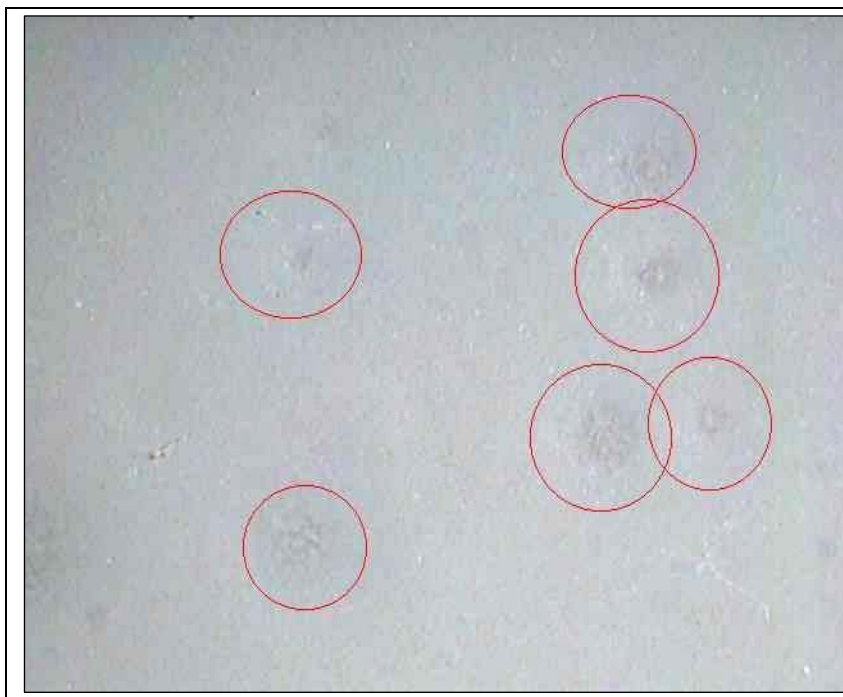


Figura 25 – Chapas revestidas contaminadas com óleo lubrificante

Fonte: A própria autora.



### **3.1.3 Contaminações de óleos provenientes dos processos anteriores à pintura eletroforética**

As carrocerias que vem da montagem bruta são protegidas da corrosão com óleos protetivos temporários. O pré-tratamento, que antecede a pintura eletroforética, tem obrigação de remover todo o óleo que está aderido à carroceria. Entretanto, devido a fatores operacionais indesejáveis é possível a ocorrência de que algum óleo venha a se depositar sobre a carroceria e assim contaminar o processo de pintura.

A presença e a quantidade desse óleo no banho de eletrodeposição pode causar uma parada no processo de produção por tempo indeterminado até a remoção completa do óleo. Torna-se, então, necessário a adição de filtros anti-óleo visando a remoção completa deste contaminante.

O ensaio consta, essencialmente, da preparação de um banho padrão isento de óleo, com capacidade de 5 litros, conforme descrito no item 3.1.1.

A simulação da contaminação por óleo protetivo no banho padrão consta da adição de 5 gramas do óleo protetivo, que é deixado em agitação contínua por cerca de 24 horas. Após esse período, coloca-se uma chapa pintada com fosfato padrão no catodo e uma placa de titânio no anodo no banho mantido a uma temperatura de 30°C e aplica-se uma voltagem de 280 volts por 2 minutos e 30 segundos.

Em seguida, retira-se a chapa, lava-se com água deionizada e coloca-se na estufa a 175 ± 5°C, por vinte minutos. Após a retirada da estufa a chapa é inspecionada visando à verificação de óleo no banho. A dispersão do óleo contaminado no banho provoca o aparecimento de crateras na superfície da chapa pintada conforme mostram, a seguir, as figuras 26 e 27.



Figura 26 – O aparecimento de crateras na superfície pintada

Fonte: A própria autora.



Figura 27 – O aparecimento de cratera devido contaminação de óleo

Fonte: A própria autora.

### 3.1.4 Contaminações da pintura com águas contaminadas com bactérias e fungos

Visando mostrar que a qualidade microbiológica da água utilizada no processo de pintura é fundamental, pois, seus depósitos podem causar problemas na pintura final, são realizados ensaios laboratoriais com esse fim. O ensaio consta, essencialmente, da preparação de um banho padrão conforme descrito no item 3.1.1. Na chapa pintada são gotejadas algumas gotas de água contaminada com bactérias e fungos simulando representar a última lavagem com água deionizada contaminada com bactérias e fungos.

Em seguida, a chapa é colocada na estufa a  $175 \pm 5^\circ\text{C}$ , por vinte minutos e após a retirada da estufa, a chapa é inspecionada visando à verificação das referidas contaminações conforme mostram, a seguir, as figuras 28 e 29.

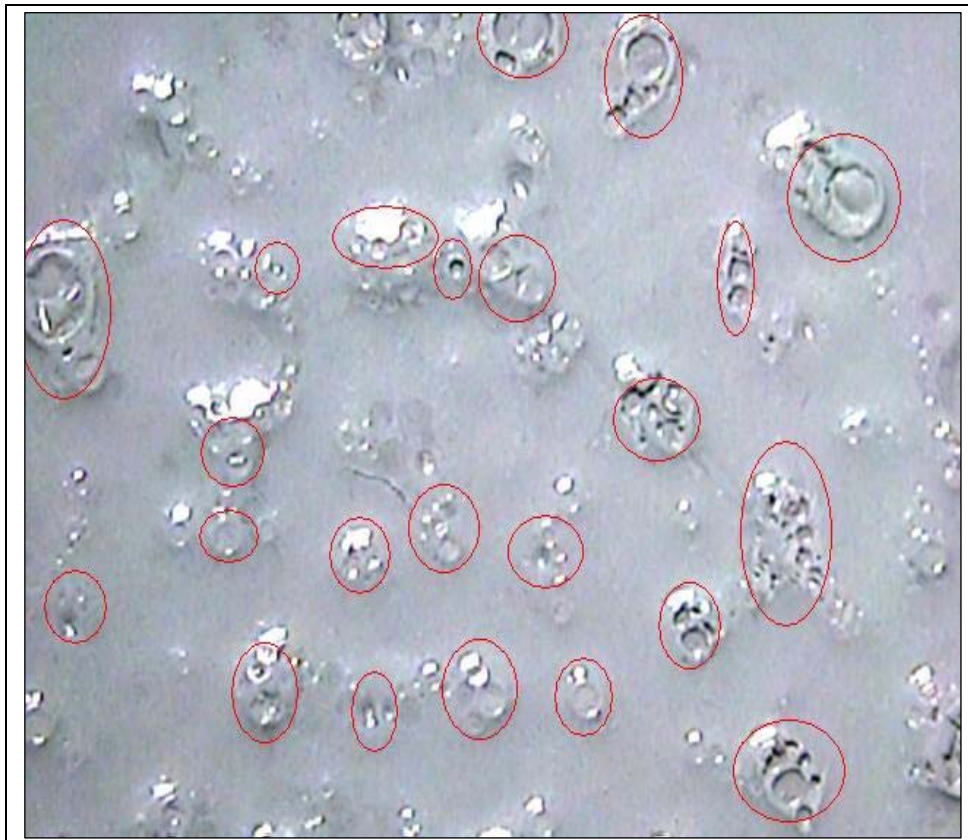


Figura 28 – O aparecimento de contaminações provenientes de água contaminada com bactérias e fungos

Fonte: A própria autora.



Figura 29 – Detalhe de contaminações provenientes de água contaminada com bactérias e fungos  
Fonte: A própria autora.

### 3.1.5 Contaminações com produtos a base de silicone

A experiência industrial e cotidiana da pintura eletroforética tem mostrado que a presença, direta ou indireta, de produtos à base de silicone tem trazido vários problemas na contaminação do banho catódico. Desta forma, qualquer produto que venha a ser utilizado no processo de pintura, nas diversas operações industriais e/ou na manutenção deve ser investigado e controlado para que não venha propiciar defeitos futuros. Diante destes fatos relevantes todo o material que entra no sistema de pintura tem que ser testado no banho catódico no laboratório antes de ser considerado para uso ou ter contato, direto ou indireto, com a pintura eletroforética.

A presença de silicone no banho de eletrodeposição pode causar uma parada no processo de produção por tempo indeterminado até a remoção completa do silicone. Torna-se, então, necessário uma descontaminação com adição de aditivos anti-cratera visando à remoção completa deste contaminante.

O ensaio consta, essencialmente, da preparação de um banho padrão conforme descrito no item 3.1.1, em seguida, adiciona-se ao mesmo 5g de silicone (óleo, pastas, etc.) e deixa-se em agitação constante por 24 horas. Após esse período, coloca-se no banho mantido a uma temperatura de 30°C uma chapa pintada com fosfato padrão no catodo e uma placa de titânio no anodo, e, então, aplica-se uma voltagem de 280 volt por 2 minutos e 30 segundos.

Em seguida, retira-se a chapa, lava-se com água deionizada e coloca-se na estufa a temperatura de  $175 \pm 5^\circ\text{C}$ , por vinte minutos. Após a retirada da estufa a chapa é inspecionada visando à verificação da contaminação de silicone no banho.

O aspecto das contaminações com silicone pode ser visto nas placas pintadas conforme mostram, a seguir, as figuras 30 e 31.

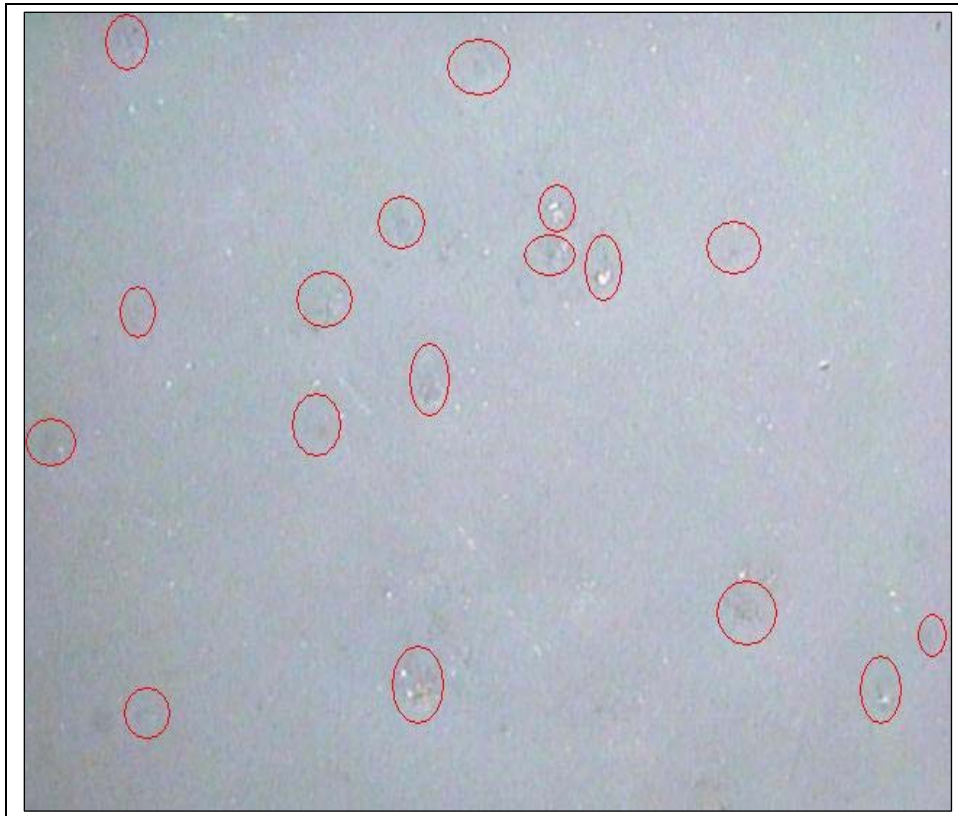


Figura 30 – Chapas revestidas contaminada com silicone

Fonte: A própria autora.



Figura 31 – Chapa revestida contaminada com silicone

Fonte: A própria autora.

### 3.1.6 Formação de estrias nas chapas pintadas

Durante as trocas dos filtros do banho eletrostático verifica-se uma grande geração de espuma devido à ação do ar comprimido para retirar a tinta do interior dos filtros, gerando, por conseguinte, uma grande quantidade de espuma. A espuma no banho eletrostático, conseqüentemente, causa estrias na pintura final.

O ensaio para simulação da geração de espuma no banho eletrostático consta, essencialmente, da preparação de um banho padrão conforme descrito no item 3.1.1. Logo após, é injetado ar por cerca de 20 minutos. Em seguida, respectivamente, a chapa pintada com fosfato padrão e a chapa de titânio, são fixadas, respectivamente, ao catodo e ao anodo e depois de imersas, aplica-se uma voltagem de 280 volts por 2 minutos e 30 segundos.

A seguir, retira-se a chapa, lava-se com água deionizada e coloca-se na estufa a temperatura de  $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , por vinte minutos. Após a retirada da estufa a chapa é inspecionada visando à verificação da contaminação da presença de espuma no banho conforme mostram, a seguir, as figuras 32 a 35.

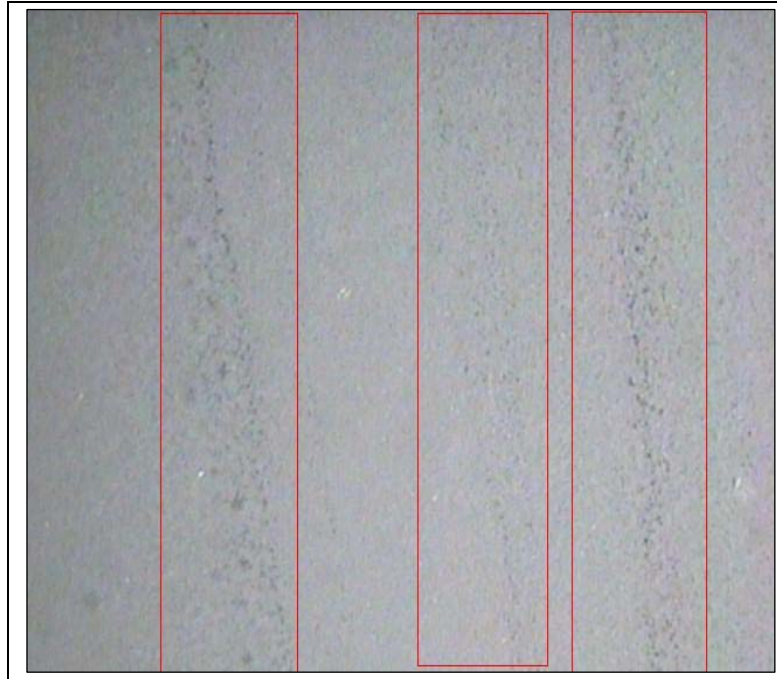


Figura 32 – Aspectos das contaminações de espuma no banho

Fonte: A própria autora.

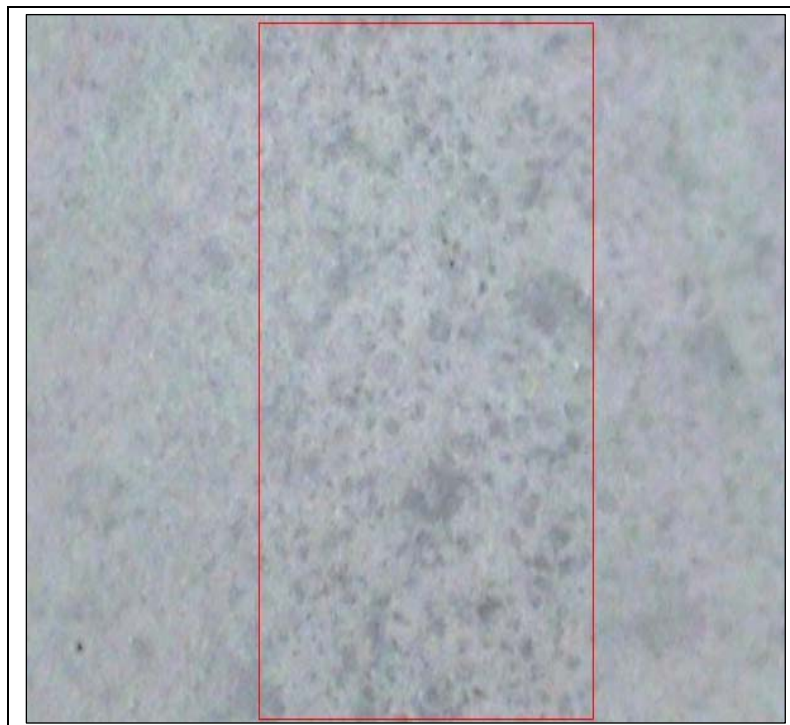


Figura 33 – Aspectos das contaminações de espuma no banho

Fonte: A própria autora.

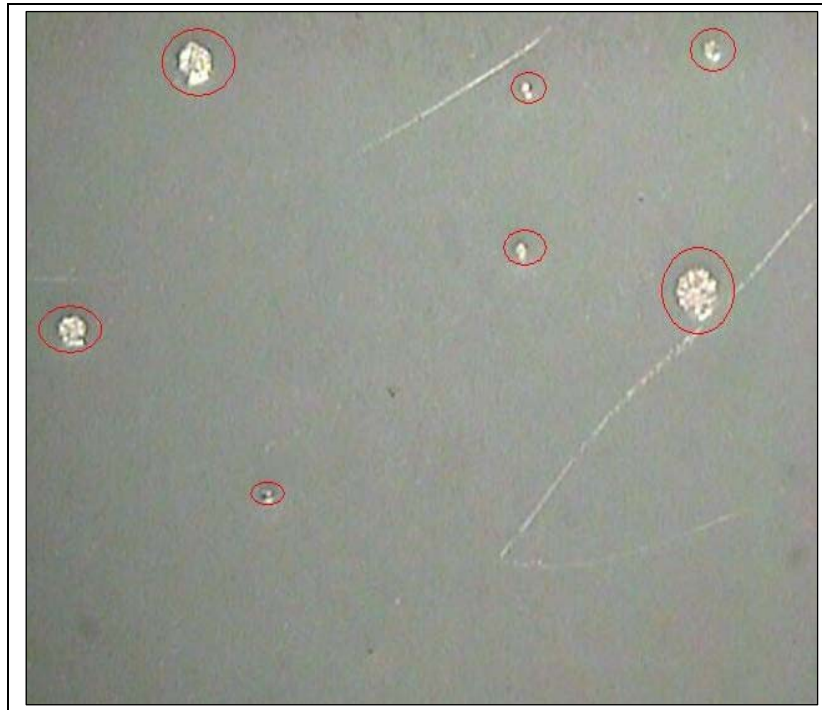


Figura 34 – Detalhe das contaminações de espuma no banho

Fonte: A própria autora.



Figura 35 – Detalhe das contaminações da espuma no banho

Fonte: A própria autora.



### 3.1.7 Formação de pin-holes (pequenos pontos)

Durante o processamento da pintura eletrostática é comum as variações de tensão, em função da necessidade operacional de aumentar ou reduzir a camada de tinta aplicada as carrocerias.

O ensaio para avaliação de pin-holes consta, basicamente, da preparação do banho padrão conforme descrito item 3.1.1 e uma chapa revestida com fosfato e uma chapa de titânio, são fixadas, respectivamente, como catodo e anodo. Ao invés da aplicação da tensão padrão 280 volts é aplicada uma tensão mais alta de 310 volts por 2 minutos e 30 segundos.

A seguir, retira-se a chapa, lava-se com água deionizada e coloca-se na estufa a temperatura de  $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , por vinte minutos. Após a retirada da estufa a chapa é inspecionada visando à verificação da formação de pequenos pontos (pin-holes) conforme mostram, a seguir, as figuras 36 e 37.

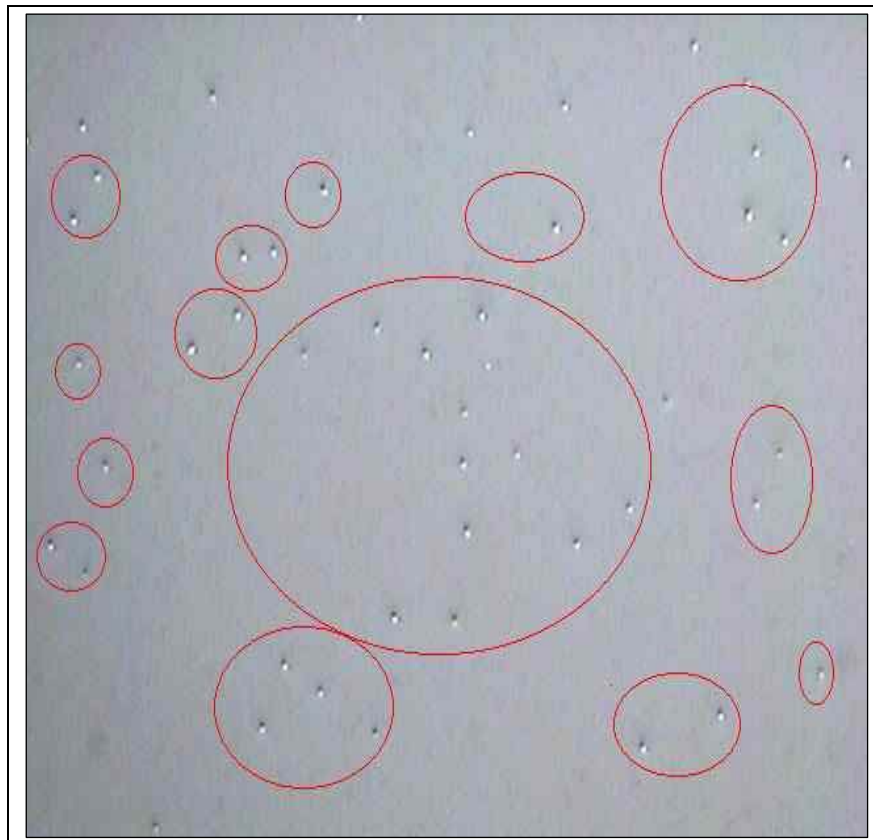


Figura 36 – Aspectos dos pin-holes na placa pintada

Fonte: A própria autora.

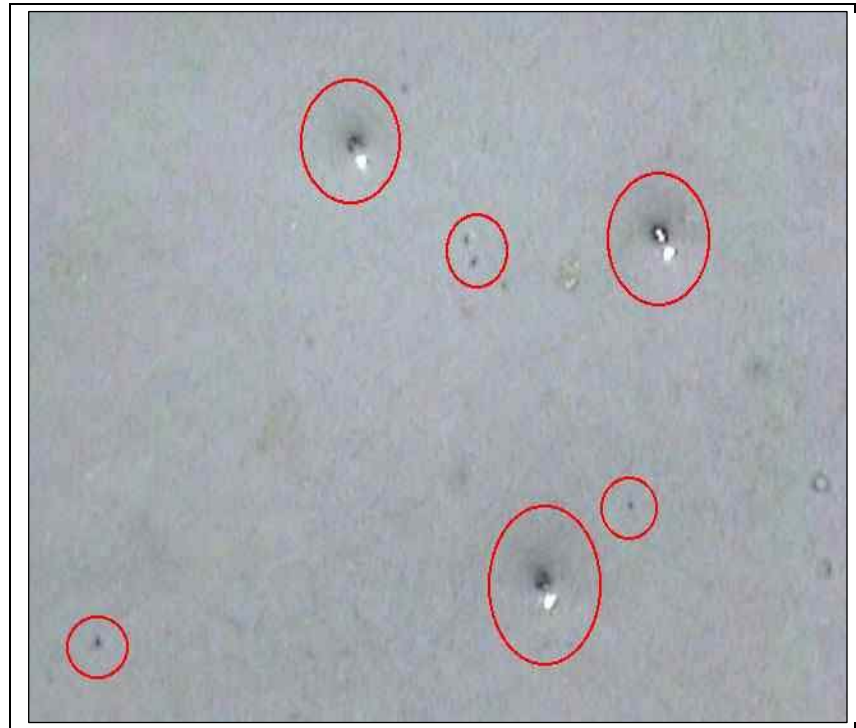


Figura 37 – Detalhes dos pin-holes na placa pintada

Fonte: A própria autora.

### **3.1.7 Contaminação com as borras formadas no processo de pintura eletroforética**

Durante a pintura eletroforética, os pêndulos onde são fixadas as carrocerias criam, durante a imersão, depósitos não aderentes de tintas conforme mostram, a seguir, as figuras 38 a 40.



Figura 38 – O pêndulo com a carroceria fixada entrando no banho

Fonte: A própria autora.



Figura 39 – Vista do pêndulo sobre o banho

Fonte: A própria autora.

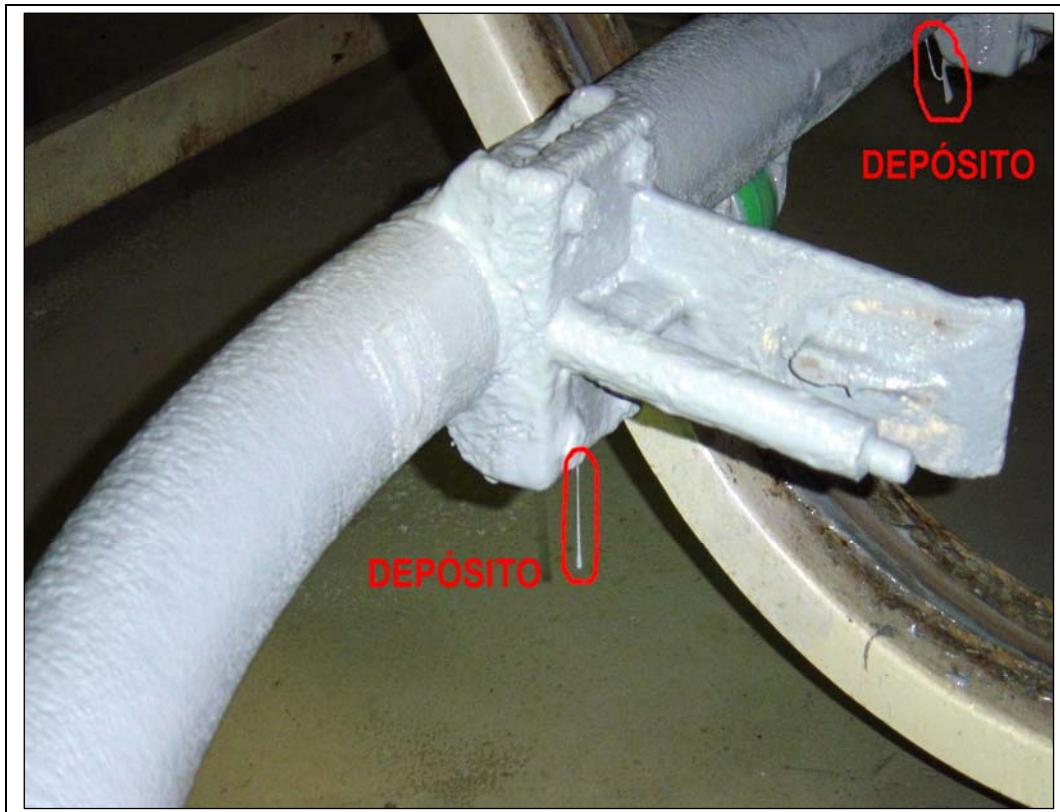


Figura 40 – Detalhe mostrando o depósito de tinta na parte do pêndulo

Fonte: A própria autora.

Caso esses depósitos não sejam retirados dos pêndulos pelos operadores é possível que ao se desprender possam se fragmentar e venham a se depositar sobre a carroceria gerando um tipo de falha, principalmente, quando esta borra chega ao secador e escorre na superfície pintada.

O ensaio de laboratório consta, essencialmente, da preparação do banho padrão conforme descrito item 3.1.1 e uma chapa revestida com fosfato e uma chapa de titânio, são fixadas, respectivamente, como catodo e anodo. Então se aplica depois de imersas uma voltagem de 280 volts por 2 minutos e 30 segundos. A seguir, retira-se a chapa ainda úmida e coloca-se, sobre a mesma, fragmentos da borra. Em seguida, a chapa é colocada na estufa a temperatura de  $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , por vinte minutos. Após a retirada da estufa a chapa é inspecionada visando à verificação do escorrimento da borra conforme mostram, a seguir, as figuras 41 e 42.



Figura 41 – Depósito de tinta na superfície da placa pintada

Fonte: A própria autora.



Figura 42 – Detalhe mostrando o depósito da borra de tinta na superfície pintada

Fonte: A própria autora.

## 3.2 MONITORAMENTO DAS CARROCERIAS PINTADAS

Visando a garantia da qualidade da pintura eletroforética são feitos diversos controles, tais como, análises dos constituintes do banho, monitoramento visual da aplicação de tinta na carroceria e o monitoramento da qualidade da pintura por meio de corpos-de-prova fixados à carroceria.

### 3.2.1 Controle Laboratorial do Banho Eletroforético

O controle laboratorial do banho é feito, diariamente, retirando-se amostras que são enviadas ao laboratório para realização das seguintes análises:

- Medida do valor do pH – é importante que o controle do pH (5,5 a 5,9) esteja dentro da faixa de trabalho para que não haja coagulação do banho. Caso o pH esteja abaixo de 5,5 a correção pode ser feita reduzindo a condutividade do banho de anolito<sup>6</sup>. No caso do valor do pH ser superior a 5,9 adiciona-se ácido acético diretamente ao banho.
- Medida do valor de condutividade – é fundamental o controle da condutividade (900 a 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) do banho considerando que as alterações imprevistas podem gerar defeitos na deposição das tintas. Caso a condutividade do banho esteja inferior a 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  é adicionado ácido acético, diretamente, ao banho. No caso do valor da condutividade ser superior a 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  é adicionado uma mistura padrão de pasta, resina e água deionizada.
- Teor de sólidos – é necessário para estabilização da espessura de camada depositada que o teor de sólidos esteja na faixa especificada de 17 a 21%. Caso o teor de sólidos esteja inferior a 17% é adicionada uma mistura de pasta e resina. No caso do valor ultrapassar a 21% é adicionado ao banho água deionizada e solvente (butilglicol).
- Teor de cinzas – o teor de cinzas (3,24 a 5,25 mg/g) torna-se importante considerando a relação entre a massa de pigmento e a massa de ligantes (P/L). Caso as cinzas sejam inferiores ao valor de 3,24 mg/g é adicionado a pasta, enquanto para valores superiores a 5,25 mg/g é adicionado a resina.

---

<sup>6</sup> Banho de anolito – é uma solução constituída de água deionizada e ácido acético, que serve como fornecedor de íons  $\text{H}^+$  no banho.

- Relação pigmento-ligante (P/L) – o controle dessa relação (30 a 36%) é muito importante para o aspecto final da tinta aplicada na carroceria. Caso o valor seja inferior a 30% é adicionado pasta enquanto para um valor superior a 36% é adicionada resina.

### 3.2.2 Monitoramento visual das carrocerias na linha de produção após a pintura eletroforética

Na saída do secador, operacionalmente, cerca de 10% da produção das carrocerias eletrodepositadas são inspecionadas visando à identificação de possíveis defeitos, tais como alastramento, sujidade, paradas de pêndulo e medidas de camadas, conforme mostra, a seguir, a figura 43:



Figura 43 – Monitoramento visual

Fonte: A própria autora.

- Alastramento – esse termo significa na pintura eletroforética quando a tinta está dispersa sobre a chapa. O grau 10 significa um espalhamento perfeito, enquanto, o alastramento ruim pode ser definido quando a tinta apresenta um aspecto enrugado. Este efeito é observado com a incidência de luz diretamente sobre a chapa pintada.
- Sujidade – esse termo representa a aspereza da pintura eletroforética final após o secador. Pode ser contaminações de limalhas, banho eletroforético coagulado, fibras, etc. As figuras 44 a 46, a seguir, representam algumas sujidades encontradas após a pintura eletroforética.



Figura 44 – Resíduo de solda

Fonte: A própria autora.





Figura 45 – Limalha de aço-carbono

Fonte: A própria autora.



Figura 46 – Fibras de vestuário

Fonte: A própria autora.

- Parada de pêndulo – este tipo de defeito na pintura eletroforética é encontrado quando, operacionalmente, ocorre queda de tensão no banho, excesso de carroceria na esteira ou problema no secador. A figura 47, a seguir, demonstra o aspecto visual do defeito da tinta na carroceria.

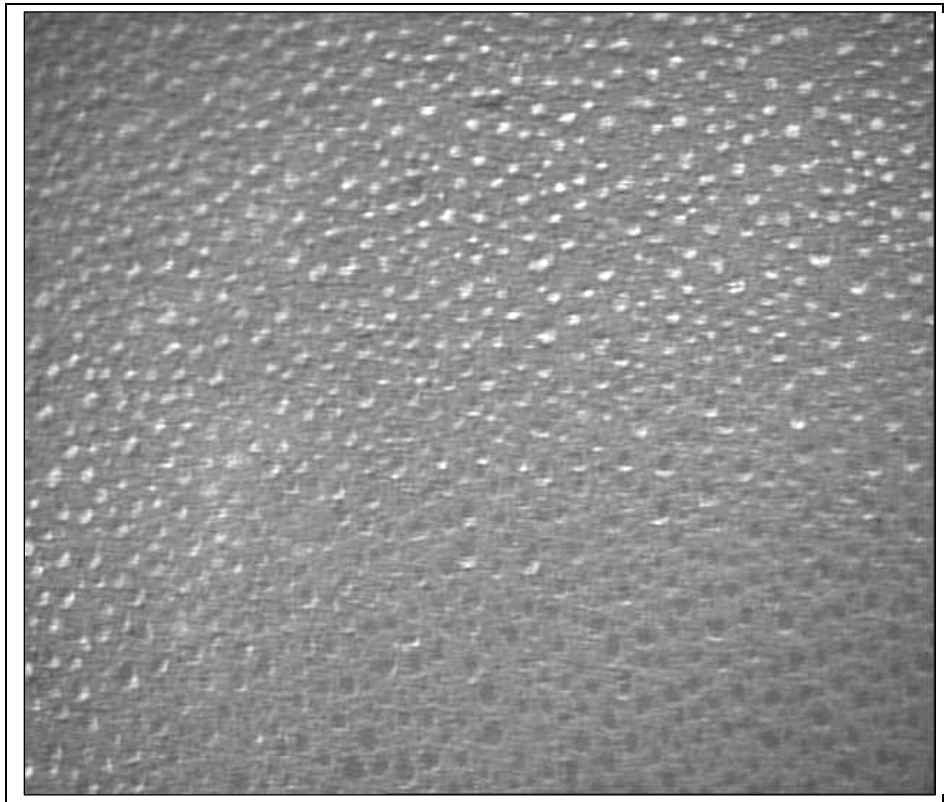


Figura 47 – Aspecto da pintura da carroceria na parada de pêndulo

Fonte: A própria autora.

- Espessura da camada – o controle da espessura da camada é realizado, em vários pontos conforme esquema da figura 48, utilizado equipamento específico para determinação da camada de pintura eletroforética.

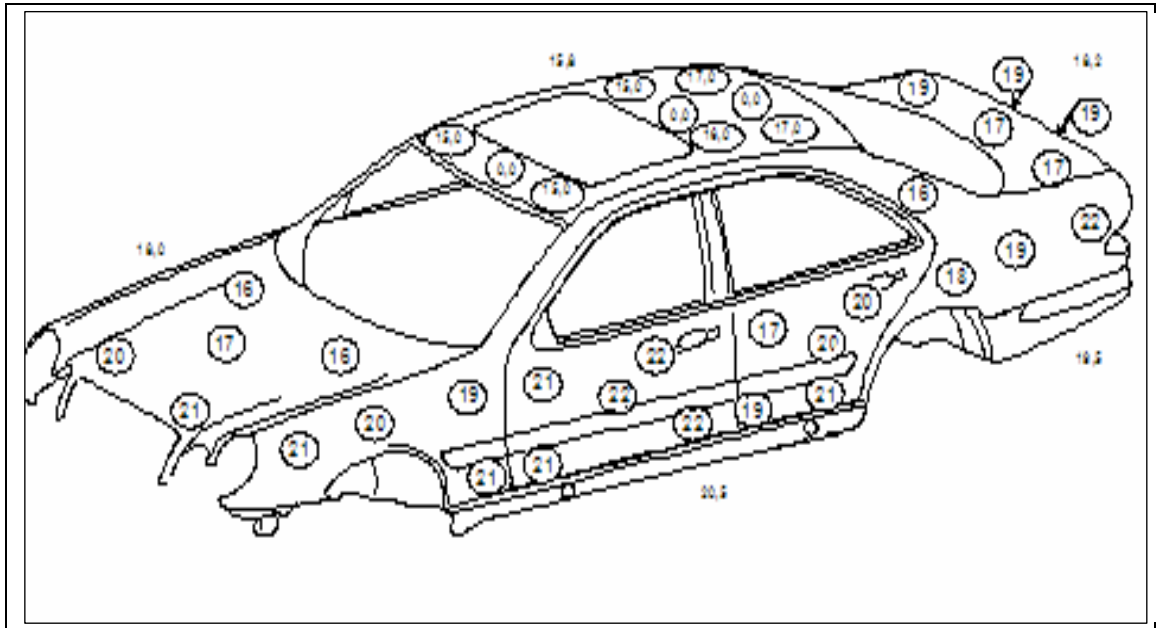


Figura 48 – Pontos da carroceria de medida de espessura da tinta

Fonte: DaimlerChrysler do Brasil.- Unidade Juiz de Fora

### 3.2.3 Monitoramento da qualidade da pintura por meio de corpos-de-prova fixados à carroceria

Para garantir as especificações de qualidade da tinta eletroforética aplicada são colocados corpos-de-prova fixados na parte superior dianteira (figura 49) e na parte inferior traseira (figura 50) da carroceria. Esses corpos-de-prova são confeccionados com o mesmo material da carroceria nas dimensões de 10x10 cm e 20 x 15 cm.



Figura 49 – Corpos de prova fixados a parte superior dianteira

Fonte: A própria autora.

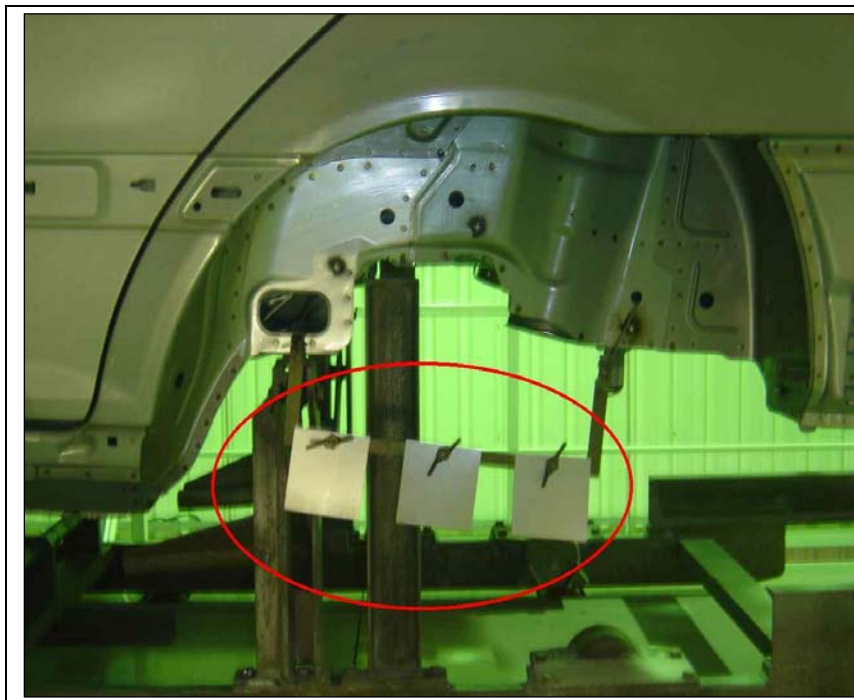


Figura 50 – Corpos de prova fixada a parte inferior traseira

Fonte: A própria autora.

Os corpos-de-prova acompanham a carroceria deste a fase de pré-tratamento (desengraxe, lavagem, ativação, fosfatização e lavagem), passando pelo processo de pintura eletroforética (banho eletroforético, banhos de lavagens com ultrafiltrado e lavagem com água deionizada) e finalmente pelo secador.

As figuras 51 e 52, a seguir, mostram os corpos-de-prova fixados à carroceria penetrando no banho eletroforético, enquanto as figuras 53 e 54, a seguir, mostram os corpos-de-prova saindo do banho.



Figura 51 – Corpos de prova entrando no banho de pintura eletroforética

Fonte: A própria autora.



Figura 52 – Corpos de prova entrando no banho de pintura eletroforética  
Fonte: A própria autora.



Figura 53 – Corpos de prova saindo do banho de pintura eletroforética  
Fonte: A própria autora.



Figura 54 – Corpos de prova saindo do banho de pintura eletroforética

Fonte: A própria autora.

Após a saída do secador os corpos-de-prova são retirados da carroceria e enviados ao laboratório para os ensaios de névoa salina, câmara de umidade total, câmara de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e avaliação de problemas operacionais técnicos na linha de produção.

### 3.4 CONSIDERAÇÕES DE PROCEDIMENTOS

A verificação da carroceria, diariamente, se torna necessário para que se verifique a deposição da tinta na carroceria e caso seja encontrado algum tipo de falha, haja a possibilidade de tomada de ação em tempo hábil para que não se tenha um problema na qualidade da deposição final da tinta.

Quando é identificada qualquer alteração durante a inspeção da carroceria, visando a qualidade da deposição de tinta, a primeira ação a ser tomada é a verificação dos parâmetros laboratoriais e logo em seguida, o segundo passo é reproduzir e/ou simular, em laboratório as falhas e/ou contaminações encontradas na referida carroceria.

Caso os procedimentos anteriores não alcancem sucesso são colocados corpos de prova fixados as carrocerias para reproduzir o ocorrido. Acompanhando, passo a passo, em cada estação (do pré-tratamento a pintura catódica) para que se possa verificar onde esta sendo gerado este defeito ou contaminação.



#### 4 A GESTÃO DA QUALIDADE APLICADA À PINTURA ELETROFORÉTICA NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

O processo de pintura automobilística se inicia na limpeza e no desengraxamento da carroceria e termina na aplicação de cera, conforme mostrado, no fluxograma da figura 55.

Desta forma, é evidente, que a gestão da pintura eletroforética, objeto do presente estudo, é influenciada pelas ações que antecedem a preparação da superfície metálica e dependendo da qualidade da aplicação da tinta eletroforética influencia diretamente a pintura de acabamento final.



Figura 55 – Fluxograma do processo de pintura das carrocerias

Fonte: A própria autora.

Tanto a proteção anticorrosiva como a aparência final são dois pontos fundamentais na pintura automotiva. A proteção anticorrosiva está fundamentada na preparação da chapa, na fosfatização, na eletrodeposição da tinta, no *primer*, enquanto, a aparência deve estar baseada nas tintas de acabamento, que também devem oferecer características protetoras contra o desgaste e o intemperismo.

Do ponto de vista da técnica de processos, as vantagens da pintura eletroforética estão alicerçadas nos seguintes fatores:

- economia de material e custos;
- automação;
- proteção ao meio ambiente;

- confiabilidade do processo;
- cobertura uniforme da camada;
- proteção anticorrosiva;
- redução dos riscos de incêndios e explosões;
- economia de energia.

Por outro lado, por ser um processo eletroquímico, as vantagens enumeradas anteriormente podem ser questionadas e até refutadas em função dos seguintes parâmetros:

- características físico-químicas das tintas;
- nível de contaminações no processo de eletrodeposição;
- compatibilidade entre o processo de fosfatização e a pintura eletroforética;
- qualidade das águas utilizadas no processo;
- reuso das águas de processo na lavagem e em outras atividades industriais.

Visando atender aos requisitos de qualidade da tinta final aplicada nas carrocerias bem como aos requisitos básicos da preservação ambiental e de segurança industrial, é proposto na figura 56, a seguir, um esquema de gestão de qualidade que qualifique tanto a pintura aplicada quanto à preservação ambiental.

O modelo de gestão aplicado à eletrodeposição de tinta no setor automobilístico está fundamentado, interligado e em consonância, direta e indiretamente, com os seguintes parâmetros; avaliação constante do sistema de automação, monitoramento da pintura aplicada, controle laboratorial das especificações da tinta, avaliação crítica das impurezas presentes no banho eletrolítico, avaliação da qualidade da água em todas as fases do processo (água desmineralizada, água ultrafiltrada), tratamento de efluentes, reutilização da água, segurança industrial, economia de energia e finalmente a pesquisa e o desenvolvimento de novas formulações de tintas aplicadas ao processo eletroforético.

Desta forma, com base na análise crítica do processo de pintura eletroforética catódica, são listados, a seguir, sem ordem de importância, os seguintes parâmetros que compõem o modelo de gestão:

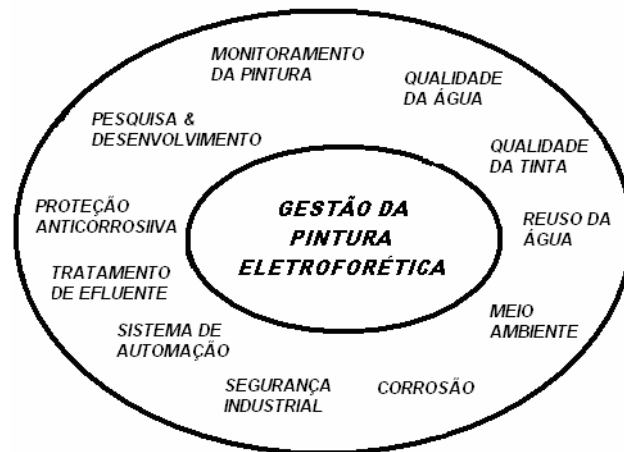


Figura 56 – Esquema de gestão aplicado à pintura eletroforética

Fonte: A própria autora.

#### 4.1 CORROSÃO E PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

Segundo Manier (2001), a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio, associada ou não aos esforços mecânicos. A corrosão é um permanente desafio ao homem e muitas vezes a ação corrosiva nos equipamentos industriais e/ou nos bens e utensílios do cotidiano, e acaba gerando problemas ambientais, acidentes e até mortes.

Na ótica de Suay et al. (2003), a proteção anticorrosiva dos automóveis é de grande importância tanto no ponto de vista econômico quanto social. Também é um desafio que a tecnologia procura superar dentro de condições técnicas, econômicas e sociais no sentido de proteger o material frente ao sistema corrosivo.

Na década de 1960, a Ford Motor e a Mercedes Benz iniciaram os primeiros passos nos processos de deposição eletroforética de tintas visando uma melhor proteção anticorrosiva das carrocerias. A Mercedes Benz iniciou o uso da tinta de eletrodeposição a partir de 1964, com a introdução da primeira carroçaria com pintura de proteção anticorrosiva anódica feita na Europa.

Na visão dos custos, em 1965, o National Bureau of Standards publicou um relatório que estimava o custo anual da corrosão nos Estados Unidos em cerca de 10 bilhões de dólares. Dez anos depois, o National Bureau of Standards com base nas pesquisas realizadas pelo Batelle Columbus Laboratories, estimava o custo anual da corrosão em cerca de 75

bilhões de dólares, sendo que o custo anual da corrosão relativa aos automóveis, nos Estados Unidos, situava-se na faixa de 6 a 14 bilhões de dólares (GENTIL, 2004).

Nas décadas de 1960 e 1970, quando ainda era insignificante o uso das tintas eletroforéticas na produção de automóveis, era comum, ver no cotidiano das cidades a ocorrência de corrosão localizada ou generalizada nas carrocerias dos automóveis conforme mostram as figuras 57 e 58, apresentadas a seguir.



Figura 57 – Corrosão em automóveis da década de 70

Fonte: A própria autora.



Figura 58 – Corrosão na porta do automóvel da década de 70

Fonte: A própria autora.

Naquela época, as tintas de eletroforéticas ainda eram baseadas nos mecanismos anódicos onde as carrocerias eram fixadas ao pólo positivo nos banhos de imersão, de tal forma, que a espessura de camada obtida na deposição variava de 20 a 30  $\mu\text{m}$ .

Na década de 1980, houve uma significativa mudança tecnológica para as tintas catódicas onde as carrocerias também eram imersas em banhos, porém, fixadas ao pólo negativo. Esta mudança de tecnologia influenciou, significativamente, a proteção anticorrosiva, a segurança e a saúde dos trabalhadores. A penetração da tinta nas reentrâncias internas e nas bordas da carroçaria proporcionava uma deposição mais uniforme enquanto a eliminação de pigmentos a base de chumbo foi um ganho na saúde ocupacional dos trabalhadores. Os conceitos técnicos desta tecnologia de eletrodeposição do tipo catódica permanecem até os dias de hoje.

Desta forma, o mecanismo da proteção anticorrosiva oferecida pela pintura eletroforética consta, essencialmente, da formação de uma película, ou seja de uma barreira, formada por compostos orgânicos, com uma espessura na faixa de 20 a 25  $\mu\text{m}$ , que impede ou inibe o processo corrosivo.

Segundo Beck e Kruger (1996) e Choules (1983), a proteção anticorrosiva exercida por este processo de eletrodeposição propicia uma cobertura contínua e uniforme, em função da densidade de corrente (ampère/área), pois, à medida que a área vai diminuindo, a densidade de corrente aumenta e todos os pontos e as reentrâncias da carroceria são cobertas pela tinta.

## 4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA TINTA

As formulações de tintas eletroforéticas catódicas são constituídas de compostos orgânicos, macromoléculas de alto peso molecular, geralmente de radicais amínicos e epoxídicos, parcialmente solúveis em água.

O pH do banho é preferencialmente ácido, com adições controladas de ácido acético, de tal forma, que as moléculas orgânicas possam ser protonadas, ou sejam, capazes de adquirir carga positiva e desta forma se deslocarem para o pólo negativo (carroceria), e adsorvendo-se ou quimissorvendo-se sobre a superfície metálica formando, conseqüentemente, uma película aderente e isolante.

Segundo Severino (2006), as primeiras formulações de tinta de eletrodeposição catódica apresentavam cerca de 3% de solventes e 80% de água total no banho. Isto correspondia a um teor de sólidos entre 18% a 22%. Os constituintes dessas formulações

eram, e ainda são, atualmente, fornecidos em duas partes; uma emulsão aquosa onde está dispersa a resina e uma pasta onde se concentram os pigmentos. Estas partes são misturadas na unidade produtiva e adiciona-se água deionizada. A dosagem é feita por carroceria que é produzida em separado e gradualmente é adicionada ao tanque de imersão em proporções suficientes para manter o teor de sólidos conforme a especificação.

Desta forma, a qualidade da tinta eletroforética no banho é controlada com base nas seguintes análises físico-químicas:

- condutividade;
- pH;
- teor de sólidos;
- teor de solvente (butilglicol);
- relação pigmento/ligante (P/L);
- teor de cinzas.

#### 4.3 CARACTERÍSTICAS DA CAMADA DE TINTA ELETROFORÉTICA DEPOSITADA

Segundo Ranjbar e Moradian (2005), a maioria dos polímeros eletrodepositados são permeáveis à água, aos eletrólitos, ao oxigênio e aos diversos íons metálicos. Entretanto, a maior ou menor difusão é função das características físico-químicas do polímero e suas interações com a constituição, a preparação e as características do tratamento superficial do substrato. As resinas amínicas e epoxídicas eletrodepositadas formam sobre um substrato de aço fosfatizado uma película uniforme com um rendimento que varia de 95 a 99%.

#### 4.4 COMPATIBILIDADE ENTRE O PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO E A PINTURA ELETROFORÉTICA

Ensaio eletroquímico por impedância realizados por Suay et al. (2003), mostram que chapas fosfatizadas apresentam uma excelente adesão das tintas eletroforéticas, permitindo, assim, a formação de uma camada uniforme e aderente.

#### 4.5 CONTAMINAÇÕES NO PROCESSO DE PINTURA ELETROFORÉTICA

No sistema eletroforético a peça a ser pintada é o catodo e o anodo (parte integrante da célula) é o indutor do diferencial de voltagem.

É possível encontrar contaminações de íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  quando há dissolução (corrosão) do anodo quando o mesmo é fabricado em aço-carbono ou aço inoxidável (Fe-Cr-Ni). Atualmente, os anodos são constituídos por ligas de titânio com uma película, geralmente, constituída de óxidos de titânio e nióbio que aumenta seu desempenho frente ao processo corrosivo.

Segundo Dutra et al. (1991), no anodo de titânio, a formação da película de oxido de titânio ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) sobre a superfície torna-o passivo e resistente ao processo corrosivo. A perda parcial dessa película, conforme mostra a figura 59, dá início à dissolução do titânio representado pelas reações. Entretanto, dependendo do tempo de utilização e das condições operacionais é possível esperar corrosão e/ou liberação das partículas aderentes à superfície conforme mostra a figura:

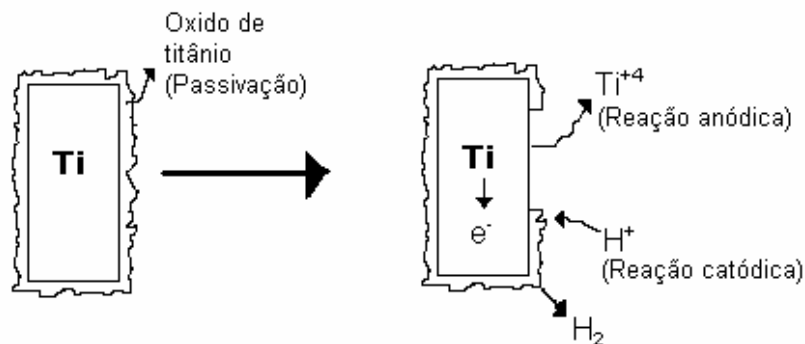
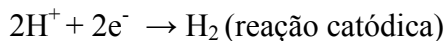
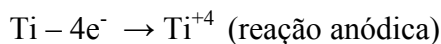


Figura 59 – Esquema da dissolução do anodo de titânio

Fonte: A própria autora.

Entretanto, para eliminar íons ou partículas provenientes dos anodos ou da própria carroceria, o anodo possui uma membrana protetora (figura 60) que serve como filtro visando remover as impurezas e controlar a temperatura do banho, tendo em vista que remoção de cargas elétricas acarreta uma geração de calor.

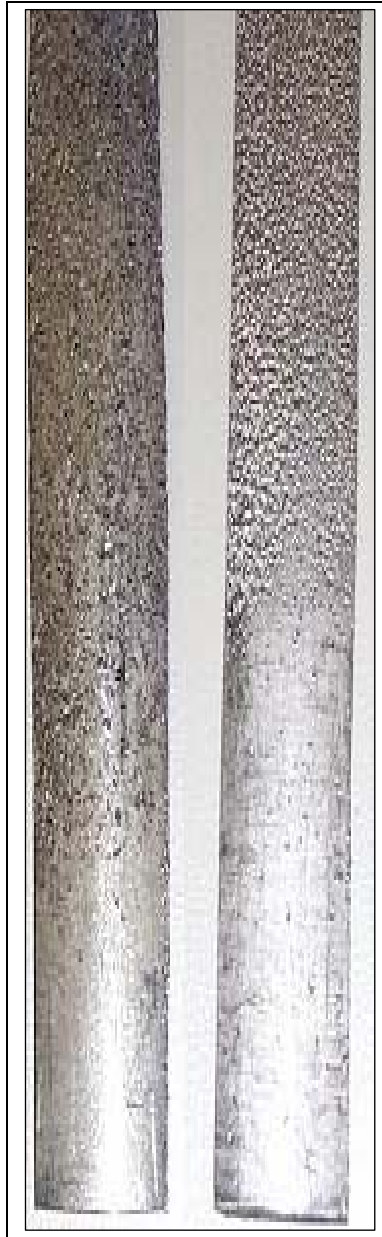


Figura 60 – Corrosão nos anodos de titânio

Fonte: MS Filter.



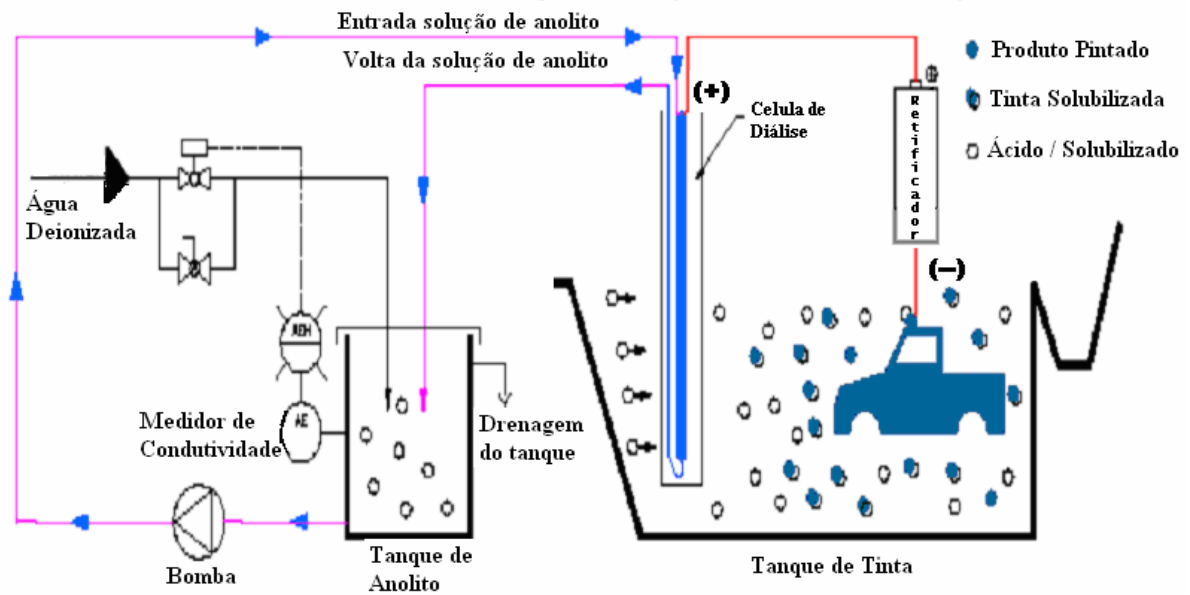


Figura 61 – Esquema da pintura eletroforética mostrando a membrana diálise e o catodo

Fonte: Basf.

O anólito, constituído de solução de ácido acético (pH 2,5 a 3,5), em circulação constante na membrana, é usado para remover o ácido formado no tanque de pintura eletroforética e permite que uma carga elétrica seja aplicada ao tanque. A célula de diálise<sup>7</sup> é coberta por um meio seletivo, de membrana semipermeável que permite que o ácido entre, mas não retorne para o tanque de eletrodeposição. O nível de ácido dentro da célula de anólito continuará a aumentar até que a condutividade do anólito alcance um nível pré fixado. A água deionizada é então introduzida para o interior do anólito, e o ácido em excesso é enviado ao processo de tratamento de efluentes.

A membrana que envolve o anodo tem permeabilidade seletiva, permitindo a passagem da corrente contínua através da solução aquosa, provocando a decomposição da água com consequente desenvolvimento de oxigênio no anodo e hidrogênio no catodo, conforme a figura 62, a seguir:

<sup>7</sup> Célula de diálise – Processo para separar um colóide de um soluto molecular ou iônico por meio de uma membrana permeável ao soluto.



Após a eletroforese ocorre a eletrocoagulação – As partículas carregadas eletricamente perdem a sua carga ao juntar-se à peça a ser pintada devido a presença de íon com sinal contrario ao das partículas. Estas não mais se repelem, coagulam e se depositam sob a forma de um filme aderente parcialmente seco e insolúvel em água.

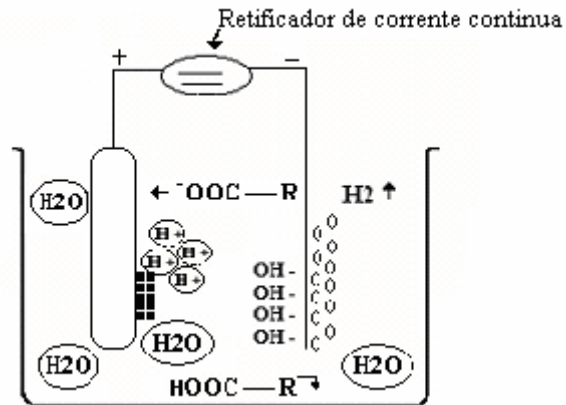


Figura 64 – Reação de eletrocoagulação

Fonte: A própria autora.

Após a eletrocoagulação ocorre a eletroendosmose que é a saída do eletrólito do ambiente de coagulação, isto é, do filme que se forma por eletrocoagulação, na peça saindo a água e material neutralizante deixando a película de tinta quase seca.

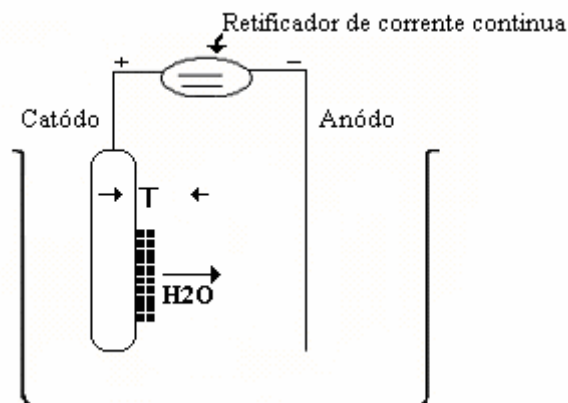


Figura 65 – Eletroendosmose

Fonte: A própria autora.

## 4.6 QUALIDADE DAS ÁGUAS UTILIZADAS NO PROCESSO DE PINTURA ELETROFORÉTICA

O fator principal da qualidade da pintura eletroforética está baseado na qualidade das tintas e da água. A qualidade da água na formulação do banho está focada na produção de água deionizada e no reuso da água proveniente das filtrações do próprio banho.

### 4.6.1 Processo de produção de água deionizada

O processo de produção de água deionizada é fundamental na qualidade da tinta, pois uma água com parâmetros fora do especificado ou contaminada pode trazer graves prejuízos para o banho eletroforético, pois, o processo exige uma água isenta de sais dissolvidos.

No processo de troca iônica, utilizam-se compostos orgânicos sintéticos, conhecidos como resinas, que são capazes de remover cátions e ânions da água, sendo que cátions ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,) e ânions ( $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$ , etc.) substituídos respectivamente, pelos íons hidrogênio ( $\text{H}^{+}$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^{-}$ ), que irão reagir entre si e formar uma molécula de água em função da quantidade de resina.

O sistema possui uma capacidade de retenção de íons que quando atingida exige que seja feita à regeneração das resinas. O processo de regeneração das resinas é obtido, através da passagem de soluções específicas de ácidos (no caso de resinas catiônicas) e bases (no caso de resinas aniônicas), que terão a função de substituir os íons removidos da água, pelos íons hidroxila e hidrogênio, adequando o sistema para uma nova campanha (DANTAS, 1995).

O processo apresentado no fluxograma da figura 66, a seguir, mostra que a água bruta passa, inicialmente, em filtros de areia para reter as partículas sólidas. O filtro de carvão ativado objetiva reter cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e matéria orgânica (gorduras, óleos, etc.)

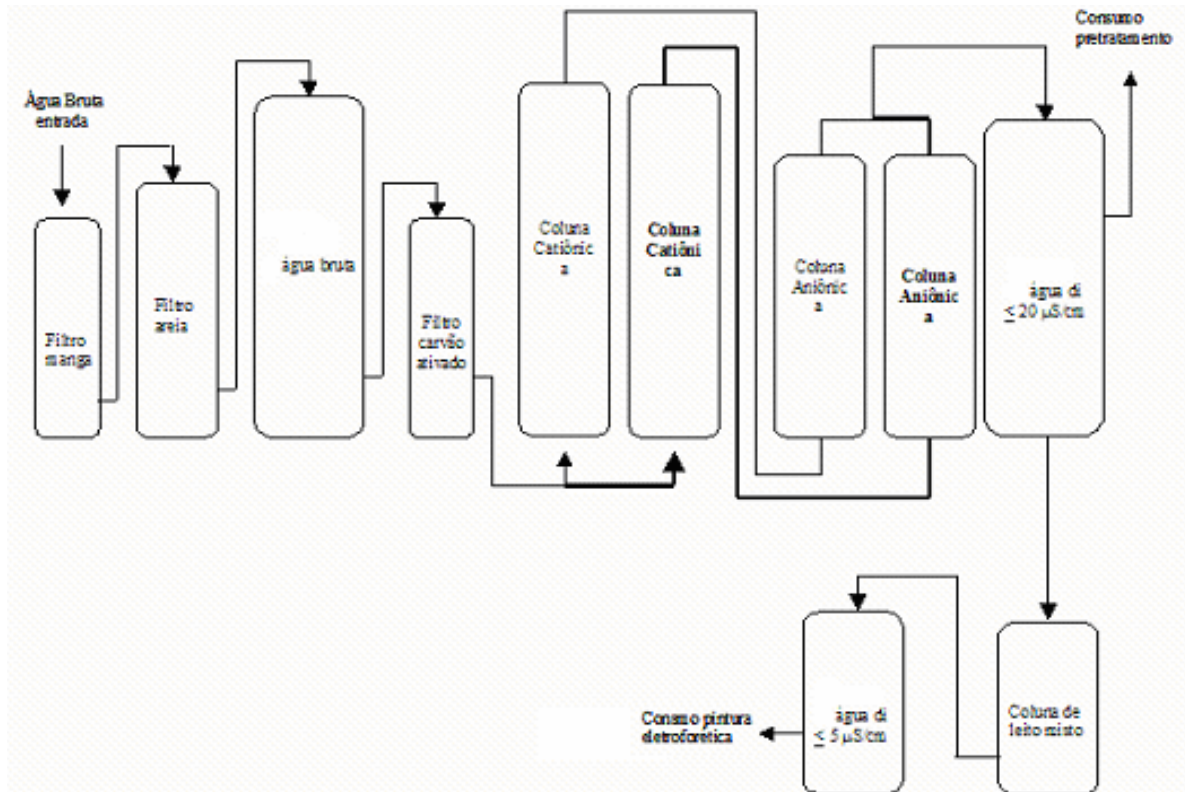


Figure 66 – Fluxograma de produção de água deionizada

Fonte: A própria autora.

#### 4.6.2 Produção de ultrafiltrado

No sistema eletroforético a peça pintada deve sofrer lavagem com água para retirada do excesso de tinta antes da passagem pelo secador conforme mostra, a seguir, o fluxograma da figura 67 e as fotos da unidade de ultrafiltração (UF) nas figuras 68 e 69.

Após a pintura eletroforética vem o estágio de enxaguamento com ultrafiltrado, também chamado de permeato. Nos estágios de enxaguamento são eliminadas as partículas de tintas soltas na superfície e espumas aderidas superficialmente à camada de tinta eletrodepositada.

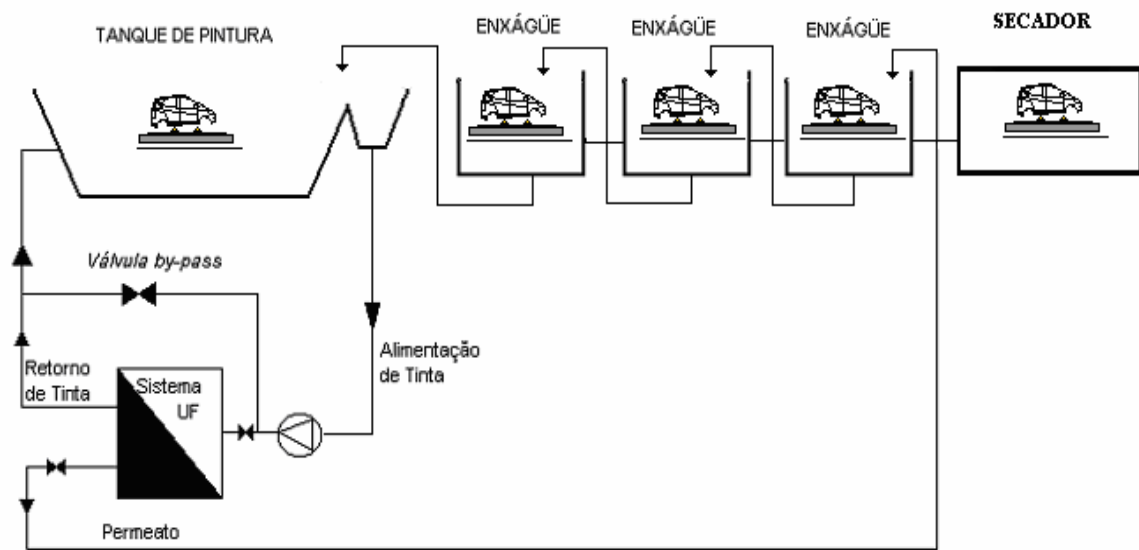


Figura 67 – Esquema do circuito de ultrafiltrado (UF)

Fonte: A própria autora.



Figura 68 – Unidade de ultrafiltração

Fonte: A própria autora.

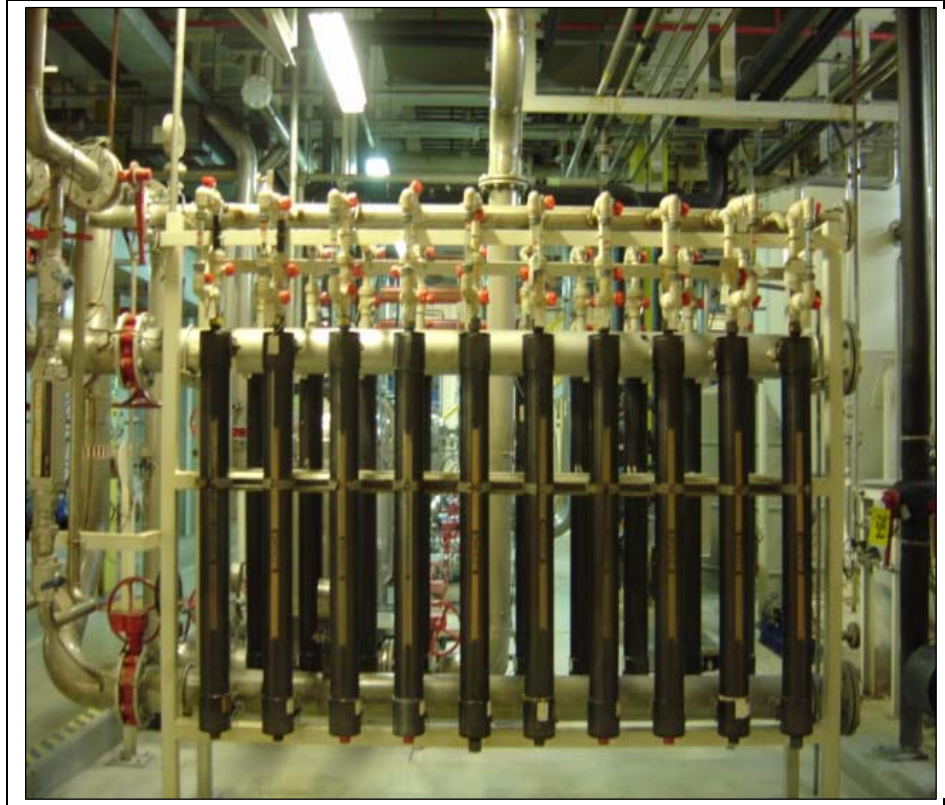


Figura 69 – Unidade de ultrafiltração

Fonte: A própria autora.

A ultrafiltração é um processo de separação da água de partículas de alto peso molecular e solvente utilizando membranas microporosas ou semipermeáveis, consistindo na passagem do banho eletroforético na direção paralela à do meio filtrante (membrana), permitindo, assim, a passagem pelos poros da membrana do particulado leve (água, sais, solventes), formando o permeato<sup>8</sup>, e retorno da solução principal ao sistema como concentrado.

O banho eletroforético pode passar, diretamente, pelo Sistema UF, onde uma linha contínua liga o tanque de pintura à bomba de alimentação e desta ao Sistema UF com retorno imediato do concentrado ao tanque de pintura e do permeato aos estágios de enxaguamento, configurando o “Sistema Direto”. O Sistema Direto garante a confiabilidade e a simplicidade do processo, diminuindo o custo de investimento e a dificuldade de operação e manutenção, sem perda de eficiência.

---

<sup>8</sup> Permeato ou ultrafiltrado – significa a fração de água, solvente e oligômeros (substância cujas moléculas são formadas pela ligação de um número pequeno de moléculas de um monômero) retirados da tinta.

O requisito mais importante para a operação de um elemento de ultrafiltração é a velocidade de deslocamento da alimentação (tinta) dentro do módulo, determinado pelo fluxo de alimentação (BODZEK e KONIECZNY, 2004).

A pressão de alimentação é importante para garantir a carga da tinta no interior do módulo, e deve-se observar também o diferencial de pressão entre alimentação e o retorno da tinta determinada pela perda de carga no interior desta (proveniente da produção de permeato e da movimentação da tinta pelos espaçadores).

A tinta deve ser pré-filtrada a 25  $\mu\text{m}$  para evitar a entrada de partículas maiores que possam ficar aderidas nos espaçadores ou ainda romper a membrana em sua tentativa de passagem.

O fluxo constante de tinta deve ser providenciado para os elementos, não devendo nunca ser deixados secos ou com tinta parada em seu interior.

A produção de permeato (água a partir da ultrafiltração da tinta) possibilita o trabalho em circuito fechado, sem perda de sólidos ou de água de lavagem, além de proporcionar um banho com características semelhantes às da tinta (pH, temperatura, componentes químicos), sendo menos agressiva para a pintura depositada.

A tinta passa pelos elementos, retornando em solução concentrada para o tanque e desviando (*by pass*) parte como permeato para os banhos de lavagem, que retornam por cascata ao tanque de tinta. Parte do permeato pode ser drenada, para diminuir a condutividade da tinta.

O ultrafiltrado retorna, em forma de cascata reversa, do último tanque de enxágüe com UF (ultrafiltrado) ao tanque de tinta levando consigo as partículas soltas da tinta, que estavam somente aderidas superficialmente à peça. O enxaguamento posterior é a fase parcial onde se obtém tanto a aparência aceitável quanto a utilização eficiente da pintura. Junto com um ultra filtro, que extrai água e elementos de peso molecular baixo, obtendo-se “permeato puro”, embora concentrando os principais fluxos de tinta, é o núcleo do sistema de enxágüe em circuito fechado. O “permeato” ou “ultrafiltrado” como é frequentemente chamado, é então usado em uma série de graus de enxaguamento. Para uma aparência mais favorável, pode ser feito um enxaguamento final com água deionizada recirculada ou virgem após os enxágües com permeato.



#### 4.7 SISTEMA DE AUTOMAÇÃO

O sistema totalmente automatizado quando comparado aos sistemas tradicionais de revestimentos, verifica-se uma redução de custo em função de menor custo de mão-de-obra, de energia e redução de intervenções na manutenção, a conjunção da programação eficiente sistema de automação das carrocerias e da pintura eletroforética proporcionam uma incidência reduzida de rejeição das peças revestidas e conseqüentemente uma redução no custo de energia (ENDREGAARD, 2002).

#### 4.8 REDUÇÃO DOS RISCOS DE INCÊNDIOS E EXPLOSÕES E PROTEÇÃO AMBIENTAL

A redução e as mudanças tecnológicas dos solventes orgânicos voláteis e inflamáveis utilizadas na indústria automobilística até a década de 1980 e a substituição pelo processo de eletrodeposição catódica de tintas a base de água (mínimo de 80%) e solventes não inflamáveis (1,0 a 1,3 %) proporcionaram uma redução e/ou eliminação nos riscos de explosões e incêndios nos segmentos da pintura automotiva.

Por outro lado, a eliminação de pigmentos de metais pesados como chumbo e de certa forma, a redução dos compostos orgânicos voláteis (COV) expelidos para a atmosfera, exigências marcantes dos protocolos das agências ambientais, contribuíram na redução da contaminação atmosférica.

Os compostos orgânicos voláteis podem ser definidos ou classificados como substâncias ou misturas de substâncias que tem pressão de vapor suficiente nas condições normais de temperatura e pressão para vaporizar e contaminar a atmosfera, como, por exemplo, os aldeídos<sup>9</sup>, cetonas<sup>10</sup> e hidrocarbonetos<sup>11</sup>. Além disso, esses compostos são capazes de produzir oxidantes fotoquímicos, principalmente o ozônio, através da reação com óxidos de nitrogênio na presença da luz solar.

---

<sup>9</sup> Aldeído = composto derivado de um álcool primário por perda de hidrogênio

<sup>10</sup> Cetonas – são compostos orgânicos caracterizados pela presença do grupo chamado carbonila, ligado a dois radicais de hidrocarbonetos

<sup>11</sup> Hidrocarbonetos – é um composto orgânico constituído apenas por átomos de carbono e hidrogênio

Segundo Baird (2002), o ozônio, formado pela reação dos COV, é feito na troposfera (ozônio perigoso), enquanto que o gás ozônio ocorre naturalmente na estratosfera devido a ação da radiação ultravioleta do sol no oxigênio e protege a terra das radiações solares (ozônio benéfico). A mistura destes compostos gasosos com particulados, forma uma fumaça ou neblina marrom conhecida como fumaça fotoquímica (*smog*) que, atualmente tornou-se um fenômeno mundial, acarretando problemas na saúde humana, principalmente em locais onde há intenso tráfego de automóveis (WAYNE, 2000).

Nas décadas de 20 a 30, segundo Nieuwenhuis e Ewing (2005), as carrocerias pintadas eram colocadas para secar ao livre e desta forma os COV eram lançados diretamente à atmosfera sem nenhuma restrição.

Atualmente, as agências ambientais e a sociedade com um todo estão pressionando as indústrias automotivas no sentido de reduzir ainda mais o quantitativo dos COV lançados à atmosfera.

No que se refere à pintura catódica eletroforética, pode-se afirmar que os solventes orgânicos provenientes desta estação e que ao passar pelo sistema de secagem são removidos e incinerados visando diminuir e/ou deduzir a possibilidade de impacto ambiental. Além disso, parte desta queima é transformada em energia tornando-se, desse modo, num ganho no sentido da sustentabilidade ambiental.

## 5 CONCLUSÃO

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base na fundamentação teórica, nos ensaios laboratoriais e na avaliação de campo conclui-se que:

- A gestão da pintura eletroforética automotiva eficiente está baseada nas normas de aplicação, na avaliação crítica da tinta acabada, na qualidade dos produtos que compõe a formulação, no nível aceitável dos contaminantes, na qualidade da água e, finalmente, no controle e na disposição dos efluentes visando à preservação ambiental.
- A gestão da qualidade aplicada a pintura eletroforética catódica no setor automobilístico que esta fundamentada na avaliação constante do sistema de automação, monitoramento da pintura aplicada, controle laboratorial da especificação da tinta, avaliação crítica das impurezas presentes no banho, avaliação da qualidade da água, tratamento de efluentes, reutilização da água, segurança industrial, economia de energia, pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologia.
- A proteção anticorrosiva das chapas de aço-carbono da carroceria está fundamentada na associação da fosfatização e da pintura eletroforética catódica que impedem e/ou retardam o processo corrosivo.
- As formulações de tintas eletroforéticas catódicas são constituídas de compostos orgânicos, macromoléculas de alto peso molecular, geralmente de radicais amínicos e epoxídicos, parcialmente solúveis em água. O pH do banho é ácido, de tal forma, que as moléculas orgânicas possam ser capazes de adquirir carga positiva e desta forma se deslocarem para o pólo negativo (carroceria) formando uma película aderente e isolante.
- As vantagens da pintura eletroforética estão alicerçadas nos seguintes fatores: economia de material e custos, automatização, proteção ao meio ambiente, confiabilidade do processo; cobertura uniforme da camada, redução dos riscos de incêndios e explosões (tintas à base d'água), reutilização de águas usadas e economia de energia.

- As contaminações e/ou os defeitos que aparecem na carroceria após a pintura eletroforética podem comprometer a qualidade da pintura final e desta forma deve haver uma contínua inspeção e monitoramento do processo.
- O desenvolvimento dos ensaios laboratoriais visaram simular condições críticas com base nos contaminantes da pintura eletroforética catódica apontando possíveis defeitos que possam ocorrer durante o processamento industrial.
- O monitoramento contínuo da qualidade da pintura eletroforética catódica é realizado com base na fixação de corpos-de-prova à carroceria e nas análises das propriedades físico-químicas.
- As análises físico-químicas realizadas no banho de pintura eletroforética catódica como: a condutividade; pH; teor de sólidos; teor de solvente; relação pigmento/ligante (P/L); teor de cinzas, são fundamentais na definição da qualidade da tinta aplicada.
- O banho eletroforético catódico bem formulado, ou seja, com uma condutividade construída com base em ensaios físico-químicos pode reduzir o tempo de 3 minutos de imersão para um minuto, aumentando, conseqüentemente a produtividade.
- O aumento da concentração de sólidos na película depositada e a penetração em pontos muitas vezes inacessíveis na carroceria são fatores positivos quando comparado aos processos convencionais.
- É fundamental a filtração e/ou a ultrafiltração da tinta visando à remoção de partículas sólidas em suspensão, coaguladas, floculadas, sedimentadas, etc., pois podem alterar significativamente as propriedades físico-químicas da tinta a ser eletrodepositada; caso as partículas possuam carga positiva podem migrar para o catodo (carroceria) impregnando a tinta aplicada.
- A filtração contínua da tinta no banho eletroforético para remoção das impurezas sob forma de particulados e tinta coagulada aumenta a confiabilidade e a qualidade da pintura.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A análise e a discussão dos resultados concernentes a este estudo sobre pintura eletroforética permitem apresentar as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar o desenvolvimento de um programa de pintura automobilística visando às mudanças e/ou reformulações das tintas eletroforéticas.
- Avaliar a redução do teor de solventes orgânicos nas formulações de tintas comparando com a proposta de pintura a pó sem solventes.
- Desenvolver novas tecnologias para aumentar o desempenho do processo de ultrafiltração das tintas para aplicação na pintura eletroforética.
- Estudar numa visão crítica das vantagens e das desvantagens do reuso de águas.

## REFERÊNCIAS

- ARLT, K. Cathodic deposition of paint. **Electrochimica Acta** , vol. 39, Issues 8-9, Jun. 1994, p. 1189-1193.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.
- BARNETTA, J.R.; MILLERB, S.; PEARCEB, E. **Colour and art: a brief history of pigments, optics & laser technology**, 38, 2006, p.445–453.
- BECK, F.; KRUGER, U.A. EIS (electrochemical impedance spectroscopy) of cathodically deposited wet paint films - Prior to the stoving process. **Electrochimica Acta**, vol. 41, n. 7/8. p. 1083-1092, 1996.
- CAMORIM, P.C.L.; DUTRA, A.C.; MAINIER, F.B.; RAMOS, M.A. Proteção catódica por tintas ricas em zinco. **Corrosão e Proteção**, Ano I, n. 1, Março/Abril, Rio de Janeiro, 1977, p. 3-9.
- CHOULES, Mark. Other side of cathodic electro paint. **Finishing**, v. 7, n. 3, mar. 1983, p. 17, 20-21.
- DANTAS, E. **Geração de vapor e água de refrigeração**. Rio de Janeiro: José Olympio, 1995.
- DUTRA, C.C.; SEBRÃO, M.Z.; MAINIER, F.B. **Desempenho de anodos de titânio platinizado sob tensão elevada**. Anais do 2º Seminário Latino-Americano de Inspeção de Equipamentos e 18º Seminário Brasileiro de Inspeção de Equipamentos, 19/21 junho, Rio de Janeiro, 10p., 1991.
- DUTRA, A.C.; NUNES, L.P. **Proteção catódica**. Rio de Janeiro: Técnica, 1987.
- ENDREGAARD, E.A. **Paint robotics improving automotive painting performance, metal finishing**. [s.l.]: [s.n.], 2002. p. 8-13.
- FAZANO, C. A. **Tintas**. São Paulo: Hemus, 1987.
- FISHER, T. P.; FISHER, C. **The basic principles of electrophoretic paint deposition and its application to the development of coating systems for metal powders on metal substrates for subsequent diffusion treatment**. [s.l.]: Elsevier, 1981.

FRESNER, J. Cleaner production as a mean for effective environmental management. **Journal of Cleaner Production**, v.6, n.3/4, 1998, p.171-179.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341p.

GETTENS, R. J.; STOUT, G. L. **Painting materials**. 2. ed. New York: Dover Books, 1966.

GIANSARDONI, A. N. C.; GNECO, C.; DINIZ, F. D. et al. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI), 2.<sup>a</sup> ed., v. 2, 1995.

GIUCCI, G. **A vida cultural do automóvel**. Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, 2004. 368p.

GIÚDICE, C.A., BENÍTEZ, J. C. **Óxido de ferro micáceo em revestimentos anticorrosivos e seladores**. Anais do 6º Congresso Internacional de Tintas, 28 a 30 setembro, S. Paulo, 1999, p. 493-502.

HAMMOND, Keith, A brief history of paint: part two of our series on the history of the paint industry. PPCJ. **Polymers Paint Colour Journal**, Apr. 2003, issue. Disponível em: <http://www.allbusiness.com/periodicals/article/363960-3.html>. Acesso em: 15 abr. 2006.

HARLEY, Rosamond D. **Artists' pigments: Ca: 1600-1835**. New York: American Elsevier Publishing Co., 1970.

HEINZ, P.R.; MAYER, B. Water-based coatings for automotive refinishing. **Progress in Organic Coatings**, 34, 1998, p.175–180.

JURGETZ, A. Automotive paint performance. **Metal Finishing**, October, 1995, p. 53-55.

MAINIER, F.B.; LETA, F. R. **O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente**. In: XXIX Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia – COBENGE, 2001, CD-ROM, Porto Alegre, 20/21 de Setembro, 2001.

MAINIER, F.B. A qualidade das tubulações zincadas na construção civil. **Engevista**, ISSN 1415-7314, vol.5, 10, dezembro, 2003.

MAINIER, F.B. **As formulações inibidoras e o meio ambiente**. Anais do X Encontro e Exposição Brasileira de Superfície - EBRAT 2000, São Paulo, Centro Têxtil, 22/25 maio, 2000, 7p. CD-Rom.

NICHOLS, M.E.; GERLOCK, J.L.; SMITH, C.A.; DARR, C.A. The effects of weathering on the mechanical performance of automotive paint systems. **Progress in Organic Coatings**, 35, 1999, p.153–159.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro: Interciência, 1995.

NUNES, N.V. **Pintura industrial aplicada**. Rio de Janeiro: Maity Comunicação e Ed., 1990. 178p.

OLIVEIRA BRETT, A. M.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica, princípios, métodos e aplicações**. Coimbra, Portugal: Almedina, 1996.

PONZETTO, E.; ROSSETTI, R.A.; KUNIYOSHI, P.M. **Éteres butílicos derivados do óxido de eteno**: sua versatilidade para o acompanhamento das novas tecnologias em tintas. Anais do 6º Congresso Internacional de Tintas, 28 a 30 setembro, S. Paulo, 1999, p. 647-659.

RANJBAR, Z.; MORADIAN, S. Influence of substrate on the cathodic electrodeposition behavior of waterborne epoxy resins. **Progress in Organic Coatings**, 54, 2005, p. 292-295.

ROBINS, G. The art of ancient Egypt. **British Museum Press**, 1997, 271p.

SCHOR, Tatiana. **Automóvel e a cidade de São Paulo – A territorialização do processo de modernização (e de seu colapso)**. Dissertação. Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas (FFLCH), USP, 2004.

SOOKAP, Hahn. **Os papéis da ciência dos materiais e da engenharia para uma sociedade sustentável**. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php>. Acesso em: jan. 2006.

SUAY, J.J.; RODRIGUEZ, M.T.; RAZZAQ, K.A.; CARPIO J.J.; SAURA, J.J. The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, 46, 2003, p. 121–129.

WAYNE, Richard P. **Chemistry of atmospheres**. 3. ed. Londres: Oxford University Press, 2000.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)