

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## LEGENDA:

### Desempenho da passivação de $\text{Cr}^{3+}$ em substituição à passivação de $\text{Cr}^{6+}$ na resistência à corrosão em um processo de galvanoplastia

Luane Carra<sup>a</sup>, Marielen Longhi<sup>b</sup>, Sandra Kunst<sup>c</sup>, Roberto Mandelli<sup>d</sup>

#### Abstract

The losses caused by corrosion are high which makes essential its control. One of the alternatives for metallic parts protection is the passivation process because the formed oxide acts as a barrier and improves the adherence of organic coatings. The most used elements in this process are chromium, nickel and titanium, and the hexavalent chromium is widely utilized in the electroplating process, however, it is environmentally aggressive. The aim of this work is to compare three distinct passivating layers, one of  $\text{Cr}^{6+}$ , one of  $\text{Cr}^{3+}$  and one without passivation, for corrosion resistance, on substrates of zamak coated with nickel, copper and brass, through the electroplating process. The films were coated with polyurethane varnish. The samples were evaluated through the corrosion tests of salt spray and weight loss, and for electrochemical behavior through the open circuit potential monitoring (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The morphological characterization was performed through scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The passivation based on hexavalent chromium provides higher corrosion resistance, though the results obtained with trivalent chromium are promising and show feasibility of its use.

**Keywords:** passivation, chromium, corrosion.

#### Resumo

As perdas provocadas pela corrosão são elevadas, o que torna essencial o seu controle. Uma das alternativas para a proteção de peças metálicas é o processo de passivação, pois o óxido formado atua como barreira e melhora a aderência dos revestimentos orgânicos. Os elementos mais utilizados nesse processo são o cromo, o níquel e o titânio, sendo que o cromo hexavalente é muito utilizado no processo de galvanoplastia, entretanto é agressivo ao meio ambiente. O objetivo deste trabalho é comparar três diferentes camadas de passivação, uma de  $\text{Cr}^{6+}$ , uma de  $\text{Cr}^{3+}$  e uma sem passivação, quanto à resistência à corrosão, sobre substratos de zamak revestidos com níquel, cobre e latão, através do processo de galvanoplastia. Os filmes foram revestidos com verniz de poliuretano. As amostras foram avaliadas pelos ensaios de

<sup>a</sup> Engenheira química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>b</sup> Pós-graduada, engenheira química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>c</sup> Doutora, engenheira industrial química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>d</sup> Mestre, engenheiro químico – Universidade de Caxias do Sul

---

corrosão de névoa salina e perda de massa e quanto ao comportamento eletroquímico através do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A caracterização morfológica foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A passivação à base de cromo hexavalente confere maior resistência à corrosão, embora os resultados obtidos com cromo trivalente são promissores e mostram viabilidade de sua utilização.

**Palavras-chave:** passivação, cromo, corrosão.

## Introdução

---

A durabilidade dos materiais, em relação à resistência à corrosão, está associada a sua natureza e aos meios em que estão expostos. As propriedades de superfície do material podem ser alteradas convenientemente de acordo com a sua aplicação para uma melhor durabilidade e, conseqüentemente, menor custo. Elas podem ser alteradas mecânica ou quimicamente, e ainda pelo acréscimo de um revestimento (1). A aplicação de um tratamento de superfície permite obter propriedades específicas no material, como aumentar a resistência à corrosão, condutividade elétrica ou térmica do material, entre outras. Como é impraticável eliminar a corrosão, o segredo está nos processos de controle para minimizar seus efeitos e uma das formas de aumentar a resistência à corrosão é através da galvanoplastia (2).

Através do processo de galvanoplastia, pode-se aplicar no revestimento metálico diversas camadas com eletrólitos de características diferentes, buscando aspectos decorativos e resistência à corrosão. Alguns dos substratos utilizados são o ferro e suas ligas, o zamac e o latão. Neste estudo, o substrato de zamac é submetido ao pré-tratamento mecânico e químico, recebe a aplicação de cobre alcalino, que protege o substrato para não ser atacado quanto imergido na solução eletrolítica ácida, níquel brilhante, e uma camada de latão. Finalmente, as peças recebem uma passivação crômica, bem como o tratamento com verniz poliuretano.

A cromatização é um processo da categoria de revestimentos inorgânicos contra a corrosão, obtido por meio da passivação do cromo. A aplicação de passivadores à base de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) é muito utilizada, porém está sendo restrita devido aos compostos de  $\text{Cr}^{6+}$  serem considerados agentes mutagênicos, carcinogênicos, teratogênicos e agressivos ao meio ambiente. Apesar da busca constante por alternativas totalmente isentas de sais de cromo, a utilização de eletrólitos contendo sais de cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) vem sendo continuamente estudada e aperfeiçoada (2, 3).

Neste sentido, o objetivo deste estudo é substituir a passivação à base de cromo hexavalente pela passivação à base de cromo trivalente no processo de galvanoplastia, utilizando o zamac como substrato. As amostras foram caracterizadas quanto à resistência à corrosão pelos testes de névoa salina e perda de massa. O comportamento eletroquímico foi avaliado pelo monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), bem como a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

## Metodologia

---

Os corpos de prova utilizados foram da liga de zamac 8, com dimensões de 4 cm x 6 cm. As amostras passaram por um pré-tratamento mecânico, consistindo em um tamboreamento e vibração, por 1 h e 30 min. Foram adicionados ao tambor uma solução

comercial de ácido benzenossulfônico, docusato de sódio e 2-aminoetanol e abrasivos plásticos. O processo de eletrodeposição metálica foi realizado em uma linha galvânica automática da empresa Dallmac Ltda., em tambores rotativos, utilizando ânodos na seguinte sequência: cobre, níquel e latão. O processo de passivação com soluções à base de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foi realizado manualmente na saída da linha com gancheiras, à temperatura ambiente e tempo de imersão de 30 s. Para a passivação à base de  $\text{Cr}^{6+}$  foi utilizado o produto Cuprobril<sup>®</sup>, com concentração de 20 ml/L e para a passivação à base de  $\text{Cr}^{3+}$  foi utilizado o produto Ecotri HC2<sup>®</sup>, com concentração de 40 ml/L. Ambas as amostras foram secadas em centrífugas e encaminhadas para aplicação do verniz de poliuretano.

O ensaio de névoa salina foi realizado segundo a norma ASTM B117-2011. Uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 5 %  $\pm$  1 %, em temperatura de 35 °C  $\pm$  2 °C, com pH entre 6,5 e 7,2 e umidade relativa de 100 %. As amostras foram posicionadas em ângulo de 15° a 30° em relação à vertical. As amostras foram verificadas a cada 24 h de ensaio.

Para a realização do ensaio de perda de massa, as amostras dos sistemas sem a aplicação do verniz foram pesadas em balança analítica e imersas na solução salina de cloreto de sódio 3,5 % em água deionizada. Os corpos de prova foram imersos na solução. Decorridas 24 h, 48 h e 72 h, as amostras foram retiradas do meio salino, lavadas em solução 40 g/L de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e 20 g/L de ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) e pesadas novamente. As velocidades de corrosão foram calculadas a partir da Equação (1).

$$v = \frac{M_i - M_f}{A \cdot t} \quad (1)$$

Onde  $M_i$  e  $M_f$  são, respectivamente, as massas (g) das amostras antes e depois da imersão na solução;  $A$  é a área do corpo de prova ( $\text{cm}^2$ ) e  $t$  é o tempo (h).

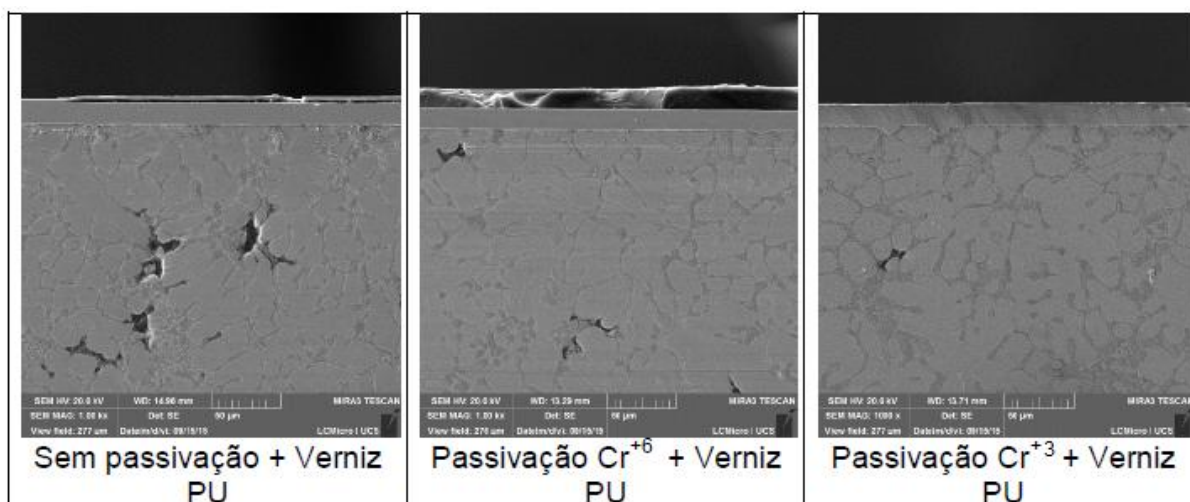
Para o monitoramento do potencial de circuito aberto, foi utilizado um aparelho IviumStar, marca Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft, e uma célula de três eletrodos, com a platina como eletrodo auxiliar, eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e as amostras envernizadas como eletrodos de trabalho, imersos em uma solução de NaCl 3,5 % (m/m). O potencial foi monitorado nos primeiros 30 min de imersão no eletrólito, antes da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para a EIE, o mesmo sistema foi acondicionado em uma gaiola de Faraday para evitar perturbações eletromagnéticas do ambiente. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de 0,74  $\text{cm}^2$ . A faixa de frequência utilizada foi de 100 kHz a 1 mHz, com uma amplitude de 10 mV em torno do potencial de corrosão. Os sistemas foram avaliados por 336 h de imersão.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram executadas por um equipamento da marca Tescan, modelo Mira 3. As amostras foram analisadas com um aumento de 1000x.

## Resultados e discussão

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Na Figura 1 estão apresentadas as imagens da superfície dos revestimentos.



**Figura 1 – Micrografias das amostras, ampliação de 1000x.**

Pela Figura 1, observa-se que o corpo de prova sem o filme passivo, apresenta irregularidade, como fissuras e trincas. Os defeitos, segundo Panossian (3), podem ocorrer devido à formação de bolhas de gás hidrogênio, essas são originadas devido à ligação entre átomos de hidrogênio, onde ocorre uma interação intensa altamente eletronegativa, originando dipolos acentuados, isso devido à força de repulsão entre as cargas dos átomos, fazendo com que apresente uma estrutura com fissuras e descontinuidades no filme formado. Outros motivos que podem ocasionar defeitos é a presença de óleos na superfície do substrato, presença de inclusões ou poros no substrato, adsorção temporária de partículas e formação de hidróxidos coloidais (3).

Nota-se que os corpos de prova com passivação apresentam boa cobertura e compatibilidade com o substrato. Não se observa fissuras e irregularidades nos corpos de prova com filme passivo. Pode-se inferir que as amostras com filme passivo proporcionam uma maior interação entre as camadas de latão e verniz e, portanto, maior resistência à ação corrosiva.

A Tabela 1 mostra as espessuras de camada obtidas por MEV/EDS. Observa-se que as espessuras de camada são praticamente as mesmas em todos os sistemas, comprovando assim a pouca influência da espessura da camada, entre os sistemas, nos resultados obtidos. De acordo com a Lei de Faraday, a quantidade de eletricidade que passa na solução é proporcional à quantidade de elementos liberados no cátodo ou no ânodo durante a eletrólise. A quantidade de metal eletrodepositado determina a massa e as dimensões finais das peças tratadas. Sob qualquer condição, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição. Com uma fina camada de metal depositado se consegue uma proteção adequada, o que torna economicamente importante (2,4). A película de passiva de cromo não foi detectada, pois ela é muito fina e não pôde ser medida pelo aparelho.

**Tabela 1 – espessuras médias das camadas obtidas.**

Amostra	Camada de latão (µm)	Camada de níquel (µm)	Camada de cobre (µm)
Sem passivação	± 0,5	± 4,0	± 8,5
Cr <sup>3+</sup>	± 0,8	± 4,0	± 8,0
Cr <sup>6+</sup>	± 0,5	± 3,8	± 7,0

## Névoa salina

Os resultados do ensaio de névoa salina estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 – resultados do ensaio de névoa salina.**

Tempo	Sem passivação	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>6+</sup>
0 h	Manchas escuras, riscos e porosidade.	Riscos e porosidade.	Riscos e porosidade.
24 h	Pontos e manchas escuras.	Pontos e manchas escuras.	Pontos e algumas manchas escuras.
48 h	Empolamento e corrosão branca com escorrimento de produto de corrosão branca.	Pontos e manchas escuras, corrosão branca com escorrimento de produto de corrosão branca.	Pontos e manchas escuras e um ponto avermelhado.
72 h	Manchas escuras, empolamento e corrosão branca com escorrimento de produto em uma grande área.	Empolamento, pontos e manchas escuras, corrosão branca com escorrimento de produto.	Sem alteração em relação à avaliação feita em 48 h.

Nessas amostras, observa-se algumas regiões com corrosão branca. Segundo Rosa (5) a corrosão branca pode ser proveniente do metal zinco, presente na liga cobre/zinco (latão) devido ao óxido de zinco ter coloração branca. Assim, supõe-se que os primeiros pontos de corrosão nos corpos de prova foram provenientes da oxidação do elemento zinco, por ser o menos nobre (5).

As amostras sem passivação e com passivação à base de Cr<sup>3+</sup> apresentaram empolamento (aparecimento de bolhas) que pode ser considerada uma falha ocasionada pela falta de aderência do verniz na camada intermediária, caracterizado pelo surgimento de bolhas na superfície da peça. É demonstrada a menor adesão do verniz ao substrato nas amostras sem o filme passivo. Segundo Narayanan (6), o hidrogênio atômico penetra o material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente e em regiões de discontinuidades, como inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular, tendo assim o empolamento pelo hidrogênio (6).

O melhor desempenho foi apresentado para a amostra com passivação a base de Cr<sup>6+</sup> deve-se ao fato do filme formado ser mais compacto e menos poroso. Em seu estudo, Santos et al. (7) concluíram que os inibidores de corrosão compostos com cromo hexavalente são mais resistentes do que os compostos por cromo trivalente (7). Isso pode ser explicado devido à propriedade de auto selagem do Cr<sup>6+</sup>, ou seja, a película de cromo hexavalente apresenta parcial solubilidade em água, absorve moléculas de água dilatando-se sobre a superfície do metal e recobrando as áreas livre de Cr<sup>3+</sup> que constitui a parte insolúvel do filme. A composição da camada de cromatização é constituída por compostos de cromo trivalente e por compostos de zinco (cromatos ou óxidos). Acredita-se que é formado um gel hidróxido de cromo trivalente ou cromato de cromo trivalente hidratado, ou até mesmo os dois. Este gel incorpora compostos solúveis de cromo hexavalente e ainda compostos de enxofre, ou outros componentes que estão presentes na solução. Já as soluções à base de apenas cromo trivalente, acredita-se que a camada cromatizada contém compostos de cromo trivalente e bivalente (5).

O revestimento com filme passivo à base de Cr<sup>6+</sup> se mostrou mais resistente quanto à corrosão, pois o revestimento mostrou poucas alterações mesmo após 72 h de ensaio. Já amostra com passivação a base de Cr<sup>3+</sup> apresentou corrosão branca e manchas escuras na

superfície, bem como a amostra sem passivação que obteve o pior desempenho, comprovando, assim, a importância da camada passiva, melhorando a aderência da aplicação do verniz poliuretano e também a resistência à corrosão.

### Perda de massa

Os resultados de perda de massa estão listados na Tabela 3.

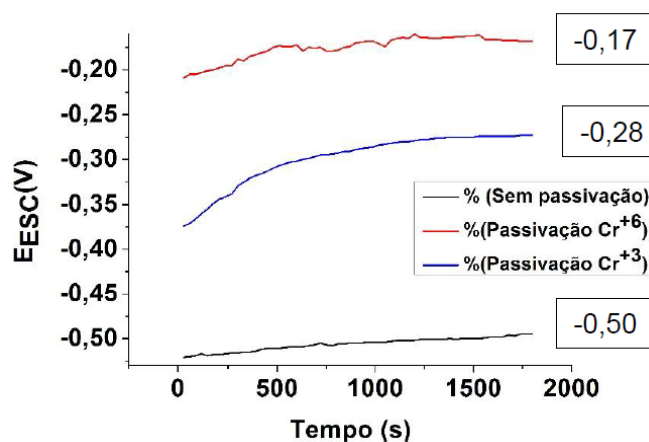
**Tabela 3 – Resultados de perda de massa.**

Amostra	Tempo (h)	$M_i - M_f$ (g)	V ( $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ )
Sem passivação	24	0,0212	$1,84 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}^{3+}$	24	0,0161	$1,39 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}^{6+}$	24	0,0108	$0,93 \cdot 10^{-5}$
Sem passivação	48	0,0236	$1,02 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}^{3+}$	48	0,0208	$0,91 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}^{6+}$	48	0,0178	$0,77 \cdot 10^{-5}$
Sem passivação	72	0,0268	$0,77 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}^{3+}$	72	0,0224	$0,65 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}^{6+}$	72	0,0214	$0,62 \cdot 10^{-5}$

Os resultados dos ensaios de perda de massa corroboram os demais ensaios de corrosão. Conforme resultados apresentados na Tabela 3, verifica-se que as superfícies passivadas com  $\text{Cr}^{6+}$  são mais resistentes à corrosão do que aquelas passivadas com  $\text{Cr}^{3+}$ , sendo que os corpos de prova sem passivação apresentaram os maiores valores de velocidade de corrosão. Santos et al. (7), em seu estudo, realizando ensaios contra corrosão em aço carbono zincado e selado com cromatizante hexavalente e cromatizante trivalente, obteve resultados similares (7).

### Potencial de circuito aberto (OCP)

A Figura 2 mostra as medidas de potencial de circuito aberto para as amostras envernizadas estudadas.



**Figura 2 – OCP dos sistemas.**



Os potenciais de circuito aberto para os revestimentos com a camada passivante à base de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foram de aproximadamente  $-0,17$  V (ECS) e  $-0,28$  V (ECS), respectivamente. Já o revestimento sem passivação ficou em torno de  $-0,50$  V (ECS), sendo, como já esperado, o revestimento menos nobre e mais suscetível à corrosão, seguido do revestimento com passivação à base de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Observa-se que nas medidas dos sistemas com passivação ( $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ), houve um aumento (menos negativo) significativo do potencial de corrosão ao longo do tempo, o que significa que há o crescimento do filme passivo que protege a superfície, denotando a eficácia do filme passivo formado. O que controla a cinética de crescimento do óxido é a deposição (ou dissolução) de  $\text{O}_2$ .

Durante o crescimento do filme de óxido, existe a dependência de reações de transferência os íons nas interfaces; primeiro tem-se a interface metal/filme, onde os cátions migram em direção à superfície externa, após o crescimento do óxido é realizado na interface óxido/eletrólito pela deposição de ânions (íons  $\text{O}^{2-}$ ), ou pela dissolução de ânions e de íons metálicos, respectivamente. Portanto a formação do óxido ocorre, então, por oxidação do metal e deposição de  $\text{O}^{2-}$  e a dissolução do óxido ocorre por dissolução do metal e de  $\text{O}^{2-}$  (4).

### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de Bode são mostrados nas Figuras 3, 4, 5 e 6.

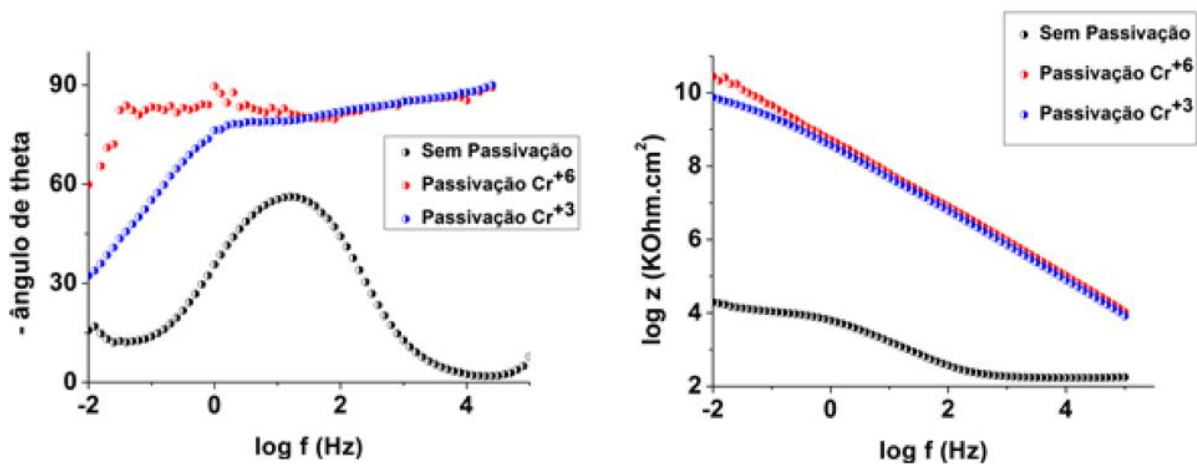


Figura 3 – Diagramas de Bode para a primeira hora de imersão.

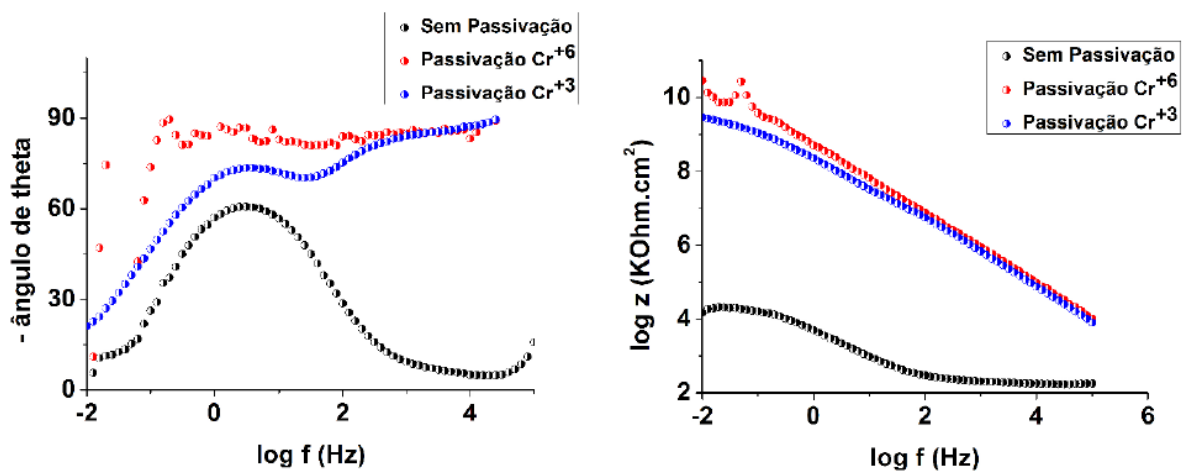


Figura 4 – Diagramas de Bode para 48 h de imersão.

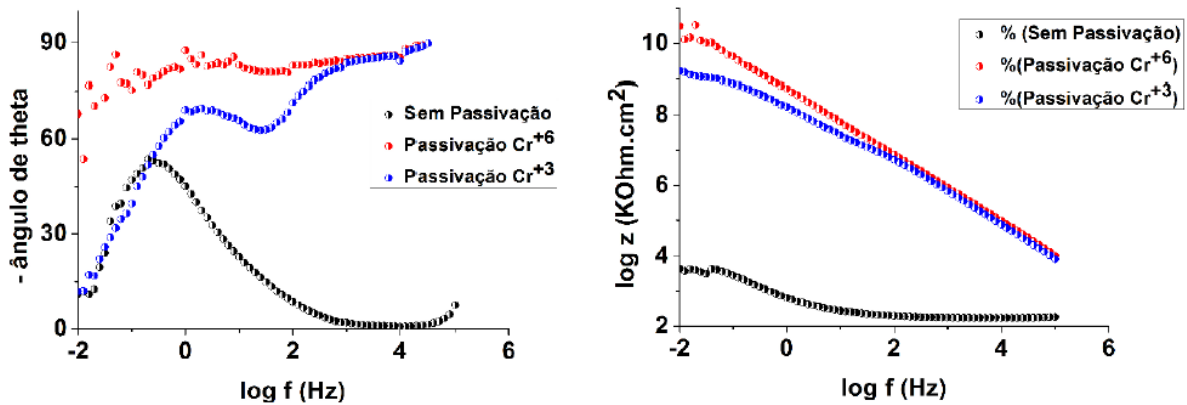


Figura 5 – Diagramas de Bode para 168 h de imersão.

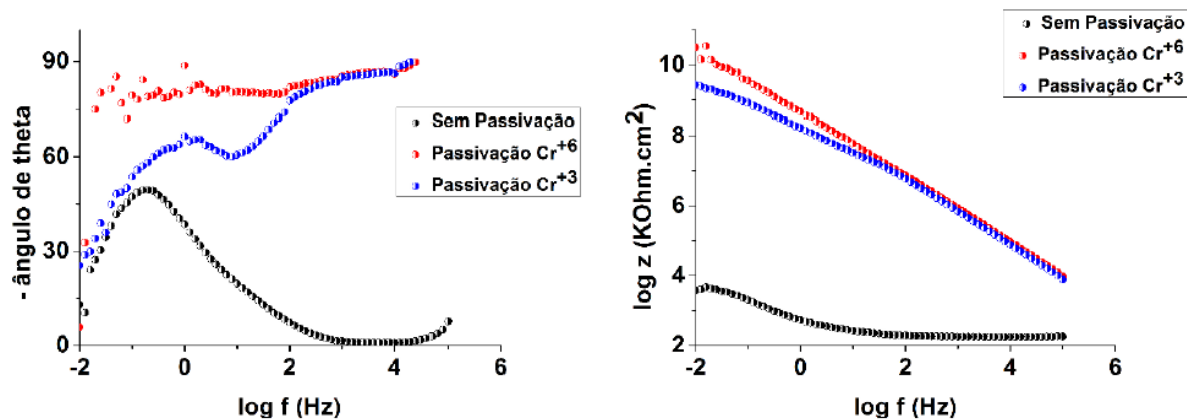


Figura 6 – diagramas de Bode para 336 h de imersão.

Analisando o comportamento dos sistemas estudados a partir dos diagramas de Bode, verifica-se que o módulo de impedância é maior para os sistemas revestidos com os filmes passivos, em comparação com o substrato sem revestimento que apresentou menor resultado para este parâmetro. Quanto maior o módulo de impedância, maior a proteção conferida ao substrato.

Observa-se também dois fenômenos distintos: os sistemas com passivação têm ângulo de fase em alta frequência, estando, assim, relacionados ao filme barreira, associado a boa adesão do verniz sobre o filme de passivação. Já o sistema sem o filme passivo apresenta um fenômeno em média frequência, associado à permeabilidade do eletrólito através do filme, isso indica, conforme observado anteriormente, à falta de adesão do verniz ao substrato de latão. Verifica-se, assim, que o filme passivo auxilia na aderência do verniz no substrato, conforme notado em todos os demais ensaios realizados.

Pelo fato do cromo ter elevada afinidade com o oxigênio, faz com que a combinação desses elementos forme um filme aderente que protege o material de subsequentes ataques corrosivos. Com o decorrer do tempo a camada de óxido aumenta, não acontecendo o mesmo com a de hidróxido e, aparentemente, existe um enriquecimento do filme passivo. Dentre as mais desejadas características da camada passiva, podemos citar a sua capacidade de autorregeneração, pois o cromo presente na liga continua a reagir com o oxigênio do meio (2).

A partir de 168 h de imersão até o final do ensaio, apenas no sistema sem passivação (Figuras 5 e 6) o fenômeno em média frequência foi deslocado para um fenômeno em baixa



frequência, o que significa que houve uma deterioração do filme formado, não havendo mais o verniz protetivo na superfície, tendo corrosão direta sobre o metal. Portanto, esse fenômeno em baixa frequência atribui-se aos produtos de corrosão formados.

Outra observação importante nestes ensaios é que a liga cobre/zinco (latão), em exposições atmosféricas, aciona um mecanismo de formação de uma película de óxido na sua superfície, devido ao oxigênio do ar, na qual essa camada é convertida devido à presença de água e dióxido de carbono na atmosfera. Esse processo atribui-se à passivação do latão. Forma-se uma camada aderente e não porosa em atmosferas com o ar seco, porém em atmosferas úmidas, a condensação da umidade saturada e o ácido carbônico atacam o latão, impedindo, assim, que haja a oxidação natural que daria a devida proteção ao material, havendo, deste modo, a formação de um produto de corrosão sob a forma de pó em regiões em que o zinco foi atacado. Esse produto não é aderente, não possibilitando a proteção da superfície galvanizada, é conhecido também como corrosão ou oxidação branca (5).

## Conclusões

---

Nas análises de MEV, o sistema sem o filme passivo, apresentou irregularidades, como fissuras, trincas e falta de contato entre o verniz e a camada de latão, o que não é observado nos corpos de prova com filmes passivos. Pelas análises de EDS, as espessuras das camadas em todas as amostras são similares, comprovando a pouca influência da espessura de camada nos demais resultados obtidos.

Nos ensaios de névoa salina, os revestimentos obtidos a partir da passivação à base de cromo hexavalente apresentam melhor desempenho frente à corrosão, em comparação ao obtido a partir da passivação à base de cromo trivalente, sendo que o revestimento sem o filme passivo apresentou o pior desempenho. Nos ensaios de perda de massa, observa-se que as superfícies passivadas com cromo hexavalente são mais resistentes à corrosão do que aquelas passivadas com cromo trivalente, sendo que os corpos de prova sem passivação obtiveram o maior valor de velocidade de corrosão.

As medidas de potencial de circuito aberto para o revestimento com a camada passivante a base de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foi de aproximadamente -0,17 V e -0,28 V, respectivamente, já o revestimento sem passivação está em torno de -0,50 V, sendo menos nobre e mais suscetível à corrosão que os sistemas com passivação.

Através do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, verificou-se que o módulo de impedância é maior para os sistemas revestidos com os filmes passivos, em comparação com o substrato sem revestimento que apresentou menor resultado.

Finalmente, podemos verificar que todos os resultados obtidos, leva-se a concluir que o filme passivo é um pós-tratamento necessário para evitar manchas de estocagem, proteger o material de subsequentes ataques corrosivos e para obter uma melhor aderência dos revestimentos orgânicos. Mesmo a passivação à base de cromo trivalente não atingindo a mesma resistência à corrosão que a passivação hexavalente, na situação real de utilização, se mostra adequada, pois atende o propósito do processo em questão que é não haver manchas de estocagem, tendo a vantagem de ser um revestimento ecologicamente correto, isento de elementos agressivos ao meio ambiente.

## Referências bibliográficas

---

- (1) DAVIS, J. R. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. 1. ed. Ohio: Materials Park, 2001. 279 p.

- (2) GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- (3) PANOSSIAN, Z. Cromatização, pós tratamento do revestimento de zinco: parte III. **Tratamento de Superfícies**, São Paulo, v. 87, p. 16-22, 1998.
- (4) GEMELLI, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- (5) ROSA, L. **Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrência prematura de oxidação branca**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- (6) NARAYANAN, T. S. N. S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – A review. **Advanced Materials Science**, v. 9, p. 130-177, 2005.
- (7) SANTOS, F. R. S.; CHAO, L. Y.; SILVA, M. R.; LIU, A. Estudo comparative entre o processo de cromatização hexavalente e trivalente. In: XI ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E VII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO. **Anais...** São José dos Campos: Revista UNIVAP, 2007.