

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018. As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação dos revestimentos orgânicos de verniz, curados através de cura térmica e UV, aplicados sobre os revestimentos metálicos de alumínio (*magnetron sputtering*) e prata (eletrolítico) em amostras de zamac

Josiele Davanzo<sup>a</sup>, Taís Sabedot Pertile<sup>b</sup>, Eliena Jonko Birriel<sup>c</sup>

### Abstract

Surface treatment is an effective technique in corrosion protection for substrates, whether metallic or non-metallic. The searching for new coatings procedures is connected to the development of clean technologies that generate less impact to the environment and the health. In this context, this study aims to evaluate the performance of the electrolytic silver coating compared to the aluminum coating applied by magnetron sputtering and the influence of varnish organic coatings cured by thermal curing and ultraviolet radiation. For this purpose, the coatings were applied to zamac substrates and characterized by salt spray, adhesion tests, matting resistance, porosity degree and scanning electron microscopy. The results show that the coating applied by magnetron sputtering and UV varnish as withstanding to longer exposure to salt spray (96 h). However, in the adhesion test it obtained a classification of three, a lower result than the other coatings evaluated. For the specific tests applied to the footwear sector, the magnetron sputtering coating and UV varnish did not show matting and did not present porosities in the surface. In the scanning electron microscopy analysis this coating presented a homogeneous and regular surface.

**Keywords**: Electroplating. Magnetron sputtering. Varnish. Thermal curing. UV curing. Corrosion.

### Resumo

Tratamentos de superfícies são técnicas utilizadas para proteção à corrosão dos substratos, sejam eles metálicos ou não. A busca por novas formas de revestimentos está aliada ao desenvolvimento de tecnologias limpas e que gerem menor impacto ambiental e à saúde. Neste contexto, este estudo tem como objetivo avaliar o desempenho do revestimento eletrolítico de prata em relação ao revestimento de alumínio aplicado por *magnetron sputtering* e a influência dos revestimentos orgânicos de verniz curados através de cura térmica e por radiação ultravioleta sobre estes revestimentos. Foram utilizados substratos de zamac e caracterizados pelos ensaios de névoa salina, aderência, resistência ao fosqueamento, grau de porosidade e análise de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicam que o revestimento por *magnetron sputtering* e verniz UV resistiu ao maior tempo de exposição à névoa salina (96 h). Porém, no ensaio de aderência obteve classificação três, menor resultado do que os outros revestimentos avaliados. Para os ensaios específicos de aplicação no setor calçadista, o revestimento de *magnetron sputtering* e verniz UV não

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Graduada, Engenheira Química - Universidade de Caxias do Sul

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Doutoranda, Engenheira Química, Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial - Universidade de Caxias do Sul

c Doutora, Professora, Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial - Universidade de Caxias do Sul

apresentaram fosqueamento e porosidades. Na análise de microscopia eletrônica de varredura este revestimento apresentou superfície homogênea e regular.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição. *Magnetron sputtering*, Verniz. Cura térmica. Cura UV. Corrosão.

### Introdução

Superfícies metálicas corroídas representam anualmente um prejuízo de bilhões de dólares às nações, com isso a utilização de revestimentos protetores é uma alternativa a economia de matéria-prima e recursos naturais (1).

Atualmente um substrato bastante utilizado nas indústrias, em especial no setor calçadista, é o zamac, que uma liga metálica composta por zinco, alumínio, magnésio e cobre, que devido a suas combinações conferem ao material excelentes propriedades de resistência, além de ser um material de baixo custo e baixo peso específico (2).

Nas últimas décadas a preocupação com o meio ambiente é crescente. Recentes políticas ambientais têm limitado as emissões de produtos tóxicos, tais como o cromo hexavalente, níquel, chumbo, solventes e cianeto, bem como proíbem a utilização desses elementos em determinados produtos. A substituição dos processos galvânicos, que são potenciais geradores de efluentes e de substâncias nocivas ao meio ambiente e a saúde humana, vêm sendo implantada cada vez mais pelas indústrias (3). Uma alternativa aos revestimentos galvânicos é a tecnologia de PVD (physical vapor deposition), em especial o processo de magnetron sputtering, que é uma tecnologia limpa, não gera efluentes para as estações de tratamento e possui resistência e propriedades semelhantes à eletrodeposição (4).

A utilização dos revestimentos orgânicos sobre as deposições metálicas é favorável, uma vez que a utilização de tintas e vernizes retardam e/ou inibem o processo corrosivo e conferem propriedades específicas no revestimento final. As restrições diante do uso de compostos orgânicos voláteis (VOC) têm contribuído para o desenvolvimento de novos processos químicos menos poluentes. Sabe-se que os revestimentos orgânicos são os principais responsáveis por emissões de VOC, uma vez que seus sistemas são a base de solventes, eliminados durante o processo de cura térmica (5). A tecnologia de cura através de radiação ultravioleta (UV) é uma alternativa a diminuição de emissões de VOC, pois seus solventes são reativos e permanecem no filme curado. Outra vantagem é a cura na temperatura ambiente, o que permite o revestimento de substratos sensíveis ao calor, como o zamac (6).

Desta forma, o presente estudo tem como objetivo avaliar a viabilidade da substituição do processo galvânico de prata pelo processo de *magnetron sputtering* de alumínio, uma vez que os dois revestimentos possuem aparência visual semelhante, e também avaliar a influência dos vernizes protetores curados através de cura térmica e cura UV sobre estes revestimentos.

## Metodologia

# 1. Corpos de prova

Os corpos de prova utilizados foram peças de zamac Z5, de 7,72 g de peso bruto e 1.664 mm² de área total. A Tabela 1 apresenta a composição química da liga de zamac Z5.

Tabela 1 - Composição química da liga de zamac Z5.

Composição % peso	Zn	Al	Mg	Cu	Pb máx	Fe máx	Sn máx	Cd máx
Liga Zamac Z5	94,4965%	3,9 a 4,3%	0,03 a 0,06%	0,7 a 1,1%	0,0040%	0,0350%	0,0015%	0,0030%

Os corpos de prova foram produzidos em injetoras sob pressão hidráulica, e em seguida passaram por processos mecânicos de vibro-acabamento e processos químicos de limpeza. Após as etapas de pré-tratamento, alguns corpos de prova foram separados para os ensaios no substrato de zamac Z5 e o restante dos corpos de prova foram encaminhados aos processos de galvanoplastia e *magnetron sputtering*.

A primeira etapa do processo de galvanoplastia consiste na limpeza do substrato através da imersão em soluções alcalinas. Em seguida as peças passaram por uma sequência de lavagens realizadas por imersão, ativação ácida em ácido sulfúrico 5% e mais enxágues por imersão. Após as etapas de limpeza as peças receberam a aplicação dos depósitos eletrolíticos de cobre alcalino, cobre ácido, níquel e prata e, por fim, a aplicação dos revestimentos orgânicos de verniz cataforético, sendo um deles curado através de cura térmica com o uso de estufas e outro curado através de cura UV com o uso de lâmpadas de mercúrio de média pressão. Entre cada processo de eletrodeposição as peças passaram por enxágues e ativação ácida em ácido sulfúrico 5%.

No Quadro 1 são apresentadas as condições operacionais dos processos de eletrodeposição, no Quadro 2 as condições operacionais do processo de verniz cataforético e cura térmica e no Quadro 3 as condições operacionais do processo de verniz cataforético e cura UV.

Quadro 1 - Condições operacionais dos processos de eletrodeposição.

Condições operacionais	Banhos de eletrodeposição			
	Cobre alcalino	Cobre ácido	Níquel	Prata
Ânodo	Cobre eletrolítico	Cobre fosforoso	Níquel	Inox 316
Densidade de corrente (A/dm²)	1	4	4	-
Tempo (min)	30	20	25	0,4
Temperatura (°C)	45-50	18-28	55-60	18-20
Agitação	Catódica	Ar	Ar	Catódica
Eletrólitos (composição)	60 g/L CuCN 28 g/L KCN Aditivos orgânicos	$\begin{array}{c} 220 \text{ g/L} \\ \text{Cu SO}_4 \\ 80 \text{ g/L} \\ \text{H}_2 \text{SO}_4 \\ \text{Aditivos} \\ \text{orgânicos} \end{array}$	250 g/L NiSO <sub>4</sub> 75 g/L NiCl <sub>2</sub> 45 g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Aditivos orgânicos	80 g/L KCN 3,5 g/L AgCN

Quadro 2 - Condições operacionais do processo de verniz cataforético e cura térmica.

Composição	Copolímero acrílico-uretano
Ânodo	Inox 316
Tensão (V)	30 a 60
Tempo (s)	30 a 60
Temperatura de processo (°C)	22 a 27
Agitação	Mecânica
Concentração ideal	200 g/L resina e 40 mL/L solventes
Temperatura de cura (°C)	130
Tempo de cura	40 minutos

Quadro 3 - Condições operacionais do processo de verniz cataforético e cura UV.

Nome comercial	Metal Clad UV
Composição	Copolímero acrílico-uretano + fotoiniciador
Ânodo	Inox 316
Tensão (V)	30-60
Tempo (s)	30-60
Temperatura de processo (°C)	22-27
Agitação	Mecânica
Concentração ideal	200 mL/L resina e 40 ml/L solventes
Pré-cura em estufa	70°C – 10 min.
Tipo de lâmpada	Mercúrio – 200 a 250 W/"
Comprimento de onda	360 nm com maior radiação UVA
Nível de radiação	4 J/cm <sup>2</sup>
Tempo de cura UV	1min. 30seg.
Distância lâmpada/peça	15 a 20 cm

No processo de *magnetron sputtering*, as peças primeiramente passaram por um processo de desengraxe químico alcalino e por imersão. Após, receberam a aplicação do revestimento orgânico de verniz, conhecido como verniz base e curado através de cura UV. Após aplicação do verniz base as peças receberam o depósito de alumínio, através do processo de *magnetron sputtering*, e por fim receberam a aplicação do revestimento orgânico de verniz, conhecido como verniz *top*, sendo um deles curado através de cura térmica com o uso de estufas e outro curado através de cura UV com o uso de lâmpadas de mercúrio de média pressão. Neste processo os vernizes foram aplicados através de pistolas pressurizadas, técnica conhecida como pulverização. No Quadro 4 estão descritos os parâmetros do processo do verniz base, no Quadro 5, os parâmetros do processo de *magnetron sputtering*, no Quadro 6 os parâmetros do processo de verniz *top* e cura UV e, no Quadro 7 os parâmetros do processo de verniz *top* e cura térmica.

Quadro 4 - Parâmetros do processo do verniz base e cura UV.

Tipo de verniz	Base UV
Composição básica	Poliéster acrilado
Viscosidade (cP – 25°C)	36,5
Forma de aplicação	Pistola
Flash off (min)	10
Intensidade de cura mW/cm <sup>2</sup>	UVA 280,3/UVB 229,6/UVC 71,1/UVV 244,9
Tipo de lâmpada	Mercúrio de média pressão
Tempo de cura (s)	20
Temperatura e umidade ambiente	Não controlado

Quadro 5 - Parâmetros do processo de deposição de alumínio por magnetron sputtering.

Parâmetros	Alumínio
Tipo de alvo utilizado	Al 5052F
% pureza	96-97% Al 2,2-2,8% Mg 0,4% Fe 0,15-,035% Cr 0,25% Si 0,10% Cu / 0,10% Mn / 0,10% Zn
Distância entre o alvo e as peças (mm)	150
Voltagem nominal (V)	1000
Amperagem nominal (A)	25
Gás de trabalho	Argônio
Vazão de gás (sccm)	80
Pressão de trabalho (mbar)	6x 10 <sup>-4</sup>

Quadro 6 - Parâmetros do processo do verniz top e cura UV.

Tipo de verniz	Top UV
Composição básica	Poliéster epóxi acrilato + catalisador resina alifática
Viscosidade (cP – 25°C)	34,5
Forma de aplicação	Pistola
Flash off (min)	10
Intensidade de cura mW/cm²	UVA 372,2/UVB 320,4/UVC 102,5/UVV 327,5
Tipo de lâmpada	Mercúrio de média pressão
Tempo de cura (s)	30
Temperatura e umidade ambiente	Não controlado

Tipo de verniz	Top térmico
Composição básica	Acrílico uretânico catalisado com isocianato alifático
Viscosidade (cP – 25°C)	26,20
Forma de aplicação	Pistola
Flash off (min)	10
Temperatura (°C)	80
Tempo de cura em estufa (min)	40
Temperatura e umidade ambiente	Não controlado

Quadro 7 - Parâmetros do processo de verniz top e cura térmica.

Os corpos de prova foram identificados conforme Quadro 8 para facilitar a identificação das amostras para a discussão dos resultados obtidos.

Revestimento	Identificação dos ensaios
Zamac liga Z5 sem revestimento	Zamac Z5
Prata eletrodepositada com verniz cataforético cura térmica	Ag ED T
Prata eletrodepositada com verniz cataforético cura UV	Ag ED UV
Alumínio depositado por magnetron sputtering com verniz top cura UV	Al PVD UV
Alumínio depositado por magnetron sputtering com verniz top cura térmica	Al PVD T

Quadro 8 - Nomenclatura de identificação dos revestimentos.

# 2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas no substrato de zamac Z5 sem revestimento e nos corpos de prova com revestimento orgânico de verniz, com o microscópio da marca Schimadzu, modelo Superscan SSX-550. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial. Foi necessária a aplicação de ouro nas amostras com revestimento. O equipamento utilizado foi uma metalizadora da marca Denton Vacuum, modelo DESK V. O ouro foi aplicado através de *magnetron sputtering*, com plasma de argônio.

### 3. Névoa salina

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM B117-16, em câmara fechada da marca Bass, modelo USX-6000/2012. As amostras foram analisadas conforme procedimento descrito na norma. As amostras permaneceram em ensaio por 240 horas e foram avaliadas a cada ciclo de 24 horas.

### 4. Aderência

O ensaio de aderência foi realizado conforme a norma ABNT NBR 15587:2013, que estabelece o método para fixação da pintura, banhos e vernizes em componentes metálicos e plásticos para calcados e artefatos.

# 5. Ensaio para avaliar a viabilidade de aplicação no setor calçadista - Determinação da resistência ao fosqueamento de peças niqueladas com verniz

O ensaio da determinação da resistência ao fosqueamento foi realizado conforme norma ABNT NBR 14369:2012, que estabelece o método para determinação do grau de proteção de camadas de verniz aplicadas sobre peças niqueladas, avaliando-se a perda de brilho dos revestimentos das peças, ocasionada pelo ácido fórmico. A norma estabelece que fosqueamentos leves não geram problemas no produto final (calçados e artefatos).

# 6. Ensaio para avaliar a viabilidade de aplicação no setor calçadista - Componentes metálicos para calçados e artefatos - Revestimentos protetores aplicados sobre peças injetadas de zamac e peças de aço - Determinação do grau de porosidade.

Este ensaio foi realizado conforme norma ABNT NBR 14223:2012, que estabelece o método para determinação do grau de porosidade de revestimentos protetores aplicados sobre peças injetadas de zamac e peças de aço. As bolhas de gás evidenciam a porosidade na peça devido à liberação de hidrogênio da reação do HCl com o zinco do zamac.

Classificação

Quadro 9 - Classificação dos níveis de porosidade.

Nível	Classificação
Nível 1	Não ocorreu formação de bolha.
Nível 2	A quantidade de bolhas formadas é muito pequena.
Nível 3	Ocorreu a formação de vários pontos com bolhas localizados principalmente nas quinas e bordas.
Nível 4	Ocorreu a formação de muitas bolhas que começam a aparecer alguns segundos após o início do ensaio.

Fonte: ABNT (2012).

### Resultados e discussão

## 1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 1 apresenta as micrografias de topo obtidas por MEV para a amostra de Zamac Z5 e para os revestimentos estudados, Ag ED T, Ag ED UV, Al PVD UV e Al PVD T com aumento de 500x e 5000x.

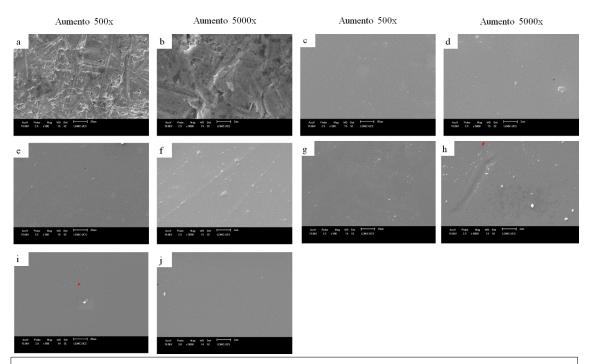


Figura 1 - Micrografia de topo obtidas por MEV para as amostras a e b) Zamac Z5, c e d) Ag ED T, e e f) Ag ED UV, g e h) Al PVD UV, i e j) Al PVD T.

Os resultados obtidos mostram que a amostra de Zamac Z5 (Fig. 1a e 1b) apresentou irregularidade na sua superfície. A irregularidade na superfície da amostra de Zamac Z5 pode estar associada com a composição da sua matriz metálica, bem como com o processo de produção das amostras. Durante o processo de injeção sob pressão é comum ocorrer a retenção de gases, geralmente ar aprisionado ou vapor de água, que consequentemente causam os poros e irregularidades na superfície da amostra (7). Já as amostras com revestimento apresentaram uma superfície homogênea e livre de poros. Em todos os sistemas é possível observar pontos de sujidades, conforme indicado por círculos azuis na Figura 1, uma vez que as amostras foram processadas em linha de produção e laboratório (aplicação do verniz cataforético UV) e as condições de operação das salas não são totalmente controladas.

Os revestimentos de Ag ED T (Fig. 1c e 1d) e Ag ED UV (Fig. 1e e 1f) foram aplicados sobre o revestimento metálico de prata e este aplicado sobre os revestimentos de níquel e cobre. Os revestimentos metálicos também conferem ao substrato superfícies uniformes, e portanto, também influenciam na homogeneidade dos revestimentos orgânicos. A amostra de Ag ED UV (Fig. 1f) apresentou pequenas irregularidades em sua superfície, que podem ser caracterizadas como riscos. Essas falhas podem estar associadas ao processo de eletroferese catódica, bem como com ao manuseio e armazenamento dessas amostras até a realização do ensaio.

Os resultados obtidos para as amostras de Al PVD T (Fig. 1g e 1h) e Al PVD UV (Fig. 1i e 1j) estão associados ao processo de pulverização por pistola, método utilizado para a aplicação dos revestimentos orgânicos nas duas amostras estudadas. Através da pulverização por pistola é possível se obter películas uniformes e com bom aspecto de depósito final (8). Outro fator é

que o verniz base UV nivela a superfície do zamac, para posterior aplicação do depósito metálico e dos vernizes *top* (9).

A imperfeição circulada na amostra Al PVD UV (Fig. 1h), caracteriza um amassamento do revestimento de Al PVD UV e a imperfeição destacada na Figura 1i foi decorrente da análise de MEV, pois devido ao aquecimento do feixe de elétrons, o mesmo causou pequenas falhas no revestimento durante a análise. Em todos os sistemas é possível observar pontos de sujidades, conforme indicado por círculos azuis na Figura 1.

### 2. Névoa Salina

A Figura 2 ilustra as amostras após 24 horas de ensaio, bem como ao término do ensaio após 240 horas.

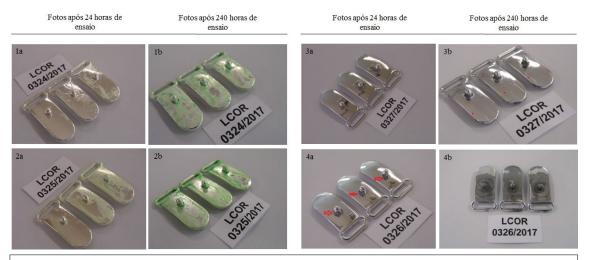


Figura 2 - Aspecto das amostras 1a e 1b) Ag ED T 2a e 2b) Ag ED UV 3a e 3b) Al PVD UV 4a e 4b) Al PVD T após 24 horas e 240 horas de ensaio.

As amostras da Figura 2 identificadas como 1a e 1b representam a amostra de Ag ED T. Com 24 horas de ensaio houve o craqueamento do revestimento, além de uma sutil corrosão verde. O aumento da corrosão verde mostrou-se progressivo durante todo o ensaio de névoa salina, tornando-se evidente ao final do ensaio. Esta corrosão verde, observada também na amostra de Ag ED UV, são oriundas do depósito de níquel eletrolítico e isto indica que tanto a camada de verniz cataforético, quanto a camada de prata foram deterioradas durante o ensaio. As amostras identificadas como 2a e 2b representam a amostra de Ag ED UV. Após 24 horas de ensaio houve o aparecimento de corrosão verde sutil. Com 48 horas de ensaio ocorreu o craqueamento do revestimento e o aumento de corrosão verde foi gradativo ao longo do teste.

A amostra de Al PVD UV (Fig. 2, 3a e 3b) manteve-se sem alteração em relação a condição inicial até 96 horas de ensaio. Com 168 horas houve o aparecimento de manchas escuras na borda das amostras e com 216 horas houve o aparecimento de corrosão branca sutil na superfície das três peças. A corrosão branca é característica do substrato de Zamac Z5, devido a presença de zinco (7). Na amostra de Al PVD T (Fig. 2, 4a e 4 b), após 24 horas de ensaio houve o surgimento de manchas escuras na superfície das três peças em torno da furação

central. O aumento das manchas escuras foi progressivo em torno da furação central, bem como o aparecimento de manchas escuras nas bordas durante todo o ensaio. As manchas escuras que foram observadas nas amostras de Al PVD UV e Al PVD T indicam que tanto o revestimento *top* orgânico, quanto o revestimento metálico de alumínio foram deteriorados durante o ensaio.

### 3. Aderência

No Quadro 10 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de aderência conforme norma ABNT NBR 15587:2013.

Amostras	Ensaio de aderência ABNT NBR 15587:2013
Ag ED T	Classificação 2
Ag ED UV	Classificação 0
Al PVD UV	Classificação 3
Al PVD T	Classificação 3

Quadro 10 - Resultado do ensaio de aderência conforme ABNT NBR 15587:2013.

Os resultados mostram que a amostra de Ag ED T apresentou classificação 2, pois ocorreu desprendimento do verniz ao longo dos cortes e nas suas interseções. A amostra de Ag ED UV obteve o melhor resultado no ensaio de aderência, uma vez que não houve destacamento da camada de verniz, nem mesmo ao longo dos cortes. A amostra de Al PVD UV apresentou classificação 3, pois ocorreu ao longo dos cortes o destacamento do revestimento orgânico de verniz, bem como do revestimento metálico de alumínio. O destacamento do verniz só foi observado onde também houve o destacamento do revestimento metálico, não ocorrendo destacamento nas outras regiões dos quadrados. A amostra de Al PVD T também apresentou classificação 3, o verniz destacou ao longo das bordas e também parcialmente em algumas regiões de alguns quadrados.

Uma possível falta de aderência nos revestimentos orgânicos pode estar associada a aplicação de duas camadas de tinta ou verniz, sem realizar uma pré-cura intermediária, causando falha de adesão entre camadas. Ou ainda, se os parâmetros de cura não forem adequados, provocando perda na qualidade e no desempenho à corrosão (10). A aderência é uma das propriedades mais importantes dos revestimentos orgânicos, uma vez que a maior parte das características de resistência à corrosão estão ligadas às propriedades de aderência. Quando a tinta ou verniz não possuem aderência satisfatória a propagação da corrosão sob o filme pode ocorrer rapidamente, uma vez que o rompimento do revestimento tende a ocorrer prematuramente (8).

### 4. Ensaios para avaliar a viabilidade de aplicação no setor calçadista

No Quadro 11 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de qualidade do setor calçadista.

Amostras	Resistência ao fosqueamento ABNT NBR 14369:2012	Porosidade ABNT NBR 14223:2012
Ag ED T	Ausente	Nível 1
Ag ED UV	Intenso	Nível 1
Al PVD UV	Ausente	Nível 1

Quadro 11 - Resultados dos ensaios de qualidade do setor calçadista.

Al PVD T	Ausente	Nível 1

Na Figura 3 estão as imagens das amostras após ensaio de resistência ao fosqueamento, conforme ABNT NBR 14369:2012.



Figura 3 - Amostras a) Ag ED T b) Ag ED UV c) Al PVD UV d) Al PVD T, após ensaio de resistência ao fosqueamento, conforme ABNT NBR 14369:2012.

As amostras de Ag ED T, Al PVD UV e Al PVD T não apresentaram fosqueamento, sendo classificadas como ausente. Já a amostra de Ag ED UV apresentou fosqueamento intenso (Fig. 3b), e, portanto, este revestimento não possui resistência ao ácido fórmico, uma vez que o fosqueamento ocorreu em toda a área das duas peças ensaiadas.

Os processos de transformação de pele em couro englobam diversas etapas, utilizando insumos químicos. Após a fabricação do calçado, ainda podem aparecer residuais destes produtos, o que pode provocar problemas de interação entre a peça metálica revestida e o couro do calçado. Pode-se citar como exemplo a corrosão, fosqueamento, desplacamento do revestimento, entre outros. O ácido fórmico, sulfeto de sódio e cloreto de sódio são alguns exemplos de produtos químicos utilizados no processo de fabricação do couro.

Na Figura 4 visualiza-se as amostras durante o ensaio de porosidade, conforme ABNT NBR 14223:2012.

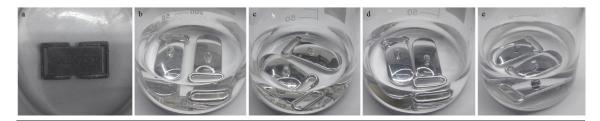


Figura 4 - Amostras a) Zamac Z5 b) Ag ED T c) Ag ED UV d) Al PVD UV e) Al PVD T durante ensaio de porosidade, conforme ABNT NBR 14223:2012.

A Figura 4a representa a amostra de Zamac Z5 sem revestimento. A amostra em contato com a solução de HCl a 3,5% apresentou a formação de bolhas de gás em toda a sua superfície, isto porque as ligas de zamac são atacadas por bases fortes e ácidos (11). Os revestimentos de Ag ED T, Ag ED UV, Al PVD UV e Al PVD T não apresentaram porosidade, uma vez que não houve a formação de bolhas de gás na superfície das amostras. Ainda conforme Figura 4, pode-se observar que os revestimentos de Ag ED T, Ag ED UV, Al PVD UV e Al PVD T não apresentaram porosidade, uma vez que não houve a formação de bolhas de gás na superfície das amostras. Os ensaios de MEV (Fig. 1) comprovam este resultado, pois não foram

observados poros nos revestimentos avaliados. Este resultado é satisfatório, pois a presença de poros afeta a resistência química dos revestimentos, ocasionando o processo corrosivo.

#### Conclusões

Observou-se através das análises de microscopia eletrônica de varredura que todos os revestimentos estudados, Ag ED T, Ag ED UV, Al PVD UV e Al PVD T, apresentaram superfície regular, homogênea e livre de poros.

No ensaio de exposição à névoa salina o revestimento de Al PVD UV foi o único que se manteve sem alteração em relação a condição inicial da amostra até 96 horas de ensaio.

No ensaio de aderência os revestimentos eletrolíticos, Ag ED T e Ag ED UV, apresentaram resultado superior aos revestimentos de *magnetron sputtering*, e isto pode estar associado ao processo de eletrodeposição e camada aplicada.

Nos ensaios para avaliar a viabilidade de aplicação no setor calçadista, os revestimentos de Al PVD T e Al PVD UV apresentaram comportamento satisfatório em todos os ensaios, sendo que não apresentaram fosqueamento e não apresentaram porosidades.

Contudo, além dos resultados dos ensaios, deve-se levar em conta um outro fator relevante em relação aos revestimentos estudados, que é a característica de serem ambientalmente amigáveis, e, neste contexto, os resultados obtidos pelo método de *magnetron sputtering* são promissores.

### Referências bibliográficas

- (1) TOCCHETTO, M.R.L.; PEREIRA, L.C.; TOCCHETTO, A.L. Indústria galvânica do Rio Grande do Sul: avaliação do gerenciamento ambiental, sob a ótica das melhores técnicas disponíveis (BAT). SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 13, 2006, Bauru. **Anais**...Bauru, 2006.
- (2) PENHA JR., F. Engenheiro. **Apresentação sobre ligas de zinco para fundição.** São Paulo: Grupo Votorantim, 2008.
- (3) REEVE, D.J. Environmental improvements in the metal finishing industry in Australasia. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 756-763, aug. 2007.
- (4) FIGUEIREDO, V.C.N. Morbidades referidas por trabalhadoras que produzem joias folheadas em Limeira, SP. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 36, n. 124, jul-dez. 2011.
- (5) NAVINSEK, B.; PANJAN.P; MILOSEV.I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 476-487, feb. 1999.
- (6) COUTINHO, F.M.B.; DELPECH, M.C; Poliuretanos como materiais de revestimento de superfície. **Polímeros**, v. 9, n.1, 1999.

- (7) FÜHR, L.T. Influência dos defeitos de solidificação na resistência à corrosão do zamac 5, 2012. Dissertação de mestrado em Tecnologia dos Materiais e Processos Industriais, ICET, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2012.
- (8) FAZENDA, J.M.R. (Coord.). **Tintas:** Ciência e Tecnologia. 4.ed. São Paulo, SP. E. Blucher. ABRAFATI, 2009.
- (9) GEIGER, M.A.H. Avaliação de revestimento de cromo e alumínio por sputtering como alternativa ao cromo galvânico. 2016. 116 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais) Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2016.
- (10) SCARABOTTO, M; SCIENZA, L.C. Efeito da variação das condições de cura em um sistema de pintura e-coat (epóxi) e pintura a pó (poliéster) aplicado em aço carbono. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21, 2014, Cuiabá. **Anais,** Cuiabá: CBECiMat, 2014.
- (11) BRESCIANI FILHO, Ettore. **Seleção de metais não ferrosos.** Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 1997.