

**UNIVERSIDADE FEEVALE
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**

ALEXANDER BERVIAN

**INFLUÊNCIA DA GLICERINA NA FORMAÇÃO DE ESTRUTURA POROSA
EM AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO**

Novo Hamburgo

2012

ALEXANDER BERVIAN

**INFLUÊNCIA DA GLICERINA NA FORMAÇÃO DE ESTRUTURA POROSA
EM AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO**

Trabalho realizado no Instituto de
Ciências Exatas e Tecnológicas,
Curso de Engenharia Industrial
Química – Habilitação em
Desenvolvimento de Matérias-
primas, como parte dos requisitos
para obtenção do título de graduação
em Engenharia Industrial Química.

Orientadora: Dra. Claudia Trindade Oliveira

Novo Hamburgo

2012

ALEXANDER BERVIAN

Trabalho de Conclusão de Curso, Bacharel em Engenharia Industrial Química, com o título Influência da Glicerina na Anodização de Aço Inoxidável Ferrítico, submetido ao corpo docente da Universidade Feevale, como requisito necessário para obtenção do título de graduação em Engenharia Industrial Química.

Banca examinadora:

Orientadora: Dra. Claudia Trindade Oliveira

Eng^o Gustavo Alberto Ludwig

Msc. Matias De Angelis Korb

Msc. Sandra Raquel Kunst

Novo Hamburgo, dezembro de 2012.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força e saúde para percorrer esse trajeto.

À minha família por todo apoio prestado e motivação nos momentos mais difíceis.

À minha namorada Cristina pelo afeto, compreensão, paciência e incentivo.

À minha orientadora, Professora, Mestre e Doutora Claudia Trindade Oliveira, pelo estímulo em buscar extrair de mim a essência e o potencial para a realização deste trabalho.

Ao professor César Eduardo Schmitt, pelas análises de condutividade e resistividade elétrica, técnica realizada no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale e a técnica química Greice Francieli de Oliveira pelas análises de MEV, EDS e preparo de soluções.

Ao Engenheiro Industrial Mecânico Gustavo Ludwig pela assistência no desenvolvimento das amostras e ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) – UFRGS pelas análises de AFM e Graziela Utzig pelo preparo de amostras e demais pessoas que ajudaram na conclusão deste trabalho.

À equipe do laboratório da Central Analítica da Universidade Feevale por disponibilizar os equipamentos para a realização de análises.

À banca de avaliação no julgamento deste trabalho.

RESUMO

A anodização de aços inoxidáveis ferríticos tem sido feita em larga escala para uso decorativo, em que se obtém uma camada barreira. Neste processo utiliza-se eletrólito comercial INCO (5M H_2SO_4 + 2,5M CrO_3) que é extremamente condutor. Estudos mostraram que a anodização de metais válvula em eletrólito contendo glicerina induz à formação de estruturas porosas ordenadas, pois a glicerina reduz a condutividade de eletrólito. Estas vêm tendo várias aplicações, principalmente na área de nanotecnologia. Desta maneira, uma alternativa para a obtenção de estruturas porosas em aços inoxidáveis ferríticos seria a adição de glicerina ao eletrólito comercial INCO. Com a finalidade de evitar a adição de cromo, neste trabalho, o aço inoxidável ferrítico foi anodizado em 2M de H_2SO_4 sem e com adições 10, 50 e 90% em volume de glicerina. As amostras foram analisadas quanto à morfologia, rugosidade e condutividade elétrica. Observou-se que com concentração maior que 90% de glicerina no eletrólito de anodização, ocorre uma redução da condutividade do mesmo, o que causa aumento do potencial de anodização. De acordo com os parâmetros estudados, é possível formar estrutura porosa em aço inoxidável ferrítico, no entanto, não se pode afirmar que ocorre a formação de óxido, mas que a adição de glicerina parece inibir o processo de dissolução.

Palavras-chave: anodização, aço inoxidável ferrítico, glicerina, estrutura porosa.

ABSTRACT

The anodization of ferritic stainless steels has been carried out on a large scale for decorative use in obtaining a barrier layer. In this process uses electrolyte commercial INCO (5M H₂SO₄ + 2.5 M CrO₃) which is extremely conductive. Studies have shown that anodizing valve metals in electrolyte containing glycerin induces the formation of porous structures arranged as glycerin reduces the conductivity of the electrolyte. These come with various applications, especially in the area of nanotechnology. Thus, an alternative for obtaining porous structures in ferritic stainless steels would be the addition of glycerin to the electrolyte commercial INCO. With the purpose of avoiding the addition of chromium in this work ferritic stainless steel was anodized in 2M H₂SO₄ without and with additions of 10, 50 and 90% by volume of glycerin. The samples were analyzed for morphology, roughness and electrical conductivity. It was observed that at concentrations greater than 90% glycerine in the anodizing electrolyte, there is a reduction in conductivity of the same, which causes increased potential for anodizing. According to the studied parameters, it is possible to form a porous structure in ferritic stainless steels, however, can not be said that there is the formation of oxide, but the addition of glycerin appears to inhibit the dissolution process.

Keywords: anodizing, ferritic stainless steel, glycerin, porous structure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito do teor de Cr na resistência à corrosão atmosférica de liga de Fe-Cr	14
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr	15
Figura 3 – Modelo de formação do óxido poroso proposto por Parkhutik e Shershulsky	17
Figura 4 – Modelo de células hexagonais	18
Figura 5 – Esquema do processo de anodização	30
Figura 6 – Esquema de montagem do método de 4 pontas para medição da condutividade elétrica	32
Figura 7 – Representação do sistema de microscopia de força atômica (AFM)	33
Figura 8 – Transientes de potencial medidos durante as anodizações	36
Figura 9 – Morfologia da amostra 100H anodizada em 2M H ₂ SO ₄ a 4 mA cm ⁻² por 3600 s. .	37
Figura 10 – Morfologia da amostra 90H10G anodizada em 2M H ₂ SO ₄ a 4 mA cm ⁻² durante 3600 s.....	38
Figura 11 – Morfologia da amostra 50H50G anodizada em 2M H ₂ SO ₄ a 4 mA cm ⁻² durante 3600 s.....	39
Figura 12 – Morfologia da amostra 10H90G anodizada em 2M H ₂ SO ₄ a 4 mA cm ⁻² durante 3600 s.....	39
Figura 13 – Morfologia de aço inoxidável ferrítico sem anodizar. Aumento de 5000X.....	40
Figura 14 – EDS das amostras anodizadas.....	42
Figura 15 – Percentuais dos elementos nas amostras	42
Figura 16 – Microscopia de força atômica (AFM) em 3D das amostras anodizadas.....	44

Figura 17 – Microscopia de força atômica (AFM) em 3D da amostra de aço inoxidável sem anodizar44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras de acordo com os eletrólitos de anodização	30
Tabela 2 – Medidas de pH e condutividade dos eletrólitos de anodização	35
Tabela 3 – Diâmetro dos poros das amostras de aço inoxidável ferrítico	40
Tabela 4 – Análises de EDS das amostras anodizadas	42
Tabela 5 – Valores de resistividade e condutividade de aço inoxidável puro e anodizado.....	43
Tabela 6 – Valores de Ra e Rz das amostras anodizadas	45

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
1 OBJETIVOS	13
1.1 OBJETIVO GERAL.....	13
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 PROPRIEDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	14
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS.....	15
2.3 ANODIZAÇÃO	16
2.3.1 Formação de óxidos barreira.....	16
2.3.2 Formação de óxidos porosos	17
2.3.3 Influência dos parâmetros elétricos	18
2.4 ANODIZAÇÃO EM AÇO INOXIDÁVEL	19
2.4.1 Mecanismo de dissolução-precipitação.....	21
2.4.2 Auto-organização dos poros nanométricos em sobrecamada de óxido anódico em aços inoxidáveis.....	21
2.4.3 Anodização em metais válvula com uso de glicerina.....	22
2.5 GLICERINA OU GLICEROL	24
2.5.1 Origens e produção de glicerina	24
2.5.2 Definições de glicerina	25
2.5.3 A química da glicerina.....	26
2.5.4 Aplicações da glicerina	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
3.2 ANODIZAÇÃO	29

3.3 DETERMINAÇÃO DO pH E DA CONDUTIVIDADE DOS ELETRÓLITOS	30
3.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA DO ÓXIDO	31
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	31
3.4.2 Espectrometria de dispersão de energia (EDS).....	31
3.5 MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS ÓXIDOS	32
3.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (<i>Atomic Force Microscopy</i> - AFM)	32
3.6.1 Parâmetro Ra	33
3.6.2 Parâmetro Rz	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 pH E CONDUTIVIDADE DOS ELETRÓLITOS	35
4.2 CURVAS DE ANODIZAÇÃO	35
4.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ANODIZADAS	36
4.4 ANÁLISE EDS	41
4.5 MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS AMOSTRAS ANODIZADAS	43
4.6 ANÁLISE POR AFM.....	43
CONCLUSÕES.....	46
ATIVIDADES FUTURAS	47
REFERÊNCIAS	48

INTRODUÇÃO

Atualmente o desenvolvimento econômico e social tem levado o ser humano a criar e desenvolver novas necessidades, produzindo dessa forma uma vasta quantidade de produtos e serviços. No entanto, esse crescimento dos últimos anos tem propiciado novas oportunidades de negócios para co-produtos gerados a partir de alguns processos da indústria.

Um desses co-produtos é a glicerina ou glicerol, que na forma comercial apresenta pureza acima de 95%, podendo chegar a 99% quando condicionada aos devidos tratamentos. Um dos processos onde essa substância é gerada é na produção de biodiesel e, em que cada 100 litros de biodiesel produzidos, obtêm-se em média 10 kg de glicerina.

Na área de tratamento de superfície utiliza-se a glicerina em eletrólitos durante o processo de anodização. A glicerina tem sido utilizada para formação de nanotubos auto-organizados em titânio, e outros metais válvula. Foi observado que o óxido formado sobre o magnésio por anodização apresentou menos fissuras devido ao fato do eletrólito de silicato conter glicerina. A glicerina garante uma alta viscosidade ao eletrólito, com isso diminuindo a condutividade do mesmo. Esta propriedade seria uma alternativa na anodização de aços inoxidáveis para obtenção de estruturas porosas.

Atualmente, a anodização de aços inoxidáveis é feita somente para efeito decorativo, utilizando eletrólito INCO, com condutividade extremamente elevada.

Até o presente momento, poucos estudos foram feitos sobre a anodização de aços inoxidáveis com eletrólitos contendo glicerina. Portanto, este estudo trata da anodização de aço inoxidável ferrítico AISI 430 em 2M ácido sulfúrico (H_2SO_4) com adições proporcionais de glicerina, visando à formação de estruturas porosas.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar a estrutura porosa e condutora sobre o aço inoxidável ferrítico obtida pelo processo de anodização.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Formar óxidos por anodização em aços inoxidáveis em diferentes concentrações (10, 50 e 90%) de glicerina no eletrólito;
- Avaliar os óxidos, quanto à condutividade elétrica;
- Caracterizar os óxidos quanto à morfologia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é alta em uma ampla faixa de condições, principalmente em se tratando de atmosfera ambiente. Sendo o cromo seu principal elemento de liga, adições de níquel e molibdênio melhoram a resistência à corrosão (CALLISTER JÚNIOR, 2006).

A presença do elemento cromo em determinados níveis em um aço inoxidável garante a esse material uma resistência contra à corrosão (CALLISTER JÚNIOR, 2006). A Figura 1 mostra os resultados dos estudos nessas ligas quando expostas a atmosfera industrial por um período de 10 anos, indicando a referida quantia de cromo necessária à proteção da liga contra ataques corrosivos (CFETP, 2010).

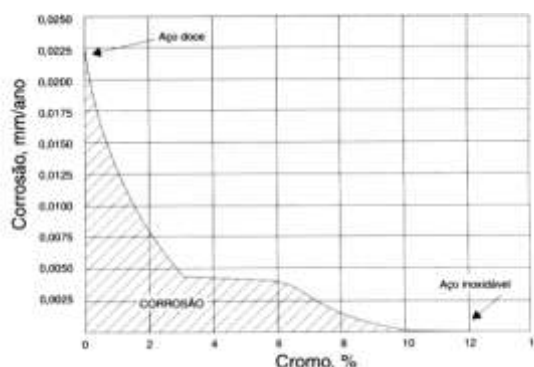


Figura 1 – Efeito do teor de Cr na resistência à corrosão atmosférica de liga de Fe-Cr

Fonte: CFETP, 2010

Esses materiais são apenas menos corrosíveis e mais resistentes a ataques do que os aços comuns, portanto não são completamente imunes à corrosão (HUNTZ et al., 2007).

O cromo dissolvido na rede do ferro forma uma fina película de óxidos na superfície do aço, protegendo o metal contra corrosão, denominada “camada passiva” (GIOSA, 2003).

Uma vasta diversidade de tipos de aços inoxidáveis pode ser obtida pela adição controlada de elementos de liga (Cr, Ni, Mo, Ti, Nb, etc.). Essas diferentes composições, permite desenvolver atributos específicos com relação às propriedades mecânicas e químicas.

Os aços inoxidáveis são representados por cinco famílias, de acordo com a microestrutura, estrutura cristalina das fases presentes ou tratamento térmico utilizado.

Segundo a classificação do “American Iron and Steel Institute” (AISI), essas famílias são as seguintes:

- aços inoxidáveis martensíticos (série 400), com 12-17% Cr e 0,1-1,0% C;
- aços inoxidáveis ferríticos (série 400), com 10,5-27% Cr e baixo C;
- aços inoxidáveis austeníticos (séries 200 e 300), com 17-25% Cr e 6-20% Ni;
- aços inoxidáveis duplex, com 23-30% Cr, 2,5-7% Ni e adições de Ti ou Mo;
- aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (série 600), que podem ser uma base austenítica ou martensítica, com adições de Cu, Ti, Al, Mo, Nb ou N.

Como este trabalho trata da anodização de aços inoxidáveis ferríticos, a seguir será dada maior ênfase para este tipo de liga.

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Para que a estrutura permaneça completamente ferrítica, é necessária a redução dos teores de nitrogênio e carbono, pois esses elementos contribuem para que o sistema se mantenha na fase austenítica. Outra solução viável é aumentar o teor de cromo (CALLISTER JÚNIOR, 2006).

A Figura 2 representa o diagrama de equilíbrio Fe-Cr, indicando o percentual de Cr da maioria dos aços inoxidáveis ferríticos comerciais (CIEŚLAK; DUBIEL, 1998).

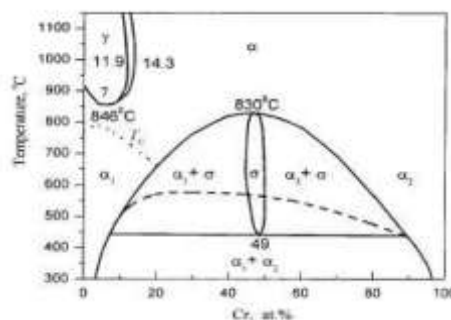


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr
Fonte: CIEŚLAK; DUBIEL, 1998

A característica de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis aliada à resistência mecânica torna esse material útil para diversas aplicações. Algumas utilidades estão relacionadas às aplicações no segmento de eletrodomésticos, utensílios domésticos, peças de veículos automotores e construção civil.

Outra aplicação importante é em eletrodo de difusão gasosa no uso de células à combustível de temperatura intermediária (600 a 800 °C), na forma de estrutura porosa e condutora. Esse material pode ser uma alternativa nos chamados eletrodos de difusão gasosa, permitindo que através da estrutura porosa circulem elétrons no sistema eletrodo/eletrocatalisador a base de platina (LINARDI; WENDT; ARICÓ, 2002).

Estruturas porosas podem ser obtidas de diversas maneiras, entre elas pode-se citar aquelas obtidas pelo processo de anodização. Este processo tem sido utilizado nos aços inoxidáveis apenas para fins decorativos, em que os óxidos formados são do tipo barreira e coloridos. Neste trabalho, o processo de anodização foi utilizado com a finalidade de obter estruturas porosas em aço inoxidável.

2.3 ANODIZAÇÃO

Anodização é um processo eletroquímico que promove a obtenção de um filme de óxido sobre o metal. Esse processo é decorrente da imersão de um metal em um banho contendo eletrólitos, ligado ao pólo positivo de uma fonte sendo, portanto o ânodo desse sistema. O cátodo pode ser um metal inerte, como por exemplo a platina. O processo de anodização possibilita a obtenção de óxidos barreira e óxidos porosos (ROBERT, 2002).

Como a característica dos óxidos obtidos por anodização é a proteção, o processo é largamente feito em metais válvula. No entanto, estudos já relatam outros tipos de metais que estão sendo submetidos a esse processo, como o aço inoxidável. A anodização neste metal tem como finalidade trabalhar a parte estética, colorindo o aço inoxidável. Este material geralmente é utilizado em estruturas para construção civil melhorando a resistência à corrosão da liga (WANG; DUH; SHIH, 1996).

Durante o processo de anodização inicialmente forma-se óxido barreira, podendo ou não, posteriormente formar óxido poroso, dependendo das condições de anodização.

2.3.1 Formação de óxidos barreira

Os óxidos barreira têm a capacidade de impedir a condução de elétrons, apresentando caráter resistivo. Eles têm uma espessura relativamente uniforme. Além disso, são compactos, densos e delgados (ABAL, 1996).

A espessura é designada como a distância que um íon metálico percorre pelo óxido através de determinada tensão. O potencial aplicado durante o processo de anodização é em torno de 1nm V^{-1} para o elemento alumínio (ABAL, 1996).

Para que ocorra a formação da camada barreira, o eletrólito não deve atacar quimicamente os óxidos formados. Ao aplicar um determinado potencial durante o processo de anodização, ocorre uma redução na densidade de corrente (ABAL, 1996).

2.3.2 Formação de óxidos porosos

A formação dos óxidos porosos ao contrário dos óxidos barreira, é favorecida em eletrólitos que atacam quimicamente o óxido. Isso ocorre devido à dissolução da camada barreira pelo eletrólito, provocando pontos de ataque na superfície desta. Essa produção acontece em seu interior, mais especificamente pelo início dos poros, no centro das células hexagonais. Um potencial é desenvolvido em cada ponto de ataque, sendo esta área considerada fonte de corrente. Na interface óxido-eletrólito existem íons, os quais fornecem oxigênio para transformar em óxido o local reatacado. Ao mesmo tempo, tende a ocorrer a diminuição da espessura da camada barreira que se forma pela ação da dissolução do eletrólito na base dos poros. Em seguida, há um alongamento dos poros, facilitando a entrada de íons e liberação calor, que auxilia na dissolução do filme de óxido, conforme Figura 3 (PARKHUTIK; SHERSHULSKY, 1992; COHEN, 1995).

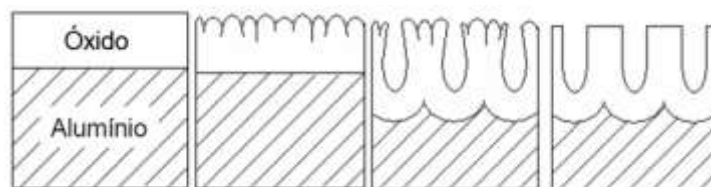


Figura 3 – Modelo de formação do óxido poroso proposto por Parkhutik e Shershulsky
 Fonte: PARKHUTIK; SHERSHULSKY, 1992

A formação de camada porosa tem espessura de alguns microns, composta de um arranjo de células hexagonais (4×10^8 células cm^{-2}), sendo cada uma composta por um longo e fino poro de aproximadamente 100 nm de diâmetro, conforme Figura 4.

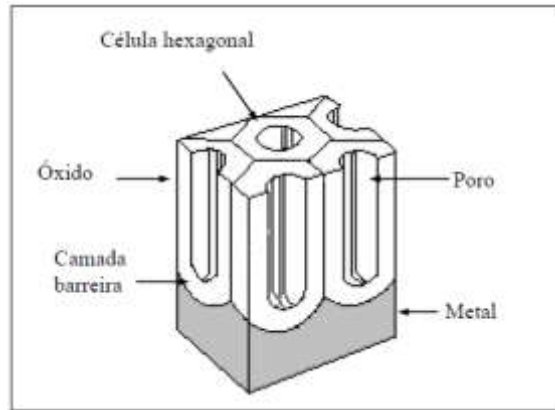


Figura 4 – Modelo de células hexagonais
Fonte: COHEN, 1995

Os óxidos porosos podem ser usados em ancoragens de pigmentos, prevenção contra a corrosão em indústrias automotiva e aeronáutica.

2.3.3 Influência dos parâmetros elétricos

A tensão elétrica aplicada no processo de anodização representa um parâmetro de suma importância, pois esta variável determina a porosidade das camadas. Um grande número de poros com tamanho extremamente pequeno é resultado de baixas tensões. Se o objetivo for a obtenção de poros maiores em menor quantidade deve-se aplicar uma tensão mais alta. Outra variável a ser considerada na anodização é a densidade de corrente. A espessura será diretamente proporcional ao tempo se esta for mantida constante. Ocorre uma diminuição da densidade de corrente progressivamente se a tensão for constante, acarretando num aumento do tempo de anodização e desenvolvimento da camada. Enquanto a camada é formada eletroliticamente, ocorre simultaneamente uma dissolução química parcial da mesma, limitando a espessura (ABAL, 1996).

A razão de formação e a razão de dissolução, eletroquímica e química, respectivamente serão iguais para um aumento da espessura, pois aumentará a área exposta e

ocorrendo uma maior dissolução de camada. Isso implica na estagnação da camada de óxido. Também acarretará numa camada externa pulverulenta, sem valor de proteção (ABAL, 1996).

2.4 ANODIZAÇÃO EM AÇO INOXIDÁVEL

Em aços inoxidáveis, a anodização tem sido usada para fins decorativos, para obtenção de óxidos coloridos, pelo processo “INCO” desenvolvido em duas etapas (EVANS; HART; SKEDGELL, 1973 apud ZHANG, 2003). A primeira consiste no colorimento químico e a segunda no endurecimento eletrolítico. Ambas são feitas em soluções e condições de tratamento variadas.

Stoermer, Rupp e Gauckler (2006) observaram pelo método de corrente pulsada ($2,5M CrO_3 + 5M H_2SO_4$) a $75\text{ }^\circ C$, que a cor e a espessura do filme tinham relação com o potencial aplicado. Esses óxidos contêm íons de CrO^+ e FeO^+ e as concentrações aumentam com o aumento do tempo de processo. A $70\text{ }^\circ C$, os óxidos existem sob a forma de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e Ni_xO , interferindo na cor e sua espessura pode variar de $0,1$ a $0,8\text{ }\mu m$ (XU et al., 1999). Devido ao potencial de oxidação, os íons de ferro são os primeiros envolvidos na reação anódica (LIN; DUH, 1996).

Nos métodos de varredura de corrente triangular em $5M H_2SO_4$ e $2,5M CrO_3$ e tratamento por endurecimento catódico, os filmes porosos de óxido de cromo e ferro tornaram-se mais compactos e enriquecidos em cromo após o tratamento de endurecimento (KIKUTI et al., 2007). Biaggio et al. (2003) observaram que a resistência à corrosão dos aços AISI-304 coloridos foram maiores do que os não coloridos, para o mesmo eletrólito, usando o método de potencial alternado com diferentes amplitudes.

Os resultados experimentais com HCl com a mesma solução anterior a $80\text{ }^\circ C$ pelo processo INCO (colorimento químico), INCO (colorimento químico + endurecimento eletrolítico) e usando corrente alternada ($2-6\text{ mA cm}^{-2}$) mostraram que a corrosão por pite é maior para o processo INCO (químico e endurecimento), seguido de corrente alternada do que o processo INCO (químico) (WANG; DUH; SHIH, 1996).

Alguns pesquisadores estudam eletrólitos livres de cromo para obtenção de óxidos coloridos.

Há um enriquecimento de cromo no filme passivo e aumento da espessura para as ligas 304, 316 e Incoloy 800 obtidos em $0,1M H_2SO_4$ com o potencial sendo aumentado de

-1V para 1V. Amostras de filmes obtidas ao ar mostraram a presença de cromo e ferro no filme passivo. O cromo é a espécie dominante no óxido para o filme crescido eletroquimicamente (BERA; RANGARAJAN; NARASIMHAN, 2000).

A anodização em aço inoxidável tem como único propósito o efeito decorativo nos dias atuais. Poucos trabalhos foram desenvolvidos para uso da anodização no tratamento de superfície de aço inoxidável (OLIVEIRA et al., 2010).

Através de mecanismos de dissolução/deposição com polarização pulsada em eletrólitos de ácido sulfúrico, é possível obter películas porosas em aço inoxidável (FUJIMOTO et al., 1999; FUJIMOTO; TSUJINO; SHIBATA, 2001; DOFF et al., 2011).

Kure et al. (2012) anodizaram aço inoxidável 304, com corrente constante de 100 A m^{-2} em eletrólitos de etileno glicol contendo 0,1M de NH_4F e variando o teor de água. O tempo de processo aplicado foi de 900 s. No início da anodização observaram picos de tensão de aproximadamente 10 V devido à resistividade do eletrólito. Para o eletrólito com 0,5M de água, a voltagem observada foi de 13 V. Para teores de água de 0,3M e 0,1M, as tensões atingiram picos de 70 V e 84 V respectivamente, e logo em seguida as tensões se mantiveram constantes em 39 V e 59 V, com formação de filmes porosos cilíndricos, com espessura de 3,9 μm e 3,5 μm , respectivamente. Análises apontaram distribuição uniforme de carbono e flúor. O teor de oxigênio aumentou para regiões externas, reduzindo assim o teor de espécies metálicas. As concentrações de ferro, cromo e níquel permaneceram praticamente iguais aos teores de aço inoxidável que não sofreram anodização (KURE et al., 2012).

No entanto, HABAZAKI et al. (2010) obtiveram formação de película nanoporosa anódica, submetendo ferro puro nas mesmas condições anteriores e usando 0,5M de água, sendo que o valor da tensão ficou constante em 35 V.

Filmes de óxido extremamente grossos e porosos foram obtidos em aço inoxidável tipo 304 por meio de polarização do material em 5M H_2SO_4 a 50-80 °C com aplicação de potencial de onda quadrada modulada. Os filmes formados são classificados em dois tipos, de acordo com os potenciais aplicados. Para filmes formados por aplicação de potencial anódico, Fe e Cr são dissolvidos ativamente no potencial mais baixo da onda quadrada em Fe^{2+} e Cr^{2+} , em seguida, ocorre a reoxidação no potencial mais alto, sendo formado principalmente óxido de Cr^{3+} . Para potencial catódico, o Fe e Cr se dissolvem em alto potencial, que se encontra na região transpassiva. Então os íons dissolvidos Cr^{6+} são reduzidos em óxido de Cr^{3+} em baixo potencial. A microscopia eletrônica de transmissão revelou que a película porosa consiste de grãos nanocristalinos de cerca de 20-30 nm de diâmetro, e tem muitas vias que ligam um ao outro para ser penetrada facilmente por íons e moléculas de água. A camada porosa é

composta basicamente de óxido de espinélio Cr_2FeO_4 com excesso de Cr (FUJIMOTO; TSUJINO; SHIBATA, 2001).

2.4.1 Mecanismo de dissolução-precipitação

Os tipos de filmes formados em aços inoxidáveis podem ser obtidos através de tensão alternada (AV) usando solução de ácido sulfúrico na presença de íons Cr^{6+} . Amostras de aço inoxidável SS304 foram anodizadas em 2M H_2SO_4 com aplicação de pulso de potencial modulado de onda quadrada e foram analisadas por AFM (ZHANG et al., 1999). Os autores definiram um mecanismo de “dissolução-precipitação” de íons metálicos em solução que ocorre devido à dissolução no início do crescimento dos filmes, podendo reagir com água formando hidróxidos metálicos e sendo adsorvidos na superfície do eletrodo, seguido da desidratação do hidróxido metálico. Com alguns ciclos de passivação com tensão alternada (AV), a superfície do eletrodo será coberta com uma película de óxido, impedindo a dissolução do substrato (OGURA, 1980 apud ZHANG, 2003).

Na vizinhança do contorno de grãos, a dissolução do filme é acentuada devido à existência de região esgotada de cromo tornando a superfície irregular. A taxa de crescimento da borda do poro é maior do que em qualquer outro lugar na película (HENTHORNE, 1972 apud ZHANG, 2003).

Um modelo explica que no processo de crescimento por passivação AV há um crescimento de uma película na etapa inicial, sendo que o eletrodo é coberto por uma película intacta. Na etapa posterior devido ao campo elétrico alternado, ocorre o colapso do filme e os poros ligam-se ao substrato e a solução é formada no filme. Então, os íons metálicos no substrato devido à dissolução ativa podem se difundir através dos poros para a interface filme/solução e participar do crescimento do filme (ZHANG et al., 1999).

2.4.2 Auto-organização dos poros nanométricos em sobrecamada de óxido anódico em aços inoxidáveis

Vários estudos desenvolvidos em titânio demonstram que a topografia da anodização

varia conforme a tensão, concentração do eletrólito e tempo de oxidação (ZWILLING; CERETTI; FORVEILLE, 1999; TSUCHIYA; SCHMUKI, 2005). A formação de nanotubos auto-organizados tem sido conseguida com sucesso em metais como tântalo (SIEBER; KANNAN; SCHMUKI, 2005), háfnio (TSUCHIYA; SCHMUKI, 2005), nióbio (SIEBER et al., 2005), tungstênio e zircônio (TSUCHIYA et al., 2005). Vignal et al. (2000) obteve a formação de arranjo quase-hexagonal dos poros, utilizando ácido perclórico sobre aço inoxidável 316L. O eletrólito era composto 5% de ácido perclórico e 95% de éter monobutílico de etilenoglicol. A primeira substância foi usada para promover a redução da ionização dos átomos metálicos em cátions metálicos em vez de formar óxidos metálicos. A segunda substância foi usada para garantir uma alta viscosidade ao eletrólito.

Martin et al. (2009) aplicaram uma intensidade de corrente sobre uma amostra de aço inoxidável 304L que variou de 0,1 a 0,6 A e as tensões variando de 15 a 60 V em banho eletrolítico contendo 5% de ácido perclórico e 95% de éter monobutílico de etilenoglicol. Os resultados indicaram que a distância entre os poros vizinhos variou de 80 a 100 nm e foram identificados contornos de grão com manchas brancas com 5 ou 7 poros, que podem estar associadas a defeitos na estrutura hexagonal com aparência de favo de mel. A dimensão de cada grão variou entre 1 e 2 μm . Os poros estavam dispostos em espaçamentos de 150 nm e apresentaram profundidade de 70 a 80 nm. A espessura das paredes medida foi de 30 a 40 nm (MARTIN et al., 2009).

Num segundo experimento realizado pelo mesmo autor com mesma constituição de eletrólito sobre uma superfície de aço inoxidável Duplex Uranus 50 (30% ferrita e 70% austenita) as superfícies dos grãos estavam lisas após polimento químico-mecânico com nanopartículas coloidais de óxido de silício. Após eletropolimento de 40 V, foram identificados grãos de ferrita maiores cobertos por um arranjo de poros. A distância interporos de ferrita e austenita observada foi de 200 e 150 nm, respectivamente. Os poros crescidos sobre ferrita apresentavam aparência mais profunda que as observadas em austenita. No entanto, os grãos sobre a austenita estavam mais organizados. Concluíram que o período de arranjo de poros depende do campo elétrico e da densidade de corrente.

2.4.3 Anodização em metais válvula com uso de glicerina

O dióxido de Titânio (TiO_2) é aplicado como fotocatalisador para técnicas de

fotodecomposição de água (FUJISHIMA; HONDA, 1972 apud TAGUCHIA 2012; MOR et al., 2005), de compostos orgânicos (LIU et al., 2008), como dispositivo de anti-ambaciamento de materiais (WANG et al., 2005), e em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) (GRATZEL, 2001; WEI et al., 2006; VARGHESE; PAULOSE; GRIMES, 2009). Para essa última aplicação é necessária uma grande área superficial de TiO_2 com filmes cristalinos. Na forma amorfa, esses semicondutores apresentam muitos defeitos em sua estrutura (VARGHESE; PAULOSE; GRIMES, 2009; CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

Os filmes nanoporosos e nanotubulares de TiO_2 têm despertado interesse devido às suas estruturas possuírem grande área superficial (GHICOV; SCHMUKI, 2009; MOR et al., 2006) e transporte superior de elétrons comparado com filmes de nanopartículas (KUANG et al., 2008; ZHU et al., 2007). Os filmes nanotubulares de TiO_2 formados por anodização usando eletrólitos orgânicos contêm íons fluoreto (GHICOV; SCHMUKI, 2009; MOR et al., 2006; KUANG et al., 2008; ZHU et al., 2007). A contaminação com esses íons deve ser evitada, pois forma estruturas amorfas.

Habazaki et al. (2010) anodizaram o titânio em eletrólito de glicerina à quente contendo K_3PO_4 e K_2HPO_4 com um volume de água reduzido, para o crescimento da espessura anódica de filmes mesoporosos de TiO_2 . Os diâmetros desses poros foram menores que os de nanotubos de TiO_2 obtidos por eletrólitos orgânicos contendo íons fluoreto.

O filme mesoporo de TiO_2 anodizado com K_2HPO_4 , K_3PO_4 e glicerina apresentou alta atividade fotocatalítica para decomposição de água e compostos orgânicos (HABAZAKI et al., 2010).

Muratore et al. (2010) utilizaram glicerina contendo eletrólitos de fluoreto com até 5% em volume de água com o intuito de produzir películas porosas de zircônio sob condições potencioestáticas controladas. Os resultados indicaram que o crescimento do filme estava condicionado à migração de flúor através de íons de óxido na camada barreira conduzindo a formação de regiões ricas em óxido em torno dos poros e outra região com presença de fluoreto na base do filme e entre os nanotubos.

Wu (2009) obteve revestimento cerâmico em magnésio fundido AZ91D pelo processo de MAO (*Micro-arc Oxidation*) em eletrólito contendo glicerina e silicato. Os autores observaram que a adição de glicerina ao eletrólito melhorou o desempenho do revestimento cerâmico, com a obtenção de menos poros e microfissuras. Os poros da amostra obtido a partir do eletrólito livre de glicerina apresentou um diâmetro de 8,5 nm. O diâmetro da amostra obtida com 4 mL L⁻¹ de glicerina foi de 2,63 nm. A adição de glicerina no eletrólito de silicato aumentou a capacidade de unidade de área de adsorção de íons negativos,

melhorando a capacidade e à resistência a corrosão do revestimento de MAO. A menor taxa de corrosão obtida foi para o revestimento formado no eletrólito contendo 4 mL L⁻¹ de glicerina. Essa concentração apresentou maior potencial de corrosão e a menor densidade de corrente de corrosão por meio de ensaio de corrosão eletroquímica com 3,5% de concentração de NaCl (WU, 2009). Como o trabalho trata da anodização em eletrólito contendo glicerina, é importante ter uma breve noção sobre este reagente.

2.5 GLICERINA OU GLICEROL

2.5.1 Origens e produção de glicerina

A glicerina já é conhecida pela humanidade há mais de um século, seja como aditivo em alimentos, em produtos farmacêuticos ou cosméticos e, sobretudo como matéria-prima para a obtenção de diversos outros produtos.

Glicerol é um termo que provém do grego “glycks” (RAMIZ, 1909 apud CASTELLÓ, 2009) que traduzido significa “doce”. Glicerina e glicerol são verbetes que designam o 1,2,3-propanotriol, conforme a nomenclatura IUPAC (International Union For Pure and Applied Chemistry). Além do sabor adocicado, suas propriedades organolépticas incluem o aspecto de líquido viscoso, inodoro e incolor.

Pelo fato de o biodiesel apresentar vantagens como redução das emissões veiculares poluidoras, ser uma fonte de combustível renovável sua demanda tem aumentado nos últimos anos.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e a Lei 11.097 (2005) estimularam a produção a partir de diversas oleaginosas. Esta lei determinou a utilização de um percentual mínimo obrigatório de 2% em volume no diesel comercializado em território nacional, passando este percentual a 5% a partir de 2013. No entanto, a Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) determinou que esta porcentagem entrasse em vigor já a partir de 1º de janeiro de 2010 (ANP, 2010).

Em função do aumento da produção de biodiesel houve um aumento da produção de glicerina, que é co-produto desta produção. São produzidos em torno de 10 kg de glicerina bruta a partir de 100 litros de biodiesel (PARENTE, 2003; NAE, 2005; APPLEBY, 2006).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2007), o consumo anual de glicerina no Brasil atingiu em torno de 13,5 mil toneladas, montante este que foi suprido sem dificuldades pelas indústrias químicas cuja capacidade instalada poderia garantir até 35,8 mil toneladas/ano.

Em 2009, a produção de glicerina atingiu 160 mil toneladas, sendo que a demanda média do país foi de 40 mil toneladas naquele ano (ABIQUIM, 2008). Esse excesso de produção cria então a necessidade de estudos e pesquisas ao aproveitamento da glicerina.

2.5.2 Definições de glicerina

O termo glicerina refere-se ao produto glicerol na forma comercial, com grau de pureza acima de 95%. São quatro os tipos de glicerina que podem ser obtidas: a bruta que contém resíduos do processo de fabricação do biodiesel, como catalisador, álcool, água, ácidos graxos e sabões; a loira, possuindo entre 75 e 85% de glicerol, após a bruta receber tratamento ácido, seguido de remoção dos ácidos graxos; de grau farmacêutico que representa a loira após ser bidestilada a vácuo e tratada com absorventes, apresentando mais de 99% de pureza; e a de grau alimentício totalmente isenta de etanol sendo obtida pela hidrólise de óleos e gorduras (BIODIESELBR, 2008 apud PINHEIRO; CÉSAR; BATALHA, 2010).

A glicerina proveniente da produção de biodiesel apresenta uma qualidade inferior à glicerina oriunda do processo tradicional de saponificação.

Na indústria, a oxidação da glicerina em presença de ácido sulfúrico à quente forma acroleína ou propenal. Esse composto tem sido utilizado como precursor do ácido acrílico, síntese do ácido nicotínico e inclusive gás lacrimogênio (MORRISON; BOYD, 1978 apud CASTELLÓ, 2009).

A acroleína é um aldeído insaturado, e por isso pode apresentar reações bastante singulares. Em presença de álcool pode formar acetal (um diéter) ou hemiacetal (um álcool-éter), desde que o álcool esteja em excesso e seja anidro (MORRISON; BOYD, 1978 apud CASTELLÓ, 2009).

A literatura alerta, ainda, para a transformação do glicerol em acroleína quando esta é aquecida a 165 °C em ambiente aberto, o que pode representar um risco à saúde do operador. A acroleína é tóxica se inalada, necessitando de cuidados especiais para

operações que envolvam aquecimento de glicerina em atmosfera oxidante (PATTY, 1962; REMIÃO, 2005; OXFORD UNIVERSITY, 2009 apud CASTELLÓ, 2009).

2.5.3 A química da glicerina

A glicerina apresenta facilidade em formar pontes de hidrogênio e ligações intermoleculares extremamente fortes, justificando seus pontos de fusão e de ebulição, quando comparados aos de outras substâncias de peso molecular semelhante (MORRISON; BOYD, 1978; ALLINGER et al., 1979 apud CASTELLÓ, 2009). Ela é considerada um poliálcool, fato devido que para cada um de seus três átomos de carbono há um grupamento hidroxila. Ligações intermoleculares com outras substâncias portadoras de hidroxila aumentam a miscibilidade com esses compostos (MORITA; ASSUMPCÃO, 1976; MORRISON; BOYD, 1978; ALLINGER et al., 1979 apud CASTELLÓ, 2009). As características da glicerina não se restringem a solubilidade em água, mas ela também é uma substância muito higroscópica (GARRIDO; GONZALEZ; ARECHEDERRA, 2007).

A glicerina participa das reações como se fosse um grupamento alcoólico. De acordo com MORRISON e BOYD (1978 apud CASTELLÓ, 2009) os álcoois formam íons carbônio em reações nucleofílicas. As cargas se distribuem melhor em moléculas mais extensas e a estabilidade acompanha a ordem preferencial das substituições, sendo o carbono secundário o mais reativo para essa substância.

Para os compostos que possuem a função de álcool primário, existe a possibilidade de oxidação para os compostos aldeídos. Essa reação pode ser considerada como reação de desidrogenação, pois há eliminação de dois átomos de hidrogênio para a ligação dupla com o oxigênio. São conhecidos por glicóis os álcoois que contêm dois grupos hidroxila em carbonos vizinhos (MORRISON; BOYD, 1978 apud CASTELLÓ, 2009).

A glicerina pode apresentar ruptura dessas ligações carbono-carbono de átomos adjacentes por oxidação através do ácido p-periódico (ALLINGER et al., 1979 apud CASTELLÓ, 2009).

Outra reação própria dos glicóis consiste na perda da água pelo glicol protonado seguida pelo rearranjo do íon carbônio por meio de transposição 1,2.

A glicerina pode formar ésteres, éteres, haletos, sais, aminas, aldeídos e compostos insaturados, como a acroleína (2-propenal). Pode sofrer reações de oxidação em apenas uma

das hidroxilas, formando a glicerose ou a dihidroxicetona (KIRK-OTHMER, 1951 apud CASTELLÓ, 2009).

2.5.4 Aplicações da glicerina

A glicerina pode ser consumida como matéria-prima nas indústrias farmacêutica, de cosméticos, alimentícia, têxtil, de tintas e resinas, de explosivos entre outras, observando os graus de pureza para cada aplicação (APPLEBY, 2006).

Segundo Andrade et al. (2008), um derivado da glicerina, o mono-oleato de glicerila, é um substituto em potencial dos emulsificantes utilizados em fluídos de perfuração de poços de petróleo.

Mota et al. (2009) apresentam diversos novos produtos e utilizam a glicerina provinda do biodiesel como matéria-prima. Entre os usos apresentam destaque:

- a) Produção de acetais a partir da glicerina para aplicações como aditivo para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina;
- b) Produção de éteres de glicerina para aplicações como aditivos para combustíveis e solventes;
- c) Produção de ésteres de glicerina para utilização como surfactantes;
- d) Produção de acroleína, na produção de polímeros super absorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos e na indústria alimentícia;
- e) Aplicações como agente anticongelante, na produção de polímeros e na produção de fibras sintéticas de poliésteres.

Segundo BiodieselBR (2008 apud PINHEIRO; CÉSAR; BATALHA, 2010) e Larsen (2009), a produção de biogás acontece por meio da adição de glicerina bruta na digestão anaeróbia, gerando uma fonte de energia renovável. O metano é o principal constituinte do biogás gerado, podendo inclusive ser substituto renovável do gás natural.

Donkin (2008) sugere uso da glicerina como fonte de alimentação para gado de corte e queima desses compostos nas caldeiras das próprias usinas de biodiesel. Mas, essas aplicações não são recomendadas por alguns pesquisadores devido ao alto grau de impureza

deste composto ou porque sua queima poderia gerar substâncias tóxicas (FAIRBANKS, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para execução deste trabalho, foram utilizadas amostras de aço inoxidável ferrítico e estas foram anodizadas em soluções de ácido sulfúrico com adições de 10, 50 e 90% de glicerina e foram analisadas quanto à morfologia e a condutividade elétrica. Foi preparada uma amostra de aço inoxidável ferrítico para cada tipo de eletrólito.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O aço inoxidável utilizado neste trabalho foi o ferrítico AISI 430 fornecido pela empresa Aços Riograndense, cuja composição química estava situada nos seguintes valores (16,11% Cr, 0,2563% Ni, 0,3467% Mn, 0,3587% Si). As amostras foram cortadas de uma chapa de espessura 0,5 mm, em dimensões 2,0 cm x 2,0 cm. Em cada amostra foi feito um orifício numa das extremidades para contato elétrico com fio de cobre.

Para preparação da superfície das amostras, foi feito lixamento com lixas d'água de carbeto de silício (SiC) na seguinte ordem: # 220, # 400, # 600, # 800, # 1200, # 2400 e # 4000. O polimento foi feito com pasta de diamante 1 μm e com álcool neutro na politriz da marca Pantec e modelo Polipan-U.

Depois da etapa de preparação da superfície, foi realizado o contato elétrico nas amostras com fio de cobre e recobrimento com 2 camadas de laca acetônica no lado não polido e cerca de 2 mm em cada borda do lado polido. Após esse processo, as amostras foram anodizadas nas soluções pré-definidas. Cada amostra permaneceu com uma área exposta de aproximadamente de 2,5 cm^2 durante o processo de anodização.

3.2 ANODIZAÇÃO

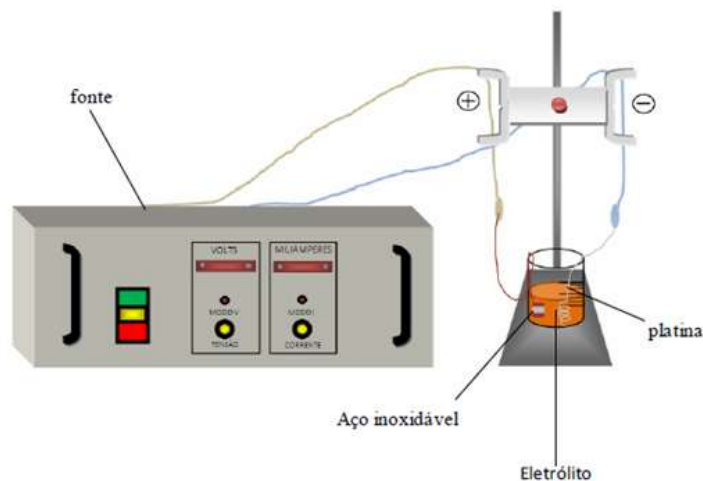
A anodização foi conduzida em eletrólito contendo 2M H_2SO_4 e glicerina, variando a proporção de ambas substâncias na mistura, conforme amostras identificadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras de acordo com os eletrólitos de anodização

Amostra	Eletrólitos de anodização
100H	100% volume de 2M H ₂ SO ₄
90H10G	90% volume de 2M H ₂ SO ₄ + 10 % volume de glicerina
50H50G	50% volume de 2M H ₂ SO ₄ + 50 % volume de glicerina
10H90G	10% volume de 2M H ₂ SO ₄ + 90 % volume de glicerina

Fonte: elaborado pelo autor

Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente. Neste processo foi aplicada uma densidade de corrente de 4 mA cm⁻² durante o período de 3600 s (LEITE, 2011). A amostra de aço inoxidável ferrítico foi o ânodo, sendo o cátodo de platina, o contra-eletrodo. O equipamento utilizado possui uma fonte de tensão que pode variar de 0-300 V e fonte de corrente de 0-500 mA. A Figura 5 mostra o esquema do processo de anodização.

**Figura 5 – Esquema do processo de anodização**

Fonte: material fornecido pelo Laboratório de Materiais – Universidade Feevale

3.3 DETERMINAÇÃO DO pH E DA CONDUTIVIDADE DOS ELETRÓLITOS

Para determinação da condutividade do eletrólito foi utilizado o Condutímetro Microprocessado QUIMIS[®] modelo Q795M2, localizado na Central Analítica da Universidade Feevale.

Retirou-se o eletrodo da solução tampão, efetuando a limpeza com água destilada e a secagem do mesmo com papel absorvente. A seguir, o eletrodo foi mergulhado na solução que continha a amostra e realizou-se a leitura no painel do equipamento. O procedimento descrito foi repetido com todas as amostras. A capacidade de medida do equipamento é de

1412 mS cm⁻¹, sendo que assim não foi possível determinar a condutividade das amostras com composição superior a 50% em volume de 2M H₂SO₄ e suas respectivas concentrações de glicerina.

A determinação do pH foi realizada na temperatura 25 °C no equipamento Marconi PA 200, versão 2.3, também localizado na central analítica. Retirou-se o eletrodo da solução tampão e rinsou-se o mesmo com água destilada. Efetuou-se a secagem com papel absorvente e mergulhou-se o eletrodo na amostra. Efetuou-se a leitura no painel do equipamento. O mesmo procedimento foi feito com todas as amostras.

3.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA DO ÓXIDO

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras, após anodizadas, foram devidamente metalizadas com alvo de ouro, como medida preventiva ao acúmulo de campos elétricos estáticos na amostra devido à irradiação elétrica durante a produção da imagem. Por consequência, a metalização também tem propósito de melhorar a construção da imagem, pelo fato das camadas depositadas emitirem mais elétrons que o material da amostra (GOLDSTEIN et al., 1992).

A análise morfológica do óxido foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura no aparelho MEV Jeol, modelo JSM-6510LV, em vista de topo, com aplicação de 20 kV de tensão, por meio de Imagem de Elétrons Secundários e com *Spot Size* (tamanho do feixe) de SS30.

3.4.2 Espectrometria de dispersão de energia (EDS)

O espectrômetro de dispersão de energia (EDS) é um equipamento de detecção de raios X característico, representando todo espectro de energia por um detector no estado sólido de Si (Li) ou Ge. Permite análise segundo uma direção da amostra, geração de imagens

de raios X de múltiplos elementos e mapeamento qualitativo (CRUZ et al., 2006). O espectrômetro encontra-se acoplado ao MEV.

3.5 MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS ÓXIDOS

A metodologia empregada para a determinação da condutividade elétrica das amostras foi pelo método de quatro pontas. Essa técnica tem como princípio a aplicação de uma corrente constante entre dois eletrodos e a medida da tensão entre os outros dois. A tensão entre as pontas supõe que, em lugar das fontes de corrente, existam fontes pontuais de carga $+Q$ e $-Q$ (ARAÚJO et al., 2003).

Uma fonte variável 20V/20A (produzida pela Universidade Feevale) foi empregada nas pontas externas, aplicando uma tensão, de modo a fechar o circuito de corrente. A corrente no circuito foi determinada através de um multímetro Minipa ET 2042C. Um segundo multímetro modelo Agilent 34401, foi utilizado para determinar a tensão nas pontas internas. O esquema descrito está representado pela Figura 6.

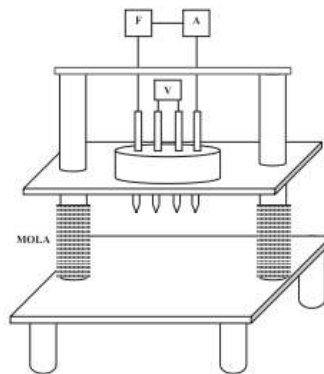


Figura 1. Esquema mostrando a configuração utilizada no sistema quatro pontas: (F) fonte de corrente; (A) amperímetro e (V) voltímetro

Figura 6 – Esquema de montagem do método de 4 pontas para medição da condutividade elétrica

Fonte: ARAÚJO et al., 2003

3.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (*Atomic Force Microscopy - AFM*)

Essa metodologia realiza uma varredura sobre a superfície da amostra por uma ponteira de alguns microns de comprimento e aproximadamente 20 nanômetros de diâmetro,

integrada em um cantiveler flexível formando o conjunto denominado de sonda, conforme Figura 7. Diferentes interações são detectadas em função da estrutura do material, e assim provocam deflexões sendo então captadas e processadas por um computador. São transformadas em imagens topográficas de superfície bi e tridimensionais (FERREIRA; YAMANAKA, 2006).

Estabelece-se uma linha média paralelamente à direção do perfil, marcando-se a origem quando a soma das áreas superiores e inferiores forem nulas (SILVA, 2006).

A análise de AFM foi efetuada no equipamento da marca SHIMADZU, modelo SPM 9500J3, através do modo de contato no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

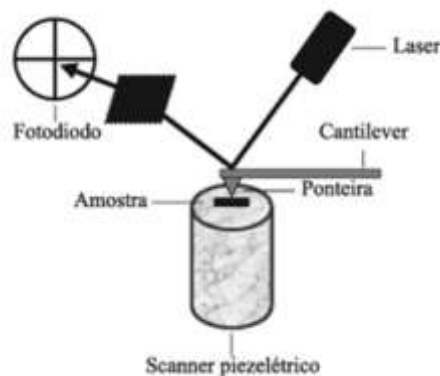


Figura 7 – Representação do sistema de microscopia de força atômica (AFM)

Fonte: FERREIRA; YAMANAKA, 2006

3.6.1 Parâmetro Ra

É definido como sendo a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média na amostragem (GONZÁLES, 1998).

Em se tratando da necessidade do controle da rugosidade nas linhas de produção, esse parâmetro é o mais empregado na indústria, sobre superfícies nas quais os acabamentos apresentam os sulcos, devido a seu processamento geralmente mecânico, com orientação bem definida. Geralmente os valores das rugosidades das superfícies estão de acordo com a sua curva distribuição de amplitude e permitindo assim ser usado em diversas aplicações (GONZÁLES, 1998).

Esse parâmetro não permite definir irregularidades para superfícies oriundas de processamentos diferentes, sendo que não há nenhuma diferenciação entre vales e picos, não podendo dessa maneira ser empregado para materiais com alta frequência de picos e vales (GONZÁLES, 1998).

3.6.2 Parâmetro Rz

Esse parâmetro representa a soma da altura máxima dos picos do perfil, Z_p , com a profundidade máxima dos vales do perfil, Z_v . Ele indica a distribuição média da superfície vertical, podendo apresentar alta definição da superfície. Não indica a forma do perfil e a distância entre as ranhuras (GONZÁLES, 1998).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 pH E CONDUTIVIDADE DOS ELETRÓLITOS

A Tabela 2 mostra os valores de pH e condutividade dos eletrólitos utilizados nas anodizações.

Tabela 2 – Medidas de pH e condutividade dos eletrólitos de anodização

Amostra	pH eletrólito	Condutividadedo eletrólito (mS cm ⁻¹)
100H	0,41	> 1412
90H10G	0,42	> 1412
50H50G	0,48	> 1412
10H90G	0,74	394 E-3

Fonte: elaborado pelo autor

Observa-se que todos os eletrólitos apresentam pH ácido e condutividade elevada medida até 50% em volume de glicerina no eletrólito. No entanto, não foi possível determinar a condutividade para os eletrólitos contendo 50% em volume ou mais de 2M H₂SO₄ devido à limitação do equipamento. Observa-se que com o aumento da quantidade de glicerina, ocorre uma tendência ao aumento do pH, o que fica evidente em 90% de glicerina. Assim mesmo, esse aumento de pH é pequeno, não perdendo o caráter ácido do eletrólito. Com este percentual de glicerina, foi possível medir a condutividade do eletrólito, esta apresentou o valor menor comparativamente aos demais eletrólitos.

4.2 CURVAS DE ANODIZAÇÃO

A Figura 8 mostra os transientes de potencial medidos durante as anodizações das diferentes amostras utilizadas neste trabalho. Observa-se que as amostras com até 50% em volume de glicerina (100H, 90H10G e 50H50G) apresentaram potencial de anodização de

aproximadamente 1,5 V, mantendo o mesmo comportamento. Por outro lado, a amostra 10H90G aumenta este valor de potencial para aproximadamente 15 V. Este aumento abrupto de potencial indica a provável formação de óxido nesta amostra. No entanto, este comportamento não foi observado para as demais amostras, devido provavelmente à condutividade elevada do eletrólito, provocando intensa dissolução no óxido, não havendo tempo suficiente para a formação do óxido.

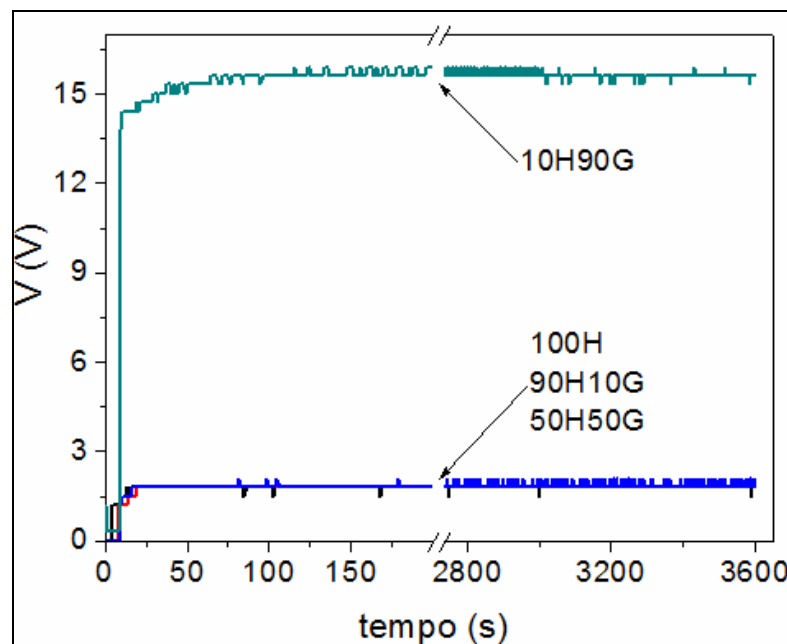
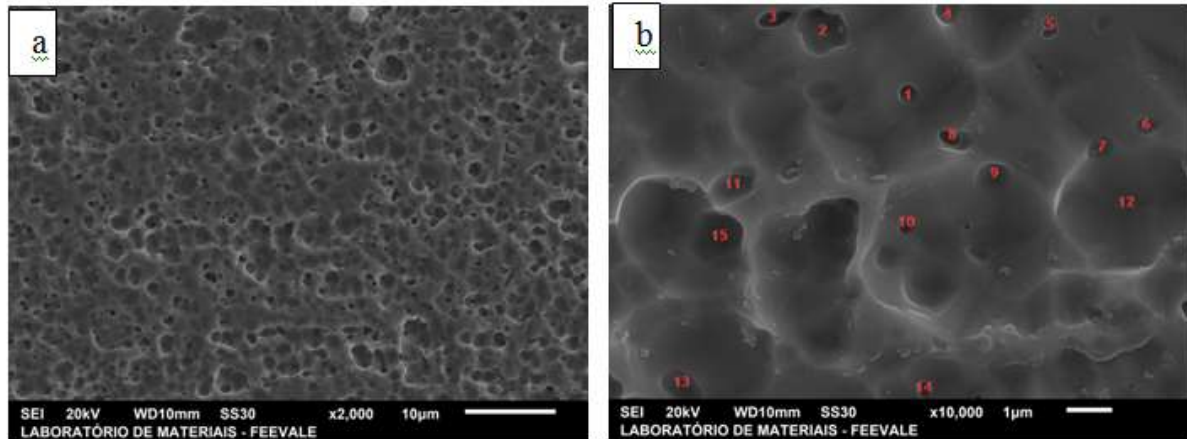


Figura 8 – Transientes de potencial medidos durante as anodizações
Fonte: elaborado pelo autor

4.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ANODIZADAS

Na Figura 9 está representada a morfologia da amostra 100H (anodizada somente em 2M de H_2SO_4). Sendo que na Figura 9a é apresentado numa magnitude de 2000X e a Figura 9b é ilustrado numa magnitude de 10000X.



**Figura 9 – Morfologia da amostra 100H anodizada em 2M H₂SO₄ a 4 mA cm⁻² por 3600 s.
(a) aumento de 2000X e (b) aumento de 10000X**

Fonte: elaborado pelo autor

Observa-se na Figura 9 a formação intensa de poros associado possivelmente a um processo de dissolução mais intenso do que a formação de óxido. Leite (2011) observou comportamento semelhante, porém anodizadas em eletrólito INCO (2,5M Cr₂O₃ + 5M H₂SO₄). Outros autores descrevem o processo de dissolução durante a anodização. Em condições similares Doff et al. (2011) observaram que a curva de polarização indicou que a dissolução é acompanhada pela evolução significativa de hidrogênio, enquanto a redução do oxigênio pode acompanhar o crescimento do filme passivo. O filme parece ser finamente poroso semelhante à película produzida em condições anódicas e revela fissuras ao longo dos contornos de grão do aço inoxidável devido à dissolução melhorada nestes locais. O crescimento do filme é obtido através de ciclos de dissolução de aço inoxidável, ou sob condições de ativação ou transpassivação, e a subsequente deposição do material no filme. A análise mostrou uma rica película de cromo, semelhante aos resultados anteriores para o aço inoxidável 304 (FUJIMOTO; TSUJINO; SHIBATA, 2001 apud DOFF et al., 2011), que é favorecida pela relativamente dissolução lenta do óxido de cromo em comparação com o óxido de ferro no eletrólito (CASTLE; CLAYTON, 1977; HAUPT; STREHBLOW, 1995 apud DOFF et al., 2011).

Um mecanismo para a passivação do ferro foi proposto (OGURA, 1977; OGURA; SATO, 1978; OGURA; MAJIMA, 1978), ou seja, o ferro dissolve-se primeiro como íon ferroso, formando em seguida, hidróxido férrico com água e, finalmente formando filme, que consiste na desidratação do hidróxido férrico. Estes processos podem geralmente ser simplificados como se segue, embora seja conhecido (OGURA; SATO, 1978) que os anions na solução, especialmente as espécies contendo oxigênio, participam da reação de passivação:

- (i) $M \rightleftharpoons M^{2+} + 2e$
(ii) $M^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3H^+ + e$
(iii) $2M(OH)_3 \rightleftharpoons M_2O_3(H_2O)_3$

Em que M representa o metal, $M(OH)_3$ o hidróxido metálico, e $M_2O_3(H_2O)_3$ a película passiva (OGURA, 1980 apud ZHANG, 2003).

No entanto, na vizinhança do contorno de grão, a dissolução do filme é acentuada devido à existência de região esgotada de cromo (HENTHORNE, 1972 apud ZHANG, 2003), tornando a superfície irregular. (OGURA, 1977).

A Figura 10 mostra a morfologia da amostra 90H10G (anodizada em 90% volume de 2M H_2SO_4 + 10% volume de glicerina). Observa-se novamente a formação intensa de poros. No entanto, o processo de dissolução parece menos intenso com a adição de glicerina. Estudos realizados em anodização (pelo método de *Micro-arc Oxidation* - MAO, também conhecido por *Dielectric Breakdown*) de magnésio em eletrólito contendo silicato com adição de glicerina mostraram que houve melhora no desempenho do revestimento, formando menos poros e microfissuras (WU, 2009). A adição de glicerina ao eletrólito base aumenta a manutenção da estabilidade do processo de oxidação por micro-arco diminuindo o tamanho das faíscas. Isso resulta em poros mais homogêneos de menor tamanho sobre os revestimentos cerâmicos (WU, 2009).

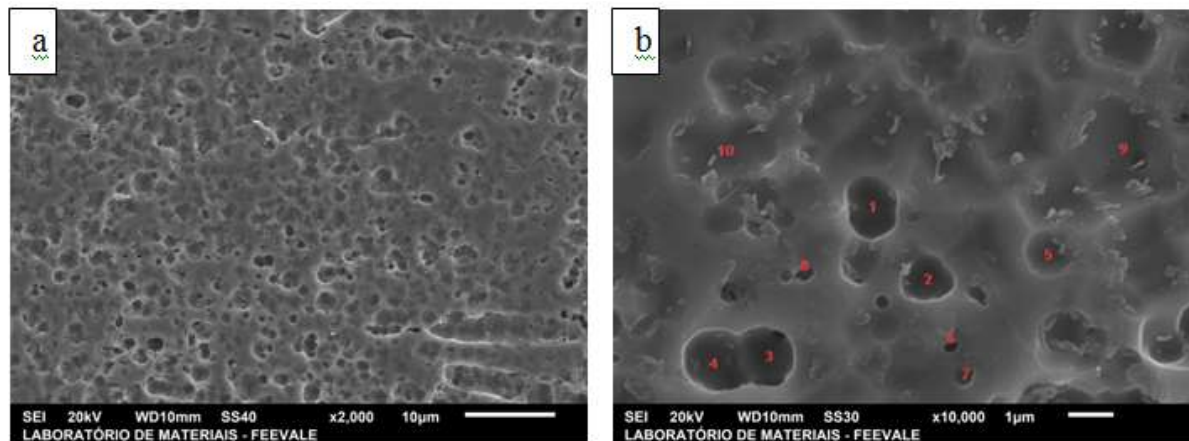


Figura 10 – Morfologia da amostra 90H10G anodizada em 2M H_2SO_4 a 4 mA cm^{-2} durante 3600 s. (a) Aumento de 2000 X e (b) aumento de 10000X

Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 11 mostra a morfologia da amostra contendo 50% de volume de glicerina, 50H50G. Observa-se uma menor quantidade de poros, aparentemente menos profundos que os das Figuras 9 e 10. Como a glicerina parece diminuir a condutividade do eletrólito (para

este eletrólito não foi possível medir a condutividade), uma vez que aumenta a viscosidade do eletrólito (MARTIN et al., 2009), provavelmente o aumento da quantidade de glicerina ao eletrólito diminui o processo de dissolução, com isso formando menos poros.

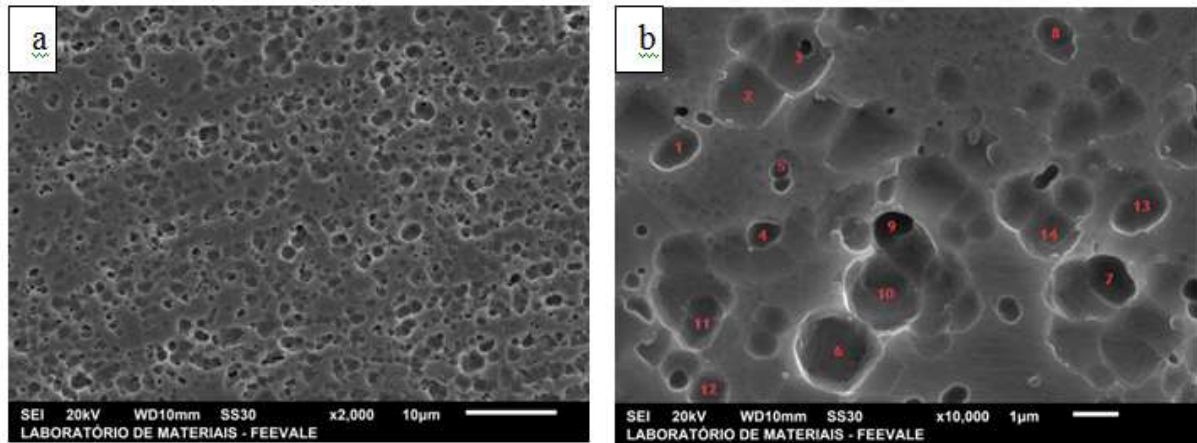


Figura 11 – Morfologia da amostra 50H50G anodizada em 2M H₂SO₄ a 4 mA cm⁻² durante 3600 s. (a) Aumento de 2000 X e (b) aumento de 10000X

Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 12 mostra a morfologia da amostra anodizada com 90% em volume de glicerina, 10H90G. Observa-se novamente a formação de poros, porém em menor quantidade. Isto está de acordo com o observado para as demais amostras, de que o aumento da quantidade de glicerina diminui o processo de dissolução, com a menor formação de poros, deixando uma superfície mais homogênea.

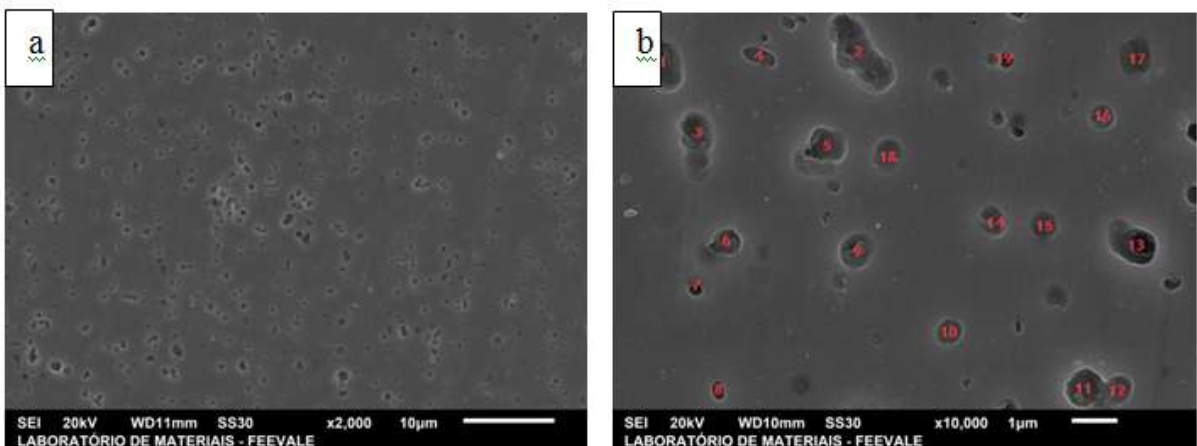


Figura 12 – Morfologia da amostra 10H90G anodizada em 2M H₂SO₄ a 4 mA cm⁻² durante 3600 s. (a) Aumento de 2000 X e (b) aumento de 10000X

Fonte: elaborado pelo autor

A Tabela 3 mostra a média dos pontos indicados nas Figuras 9b, 10b, 11b e 12b das medidas de diâmetro dos poros. Observa-se que existe uma variação nos diâmetros dos poros,

aumentando para as amostras 90H10G e 50H50G e diminuindo para a amostra 10H90G. Esperava-se que houvesse uma diminuição no tamanho e quantidade dos poros, o que ficou evidente nas microscopias das Figuras 9a, 10a, 11a e 12a. Como as medidas dos poros foi aleatória, provavelmente não foi analisado um número significativo de poros, indicando neste caso a necessidade de obter mais dados para a confiabilidade da medida. Os diâmetros dos poros foram medidos pelo programa Image Tool versão 3.0.

Tabela 3 – Diâmetro dos poros das amostras de aço inoxidável ferrítico

Amostra	Média (μm)	Desvio padrão
100H	0,84	0,60
90H10G	1,28	0,77
50H50G	1,20	0,42
10H90G	0,72	0,23

Fonte: elaborado pelo autor

A seguir segue a Figura 13, representando a amostra de aço inoxidável ferrítico sem anodização para fins de comparação com as amostras não anodizadas. Percebe-se que a amostra sem anodização não apresenta poros na superfície e sim “esferas”. A fim de comprovar se as esperas eram oriundas da incrustação da pasta de polimento ou do processo de polimento foi feito EDS nas esferas e no metal base e se observou os mesmos elementos químicos nos dois EDS. As análises de EDS mostraram a presença dos mesmos elementos (Fe, Cr, C, O e Au) nas “esferas” e na superfície polida, indicando que esta morfologia pode estar associada ao processo de polimento (LEITE, 2011).

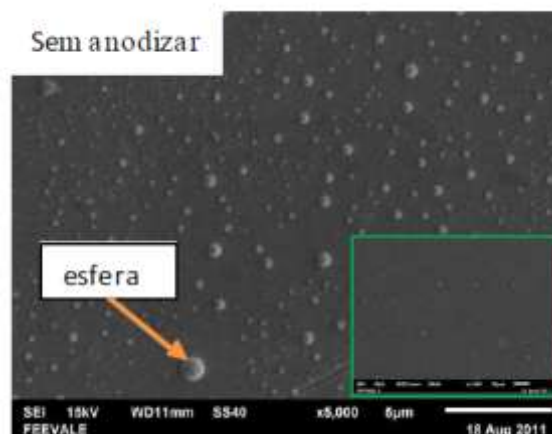


Figura 13 – Morfologia de aço inoxidável ferrítico sem anodizar. Aumento de 5000X

Fonte: Leite (2011)

4.4 ANÁLISE EDS

A Tabela 4 mostra os resultados de EDS das amostras anodizadas. Observa-se em todas as amostras que a quantidade de oxigênio, ferro e cromo manteve-se praticamente inalterada com a variação do eletrólito de anodização. Apesar da técnica de EDS ser uma análise semi-quantitativa, o que indica a confiabilidade somente dos elementos presentes e não de suas quantidades, é possível prever a formação de óxido, com a quantidade de oxigênio.

Tabela 4 – Análises de EDS das amostras anodizadas

Amostra		Percentual atômico		
		O	Fe	Cr
100 H	Ponto 1	60,00	32,91	7,09
	Ponto 2	59,94	32,76	7,20
	Ponto 3	60,00	32,83	7,17
90H10G	Ponto 1	60,00	32,65	7,35
	Ponto 2	60,00	32,75	7,25
	Ponto 3	60,00	32,83	7,17
50H50G	Ponto 1	60,00	32,89	7,11
	Ponto 2	59,98	32,67	7,32
	Ponto 3	60,00	32,84	7,16
10H90G	Ponto 1	60,00	33,01	6,99
	Ponto 2	60,00	32,97	7,03
	Ponto 3	60,00	32,91	7,09

Fonte: elaborado pelo autor

Esperava-se que a quantidade de oxigênio na amostra sem glicerina (100H) fosse inferior ao obtido. Como o cromo dos aços inoxidáveis forma óxido, a quantidade de oxigênio medida pode ser devido a este óxido. Com os valores obtidos, não é possível determinar a formação de óxido.

A Figura 14 representa as imagens de EDS e os pontos dos quais foram feitas as determinações elementares de cada amostra.

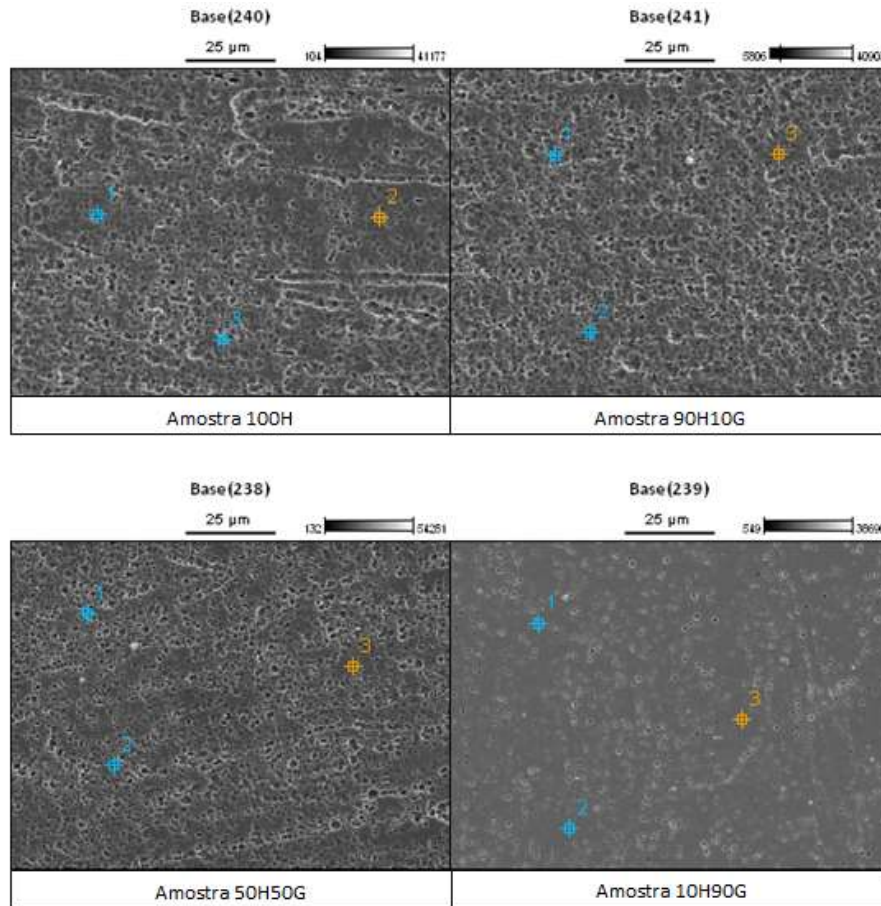


Figura 14 – EDS das amostras anodizadas
 Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 15 mostra o gráfico obtido a partir da análise de EDS para os elementos oxigênio, ferro e cromo para cada amostra. Se observa que os valores praticamente são constantes e não é possível afirmar a partir desses dados a formação de óxido.

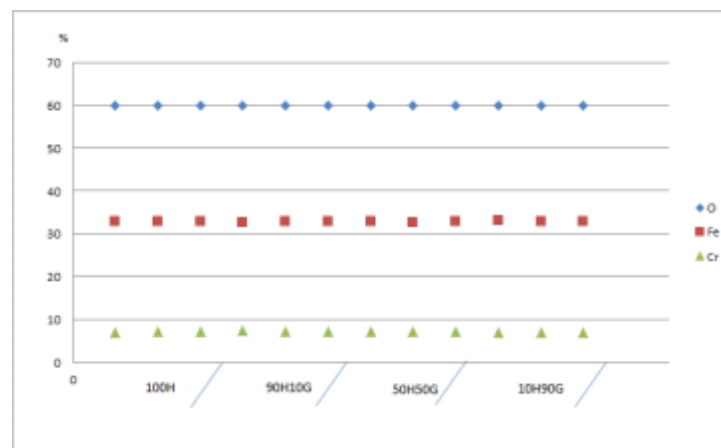


Figura 15 – Percentuais dos elementos nas amostras
 Fonte: elaborado pelo autor

4.5 MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS AMOSTRAS ANODIZADAS

A Tabela 5 mostra os valores de resistividade e condutividade elétrica das amostras de aço inoxidável sem anodizar e anodizado.

Observa-se que todos os valores de condutividade são da ordem de $10^5 (\Omega \text{ m})^{-1}$, tanto para a amostra não anodizada quanto para as amostras anodizadas. Parece mais uma vez que apesar da adição de glicerina ter aumentado o potencial durante a anodização, não se pode afirmar que houve a formação de óxido, mas que houve uma diminuição do processo de dissolução.

Tabela 5 – Valores de resistividade e condutividade do aço inoxidável puro e do anodizado

Amostras	Resistividade ($\Omega \text{ m}$)	Condutividade ($\Omega \text{ m})^{-1}$
Aço Inoxidável *	2,97 E-6	3,81 E+5
100H	3,58 E-6	2,79 E+5
90H10G	1,95 E-6	5,12 E+5
50H50G	5,10 E-6	1,96 E+5
10H90G	2,80 E-6	3,58 E+5

Fonte: próprio autor. * (Leite, 2011)

4.6 ANÁLISE POR AFM

A Figura 16 mostra a microscopia de força atômica em 3D das amostras anodizadas. Observa-se que todas as amostras apresentam superfície rugosa, o que já era esperado de acordo com os resultados de MEV. Para efeito de comparação os valores obtidos de Ra e Rz das amostras são mostrados na Tabela 6. A Figura 17 apresenta a imagem de uma amostra de aço inoxidável ferrítico não anodizada, sendo apenas lixada e polida.

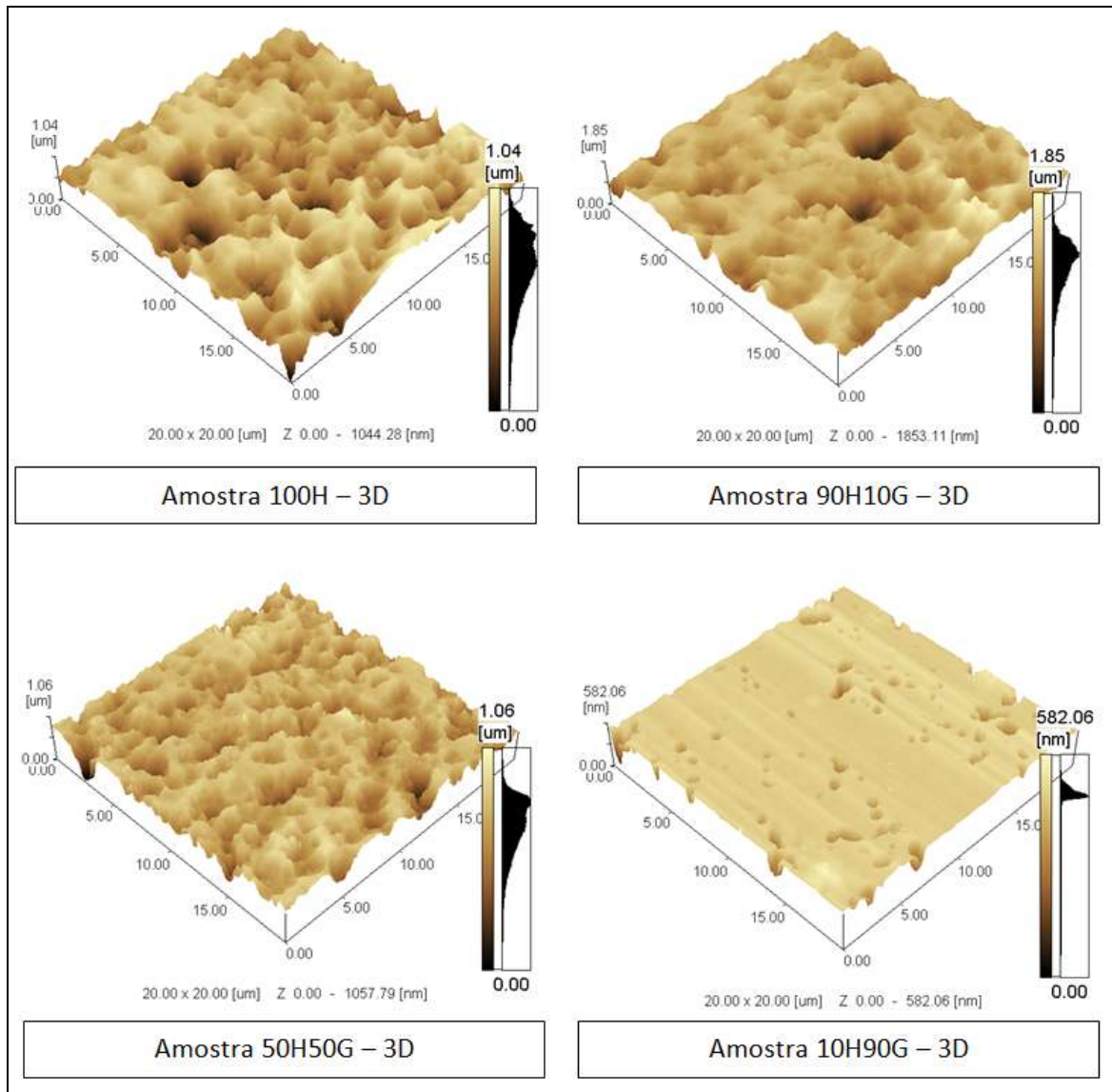


Figura 16 – Microscopia de força atômica (AFM) em 3D das amostras anodizadas
 Fonte: elaborado pelo autor

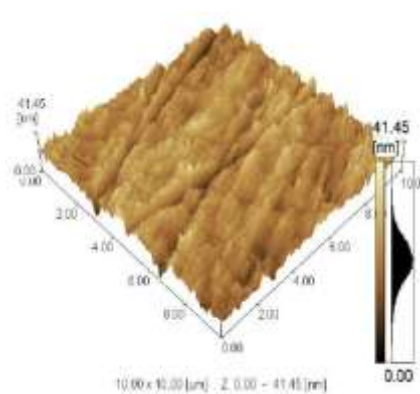


Figura 17 – Microscopia de força atômica (AFM) em 3D de amostra de aço inoxidável sem anodizar
 Fonte: Leite (2011)

Tabela 6 – Valores de Ra e Rz das amostras anodizadas

Amostra	Ra (nm)	Rz (nm)
Aço inoxidável *	3,593*	20,092*
100H	135,9	518,0
90H10G	178,8	918,5
50H50G	105,2	516,0
10H90G	24,6	278,1

Fonte: elaborado pelo autor. * (Leite, 2011)

Observa-se que os valores de Ra e Rz são maiores para as amostras anodizadas comparativamente ao aço inoxidável não anodizado. No entanto, o aumento da concentração de glicerina no eletrólito (10H90G) diminui os valores de Ra e Rz, o que indica menos ataque ao óxido. Por outro lado, o valor de Rz é bastante elevado em todos os eletrólitos, indicando a provável presença de poros bastante profundos comparativamente à amostra sem anodizar.

CONCLUSÕES

A adição de glicerina ao eletrólito 2M H₂SO₄ diminui a condutividade do eletrólito, o que aumenta o potencial durante a anodização de aços inoxidáveis ferríticos. De acordo com os parâmetros estudados, é possível formar estrutura porosa em aço inoxidável ferrítico.

No entanto, os valores de condutividade são idênticos ao do aço inoxidável não anodizado, indicando que não se pode afirmar que ocorre a formação de óxido, mas que a adição de glicerina parece inibir o processo de dissolução.

ATIVIDADES FUTURAS

Realizar os mesmos testes para a seguinte composição de eletrólito: 30% em volume de $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ e 70% em volume de glicerina e comparar com os resultados desse trabalho.

Fazer testes eletroquímicos a fim de verificar a resistência a corrosão dos óxidos formados com glicerina e aço inoxidável sem processo de anodização.

Fazer análise em seção transversal das amostras e avaliar os resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

ABAL – Associação brasileira do alumínio. **Guia técnico do alumínio, tratamento de superfície**. 3. ed. São Paulo, v. 3, p. 39-55, 1996.

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. **Glicerina**. Anuário da indústria química brasileira. ABIQUIM. São Paulo, 2007.

_____. Relatório do SDI – **Sistema Dinâmico de Informações Estatísticas**. São Paulo, 2008. 36 p.

ANDRADE, L. S.; XAVIER, S. C.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electropolishing of AISI-304 stainless steel using an oxidizing solution originally used for electrochemical coloration. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2623-2627, 2005.

ANDRADE, S. A. et al. **Avaliação de derivados de glicerina como emulsificante para fluidos de perfuração de base óleo**. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference. Anais... Rio de Janeiro, 2008.

ARAÚJO, O. A.; JÚNIOR, W. B.; CARVALHO, J. F.; VERDE, E. L. Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 754-756, 2003.

BERA, S.; RANGARAJAN, S.; NARASIMHAN, S. V. Electrochemical passivation of iron alloys and the film characterization by XPS. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1709-1724, 2000.

BERGER, S.; FALTENBACHER, J.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. Enhanced self-ordering of anodic ZrO₂ nanotubes in inorganic and organic electrolytes using two-step anodization. **Rapid Research Letters**, v. 2, p. 102–104, 2008.

BIAGGIO, S. R.; CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method. **Electrochimica Acta**, n. 48, p. 2417-2424, 2003.

BUTYAGIN, P. I.; KHOKHRYAKOV, Y. E. V.; MAMAEV, A. I. Microplasma systems for creating coatings on aluminium alloys. **Materials Letters**, v. 57, p. 1748, 2003.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. J. **Fundamentos da ciência e da engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2006.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33–177, 2004.

CASTELLÓ, M. L. **Estudo da glicerina por análises térmicas**. 2009. 85 f. Dissertação de Mestrado – Curso de pós-graduação em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CFETP, Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas. **Ciência dos Materiais**. Disponível em: <http://seeds.usp.br/pir/arquivos/CLAGTEE2003_GeraldoBurani2.pdf>. Acesso em: out. 2012.

CIEŚLAK, J.; DUBIEL, S. M. Nucleation and growth versus spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: Mössbauer – effect modelling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 269, n. 1-2, p. 208-218, 1998.

COHEN, S. M. Replacements for chromium pretreatments as aluminum. **Corrosion**, v. 51, n. 1, p. 71-78, 1995.

CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ, A.; HERRERA, M.; JUAREZ, J. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 178, n. 1-3, p. 128-134, 2006.

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

DOFF, J.; ARCHIBONG, P. E.; JONES, G.; KOROLEVA, E. V.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Formation and composition of nanoporous films on 316L stainless steel by pulsed polarization. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 3225–3237, 2011.

DONKIN, S. S. Glycerol from Biodiesel Production: The New Corn for Dairy Cattle. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 280-286, 2008.

FAIRBANKS, M. Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. **Revista Química e Derivados**, v. 487, 2009.

FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios. **Química Nova**, v. 29, n. 1. São Paulo: Jan./Feb. 2006.

FONSECA, M. R. M. **Química Orgânica**. São Paulo, SP: FTD, 2003. 3 v. Completamente Química. p. 255.

FUJIMOTO, S.; KAWACHI, S.; NISHIO, T.; SHIBATA, T. Impedance and photoelectrochemical properties of porous oxide film on Type 304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarisation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 473, p. 265–271, 1999.

FUJIMOTO, S.; TSUJINO, K.; SHIBATA, T. Growth and properties of Cr-rich thick and porous oxide films on Type 304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarisation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 543–551, 2001.

GARRIDO, I. Q.; GONZALEZ, V. G.; ARECHEDERRA, J. M. M. The role played by the interactions of small molecules with chitosan and their transition temperatures. Glass-forming liquids: 1,2,3-Propanetriol (glycerol). **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 173-186, mar. 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC Editora, 2003.

GHICOV, A.; SCHMUKI, P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures. **Chemical Communications**, v. 20, p. 2791–2808, 2009.

GIOSA, J. A. Influência de Diferentes Meios Oxidantes na Repassivação de Um Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI 430. Belo Horizonte: Universidade de Minas Gerais, 2003. **Ciência e Engenharia dos Materiais**, 2003.

GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D. E.; ECHIL, P.; JOY, D.C.; ROMIG, A.D.J.; LYMAN, C.E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press, 1992.

GONZÁLES, R. V. B. **Rugosidade Superficial: Uma abordagem prática**. São Paulo: Mitutoyo, 1998.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338–344, 2001.

GUO, H. F.; NA, M. Z. Effect of surfactants on surface morphology of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation. **Thin Solid Films**, v. 500, p. 186, 2006.

HABAZAKI, H.; KONNO, Y.; AOKI, Y.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Galvanostatic Growth of Nanoporous Anodic Films on Iron in Ammonium Fluoride-Ethylene Glycol Electrolytes with Different Water Contents. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 18853–18859, 2010.

HABAZAKI, H.; TERAOKA, M.; AOKI, Y.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Formation of porous anodic titanium oxide films in hot phosphate/glycerol electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3939–3943, 2010.

HSIEH, M. F.; PERNG, L. H.; CHIN, T. S. Physical-Chemical Events in CaP Bioceramics during the Biometric Process. Biomimetic Nanoceramics in Clinical Use: **From Materials to Applications**, v. 74, p. 245, 2002.

HUNTZ, A. M.; RECKMANN, A.; HAUT, C.; SEVERAC, C.; HERBST, M.; RESENDE, F. C. T.; SABIONI, A. C. S. Oxidation of AISI 304 and 439 stainless steels. **Material Science and Engineering: A**, v. 447, n. 1-2, p. 266-276, 2007.

KIKUTI, E.; BOCCHI, N.; PASTOL, J. L.; FERREIRA, M. G.; MONTEMOR, M. F.; BELO, M. C.; SIMÕES, A. M. Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2303-2314, may. 2007.

KIM, D.; LEE, K.; ROY, P.; BIRAJDAR, B. I.; SPIECKER, E.; SCHMUKI, P. Formation of a non-thickness-limited titanium dioxide mesosponge and its use in dye-sensitized solar cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p. 9326–9329, 2009.

KUANG, D.; BRILLET, J.; CHEN, P.; TAKATA, M.; UCHIDA, S.; MIURA, H.; SUMIOKA, K.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. **ACS Nano**, v. 2, p. 1113–1116, 2008.

KURE, K.; KONNO, Y.; TSUJI, E.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; HABAZAKI, H. Formation of self-organized nanoporous anodic films on Type 304 stainless steel. **Electrochemistry Communications**, v. 21, p. 1–4, 2012.

LARSEN, A. C. **Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluentes de fecularia**. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas – Programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2009.

LEE, E. S. Anodizing characteristics of the electropolishing of stainless steel (STS316L). **Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 16, p. 591, 2000.

LEE, K.; KIM, D.; ROY, P.; PARAMASIVAM, I.; BIRAJDAR, B. I.; SPIECKER E.; SCHMUKI, P. Anodic formation of thick anatase TiO₂ mesosponge layers for high-efficiency photocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 1478–1479, 2010.

LEITE, Patrícia. **Obtenção de estrutura porosa e condutora em aço inoxidável ferrítico**. 2011. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) – Curso de Engenharia Industrial Química, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2011.

LIANG, J.; HU, L. T.; HAO, J. C. Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 4490, 2007.

LIN, C. J., DUH, J. G. Elemental redistribution in coloured films on SUS304 stainless steel produced by current pulse method. **Surface and Coatings Technology**, v. 85, p. 175-182, 1996.

LINARDI, M.; WENDT, H; ARICÓ, E. Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Residenciais. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p.470-476, 2002.

LIU, Z.; ZHANG, X.; NISHIMOTO, S.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Efficient photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde by highly ordered TiO₂ nanotube arrays. **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 8547–8551, 2008.

MARTIN, F.; FRARI, D. D.; COUSTY, J.; BATAILLON, C. Self-organisation of nanoscaled pores in anodic oxide overlayer on stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 3086–3091, 2009.

MÉCUSON, F.; CZERWIEC, T.; BELMONTE, T.; DUJARDIN, L.; VIOLA, A.; HENRION, G. Diagnostics of an electrolytic microarc process for aluminium alloy oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 804, 2005.

MOHAN, S.; KANAGARAJ, D.; SINDHUJA, R.; VIJAYALAKSHMI, S.; RENGANATHAN, N. G. Eletropolishing of Stainless Steel – a Review. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 79, p. 140, 2001.

MOR, G. K.; SHANKAR, K.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. Enhanced photo-cleavage of water using titania nanotube arrays. **Nano Letters**, v. 5 p. 191–195, 2005.

_____. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, p. 2011–2075, 2006.

MOTA, C. J. A. et al. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MURATORE, F.; BARON-WIECHEC, A.; HASHIMOTO, T.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E. Anodic zirconia nanotubes: composition and growth mechanism. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 1727, 2010.

NAE - **Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República**. Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica. Cadernos NAE: n. 2. Brasília, jan. 2005.

OGURA, K. Iron passivation in various buffer solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 79, p. 149, 1977.

OGURA, K.; MAJIMA, T. Formation and reduction of the passive film on iron in phosphate-borate buffer solution. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 1361, 1978.

OGURA, K.; SATE, K. Passivity of metals. **Electrochemistry Communications**, p. 443, 1978.

OLIVEIRA, C. T.; FALCADE, T.; MENEZES, T. L.; MALFATTI, C. F. **Anodização de aços inoxidáveis como tratamento superficial para aplicação em temperaturas elevadas**, in 30º Congresso Brasileiro de Corrosão e 3rd International Corrosion Meeting, 24 a 28 de maio de 2010, Centro de Convenções do Hotel Praia Centro, Fortaleza/CE

PARENTE, E. J. S. et al. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68 p.

PARKHUTIK V. P.; SHERSHULSKY V. I. Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminium. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 25, p.1258-1263, 1992.

PINHEIRO, R. S.; CÉSAR, A. S.; BATALHA, M. O. **Levantamento tecnológico sobre o estado da arte da glicerina**: um co-produto do biodiesel. In: XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Out. 2010. São Carlos, SP. Anais...São Carlos: ABEPRO, 2010. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2010_TN_STO_121_788_14974.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2012.

PRODANOV, C. C.; FREITAS, E. C. **Metodologia do trabalho científico**: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico. Novo Hamburgo, RS: Feevale, 2009.

REMIÃO, F. Acroleína. 2005. Monografia apresentada no curso de Toxicologia e Análises Toxicológicas I, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 2005.

ROBERT, S. A. Anodizing. **Electrochemistry Encyclopedia**. Northbrook, IL 60065-0622, USA 2002.

SALGADO, M. D. F.; SABIONI, A. C. S.; HUNTZ, A.-M.; ROSSI, É. H. High temperature oxidation behavior of the AISI 430A and AISI 430E stainless steels in Ar/H₂/H₂O atmosphere. **Materials Research**, v. 11, 2008.

SEGANTINI, E.; DANTAS, S. T. Aplicação de microscopia de varredura para avaliação de embalagens. **ATL.**, v. 8, n. 2, 1996.

SIEBER, I.; KANNAN, B.; SCHMUKI, P. Self-Organized Porous Tantalum Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes. **Electrochemical and Solid-State Letters**. v. 8, p. J10, 2005.

SIEBER, I.; HILDEBRAND, H.; FRIEDRICH, A.; SCHMUKI, P. Formation of self-Organized Niobium Porous Oxide on Niobium. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 97, 2005.

SILVA, F. P. **O uso da digitalização tridimensional a laser no desenvolvimento e caracterização de texturas aplicadas ao design de produtos**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais. Porto Alegre, 2006.

STOERMER, A. O.; RUPP, J. L. M; GAUCKLER, L. J. Spray pyrolysis of electrolyte interlayers for vacuum plasma-sprayed SOFC. **Solid State Ionics**, n. 177, p. 2075, 2006.

TAGUCHIA, Y.; TSUJI, E.; AOKIB, Y.; HABAZAKI, H. Properties of non-annealed anatase TiO₂ mesoporous film prepared by anodizing in the hot phosphate/glycerol electrolyte. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 9810-9815, oct. 2012.

TEGART, W. J. McG. **The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals**, 2nd. ed., London: Pergamon Press, p. 139, 1959.

TSUCHIYA, H.; MACAK, J. M.; TAVEIRA, L.; SCHMUKI, P. Fabrication and characterization of smooth high aspect ratio zirconia nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 410, p. 188, 2005.

TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P. Self-organized High Aspect Ratio Porous Hafnium Oxide Prepared by Electrochemical Anodization. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 49, 2005.

_____. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄/NH₄F electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 1131, 2004.

VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A. Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conductive oxide for highly efficient solar cells. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 592–597, 2009.

VIGNAL, V.; ROUX, J. C.; FLANDROIS, S.; FEVRIER, A. Nanoscopic studies of stainless steel electropolishing. **Corrosion Science**, v. 42 p. 1041, 2000.

WANG, J. H.; DUH, J. G.; SHIH, H. C. Corrosion characteristics of coloured films on stainless steel formed by chemical, INCO and AC processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 78, p. 248-254, 1996.

WANG, R.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; CHIKUNI, M.; KOJIMA, E.; KITAMURA, A.; SHIMOHIGOSHI, M.; WATANABE, T. Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**, v. 388, p. 431–432, 1997.

WEI, M. D.; KONISHI, Y.; ZHOU, H. S.; YANAGIDA, M.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of mesoporous titanium dioxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1287–1293, 2006.

WU, D.; LIU, X.; LU, K.; ZHANG, Y.; WANG, H. Influence of $C_3H_8O_3$ in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface. **Applied Surface Science**, v. 255 p. 7115–7120, 2009.

XIN, S. G.; SONG, L. X.; ZHAO, R. G.; HU, X. F. Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al_2O_3 coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 326, 2006.

XU, J.; BAI, X.; HE, F.; FAN, Y. The growth mechanism of the colored film on the steel studied by ^{18}O tracing and nuclear reaction analysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 149, p. 147-152, 1999.

XUE, W. B.; DENG, Z. W.; CHEN, R. Y.; ZHANG, T. H. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al–Cu–Mg alloy. **Thin Solid Films**, v. 372, p. 114, 2000.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S. J. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface Coating Technology**, v. 122, p. 73, 1999.

YEROKHIN, A. L.; SHATROV, A.; SAMSONOV, V.; SHASHKOV, P.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Fatigue properties of Keronite[®] coatings on a magnesium alloy. **Surface Coating Technology**, v. 182, p. 78, 2004.

ZHANG, J.; CHEN, J.; QIAO, Y.; CAO, C. The growth mechanism of the coloured passive film formed on 304 stainless steel in sulfuric solution without Cr^{6+} ion by using AV passivation. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 77, p. 106, 1999.

ZHANG, J.; YUAN, J.; QIAO, Y.; CAO, C.; ZHANG, J.; ZHOU, G. The corrosion and passivation of SS304 stainless steel under square wave electric field. **Materials Chemistry and Physics**, v. 79, p. 43-48, 2003.

ZHANG, L.; SHAO, J.; HAN, Y. Enhanced anodization growth of self-organized ZrO_2 nanotubes on nanostructured zirconium. **Surface Coating Technology**, v. 20, p. 2876, 2011.

ZHANG, X. P.; ZHAO, Z. P.; WU, F. M.; WANG, Y. L.; WU, J. Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank's solution. **Journal Material Science**, v. 42, p. 8523, 2007.

ZHAO, J.; XU, R.; WANG, X.; LI Y. In situ synthesis of zirconia nanotube crystallines by direct anodization. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1593, 2008.

ZHU, K.; NEALE, N. R.; MIEDANER, A.; FRANK, A. J. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays. **Nano Letters**, v. 7, p. 69–74, 2007.

ZWILLING, V.; CERETTI, E. D.; FORVEILLE, A. B. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 921, 1999.