

U. PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

M 2016



OTIMIZAÇÃO E RASTREABILIDADE DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ANÓDICA, COM COLORAÇÃO ORGÂNICA DE COMPONENTES EM LIGAS DE ALUMÍNIO

DIOGO MANUEL DA COSTA PACHECO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS

ORIENTADOR

PROFESSOR DOUTOR FERNANDO JORGE MENDES MONTEIRO

SUPERVISOR

ENGENHEIRO BRUNO FÁBIO LIMA PEREIRA AFONSO (Leica)

CANDIDATO	Diogo Manuel da Costa Pacheco		Código 201006577
TÍTULO	OTIMIZAÇÃO E RASTREABILIDADE DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ANÓDICA, COM COLORAÇÃO ORGÂNICA DE COMPONENTES EM LIGAS DE ALUMÍNIO		
DATA	28 de setembro de 2016		
LOCAL	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F106 - 09:30 h		
JÚRI	Presidente	Prof. Doutora Maria Lopes	DEMM/FEUP
	Arguente	Prof. Doutora Maria Ribeiro	DEF/ISEP
	Orientador	Prof. Doutor Fernando Monteiro	DEMM/FEUP

Agradecimentos:

Aos meus pais, cujo um agradecimento só é pouco, pela oportunidade de obter formação académica, mas acima de tudo pela formação como pessoa e pela Dantesca paciência, carinho e compreensão no decorrer do processo e por poder sempre contar com eles, nos bons momentos e de igual forma nos menos bons. Sem eles, nada do que vivi, sou e alcancei seria possível ou faria sentido.

Aos meus avós e segundos pais, à minha avó e madrinha, com os quais sei posso sempre contar, desde pequenino, sendo pouca toda a gratidão do mundo, pela formação enquanto pessoa, pelo Natal que é tão especial, por acreditarem em mim e por tão carinhosa e singelamente contribuírem para o meu bem-estar e sucesso pessoal.

A toda a minha família, padrinho, irmã, tios e primos, que eu não escolhi, no entanto se o tivesse feito não teria conseguido nem de perto nem de longe melhor, neste planeta ou noutro. Pela introdução ao voleibol, pelos desabafos, pelos choros, pelos risos, por todo o apoio, carinho e memórias únicas, pela união, por todos os almoços e jantares, pelas festas de São João únicas e pelas passagens de ano que não fazem sentido sem vocês. Todos contribuíram para eu ser uma pessoa mais rica, feliz e realizada pelo simples facto de ter a oportunidade de estar convosco. Um agradecimento em particular à minha irmã e aos meus primos, por serem fora do vulgar e os melhores em todo mundo.

A todos os meus amigos, família que eu escolhi, que tornaram toda a minha caminhada, dentro e fora do ambiente académico, nalgo tão especial e ímpar, por tornarem momentos vulgares em invulgares, pelas alvoradas de estudo intermináveis, por todos os jantares memoráveis, todas as festas improváveis, por todas as gargalhadas e momentos mais ou menos apropriados. A todos devo um percurso repleto de memórias que guardo bem junto ao coração, com um carinho saudosista e que levo comigo para a vida.

Ao meu orientador, professor Fernando Jorge Monteiro, um agradecimento pelo tempo e interesse pelo meu trabalho e apoio prestado durante a sua realização.

Ao meu supervisor na Leica, Eng. Bruno Afonso, pelo tempo despendido com o projeto.

Ao Engenheiro Salvado Henriques, pela colaboração ativa neste projeto, pelo apoio técnico concedido, pela amizade, pelos valores que me transmitiu, assim como pelo zelo e afinho interesse demonstrado na minha aprendizagem e pela apreciação e reconhecimento pelo trabalho por mim desenvolvido.

Ao engenheiro João Fernandes, não só pelo apoio e rigor no decurso de todo o trabalho desenvolvido, como pela amizade.

Resumo

O presente trabalho, desenvolvido em ambiente empresarial, na empresa Leica - Aparelhos Ópticos de Precisão, S.A., tem como objetivo uma análise detalhada do processo de anodização, em resposta às novas exigências com que a empresa foi confrontada. No âmbito da manutenção dos elevados padrões de qualidade dos produtos fabricados pela Leica - Aparelhos Ópticos de Precisão S.A., o presente trabalho visou iniciar a identificação das causas que originam falhas no ensaio de contaminação *Artificial Hand Sweat*, assim como propor ações de melhoria do processo de anodização, em soluções de ácido sulfúrico, com coloração orgânica, aplicado nas peças em alumínio, por forma a eliminar a sua repetição. Este projeto visou ainda assegurar uma rastreabilidade das condições de tratamento a que as peças são sujeitas, de forma a ser possível demonstrar e assegurar a qualidade do processo, condição essencial para manter a confiança e as encomendas da casa mãe, na Alemanha, satisfazendo ainda as exigências de outros clientes particulares, provenientes do setor aeronáutico.

Palavras-chave

Alumínio, Tratamento de superfície, Anodização, Filme anódico, Monitorização e Rastreabilidade

Abstract

The present work, which was developed at the firm Leica - Aparelhos Ópticos de Precisão S.A., aims at developing a detailed analysis of the anodizing process, to answer to the new demands that the company was confronted with. Under the maintenance of the high quality standards of the product manufactured at Leica - Aparelhos Ópticos de Precisão S.A., the present study focused on starting the identification of the potential root causes of failure in the Artificial Hand Sweat contamination test, and therefore to propose actions and measures in order to improve the anodizing process in sulfuric acid solution, with organic coloring, applied to the aluminium parts, in order to eliminate the repetition of such failures.

The present project further aimed at ensuring the traceability of the processing conditions to which the parts are subjected in order to demonstrate and guarantee the quality of the production process that is essential for the maintenance of the trust and orders from Leica headquarters in Germany, while satisfying other particular costumers, operating in the aeronautics industry.

Índice

Agradecimentos:	III
Resumo	V
Palavras-chave	V
Abstract	VI
Índice de Figuras	XI
Índice de Tabelas	XIV
Índice de Equações	XVI
Abreviaturas e Acrónimos.....	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. A empresa.....	1
1.3. Projeto e Objetivos.....	2
1.4. Estrutura da Dissertação	3
2. O ALUMÍNIO	4
2.1. Propriedades e Aplicações.....	4
2.2. Ligas de Alumínio	5
2.3. Ligas de Alumínio para Aplicações Arquiteturas.....	6
3. INTRODUÇÃO AO PROCESSO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES	7
3.1. Sequência de Tratamentos de Superfície	7
3.2. Requisitos Gerais para Aplicações Arquitetónicas.....	8
4. ETAPAS DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES	9
4.1. Tratamentos de Superfície Mecânicos	9
4.1.1. Polimento	10
4.1.2. Areamento	10

4.2.	Fixação em Bastiadores	11
4.3.	Tratamentos Químicos de Superfície.....	12
4.3.1.	Desengorduramento com Álcoois Modificados	12
4.3.2.	Polimento Químico.....	13
4.3.2.1.	Método de Ácido Fosfórico-Ácido Nítrico.....	13
4.3.3.	<i>Desmutting</i>	16
4.3.4.	Anodização	16
4.3.4.1.	Filme de Óxido	19
4.3.4.2.	Variáveis do Processo de Anodização	21
4.3.4.3.	Liga de Alumínio	22
4.3.4.4.	Concentração do Eletrólito.....	23
4.3.4.5.	Tempo de Anodização.....	23
4.3.4.6.	Tensão <i>versus</i> Densidade de Corrente.....	24
4.3.4.6.1.	Rampa Elétrica.....	25
4.3.4.7.	Agitação.....	26
4.3.4.8.	Temperatura	26
4.3.4.9.	Alumínio e Impurezas Dissolvidos no Banho Eletrolítico	27
4.3.4.10.	Controlo da Concentração de H ₂ SO ₄ no Banho Eletrolítico.	28
4.3.5.	Coloração	28
4.3.6.	Colmatagem	29
4.3.6.1.	Colmatagem a Quente	30
4.3.6.2.	Colmatagem a Frio	31
4.3.6.3.	Combinação da Colmatagem a Frio com a Colmatagem a Quente	32
4.4.	Lavagens	32
5.	MONITORIZAÇÃO E MELHORIAS DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO	35

5.1. Processo Produtivo da Leica.....	35
5.2. Registos de Análises dos Banhos	37
5.3. Águas Utilizadas no Processo	38
5.4. Anodização.....	42
5.5. Coloração	46
5.6. Colmatagem	48
6. RASTREABILIDADE DO PROCESSO	54
7. CONCLUSÕES.....	57
8. TRABALHO FUTURO	58
Bibliografia.....	59
Anexo A: Resultados dos ensaios de perda de massa realizados pela Clariant em alumínio colorido com corantes distintos [9]	61
Anexo B: Comparação entre a colmatagem a frio, a colmatagem a quente e a combinação dos dois anteriores processos [14]	62
Anexo C: Circuito de anodização manual da Leica	63
Anexo D: Mapa de parâmetros do circuito de anodização da Leica	65
Anexo E: Primeira versão da folha de registos aferente à etapa de colmatagem	67
Anexo F: Primeira versão da folha de registos aferente à etapa de coloração	68
Anexo G: Primeira versão da folha de registos aferente à etapa de anodização	69
Anexo H: Segunda versão da folha de registos aferente à etapa de colmatagem	71
Anexo I: Segunda versão da folha de registos aferente à etapa de coloração	72
Anexo J: Segunda versão da folha de registos aferente à etapa de anodização	73
Anexo K: Folha de registos aferente à etapa de ativação nítrica.....	75

Anexo L: Tabela de correção dos banhos eletrolíticos criada, anexada no dossier presente no laboratório, com a folha de registos.....	76
Anexo M: Tratamento de dados dos registos aferentes ao banho eletrolítico da tina A-14	77
Anexo N: Tratamento de dados dos registos aferentes ao banho eletrolítico da tina A-15	78
Anexo O: Tratamento de dados dos registos aferentes ao banho eletrolítico da tina A-16	79
Anexo P: Tratamento de dados dos registos aferentes ao banho eletrolítico da tina A-17	80
Anexo Q: Tratamento de dados dos registos aferentes ao banho de coloração orgânica das tinas A-28, A-29 e A-32.....	81
Anexo R: Tratamento de dados dos registos aferentes ao banho de colmatagem a quente das tinas A-35 e A-38	83

Índice de Figuras

Figura 1 - Sequência típica de tratamentos de superfície numa linha de oxidação anódica (OA) [10].....	7
Figura 2 - Sequência típica de tratamentos de superfície numa linha de OA para peças com fins arquitetónicos [10].....	8
Figura 3 - Mecanismo de polimento químico, em soluções de ácido fosfórico-nítrico [12].....	14
Figura 4 - Efeito da composição de um banho de polimento químico, composto pelos ácidos fosfórico-nítrico, no acabamento superficial das peças; banho sujeito a uma gama de temperaturas de operação entre os 88 e 99 °C, contendo 2,8-3,2% de ácido nítrico e 0,01-0,02% de cobre [5].	15
Figura 5 - Estrutura característica de uma célula eletrolítica [18].	18
Figura 6 - Representação esquemática de um filme anódico poroso e as suas características morfológicas principais [5].	20
Figura 7 - Diagrama esquemático do desenvolvimento de um filme anódico poroso em alumínio, em condições de (a) corrente constante e (b) tensão constante [5].	21
Figura 8 - Observação em FEG-SEM da superfície de amostras de alumínio (AA2214) após OAS, com diferentes rampas elétricas: a. 3V/min, b. 6V/min e c. 15V/min [21].	25
Figura 9 - Princípio de funcionamento do modelo de lavagem em contracorrente [12].....	33
Figura 10 - Consumo de água, em Gal/h, de acordo com o número de tinas de lavagem em contracorrente [12].	34
Figura 11 - Linha de anodização manual da Leica.....	36
Figura 12 - Condutivímetro instalado na tina de lavagem A-20, que antecede a etapa de coloração.	40
Figura 13 - Condutivímetro instalado na tina de lavagem A-37, que antecede a etapa de colmatagem.	40

Figura 14 - Coluna de resina de leito misto pela qual passa a água desmineralizada que abastece as tinas de lavagem que antecedem o processo de colmatagem e as tinas de colmatagem.	41
Figura 15 - Observação em SEM da superfície da amostra 1, com diferentes ampliações.	43
Figura 16 - Observação em SEM da superfície da amostra 3, com diferentes ampliações.	43
Figura 17 - Observação em SEM da superfície da amostra 2, com diferentes ampliações.	44
Figura 18 - Observação em SEM da superfície da amostra 4, com diferentes ampliações.	44
Figura 19 - Resultado do teste da gota de ácido, segundo a norma ISO 2143:2010, para a a) amostra 2 e b) amostra 4.	45
Figura 20 - Análise de EDS realizada na amostra 4.	46
Figura 21 - Sistema de agitação por circulação do banho concebido para a tina A-24.	47
Figura 22 - Bomba destinada à circulação do banho da tina A-24.	48
Figura 23 - Nova identificação alfanumérica e bilingue para todas as tinas da linha de OAS, na imagem, uma das tinas de lavagem em cascata.	54
Figura 24 - Monitor instalado na tina de colmatagem A-38, para contagem do tempo de imersão dos bastiadores neste processo.	55
Figura 25 - Interface de impressão de etiquetas para identificação dos bastiadores.	56
Figura 26 - Oscilação da concentração de alumínio dissolvido no banho eletrolítico da tina A-14.	77
Figura 27 - Oscilação da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico da tina A-14.	77
Figura 28 - Oscilação da concentração de alumínio dissolvido no banho eletrolítico da tina A-15.	78

Figura 29 - Oscilação da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico da tina A-15.	78
Figura 30 - Oscilação da concentração de alumínio dissolvido no banho eletrolítico da tina A-16.	79
Figura 31 - Oscilação da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico da tina A-16.	79
Figura 32 - Oscilação da concentração de alumínio dissolvido no banho eletrolítico da tina A-17.	80
Figura 33 - Oscilação da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico da tina A-17.	80
Figura 34 - Oscilação do pH no banho de coloração orgânica da tina A-28...	81
Figura 35 - Oscilação do pH no banho de coloração orgânica da tina A-29...	81
Figura 36 - Oscilação do pH no banho de coloração orgânica da tina A-32...	82
Figura 37 - Oscilação do pH no banho de colmatagem a quente da tina A-35.	83
Figura 38 - Oscilação do pH no banho de colmatagem a quente da tina A-38.	83

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Diferentes ligas de alumínio e respectivas propriedades mecânicas e aplicações típicas [6, 7].....	6
Tabela 2 - Especificações requeridas pela Qualanod para certificação de produtores de peças para aplicações arquitetônicas exteriores [4, 5, 10].	8
Tabela 3 - Comparação das principais características dos bastiadores de alumínio <i>versus</i> bastiadores de titânio [15].	12
Tabela 4 - Soluções de ácido fosfórico-nítrico [5].	14
Tabela 5 - Composição química aproximada da camada de óxido de alumínio formada por OAS [15].	21
Tabela 6 - Efeito da densidade de corrente na camada de óxido de alumínio formada por OAS [15].	24
Tabela 7 - Comparação entre as vantagens e desvantagens da OAS por controle da tensão <i>versus</i> densidade de corrente [15].....	25
Tabela 8 - Resultados dos ensaios de corrosão e adesão de tinta realizados nas amostras de alumínio AA2214 obtidas por OAS [21].	26
Tabela 9 - Influência da temperatura do banho na película de óxido de alumínio [15].....	27
Tabela 10 - Influência do alumínio e impurezas dissolvidos no banho eletrolítico [11, 17].	27
Tabela 11 - Limite máximo de contaminantes da água de manufatura do banho de colmatagem e respectivas consequências [11, 14].	30
Tabela 12 - Parâmetros delimitados para as águas de lavagem contracorrente [14].....	34
Tabela 13 - Requisitos a serem cumpridos, especificados pela Leica, para as peças produzidas.....	35
Tabela 14 - Parâmetros estabelecidos para as distintas classes de água utilizadas no processo produtivo.	39
Tabela 15 - Condições processuais das amostras analisadas em SEM/EDS. ...	42

Tabela 16 - Ensaios realizados com o produto Gardobond Additive H7530. ..	49
Tabela 17 - Testes realizados com o produto BD ECO-SENODIAL FORTE e o aditivo BD ADDITIVE FORTE CONC.	50
Tabela 18 - Testes realizados com o produto BONDERITE M-ED 11201, do fornecedor Henkel, com a rampa elétrica modificada.	51
Tabela 19 - Testes realizados com os aditivos de pré-colmatagem GARDO SEAL 1947 e BD SENODIAL T6, seguidos de uma colmatagem a quente com o aditivo Alfiseal 972/1.....	51
Tabela 20 - Testes realizados com o aditivo de pré-colmatagem BD SENODIAL T6, seguido de colmatagem a quente com produtos distintos, o Alfiseal 972/1, BONDERITE M-ED 11201 e BD ECO-SENODIAL FORTE.	52
Tabela 21 - Testes realizados com o produto de colmatagem a quente SURTEC 348 (amostra 4) e com o produto de pré-colmatagem SURTEC 354 combinado com as colmatagens a quente, Alfiseal 972/1 (amostra1) e SURTEC 348 (amostras 2 e 3).	53

Índice de Equações

Equação 1 - Reação genérica do polimento químico composto pelos ácidos fosfórico e nítrico, sem adição de um inibidor de gases [12].	16
Equação 2 - Reação genérica do polimento químico composto pelos ácidos fosfórico e nítrico, com adição de um inibidor de gases [12].	16
Equação 3 - Reação de oxidação anódica genérica do alumínio, em meio ácido [5, 20].	18
Equação 4 - Reação de formação de hidrogénio no cátodo [7].	18
Equação 5 - Reação de ionização do alumínio, em solução [5, 7].	19
Equação 6 - Reação de dissociação da água nos seus iões [5, 7].	19
Equação 7 - Reação de libertação dos iões O_2^- , a partir dos iões de hidroxilo [5, 7].	19
Equação 8 - Reação de precipitação do óxido de alumínio [5, 7].	19
Equação 9 - Fórmula para cálculo do tempo crítico de anodização [18].	23
Equação 10 - Cálculo da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico [5].	28
Equação 11 - Cálculo da concentração de alumínio no banho eletrolítico [5].	28
Equação 12 - Reação de transformação da alumina da camada anódica em <i>boehmite</i> , na colmatagem a quente [12, 19].	30
Equação 13 - Equação genérica de descreve o processo de colmatagem a frio, na presença de fluoretos de níquel [13, 21].	31

Abreviaturas e Acrónimos

Al - Alumínio

CC - Corrente Contínua

EDS - Microanálise por Raios-X

ESTAL - European Association for Surface Treatment on Aluminum

ETARI - Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais

EWAA - European Aluminum Association and European Anodizers Association

GmbH - Gesellschaft Mit Beschränkter Haftung (Sociedade de Responsabilidade Limitada)

IACS - International Annealed Copper Standard

ISO - International Organization for Standardization

Mg - Magnésio

N.A. - Não Aplicável

NOK - Não Ok

OA - Oxidação Anódica

OAS - Oxidação Anódica Sulfúrica

Ppm - Partes Por Milhão

SEM- Microscopia Eletrónica de Varrimento

Si - Silício

UV - Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

Esta Dissertação, realizada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, tem como foco a análise detalhada do processo de anodização sulfúrica do alumínio e suas ligas da Leica, S.A. e das variáveis que lhe são inerentes. A motivação do presente trabalho centra-se na busca de uma resposta para o problema de colmatagem, por forma a que responda às novas exigências de resistência ao suor artificial humano, em conformidade com a norma EN ISO 9022:2012, parte 12, método 86-02-01, requeridas pela casa mãe, na Alemanha, assim como a introdução de alterações/melhorias no processo na procura deste ambicioso objetivo.

Adicional e paralelamente ao tema central, foi ainda implementada uma solução para a garantia da rastreabilidade das condições do processo às quais as peças são sujeitas, que atualmente representa um desafio para empresa, posta a necessidade em dar resposta à exigência de um fornecedor particular.

1.2. A empresa

A história da Leica remonta ao século XIX, mais concretamente em 1849, na pequena cidade de Wetzlar, Alemanha, tendo como fundador Ernst Leitz I, o qual fundou a empresa Ernst Leitz GmbH, que posteriormente viria a mudar de nome para Leica, que é um acrónimo para **Leitz Camera**. Apesar de, na sua génese, a empresa dedicar-se ao fabrico de microscópios, esta veio a ser palco de uma revolução para o mundo da fotografia, através da produção da primeira câmara de 35 mm do mundo [1]. Deu-se assim o nascimento da marca Leica, que, desde então, foi granjeando reconhecimento e prestígio a nível global, através de inúmeros desenvolvimentos e inovações neste segmento de mercado, impondo-se de maneira incontornável no mesmo e distinguindo-se por estabelecer o padrão de qualidade na produção de câmaras fotográficas e equipamentos óticos [1]. Atualmente, o grupo Leica encontra-se subdividido em 4 companhias, atuando em setores de mercado bastante distintos, sendo estas: Leica Camera AG, Leica Biosystems GmbH, Leica Geosystems AG e Leica Microsystems GmbH, a qual detém a marca Leica e licencia a utilização da mesma às restantes companhias do grupo [1].

Em 1973, foi fundada em Vila Nova de Famalicão a Leica, S.A., por deliberação do conselho de administração da empresa alemã, que contava inicialmente com 84 colaboradores no seu primeiro ano de laboração. A empresa, que integra a companhia Leica Camera AG e é composta por 3 departamentos: mecânica, ótica e montagem, foi crescendo e ganhando autonomia na sequência do alargamento programado da gama de produtos, passando-se da produção de algumas peças mecânicas e óticas para a montagem de câmaras fotográficas, binóculos e objetivas, entre outros artigos de observação. Para estes produtos, a empresa é atualmente responsável pela produção da grande maioria dos componentes óticos e mecânicos que constituem os mesmos, nas respetivas secções da empresa, sendo a matéria-prima necessária para o seu fabrico obtida a partir de fornecedores especializados. Em 2013, surgiu a necessidade de uma mudança de instalações, movida maioritariamente por uma necessidade de um aumento da capacidade de produção, tendo o número de colaboradores ascendido a 740 [1]. A Leica, S.A. possui como objetivo primordial a preocupação pela qualidade, sendo certificada desde março de 1997 pela norma NP EN ISO 9001:2008, procurando incessantemente a melhoria contínua, tendo como lema “fazer bem à primeira”, não descurando a preocupação pelo meio ambiente, pelo que também se encontra certificada pela norma NP EN ISO 14001:2012 [1].

1.3. Projeto e Objetivos

O tema desta dissertação, surge da necessidade da empresa em dar resposta ao novo requisito imposto de uma colmatagem do filme anódico, resistente ao ensaio de suor artificial, segundo a norma EN ISO 9022:2012, parte 12, método 86-02-01. Este projeto tem por objetivo, iniciar a identificação das causas que originam a falha no ensaio e propor ações de melhoria do processo de oxidação anódica com coloração orgânica aplicado nas peças em alumínio, por forma a eliminar a sua repetição. Almeja-se também a conceção de um sistema de rastreabilidade na etapa de oxidação anódica sulfúrica, com coloração orgânica, por forma a conseguir associar as peças produzidas com as respetivas condições a que foram sujeitas nesta fase do processo produtivo. Este sistema visa dar resposta a um requisito, colocado por um cliente da Leica, S.A., sendo desejado extrapolar a sua aplicação a todas as peças, que são submetidas a este tipo de tratamento de superfície, produzidas na empresa.

No decorrer deste trabalho, revelou-se ainda necessário uma atualização e harmonização dos documentos internos da produção e da qualidade, assim como elaboração de documentos complementares novos, como garantia da eficiência e eficácia dos procedimentos internos adotados e das respetivas alterações/melhorias introduzidas no mesmo.

Na busca deste objetivo, foi criada uma equipa de ação constituída pelo administrador da empresa, Eng.º Pedro Oliveira, o responsável do departamento de Mecânica, Eng.º Bruno Afonso, o responsável pelo setor de revestimentos e tratamentos de superfície, Eng.º João Fernandes, o consultor externo, Eng.º Salvado Henriques, o membro da equipa da qualidade da Leica, S.A., o Eng.º Alcino Monteiro e o mestrando.

1.4. Estrutura da Dissertação

No capítulo 2 da presente dissertação, é apresentada uma breve descrição da matéria prima que é utilizada no processo produtivo das peças, o alumínio, bem como de algumas das suas principais características e aplicações, as suas principais ligas e, dentro deste grupo, as que são mais apropriadas e mais utilizadas para aplicações arquitetónicas de peças anodizadas. No capítulo 3, é feita uma introdução ao processo de tratamento de superfícies, com especial detalhe, novamente, para peças com fins arquitetónicos, bem como a sequência típica destes tratamentos e os requisitos gerais que as peças de alumínio anodizado devem cumprir. Já no capítulo 4, é feita uma descrição detalhada de cada etapa do processo de tratamento de superfícies. No capítulo 5, são apresentados de forma detalhada todos os resultados do presente trabalho respeitantes à monitorização e melhorias efetuadas no processo de anodização sulfúrica da Leica. Por fim, no capítulo 6, é explicado o método implementado para garantir a rastreabilidade das condições a que as peças de alumínio estão sujeitas durante ao longo de toda a linha de anodização.

2. O ALUMÍNIO

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na Terra, apenas precedido do oxigénio e silício. Este não se encontra naturalmente na sua forma metálica dada a sua natureza reativa, existindo em rochas, argilas, terra e vegetação sempre em combinação com outros elementos com os quais tem uma elevada afinidade, nomeadamente o oxigénio, com o qual forma um óxido extremamente duro, denominado alumina (Al_2O_3) [2-4].

2.1. Propriedades e Aplicações

O papel fulcral do alumínio na realidade atual da indústria mundial, nos mais diversificados setores, advém da grande versatilidade deste no que diz respeito à vasta gama de propriedades físicas e mecânicas que oferece, como alumínio puro ou ligado com outros elementos metálicos. As propriedades que melhor o caracterizam e tornam as respetivas ligas atrativas na indústria são:

- Baixo peso específico, apresentado uma massa volúmica de $2,7 \text{ g/cm}^3$, o que representa cerca de $1/3$ das densidades do aço ($7,83 \text{ g/cm}^3$), do cobre ($8,3 \text{ g/cm}^3$) e do latão ($8,53 \text{ g/cm}^3$) [2-5];
- Elevada ductilidade, devido à sua estrutura cristalina cúbica de faces centradas, o que facilita a sua conformação, permitindo assim a obtenção de peças com geometria complexa e elevado grau de acabamento [2-5];
- Elevada condutividade térmica e elétrica, sendo a do alumínio aproximadamente o dobro por unidade de massa, quando comparado com o cobre, tendo em conta o seu peso específico; as ligas de alumínio possuem também uma condutividade elétrica de 50 a 60 % da do cobre, possuindo um menor custo [2-5];
- Resistência à corrosão do metal puro, graças à formação instantânea de um filme fino de óxido, quando em contacto com a atmosfera, com a capacidade de se restabelecer em caso de dano do mesmo. Este filme apresenta uma excelente adesão à superfície metálica e encontra-se sobre tensão compressiva, o que vai garantir alguma proteção contínua do substrato, conseguindo suportar uma elevada deformação do substrato, sem sofrer rutura [2-4, 6];
- Elevado custo enquanto sucata, pois é um metal, praticamente, 100 % reciclável, sendo este processo expressivamente menos dispendioso do que a sua produção primária [2-4, 6];

- Produtos de oxidação inodoros, incolores e não-tóxicos, motivo pelo qual o alumínio é um material de excelência nas indústrias química e de processamento de alimentos [2-5];

- A sua refletividade, dando origem a superfícies espelhadas que refletem eficazmente a luz visível, ondas eletromagnéticas, radiação energética e calorífica; contudo, superfícies de alumínio anodizadas, com ou sem coloração, podem ser refletoras ou absorventes. Esta característica superficial, aliada à sua resistência à corrosão, fazem do alumínio um material de eleição para aplicações decorativas, industriais e arquitetónicas [2-5].

2.2. Ligas de Alumínio

Existe um vasto leque de ligas de alumínio, com distintas propriedades físicas e mecânicas, encontrando-se agrupadas de acordo com os elementos que têm na sua constituição. Os principais elementos de liga adicionados ao alumínio são o cobre, magnésio, silício, manganês, níquel e zinco [6]. Estas ligas podem ser divididas em dois grandes grupos, as ligas de fundição, onde as peças são vazadas diretamente para a sua forma final (pode ser por fundição em areia, por gravidade ou injeção) e as ligas de deformação plástica, que são vazadas em lingotes ou *billets* e conformados, a quente, a frio ou ambos, obtendo-se produtos extrudidos, forjados, laminados, tubos ou arame [3, 5, 6]. Na Tabela 1, é possível observar a nomenclatura utilizada para as ligas de alumínio, de acordo com os seus elementos de liga, assim como as principais propriedades mecânicas, como limite elástico ($R_{p0,2}$), tensão máxima de tração (R_m), alongamento (A) e principais aplicações.

Tabela 1 - Diferentes ligas de alumínio e respectivas propriedades mecânicas e aplicações típicas [6, 7].

Série	Composição	R _{p0,2} MPa	R _m MPa	A %	Aplicações
1000	Al puro	30 100	100 135	Até 50	Folha de alumínio, decoração, painéis para arquitectura, condutores eléctricos.
2000	- 4,5% Cu (+Mn, Si, Mg) Endurecível por precipitação	Até 480	Até 520	5 20	Estruturas para indústria aeroespacial.
3000	- 1 % Mn, Mg Endurecível por deformação	Até 215	Até 290	5	Embalagem de alimentos (latas), radiadores.
4000	12% Si (+Mg, Ni, Cu) Forgável, Endurecível por precipitação	-295	-325	0,5	Ligas de brasagem, eléctrodos de soldadura.
5000	- 5 % Mg (+Cr, Mn) Endurecível por encruamento	Até 350	Até 415	15	Aplicações na indústria naval e de transporte.
6000	Até 1,5% Mg, Si Endurecível por precipitação	-275	-310	12	Perfis extrudidos, caixilharia e estruturas de veículos.
7000	até 8% Zn (+Mg, Cu, Cr) Endurecível por precipitação	500	575	11	Ligas de elevada resistência mecânica.
8000	Outras, ligas Al- Li Endurecível por precipitação				Ligas especiais.

2.3. Ligas de Alumínio para Aplicações Arquiteturais

As ligas da série 5000 e 6000 são muito utilizadas em aplicações estruturais e arquitetónicas, apresentando o melhor compromisso entre elevada resistência mecânica e resistência à corrosão [3, 6]. A seleção da liga para uma aplicação particular deve ter em conta diversos fatores, como as propriedades físicas e mecânicas requeridas, o custo do material, o meio ambiente a que estará sujeita em serviço e ainda, quando aplicável, o acabamento superficial necessário/desejado [3, 5]. Este último fator é de acrescida relevância para o presente trabalho, dado que a Leica é sobejamente reconhecida pela qualidade dos mesmos, sendo preponderante a escolha de uma liga que proporcione um acabamento superficial isento de defeitos, de forma a ressaltar imediatamente, através da visão, a qualidade do produto, não descorando os requisitos mecânicos que garantam a longevidade do equipamento. A conjugação desta panóplia de requisitos, acrescentando ainda o comportamento do alumínio na anodização, restringe a ligas para anodização, de acordo com os *standards* ISO, às seguintes ligas [7, 8]:

- AlMg 1-3: Maioritariamente produtos laminados, como folhas, bobines, etc.
- AlMgSi 0,5-1: Principalmente produtos obtidos por extrusão.

3. INTRODUÇÃO AO PROCESSO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES

3.1. Sequência de Tratamentos de Superfície

No que diz respeito a peças de alumínio e suas ligas, que irão ser submetidas ao processo de anodização, seja esta em soluções de ácido crômico, sulfúrico ou anodização “dura”, seguem, de um modo genérico, uma sequência de tratamentos que compreende: um acabamento mecânico, seguindo-se a colocação no bastiador (também designado por “grade” de fixação), uma lavagem com emulsão, limpeza alcalina inibida, bifurcando-se de seguida em a) imersão numa solução de ácido nítrico, polimento químico ou eletrolítico, *desmutting*, anodização, colmatagem e remoção do bastiador, ou então, b) ataque químico, *desmutting*, anodização, colmatagem e remoção do bastiador [10]. A sequência de tratamentos típica descrita encontra-se esquematizada na Figura 1.

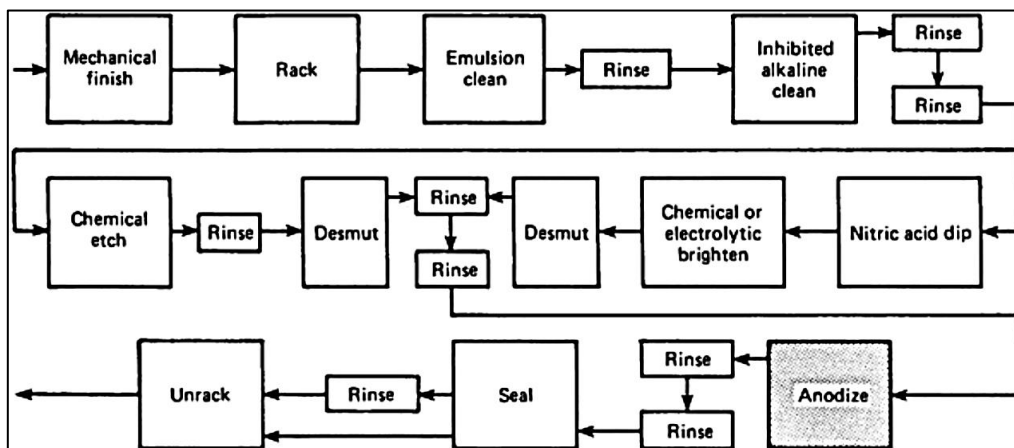


Figura 1 - Sequência típica de tratamentos de superfície numa linha de oxidação anódica (OA) [10].

Contudo, para o presente trabalho, a aplicação de maior pertinência para efeitos comparativos com o processo realizado na Leica é precisamente com peças anodizadas para aplicações arquitetônicas. Esta comparação é defensável tendo em conta os requisitos existentes para as peças produzidas serem, na sua grande maioria, equivalentes aos das peças para aplicações arquitetônicas, detalhados no ponto 3.2. Para esta finalidade, com padrões elevados e tolerâncias mínimas, a sequência das etapas do processo encontra-se devidamente ilustrada na Figura 2.

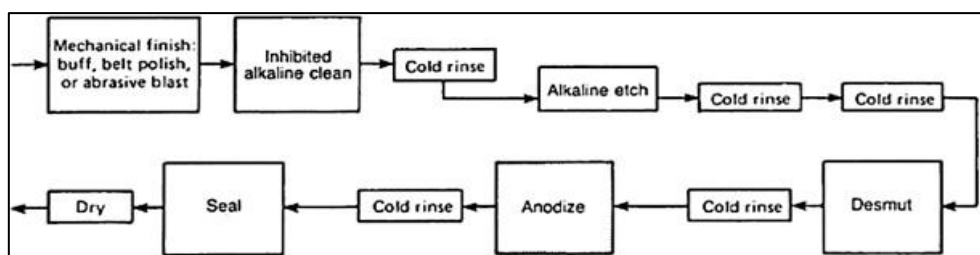


Figura 2 - Sequência típica de tratamentos de superfície numa linha de OA para peças com fins arquitetônicos [10].

3.2. Requisitos Gerais para Aplicações Arquitetônicas

As peças submetidas ao processo de OA que se destinam a aplicações arquitetônicas, têm que preencher determinados requisitos, devidamente tipificados. Atualmente, a entidade independente certificadora de anodizadores com maior reconhecimento internacional, a Qualanod, fundada pela ESTAL e pela EWAA, tem estipuladas especificações (Tabela 2), para peças, incolores ou não, que se destinam aplicações arquitetônicas exteriores.

Tabela 2 - Especificações requeridas pela Qualanod para certificação de produtores de peças para aplicações arquitetônicas exteriores [4, 5, 10].

Parâmetro	Critério	Norma
Espessura da camada anódica mínima	25 μm (em média)	ISO 2360
Perda de massa	$\leq 30 \text{ mg/dm}^2$	ISO 3210
Resistência ao desbotamento	> 8	ISO 2135
Teste da gota (Dye Spot Test)	0 - 2	ISO 2143
Admissão	20 μS a 20 μm	ISO 2931
Teste de abrasão	Sem abrasão apreciável	ISO 8251
Teste do nevoeiro salino	1000 h	ISO 9227
Envelhecimento no exterior	Mínimo 3 anos	-

Em suma, o processo de anodização para aplicações exteriores é similar ao processo para aplicações decorativas interiores. A distinção das peças para as duas aplicações é feita pelas restrições a estas, tendo as peças para aplicações decorativas interiores têm tolerâncias maiores em todos os parâmetros com a exceção da tonalidade [8]. Para peças arquitetônicas urge um maior rigor e parâmetros mais restritos, dado que a camada anódica deve cumprir requisitos mais elevados de resistência à corrosão, envelhecimento aos raios ultravioleta (UV), em conjugação com um efeito ótico sublime [8].

4. ETAPAS DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES

A aparência e manutenção de um produto de alumínio está intrinsecamente relacionada com os tratamentos de superfície, mecânicos ou químicos, que precedem o acabamento, sendo que a qualidade inicial da superfície, o método de fabrico do produto e o acabamento requerido, irão ditar a extensão destes tratamentos [5].

4.1. Tratamentos de Superfície Mecânicos

Estes tratamentos consistem em operações que introduzem alterações na superfície e no aspeto da peça, com recurso a meios físicos, podendo ser utilizados com diversas finalidades, tais como:

- Eliminação de riscos, picadas e outras imperfeições superficiais, de forma a ser obtida uma superfície lisa e lustrosa, alcançando-se através de uma sucessão de operações de polimento, que almejam a atenuação das saliências de uma superfície rugosa [5]. Após polimento mecânico, as peças podem ser anodizadas ou lacadas para aumentar a sua resistência à corrosão ou então comercializadas sem nenhum tratamento posterior, como é o caso dos utensílios de cozinha [5];
- Preparação da superfície de metais leves vazados para serem polidos, anodizados ou para receberem um revestimento orgânico, sendo para tal realizado um tratamento de projeção de abrasivos (areamento), com o objetivo de se obter uma superfície limpa e rugosa, promovendo a adesão dos revestimentos à superfície; para ser conferido um aspeto *matte* às peças, é escolhida uma projeção abrasiva, dita “areamento”, com um abrasivo mais fino [5]. Este tratamento providencia uma superfície limpa, sendo necessários cuidados no manuseamento das peças após areamento, para não manchar nem marcar as mesmas, podendo assim prosseguir para anodização ou lacagem sem limpezas adicionais [5]. O areamento favorece ainda a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas do material, uma vez que remove fissuras, introduz tensões de compressão superficial e endurece o material [5].
- Criação de *designs* e texturas na superfície, através de relevos e laminagem de padrões, por exemplo, podendo depois ser anodizadas, esmaltadas ou pintadas total ou parcialmente, tendo em conta o acabamento desejado [5].

4.1.1. Polimento

A etapa de polimento mecânico exige grande experiência e conhecimento por parte dos operários encarregados desta tarefa, pois é um processo meticuloso, dado que qualquer irregularidade na superfície da peça, mesmo não sendo perceptível por inspeção visual, vai ser acentuada e fazer-se notar na camada anódica, sob a forma de manchas, riscos ou mesmo fissuras [5, 11]. O próprio manuseamento das peças é fulcral, assim, todos os operários passaram a utilizar dois pares de luvas, um de algodão para absorver o suor e gordura cutânea e sobre este um par de luvas de borracha, para impedir qualquer tipo de transferência da luva de algodão para a superfície da peça.

4.1.2. Areamento

Os cuidados com o acabamento começam a partir do momento em que a matéria-prima é recebida na fábrica, pois o manuseamento do material, armazenamento e as ferramentas são tudo fatores que podem afetar, tanto a etapa de areamento como o próprio aspeto final das peças [12].

O areamento é apenas utilizado numa parcela da indústria do alumínio, mais concretamente quando se pretende limpar ou aplicar um acabamento decorativo nas superfícies das peças, sendo particularmente adequado para posterior pintura das mesmas [5]. Esta operação é tanto uma arte como uma ciência, uma vez que a perícia e a experiência do operador são determinantes no acabamento conferido à peça [12]. Consiste na projeção de partículas abrasivas, metálicas ou não metálicas, sobre a peça e é um dos métodos mais simples e eficazes na limpeza de superfícies de alumínio, sendo para tal utilizadas, maioritariamente, partículas de vidro, de alumina e areia de sílica lavada, podendo ser utilizadas, em aplicações específicas, esferas de aço [1, 8]. Neste último caso, deve ser realizada uma lavagem por imersão numa solução de ácido nítrico, para remoção de partículas ferrosas incorporadas na superfície durante o areamento, que levariam à corrosão e ao aparecimento de manchas na mesma, [5].

O areamento origina uma superfície com um efeito *matte* muito suscetível a riscos e manchas ou dedadas, pois, ainda que respeitados os melhores procedimentos e práticas nesta etapa, estes podem ser completamente anulados devido a um

manuseamento descuidado pós-tratamento (por exemplo, manipular peças sem luvas) [12]. É também devido a esta suscetibilidade que o areamento antecede apenas a etapa de fixação no bastiador, seguindo então para a linha de anodização, preservando-se desta forma a textura da superfície, sendo obtido o desejado efeito conhecido com “*highlighting*”, isto é, um efeito *matte* brilhante [1, 8].

Os fatores que demarcam a textura da superfície são a natureza do abrasivo, a pressão do ar, que projeta o abrasivo, o diâmetro do bico da pistola de projeção, a granulometria das partículas abrasivas, assim como a distância e o ângulo entre o bico e a peça [5].

4.2. Fixação em Bastiadores

A finalidade de colocar as peças num bastiador apropriado ou *rack*, como são comumente designados, é estabelecer um bom contacto elétrico com as peças, pois são o elo de ligação entre o barramento e as peças, pelas quais vai distribuir a corrente elétrica [12, 13]. Deve também ser de manuseamento o mais prático quanto possível, no caso de uma linha de anodização manual [5]. Esta etapa tem lugar antes das peças entrarem no circuito de anodização. De um modo genérico, um bom bastiador deve preencher os seguintes requisitos [13]:

- Boa resistência mecânica;
- Bom contacto nos locais da peça pretendidos;
- Carga elétrica nos pontos de contacto tanto menor quanto possível;
- Fixação firme das peças;
- Fácil fixação e remoção das peças sem causar danos nas mesmas.

Estas grades de fixação devem ser preferencialmente do mesmo material ou similar ao das peças, ou de titânio, isto para garantir que a grade vai desempenhar o papel de bom condutor elétrico, oferecendo uma boa condução de corrente para as peças [5, 12, 13]. Os bastiadores de alumínio têm como vantagem a sua condutividade elétrica que é muito similar à das peças, não havendo problemas de resistência excessiva à passagem de corrente. No entanto, estes também sofrem o mesmo processo que as peças, razão pela qual sofrem grande degradação, pois no final de cada ciclo têm de ser decapados por forma a serem reutilizados num novo ciclo, pois o filme anódico formado não é condutor elétrico.

Tabela 3 - Comparação das principais características dos bastiadores de alumínio *versus* bastiadores de titânio [15].

Alumínio	Titânio
• Boa condutividade elétrica (60% IACS) • Preço módico • Pode ser decapado • Consumido pela anodização • Pode ser usado na coloração eletrolítica	• Má condutividade elétrica (4% IACS) • Preço elevado • Não anodiza • Duradouro • Não pode ser usado na coloração eletrolítica

É necessário bastante cuidado neste processo, pois ao fixar as peças nas grades e na sua remoção pós anodização, pode-se danificar a peça com bastante facilidade, dando origem a moissas e riscos na superfície das mesmas. Os pontos de contacto são escolhidos tendo em consideração as partes que não serão visíveis na peça, pois não é formado filme anódico nestes pontos.

4.3. Tratamentos Químicos de Superfície

À semelhança dos tratamentos de superfície mecânicos, também os tratamentos eletrolíticos e químicos visam a obtenção de superfícies lisas e brilhantes, sendo as suas maiores vantagens [5]:

- Obtenção de uma superfície limpa;
- Aumentar a resistência à corrosão;
- Elevada refletividade e coloração das peças.

4.3.1. Desengorduramento com Álcoois Modificados

O desengorduramento alcalino é o primeiro passo da Preparação de Superfícies, que constitui a fase mais importante nos processos de produção de revestimentos, designadamente, a anodização sulfúrica do alumínio e suas ligas.

Os fatores que determinam um ciclo de limpeza bem-sucedido são complexos e têm de preencher diversos requisitos, como [5]:

- Emulsificar (através de uma ação surfatante) óleos e gorduras de proteção, provenientes dos processos de fabrico, nomeadamente lubrificantes utilizados no processo de maquinação;
- Remover poeiras, aparas metálicas, etc.;

- Saponificar gorduras provenientes do manuseamento, dedadas, etc., sendo na sua maioria ácidos gordos e compostos azotados;
- Não atacar o metal base;
- Ser de fácil processamento na ETARI.

A importância desta etapa acrescentada ao processo é enorme, uma vez que, se não efetuada corretamente, todos os processos subsequentes são comprometidos [5]. Por isto, a obtenção de resultados ótimos na etapa de anodização está dependente desta etapa, pois qualquer tipo de impureza remanescente na superfície da peça, especialmente substâncias orgânicas, como gorduras derivadas dos processos de maquinação e manuseamento das peças, vão levar ao aparecimento de manchas após anodização [1, 8].

4.3.2. Polimento Químico

O polimento químico veio substituir, em grande parte, o polimento eletrolítico, uma vez que apresenta vantagens como, por exemplo, não necessitar de energia elétrica e poder ser levado a cabo em cestos ou acessórios simples [5]. Este processo é realizado após as etapas de polimento e areamento, encontrando-se normalmente na indústria, integrado no “circuito” de anodização [5, 9, 10]. A grande vantagem deste polimento é a remoção de filmes de óxidos e contaminantes remanescentes da superfície da peça que, caso não fossem removidos, levariam à descoloração do filme anódico [5, 9, 10]. Este banho funciona como um nivelador da rugosidade microscópica da superfície de alumínio, reduzindo desta forma a difração heterogênea da luz que incide na superfície, promovendo uma reflexão especular [12]. Nesta etapa, a grande maioria das soluções utilizadas na indústria têm na sua constituição ácido fosfórico, sendo as mais utilizadas: ácidos fosfórico-sulfúrico, ácidos fosfórico-nítrico, ácidos fosfórico-nítrico-acético, ácidos fosfórico-sulfúrico-nítrico [5].

4.3.2.1. Método de Ácido Fosfórico-Ácido Nítrico

Esta solução vai promover a obtenção de uma superfície mais brilhante, por virtude da ação reguladora da fina camada de óxidos (filme de passivação) que se vai formar na superfície da peça, por ação do ácido nítrico, melhorando a qualidade do acabamento [5]. Quando uma peça de alumínio é imersa numa solução de polimento

químico quente, composta pelos ácidos fosfórico e nítrico, o ácido nítrico vai reagir com o substrato formando uma película de óxido, que é imediatamente dissolvida pelo ácido fosfórico (Figura 3) [12]. A composição do banho deve ser cuidadosamente mantida por forma a remover a quantidade de metal ideal. No caso de peças que foram sujeitas à etapa de areamento, o brilho máximo é atingido quando ocorre a remoção de metal mínima que permita chegar mais baixo que as marcas do areamento [12]. Passado este ponto, a remoção de metal irá diminuir a claridade da imagem, pois o polimento químico prossegue ao longo das fronteiras de grão, podendo resultar num aspeto da superfície alaranjado ou num efeito ondulado, irregular [12].

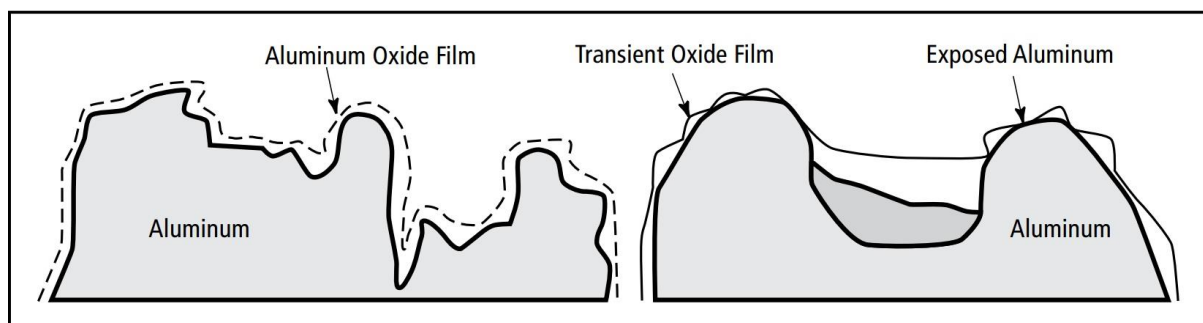


Figura 3 - Mecanismo de polimento químico, em soluções de ácido fosfórico-nítrico [12].

Consegue-se a supressão quase total do ataque químico, através de um ajuste das concentrações dos ácidos e da temperatura, de forma à sua adequação para tratamentos de acabamento de superfícies polidas mecanicamente [5]. Dada a importância desta etapa, a sua influência no aspeto final da peça e as imensas possibilidades de concentrações possíveis, foram realizados vários estudos, por diversos autores, que visaram determinar as concentrações ideais, os quais culminaram na Tabela 4, sendo esta apropriada para alumínio comercial e ligas que contenham magnésio e manganês, como é o caso da liga em estudo [5].

Tabela 4 - Soluções de ácido fosfórico-nítrico [5].

	Gama ótima	Solução típica
Ácido fosfórico	73 - 83 % (vol.)	80,5 % (vol.)
Ácido nítrico	2 - 5 %	3,5 %
Água	14 - 23 %	16 %
Temperatura	≈ 90 °C	Conforme indicado

Um destes estudos, realizado pela *Monsanto Chemical Co.*, nos Estados Unidos, desenvolveu um diagrama (Figura 4), a partir do qual se concluiu que a presença de alumínio no banho, em pequenas quantidades, de forma a não aumentar em demasia a viscosidade do mesmo e evitar o aparecimento de manchas, era crucial para ser evitado o ataque químico das peças [5]. Porém, a concentração excessiva de alumínio no banho resulta numa viscosidade demasiado elevada, motivo pelo qual esta deve ser controlada, por exemplo, com a adição de um inibidor de alumínio ao banho [5]. É possível verificar, segundo o diagrama elaborado pelos autores, as regiões ótimas de trabalho, isto é, as zonas nas quais a concentração do banho leva à obtenção de acabamentos de elevada qualidade, que são bastante constrictas.

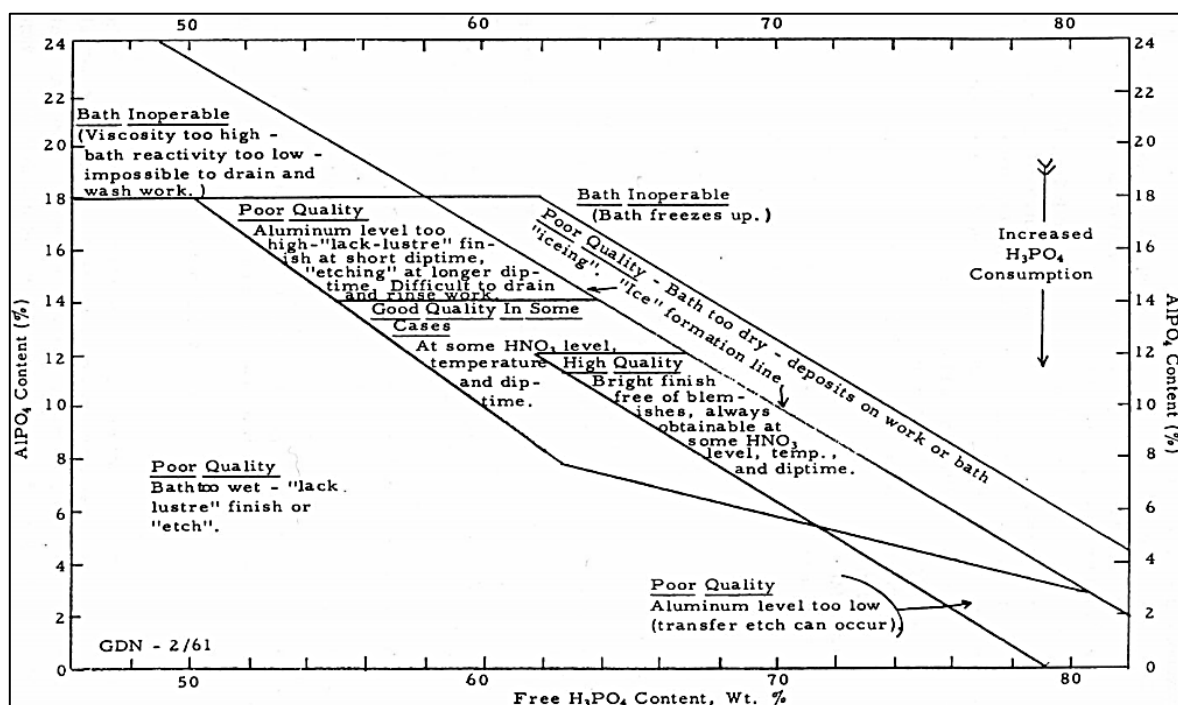


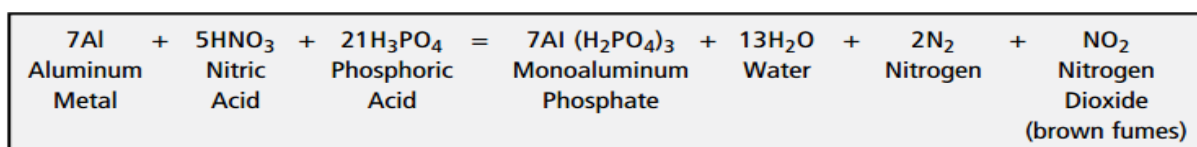
Figura 4 - Efeito da composição de um banho de polimento químico, composto pelos ácidos fosfórico-nítrico, no acabamento superficial das peças; banho sujeito a uma gama de temperaturas de operação entre os 88 e 99 °C, contendo 2,8-3,2% de ácido nítrico e 0,01-0,02% de cobre [5].

De ressaltar que, após o polimento químico, deve-se seguir a anodização tão rápida quanto possível, uma vez que esta etapa não confere proteção à peça, pelo contrário, a superfície da peça fica livre de óxidos, o que torna a superfície da peça ativa e suscetível à corrosão. É atribuída acrescida relevância a esta etapa quando se pretende realizar uma coloração após anodização, uma vez que salienta a cor pretendida, comparativamente com peças que passaram da etapa do polimento

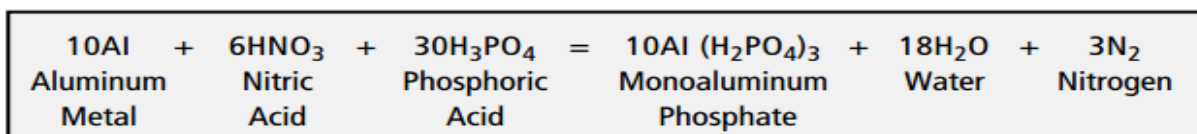
diretamente para anodização, graças à refletividade especular que a superfície adquire pós polimento químico [5].

De notar ainda que esta solução é altamente prejudicial para o organismo humano, pois desta resultam vapores irritantes vermelhos (NO_x), provenientes da reação do ácido nítrico quente e o alumínio, pelo que requer a adição ao banho de um inibidor destes vapores [12]. A influência deste aditivo encontra-se explicita nas Equações 1 e 2.

Equação 1 - Reação genérica do polimento químico composto pelos ácidos fosfórico e nítrico, sem adição de um inibidor de gases [12].



Equação 2 - Reação genérica do polimento químico composto pelos ácidos fosfórico e nítrico, com adição de um inibidor de gases [12].



4.3.3. Desmutting

É essencialmente uma decapagem ácida, cujo termo utilizado para designar esta etapa é *desmutting*, visando a remoção da película de produtos de oxidação na forma metálica, oriundos da etapa de polimento químico ou de decapagem hidróxido de sódio, que se encontram quimicamente ligados à superfície da peça, isto é, que não se encontram só adsorvidos, sendo este fenómeno conhecido como *smut* [9, 12, 13]. Este passo é de elevada importância, pois confere às peças uma superior limpeza química da superfície, sendo o último passo que antecede a anodização. Para este efeito, é geralmente utilizada uma solução aquosa de ácido nítrico, com uma concentração de 60 %, à temperatura ambiente, realizando-se uma imersão das peças com uma duração até 2 minutos, conforme é referido na bibliografia [10, 17].

4.3.4. Anodização

A anodização é um tratamento da superfície, aplicado na sua grande maioria ao alumínio e suas ligas, através da formação controlada de um filme de óxido poroso,

regular, uniforme e isolante, ao contrário do filme gerado naturalmente quando o alumínio entra em contacto com o oxigénio, que é irregular, amorfo e de menor espessura [5, 7, 10, 17].

O nome deste processo provém do facto de a peça de alumínio a ser tratada, no banho eletrolítico, ser o ânodo da célula eletrolítica [7]. A anodização do alumínio pode realizada utilizando uma vasta gama de eletrólitos, podendo-se variar as condições de operação, como a concentração e a composição do eletrólito, a presença de aditivos, temperatura, diferença de potencial e corrente aplicados [5, 7, 10].

Dois dos principais objetivos da anodização visam: a proteção do alumínio contra agentes oxidantes externos, conferindo desta forma uma elevada resistência à corrosão e abrasão da superfície; eliminar imperfeições remanescentes das etapas precedentes de conformação, proporcionando à superfície um maior valor estético [18]. Para além disto, outros dos principais motivos para a realização da anodização são [5, 12, 18]:

- Aumentar a adesão de tinta às peças;
- Melhorar a ligação adesiva;
- Providenciar cores decorativas únicas;
- Fornecer isolamento elétrico.

Existem três tipos principais tipos de anodização, distinguindo-se entre si pela temperatura, composição do banho e tensão, sendo eles denominados por anodização crômica, no qual o eletrólito utilizado é ácido crômico, anodização sulfúrica, em que se utiliza ácido sulfúrico como eletrólito e por último a anodização dura, nos quais se utiliza como eletrólito o ácido sulfúrico com aditivos, a baixa temperatura ($\approx 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) [5, 7, 10, 19].

A estrutura característica de uma célula eletrolítica é composta por uma tina, onde se encontra o eletrólito que, no caso do presente trabalho é composto por solução aquosa de ácido sulfúrico, um cátodo, diretamente ligado ao polo negativo da fonte de alimentação de corrente contínua, um ânodo, neste caso as peças de alumínio, ligadas ao polo positivo da fonte de alimentação e por fim um sistema de refrigeração

[5, 7]. De ressaltar que a composição do cátodo, dum modo geral, é similar à da liga a ser anodizada, podendo também nalguns casos ser utilizado chumbo para este efeito. A importância deste sistema de refrigeração prende-se com a necessidade de manter a temperatura do banho compreendida entre os 19 e os 21 °C, sendo esta gama de temperaturas a ideal para a formação íntegra do filme de óxidos, segundo a bibliografia [5, 7, 12, 18]. Como a reação do alumínio com o oxigénio é exotérmica, torna-se indispensável um sistema de refrigeração, assim como agitação por insuflação de ar, para uma maior homogeneização da temperatura do banho [5, 7, 12, 18, 19].

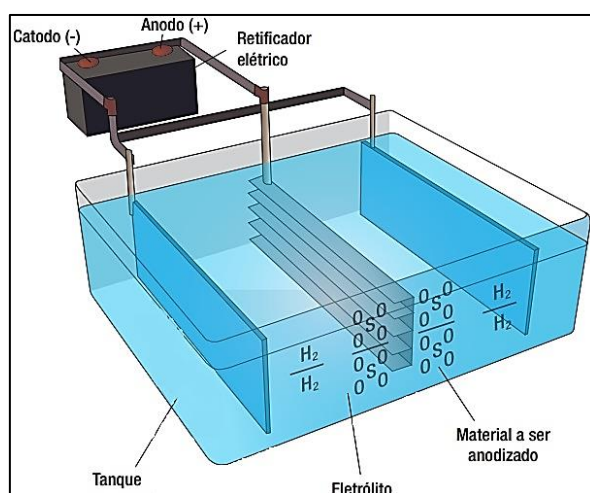
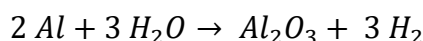


Figura 5 - Estrutura característica de uma célula eletrolítica [18].

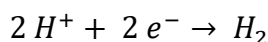
A reação global de oxidação anódica do alumínio, em meio ácido, é habitualmente descrita pela Equação 3.

Equação 3 - Reação de oxidação anódica genérica do alumínio, em meio ácido [5, 20].



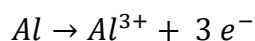
- No cátodo, dá-se a formação de hidrogénio, proveniente da reação de redução dos protões, de acordo com a Equação 4.

Equação 4 - Reação de formação de hidrogénio no cátodo [7].

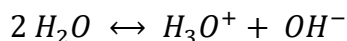


- Por sua vez, no ânodo, são propostas várias etapas na formação do óxido de alumínio, descritas nas equações 5, 6, 7 e 8 [5, 20].

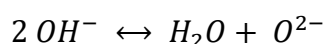
Equação 5 - Reação de ionização do alumínio, em solução [5, 7].



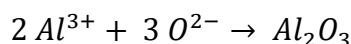
Equação 6 - Reação de dissociação da água nos seus iões [5, 7].



Equação 7 - Reação de libertação dos iões O^{2-} , a partir dos iões de hidroxilo [5, 7].



Equação 8 - Reação de precipitação do óxido de alumínio [5, 7].



4.3.4.1. Filme de Óxido

Com a aplicação de corrente elétrica, o alumínio é polarizado anodicamente em solução, os aniões em solução, carregados negativamente, vão migrar para o ânodo, onde vão ser descarregados com a perda de um ou mais eletrões [5]. O processo de reação do anião O^{2-} com o catião Al^{3+} , depende da temperatura, concentração e natureza do eletrólito e das condições de operação eletrolíticas, mais precisamente, da corrente e tensão [5, 7, 18]. No entanto, nem todos os iões de alumínio se combinam com os iões oxigénio, acabando por se dissolver no banho, enquanto que, uma parte significativa dos iões sulfato, irá constituir cerca de 12-15% da película de óxido de alumínio, como contaminante [15].

O produto da oxidação anódica, que se dá na interface metal/óxido, é uma camada de óxidos de alumínio, composta por núcleos pseudo-hexagonais, constituídos por um poro central cilíndrico e na sua base uma camada barreira, que separa a camada de óxidos em formação do metal-base [1, 11]. A camada de óxido possui tipicamente espessuras compreendidas entre 5 e 18 μm , exceto nos produtos da anodização dura, que possuem espessuras desde 25 até 100 μm [5, 10].

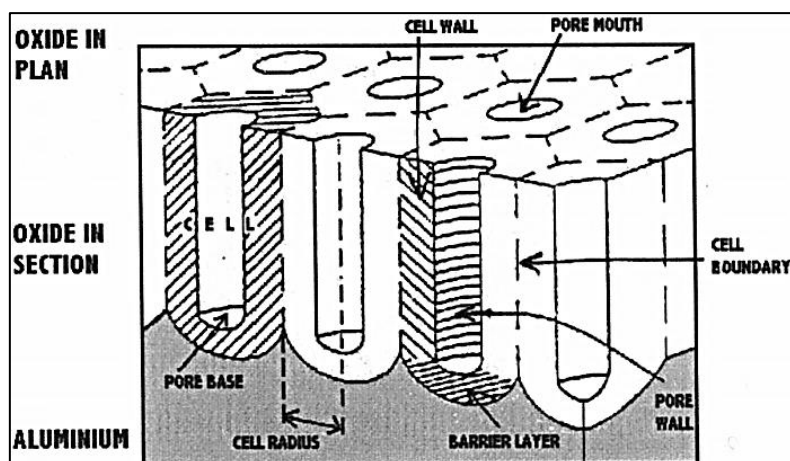


Figura 6 - Representação esquemática de um filme anódico poroso e as suas características morfológicas principais [5].

Após a indução de corrente, nos segundos iniciais, dá-se a formação da denominada camada barreira, que é um filme não poroso de alumina, crescendo em proporção com a aplicação de tensão até atingir uma espessura que não excede 1 μm [5, 18].

Dada a natureza resistiva à passagem de corrente característica desta camada, até ser atingida uma tensão de 1 a 2 volts, não ocorre fluxo significativo da corrente elétrica [5]. Para valores de tensão superiores, o campo elétrico criado consegue suprimir o isolamento elétrico desta camada, dando-se início à permuta iônica de oxigénio e alumínio [5, 18]. Tipicamente, as tensões aplicadas na anodização que têm como eletrólito o ácido sulfúrico variam entre os 12 e os 20 volts, fixando-se um valor de tensão, sendo que a densidade de corrente varia, diminuindo progressivamente, devido a um aumento da resistência à passagem de corrente por parte da camada de óxidos e devido a um aquecimento, causado pela energia elétrica e pela reação do eletrólito na dissolução da camada barreira, para atacar os pontos fracos da rede cristalina [5, 15, 18, 19].

A parte externa da camada-barreira apresenta microporosidades derivadas do ataque causado pelo eletrólito, que dissolve a camada nos pontos de maior concentração de defeitos estruturais do óxido, sendo nesta interface porosa que os iões de Al_3^+ e H^+ vão conseguir difundir-se para o eletrólito, por ação da corrente, e, no sentido oposto, os iões de OH^- , O^{2-} e SO_4^{-2} e a água migram da solução eletrolítica em direção à superfície da peça [5, 7]. Após iniciada esta permuta iônica, dá-se o crescimento dos núcleos cilíndricos da camada de alumina porosa, no sentido do

campo elétrico aplicado, convergindo linearmente com os restantes seis núcleos circundantes, adquirindo assim a sua forma hexagonal, sendo o seu crescimento delineado pela tensão aplicada (Figura 7) [5, 7, 10, 15]. A porosidade da película de óxido de alumínio (tamanho dos poros e células) depende da composição e temperatura do banho, densidade de corrente, tempo e tratamento e composição do metal base [5, 7, 15].

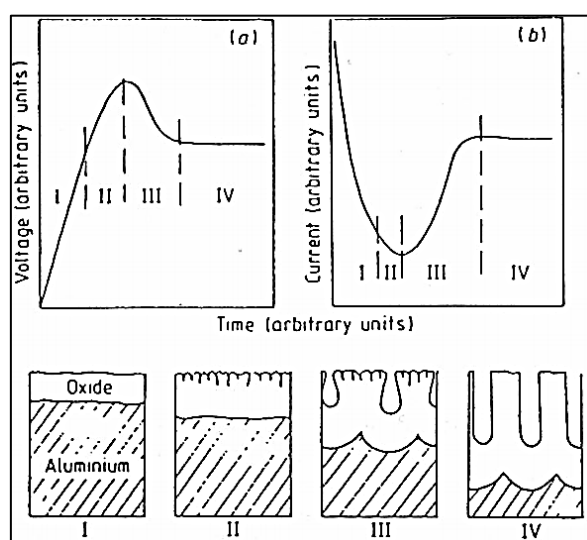


Figura 7 - Diagrama esquemático do desenvolvimento de um filme anódico poroso em alumínio, em condições de (a) corrente constante e (b) tensão constante [5].

Tipicamente, a camada de óxido apresenta uma composição química da qual 80 % é óxido de alumínio [15]. Apesar desta composição poder sofrer pequenas oscilações, para o processo de OAS a composição característica é apreciável na Tabela 5 [15].

Tabela 5 - Composição química aproximada da camada de óxido de alumínio formada por OAS [15].

Constituinte	Fórmula Química	% Aproximada
Óxido de alumínio	Al_2O_3	80
Sulfato de alumínio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	18
Água	H_2O	2
Elementos de liga	Cu, Zn, Fe, Mn, Mg, Si	Residual e variável

4.3.4.2. Variáveis do Processo de Anodização

Existem diversos fatores que influenciam uma anodização bem-sucedida, pelo que é um processo que requer um grande esforço no seu estabelecimento inicial, sendo mesmo necessária a realização de testes prévios em provetes, de forma a serem

encontrados os parâmetros ótimos e ser possível prosseguir com o processo de produção em série. Os fatores que influenciam diretamente as propriedades do filme de óxido e, conseqüentemente, o aspeto final da peça, são [5, 7, 12, 18, 19]:

- Liga de alumínio;
- Concentração do eletrólito;
- Tensão;
- Densidade de corrente;
- Tempo de anodização;
- Agitação;
- Temperatura;
- Teor de alumínio dissolvido no banho e impurezas.

4.3.4.3. Liga de Alumínio

A análise prévia da influência dos elementos de liga no filme anódico é crucial, pois, na anodização, este é formado pelo próprio alumínio e não por deposição de outro elemento metálico.

Inclusões na liga vão levar, por exemplo, à diminuição da refletividade especular, o que leva à formação de filmes mais cinzentos, como é o caso do ferro, ou, no caso da presença de SiC, o filme vai apresentar uma espessura não uniforme, o que também é indesejado, pelo que o teor de Si não deve exceder os 5 % [5]. Outro elemento cuja presença se revela nefasta é o cobre, cuja presença, em teores superiores a 2 %, inibe a formação de um filme anódico com boa resistência à abrasão e sem lacunas, levando também à sua descoloração [5, 12, 15].

O processo de fabrico das ligas de alumínio também influencia o aspeto final das mesmas após anodização. Ligas cujo processo de fabrico seja fundição não são também aconselháveis para anodização com ácido sulfúrico, principalmente devido à retenção de ácido nos poros, caraterísticos deste método de fabrico, por parte destas peças [15, 19].

Por tudo isto, deve ser requerido ao fornecedor, que deverá estar devidamente certificado de acordo com as normas em vigor, fichas detalhadas, nas quais constem o lote, processo de fabrico, composição química, entre outros [5].

4.3.4.4. Concentração do Eletrólito

O eletrólito é o responsável pela dissolução do óxido de alumínio, isto é, quanto maior for a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito, maior será a condutibilidade do banho, logo, maior será a porosidade do filme anódico formado [5, 7]. Os filmes anódicos que são produzidos em eletrólitos que contêm ácido sulfúrico apresentam melhor resistência à corrosão quando comparados com os filmes obtidos nos demais eletrólitos, apresentando no entanto menor dureza e resistência química do que os filmes produzidos em ácido crômico [5, 18, 19]. Quanto às espessuras do filme anódico, passíveis de serem obtidas neste eletrólito, estão tipicamente inferiores a 30 µm [15, 18].

4.3.4.5. Tempo de Anodização

O tempo de anodização está diretamente relacionado com a espessura do filme anódico, pois quanto maior for o tempo de anodização, maior vai ser a espessura do filme [5, 7, 19]. Isto verifica-se até um determinado tempo crítico, a partir do qual já não ocorre aumento da espessura do filme, uma vez que, como já foi mencionado anteriormente, ocorre, não só crescimento do filme anódico, como dissolução parcial do mesmo por parte do eletrólito [18]. Por outras palavras, o aumento da espessura do filme anódico é limitado, pois com o aumento deste, aumenta também a área exposta ao eletrólito, pelo que é necessário determinar o tempo estritamente necessário para a formação do filme, até ser atingido o equilíbrio entre corrosão/dissolução do filme, a partir do qual se verifica uma corrosão do material desnecessária, que apenas adiciona tempo ao processo e compromete o cumprimento das cotas [5, 7, 10]. Este tempo crítico é possível de ser calculado através da aplicação da fórmula apresentada na Equação 9 [15].

Equação 9 - Fórmula para cálculo do tempo crítico de anodização [15].

$$t = \frac{\mu m}{0,3 \times d}, \text{ em que:}$$

t = tempo, em minutos;

µm = espessura do filme anódico a ser formado, em micrómetros;

d = densidade de corrente, em A/dm².

4.3.4.6. Tensão *versus* Densidade de Corrente

A tensão deve estar compreendida entre os 15 e os 26 Volts, sendo normalmente requerido um retificador com uma capacidade de fornecimento até 24 Volts [5, 15, 18, 19]. Assim, para voltagens baixas, obtêm-se filmes com um grande número de poros, de tamanho reduzido e para voltagens altas, são obtidos filmes com um menor número de poros, de maior diâmetro [15].

Quanto à densidade de corrente, é esta que vai ditar a velocidade de oxidação do alumínio, sendo que a velocidade de formação da camada de óxidos deve ser sempre superior à velocidade de dissolução [5, 7, 15]. Como já foi referido previamente, à medida que a camada de óxidos cresce, a passagem de corrente torna-se mais difícil, tornando-se necessário um aumento da densidade de corrente para compensar este efeito [18]. Em processos *standard*, a densidade de corrente encontra-se compreendida entre 1 e 2 A/dm², requerendo uma tensão na gama dos 10 a 22 volts [5]. Para altas densidades de corrente, ocorre um favorecimento da formação do filme, porém a temperatura do eletrólito aumenta, o que pode levar ao aparecimento de filmes anódicos irregulares, escurecidos e até “queimados” [18]. Por sua vez, baixas densidades de corrente favorecem filmes mais brilhantes, contudo exigem tempos de anodização mais elevados [18].

Tabela 6 - Efeito da densidade de corrente na camada de óxido de alumínio formada por OAS [15].

Baixa Densidade de Corrente	Elevada Densidade de Corrente
Óxido de alumínio mais poroso	Óxido de alumínio menos poroso, mais denso
Reduzida velocidade de formação do óxido de alumínio, com limitação de espessura	Rápida velocidade de formação do óxido de alumínio
Óxido de alumínio mais macio	Óxido de alumínio mais duro
Óxido de alumínio mais claro	Óxido de alumínio mais escuro

No processo de anodização do alumínio, em solução aquosa de ácido sulfúrico, sob tensão constante, a densidade de corrente diminui à medida que o revestimento de óxido de alumínio cresce. Existem então duas formas distintas de controlar este processo, podendo fixar-se a tensão ou a densidade de corrente, cada uma apresentando vantagens e desvantagens, descritas na Tabela 7 [15].

Tabela 7 - Comparação entre as vantagens e desvantagens da OAS por controlo da tensão *versus* densidade de corrente [15].

Tensão <i>versus</i> Amp/dm ²	Vantagens	Desvantagens
Anodizar por Controlo da Tensão	✓ Facilidade de controlo	✓ Não é reproduzível ✓ O revestimento de óxido de alumínio é afetado se o tempo de anodização for longo.
Anodizar por Controlo da Densidade de Corrente	✓ Controlo da formação de óxido de alumínio ✓ Elevada reprodutibilidade ✓ Propriedades consistentes do óxido de alumínio ✓ Tempo de anodização mais curto	✓ É preciso conhecer a área a anodizar ✓ A tensão pode aumentar significativamente, com a formação de óxido de alumínio muito espesso

4.3.4.6.1. Rampa Elétrica

Entenda-se por rampa elétrica como sendo o tempo decorrido desde o momento em que é iniciada a passagem de corrente no circuito até ser atingido um determinado valor de tensão. A influência que esta tem na morfologia dos poros da camada anódica vai afetar a sua porosidade, assim como a resistência à corrosão [20]. Nas especificações de anodização, nem sempre é encontrado um valor discriminado para a rampa elétrica, pelo que foram feitos estudos para determinar os valores ideais deste parâmetro, tendo em conta a sua influência nas propriedades de corrosão e adesão [20].

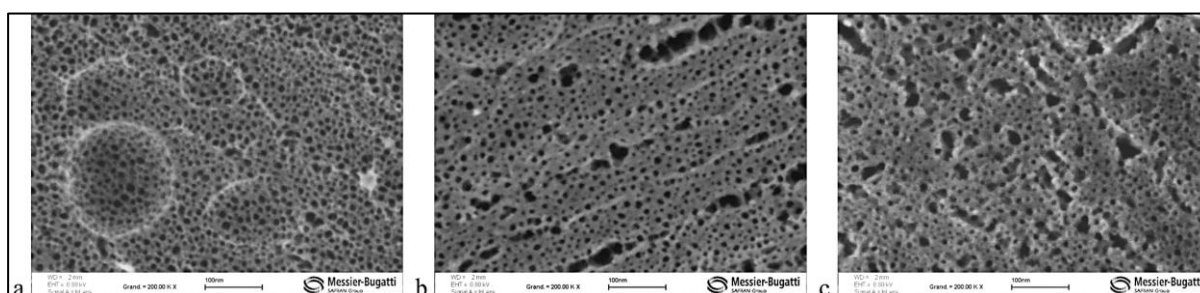


Figura 8 - Observação em FEG-SEM da superfície de amostras de alumínio (AA2214) após OAS, com diferentes rampas elétricas: a. 3V/min, b. 6V/min e c. 15V/min [20].

É visível na Figura 8 que a amostra a. evidencia uma camada com uma superfície dos poros mais homogênea e ordenada que as restantes duas. Quanto ao seu impacto nas propriedades de corrosão e adesão, é possível observar na Tabela 8 que a amostra a., onde a tensão foi aplicada mais lentamente, apresenta os melhores resultados, no que a estas propriedades diz respeito [20].

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de corrosão e adesão de tinta realizados nas amostras de alumínio AA2214 obtidas por OAS [20].

¹ Teste do nevoeiro salino realizado segundo a norma ISO 9227.

² Teste de adesão realizado segundo a norma ISO 2409, após 14 dias de imersão em água desionizada a 20 °C, em amostras colmatadas numa solução de acetatos de níquel e revestida com uma tinta aquosa isenta de crómio e um revestimento de topo em poliuretano baixo em compostos orgânicos voláteis.

Rampa Elétrica	Espessura	Teste do nevoeiro salino (800 h) ¹	Adesão de tinta ²
3 V/min	7,5 µm	0 picadas	cl 3
6 V/min	7-8 µm	1 picada	cl 5
15 V/min	7 µm	5 picadas	cl 5

4.3.4.7. Agitação

A agitação, tal como foi mencionado previamente, tem como função evitar o aquecimento localizado na superfície das peças, causado pela passagem de corrente e pela reação exotérmica de dissolução do alumínio, homogeneizando e baixando a temperatura do banho [5, 12, 19]. Para além disso, a agitação promove ainda a movimentação do eletrólito na tina, o que contribui para uma melhor anodização, sendo obtida uma película de óxido homogénea por todas as peças e por sua vez, se for o caso, uma coloração homogénea [9, 15].

4.3.4.8. Temperatura

A temperatura do banho eletrolítico deve estar compreendida entre os 14 e os 24 °C, preferivelmente 18 °C, para tempos de anodização até 60 minutos, pois é nesta gama de temperatura que se obtêm filmes anódicos mais compactos e com maior dureza [5, 15, 19]. Contudo, estas temperaturas exigem uma tensão superior de modo a ser tangível a mesma densidade de corrente, comparativamente com temperaturas superiores do eletrólito [5, 10]. Quanto menor for a temperatura do banho, menor dissolução do filme vai existir por parte do eletrólito, o que origina filmes mais duros e menos porosos [5, 10, 15].

Tabela 9 - Influência da temperatura do banho na película de óxido de alumínio [15].

$\leq 17^{\circ}\text{C}$	$\geq 19^{\circ}\text{C}$
✓ Diminui a dissolução do óxido de alumínio. ✓ Óxido de alumínio mais duro. ✓ Favorece a formação de óxido de alumínio com maior espessura. ✓ Permite trabalhar com densidade de corrente mais elevada. ✓ O óxido de alumínio é mais escuro.	✓ Aumenta a dissolução do óxido de alumínio. ✓ Óxido de alumínio mais macio. ✓ Limita a espessura do óxido de alumínio. ✓ Aumenta o risco de dissolução da peça, a densidade de corrente mais elevada. ✓ O óxido de alumínio é mais claro.

4.3.4.9. Alumínio e Impurezas Dissolvidos no Banho Eletrolítico

É importante verificar periodicamente a composição do banho eletrolítico, pois contaminações por arrastamento, podem levar a manchas no filme anódico produzido ou mesmo a inibição da formação deste, dependendo da adsorção destas na superfície das peças [5, 12, 15, 19]. Na Tabela 10, encontram-se resumidos os principais problemas e causas relacionados com este ponto.

Tabela 10 - Influência do alumínio e impurezas dissolvidos no banho eletrolítico [12, 15].

Impurezas	Efeito
Alumínio dissolvido	• Afeta a densidade de corrente • Aparecimento de problemas de tonalidade
Fosfatos	• Contaminações acima de 1000 ppm originam filmes de óxidos macios, difíceis de colmatar
Ferro (proveniente do ácido sulfúrico)	• Leva à perda de brilho na anodização • Amolecimento do filme anódico para espessuras superiores a 22 μm
Cu/Ni/Mn	• Diminui a resistência à corrosão para espessuras superiores a 50 μm • Diminui o brilho do filme anódico
Cloro/Flúor	• Diminui o brilho do filme anódico • Contaminações acima de 50 ppm podem originar picadas na superfície das peças
NO_3	• Diminui o brilho do filme anódico para espessuras superiores a 50 μm

4.3.4.10. Controlo da Concentração de H_2SO_4 no Banho Eletrolítico

Para o banho eletrolítico com ácido sulfúrico é obrigatório o controlo, diário ou bi-diário, do ácido sulfúrico “livre”, isto é, o ácido que não foi neutralizado pelo alumínio dissolvido, sob a forma de $Al_2(SO_4)_3$ e também os teores de alumínio e de cloretos [5]. O teste de maior relevância neste sentido, foi descrito por Mohler e consiste num método de indicador duplo, que permite determinar o teor de ácido sulfúrico e de sulfato de alumínio numa solução de anodização com ácido sulfúrico [5]. Este ensaio é realizado pipetando 5 ml de solução do banho eletrolítico para um balão volumétrico de 250 ml, adicionando-se água destilada, 2 gotas de laranja de metilo e 2 gotas fenolftaleína, perfazendo os 250 ml. De seguida, é realizada a titulação da solução de hidróxido de sódio, até **A** ml, onde a solução toma a cor laranja (correspondendo a um pH de 3,6), continuando-se depois até esta tomar a cor rosa, correspondente a **B** ml de hidróxido de sódio (correspondendo a um pH de 8,9). As concentrações de H_2SO_4 livre e de alumínio são calculadas através das equações 6 e 7.

Equação 10 - Cálculo da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico [5].

$$g/l \text{ de } H_2SO_4 = A \times 9,8$$

Equação 11 - Cálculo da concentração de alumínio no banho eletrolítico [5].

$$g/l \text{ de } Al = (B - A) \times 1,8$$

4.3.5. Coloração

As camadas anódicas produzidas por OAS com CC apresentam uma capacidade de absorção bastante elevada devido à sua estrutura porosa fina [13]. Após anodização, é então necessário colorir a película anódica, sendo que o espaço temporal entre as duas etapas deve ser curto, devido à perda da capacidade de absorção de corante por parte do filme [9]. Existem vários métodos para o fazer, sendo eles a coloração por impregnação ou absorção (orgânica), coloração inorgânica eletrolítica e a coloração integral ou auto-coloração, que tem lugar no próprio banho eletrolítico [5, 10, 15, 19]. Atualmente, a coloração de alumínio para aplicações arquitetónicas é realizada em meio aquoso, pelo que são utilizados corantes de complexos metálicos solúveis em água (coloração orgânica), suficientemente pequenos por forma a conseguirem penetrar nos poros da camada anódica, que são estreitos, e ainda com

elevada afinidade com o óxido de alumínio [5, 8]. Uma das desvantagens destes corantes é a sua sensibilidade à radiação UV, estando a sua resistência ao desbotamento e ao envelhecimento no exterior está subordinada, não só à estrutura química do corante, mas também da espessura da camada de óxidos e da quantidade de corante absorvida na película de óxido [9]. Segundo a bibliografia, são obtidas colorações de alta qualidade através da utilização de corantes da referência Sanodal®, fabricados pela Clariant, por exemplo no caso do corante preto Sanodal® Deep Black MLW [5, 8].

4.3.6. Colmatagem

O filme anódico produzido por OAS é muito poroso, devido à natureza do ácido sulfúrico e da sua ação dissolvente sobre o camada de óxidos [12]. A colmatagem, ou selagem, como também é conhecida, encerra o processo de anodização e consiste em fechar os poros da película de óxido de alumínio, após coloração ou não, evitando a penetração de humidade e/ou elementos corrosivos até ao metal base, aumentando consequentemente a eficiência anticorrosiva e antiabrasiva [5, 11, 14]. Complementarmente, a colmatagem tem ainda como objetivos prevenir o sangramento de corante do interior dos poros, no caso do alumínio anodizado e colorido, assim como aumentar a resistência à radiação UV [21]. Este processo pode ser realizado a quente ou a frio e na presença ou não de aditivos, sendo que os principais métodos são [5, 12, 14]:

- Colmatagem a quente;
- Colmatagem (impregnação) a frio;
- Combinação dos dois anteriores processos.

A qualidade da água desmineralizada utilizada na preparação e manutenção do banho de colmatagem, assume uma importância crítica para a obtenção de uma boa colmatagem, pelo que deve apresentar uma condutividade $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ e um teor de sólidos totais presentes $\leq 20\text{mg}/\text{l}$ [11, 14]. Deve ainda apresentar um teor máximo de contaminantes que se encontra discriminado na Tabela 11 [11, 14, 19].

Surpreendentemente, foi ainda descoberto que a qualidade da colmatagem está relacionada ainda com o tipo de corante utilizado, através de um estudo recente realizado pela Clariant, cujos resultados podem ser consultados no Anexo A [9].

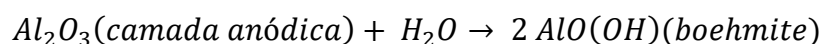
Tabela 11 - Limite máximo de contaminantes da água de manufatura do banho de colmatagem e respectivas consequências [13-15].

Método	Contaminante	Concentração Limite	Consequências
A Quente	Fosfatos	≤ 1 ppm	Valores superiores inibem o mecanismo da colmatagem
	Silicatos	≤ 1 ppm	
	Fluoretos	≤ 5 ppm	
	Cobre	≤ 5 ppm	
	Ferro	≤ 5 ppm	
	Sulfatos	≤ 450 ppm	Reduzem a resistência à corrosão
	Cloretos	≤ 1000 ppm	
	Hidróxido de amónio	≤ 1500 ppm	
A Frio	Fosfatos	≤ 5 ppm	Valores superiores inibem o mecanismo da colmatagem
	Silicatos	≤ 5 ppm	
	Alumínio	≤ 250 ppm	
	Sódio / Potássio	≤ 300 ppm	
	Cloretos	≤ 500 ppm	Reduzem a resistência à corrosão
	Hidróxido de amónio	≤ 1500 ppm	Prejudica o mecanismo da colmatagem
	Sulfatos	≤ 4000 ppm	Valores superiores inibem o mecanismo da colmatagem

4.3.6.1. Colmatagem a Quente

A teoria mais amplamente aceite sobre o mecanismo da colmatagem a quente é que, neste processo hidrotérmico, o filme de óxido de alumínio, que até então era anidro e rugoso, é parcialmente convertido em hidrato de alumínio, por hidratação, sendo o fecho dos poros devido ao aumento de volume específico da alumina [5, 7, 15, 20, 21]. Este vai originar uma película impermeável, conferindo às peças resistência à corrosão [5, 7].

Equação 12 - Reação de transformação da alumina da camada anódica em *boehmite*, na colmatagem a quente [12, 19].



São geralmente adicionados ao banho de colmatagem a quente, aditivos que previnem o aparecimento do pó branco na superfície das peças, dado que este confere um aspeto estético inaceitável às peças [21].

A adição de acetato de níquel e/ou de cobalto à água desmineralizada, desempenha um papel catalisador da transformação do óxido de alumínio durante a colmatagem, através da incorporação na película de óxido de alumínio, de sais de níquel e/ou

cobalto que se hidrolisam e precipitam sob a forma de hidróxido, conferindo uma excelente resistência à corrosão [15].

Por outro lado, a obtenção de bons resultados com o processo de anodização sulfúrica, depende muito da eficiência das lavagens, em termos de tempo, qualidade da água utilizada, mas as condições de trabalho (composição química, temperatura, tempo, tensão, densidade de corrente, frequência de análise e correção) dos banhos de anodização sulfúrica assumem particular importância [8, 12, 14].

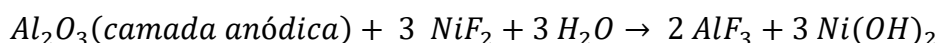
A colmatagem deve ser realizada em água desmineralizada, à temperatura mínima de 96 °C, pH compreendido entre 5,5 e 6,5 [11, 14, 19].

A velocidade da reação de hidratação é muito lenta. O tempo mínimo necessário para realizar uma colmatagem correta é estimado entre 2 a 3 minutos por cada micrómetro de espessura da película de óxido de alumínio [5, 8, 14, 19]. Normalmente, usam-se tempos compreendidos entre 40 e 60 minutos [15].

4.3.6.2. Colmatagem a Frio

As soluções de impregnação a frio são formulações com base em fluoretos de níquel, tendo uma temperatura de trabalho tipicamente entre os 25 e os 30 °C [20, 22]. Este processo tem um tempo de exposição mais curto que o anterior, compreendido entre 0,8 a 1,2 minutos/ μm de espessura da camada anódica [13]. Neste processo, não há transformação da alumina da camada anódica em *boehmite*, pois esta transformação só ocorre acima dos 80 °C [21]. O mecanismo de colmatagem a frio ainda não é completamente compreendido, contudo acredita-se que os fluoretos de níquel vão formar compostos complexos com o alumínio, ocorrendo possivelmente a formação de *hydrargillite*, que é um hidróxido de alumínio, fechando assim os poros da camada anódica [12, 21]. A reação genérica deste processo é descrita na Equação 13.

Equação 13 - Equação genérica de descreve o processo de colmatagem a frio, na presença de fluoretos de níquel [13, 21].



Este processo, comparativamente com colmatagem a quente, dá origem a uma camada mais dura, com maior resistência à corrosão, menor elasticidade, maior tendência à fissuração e propriedades de isolamento inferiores [13]. Para além do já

mentionado, a colmatagem a frio permite ainda aumentar a resistência aos raios UV em peças com coloração orgânica [9].

4.3.6.3. Combinação da Colmatagem a Frio com a Colmatagem a Quente

A combinação da colmatagem a frio com a colmatagem a quente origina uma película de óxidos qualitativamente superior no que às propriedades de resistência à abrasão e corrosão diz respeito [14]. A colmatagem a frio necessita de uma lavagem subsequente em água quente para acelerar o processo de colmatagem, no entanto, se for realizada uma colmatagem a quente, após o curto período de colmatagem a frio, as seguintes vantagens são conseguidas [12, 13]:

- A qualidade da colmatagem pode ser inspecionada imediatamente após colmatagem, pelo método de medição da impedância;
- Menor tempo de processo, comparativamente com a colmatagem a quente por si só; por exemplo, pode ser realizada com tempos de 10 minutos na colmatagem a frio, seguido de 10 minutos na colmatagem a quente;
- Previne, em grande escala, o aparecimento de fendas na camada de óxido formada, que pode ocorrer durante a colmatagem a frio, como processo único.

No Anexo B é descrita uma comparação entre estes três métodos, sendo comparadas as condições processuais de cada um, bem como as características da camada anódica formada em cada um deles [14].

4.4. Lavagens

Apesar de não serem consideradas uma etapa de acabamento, as lavagens têm um papel crucial na produção de alumínio anodizado com um acabamento de excelência. Os agentes químicos que constituem um banho de uma determinada etapa do processo de acabamento, são contaminantes que interferem nas etapas subsequentes, que irão causar reações cruzadas entre os reagentes químicos da etapa anterior com os da etapa que se segue, quando transportados nas peças por lavagem insuficiente [12]. Esta contaminação leva a que tenha de ser realizada uma trasfega das soluções que estão contaminadas, o que é bastante dispendioso, tanto pelo valor elevado dos componentes do banho como o tratamento das águas residuais na ETARI. O projeto das tinas de lavagem deve prever o dimensionamento ideal de acordo com o fluxo de trabalho, por forma a serem garantidas lavagens suficientes,

em número e em volume de água por tina, garantindo assim uma boa “gestão de água” na linha de anodização [19]. Uma lavagem meticulosa das peças é então obtida através da otimização dos seguintes parâmetros [12]:

- Número e configuração das tinas de lavagem;
- Tipo de lavagem (estática, contracorrente, etc.);
- Tempo de secagem;
- *Design* dos bastiadores;
- Tamanho e geometria das peças;
- Contaminantes a serem removidos na lavagem.

A variável a ter em consideração é o número de tinas de lavagem, sendo que quanto mais lavagens intermédias estiverem disponíveis, menor o volume de água requerido na obtenção de uma lavagem eficiente [12]. Partindo desta premissa, deve ser adotado preferencialmente um modelo de lavagens em contracorrente. O conceito base deste modelo é ter a introdução de água nova na última tina de lavagem, deslocando-se depois no sentido contrário da sequência de trabalho, garantindo que as peças com maior contaminação entram sempre na tina com água mais contaminada e saem da sequência de lavagem após imersão na tina com menor grau de contaminação (Figura 9) [12].

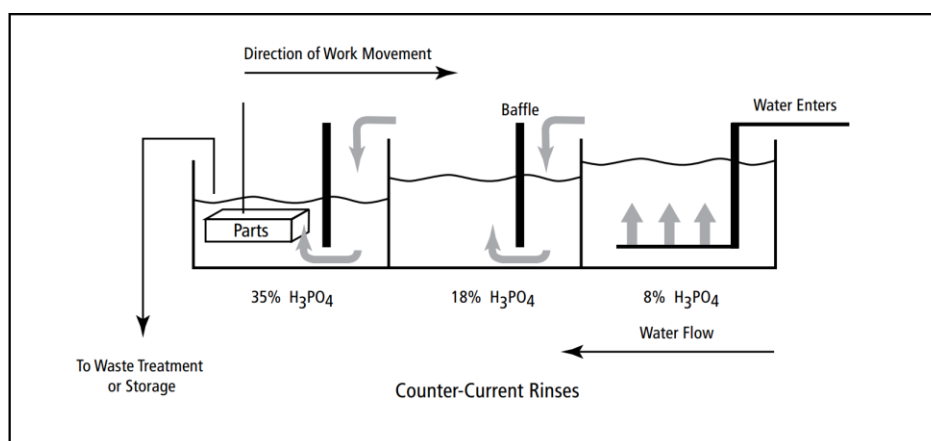


Figura 9 - Princípio de funcionamento do modelo de lavagem em contracorrente [12].

Atentos à Figura 10, podemos ainda concluir que a situação ideal é uma lavagem em contracorrente com 3 tinas, pois permite uma avultada poupança no consumo de água, sendo a introdução de mais tinas irrelevante no que a este aspeto diz respeito [12].

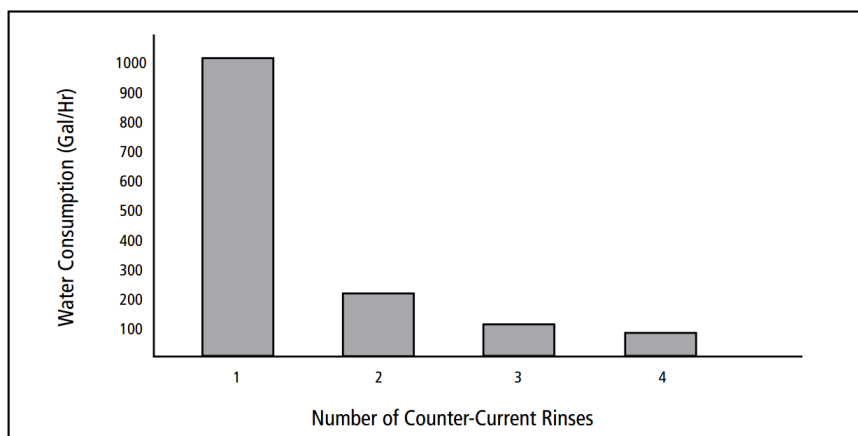


Figura 10 - Consumo de água, em Gal/h, de acordo com o número de tinas de lavagem em contracorrente [12].

Outro fator em conta é a agitação, sendo que a corrente gerada pela cascata pode ser insuficiente para quebrar a tensão superficial entre as peças e a água de lavagem, para além de que é ineficaz na penetração de reentrâncias e zonas de maior dificuldade de acesso, pelo que deve ser também adotado um sistema de agitação nestas tinas, através da introdução de ar (comprimido ou proveniente de um soprador), isento de óleo, gordura ou outras impurezas [11, 14].

Para superfícies de elevada qualidade, foram delimitados os parâmetros ideais para uma sequência de lavagens, presentes na Tabela 12 [14].

Tabela 12 - Parâmetros delimitados para as águas de lavagem contracorrente [14].

Etapa do Processo, segundo a sequência de trabalho	Qualidade da Água (Concentração)	Temperatura	Tempo de Imersão
Primeira Tina de Lavagem	Água Industrial (200-400 $\mu\text{S}/\text{cm}$)	18-22 °C	0,5-1,5 min
Segunda Tina de Lavagem	Água Desmineralizada (5-20 $\mu\text{S}/\text{cm}$)	18-22 °C	0,5-1,5 min
Terceira Tina de Lavagem	Água Desmineralizada (0-10 $\mu\text{S}/\text{cm}$)	18-22 °C	5 min

5. MONITORIZAÇÃO E MELHORIAS DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO

5.1. Processo Produtivo da Leica

A reconhecida qualidade dos produtos produzidos pela Leica deve-se ao rigor e tolerâncias apertadas no decurso de todo o processo produtivo, sendo na etapa de tratamento de superfícies que irá ser atribuída a maioria do valor acrescentado, dada a proximidade ao produto final. Toda esta etapa é bastante crítica e sensível, pois vai conferir o aspeto final às peças, tendo que salvaguardar a resposta a todos os requisitos que lhes são exigidos (Tabela 13), tais como aspeto visual, no qual apenas são admissíveis oscilações mínimas, tolerâncias dimensionais apertadas e superação de uma panóplia de ensaios de mecânicos e químicos a que vão ser sujeitas, aos quais foi acrescido o ensaio de resistência ao suor humano artificial.

Tabela 13 - Requisitos a serem cumpridos, especificados pela Leica, para as peças produzidas.

Test method				Requirement			
Appearance	Colour		Visual comparison with Leica sample		Reference samples		
	Gloss level		DIN EN ISO 2813, Elcometer at 60°		Depends of the surface treatment		
	Structure		Visual comparison with Leica sample		Depends of the surface treatment (homogenous, smooth, and so on)		
	Homogeneity of colour		Visual comparison with Leica sample		Depends of the surface treatment (Homogenous, without defects (pinholes, tears, blistering, runners, dust, scratches)		
	Coating thickness		Cross section polish		Depends of the surface treatment		
			Eddy current				
Calotest							
Surface tension		DIN ISO 8296, test inks		Depends of the surface treatment			
Resistance on	Coating adhesion		DIN ISO 2409, cross cut test		Depends of the surface treatment		
	Abrasion resistance		Based on DIN ISO 58196-5, number of cycles gauze (according DIN 61631-MB-CV/CO, 4-layer), F=10N, diameter 0,95cm		Depends of the surface treatment (no scratches, minimum change of gloss level acceptable)		
	Scratch resistance		DIN ISO 15184, pensil hardness				
	Cleaning with		Ethanol	10 cycles with moistened cotton bud			
			Acetone				
	UV-radiation		DIN-ISO 9022-20-03-1		96h, no colour change allowed		
	Cold, -40°		With identical sample!	DIN ISO 9022-10-08-1		16 h	Pause between the tests at least 24h at 20-25°C. No defects allowed after all tests performed
	Dry heat, 70°			DIN ISO 9022-11-05-1		16 h	
	Temperature shock			DIN ISO 9022-15-02-1		5 cycles	
	Damp heat			DIN ISO 9022-12-04-1		500 h	
	Artificial hand swet			DIN ISO 9022-86-02-1		168 h	
	Basic cosmetic substances		DIN ISO 9022-86-02-1		168 h		
	Salt spray test		DIN ISO 9022-4, Art 40		500 h	No corrosion allowed	

Para esta etapa, a Leica conta com uma linha de anodização manual de excelência (Figura 11), cujo o *layout* (Anexo C), foi implementado de forma a ser o mais prático possível, permitindo ao operador economizar o máximo tempo na deslocação entre

as diversas etapas do processo, viabilizando assim menor tempo de bloqueio do processo.

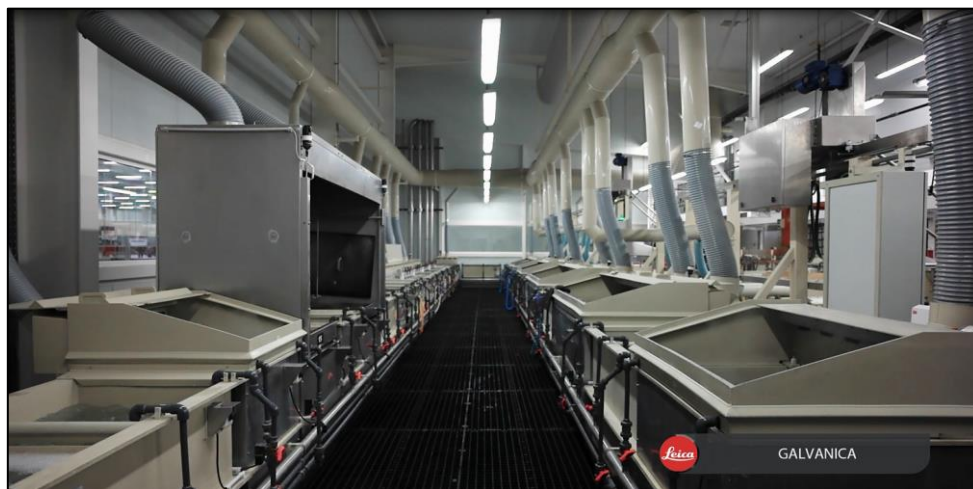


Figura 11 - Linha de anodização manual da Leica.

Para a abordagem dos problemas, é preciso ter o conhecimento do processo de anodização em soluções de ácido sulfúrico do Alumínio e suas ligas, e o estudo de todas as suas especificidades e requisitos exigidos ao revestimento produzido. Para além do conhecimento teórico, é de crucial importância o conhecimento prático adquirido no estudo e condução do processo, comprovado no decorrer do presente trabalho.

Numa lógica de melhoria contínua do desempenho da linha de “Anodização Sulfúrica” do Alumínio e suas ligas, pode fazer sentido adotar a metodologia DMAIC (*Define, Measure, Analyse, Improve, Control*).

A metodologia **DMAIC** é utilizada em projetos visando melhorar processos e é constituída por cinco fases [15]:

- *Define the problem*: definição do problema em estudo, a partir de reclamações dos clientes (internos ou externos) e monitorização da performance do processo.
- *Measure key aspects*: Medir as principais características do processo e recolher dados importantes.
- *Analyse the data*: analisar os dados para identificar relações de causa/efeito, procurar as principais causas dos defeitos ou do problema.

- *Improve the process*: Melhorar e otimizar o processo, baseando as ações de melhoria nos dados obtidos. Criar um procedimento do trabalho, para criar um novo estado do processo.
- *Control*: Controlar os procedimentos com as alterações efetuadas, de forma a garantir o registo de qualquer desvio do objetivo.

5.2. Registos de Análises dos Banhos

De acordo com esta metodologia, o problema “falha no teste de suor artificial” já era conhecido. Consequentemente, foi realizado um levantamento de todos os parâmetros inerentes à linha de anodização, dando origem a um mapa passível de consulta no Anexo D.

Para serem obtidos dados mensuráveis, foram criados registos para as tinas de ativação nítrica, anodização, coloração e colmatagem, por forma a perceber as oscilações nos parâmetros destes banhos (primeiros registos elaborados nos Anexos E, F e G). Posteriormente, estes documentos foram ainda atualizados para uma versão mais completa e concordante com a periodicidade semanal da análise de dados pretendida (registos melhorados nos Anexos H, I, J e K). Esta atualização foi realizada após a familiarização com a primeira versão por parte dos operadores responsáveis pelas análises e correções dos banhos da linha, almejando-se um documento de fácil e rápida precessão e preenchimento, pelo que pesou para o seu desenvolvimento a opinião destes colaboradores. Foi também criado um documento auxiliar, no qual consta o cálculo da quantidade de ácido sulfúrico a adicionar aos banhos eletrolíticos, de acordo com o volume de hidróxido de sódio gasta na titulação realizada na sua análise (Anexo L).

A análise dos dados recolhidos com recurso a ficheiros Excel, tem como finalidade criar uma ferramenta de fácil análise e visualização do processo produtivo, sendo o objetivo fixar estes dados, num futuro próximo, no laboratório de apoio à linha de OAS. Presentemente, o laboratório que se encontra disponível é limitado em material e espaço, tendo sido realizado um pedido de investimento, o qual foi aceite, para um laboratório que se adequasse um pouco melhor às necessidades da linha. Através da análise dos dados recolhidos, é possível comprovar que a manutenção dos banhos

está a ser realizada corretamente, apresentando oscilações que se mantêm dentro das respetivas gamas de trabalho (Anexos M, N, O, P, Q e R).

Servem também estes registos o propósito de rastreabilidade das condições do processo relativas às peças que são anodizadas, o qual será detalhado no ponto 6.

5.3. Águas Utilizadas no Processo

Em harmonia com o que foi no ponto 4.3.7, a lavagem insuficiente ou má qualidade da água de lavagem pode prejudicar o brilho das superfícies ou manchá-las, podendo originar um tratamento de superfícies defeituoso.

Foi então concebida uma proposta de classificação das águas processuais. Nesta instrução de trabalho, estabeleceram-se as seguintes classes de água, designando-se a sua aplicação no processo produtivo (Anexos C e D):

- **Classe A - Água Ultrapura (Osmose Inversa)**

A água ultrapura, utiliza-se em processos especiais de tratamento de superfícies em que a qualidade da água de lavagem é crucial, designadamente, o controlo de partículas, ainda que de pequeníssimas dimensões.

- **Classe B - Água Desmineralizada (Permutação Iónica)**

A água desmineralizada, utiliza-se na secção galvânica, na produção/manutenção dos banhos e, de um modo geral, em lavagens intermédias críticas e antes da secagem das peças.

- **Classe C - Água Industrial (Rede Municipal + Furo Próprio)**

A água industrial, utiliza-se na secção galvânica, nas lavagens intermédias durante as fases de preparação de superfícies, e de um modo geral, noutras áreas, na lavagem de ferramentas e utensílios diversos.

O objetivo desta discriminação das águas é precisamente permitir estabelecer os requisitos aferentes a cada uma das classes, garantindo a sua qualidade através da monitorização destes parâmetros na própria linha.

Tabela 14 - Parâmetros estabelecidos para as distintas classes de água utilizadas no processo produtivo.

Parâmetros	Classe A	Classe B	Classe C
pH	5,0 - 7,0	5,0 - 8,5	5,0 - 9,0
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	$\leq 0,1$	≤ 20	≤ 400
Sólidos Totais (mg/l)	≤ 10	≤ 200	≤ 400
Silicatos, como SiO_2 (ppm)	≤ 1	≤ 12	-
Cloretos, como Cl^- (mg/l)	0	0	≤ 100
Fosfatos, como PO_4^{3-} (ppm)	≤ 1	≤ 1	≤ 10
NOTA: Na manufatura e reposição do nível de trabalho dos banhos de colmatagem, utiliza-se água desmineralizada com teor em silicatos $\leq 3\text{ppm}$, purificada por coluna de resinas intermédia de leito misto, alocada a estes banhos.			

Para verificação dos parâmetros de sólidos totais, cloretos e fosfatos, são recolhidas amostras de água e enviadas para um laboratório certificado, com uma periodicidade mensal.

O pH das tinas de lavagem é verificado de forma rotineira, com um medidor calibrado e com uma sonda para acerto de temperatura, mantendo-se estável no tempo. Quanto à condutividade da água nestas tinas, é necessária uma monitorização em tempo real deste valor nas tinas mais críticas, concretamente na lavagem que antecede a etapa da coloração e a etapa da colmatagem, pois o arraste de contaminantes para estas tinas tem impactos nefastos nestes processos, como já foi mencionado previamente. Para este efeito, foram instalados medidores de condutividade, do fabricante ABB, nas tinas A-20 e A-37. Para o medidor da tina de lavagem A-20, foram definidos dois alarmes luminosos acionados, o primeiro aos $8 \mu\text{S}/\text{cm}$ e o segundo aos $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 11). Após o primeiro alarme ser acionado, o operador abre o passador e despeja meia tina, perfazendo o volume retirado com água fresca, por forma a não ser atingido o limite máximo de condutividade.

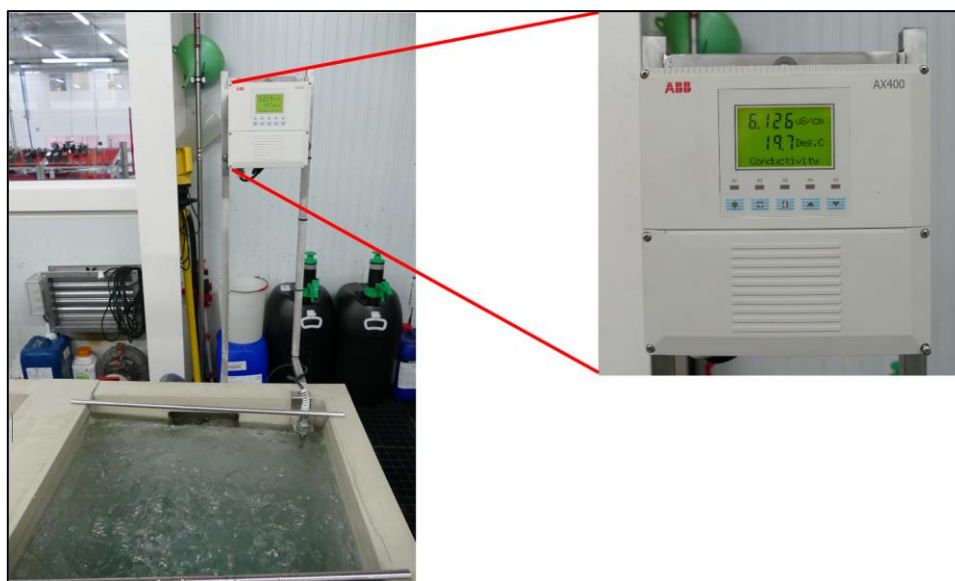


Figura 12 - Condutivimetro instalado na tina de lavagem A-20, que antecede a etapa de coloração. Por sua vez, para o medidor da tina de lavagem A-37, foram igualmente definidos dois alarmes luminosos, sendo acionados, o primeiro a 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e o segundo aos 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Figura 13 - Condutivimetro instalado na tina de lavagem A-37, que antecede a etapa de colmatagem. Neste caso, foi realizada uma alteração da qualidade da água nas tinas de lavagem A-36 e A-37, assim como nas tinas de colmatagem, A-35 e A-38, através da introdução de uma coluna de resina de leito misto, que é atravessada pela água desmineralizada que abastece estas quatro tinas. Esta coluna vai purificar a água desmineralizada, através de uma filtração iônica seletiva, removendo os sais dissolvidos e silicatos, resultando deste processo uma água de elevada pureza. Dado o custo da água

ultrapura, obtida através de osmose inversa, foi adotado este método, que é economicamente mais viável, acrescentando o facto destas colunas de resina de leito misto serem regeneráveis, o que as torna bastante rentáveis.



Figura 14 - Coluna de resina de leito misto pela qual passa a água desmineralizada que abastece as tinas de lavagem que antecedem o processo de colmatagem e as tinas de colmatagem.

A durabilidade destas colunas, isto é, o período de tempo até atingirem o ponto de saturação, era desconhecida. Para a sua determinação, foi adquirido um *kit* de deteção de silicatos na água. Este teste ao teor de silicatos na água, tendo como reagente primário o ácido sulfúrico, consiste num método colorimétrico, com escala de cores e comparador, sendo a sua determinação por comparação da cor obtida com a escala presente no equipamento. Realizou-se uma análise diária da água, oriunda diretamente da coluna, tendo o registo dos resultados destas efetuado num documento Excel. A partir destes registos, foi possível concluir que, por forma a garantir a isenção de iões prejudiciais ao processo de colmatagem, a troca da resina de leito misto teria de ser efetuada semanalmente. Este desgaste célere, é devido à periodicidade semanal de produção dos banhos de colmatagem a quente, pelos motivos mencionados previamente neste trabalho, sendo o volume de cada uma das tinas de 1200 litros, levando à saturação da resina.

5.4. Anodização

No processo de anodização, todas as etapas estão interligadas, na medida em que um desvio das condições ideais numa das etapas pode ditar a integridade das peças no final do processo. Como é apurado no estudo mencionado na bibliografia, a rampa elétrica tem um elevado impacto na formação da camada anódica e, por conseguinte, na resistência desta à corrosão e abrasão. Tendo isto em conta, foram realizados testes para estudar o impacto deste parâmetro, visando melhorar o desempenho na etapa de colmatagem e, por conseguinte, o resultado no teste do suor artificial humano. Foram utilizadas quatro amostras, tendo seguido o processo produtivo normal, sem passagem na etapa de coloração. Estas foram distinguidas com números de 1 a 4, sendo fixadas as amostras 1 e 2 no mesmo bastidor, que foi anodizado na tina A-14, com acerto da rampa elétrica para 7,5 V/min, enquanto que as amostras 3 e 4 foram fixadas no mesmo bastidor, que foi anodizado na tina A-15, com a rampa elétrica de 15 V/min, utilizada até então na Leica. As amostras 1 e 3, após anodização, foram lavadas, removidas do bastidor e secas com ar comprimido, ao passo que as amostras 2 e 4 prosseguiram para a etapa de colmatagem. As condições do processo para estas amostras encontram-se detalhadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Condições processuais das amostras analisadas em SEM/EDS.

	Condições de OAS		Condições Colmatagem		Inspeção Visual	Espessura	Teste da gota
Grade Nº 1 (Amostras 1 e 2)	Tensão (v)	13,5 (Banho A-14 - com acerto de rampa)	Amostra	2	N.A.	<u>Dada pelo Dualscope MP20:</u> 19,8 - 20,5 µm	DATA: 25/05/2016 RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010): 1 (Strong)
			Aditivo	Alfiseal 972/1			
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	97			
	Tempo de Anodização (min)	55	pH	5,5 - 6,0 (5,8)			
	Tempo Corante (min)	N.A.	Tempo (min)	60			
Grade Nº 2 (Amostras 3 e 4)	Tensão (v)	13,5 (Banho A-15 - sem acerto de rampa)	Amostra	4	N.A.	<u>Dada pelo Dualscope MP20:</u> 19,8 - 20,5 µm	DATA: 25/05/2016 RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010): 1 (Strong)
			Aditivo	Alfiseal 972/1			
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	97			
	Tempo de Anodização (min)	55	pH	5,5 - 6,0 (5,8)			
	Tempo no Corante (min)	N.A.	Tempo (min)	60			

As amostras foram de seguida analisadas em SEM, sendo os resultados da análise visíveis nas figuras 15 e 16.

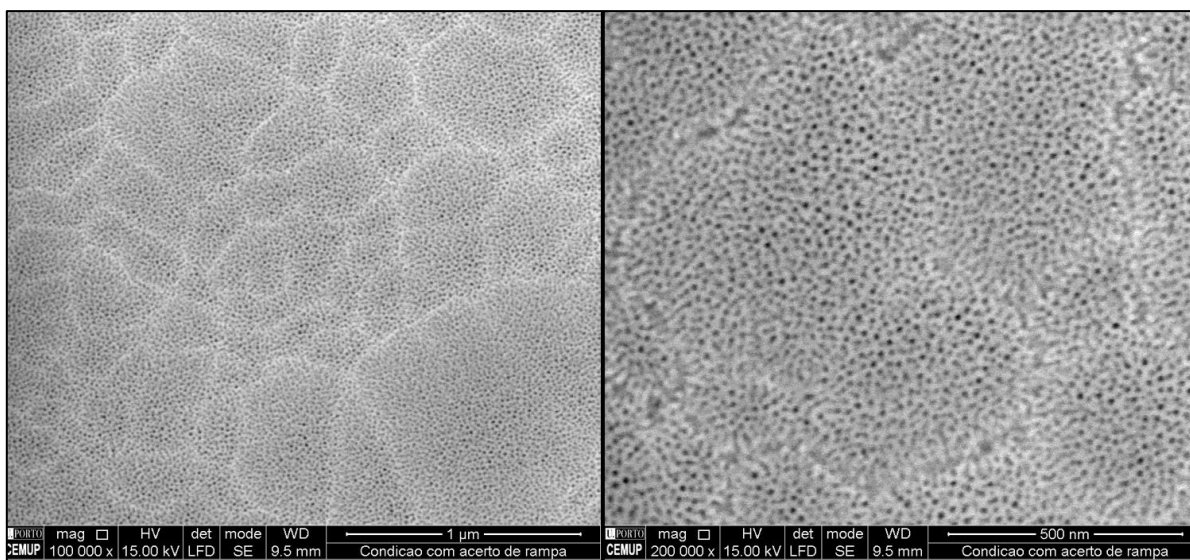


Figura 15 - Observação em SEM da superfície da amostra 1, com diferentes ampliações.

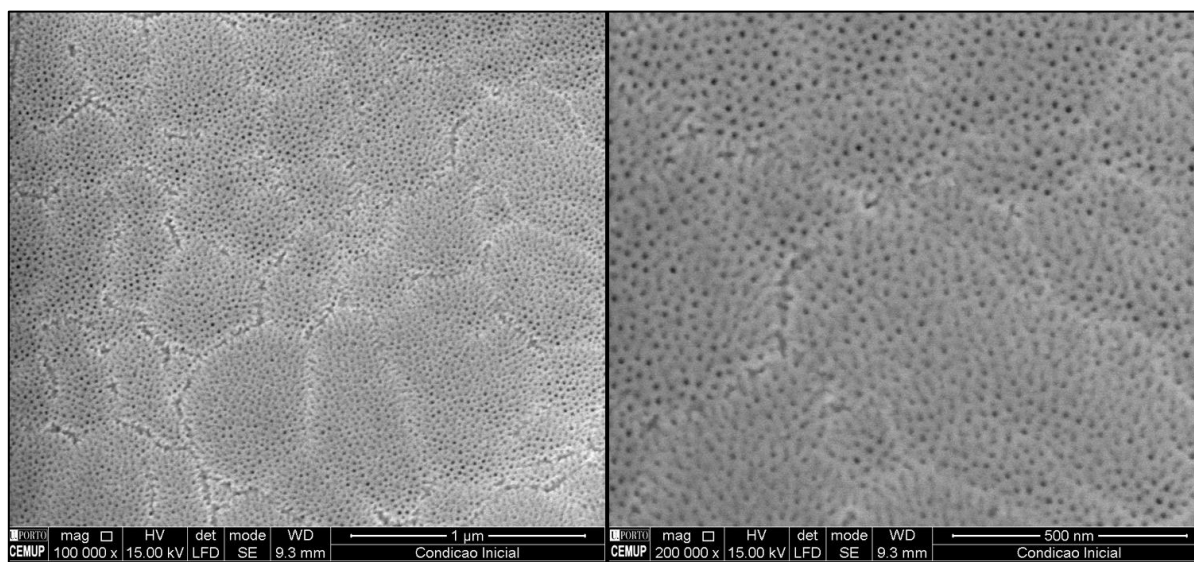


Figura 16 - Observação em SEM da superfície da amostra 3, com diferentes ampliações.

Podemos inferir, através da análise das figuras 15 e 16 que é observável uma maior uniformidade da camada anódica na amostra 1, com uma rampa elétrica de 7,5 V/min, o que é concordante com a bibliografia. Este fenómeno pode ser devido ao menor fluxo de corrente aplicado na peça, o que permite à película anódica ter mais tempo para se formar, dando origem a um crescimento homogéneo do filme de óxidos a partir da camada barreira.

Quanto às amostras 2 e 4, as diferenças já não são tão acentuadas e notórias como no caso anterior, devido ao facto de estas terem sido submetidas à etapa de colmatagem (Figuras 17 e 18).

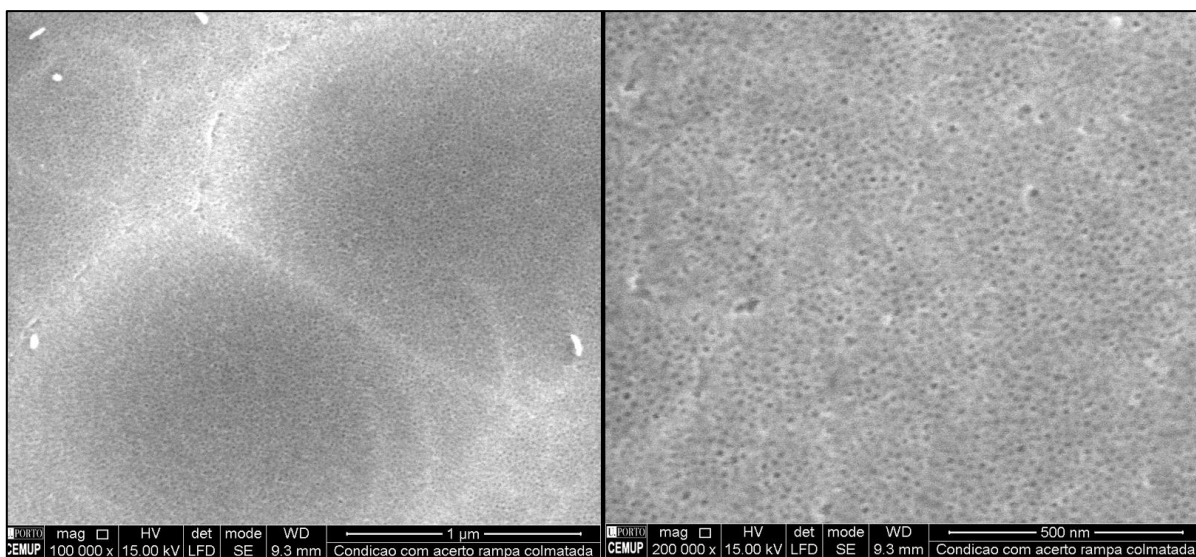


Figura 17 - Observação em SEM da superfície da amostra 2, com diferentes ampliações.

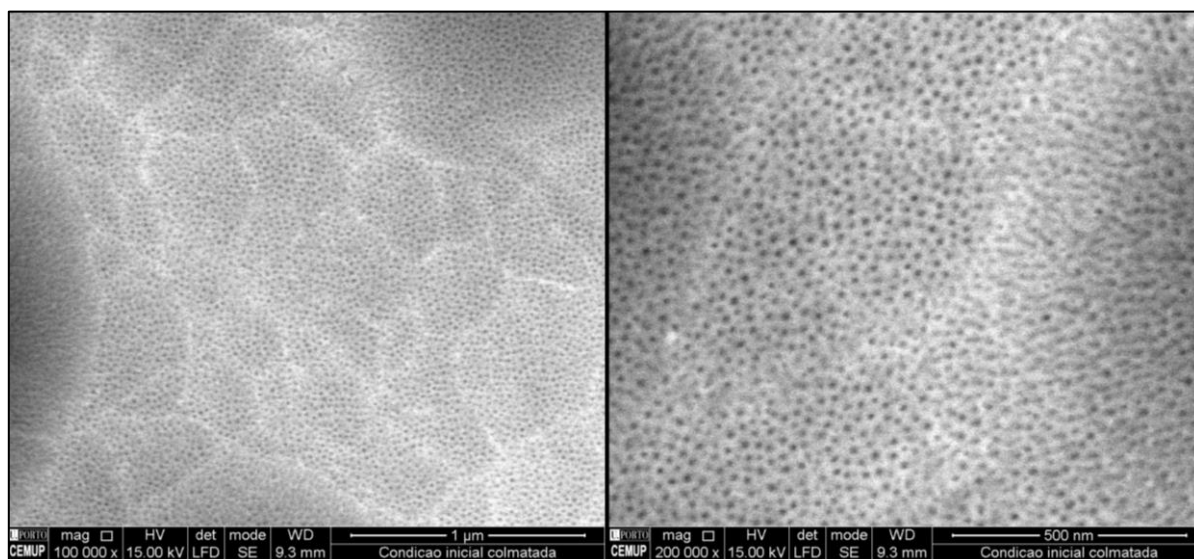


Figura 18 - Observação em SEM da superfície da amostra 4, com diferentes ampliações.

Nestas duas últimas figuras podemos verificar que, após colmatagem, a diferença entre a condição com e sem acerto de rampa não é tão notória, quando comparada com as mesmas condições sem colmatagem, estando os dois filmes bastante homogêneos no que diz respeito à morfologia da camada, anulando assim os defeitos encontrados nas juntas de grão. No entanto, é necessária a realização do ensaio da gota de ácido e/ou de suor artificial para poder medir o impacto do acerto da rampa elétrica. O ensaio da gota de ácido, segundo a norma ISO 2143:2010, é um ensaio mais rápido do que o ensaio de suor artificial humano, demorando apenas dois minutos a realizar, enquanto que o segundo tem a duração de uma semana. Este curto ensaio é de elevada utilidade, pois permite antecipar o resultado do ensaio de

suor artificial humano, como foi comprovado no decurso do presente trabalho, tendo-se decidido avançar para o ensaio de suor artificial humano quando o resultado do teste da gota se revelasse promissor.

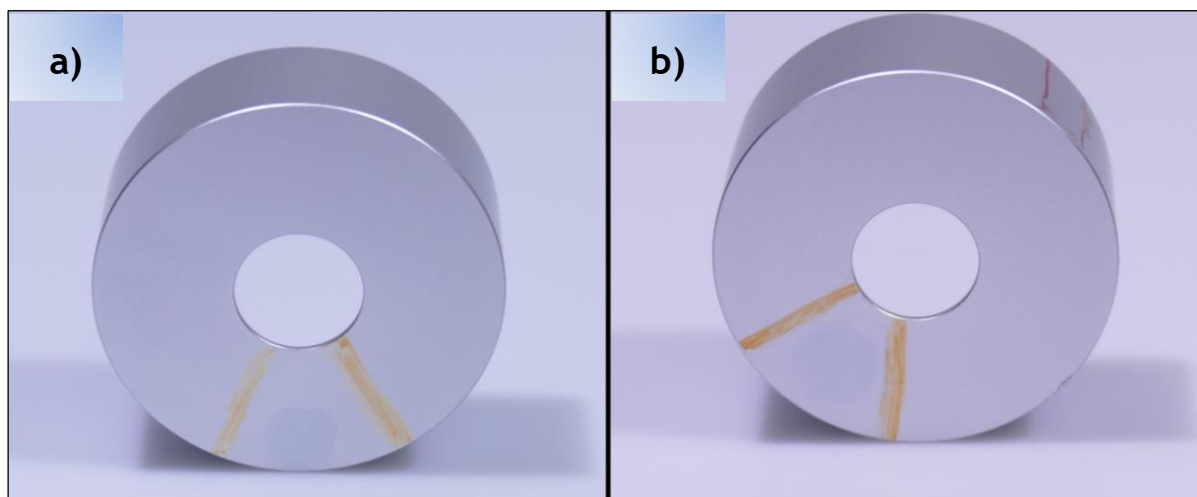


Figura 19 - Resultado do teste da gota de ácido, segundo a norma ISO 2143:2010, para a a) amostra 2 e b) amostra 4.

Na sequência do teste da gota de ácido, foi confirmado que, de acordo com a tabela para efeitos comparativos presente na norma, que ambas as amostras apresentaram o mesmo resultado (1=Strong), não sendo, no entanto, o resultado desejado (0=Total). Foi possível concluir que esta alteração do processo por si só não responde ao problema, pelo que foi de seguida alvo de estudo o processo de colmatagem.

Na Figura 20, podemos observar a análise de EDS realizada na amostra 4. Para além desta amostra, foi realizada análise EDS nas restantes três, no entanto este resultado é na sua totalidade ilustrativo dos restantes, uma vez que não se verificou diferenças nos resultados obtidos. Através desta análise, é possível comprovar que não existem contaminações nos banhos, pois caso tal se verificasse, eram observáveis elementos estranhos ao processo nesta análise. Os principais elementos encontrados nesta análise foram o alumínio, o oxigénio, sendo estes os constituintes da camada anódica, o magnésio, que é um elemento de liga, e, por fim, o enxofre, em pequena quantidade, que é resultante do processo de anodização.

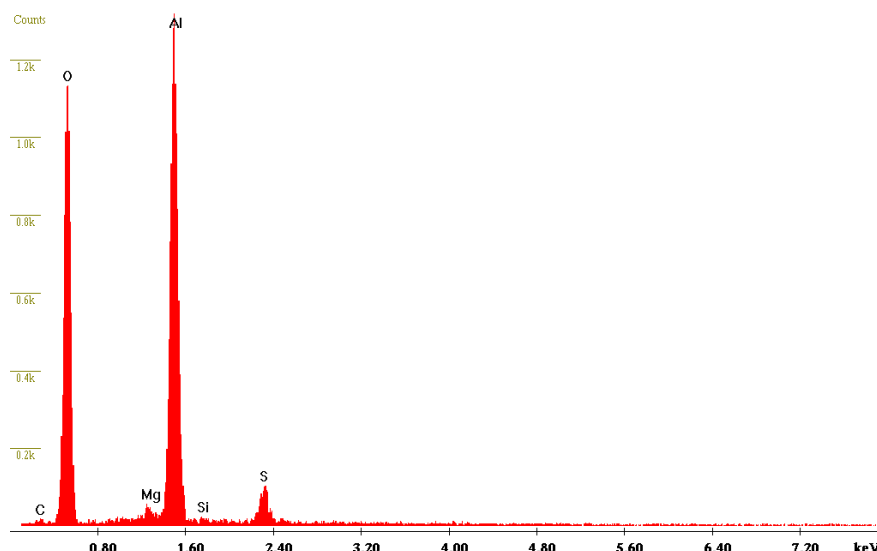


Figura 20 - Análise de EDS realizada na amostra 4.

5.5. Coloração

A etapa da coloração tem lugar, tipicamente, nas tinas A-28, A-29 e A-32, onde se realiza a coloração negra, aplicável à grande maioria das peças produzidas na Leica. O método de controlo da concentração de corante é um desafio, dada a quantidade de corante gasto na coloração das peças e também as perdas por arraste para as tinas de lavagem, pelo que é realizada uma adição trissemanal de 300 gramas de corante em cada uma das tinas. As perdas de água por evaporação e por arraste são contrariadas com acrescentos diários de água, chegando aos 9 litros, da tina de lavagem imediatamente a seguir à coloração, na qual se encontra a maior concentração de corante.

Por forma a ser controlada com maior precisão a concentração de corante nestas tinas, foi proposto um método de análise que permitisse determiná-la, de forma tanto expedita quanto possível. O método de análise, que integra agora a instrução de trabalho relativa a esta etapa, tem o seguinte procedimento:

- Encher com água de classe B, um balão volumétrico de 1000 ml;
- Pesar o balão, numa balança com resolução mínima de 0,1 g;
- Registar o peso (Valor A);
- Despejar o balão volumétrico, lavar e secar devidamente;

- Com um *gobelet*, recolher uma amostra com o volume mínimo de 1 litro de banho de corante preto e deixar arrefecer até à temperatura ambiente;
- Encher o mesmo balão volumétrico com o banho de corante preto à temperatura ambiente;
- Pesar o balão, numa balança com a resolução mínima de 0,1 g;
- Registar o peso (Valor **B**);
- Cálculo da concentração de corante preto, em (g/l) = Valor **B** - Valor **A**.

Com este método pretende-se servir o propósito de rastreabilidade do processo produtivo, pensando-se ser ainda possível reduzir a quantidade de corante adicionada semanalmente nestas tinas.

Para além destas tinas destinadas à coloração negra, a Leica conta ainda com mais três tinas de coloração, A-21, A-24 e A-25, destinadas a séries especiais. Uma das dificuldades neste processo é precisamente a uniformidade na coloração das peças, devido à natureza dos corantes para estas aplicações, tal como mencionado previamente neste trabalho. Por forma a diminuir o refugo nesta etapa, procurando garantir uma homogeneidade na coloração das peças, foi experimentado, na tina A-24, um método de agitação por circulação do banho (Figuras 21 e 22), em vez da agitação por ar até então utilizada.



Figura 21 - Sistema de agitação por circulação do banho concebido para a tina A-24.



Figura 22 - Bomba destinada à circulação do banho da tina A-24.

Este sistema, criado em colaboração com a equipa de manutenção, encarregue pela sua construção, consiste numa estrutura composta por três níveis, cada um com quatro segmentos. Em cada um dos segmentos foram feitos três furos, um no centro e um em cada uma das extremidades, por forma a existir uma agitação uniforme do banho. Após a realização de um teste, foi verificada uma maior homogeneidade das peças nas duas zonas distintas do bastiador, comparativamente com a agitação por insuflação de ar. No entanto, certas geometrias exigem uma agitação mais vigorosa do banho, por forma a chegar a todas as reentrâncias, pelo que foi verificado, após realização de um novo teste, que essa falha era colmatada com a conjugação das duas agitações, utilizando uma insuflação de ar reduzida, alcançando-se uma homogeneidade excelente das peças.

5.6. Colmatagem

A modificação com maior relevância para este trabalho é precisamente visar dar resposta ao problema da falha no teste de suor artificial. Esta falha remete de forma quase imediata para a etapa da colmatagem, no entanto como foi demonstrado anteriormente, a resposta a este problema é de maior complexidade, dadas as variáveis que contribuem para uma colmatagem eficiente e de qualidade.

Em busca da resposta para uma colmatagem mais eficiente, tal como mencionado no ponto 5.3., foi melhorada a qualidade da água utilizada neste processo, por forma a

garantir a ausência de elementos inibidores do mecanismo de colmatagem da camada anódica. Existe agora uma confiança superior no processo, através da garantia do cumprimento destes parâmetros.

O método em vigor na Leica para esta etapa é a colmatagem a quente, na qual é utilizado o aditivo Alfiseal 972/1, isento de níquel, tendo como principal função prevenir a formação de pó branco durante a colmatagem. A intervenção nesta etapa é bastante complexa pois, tal como foi verificado, os aditivos de colmatagem a quente que contêm níquel vão alterar a tonalidade final das peças, tornando-as iridescentes. Com as restritas tolerâncias na aparência das peças, característica intrínseca à Leica, tal não é permitido, sendo assim necessária a busca por uma resposta que combine uma excelente aparência com uma grande qualidade da camada anódica colmatada.

Após as conclusões tiradas a partir da análise de SEM, tendo presente a filosofia de afinar o processo atual da Leica, sem causar alterações no fluxo do processo produtivo, foram testados vários aditivos de colmatagem a quente, através de contactos com fornecedores.

Tabela 16 - Ensaios realizados com o produto Gardobond Additive H7530.

	Condições OAS		Condições Colmatagem		Inspeção Visual	Espessura	Teste da gota (DATA)
Grade Nº 1	Tensão (v)	13	Aditivo	Gardobond Additive H7530	NOK	[13,9-15,4]	(13/05/16) 1=Strong
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	97			
	Tempo Anodização (min)	40	pH	5,5 - 6,0 (5,8)			
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	60			
Grade Nº 2	Tensão (v)	13	Aditivo	Alfiseal 972/1	NOK	[14,6-15,3]	(13/05/16) 1=Strong
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	97			
	Tempo Anodização (min)	40	pH	5,5 - 6,0 (5,8)			
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	60			
Grade Nº 3	Tensão (v)	13	Aditivo	Gardobond Additive H7530	NOK	[18,5-20]	(13/05/16) 1=Strong
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	97			
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,5 - 6,0 (5,8)			
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	60			
Grade Nº 4	Tensão (v)	13,5	Aditivo	Gardobond Additive H7530	OK	[19,6-20,8]	(13/05/16) 3=weak
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	85			
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,5 - 6,0 (5,8)			
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	30			

O produto de colmatagem que vemos na Tabela 16, de entre os todos os testados, foi o que revelou ter um resultado mais próximo do pretendido no teste de suor

humano artificial, para as peças das grades número 1, 2 e 3, ficando consideravelmente acima do resultado obtido com o até então utilizado Alfiseal 972/1. No entanto, só a temperaturas mais baixas (85 °C) é que este era capaz de manter a intensidade da cor preta pretendida para as peças, verificando-se que, a esta temperatura, o resultado do teste de suor artificial não era satisfatório. Uma vez que foi tentado combinar os parâmetros de colmatagem, e não foi alcançado o objetivo da manutenção da cor e da resistência ao teste do suor humano artificial, foi realizada uma nova bateria de testes com um produto diferente.

Tabela 17 - Testes realizados com o produto BD ECO-SENODIAL FORTE e o aditivo BD ADDITIVE FORTE CONC.

	Condições OAS		Condições Colmatagem		Inspeção Visual	Espessura	Teste da gota	Teste do Suor Artificial
Grade Nº 1 (Amostra 1)	Tensão (v)	13,5 (Rampa Normal)	Aditivo	BD ECO-SENODIAL FORTE (+ BD ADDITIVE FORTE CONC)	OK	Dada pelo Dualscope MP20: [21-22] µm	DATA: 07/06/2016	NOK
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	83			RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	
	Tempo Anodização (min)	50	pH	5,5			4 (Very Weak)	
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	60				
Grade Nº 2 (Amostra 2)	Tensão (v)	13,5 (Rampa Modificada)	Aditivo	BD ECO-SENODIAL FORTE (+ BD ADDITIVE FORTE CONC)	OK	Dada pelo Dualscope MP20: [21-22] µm	DATA: 07/06/2016	NOK
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	83			RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,5			4 (Very Weak)	
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	60				
Grade Nº 3 (Amostra 3)	Tensão (v)	13,5 (Rampa Normal)	Aditivo	BD ECO-SENODIAL FORTE (+ BD ADDITIVE FORTE CONC)	OK	Dada pelo Dualscope MP20: [21-22] µm	DATA: 07/06/2016	NOK
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	88			RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,7			4 (Very Weak)	
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	60				
Grade Nº 4 (Amostra 4)	Tensão (v)	13,5 (Rampa Modificada)	Aditivo	BD ECO-SENODIAL FORTE (+ BD ADDITIVE FORTE CONC)	OK	Dada pelo Dualscope MP20: [21-22] µm	DATA: 07/06/2016	NOK
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	88			RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,7			4 (Very Weak)	
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	60				
Grade Nº 5 (Amostra 5)	Tensão (v)	13,5 (Rampa Normal)	Aditivo	BD ECO-SENODIAL FORTE (+ BD ADDITIVE FORTE CONC)	OK	Dada pelo Dualscope MP20: 20,7 - 21,5 µm	DATA: 09/06/2016	NOK
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	90			RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,7			4 (Very Weak)	
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	70				

Na Tabela 17, vemos as condições e os resultados obtidos com um aditivo de colmatagem e um estabilizador do banho proveniente de um outro fornecedor, comparando ainda os resultados com e sem acerto da rampa elétrica, tendo-se revelado os mais insatisfatórios da bateria de testes realizados.

O terceiro ensaio realizado com um novo produto de colmatagem a quente está descrito na Tabela 18, onde podemos observar as condições de teste. Este produto, do fornecedor Henkel, revelou ser um pouco mais eficaz que o anterior, no entanto, o seu desempenho no teste de suor artificial ficou muito a baixo do pretendido.

Tabela 18 - Testes realizados com o produto BONDERITE M-ED 11201, do fornecedor Henkel, com a rampa elétrica modificada.

	Condições OAS		Condições Colmatagem		Inspeção Visual	Espessura	Teste da gota	Teste do Suor
Amostra 1	Tensão (v)	13,5	Aditivo	BONDERITE M-ED 11201 (Henkel)	Amostra 1 OK	Dada pelo Dualscope MP20:	DATA: 25/07/16	DATA: 25/07/16
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	88		21-22 µm	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1):
	Tempo Anodização (min)	55	pH	6,1			NOK	NOK
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	70				

Como o resultado no teste de suor artificial humano revelou não ser tangível apenas com a etapa de colmatagem a quente, foi então adotada uma colmatagem a frio. Esta etapa foi inicialmente realizada numa pequena tina-piloto, com um volume de 10 litros, para realização de testes, tendo em consideração o preço avultado dos produtos de colmatagem a quente, sendo a sua industrialização decidida com base se justificada pelos resultados.

O primeiro ensaio que envolveu uma etapa de pré-colmatagem foi realizado com os produtos GARDO SEAL 1947 e BD SENODIAL T6, seguidos de uma colmatagem a quente com o produto Alfiseal 972/1. Com esta bateria de ensaios (Tabela 19) foram obtidos os primeiros resultados positivos no teste de suor artificial humano, com as amostras 4, 5 e 6. No entanto, estas amostras apresentaram um ligeiro esbatimento da tonalidade desejada. As mesmas foram apresentadas à secção de qualidade do departamento de mecânica, a qual indicou que as amostras estavam ainda dentro dos limites padrão da Leica.

Tabela 19 - Testes realizados com os aditivos de pré-colmatagem GARDO SEAL 1947 e BD SENODIAL T6, seguidos de uma colmatagem a quente com o aditivo Alfiseal 972/1.

	Condições OAS		Condições Pré-Colmatagem		Condições de Colmatagem		Inspeção Visual	Espessura	Teste da gota	Teste do Suor
Grade Nº 1	Tensão (v)	13,5	Aditivo	GARDO SEAL 1947 (Amostras 1, 2 e 3)	Aditivo	Alfiseal 972/1	NOK	Dada pelo Dualscope MP20:	DATA: 30/06/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1)
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	26	Temperatura (°C)	97		Amostra 1: 17,7 - 19 µm Amostra 2: 19 - 20 µm Amostra 3: 19,7 - 20,5 µm	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	Amostra 1: NOK Amostra 2: NOK Amostra 3: NOK
	Tempo Anodização (min)	55	pH	6,4	pH	5,7		1 (Strong)		
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	25	Tempo (min)	60				
Grade Nº 2	Tensão (v)	13,5	Aditivo	BD SENODIAL T6 (Amostras 4, 5 e 6)	Aditivo	Alfiseal 972/1	OK	Dada pelo Dualscope MP20:	DATA: 30/06/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1)
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	30	Temperatura (°C)	97		Amostra 4: 19,6 - 20,6 µm Amostra 5: 19 - 20 µm Amostra 6: 19,7 - 20,6 µm	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	Amostra 4: OK Amostra 5: OK Amostra 6: OK
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,5	pH	5,7		1 (Strong)		
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	25	Tempo (min)	60				

Motivados por este resultado, foi realizado novo contacto com o fornecedor deste produto para encomenda de uma amostra maior, por forma a testar a

reprodutibilidade dos resultados obtidos numa tina de maior volume (Tabela 20), encomenda esta cuja a entrega foi bastante morosa.

Tabela 20 - Testes realizados com o aditivo de pré-colmatagem BD SENODIAL T6, seguido de colmatagem a quente com produtos distintos, o Alfiseal 972/1, BONDERITE M-ED 11201 e BD ECO-SENODIAL FORTE.

Condições OAS		Condições Pré-Colmatagem		Condições Colmatagem		Inspeção Visual	Espessura	Teste da gota	Teste do Suor
Tensão (v)	13,5 (Rampa modificada)	Aditivo	BD Senodial T6	Aditivo	Alfiseal 972/1	OK	Dada pelo Dualscope MP20:	DATA: 22/08/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1)
Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	30	Temperatura (°C)	97		N.A.	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	OK
Tempo Anodização (min)	55	pH	5,5	pH	5,7			1 (Strong)	
Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	20	Tempo (min)	60				
Tensão (v)	13,5	Aditivo	BD Senodial T6	Aditivo	Henkel	OK	Dada pelo Dualscope MP20:	DATA: 22/08/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1)
Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	30	Temperatura (°C)	85		N.A.	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	OK
Tempo Anodização (min)	55	pH	5,5	pH	5,9			1 (Strong)	
Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	20	Tempo (min)	60				
Tensão (v)	13,5	Aditivo	BD Senodial T6	Aditivo	BD Eco Senodial	OK	Dada pelo Dualscope MP20:	DATA: 22/08/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1)
Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	30	Temperatura (°C)	85		N.A.	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	OK
Tempo Anodização (min)	55	pH	5,5	pH	5,6			1 (Strong)	
Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	15	Tempo (min)	60				
Tensão (v)	13,5	Aditivo	BD Senodial T6	Aditivo	Alfiseal 972/1	OK	Dada pelo Dualscope MP20:	DATA: 22/08/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1)
Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	30	Temperatura (°C)	97		N.A.	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	OK
Tempo Anodização (min)	55	pH	5,5	pH	5,7			1 (Strong)	
Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	15	Tempo (min)	60				
Tensão (v)	13,5	Aditivo	BD Senodial T6	Aditivo	Alfiseal 972/1	OK	Dada pelo Dualscope MP20:	DATA: 22/08/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1)
Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	30	Temperatura (°C)	97		N.A.	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	OK
Tempo Anodização (min)	55	pH	5,5	pH	5,7			1 (Strong)	
Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	20	Tempo (min)	60				

Os resultados obtidos nestes testes demonstraram que, independentemente do produto de colmatagem a quente utilizado a seguir à pré-colmatagem, as amostras demonstram uma resistência ao teste de suor artificial bastante satisfatória.

Foram ainda realizados testes com outro produto alternativo de colmatagem a frio, por forma a apresentar mais do que uma solução para este problema, permitindo assim a opção pela mais económica e ambientalmente viável. Com este objetivo, foi testado o produto SURTEC 354, cujas condições processuais e resultados obtidos nos testes da gota e de suor artificial humano se encontram descritos na Tabela 21.

Tabela 21 - Testes realizados com o produto de colmatagem a quente SURTEC 348 (amostra 4) e com o produto de pré-colmatagem SURTEC 354 combinado com as colmatagens a quente, Alfiseal 972/1 (amostra1) e SURTEC 348 (amostras 2 e 3).

	Condições OAS		Condições Pré-Colmatagem		Condições Colmatagem		Inspeção Visual	Espessura	Teste da gota	Teste do Suor
Amostra 1	Tensão (v)	13,5	Aditivo	SURTEC 354	Aditivo	Alfiseal 972/1	OK	Dada pelo Dualscope MP20: 19-20 µm	DATA: 19/07/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1): NOK
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	30	Temperatura (°C)	97			RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,61	pH	5,7			2 (Medium)	
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	17	Tempo (min)	60				
Amostra 2	Tensão (v)	13,5	Aditivo	SURTEC 354	Aditivo	SURTEC 348	OK	Dada pelo Dualscope MP20: 19-20 µm	DATA: 19/07/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1): NOK
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	30	Temperatura (°C)	90			RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,61	pH	5,82			2 (Medium)	
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	17	Tempo (min)	70				
Amostra 3	Tensão (v)	13,5	Aditivo	SURTEC 354	Aditivo	SURTEC 348	OK	Dada pelo Dualscope MP20: 19-20 µm	DATA: 19/07/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1): NOK
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	30	Temperatura (°C)	90			RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	
	Tempo Anodização (min)	55	pH	5,61	pH	5,82			2 (Medium)	
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	17	Tempo (min)	70				
Amostra 4	Tensão (v)	13,5	Aditivo	NA	Aditivo	SURTEC 348	OK	Dada pelo Dualscope MP20: 19-20 µm	DATA: 19/07/16	RESULTADO (Segundo a Norma ISO 9022-86-02-1): NOK
	Corrente (A)	-	Temperatura (°C)	NA	Temperatura (°C)	90			RESULTADO (Segundo a Norma ISO 2143:2010):	
	Tempo Anodização (min)	55	pH	NA	pH	5,82			2 (Medium)	
	Tempo Corante (min)	40	Tempo (min)	NA	Tempo (min)	70				

Estes últimos testes revelaram ser ineficazes quanto à resistência ao suor artificial, como é indicado na Tabela 21.

Em suma, de todos os resultados obtidos nos ensaios realizados, foi possível verificar que apenas com recurso a uma etapa de colmatagem a frio, sucedida de uma colmatagem a quente, se conseguiu obter os resultados pretendidos no teste de suor artificial. No entanto, a opção que constitui a melhor resposta neste teste, sem comprometer a coloração das peças, revelou ser o recurso ao produto de pré-colmatagem BD SENODIAL T6, seguido de uma colmatagem a quente, com um aditivo. Após comunicação dos resultados obtidos, encontra-se em estudo uma opção para implementação desta etapa na linha de anodização, com possível passagem a apenas uma tina de colmatagem a quente, ficando a remanescente dedicada a esta nova etapa. Para esta adaptação ser possível, tem de existir primeiramente uma análise da tonalidade das peças obtidas com a nova sequência processual, para fixação dos novos limites de variação, assim como a validação do comportamento das amostras nos restantes testes.

6. RASTREABILIDADE DO PROCESSO

A rastreabilidade do processo consiste em conseguir determinar exatamente, para cada peça, as condições processuais a que esta esteve sujeita durante a fase produtiva. Para tal ser alcançável, foi inicialmente realizada uma atualização da nomenclatura utilizada na identificação das tinas. Estas foram providas de um novo autocolante identificativo alfanumérico bilingue, distinguindo a linha de OAS das restantes, conforme ilustrado na Figura 23.

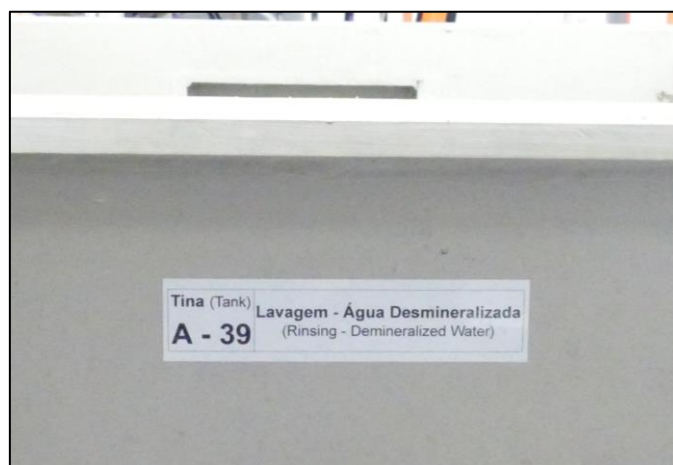


Figura 23 - Nova identificação alfanumérica e bilingue para todas as tinas da linha de OAS, na imagem, uma das tinas de lavagem em cascata.

A implementação de registos, tal como foi mencionado previamente, é fulcral para esta finalidade, permitindo conhecer, para um determinado dia de trabalho, as condições em que se encontrava cada um dos banhos. Com o início da recolha destes dados, e sendo determinado o tempo e voltagem na etapa de anodização, para cada peça, faltava apenas conseguir atribuir os tempos de permanência a que as peças estiveram sujeitas nas etapas de coloração e colmatagem. Para a etapa de colmatagem, era realizado um apontamento manuscrito numa tira de fita que se encontrava na tampa da tina. Para ser possível uma melhor perceção, demonstrando a devida confiança no processo, foi instalado um monitor na tina A-38, cuja programação ficou a cargo da equipa de manutenção, no qual constam todas as posições possíveis para os bastiadores, assinaladas com um retângulo (Figura 24). Este monitor, instalado experimentalmente, revelou ser uma ferramenta de grande utilidade e com uma elevada recetividade por parte dos operadores.

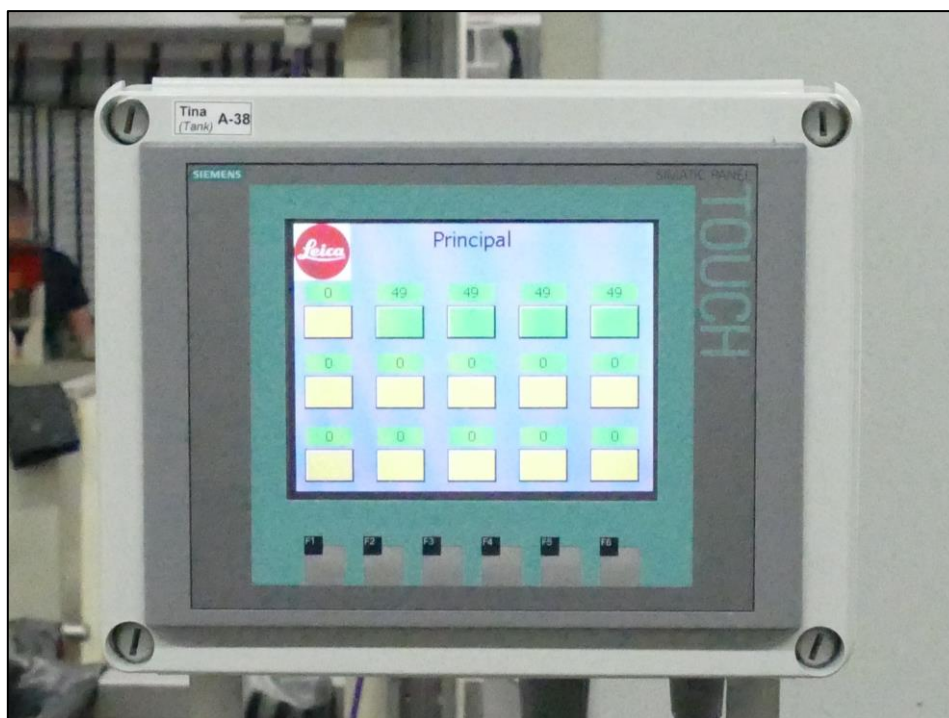


Figura 24 - Monitor instalado na tina de colmatagem A-38, para contagem do tempo de imersão dos bastiadores neste processo.

O princípio de funcionamento deste monitor é, após o operador colocar o bastiador numa determinada posição da tina de colmatagem, selecionar no monitor a posição deste, sendo iniciada uma contagem crescente até 60, que corresponde ao tempo de permanência da carga, em minutos, nesta etapa. Quando este tempo é atingido, o retângulo daquela posição muda de cor para vermelho intermitente, tornando-se mais perceptível ao operador o término do tratamento. A contagem encerra com um novo clique na posição, sendo de seguida retirado o bastiador para a estufa de secagem, sendo repetido este procedimento para iniciar um novo ciclo. Encontra-se em curso uma atualização dos autómatos da linha, por forma a ser possível a recolha destes tempos, no terminal informático da linha.

Relativamente à etapa de coloração, esta irá ser alvo da mesma abordagem realizada nas tinas de colmatagem.

Com todos os dados das respetivas etapas, surgiu a determinação do dia no qual as peças que entram no circuito, por forma a poderem ser conhecidas as respetivas condições do processo. Esta fase representou um grande desafio, pois o número de referências que entram diariamente na linha é bastante avultado. Para este objetivo ser tangível, o método utilizado foi colocar uma identificação dos bastiadores com

uma etiqueta resistente a meios ácidos, na qual constam o número da ordem de produção, sendo estas etiquetas de remoção fácil, com uma pinça, após a decapagem do bastiador. Este detalhe é importante, pois permite um fluxo descongestionado do processo, pois não restringe um determinado bastiador a uma dada referência, o que era incomportável. Para impressão das etiquetas, recorreu-se a um ficheiro Excel, para criação da interface que permite aos operadores que fixam as peças nos bastiadores, introduzir os números da ordem de produção e da peça, sendo que o ficheiro Excel completa a informação, introduzindo o número de fase de produção, tipo de acabamento de superfície (o qual encerra parâmetros como o tipo de areia utilizada no areamento, tempo de polimento químico, banho eletrolítico, coloração, etc.) e o banho eletrolítico a que se destina. A interface é observável na Figura 25.

Inserir dados		
Nº da peça	434-493.040-013	
Ordem	600102191	

imprimir

limpar dados

Etiqueta		
434-493.040-013	40	352
600102191	A16/17	

Figura 25 - Interface de impressão de etiquetas para identificação dos bastiadores.

Este procedimento é necessário, uma vez que a fábrica opera por turnos, verificando-se frequentemente a entrada no circuito de anodização de peças que foram fixadas no turno do dia anterior, pois existem três turnos de operadores para fixar peças nos bastiadores e apenas dois turnos de operadores da linha de anodização.

A rastreabilidade permite ainda, caso sejam detetadas anomalias nas condições processuais às quais as peças são sujeitas no processo de anodização, atuar de forma imediata no processo, prevenindo o defeito, ou na pior das hipóteses, detetá-lo ainda dentro de portas. Esta ideologia vai de encontro à regra de qualidade de 1-10-100, em que, a deteção de irregularidades no processo e prevenção do defeito, tem custo 1, que é o menor custo, sendo o custo 10, a deteção do defeito nas peças já com o valor acrescentado final, mas ainda dentro de portas, antes do envio para o cliente.

7. CONCLUSÕES

Com o presente trabalho, foi possível uma aprendizagem única do que são as práticas e desafios quotidianos da empresa, bem como as necessidades do processo produtivo. Foi possível comprovar o rigor, precisão e exigência de todo o trabalho desempenhado na Leica, salientando a constante procura pela melhoria como um dos lemas da empresa, praticado diariamente. O trabalho realizado teve lugar, conforme mencionado previamente, na secção da “galvânica”, onde se encontra o circuito de anodização. Serviu também o presente trabalho para envolvimento com o funcionamento e variáveis inerentes ao processo de anodização característico da empresa, assim como interação com toda a equipa de trabalho, servindo ainda para perceção das dificuldades diárias com que se deparam os operadores.

No decurso deste trabalho, foi possível atestar a influência que a rampa elétrica exerce na formação da camada anódica. Quanto ao seu impacto na resistência à corrosão, não foi significativo, quando comparadas amostras com e sem acerto da rampa elétrica, sendo, no entanto, aplicada uma rampa elétrica de 7,5 V/min no processo produtivo.

No epílogo de todos os ensaios de colmatagem realizados, foi possível inferir que a colmatagem a frio tem um papel fulcral numa boa colmatagem da camada anódica, do ponto de vista da resistência à corrosão, concretamente nos testes da gota de ácido e de suor artificial. No entanto, existe um grande impacto de uma impregnação a frio na tonalidade das peças, o que levou a uma redução do tempo de pré-colmatagem de 25 para 15 minutos, respeitando o valor mínimo sugerido, de 0,8 min/ μ m de espessura da camada anódica. Nos ensaios realizados com 15 minutos, a descoloração revelou ser substancialmente menor, não afetando o resultado positivo no teste de suor artificial.

A etapa de coloração de séries especiais demonstrou se um grande desafio, pois é difícil de ser atingida uma homogeneidade das peças em todas as zonas do bastiador, especialmente quando as concentrações de corante são bastante baixas. Contudo, a agitação do banho por circulação da própria solução aquosa, revelou ser uma mais valia no processo de coloração destas séries.

A rastreabilidade das condições processuais a que uma determinada peça esteve sujeita durante a fase produtiva é de elevada importância, pois acrescenta valor e fidedignidade ao processo produtivo. Uma implementação de um sistema desta categoria implica um grande esforço, pois é necessária uma longa e difícil adaptação à realidade e necessidade produtiva da empresa. No final deste trabalho, foi conseguida a obtenção e tratamento dos principais dados, sendo necessárias mais implementações para ser alcançada a rastreabilidade total do processo.

8. TRABALHO FUTURO

O trabalho a realizar no futuro consiste num aprimoramento do tratamento dos dados obtidos a partir dos registos, por forma a conseguir combinar os mesmos com os restantes dados registados pelos autómatos já introduzidos e ainda a introduzir na linha, tarefa que se encontra em curso. A informação que com este trabalho passou a ser recolhida, oferece já resposta aos requisitos de rastreabilidade dos clientes da Leica. No entanto, necessita de ser desenvolvido com a introdução dos novos equipamentos na linha.

Relativamente à etapa de colmatagem, são de realização obrigatória os restantes ensaios mecânicos e químicos, aos quais as peças têm de obedecer para serem aprovadas. A partir destes resultados, será então adotada ou não, a etapa de pré-colmatagem como etapa no processo produtivo da Leica, sendo positiva a expectativa da resposta a estes ensaios, baseada na bibliografia apresentada.

Bibliografia

- [1] F. Ferreira, S. Sá, and A. Cardoso, “Manual de Acolhimento.” p. 27, 2014.
- [2] G. E. Totten and D. S. MacKenzie, *Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes*, vol. 1. CRC Press, 2003.
- [3] American Society of Metals, *Volume 2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 9th ed., vol. 2. ASM International, 1990.
- [4] G. Geoff Budd, “Resources and Production of Aluminium,” 1999. [Online]. Available: <http://www.european-aluminium.eu/talat/lectures/1101.pdf>.
- [5] P. G. Sheasby and R. Pinner, *The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys - Volume 1*, 6ª Edição., vol. 2. ASM international, 2001.
- [6] F. Viana, “Apontamentos da disciplina de Materiais Metálicos: Alumínio e as suas Ligas.” Porto, p. 36, 2014.
- [7] A. Pernot-Gehin, “Etude des procédés de colmatage d’alliages d’aluminium anodisé.” Nancy 1, 2007.
- [8] J. Schoppig, “Specifications for the QUALANOD Quality Label for Sulphuric Acid-Based Anodizing of Aluminium,” vol. 41, no. 0, pp. 1-56, 2010.
- [9] T. Heber, “Weather Fast Adsorptive Dyeing of Anodized Aluminum for Outdoor Applications,” *Alum. Anodizers Counc.*, p. 16, 2015.
- [10] American Society of Metals, *Volume 5 - Surface Engineering*, 9th ed. 1994.
- [11] R. Furneaux, “Revised Appendix VII - List of relevant standards (Qualanod specifications),” no. 2010, pp. 1-5, 2011.
- [12] Potash Corp, *Bright Dipping Aluminium Technical Information Bulletin*. 2015.
- [13] S. D. GmbH, “SurTec Technical Letter 17,” vol. 49, no. July, pp. 1-6, 2008.
- [14] S. D. GmbH, *Surface Finishing Technical Guide*. .
- [15] S. Henriques, “Manual de Solução de Problemas - OAS.” p. 33, 2016.

- [16] L.-A. Ó. e de P. S.A., “Condições de Trabalho da Secção da Galvânica.” p. 2, 2015.
- [17] T. Araújo, D. Fernando, J. Monteiro, E. Sta, E. Cristina, and D. Faculdade, “Controlo Estatístico do Processo de Anodização , na Empresa STA - Sociedade Transformadora de,” 2012.
- [18] R. M. SILLOS, “Manual Técnico SurTec: Tratamentos de Superfície,” 3ª edição. São Bernardo do Campo, SP SurTec do Bras., vol. 66, 2009.
- [19] C. A. . Grubbs, “Anodizing of Aluminum,” pp. 482-496.
- [20] M. Augros, A. Viola, E. Sion, C. Jablonski, C. Metral, V. Moutarlier, M. P. Gigandet, E. Rocca, J. Steinmetz, and L. Arurault, “Innovative Cr-free anodizing & sealing processes for corrosion protection of aerospace aluminum alloys,” *Surfair 2006*, 2006.
- [21] L. Hao and B. R. Cheng, “Sealing processes of anodic coatings—Past, present, and future,” *Met. Finish.*, vol. 98, no. 12, pp. 8-18, 2000.
- [22] M. Zemanová and M. Chovancová, “New approaches for sealing anodic coatings,” *Met. Finish.*, vol. 103, no. 10, pp. 33-34, 2005.

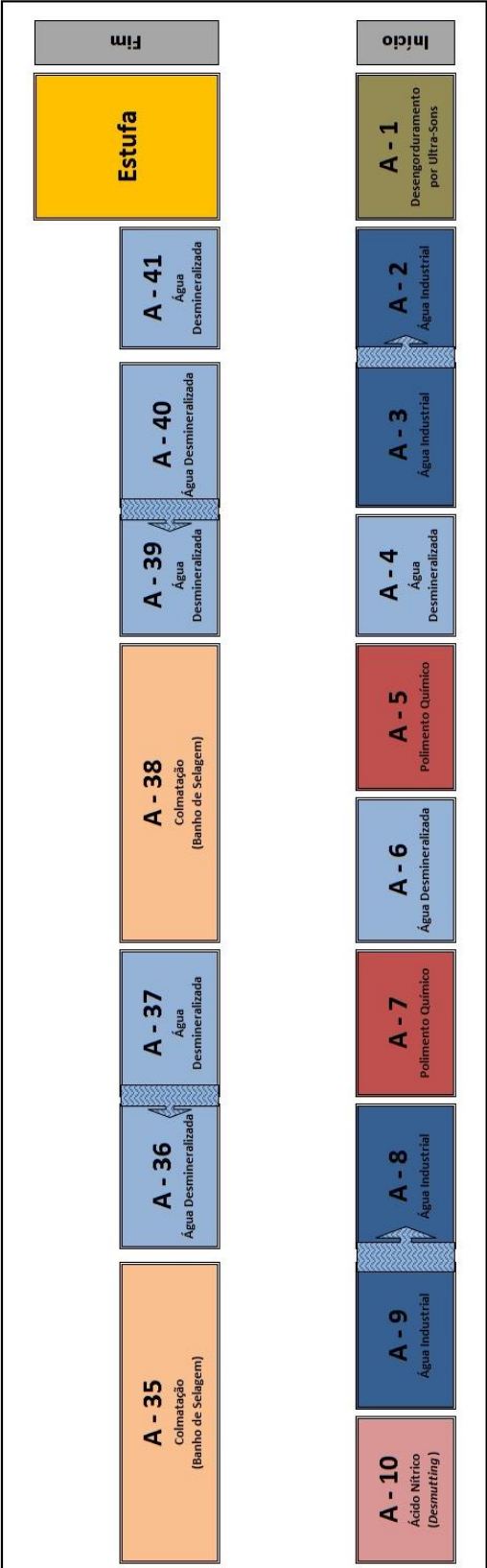
Anexo A: Resultados dos ensaios de perda de massa realizados pela Clariant em alumínio colorido com corantes distintos [9]

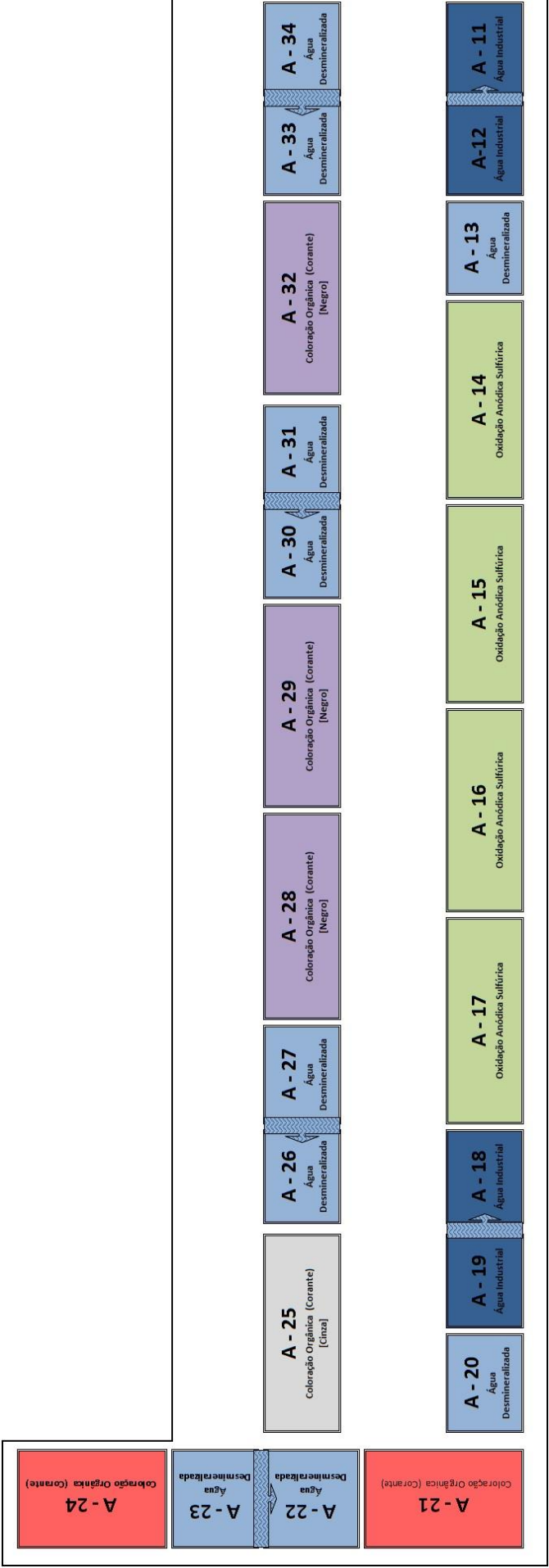
	Hot Water	Mid Temp Nil free	Cold Seal+Mid Temp Water 1	Cold Seal+Mid Temp Water 2	Nickel
Undyed	9.0	8.2	5.5	3.6	3.0
Yellow	8.4	16.1	12.5	6.0	3.9
Gold	10.6	16.4	7.6	4.4	4.8
Orange	8.0	9.9	11.6	3.8	3.2
Red	9.3	28.4	15.9	8.9	4.4
Blue 1	53.7	167.4	12.1	9.5	36.5
Blue 2	19.1	130.0	11.6	5.0	9.3
Turquoise	13.8	20.8	17.0	15.8	9.1
Green	11.5	8.6	40.0	18.5	5.2
Black	19.6	155.3	10.5	8.2	18.8

Anexo B: Comparação entre a colmatagem a frio, a colmatagem a quente e a combinação dos dois anteriores processos [14]

Parameter	Hot sealing	Cold sealing	Combination of hot and cold sealing
Chemical reaction	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{AlO}(\text{OH})$	$3 \text{NiF} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{AlF}_3 + 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$	$3 \text{NiF} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{AlF}_3 + 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{AlO}(\text{OH})$
pH value	5.6 - 6.2	6.0 - 6.5	See hot and cold sealing process
Temperature	$\geq 98^\circ\text{C}$; boiling	25 - 35 °C	See hot and cold sealing process
Treating time	2.5 - 3 min/ μm , minimum 10 min	1 min/ μm	10 min cold sealing + 10 min hot sealing
Sealing quality	After treating and cool down Admittance $Y_{20} < 20 \mu\text{S}$ Weight loss $< 30 \text{ mg/dm}^2$ Dye drop test = 0 - 1 (0 = best)	After 24 h Admittance non-applicable Weight loss $< 30 \text{ mg/dm}^2$ Dye drop test = 0 - 1 (0 = best)	After treating and cool down Admittance $Y_{20} < 20 \mu\text{S}$ Weight loss $< 30 \text{ mg/dm}^2$ Dye drop test = 0 - 1 (0 = best)
Hardness of the layer	Softer layer	Hard layer	Average hardness of the layer (between hot and cold sealed layers)
Insulating properties	Higher insulating properties	Lower insulating properties	Average insulation properties (between hot and cold sealed layers)
Tendency of fissuring	Lower tendency of fissuring	Higher tendency of fissuring	Average tendency for fissuring (between hot and cold sealed layers)
Elasticity	Higher elasticity	Lower elasticity	Average elasticity (between hot and cold sealed layers)
Corrosion resistance	Lower corrosion resistance	Higher corrosion resistance	Average corrosion resistance (between hot and cold sealed layers)

Anexo C: Circuito de anodização manual da Leica





Anexo D: Mapa de parâmetros do circuito de anodização da Leica

		Parâmetros de Monitorização da Linha de Anodização Sulfúrica do Alumínio e suas Ligas (Monitoring Parameters of Sulphuric Anodising Line of Aluminium and its Alloys)						Página 1 de 2			
Tina (Tank)	Volume (Litros) (Volume)	Designação (Designation)	Parâmetros de Manufatura (Manufacturing Parameters)			Parâmetros de Funcionamento (Working Conditions Parameters)			Parâmetros de Manutenção (Controlo Analítico dos Banhos) (Maintenance Parameters (Baths Analytical Control))		
			Composição Química (Chemical Composition)	Valor Especificado (Specified Value)	Temperatura (°C) (Temperature)	Tempo (minutos) (Time)	Tensão (Volts) (Tension)	Densidade de Corrente (Amp./dm²) (Current Density)	Elemento de Controlo (Control Element)	Limites Especificados (Specified Limits)	Periodicidade de Análise (Periodicity)
A-1	768	Desengorduramento Químico Ultrassónico	Sais Galvex	3 % (V/V)	65 ± 2 °C	2	-----	-----	pH	10,5 – 11,0	Semanal
			Água Desmineralizada (Classe B)	97 % (V/V)			-----	-----	Densidade	1,025	
A-2	288	Lavagem - Água Fria, Contracorrente	Água Industrial (Classe C)	100 %	Ambiente	0,5	-----	-----	Condutividade	≤ 400 µS/cm	Bi-semanal
A-3	288	Lavagem - Água Fria, Contracorrente	Água Industrial (Classe C)	100 %	Ambiente	0,5	-----	-----	Condutividade	≤ 400 µS/cm	Bi-semanal
A-4	312	Lavagem - Água Quente, Estática	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	55 ± 2	0,5	-----	-----	Condutividade	≤ 20 µS/cm	Bi-semanal
A-5	288	Polimento Químico	Ácido Fosfórico	940 ml	85 ± 2	0,3 - 2	-----	-----	Altura de trabalho	-----	Diária
			Ácido Nítrico	60 ml							
A-6	312	Lavagem - Água Quente, Estática	Aditivo IMACONVER 46 L	20 g/l	55 ± 2	0,5	-----	-----	Condutividade	≤ 200 µS/cm	Bi-semanal
A-7	288	Polimento Químico	Ácido Fosfórico	940 ml	85 ± 2	0,3 - 2	-----	-----	Altura de trabalho	-----	Diária
			Ácido Nítrico	60 ml							
A-8	288	Lavagem - Água Fria, Contracorrente	Aditivo IMACONVER 46 L	20 g/l	Ambiente	0,5	-----	-----	Condutividade	≤ 400 µS/cm	Bi-semanal
			Água Industrial (Classe C)	100 %							
A-9	288	Lavagem - Água Fria, Contracorrente	Água Industrial (Classe C)	100%	Ambiente	0,5	-----	-----	Condutividade	≤ 400 µS/cm	Bi-semanal
A-10	288	Ativação Nítrica	Ácido Nítrico	60 % (V/V)	Ambiente	1,5 - 2	-----	-----	Ácido nítrico	58 – 62%	Semanal
			Água Desmineralizada (Classe B)	40 % (V/V)							
A-11	288	Lavagem - Água Fria, Contracorrente	Água Industrial (Classe C)	100 %	Ambiente	0,5	-----	-----	Condutividade	≤ 400 µS/cm	Bi-semanal
A-12	288	Lavagem - Água Fria, Contracorrente	Água Industrial (Classe C)	100 %	Ambiente	0,5	-----	-----	Condutividade	≤ 400 µS/cm	Bi-semanal
A-13	288	Lavagem - Água Fria, Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	0,5	-----	-----	Condutividade	≤ 20 µS/cm	Bi-semanal
A-14	960	Oxidação Anódica Sulfúrica	Ácido Sulfúrico	171,5 g/l	17 - 19	20 - 55	13,0- 15,0	1,5 – 2,0	Ácido sulfúrico	165 – 175 g/l	Diária
			Sulfato de Alumínio	5,2 g/l					Alumínio	5 – 12 g/l	
A-15	960	Oxidação Anódica Sulfúrica	Água Desmineralizada (Classe B)	871 litros	17 - 19	20 - 55	13,0- 15,0	1,5 – 2,0	Ácido sulfúrico	165 – 175 g/l	Diária
			Ácido Sulfúrico	170 g/l					Alumínio	5 – 12 g/l	
A-16	1920	Oxidação Anódica Sulfúrica	Sulfato de Alumínio	5,2 g/l	17 - 19	30 - 40	13,0- 16,0	1,5 – 2,0	Ácido sulfúrico	240 - 260 g/l	Diária
			Água Desmineralizada (Classe B)	871 litros					Alumínio	5 – 15 g/l	
A-17	1920	Oxidação Anódica Sulfúrica	Ácido Sulfúrico	250 g/l	17 - 19	30 - 40	13,0- 16,0	1,5 – 2,0	Ácido sulfúrico	240 - 260 g/l	Diária
			Sulfato de Alumínio	5,2 g/l					Alumínio	5 – 15 g/l	



Parâmetros de Monitorização da Linha de Anodização Sulfúrica do Alumínio e suas Ligas
(Monitoring Parameters of Sulphuric Anodising Line of Aluminium and Its Alloys)

Página 2 de 2

Identificação do Banho (Bath Identification)		Parâmetros de Manufatura (Manufacturing Parameters)			Parâmetros de Funcionamento (Working Conditions Parameters)				Parâmetros de Manutenção (Controlo Analítico dos Banhos) (Maintenance Parameters (Baths Analytical Control))		
Tina (Tank)	Volume (Litros) (Volume)	Designação (Designation)	Composição Química (Chemical Composition)	Valor Especificado (Specified Value)	Temperatura (°C) (Temperature)	Tempo (minutos) (Time)	Tensão (Volts) (Tension)	Densidade de Corrente (Amp./dm ²) (Current Density)	Elemento de Controlo (Control Element)	Limites Especificados (Specified Limits)	Periodicidade de Análise (Periodicity)
A-18	288	Lavagem - Água Fria, Contracorrente	Água Industrial (Classe C)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 400 µS/cm	Bi-semanal
A-19	288	Lavagem - Água Fria, Contracorrente	Água Industrial (Classe C)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 400 µS/cm	Bi-semanal
A-20	288	Lavagem - Água Fria, Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 20 µS/cm	Bi-semanal
A-21	234	Corante Encarnado	Água Desmineralizada (Classe B)				-----	-----	pH		Bi-diária
A-22	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 200 µS/cm	Bi-semanal
A-23	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 200 µS/cm	Bi-semanal
A-24	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 200 µS/cm	Bi-semanal
A-25	600	Corante Cinza (Titânio - Cinza)	Sanodure Grey NL Liq. Água Desmineralizada (Classe B)	0,15 g/l 600 litros	Ambiente	25	-----	-----	pH	5 - 6	Bi-diária
A-26	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 200 µS/cm	Bi-semanal
A-27	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 200 µS/cm	Bi-semanal
A-28	624	Corante Preto	Sanodal Deep Black MLW Água Desmineralizada (Classe B)	10 g/l 624 litros	55 - 60	10 - 50	-----	-----	pH	4,4 - 4,6	Bi-diária
A-29	624	Corante Preto	Sanodal Deep Black MLW Água Desmineralizada (Classe B)	10 g/l 624 litros	55 - 60	10 - 50	-----	-----	pH	4,4 - 4,6	Bi-diária
A-30	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 200 µS/cm	Bi-semanal
A-31	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 200 µS/cm	Bi-semanal
A-32	624	Corante Preto	Sanodal Deep Black MLW Água Desmineralizada (Classe B)	10 g/l 624 litros	55 - 60	10 - 50	-----	-----	pH	4,4 - 4,6	Bi-diária
A-33	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 200 µS/cm	Bi-semanal
A-34	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 20µS/cm	Diária
A-35	1200	Colmatagem a Quente	Aditivo Líquido Afiscal 972/1 Água Desmineralizada (Classe A)	2 ml/l 100 %	97 - 98 °C	3 min/jum	-----	-----	pH	5,8 - 6,2	Bi-diária
A-36	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe A)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 20µS/cm	Diária
A-37	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe A)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 20µS/cm	Diária
A-38	1200	Colmatagem a Quente	Aditivo Líquido Afiscal 972/1 Água Desmineralizada (Classe A)	2 ml/l 100 %	97 - 98 °C	3 min/jum	-----	-----	pH	5,8 - 6,2	Bi-diária
A-39	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 20µS/cm	Diária
A-40	288	Lavagem - Água Fria Corrente	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	Ambiente	1	-----	-----	Condutividade	≤ 20µS/cm	Diária
A-41	520	Lavagem - Água Quente Estática	Água Desmineralizada (Classe B)	100 %	63±2	1	-----	-----	Condutividade	≤ 20µS/cm	Diária
-	-	Estufa de Secagem	-	-	70±2	5	-	-	-	-	-

Anexo E: Primeira versão da folha de registos aferente à etapa de colmatagem

[illegible]

Anexo F: Primeira versão da folha de registos aferente à etapa de coloração

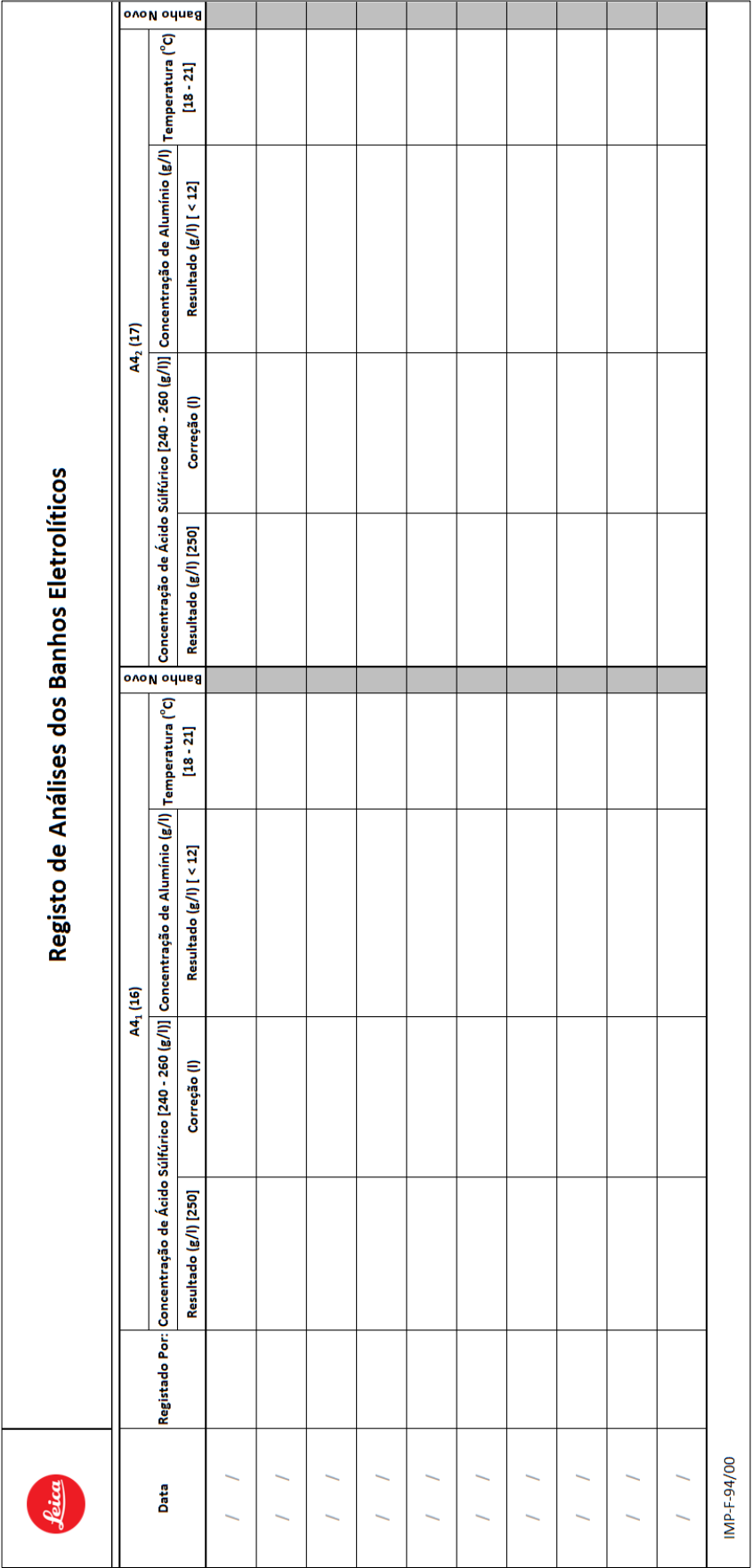
Registro de Análises dos Corantes

Data	Registrado Por:	32				33				36			
		Temperatura (°C) [55 - 60]	pH	Corante (g)	Banho Novo Adição	Temperatura (°C) [55 - 60]	pH	Corante (g)	Banho Novo Adição	Temperatura (°C) [55 - 60]	pH	Corante (g)	Banho Novo Adição
/ /													
/ /													
/ /													
/ /													
/ /													
/ /													
/ /													
/ /													
/ /													
/ /													

IMP-F-95/00

Anexo G: Primeira versão da folha de registos aferente à etapa de anodização

Registro de Análises dos Banhos Eletrolíticos															
Data	Registrado Por:	A3 ₂ (14)						Banho Novo				A3 ₂ (15)			
		Concentração de Ácido Sulfúrico [160 - 180		Correção (l)	Concentração de Alumínio (g/l)		Temperatura (°C) [18 - 21]	Concentração de Ácido Sulfúrico [160 - 180		Correção (l)	Concentração de Alumínio (g/l)		Temperatura (°C) [18 - 21]		
		Resultado (g/l) [171.5]			Resultado (g/l) [< 12]			Resultado (g/l) [171.5]			Resultado (g/l) [< 12]				
/ /															
/ /															
/ /															
/ /															
/ /															
/ /															
/ /															
/ /															
/ /															
/ /															
/ /															
/ /															
IMP-F-94/00															



Anexo H: Segunda versão da folha de registos aferente à etapa de colmatagem

		REGISTO DO RESULTADO DAS ANÁLISES E AÇÕES CORRETIVAS AOS BANHOS <i>(RECORD OF BATHS ANALYTICAL RESULTS AND CORRECTIVE ACTIONS)</i>				REGISTOS DA SEMANA KW _____ Ano: 2016		
IDENTIFICAÇÃO DO BANHO								
TINA(S)	DESIGNAÇÃO	VOLUME ÚTIL (Litros)		DIMENSÕES ÚTEIS DA(S) TINA(S) (c x l x a) (cm)				
A – 35 A – 38	COLMATAGEM A QUENTE <i>(HOT SEALING)</i>	1200		200 x 75 x 80 1 cm de altura do banho <=> 15,0 litros				
MANUTENÇÃO DO BANHO								
COMPONENTES	pH	Temperatura (°C)	Observações:					
VALORES DE MANUTENÇÃO	5,8 – 6,2	> 97						
PERIODICIDADE DE ANÁLISE	Diário	Diário						
RESULTADOS E AÇÕES CORRETIVAS								
ANÁLISES				AÇÃO CORRETIVA				
DATA	TEMPERATURA (°C)	RESULTADOS OBTIDOS		DESCRIÇÃO				TÉCNICO RESPONSÁVEL
		A – 35	A – 38	A – 35		A – 38		
		pH:	pH:	Ácido Acético:	pH corrigido:	Ácido Acético:	pH corrigido:	
		Banho Novo:	Banho Novo:	Amoníaco:		Amoníaco:	do:	
		pH:	pH:	Ácido Acético:	pH corrigido:	Ácido Acético:	pH corrigido:	
		Banho Novo:	Banho Novo:	Amoníaco:		Amoníaco:	do:	
		pH:	pH:	Ácido Acético:	pH corrigido:	Ácido Acético:	pH corrigido:	
		Banho Novo:	Banho Novo:	Amoníaco:		Amoníaco:	do:	
		pH:	pH:	Ácido Acético:	pH corrigido:	Ácido Acético:	pH corrigido:	
		Banho Novo:	Banho Novo:	Amoníaco:		Amoníaco:	do:	
		pH:	pH:	Ácido Acético:	pH corrigido:	Ácido Acético:	pH corrigido:	
		Banho Novo:	Banho Novo:	Amoníaco:		Amoníaco:	do:	

Anexo I: Segunda versão da folha de registos referente à etapa de coloração

	REGISTO DO RESULTADO DAS ANÁLISES E AÇÕES CORRETIVAS AOS BANHOS <i>(RECORD OF BATHS ANALYTICAL RESULTS AND CORRECTIVE ACTIONS)</i>	REGISTOS DAS SEMANAS KW ____/____ Ano: 2016

IDENTIFICAÇÃO DO BANHO			
TINA(S)	DESIGNAÇÃO	VOLUME ÚTIL (Litros)	DIMENSÕES ÚTEIS DA(S) TINA(S) (c x l x a) (cm)
A – 28 A – 29 A – 32	COLORAÇÃO ORGÂNICA PRETA <i>(BLACK ORGANIC COLORING)</i>	864	120 x 65 x 80 1 cm de altura do banho <=> 7,8 litros

MANUTENÇÃO DO BANHO			
COMPONENTES	pH	Temperatura (°C)	Observações:
VALORES DE MANUTENÇÃO	4,2 – 4,8	55 – 60	
PERIODICIDADE DE ANÁLISE	Diário	Diário	

RESULTADOS E AÇÕES CORRETIVAS							
ANÁLISES				AÇÃO CORRETIVA			
DATA	RESULTADOS OBTIDOS			DESCRIÇÃO			TÉCNICO RESPONSÁVEL
	A – 28	A – 29	A – 32	A – 28	A – 29	A – 32	
	pH:	pH:	pH:	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	
	T (°C):	T (°C):	T (°C):				
	pH:	pH:	pH:	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	
	T (°C):	T (°C):	T (°C):				
	pH:	pH:	pH:	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	
	T (°C):	T (°C):	T (°C):				
	pH:	pH:	pH:	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	
	T (°C):	T (°C):	T (°C):				
	pH:	pH:	pH:	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	
	T (°C):	T (°C):	T (°C):				
	pH:	pH:	pH:	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	Corante adicionado (g):	
	T (°C):	T (°C):	T (°C):				

Anexo J: Segunda versão da folha de registos aferente à etapa de anodização

	REGISTO DO RESULTADO DAS ANÁLISES E AÇÕES CORRETIVAS AOS BANHOS <i>(RECORD OF BATHS ANALYTICAL RESULTS AND CORRECTIVE ACTIONS)</i>	REGISTOS DA SEMANA KW _____ Ano: 2016

IDENTIFICAÇÃO DO BANHO			
TINA(S)	DESIGNAÇÃO	VOLUME ÚTIL (Litros)	DIMENSÕES ÚTEIS DA(S) TINA(S) (c x l x a) (cm)
A – 14 A – 15	OXIDAÇÃO ANÓDICA SULFÚRICA <i>(SULPHURIC ACID ANODIC OXIDATION)</i>	960	160 x 75 x 80 1 cm de altura do banho <=> 12,0 litros

MANUTENÇÃO DO BANHO				
COMPONENTES	Ácido Sulfúrico livre	Alumínio	Método de Análise	Observações:
VALORES DE MANUTENÇÃO	165 - 175 gr/l	5 - 12 gr/l	IT-F-06/04	
PERIODICIDADE DE ANÁLISE	Diário	Diário		

RESULTADOS E AÇÕES CORRETIVAS						
ANÁLISES				AÇÃO CORRETIVA		
DATA	TEMPERATUR A (°C)	RESULTADOS OBTIDOS		DESCRIÇÃO		TÉCNICO RESPONSÁVEL
		A – 14	A – 15	A – 14	A – 15	
		<u>Ácido Sulfúrico (g/l)</u>	<u>Ácido Sulfúrico (g/l)</u>			
		<u>Alumínio (g/l)</u>	<u>Alumínio (g/l)</u>			
		<u>Ácido Sulfúrico (g/l)</u>	<u>Ácido Sulfúrico (g/l)</u>			
		<u>Alumínio (g/l)</u>	<u>Alumínio (g/l)</u>			
		<u>Ácido Sulfúrico (g/l)</u>	<u>Ácido Sulfúrico (g/l)</u>			
		<u>Alumínio (g/l)</u>	<u>Alumínio (g/l)</u>			
		<u>Ácido Sulfúrico (g/l)</u>	<u>Ácido Sulfúrico (g/l)</u>			
		<u>Alumínio (g/l)</u>	<u>Alumínio (g/l)</u>			

	REGISTO DO RESULTADO DAS ANÁLISES E AÇÕES CORRETIVAS AOS BANHOS <i>(RECORD OF BATHS ANALYTICAL RESULTS AND CORRECTIVE ACTIONS)</i>	REGISTOS DA SEMANA KW _____ Ano: 2016

IDENTIFICAÇÃO DO BANHO			
TINA(S)	DESIGNAÇÃO	VOLUME ÚTIL (Litros)	DIMENSÕES ÚTEIS DA(S) TINA(S) (c x l x a) (cm)
A - 16	OXIDAÇÃO ANÓDICA SULFÚRICA	960	160 x 75 x 80
A - 17	(SULPHURIC ACID ANODIC OXIDATION)		1 cm de altura do banho <=> 12,0 litros

MANUTENÇÃO DO BANHO				
COMPONENTES	Ácido Sulfúrico livre	Alumínio	Método de Análise	Observações:
VALORES DE MANUTENÇÃO	240 - 260 gr/l	5 - 15 gr/l	IT-F-06/04	
PERIODICIDADE DE ANÁLISE	Diário	Diário		

RESULTADOS E AÇÕES CORRETIVAS						
ANÁLISES				AÇÃO CORRETIVA		
DATA	TEMPERATURA (°C)	RESULTADOS OBTIDOS		DESCRIÇÃO		TÉCNICO RESPONSÁVEL
		A - 16	A - 17	A - 16	A - 17	
		Ácido Sulfúrico (g/l)	Ácido Sulfúrico (g/l)			
		Alumínio (g/l)	Alumínio (g/l)			
		Ácido Sulfúrico (g/l)	Ácido Sulfúrico (g/l)			
		Alumínio (g/l)	Alumínio (g/l)			
		Ácido Sulfúrico (g/l)	Ácido Sulfúrico (g/l)			
		Alumínio (g/l)	Alumínio (g/l)			
		Ácido Sulfúrico (g/l)	Ácido Sulfúrico (g/l)			
		Alumínio (g/l)	Alumínio (g/l)			

Anexo K: Folha de registos referente à etapa de ativação nítrica

	REGISTO DO RESULTADO DAS ANÁLISES E AÇÕES CORRETIVAS AOS BANHOS <i>(RECORD OF BATHS ANALYTICAL RESULTS AND CORRECTIVE ACTIONS)</i>	REGISTOS DAS SEMANAS KW ____/____ Ano: 2016

IDENTIFICAÇÃO DO BANHO			
TINA(S)	DESIGNAÇÃO	VOLUME ÚTIL (Litros)	DIMENSÕES ÚTEIS DA(S) TINA(S) (c x l x a) (cm)
A - 10	ATIVAÇÃO NÍTRICA <i>(NITRIC ACID ACTIVATION)</i>	288	60 x 60 x 80 1 cm de altura do banho <=> 3,6 litros

MANUTENÇÃO DO BANHO			
COMPONENTES	Ácido Nítrico (%)	Método de Análise	Observações:
VALORES DE MANUTENÇÃO	58 - 62	IT-F-05/03	
PERIODICIDADE DE ANÁLISE	Semanal		

RESULTADOS E AÇÕES CORETIVAS					
ANÁLISES			AÇÃO CORRETIVA		
DATA	RESULTADOS OBTIDOS		DESCRIÇÃO		TÉCNICO RESPONSÁVEL
	Concentração de HNO ₃ (g/l)	Volume de HNO ₃ (%)	Volume de água adicionada (l)	Volume de HNO ₃ adicionado (l)	

IMP-F-XX/XX

Anexo L: Tabela de correção dos banhos eletrolíticos criada, anexada no dossier presente no laboratório, com a folha de registos

Tabela de Adição de Ácido Sulfúrico para os Banhos Eletrolíticos											
Leica Legenda: Gama de concentrações de trabalho para os banhos A - 14 e A - 15 Gama de concentrações de titulação para os banhos A - 16 e A - 17											
A - 14 e A - 15						A - 16 e A - 17					
Volume de NaOH gasto na titulação (ml)	Concentração correspondente de Ácido Sulfúrico (g/l)	Volume de Ácido Sulfúrico a adicionar (l)	Volume de NaOH gasto na titulação (ml)	Concentração correspondente de Ácido Sulfúrico (g/l)	Volume de Ácido Sulfúrico a adicionar (l)	Volume de NaOH gasto na titulação (ml)	Concentração correspondente de Ácido Sulfúrico (g/l)	Volume de Ácido Sulfúrico a adicionar (l)	Volume de NaOH gasto na titulação (ml)	Concentração correspondente de Ácido Sulfúrico (g/l)	Volume de Ácido Sulfúrico a adicionar (l)
15.0	147.0	12.78	18.1	177.4	0	21.2	207.8	22.0	24.3	238.1	6.13562174
15.1	148.0	12.27	18.2	178.4	0	21.3	208.7	21.5	24.4	239.1	5.624347826
15.2	149.0	11.76	18.3	179.3	0	21.4	209.7	21.0	24.5	240.1	5.113043478
15.3	149.9	11.25	18.4	180.3	0	21.5	210.7	20.5	24.6	241.1	4.60173913
15.4	150.9	10.74	18.5	181.3	0	21.6	211.7	19.9	24.7	242.1	4.090434783
15.5	151.9	10.23	18.6	182.3	0	21.7	212.7	19.4	24.8	243.0	3.579130435
15.6	152.9	9.71	18.7	183.3	0	21.8	213.6	18.9	24.9	244.0	3.067826087
15.7	153.9	9.20	18.8	184.2	0	21.9	214.6	18.4	25.0	245.0	2.565621739
15.8	154.8	8.69	18.9	185.2	0	22.0	215.6	17.9	25.1	246.0	2.045217391
15.9	155.8	8.18	19.0	186.2	0	22.1	216.6	17.4	25.2	247.0	1.533913043
16.0	156.8	7.67	19.1	187.2	0	22.2	217.6	16.9	25.3	247.9	1.022608696
16.1	157.8	7.16	19.2	188.2	0	22.3	218.5	16.4	25.4	248.9	0.511304348
16.2	158.8	6.65	19.3	189.1	0	22.4	219.5	15.9	25.5	249.9	0
16.3	159.7	6.14	19.4	190.1	0	22.5	220.5	15.3	25.6	250.9	0
16.4	160.7	5.62	19.5	191.1	0	22.6	221.5	14.8	25.7	251.9	0
16.5	161.7	5.11	19.6	192.1	0	22.7	222.5	14.3	25.8	252.8	0
16.6	162.7	4.60	19.7	193.1	0	22.8	223.4	13.8	25.9	253.8	0
16.7	163.7	4.09	19.8	194.0	0	22.9	224.4	13.3	26.0	254.8	0
16.8	164.6	3.58	19.9	195.0	0	23.0	225.4	12.8	26.1	255.8	0
16.9	165.6	3.07	20.0	196.0	0	23.1	226.4	12.3	26.2	256.8	0
17.0	166.6	2.56	20.1	197.0	0	23.2	227.4	11.8	26.3	257.7	0
17.1	167.6	2.05	20.2	198.0	0	23.3	228.3	11.2	26.4	258.7	0
17.2	168.6	1.53	20.3	198.9	0	23.4	229.3	10.7	26.5	259.7	0
17.3	169.5	1.02	20.4	199.9	0	23.5	230.3	10.2	26.6	260.7	0
17.4	170.5	0.51	20.5	200.9	0	23.6	231.3	9.7	26.7	261.7	0
17.5	171.5	0	20.6	201.9	0	23.7	232.3	9.2	26.8	262.6	0
17.6	172.5	0	20.7	202.9	0	23.8	233.2	8.7	26.9	263.6	0
17.7	173.5	0	20.8	203.8	0	23.9	234.2	8.2	27.0	264.6	0

Anexo M: Tratamento de dados dos registos aferentes ao banho eletrolítico da tina A-14

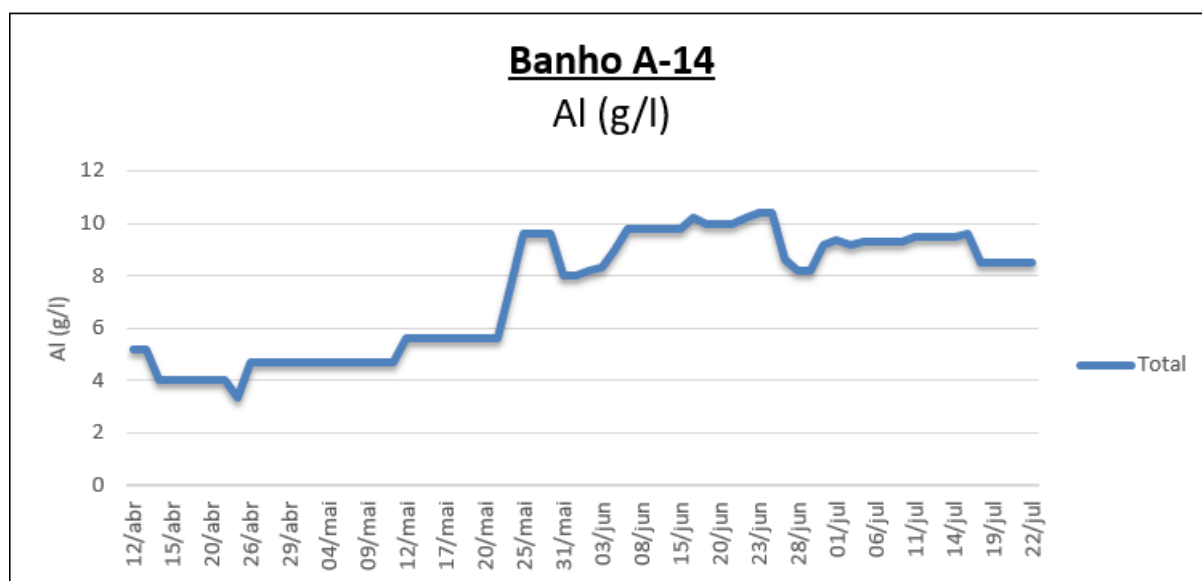


Figura 26 - Oscilação da concentração de alumínio dissolvido no banho eletrolítico da tina A-14.

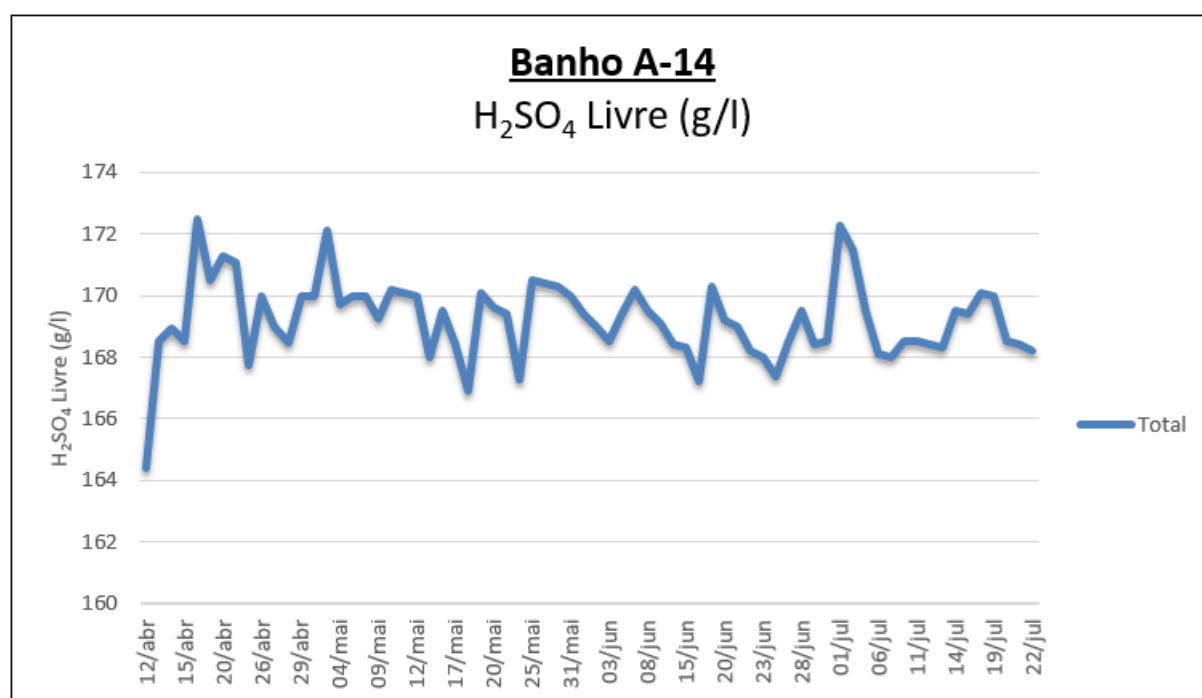


Figura 27 - Oscilação da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico da tina A-14.

Anexo N: Tratamento de dados dos registos aferentes ao banho eletrolítico da tina A-15

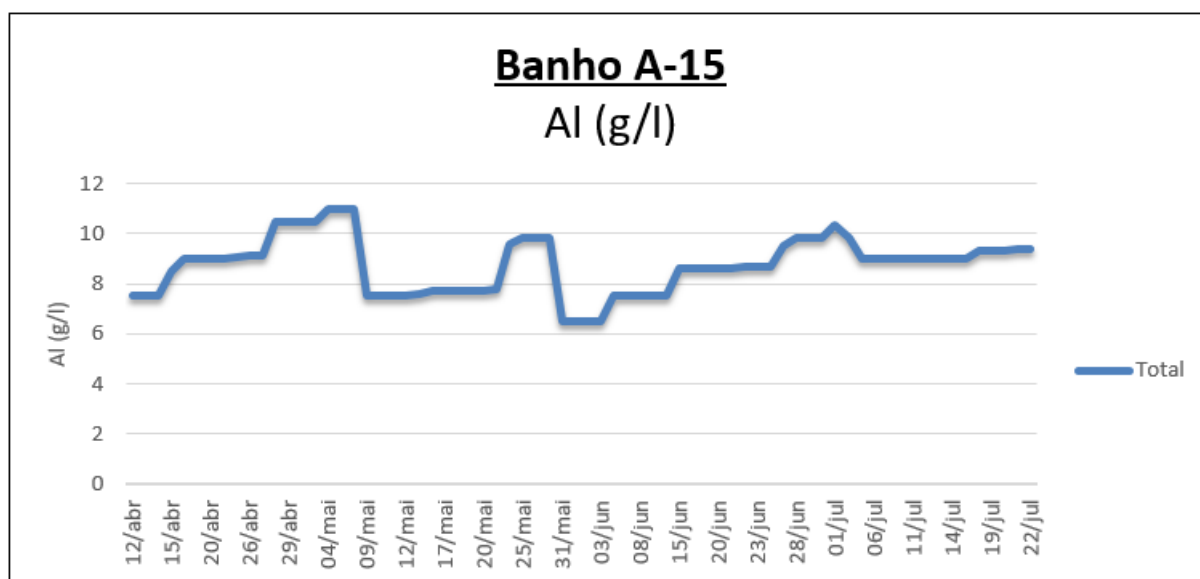


Figura 28 - Oscilação da concentração de alumínio dissolvido no banho eletrolítico da tina A-15.

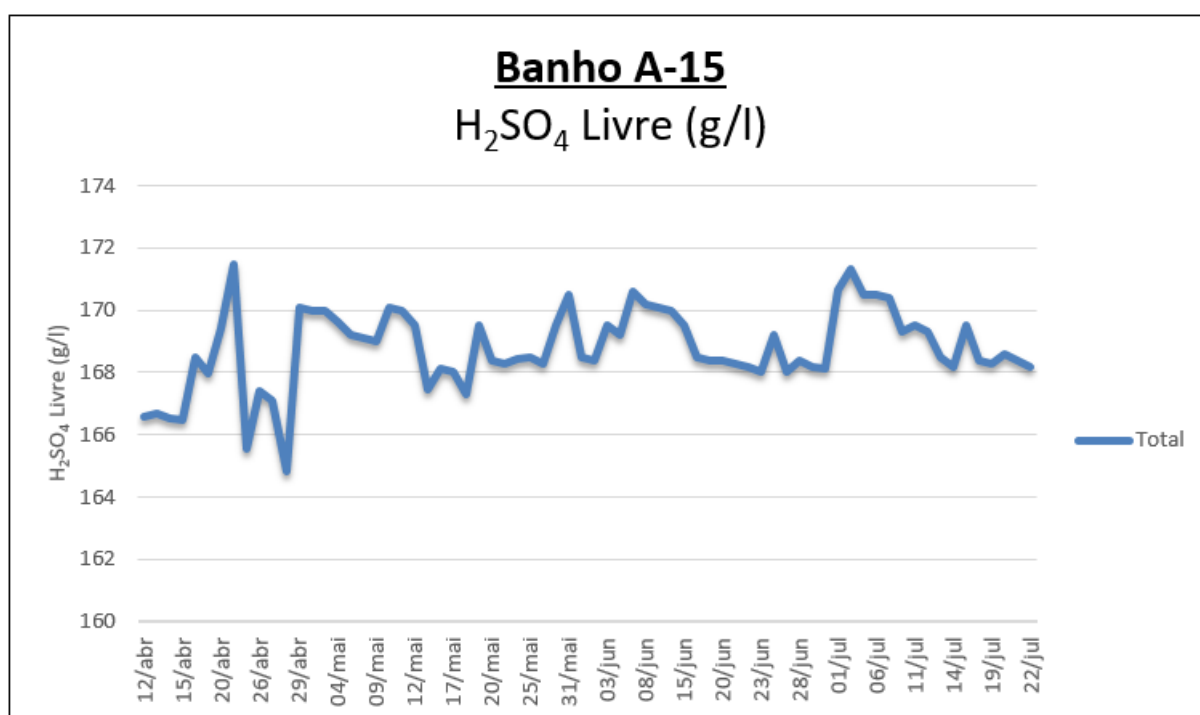


Figura 29 - Oscilação da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico da tina A-15.

Anexo O: Tratamento de dados dos registos referentes ao banho eletrolítico da tina A-16

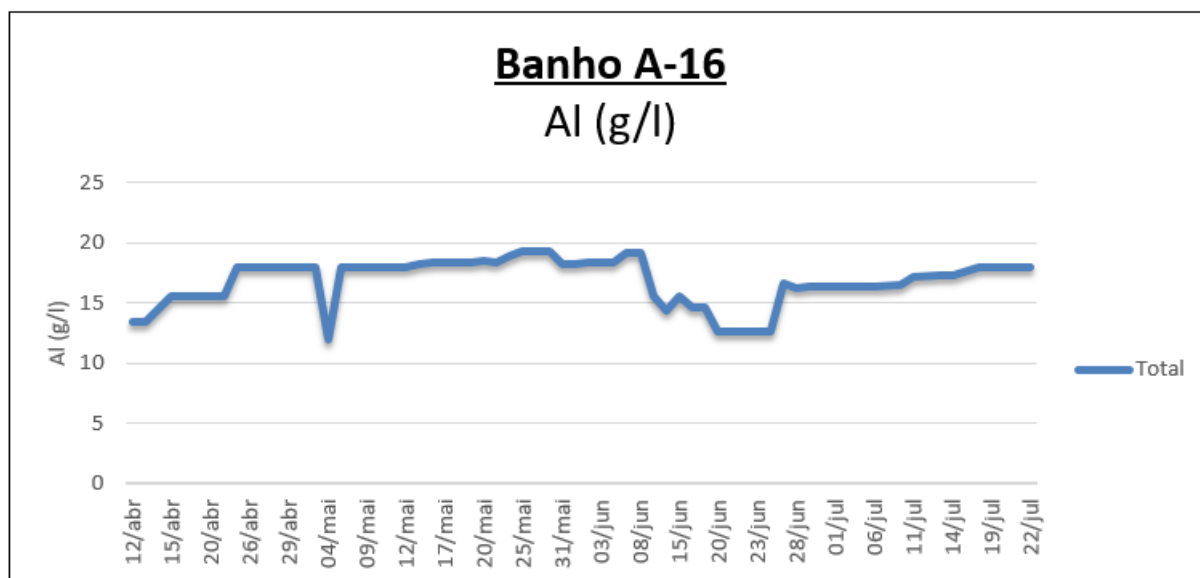


Figura 30 - Oscilação da concentração de alumínio dissolvido no banho eletrolítico da tina A-16.

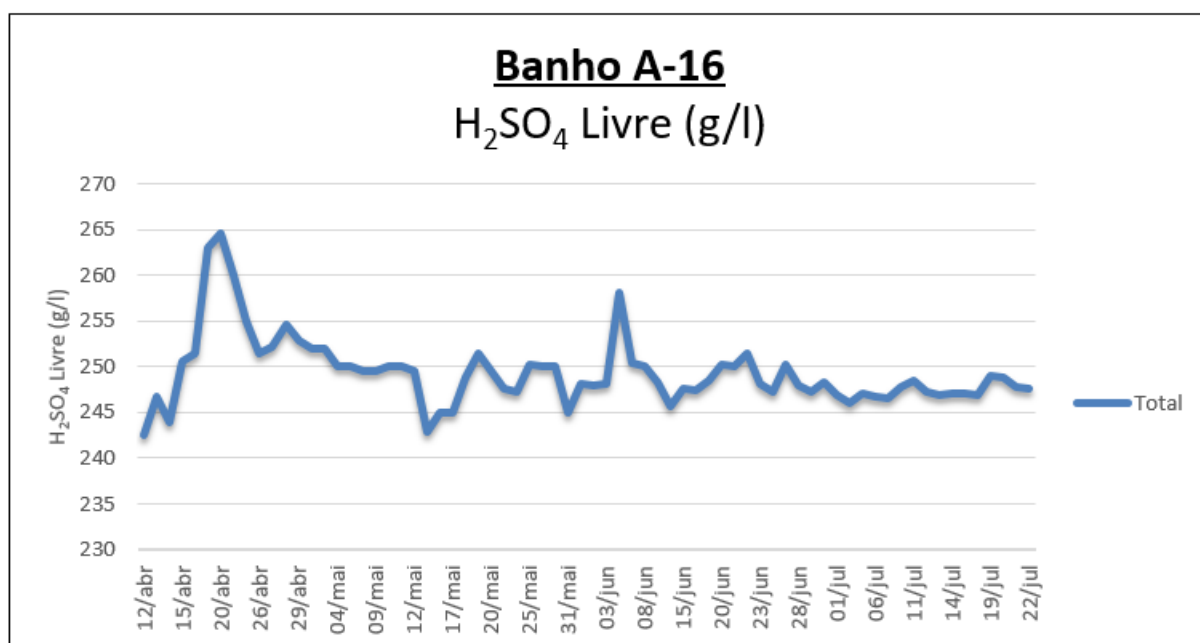


Figura 31 - Oscilação da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico da tina A-16.

Anexo P: Tratamento de dados dos registos aferentes ao banho eletrolítico da tina A-17

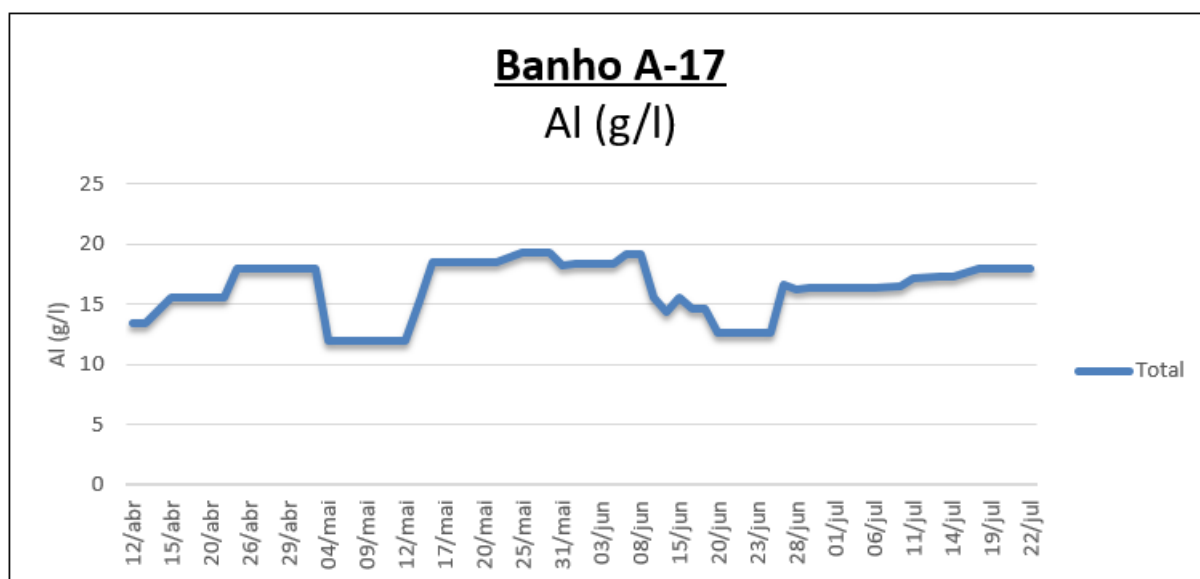


Figura 32 - Oscilação da concentração de alumínio dissolvido no banho eletrolítico da tina A-17.

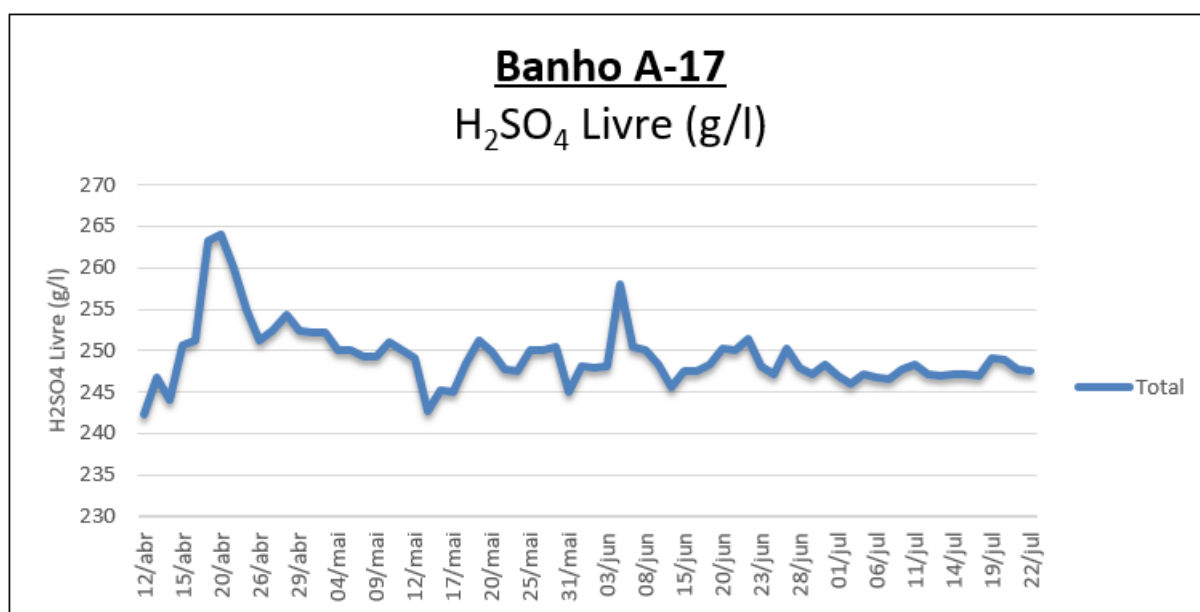


Figura 33 - Oscilação da concentração de ácido sulfúrico livre no banho eletrolítico da tina A-17.

Anexo Q: Tratamento de dados dos registos referentes ao banho de coloração orgânica das tinas A-28, A-29 e A-32

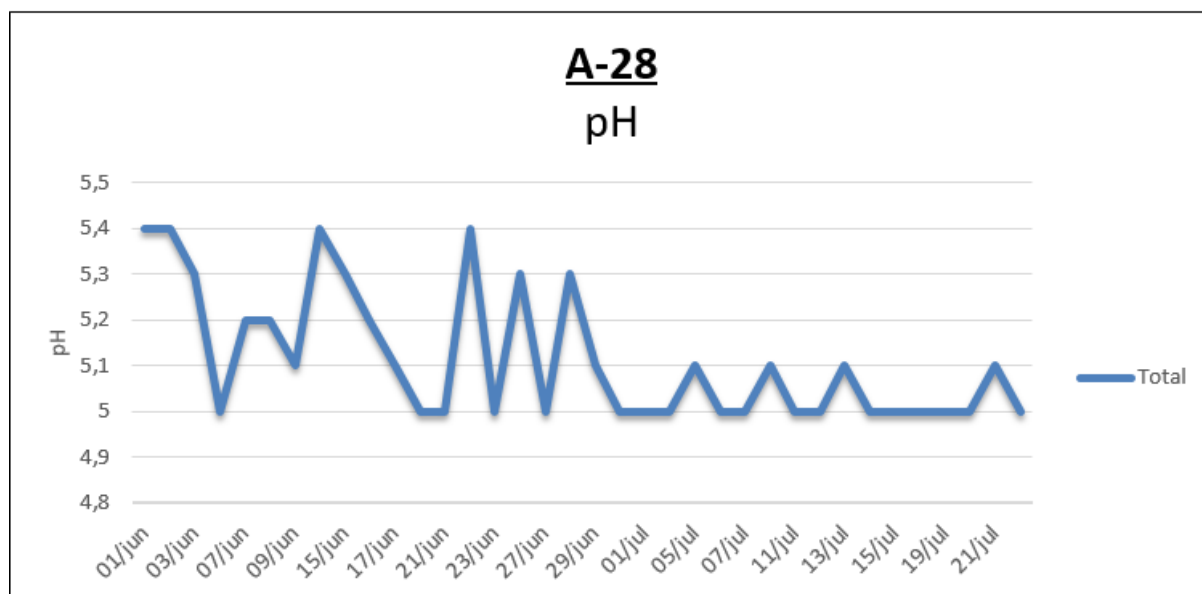


Figura 34 - Oscilação do pH no banho de coloração orgânica da tina A-28.

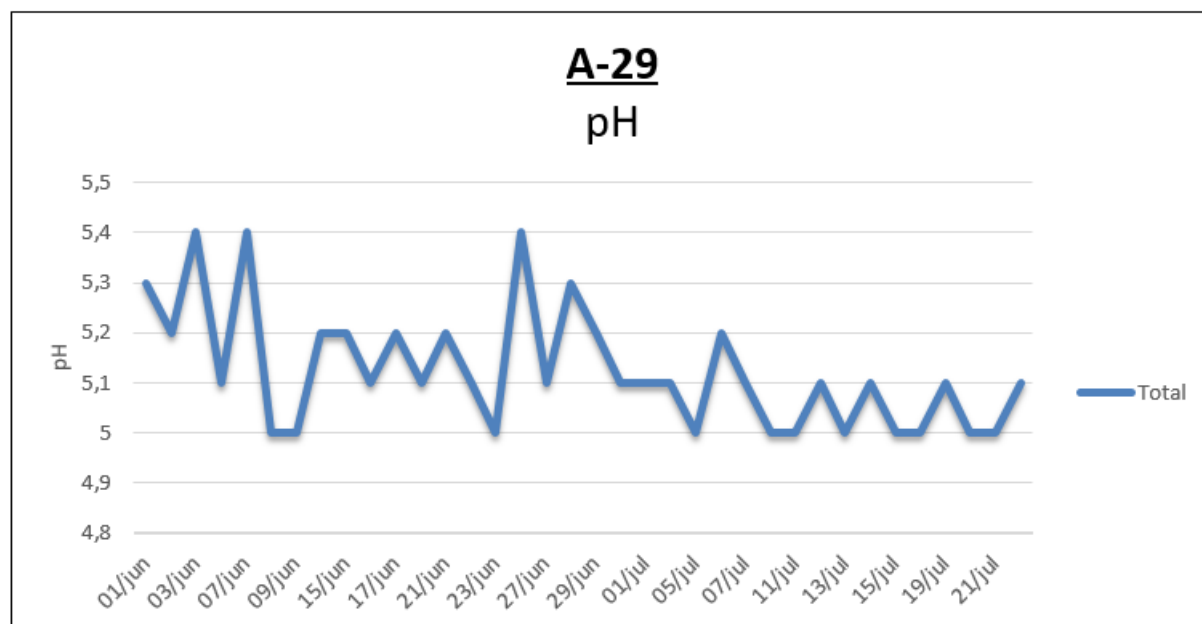


Figura 35 - Oscilação do pH no banho de coloração orgânica da tina A-29.

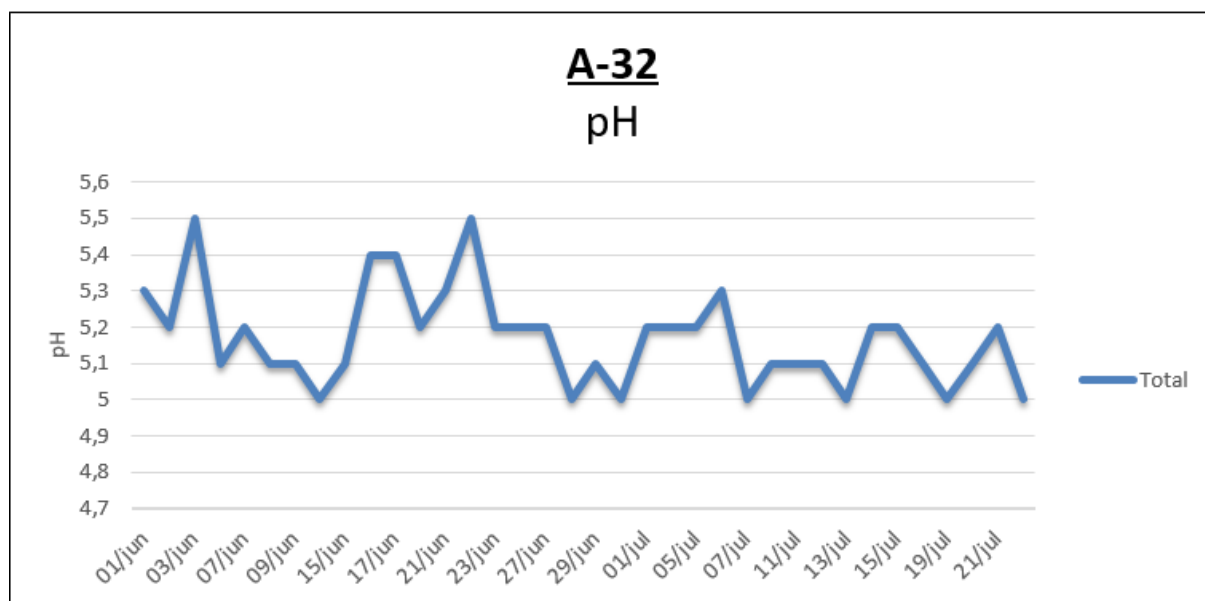


Figura 36 - Oscilação do pH no banho de coloração orgânica da tina A-32.

Anexo R: Tratamento de dados dos registos referentes ao banho de colmatagem a quente das tinas A-35 e A-38

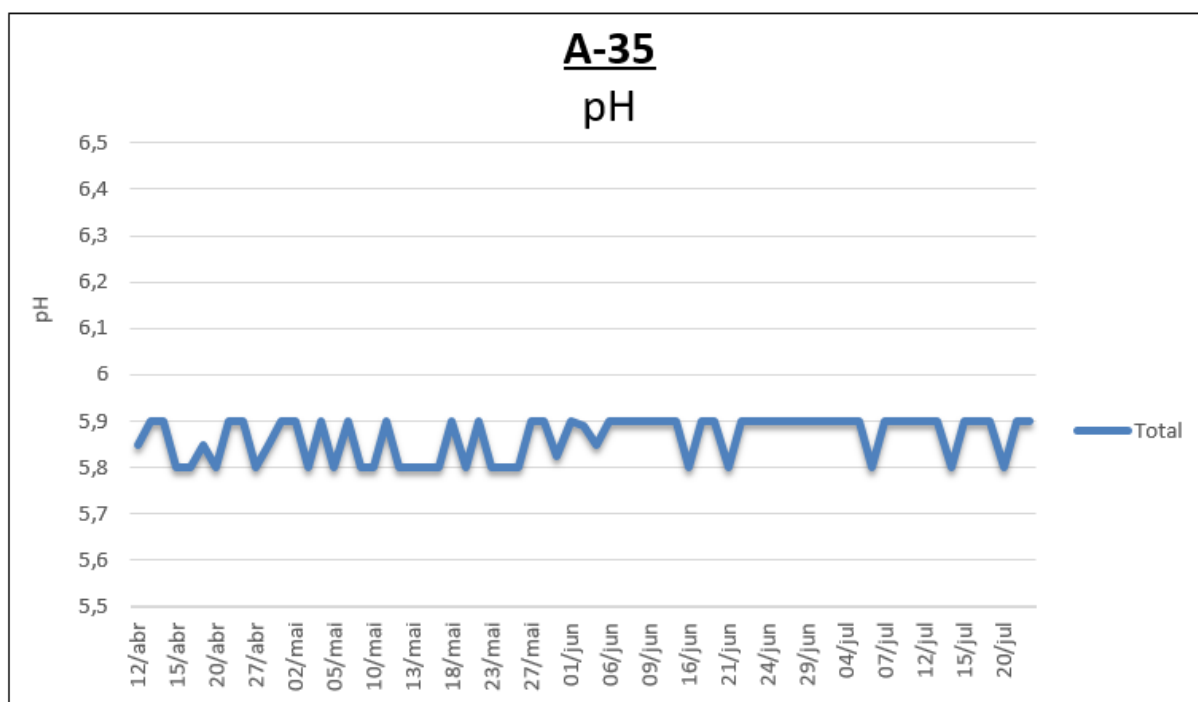


Figura 37 - Oscilação do pH no banho de colmatagem a quente da tina A-35.

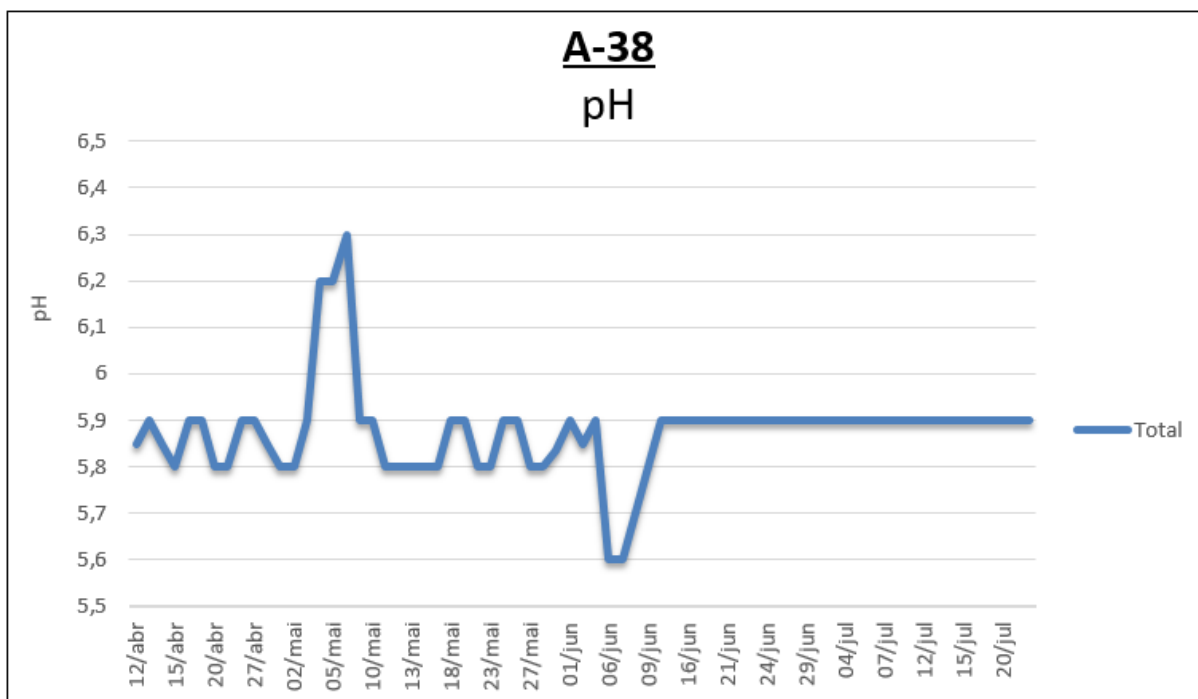


Figura 38 - Oscilação do pH no banho de colmatagem a quente da tina A-38.