

DECAPAGEM E PASSIVAÇÃO

DEFINIÇÃO

Decapagem é o processo de remoção de camadas de óxidos formadas sobre superfícies metálicas. Passivação é a formação, nesta superfície, de uma camada de óxidos estável e homogênea (camada passiva) após a remoção da carepa.

OBJETIVOS

- Remover da superfície do inox óxidos indesejados formados a altas temperaturas em etapas de fabricação como tratamentos térmicos, soldagem, laminação a quente, etc;
- Promover a formação de uma camada de óxidos de cromo estável e homogênea característica dos aços inox;
- Eliminar resíduos de partículas de ferro e seus óxidos aderidas à superfície do inox (processos de contaminação).

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Apesar de serem comumente utilizados nas indústrias quase puros ou combinados entre si, os metais de um modo geral (com exceção feita aos metais nobres como o ouro e a platina) são encontrados na natureza sempre na forma de óxidos, uma combinação entre oxigênio e um metal ou sais. Enquanto o homem busca alternativas através da tecnologia para separar os metais do oxigênio, empregando para isso grande quantidade de energia, altas temperaturas, reações químicas complexas e processos complicados, a natureza se encarrega de promover o retorno dos metais à sua forma natural (um óxido) espontaneamente. Isso implica em dizermos que enquanto as usinas siderúrgicas se aplicam em obter os aços, a natureza se encarrega de devolver as partículas de ferro existentes neste aço à sua forma natural: o óxido de ferro, popularmente conhecido como ferrugem. Enquanto existirem condições favoráveis ao seu aparecimento teremos sempre os óxidos, de vários tipos, cada um com suas características próprias, dependendo do tipo de metal envolvido e das condições do meio ambiente (temperatura, quantidade de oxigênio, presença de outros elementos químicos). A resistência a corrosão dos aços inox, por exemplo, se deve à formação de uma camada de óxidos de cromo com propriedades bastante específicas na sua superfície. Se este óxido formado não apresentar algumas características típicas (ser estável, inerte, homogêneo ao longo da superfície, extremamente fino, pouco poroso e impermeável) os inox não terão o desempenho esperado frente a um grande número de meios agressivos. Óxidos que aparecem nos aços inox a partir de tratamentos térmicos como têmpera e recozimento, em processos de soldagem ou brasagem, nas laminações ou forjamentos a quente, por exemplo, não têm as propriedades necessárias, devendo ser removidos para que se possa provocar em seu lugar o aparecimento de outros óxidos com as características adequadas. A este processo de remoção de óxidos não desejáveis chamamos decapagem. Ao processo de provocar o aparecimento de uma camada de óxidos de cromo estável e homogênea sobre a superfície do inox, chamamos passivação.

Enquanto os processos de decapagem podem ser mecânicos, químicos ou eletrolíticos, a passivação é obtida sempre por uma reação química de oxidação do cromo, seja através de banhos em soluções próprias, seja através do contato natural com o oxigênio do ar. De um modo geral, em todos os processos industriais ou naturais de decapagem e passivação, superfícies limpas e livres de contaminantes orgânicos como gordura, óleos e tintas apresentarão melhores resultados. Recomenda-se, portanto, uma operação prévia de limpeza/desengraxe antes de qualquer tipo de decapagem.

Os processos mecânicos de decapagem devem ser sempre empregados com muito cuidado, pois podem incrustar partículas de óxido na superfície ao invés de removê-las. Escondidas na sub superfície dos materiais, as partículas de óxidos podem manifestar-se após algum tempo, desencadeando processos corrosivos. Comumente as decapagens mecânicas são empregadas como um pré tratamento para facilitar ou tornar mais eficientes as decapagens químicas.

Mecânicos	
Jateamento de granalhas	este processo baseia-se na conversão da energia cinética das partículas em energia de impacto, promovendo a quebra das carepas de óxidos. Entre as variáveis a serem controladas, podemos citar o tipo das partículas (areia, vidro, aço, aço inox), distribuição granulométrica, ângulo de incidência sobre a superfície e velocidade das partículas.
Escovação	pode ser feita manualmente, com ferramentas pneumáticas ou em processos automatizados. Além das escovas metálicas (aço, aço inox) podem ser utilizadas as fibras naturais (sisal, pita) e escovas sintéticas (scotch brite)
Quebradores de carepas	utilizados mais comumente no processamento de bobinas, os quebradores de carepa baseiam-se no processamento em rolos não alinhados, com tracionamento ou não, com a finalidade de trincar e desprender os óxidos superficiais grosseiros. Está sempre associado a uma decapagem química.

Os processos químicos de decapagem e passivação empregam sempre reagentes químicos com composições específicas para cada tipo ou família de produto que se deseja processar. Portanto, soluções decapantes para aços carbono comuns não são necessariamente eficientes para aços inox e outros metais. Pelo contrário, a utilização de decapantes não adequados para um determinado material pode desencadear fortes processos corrosivos.

Químicos	
Por imersão ácida	Apesar da decapagem e passivação por imersão do material em banho ácido utilizar freqüentemente uma combinação de ácidos oxidantes e redutores (no caso dos aços inox, enquanto os ácidos redutores removem os óxidos da superfície, os oxidantes reconstruem a camada passiva), ácidos orgânicos também podem ser empregados. Tempo de processamento, temperatura, que influi diretamente na velocidade de reação, e quantidade de resíduos precipitados no banho são importantes fatores a serem controlados para garantir o sucesso da operação.
Por imersão salina	Este processo consiste na imersão do metal em um banho contendo um sal fortemente redutor (que irá reduzir óxidos mais ricos em metais) e/ou em banho com sal oxidante (que irá dissolver óxidos mais ricos em oxigênio). Após cada banho, o material deve seguir para um resfriamento rápido em água, para que o choque térmico desprenda os resíduos de óxidos e uma limpeza ácida leve para remover resíduos do sal e clarear a superfície.
Pasta ou gel decapante	O princípio geral é o mesmo do banho por imersão ácida, mas além dos ácidos oxidantes e redutores é adicionada a composição agentes ligantes conferindo uma consistência tal que permita sua aplicação localizada (por exemplo cordões de solda). Além de não exigir a imersão total do material como nos banhos, a decapagem com pasta ou gel permite ainda o trabalho em superfícies inclinadas e verticais, podendo ser executada em campo.

Os processos eletrolíticos de decapagem associam o banho ácido e a aplicação de uma corrente contínua controlada. Os banhos (eletrólitos) empregados variam conforme o tipo de material a ser processado e devem ser sempre muito bem controlados, assim como a corrente aplicada.

Eletrolíticos	
Decapagem eletrolítica	O processo é baseado na transferência de elétrons entre materiais com diferença de potencial elétrico (anodos e catodos). O material a ser decapado é imerso em um banho em tanques com eletrodos que recebem corrente contínua de retificadores. Além disso, durante o processo o banho eletrolítico (uma solução de sulfato de sódio) gera ácido sulfúrico em quantidades controladas.
Eletropolimento	Tem o mesmo princípio da decapagem eletrolítica: um item a ser eletropolido é exposto a um eletrólito que, com a passagem de corrente, dissolve partículas de metal da superfície da peça, sendo que as saliências são dissolvidas mais rapidamente que as depressões. Oferece a vantagem porém, de também poder ser aplicado em regiões localizadas. Devido à sua importância como um acabamento que confere baixa rugosidade ao inox, merece destaque e será abordado separadamente.

PROCESSOS

Jateamento de granalhas:

O jateamento deve ser feito apenas com esferas de vidro ou de aço inox com uso exclusivo em material inox. Nunca aproveite granalhas que já foram utilizadas com outros materiais como ferro fundido ou aços comuns para jatear inox, pois podem conter resíduos de ferro ou de óxidos de ferro que ficarão impregnados na superfície do inox. Pelo mesmo motivo, o uso de areias e esferas de aço carbono somente podem ser utilizadas se houver uma outra forma de decapagem eficiente subsequente. A distribuição granulométrica e a velocidade do material jateado devem ser adequadas com a rugosidade superficial final que se deseja obter.

Escovação:

Utilizar sempre escovas de aço inox ou sintéticas. Escovas de aço comum deixam resíduos sobre a superfície do inox que poderão posteriormente iniciar processos corrosivos. As fibras naturais, como o sisal e a pita, também são uma boa opção em processos automáticos e semi-automáticos.

Quebradores de carepas:

Somente são empregados em processos contínuos e para óxidos grosseiros. Requerem equipamentos específicos.

Decapagem/Passivação por imersão ácida:

1. preparar a solução decapante ou passivante conforme o tipo de aço, segundo a tabela abaixo. É importante lembrar-se sempre de que **o ácido concentrado deve ser adicionado à água e nunca o inverso.**

Tratamento	Aço Inox	Banho Ácido	Temp. (°C)	Tempo (min)
passivação	301, 304, 304-L, 316, 316-L, 430, 439	20% HNO ₃	50 a 60	determinado por testes
passivação	420, 410-S, 409	20% HNO ₃ + 2% Na ₂ Cr ₂ O ₇ . 2H ₂ O (dicromato de sódio)	50 a 60	determinado por testes
passivação	420, 410-S, 409	50% HNO ₃	50 a 60	determinado por testes
decapagem e passivação	301, 304, 304-L, 316, 316-L	15% HNO ₃ + 2% HF	50 a 60	determinado por testes
decapagem e passivação	420, 410-S, 409	15% HNO ₃ + 0,5% HF	50 a 60	determinado por testes

obs. 1: existem no mercado soluções prontas para decapagem e passivação química. Recomenda-se somente a utilização de soluções a base de ácido nítrico e específicas para aço inox.

obs. 2: o tempo deve ser determinado para cada caso em particular através da avaliação de amostras tratadas a partir de 5 minutos (tempo mínimo). O tempo depende da concentração e temperatura do banho e do resultado que se deseja obter.

obs. 3: no cálculo da quantidade volumétrica dos reagentes citados na tabela, deve-se levar em conta que os produtos nunca são comercializados 100% puro, devendo estar indicado claramente no rótulo, a diluição.

2. desengraxar/desengordurar a superfície da peça. Conforme o estado da superfície, a limpeza pode ser feita desde uma simples lavagem com água e sabão ou detergente (limpeza leve) até o desengraxe com solventes do tipo álcool isopropílico ou água rás;
3. mergulhar a peça no banho pelo tempo adequado. Certifique-se que a temperatura está correta e que os reagentes estão na proporção adequada, principalmente se o banho já foi utilizado anteriormente;
4. retirar a peça do banho e lavá-la com água em abundância, se possível sob pressão (jato d'água), assegurando que não permaneçam resíduos dos ácidos na superfície da peça. A água resultante deste processo não deve ser jogada ao esgoto antes de receber um tratamento de neutralização adequado.

Decapagem por imersão salina:

1. preparar a solução decapante ou passivante conforme o tipo de aço, segundo a tabela abaixo.

Tratamento	Aço Inox	Banho Ácido	Temp. (°C)	Tempo (min)
decapagem	todos os tipos	NaOH.H ₂ O (hidróxido de sódio mono hidratado) 1 a 2%	375	determinado por testes
decapagem	todos os tipos	NaNO ₃ (nitrato de sódio)	450 a 480	determinado por testes

obs. 1: o tempo deve ser determinado para cada caso em particular através da avaliação de amostras tratadas a partir de 5 minutos (tempo mínimo). O tempo depende da concentração e temperatura do banho e do resultado que se deseja obter.

obs. 2: no cálculo da quantidade volumétrica dos reagentes citados na tabela, deve-se levar em conta que os produtos nunca são comercializados 100% puros devendo estar indicado claramente no rótulo a diluição.

2. desengraxar/desengordurar a superfície da peça. Conforme o estado da superfície, a limpeza pode ser feita desde uma simples lavagem com água e sabão ou detergente (limpeza leve) até o desengraxe com solventes do tipo álcool isopropílico ou água rás;
3. mergulhar a peça no banho pelo tempo adequado. Certifique-se que a temperatura está correta e que os reagentes estão na proporção adequada, principalmente se o banho já foi utilizado anteriormente;
4. as peças são resfriadas bruscamente em água (o choque térmico serve para soltar os resíduos de óxidos);
5. mergulhar as peças em banho ácido (ácido sulfúrico a 10%);
6. enxaguar com água em abundância;
7. mergulhar as peças em banho ácido de passivação com ácido nítrico a 10% em temperaturas entre 60 e 70 °C ;
8. retirar a peça do banho e lavá-la com água em abundância, se possível sob pressão (jato d'água), assegurando que não permaneçam resíduos dos ácidos na superfície da peça. A água resultante deste processo não deve ser jogada ao esgoto antes de receber um tratamento de neutralização adequado.

Decapagem passivação com pasta ou gel decapante:

1. selecionar pasta ou gel a base de ácido nítrico, específica para aço inox;
2. seguir as recomendações do fabricante quanto à aplicação, tempo de exposição e demais procedimentos gerais;
3. lavar a peça com água em abundância, se possível sob pressão (jato d'água), assegurando que não permaneçam resíduos dos ácidos na superfície da peça. A água resultante deste processo não deve ser jogada ao esgoto antes de receber um tratamento de neutralização adequado.

Decapagem eletrolítica:

1. o eletrólito empregado para aços inox é normalmente uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) com densidade em torno de $1,10 \text{ g/cm}^3$ e condutividade elétrica controlada. Durante o processamento, a geração de ácido sulfúrico e regeneração de sulfato de sódio deve ser equilibrada, com o pH do banho se mantendo em torno de 7. É importante observar que **os banhos eletrolíticos produzem cromo hexavalente, extremamente venenoso se ingerido e, portanto, é imprescindível que sejam tratados antes de serem descartados na rede pública.**
2. em processamento contínuo (tiras e bobinas), os eletrodos devem ser dispostos ao longo do tanque de forma a serem alimentados com correntes que os tornem alternadamente anódicos e catódicos em relação ao material a ser decapado. A troca de polaridade tem por finalidade evitar a polarização do eletrodo e do próprio material a ser decapado devido ao acúmulo de gases como o hidrogênio (polarização catódica) e o oxigênio (polarização anódica);
3. garantir que a distância do material a ser decapado até os eletrodos permaneça constante para garantir a uniformidade de fluxo de corrente e, conseqüentemente, do processo de decapagem;
4. ao ser retirado do tanque, o material deve ser lavado com água em abundância. A água resultante deste processo não deve ser jogada ao esgoto antes de receber um tratamento de neutralização adequado;
5. para a total remoção dos óxidos, recomenda-se promover ao final do processo eletrolítico uma decapagem por imersão ácida complementar.

Eletropolimento

Será abordado mais detalhadamente devido à sua importância também como um acabamento sanitário empregado nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica.

Resultado Esperado

Após um tratamento bem sucedido de decapagem e passivação, o material deve se apresentar completamente isento de partículas de ferro ou óxido de ferro na superfície e a

camada passiva deve estar homogeneamente restabelecida ao longo de toda a superfície do material.

Para verificação das condições superficiais quanto a contaminação ferrosa utiliza-se o teste ferroxil, conforme a norma ASTM A-380. Este teste consiste na aplicação de um reagente específico para contaminações ferrosas sobre a superfície do material. As regiões ou pontos contaminados tomarão uma coloração específica em menos de um minuto, perceptível a olho nu.

VANTAGENS

Processos mecânicos:

- têm procedimentos simples e rápidos;
- não apresentam as dificuldades do trabalho com produtos químicos, como questões de segurança e de tratamento de efluentes;
- pode ser aplicado em peças de qualquer tamanho;
- por gerar tensões de compressão na superfície do material (jateamento de granalhas), melhora a resistência à corrosão sob tensão;
- podem ser facilmente automatizados para produções seriadas.

Processos químicos:

- se adaptam muito bem a peças de qualquer geometria;
- podem ser aplicados em regiões localizadas (na forma de pasta ou gel);
- podem ser aplicados na fábrica ou em campo (na forma de pasta ou gel);
- não altera mecanicamente a superfície do material tratado;
- apresenta excelente repetibilidade, permitindo a padronização de processos.

Processos eletrolíticos:

- o processo de decapagem eletrolítica é muito eficiente para remoção de óxidos pesados e grosseiros;
- não trabalha diretamente com reagentes ácidos, apesar de haver formação de ácido sulfúrico no processo;
- não altera mecanicamente a superfície do material a ser tratado;
- apresenta excelente repetibilidade, permitindo a padronização de processos.

DESVANTAGENS

Processos mecânicos:

- as decapagens mecânicas, principalmente o jateamento, tendem a produzir superfícies rugosas, indesejáveis em muitas aplicações;
- podem não apresentar bons resultados em peças com geometria complexa;
- podem, dependendo da velocidade e ângulo de ataque, incrustar partículas de óxidos de ferro na superfície da peça ao invés de removê-las;
- pode gerar microdeformações na superfície do material;
- usualmente requer um tratamento de passivação complementar.

Processos por imersão ácida:

- exige um esforço de conscientização em relação ao trabalho com ácidos, abrangendo aspectos de segurança e meio ambiente;
- os tratamentos por imersão (banhos em tanques) apresentam restrições quanto ao tamanho das peças;
- os banhos exigem controles freqüentes de concentração, temperatura e metais pesados depositados;
- apresenta consumo excessivo de ácidos para remoção de óxidos pesados e grosseiros.

Processos eletrolíticos:

- na decapagem eletrolítica existem muitas variáveis a serem controladas durante o processo (concentração, densidade de corrente, condutividade, distância da peça aos eletrodos, temperatura, pH do banho, teor de ferro do banho, etc) e elas variam de acordo com o tipo de inox processado;
- a manutenção das condições ideais de operação nos banhos de decapagem eletrolítica exige um controle muito apurado das variáveis envolvidas;
- Posteriormente, exige um tratamento de passivação química.

CUIDADOS

No manuseio de ácidos, soluções decapantes prontas (banhos, pasta ou gel) e demais produtos químicos:

- lembrar-se sempre no preparo de banhos e soluções que o ácido concentrado deve ser adicionado à água e nunca o inverso;

- usar somente reagentes adquiridos de empresas autorizadas a comercializá-los, sempre acondicionados em recipientes próprios, correta e claramente identificados. O armazenamento deve ser feito em locais limpos e adequados;
- solicitar aos fornecedores informações sobre procedimentos de emergência a serem seguidos em caso de inalação, respingos, contato casual com a pele ou olhos, etc. Treinar os operadores quanto a estes procedimentos e manter as informações em local de fácil acesso;
- solicitar aos fornecedores especificação sobre os equipamentos de proteção individual (EPI) que devem ser utilizados na trabalho com cada produto químico e garantir que os operadores os utilizem;
- certificar-se das regulamentações legais para o trabalho com produtos químicos, evitando transtornos posteriores;
- banhos e resíduos de processos de decapagem e/ou passivação devem ser devidamente tratados e neutralizados. Consulte sempre as autoridades locais e os fornecedores para saber quais são as exigências ambientais e como se deve proceder para atendê-las;
- os banhos eletrolíticos em operação produzem cromo hexavalente solúvel em água, um cátion venenoso, e devem ser cuidadosamente neutralizados. O tratamento adequado consiste em reduzi-lo para cromo trivalente e depois tratá-lo com cal até obter-se pH 9, ocasionando a sua precipitação como o hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3$;
- o local das instalações para processamentos químicos e eletroquímicos, além de ser separado das demais áreas da empresa, deve ser ventilado e dotado de equipamentos para exaustão de vapores. Áreas sujeitas a respingos devem ser revestidas com material resistente aos produtos químicos empregados;
- não deve ser permitido comer, beber ou fumar nos locais de trabalho com ácidos e produtos químicos. Os operadores devem ser orientados a lavar bem as mãos e o rosto antes de ingerir quaisquer alimentos;
- os materiais decapados e/ou passivados devem ser lavados com água em abundância, se possível sob pressão (jato d'água), para que sejam removidos eventuais resíduos da superfície. A água resultante deste processo não deve ser jogada ao esgoto antes de receber um tratamento de neutralização adequado.

Na decapagem mecânica:

- nas etapas de jateamento de granalhas, nunca direcionar o equipamento contra qualquer parte do próprio corpo ou de terceiros;
- a presença nas áreas de jateamento e escovação deve estar condicionada a utilização dos equipamentos de proteção individual (EPI) adequados tais como óculos de proteção, máscara contra inalação de pós, etc.

APLICAÇÕES TRADICIONAIS

- tratamento de cordões de solda em calderarias;
- recuperação de superfícies após soldagem e tratamento térmico de recozimento nas linhas de fabricação de tubos com costura;
- passivação de tanques e equipamentos para as indústrias alimentícias e farmacêuticas;
- remoção de contaminação por processamento ou estoque inadequados;