



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALURGIA E MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DE BANHOS ÁCIDOS PARA SUBSTITUIÇÃO DE BANHO
ALCALINO CIANÍDRICO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO SOBRE
PREGOS**

Douglas Fróes Martins

Professor Orientador
Prof. Dr. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, Setembro de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGEM

**ESTUDO DE BANHOS ÁCIDOS PARA SUBSTITUIÇÃO DE BANHO
ALCALINO CIANÍDRICO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO SOBRE
PREGOS**

Douglas Fróes Martins

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2009

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação

Orientadora: Prof^a Dr^a Jane Zoppas Ferreira

Banca examinadora:

- 1- Dr. Luis Augusto Colembergue Klujszo – Gerdau S. A
- 2- Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – PPGEM/UFRGS
- 3- Prof^a Dr^a Célia de Fraga Malfatti – PPGEM/UFRGS
- 4- Prof^a Dr^a Jane Zoppas Ferreira – PPGEM/UFRGS (Orientadora)

Prof^o Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à deus por mais esta conquista na minha vida.

Aos meus pais, pelo amor e por todo esforço para garantir o estudo de seus filhos, muitas vezes abdicando de seus próprios desejos. São meus heróis, a quem tenho eterna gratidão e orgulho por suas atitudes. Essa vitória é de vocês também.

À minha filha Ana Caroline, por sua existência na minha vida e pela paciência que sempre teve com os estudos do seu pai, desde quando desenhava sentada na minha perna enquanto eu resolvia as questões da Cálculo e Física na graduação. Sou abençoado por essa pequena grande companheira da minha vida.

À minha irmã Agnes, pelo apoio e amor com a sua sobrinha que muito me ajudou nos momentos que precisei.

À Natália, minha noiva amada, pelo amor e companheirismo em todos os momentos, a quem desejo eternamente na minha vida. À Fátima, minha sogra querida que me ajudou com sua experiência acadêmica e suportou seu genro escrevendo na cozinha nos finais de semana.

À minha orientadora, professora Jane Zoppas Ferreira, pela dedicada orientação e apoio fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Parabéns pela competência e toda paixão que demonstra ter ao ensinar.

À toda equipe do LACOR pela receptividade e atenção em todos os momentos. Em especial ao Tiago, Regina, Andrea e Ivone pelo apoio e análises.

À Gerdau e Nishio por todo apoio e confiança. Ao DQ, companheiros de Qualidade, ao Laboratório, em especial à Elidiane por todas as análises. À Vanessa Eidwein e ao Rafael Isquierdo, que muito contribuíram para este trabalho, por todo apoio na parte experimental e discussões, que agregaram muito conhecimento. Ao Krug pela confiança e estímulo incondicional ao desenvolvimento do trabalho.

À UFRGS, professores e funcionários, por todo crescimento acadêmico gratuito e de excelente qualidade.

Aos amigos, pelo estímulo e parceria que ajudam sempre.

ÍNDICE

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Aspectos Gerais	17
2.1.1 Princípio da Corrosão dos Metais	17
2.1.2 O Zinco.....	18
2.1.3 A Influência do Meio Corrosivo	19
2.1.4 O Uso do Cianeto na Galvanoplastia	21
2.2 Fundamentos Eletroquímicos	23
2.2.1 Célula Eletrolítica	23
2.2.2 Princípio da Eletrodeposição Metálica	24
2.2.3 Mecanismo da Deposição	24
2.2.4 Reações Químicas e Eletrolíticas Envolvidas	25
2.2.5 Componentes das Soluções Eletrolíticas	27
2.2.6 Leis de Faraday	28
2.2.7 Densidade de Corrente na Eletrodeposição.....	29
2.2.8 Eficiência da Corrente Catódica e Anódica	30
2.3 Aspectos de Qualidade do Revestimento de Zinco	31
2.3.1 Espessura da Camada Depositada.....	31
2.3.2 Uniformidade da Camada Depositada – Poder de Penetração.....	31
2.3.3 Aderência da Camada de Zinco ao Substrato.....	32
2.3.4 Acabamento Superficial, Abrilhantamento e Nivelamento.....	32
2.3.5 Brilho e sua Relação com o Tamanho de Grão e Orientação dos Cristais.....	33
2.4 Pré-Tratamento Químico.....	34
2.4.1 Desengraxe Químico.....	35
2.4.1.1 Mecanismos de Desengraxe	37
2.4.1.2 Métodos de Desengraxe.....	37
2.4.1.3 O Uso de Agentes Tensoativos	37
2.4.1.4 Avaliação do Desengraxe - Ensaio de Quebra d'água	39
2.4.2 Desengraxe Eletrolítico	39
2.4.2.1 Desengraxe Eletrolítico Anódico.....	41
2.4.2.2 Desengraxe Eletrolítico Catódico.....	41
2.4.3 Decapagem.....	43
2.4.3.1 Decapagem Ácida	43
2.4.4 Ativação ou Neutralização.....	44
2.4.5 Lavagens.....	45
2.5 Eletrodeposição do Zinco	46
2.5.1 Eletrozincagem em Banho Alcalino Cianídrico.....	46
2.5.1.1 Química do Banho	47
2.5.1.2 Função dos Componentes.....	49
2.5.1.3 Condições de Operação	53
2.5.2 Eletrozincagem em Banho Alcalino Isento de Cianeto.....	57
2.5.2.1 Química do Banho	57
2.5.2.2 Condições de Operação	59
2.5.3 Eletrozincagem em Banho de Zinco Ácido.....	60

2.5.3.1	Química do Banho	60
2.5.3.2	Função dos Componentes.....	61
2.5.3.3	Condições de Operação	62
2.6	Pós – Tratamento	63
2.6.1	Ativação Nítrica	63
2.6.2	Cromatização	64
2.6.3	Secagem	65
2.6.4	Aumento da Resistência à Corrosão.....	66
2.7	Controle dos Banhos por Meio de Célula de Hull	67
2.7.1	Fundamentos	67
2.7.2	Princípio da Célula de Hull	68
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	70
3.1	Metodologia	70
3.2	Materiais e Equipamentos Utilizados.....	71
3.3	Amostras.....	73
3.3.1	Cátodo.....	74
3.3.2	Anodo.....	76
3.4	Formulação dos Banhos.....	77
3.5	Condições Operacionais do Processo.....	79
3.6	Seqüência dos Banhos.....	81
3.7	Ensaio Realizados	83
4	RESULTADOS.....	85
4.1	Avaliação do Pré-Tratamento	85
4.1.1	Ensaio de Quebra D'água	85
4.2	Avaliação da Influência dos Parâmetros de Operação	87
4.2.1	Análise Visual das Amostras Produzidas na Linha Piloto	88
4.2.1.1	Operação em Condições Ideais.....	88
4.2.1.2	Operação em Temperatura do Banho na Faixa Máxima	90
4.2.1.3	Operação em Temperatura do Banho na Faixa Mínima.....	91
4.2.1.4	Operação em pH do Banho na Faixa Máxima	93
4.2.1.5	Operação em pH do Banho na Faixa Mínima.....	95
4.2.2	Espessura da Camada de Zinco	98
4.2.3	Eficiência de Corrente Catódica.....	100
4.2.4	Ensaio em Câmara Úmida	101
4.2.5	Ensaio de Preece – Uniformidade de Camada	107
4.3	Avaliação da Influência da Formulação dos Banhos	111
4.3.1	Análise em Célula de Hull – Formulação dos Banhos.....	111
4.3.2	Curvas de Polarização – Ensaio de Voltametria	114
4.3.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	118
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura da Região Depositada	129
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	133
5.1	Avaliação do Pré-Tratamento	133
5.2	Avaliação da Influência dos Parâmetros de Operação	133
5.3	Avaliação da Influência da Formulação dos Banhos	134
5.4	Conclusões	135
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo termodinâmico da corrosão dos metais

Figura 2: Experiência de par galvânico, após sete dias. No primeiro, o produto de corrosão de coloração branca é da corrosão do zinco. No segundo, o produto de corrosão avermelhada é da corrosão do ferro.

Figura 3: Esquema ilustrando uma célula eletrolítica.

Figura 4: Sujidade geralmente presente na porosidade da superfície de uma peça.

Figura 5: Mecanismo de desengraxe eletrolítico anódico.

Figura 6: Mecanismo de desengraxe eletrolítico catódico.

Figura 7: a) Diagrama esquemático da célula de Hull; b) Painel da célula de Hull mostrando a zona de exame em mm. Fonte: Silva G.P.

Figura 8: Célula de Hull em funcionamento: como cátodo, uma chapa de aço e como anodo, uma chapa de zinco.

Figura 9: Linha piloto construída em escala laboratorial.

Figura 10: Principais etapas da linha em escala de laboratório, onde foram realizadas as simulações de eletrodeposição.

Figura 11: Modelos de pregos utilizados nos experimentos de galvanização. À esquerda, pregos escala 16x24, e à direita, pregos escala 12x12.

Figura 12: Chapa de aço retangular, utilizada nos experimentos de eletrodeposição.

Figura 13: Cálculo das áreas dos corpos de prova utilizados nos ensaios.

Figura 14: Seqüência da linha piloto para o processo com banho alcalino cianídrico.

Figura 15: Seqüência da linha piloto para os processos com banhos ácidos.

Figura 16: Resultados do ensaio de quebra d'água realizado em chapa de aço.

Figura 17: Chapinhas de aço galvanizadas em condições ideais de operação.

Figura 18: Prego 12x12 galvanizados em condições ideais de operação.

Figura 19: Prego 16x24 galvanizados em condições ideais de operação.

Figura 20: Chapinhas de aço galvanizadas à temperatura máxima do banho.

Figura 21: Prego 12x12 galvanizados à temperatura máxima do banho.

Figura 22: Prego 16x24 galvanizados à temperatura máxima do banho.

Figura 23: Chapinhas de aço galvanizadas à temperatura mínima do banho.

Figura 24: Prego 12x12 galvanizados à temperatura mínima do banho.

Figura 25: Prego 16x24 galvanizados à temperatura mínima do banho.

Figura 26: Prego 12x12 galvanizado na faixa máxima de pH do banho.

Figura 27: Chapinha galvanizada na faixa máxima de pH do banho.

Figura 28: Prego 16x24 galvanizado na faixa máxima de pH do banho.

Figura 29: Prego 12x12 galvanizado na faixa mínima de pH do banho.

Figura 30: Chapinha galvanizada na faixa mínima de pH do banho.

Figura 31: Prego 16x24 galvanizado na faixa mínima de pH do banho.

Figura 32: Imagens das amostras BACG após 96 h de câmara úmida.

Figura 33: Imagens das amostras BACS após 96 h de câmara úmida.

Figura 34: Imagens das amostras BCNI após 96 h de câmara úmida.

Figura 35: Imagens das amostras com variação do pH do cromatizante após 96 h de câmara úmida.

Figura 36: Imagens das amostras BACG produzidas em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico, após o ensaio de uniformidade da camada.

Figura 37: Imagens das amostras BACS produzidas em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico, após o ensaio de uniformidade da camada.

Figura 38: Imagens das amostras BCNI produzidas em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico, após o ensaio de uniformidade da camada.

Figura 39: Ensaio de célula de Hull das amostras BACG em diferentes formulações (3 A e 5 min.).

Figura 40: Ensaio de célula de Hull das amostras BACS em diferentes formulações (3 A e 5 minutos)

Figura 41: Curvas de polarização dos banhos com formulação básica e aditivos. (a) BACG; (b) BACS.

Figura 42: Comparativo das curvas de polarização com formulação básica e aditivos.

Figura 43: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACG, contendo formulação básica FB, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 %p/v.

Figura 44: Microscopia óptica da região atacada no ensaio de Impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação básica. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

Figura 45: Diagramas de impedância do revestimento depositado em BACG, contendo formulação básica FB e abrillantador, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 %p/v.

Figura 46: Microscopia óptica da região atacada no ensaio de impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação básica e abrillantador. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

Figura 47: Diagramas de impedância do revestimento depositado em BACG, contendo formulação básica FB e nivelador, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 %p/v.

Figura 48: Microscopia óptica da região atacada no ensaio de impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação básica e nivelador. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

Figura 49: Diagramas de impedância do revestimento depositado em BACG, contendo formulação completa (FB, abrillantador e nivelador), em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 %p/v.

Figura 50: Microscopia óptica da região atacada no ensaio de impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação completa (FB, abrillantador e nivelador). (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha (não formou).

Figura 51: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACS, contendo formulação básica FB, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 %p/v.

Figura 52: Microscopia óptica da região atacada no ensaio de impedância (após 144 horas de imersão), BACS em formulação básica. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

Figura 53: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACS, contendo formulação básica FB e abrillantador, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 %p/v.

Figura 54: Microscopia óptica da região atacada no ensaio de impedância (após 144 horas de imersão), BACS em formulação básica e abrillantador. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

Figura 55: Diagramas de impedância do revestimento depositado em BACS, contendo formulação básica FB e nivelador, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 %p/v.

Figura 56: Microscopia óptica da região atacada no ensaio de impedância (após 144 horas de imersão), BACS em formulação básica e nivelador. (a) Região da amostra

atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha (não formou).

Figura 57: Diagramas de impedância do revestimento depositado em BACS, contendo formulação completa (FB, abrillantador e nivelador), em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%p/v.

Figura 58: Microscopia óptica da região atacada no ensaio de impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação completa (FB, abrillantador e nivelador). (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

Figura 59: Morfologia das amostras BACG depositadas em formulação básica e com aditivos.

Figura 60: Morfologia das amostras BACS depositadas em formulação básica e com aditivos.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Taxa média de corrosão em aço galvanizado

Tabela 2: Acidentes com impacto ambiental contendo cianeto

Tabela 3: Funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico.

Tabela 4: Formulações típicas de banho cianídricos

Tabela 5: Relação cianeto / zinco adequada por cada faixa de temperatura (Relações considerando Zn = 30 – 40 g/l ; NaOH = 70 – 90 g/l).

Tabela 6: Formulações típicas por tipo de banho alcalino.

Tabela 7: Especificações ASTM B6 – 70 para anodos de zinco.

Tabela 8: Principais etapas da linha em escala de laboratório, onde foram realizadas as simulações de eletrodeposição.

Tabela 9: Modelos de pregos e chapas utilizados nos experimentos.

Tabela 10: Composição química do ânodo de zinco utilizado nos experimentos.

Tabela 11: Composição do banho alcalino cianídrico BCNI.

Tabela 12: Composição do banho ácido BACG.

Tabela 13: Composição do banho ácido BACS.

Tabela 14: Condições operacionais do processo com banho alcalino cianídrico BCNI.

Tabela 15: Condições operacionais do processo com banho ácido BACG.

Tabela 16: Condições operacionais do processo com banho ácido BACS.

Tabela 17: Análise visual das amostras produzidas na linha piloto, em condições ideais de operação, especificadas pelos fornecedores.

Tabela 18: Análise visual das amostras produzidas na linha piloto, em temperatura máxima, especificada pelos fornecedores.

Tabela 19: Análise visual das amostras produzidas na linha piloto, em temperatura mínima especificada pelos fornecedores.

Tabela 20: Análise visual das amostras produzidas na linha piloto, em pH do banho na faixa máxima, especificada pelos fornecedores.

Tabela 21: Análise visual das amostras produzidas na linha piloto, em pH do banho na faixa mínima, especificada pelos fornecedores.

Tabela 22: Resultados de espessura da camada de zinco, em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico.

Tabela 23: Resultados de eficiência catódica dos banhos eletrolíticos, em diferentes condições operacionais.

Tabela 24: Resultados do ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida, em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico.

Tabela 25: Resultados do ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida, em diferentes condições de pH do cromatizante.

Tabela 26: Resultados do ensaio de uniformidade da camada, em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico.

Tabela 27: Resistência da transferência de carga (R_{tc}) e capacitância na dupla camada (C_{dc}) do ensaio de EIE realizado nas diferentes formulações do BACG e BACS.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A – área superficial da amostra, cm^2
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM – American Society Testing Materials
- CA – corrente alternada
- CC – corrente contínua
- C_{DL} – capacitância da dupla camada, F
- CN – cianeto
- ddp – diferença de potencial, V
- E – potencial, mV
- ECS – eletrodo de calomelano saturado
- EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- NBR – Norma Brasileira Regulamentadora
- PMM – polimetilmetalacrilato
- PVC – cloreto de polivinila
- R_{TC} – resistência associada à transferência de carga
- Z' – impedância real, Ohm
- Z'' – impedância imaginária, Ohm

RESUMO

O objetivo deste trabalho é determinar um processo com qualidade suficiente para produzir revestimentos de zinco a partir de banho ácido à base de cloreto de potássio, por meio de comparação de resultados. O estudo foi realizado comparando dois tipos de banhos disponíveis no mercado, através da caracterização das amostras produzidas em um protótipo da linha de galvanização, projetada para simular o processo industrial. Neste trabalho, foram avaliados parâmetros operacionais e a influência dos aditivos e formulação básica. Na avaliação da qualidade do depósito, além da determinação da espessura de camada, foram avaliadas sua uniformidade através do ensaio de Preece e a morfologia por microscopia eletrônica de varredura. O desempenho em corrosão foi comparado em ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida e espectroscopia de impedância eletroquímica. A influência dos aditivos na polarização dos banhos foi avaliada no ensaio de voltametria. As análises permitiram determinar o banho com melhor e mais estável resultado no produto, conhecer a influência das condições operacionais e dos aditivos no depósito, além do melhor desempenho em corrosão.

Palavras chave: eletrodeposição; zinco ácido; cloreto de potássio; aditivos.

STUDY OF ACID BATHS TO REPLACE ALCALINE CIANIDRIC BATH USED IN NAIL ZINC ELECTRODEPOSITION

ABSTRACT

The goal of this study is to determine a process with sufficient quality to produce zinc coatings from acid bath of potassium chloride, by comparison of results. This study was conducted comparing two types of baths available in the market through the characterization of the samples produced in a prototype in-line galvanizing, designed to simulate the industrial process. In this work, were assessed operational parameters and the additives and basic formulation influence. In the assessment of deposit quality, in addition to determining the layer thickness, its uniformity was evaluated by Preece test and morphology by Scanning Electronic Microscopy. The performance in corrosion was compared by accelerated corrosion test in a moist chamber and Electrochemical Impedance Spectroscopy. The additives influence in the baths polarization was evaluated in the Voltammetry test.

The analysis allowed to determine the bath with better and more stable results in the product, knowing the influence of operating conditions and additives on the deposit, in addition to better performance in corrosion.

Keywords: electrodeposition; zinc acid, potassium chloride; additives.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nas últimas décadas, as empresas que trabalham com galvanoplastia vêm buscando adaptar seus processos, visando minimizar os riscos com a segurança de seus funcionários e o meio ambiente, adequando-se aos requisitos legais exigidos pelos órgãos ambientais. Reduzir os aspectos e riscos de impactos ambientais e ocupacionais, minimizar o uso de recursos naturais buscando processos sustentáveis, sem prejudicar o atendimento das crescentes demandas de produção e qualidade estão entre os maiores desafios das grandes organizações da atualidade. Neste cenário, setores como a galvanoplastia assumem enorme importância e requerem cuidados especiais.

De forma geral, processos tradicionais de galvanização possuem concentrações significativas de cianeto, elemento altamente tóxico, que oferece riscos ao meio ambiente e às pessoas envolvidas na operação da linha de produção. Além disso, o processo gera quantidades significativas de efluentes líquidos com elevada carga tóxica, contendo não somente cianetos provenientes dos banhos de eletrodeposição, como também vários tipos de metais (zinco, cromo, cobre, estanho, níquel, cádmio, entre outros), além de resíduos sólidos como lodo galvânico e emissões gasosas.

As empresas fornecedoras de produtos químicos do segmento fornecem alternativas para minimização de riscos utilizando técnicas de produção mais limpas, levando em consideração aspectos toxicológicos, sociais e econômicos. Dentre as alternativas, existem opções sendo utilizadas para substituição de soluções à base de cianetos, como a aplicação de soluções ácidas ou alcalinas ^(3,14,37). Atualmente, está ocorrendo uma substituição dos banhos de eletrodeposição de zinco à base de cianetos por banhos à base de cloretos e sulfatos, devido ao seu desempenho e menor toxicidade ⁽¹¹⁾.

Entretanto, para atingir resultados desejáveis com a substituição de banhos cianídricos, é necessário aprofundar o conhecimento do processo e dos mecanismos de eletrodeposição das soluções estudadas, antes de definir a escolha. Uma substituição direta do banho alcalino contendo cianeto por outra solução isenta do

mesmo, sem o prévio estudo para o processo específico ao qual será aplicado, potencializará as chances de não obter resultados desejáveis.

O presente trabalho tem como objetivo estudar alternativas e propor a melhor solução para a eliminação do banho cianídrico na eletrodeposição de pregos, sem comprometer a estabilidade do processo e a qualidade do produto. Com isso, busca-se eliminar os riscos de contaminação ambiental e contaminação dos trabalhadores que executam atividades neste setor.

Outro aspecto importante está relacionado à maior facilidade no tratamento de efluentes e à redução da necessidade do uso de outras substâncias químicas para neutralizar os cianetos antes do descarte dos efluentes.

Naturalmente, tanto soluções ácidas quanto soluções alcalinas sem cianeto, possuem vantagens e desvantagens pré-estabelecidas. Logo, é necessário avaliá-las, especificamente, na deposição em pregos de diferentes formatos e tamanhos. Além disso, durante um processo de mudança que afeta fortemente a rotina e a forma de trabalho, mecanismos de controle do processo e aspectos culturais dos trabalhadores que atuam diretamente na linha devem ser considerados e tratados em paralelo, visando adequação à nova realidade.

O produto em estudo será o prego, componente muito utilizado e amplamente conhecido pela sociedade, principalmente em aplicações simples do lar, como estruturas, utensílios, e montagens em geral. No entanto, existe uma grande variedade de tipos de pregos, que diferem não somente pelo tamanho e variação dimensional, mas também pelo formato da ponta ou cabeça, pelo formato do corpo e pela presença de revestimentos protetores.

O uso de revestimentos tem como principal objetivo melhorar a aparência e aumentar a resistência à corrosão em sua aplicação. Em muitos casos o prego é aplicado em diversas estruturas que estão expostas em condições corrosivas severas, localizadas em regiões urbanas, rurais, industriais ou litorâneas, com atmosferas que podem possuir alta variação de umidade e temperatura em determinados períodos do ano.

Na maioria das vezes, o prego está em contato com algum tipo de madeira. Esta pode estar acompanhada de umidade ou ser molhada pela ação do tempo, causando a formação de ferrugem e outros produtos de corrosão na região que

envolve o prego. Estas reações formam um tipo de mancha de tonalidade geralmente mais escura que a madeira, em toda a região exposta da cabeça do prego, afetando não somente a parte estética, como também a integridade da montagem. A mesma ocorre devido a reação dos produtos de corrosão do prego com a celulose da madeira, hidrolizando-a e enfraquecendo a união necessária a que se destinava. Por estas razões, os pregos galvanizados assumem a função de garantir a maior resistência à corrosão durante sua vida útil.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos Gerais

2.1.1 Princípio da Corrosão dos Metais

Define-se corrosão como qualquer deterioração de um metal ou liga por reação química ou eletroquímica com seu meio ambiente. É o processo inverso ao processo siderúrgico.

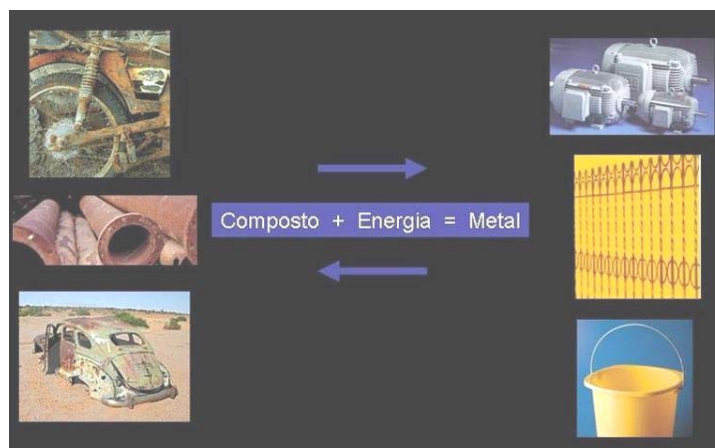


Figura 1: Mecanismo termodinâmico da corrosão dos metais. Fonte: <http://www.fotosearch.com>

Como na natureza, os processos são governados sempre no sentido de menor energia. Os metais na sua forma pura são instáveis termodinamicamente, exceto metais nobres como o ouro, tendendo a voltar à sua forma original estável pela formação de óxidos, hidróxidos, sais, entre outros ^(12, 14). Dessa maneira, a corrosão é um processo natural indesejável.

Para atenuar essa tendência termodinâmica dos metais, dispõe-se de vários métodos. A maioria dos métodos de controle da corrosão consiste em intercalar uma

camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. Sob o ponto de vista industrial, simultaneamente, o ferro e o aço carecem de proteção contra corrosão. O filme do produto da oxidação que se forma em suas superfícies, seja em meios atmosféricos, seja em ambientes químicos, é o oposto dos filmes auto-protetores encontrados em outros materiais metálicos. É de formação descontínua, permeável, solúvel, com tendência a crescer indefinidamente até a completa degradação do material metálico. Daí a necessidade de proteção, sendo usual o emprego de revestimentos protetores.

Os revestimentos metálicos são considerados os metais depositados sobre um material que pode ser metálico ou não metálico e que possui uma espessura de camada depositada expressivamente menor, quando comparada ao dimensional do material do substrato ⁽²⁾. Dentre os propósitos conhecidos os mais objetivados são proteger o substrato contra corrosão e prover aspecto decorativo de componentes.

2.1.2 O Zinco

O Zn é um dos metais mais utilizados industrialmente como revestimento anti-corrosivo, pois possui bom desempenho na maioria das condições atmosféricas e oferece proteção galvânica ao aço nas discontinuidades do revestimento ⁽¹⁰⁾. Adicionalmente, o processo de obtenção da camada é de baixo custo quando comparado a outros tipos de revestimentos ⁽¹⁶⁾.

Devido à sua facilidade de aplicação em substratos com as mais variadas formas e tamanhos possíveis, este processo é adequado quando se tem entre os principais requisitos, peças relativamente pequenas como parafusos e rebites, chapas e fios produzidos em processos contínuos, para uso em ambiente interno e em ambientes externos pouco poluídos ⁽²⁾.

Comparado ao processo de imersão à quente, a eletrodeposição produz revestimentos com melhor aspecto decorativo, constituído por zinco puro, bastante aderente e dúctil, sem a presença de camada intermetálica e permite um maior controle de espessura. Os eletrodepósitos, normalmente produzidos com menores espessuras, terão uma menor durabilidade, não devido à natureza do revestimento, mas sim à menor camada, ou seja, menor disponibilidade de metal ⁽²⁾.

A uniformidade da camada tem uma grande influência no aparecimento dos primeiros sinais de corrosão do substrato, pois ocorre nos locais de menor espessura de camada. Uma peça que possui menor uniformidade de camada terá o aparecimento dos primeiros sinais de corrosão no substrato antes de uma peça que possui espessura uniforme de camada. As camadas de zinco costumam ser medidas em micrometros (μm) ou em massa de camada por unidade de área (g/m^2)⁽¹⁴⁾. A equivalência entre estas duas unidades é $1 \mu\text{m} = 7,14 \text{ g}/\text{m}^2$.

2.1.3 A Influência do Meio Corrosivo

Existem diferentes meios corrosivos ao qual um componente pode estar exposto. Para compreender melhor a evolução e o comportamento em corrosão, faz-se necessário entender melhor os tipos específicos de ambiente atmosférico⁽¹⁴⁾. É importante conhecer os principais constituintes para cada tipo de atmosfera.

Atmosfera marinha: É a atmosfera ao ar livre sobre o mar e próximo à costa, contendo cloreto de sódio e outros sais em forma de cristais sólidos ou em gotículas de água salgada.

Atmosfera rural: Tipicamente exposta ao ar livre, localizado a grande distância das fontes poluidoras do ar. Contém essencialmente carbonato de cálcio hidratado que, do ponto de vista da corrosão, é menos agressivo.

Atmosfera industrial: Localizadas em zonas industriais ao ar livre, são contaminadas com dióxido de enxofre, sulfitos e sulfatos que são muito agressivos ao metal. Estes contaminantes saturam rapidamente a fina camada de água condensada sobre os metais, aumentando a acidez, o que é crítico para o ferro. Outro fato característico desta atmosfera é a presença de particulados que têm muita facilidade de absorver umidade do ar, originando um eletrólito ativo.

A taxa de corrosão dos revestimentos de zinco é comparável a do metal puro. Assim, pode-se prever a vida útil do revestimento conhecendo a taxa de corrosão do zinco no ambiente em questão e a espessura da camada depositada⁽²⁾. Conforme visto, além da espessura e uniformidade, a durabilidade do revestimento dependerá também do meio de exposição, pois o zinco apresenta taxas de corrosão diversas, nos diferentes tipos de atmosfera. Como o zinco é o revestimento mais utilizado, a

literatura fornece muitos dados sobre as taxas de corrosão obtidas em ensaios de corrosão atmosférica. A tabela 1 apresenta ensaios realizados no Brasil e em países temperados. É aconselhável estimar a vida útil, por questões de segurança, utilizando os maiores valores dos intervalos ⁽²⁾.

Tabela 1: Taxa média de corrosão em aço galvanizado. Fonte: GENTIL, 2003, p.239.

Atmosfera	Penetração média (μ /ano)
Industrial	6,3
Marinha	1,5
Rural	1,1
Árida	0,2

O produto de coloração avermelhada que é formado pela corrosão do ferro e suas ligas em um determinado ambiente é conhecido popularmente como ferrugem, composto basicamente por óxido de ferro hidratado ⁽¹⁴⁾. O zinco também apresenta produto de corrosão de cor e aparência característica, que formam um material de coloração branca. Ambos podem se formar pela ação do processo de corrosão atmosférica, porém, apresentam diferentes velocidades em função das condições de umidade, temperatura e principalmente, dos constituintes contidos no ar.

A Figura 2 ilustra o aspecto dos dois tipos característicos de corrosão apresentados.



Figura 2: Experiência de par galvânico, após sete dias. No primeiro, o produto de corrosão de coloração branca é da corrosão do zinco. No segundo, o produto de corrosão avermelhada é da corrosão do ferro. Fonte: GENTIL, 2003, p.52

Existem, basicamente, três tipos de corrosão atmosférica:

Corrosão atmosférica seca: É provocada por uma reação gás-metal com formação de uma película muito fina e invisível. Possui uma velocidade de corrosão extremamente lenta à temperatura ambiente e não provoca deterioração substancial da superfície metálica.

Corrosão atmosférica úmida: Ocorre pela presença de umidade na atmosfera, com teores de vapor d'água inferiores à saturação. Uma fina película de eletrólito se forma sobre a superfície, ocasionando um ataque do tipo eletroquímico. A velocidade de corrosão dependerá fortemente da umidade relativa do ar, dos constituintes presentes no ar, assim como da presença de substâncias higroscópicas na superfície do metal, como sais, poeira, produtos de corrosão, etc.

Corrosão atmosférica molhada: Caracteriza-se pela presença de uma película líquida e visível na superfície metálica, que pode se formar por condensação de neblina, por ação da chuva ou quando se tem uma umidade relativa de 100%, ou seja, de saturação.

Durante o armazenamento e transporte de materiais metálicos, a proteção contra a corrosão atmosférica úmida é a de maior importância, devido à frequência com que ocorre e por ser a mais difícil de controlar. Sua agressividade depende consideravelmente das condições climáticas, composição da atmosfera e flutuações de umidade do ar e temperatura.

2.1.4 O Uso do Cianeto na Galvanoplastia

A atratividade tecnológica, tanto na indústria galvânica quanto na de extração mineral de metais preciosos, é caracterizada pela capacidade do cianeto, versátil íon ácido inorgânico, de solubilizar metais através da complexação, pela simplicidade de operação, pela facilidade de controle e pelo baixo custo, tornando o cianeto um composto inorgânico largamente utilizado ^(62,63)

Os banhos que contêm cianeto produzem depósitos de alta qualidade, entretanto geram um problema ambiental e econômico, já que os sistemas de

tratamento de efluentes devem ser instalados de forma a gerar efluentes dentro dos parâmetros rígidos de descarte ⁽⁶²⁾. Devido à elevada toxicidade do cianeto, o descarte no meio ambiente de efluente contendo esta substância pode gerar impactos significativos, como alteração ou deterioração da qualidade da água dos corpos receptores deste efluente, principalmente no que se refere à vida aquática e ao uso desta água pelo homem ⁽⁶⁴⁾

O cianureto ou cianeto é o nome de qualquer composto químico que contém o grupo ciano C=N. Os cianetos inorgânicos contém o íon CN⁻, uma substância extremamente tóxica, um dos venenos mais letais conhecidos pelo homem. A ação tóxica do cianeto causa a morte por qualquer meio de penetração no organismo: por inalação, em 5 minutos em concentração de 300 mg/m³ de ar e por ingestão, em quantidades acima de 50 mg. A toxidez para peixes tem sido de 0,025 mg/l (a maior parte do cianeto está na água, na forma de HCN) ⁽⁸⁾.

Um histórico de casos recentes de acidentes com cianeto, conforme a Tabela 2, retrata a importância pela busca da substituição de banhos contendo este íon por banhos que eliminem o perigo e a exposição contínua em processos de eletrodeposição de zinco:

Tabela 2: Acidentes com impacto ambiental contendo cianeto. Fonte: Simas, R. 2007.

Local	Ano	Impacto
Gana	Outubro de 2001	Rompimento da bacia de contenção da South African Goldfields Ltd., contaminando o rio Asuman, causando a morte de centenas de peixes, crustáceos e aves.
Romênia	Janeiro de 2000	Mais de 100m ³ de uma mistura contendo cianeto e metais pesados vazaram de uma mineração de ouro contaminando o rio Tisza na Romênia, causando a morte de pelo menos 15 toneladas de peixe.
Gana	Junho de 1997	Vazamento na mina de ouro Teberebie, contaminando o rio Angonaben, acarretando na morte de peixes e destruindo todas as plantações as margens do rio.
Guiana	Agosto de 1995	Rompimento da bacia de contenção da Omai Gold Mines Ltd. Despejando 2,9 milhões de toneladas de efluente e resíduos no rio Omai.

2.2 Fundamentos Eletroquímicos

2.2.1 Célula Eletrolítica

A eletrólise se processa num reator denominado célula eletrolítica ⁽³⁾. Representa um sistema eletroquímico em que a energia elétrica proveniente de uma fonte externa realiza uma reação eletroquímica nas interfaces eletrodo-solução ⁽¹³⁾. O sistema é formado por uma solução eletrolítica, constituída de um ou mais eletrólitos dissolvidos em água ou qualquer outro solvente que possui a propriedade de conduzir eletricidade e onde se encontram dois tipos de eletrodos mergulhados ⁽³⁾. Um dos eletrodos, o cátodo, normalmente é a peça a ser revestida, e o outro é o anodo, em geral do metal a ser depositado. As soluções eletrolíticas são normalmente denominadas de banhos. Estas podem ser soluções aquosas ou de outro solvente polar, onde os eletrólitos se encontram dissociados, sendo pelo menos um deles uma substância que contém o metal a ser depositado ⁽²⁾. Quando uma corrente elétrica percorre uma solução eletrolítica, ocorre a migração de íons para os eletrodos e as reações eletroquímicas. Este fenômeno é denominado eletrólise e corresponde, portanto, a um processo não espontâneo ⁽¹⁴⁾.

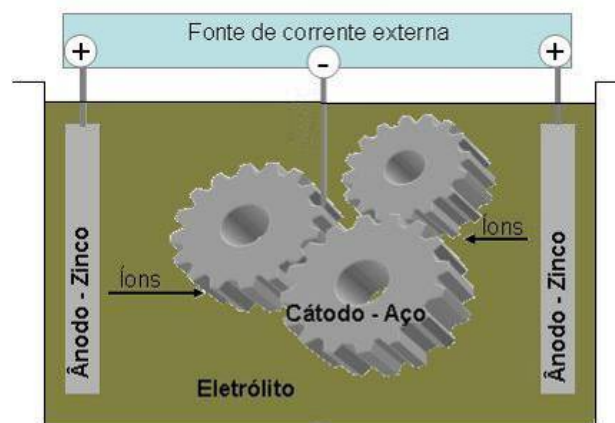


Figura 3: Esquema ilustrando uma célula eletrolítica.

O cátodo é o eletrodo negativo, ou seja, aquele onde ocorre a redução, onde a principal reação é a de redução do íon metálico contido no banho. O ânodo é o eletrodo positivo onde ocorre uma reação de oxidação, cuja natureza vai depender da natureza do anodo.

2.2.2 Princípio da Eletrodeposição Metálica

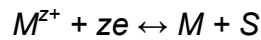
O processo ocorre sob ação de um circuito fechado formado pela fonte de corrente que fornece a corrente necessária, o eletrólito, também conhecido como banho ou solução, o cátodo ou o substrato que deseja-se recobrir e o anodo. A deposição galvânica de metais se baseia em fenômenos eletroquímicos. Durante a eletrólise ocorrem transformações químicas nas superfícies-limite eletrodo/eletrólito, que consomem (redução) ou fornecem (oxidação) elétrons ⁽⁶⁾. Para que as reações se passem sempre no sentido desejado, é necessária a aplicação de corrente elétrica, geralmente, contínua ^(2,6). Os fenômenos individuais no cátodo e no ânodo, bem como no próprio banho ou solução ocorrem simultaneamente. A corrente contínua faz com que os elétrons sejam retirados do ânodo e doados ao cátodo. A passagem dos elétrons do anodo para o cátodo faz com que os íons metálicos, contidos no eletrólito, se depositem no cátodo na forma de metal. Este é o princípio da eletrodeposição ⁽⁶⁾.

2.2.3 Mecanismo da Deposição

As reações eletroquímicas são diferentes das reações químicas por envolverem a transferência de elétrons. Essa transferência ocorre na interface de uma fase sólida, capaz de conduzir elétrons, e uma solução eletrolítica ⁽⁶⁵⁾. Em uma célula eletrolítica, se temos um eletrodo imerso em uma solução, teremos um potencial de equilíbrio, que é aquele determinado pela dupla camada elétrica. Aplicando-se um potencial, a partir de uma fonte externa, ocorre a polarização do eletrodo metálico e esta diferença de potencial é chamada de sobrepotencial. Quando o potencial aplicado é negativo ocorre uma reação catódica, que gera uma corrente elétrica que propicia a deposição do metal ⁽⁶⁶⁾.

Em soluções aquosas, os íons metálicos se encontram na forma de aquo-cátions. Quando o íon solvatado se aproxima do cátodo e perde parte de sua camada de solvatação, o cátion difunde sobre a superfície catódica até encontrar uma posição favorável para se adsorver ao eletrodo e, após perder todos os ligantes, se incorpora na rede metálica ⁽³⁾.

A transferência de carga elétrica, na interface metal eletrólito, para deposição do metal ocorre através do transporte do íon metálico.



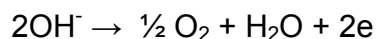
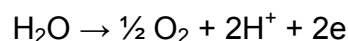
Onde M^{z+} é o íon hidratado em solução, e representa os elétrons no metal, M é o átomo do metal posicionado no retículo e S é o agente ligante.

A espessura da película e suas propriedades, para um determinado metal a ser eletrodepositado, depende da densidade de corrente catódica, do tempo, da eficiência catódica, das características eletroquímicas do substrato, da composição do banho e das condições operacionais do processo ⁽³⁾. Entre diversas variáveis, a temperatura e pH do banho, além da própria presença de aditivos, são fatores importantes no resultado e devem ser considerados ⁽¹⁴⁾.

2.2.4 Reações Químicas e Eletrolíticas Envolvidas

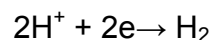
Sobre o anodo, as reações eletroquímicas mais importantes que podem se realizar são ⁽¹⁴⁾:

- a) Corrosão do anodo, quando o metal deste é solúvel na solução eletrolítica;
- b) Oxidação da água ou descarga de hidroxilas, com liberação de oxigênio, quando o metal do anodo é insolúvel e o potencial anódico é elevado:

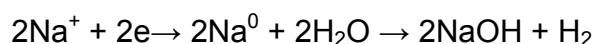
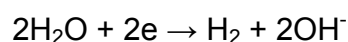


Sobre o cátodo, as reações eletroquímicas mais importantes que podem se realizar são:

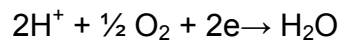
- a) Redução de íons metálicos
- b) Redução do H^+ em meio ácido, resultando em liberação de gás hidrogênio:



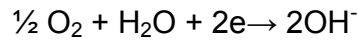
- c) Redução da água em meio neutro ou alcalino, resultando na liberação de hidrogênio:



- d) Redução do oxigênio ou oxidantes
- em meio ácido (despolarização do hidrogênio)



- em meio neutro ou alcalino



Além da reação de redução do íon que formará o depósito no substrato, um cátion de grande importância que se reduz no cátodo é o íon hidrogênio, devido ao banho ser, na maioria das vezes, à base de soluções aquosas ⁽²⁾. Outros cátions eventualmente presentes no eletrólito poderão sofrer redução no cátodo. É o caso de outros cátions metálicos como impurezas em concentrações muito baixas, que se codepositam com o metal desejado, principalmente em regiões de baixa densidade de corrente, ocasionando depósitos escuros ou ásperos, indesejáveis. Para este tipo de condição é necessário realizar a purificação do eletrólito.

A exata combinação das reações que acontecerão em uma determinada célula, dependerá dos eletrodos e da solução envolvida ⁽¹⁴⁾.

Além das reações químicas e eletrolíticas, também acontecem algumas transformações físicas decorrentes da passagem de corrente elétrica:

- Aquecimento por efeito Joule, sendo função da resistividade da solução. Este efeito é mais acentuado quanto menor for o tanque, pois se passa uma grande quantidade de corrente sem ter uma suficiente área de troca de calor com o meio. Para contornar este problema, costuma-se calcular uma densidade de corrente por volume de banho a partir da qual este aquece e usa-se este número para dimensionar o tanque, ou usa-se um sistema de resfriamento.
- Variação do potencial elétrico dos eletrodos: a passagem da corrente elétrica provocando as reações nos eletrodos provoca o que se costuma chamar de polarização. A ddp entre os eletrodos é reduzida porque o potencial de oxidação do cátodo aumenta enquanto o do anodo diminui, sendo que muitas vezes estas alterações acabam por impedir a passagem de corrente (os potenciais se igualam, a ddp fica igual a zero). Esse é o motivo porque é inviável a produção de grandes camadas eletrodepositadas, pois quando não fica impossível a continuação da deposição, esta fica muito lenta. A polarização aumenta com o aumento da densidade de corrente, por isso não

se pode aplicar uma amperagem em excesso visando diminuir o tempo de deposição.

2.2.5 Componentes das Soluções Eletrolíticas

As soluções eletrolíticas consistem em um conjunto de componentes adicionados às concentrações específicas para cada tipo de banho, os quais em conjunto ou isoladamente exercem funções chave no desempenho geral durante a eletrodeposição ⁽¹⁴⁾. De forma geral, os principais componentes de um banho e sua função são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico. Fonte: MALLET, 2000.

Componentes do banho eletrolítico	Função específica dos componentes
Sais simples	O íon do metal que se quer depositar é o componente essencial de um banho. Em meio ácido, os íons estão presentes como cátions hidratados $Mz+(H_2O)_n$. Em meio alcalino, estes íons se precipitam na forma de hidróxidos, a não ser que estejam complexados.
Complexantes	Em meio alcalino, os íons dos metais eletrodepositáveis, são solúveis somente complexados. Denomina-se complexo, os compostos formados pela união, em proporções estequiométricas, de moléculas capazes de existirem independentemente, mas que juntas formam uma nova substância, com outras propriedades. O íon metálico fica envolto em uma nuvem ligante, mudando muitas vezes sua valência e com isso dificultando sua migração e redução no cátodo, logo, a eficiência catódica. A necessidade do uso de complexantes está ligada à necessidade de uso de banhos alcalinos.
Tampões de pH	São eletrólitos com baixa capacidade de dissociação, que tendem a estabilizar o pH de uma solução dentro de uma certa faixa. É fundamental em banhos ácidos e levemente em banhos alcalinos, onde além da eletrodeposição, também ocorre o desprendimento de hidrogênio, com conseqüente aumento de pH, precipitação de hidróxidos que são ocluídos no eletrodepósito gerando aspecto queimado. Uma solução normalmente usada como solução tampão é o ácido bórico (H_3BO_3).
Tenso-ativos	São substâncias orgânicas que devido a elevada adsorção pelo eletrodo, baixam a tensão interfacial entre o eletrodo e a solução, aumentando a "molhabilidade" do eletrodo pela solução. Aplicados normalmente em soluções ácidas, são fortemente adsorvidos pelo cátodo e assim favorecem o desprendimento de bolhas de hidrogênio que poderiam ficar ocluídas no eletrodepósito, provocando porosidades.
Agentes de corrosão anódica	São substâncias usadas com a finalidade de dissolver filmes anódicos, especialmente os maus condutores elétricos, que se formam em alta densidade de corrente. A presença destes filmes polarizam o anodo, baixam o potencial anódico a um valor capaz de passiva-lo, sendo que a reação predominante passa a ser a descarga de oxigênio.
Íons bom condutores	São íons de alta molhabilidade obtidos de eletrólitos com elevada dissociação. Quando se formam filmes de produtos insolúveis sobre o anodo, a polarização cresce e a densidade de corrente cai acentuadamente. Por isso a adição de íons corrosivos como cloretos ou complexantes como o cianeto, que ao solubilizarem filmes, aumentam a condutividade da solução.
Aditivos para brilho	São espécies químicas adicionadas em pequenas quantidades aos banhos, com a finalidade de obter eletrodepósitos com brilho especular, pela formação de cristais pequenos. Possuem elementos que favorecem a nucleação e o crescimento aleatório dos cristais, e não somente em sítios ativos que formariam cristais grandes. Em geral estes aditivos foram descobertos empiricamente e são muito específicos, variando com o tipo de metal e de banho e atuando sob condições operacionais definidas (temperatura, densidade de corrente).

2.2.6 Leis de Faraday

As leis da eletrólise, formuladas por Faraday em 1833, possibilitaram a primeira demonstração quantitativa da natureza elétrica da matéria, definindo uma unidade derivada de quantidade de eletricidade, o Faraday, usada normalmente na eletrodeposição ⁽³⁾.

Primeira Lei de Faraday

A primeira Lei de Faraday diz que, numa eletrólise, a massa de substância liberada em um eletrodo é proporcional a quantidade de corrente elétrica transportada durante o processo.

$$m = K_1 \cdot i \cdot t$$

Segunda Lei de Faraday

Pela segunda lei, a massa da substância liberada em um eletrodo, para certa quantidade de corrente, é proporcional à massa atômica do elemento, dividida pela sua valência.

Essas duas leis permitem calcular a massa de um elemento liberado em uma eletrólise:

$$m = \frac{A \cdot i \cdot t}{v \cdot 96490 \text{ Coulombs}}$$

A = massa atômica do elemento

i = corrente transportada

t = tempo que a corrente circula

v = valência do elemento

As Leis de Faraday mostram que a eletrólise deve ser considerada como uma reação química entre os íons e a eletricidade fornecida pela fonte geradora ^(26,12). Para eletrodeposição, as leis de Faraday especificam o produto corrente *versus* tempo necessário para produzir um depósito com massa definida ⁽⁵⁴⁾.

2.2.7 Densidade de Corrente na Eletrodeposição

A densidade de corrente na eletrodeposição é a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo, devendo ser calculada separadamente para o cátodo e para o anodo ⁽²⁾. Logo, para uma corrente externa I fornecida à célula de eletrodeposição, podemos determinar as densidades de corrente da seguinte forma:

$$i_c = I / A_c$$

$$i_a = I / A_a$$

i_c = densidade de corrente catódica

A_c = área catódica

i_a = densidade de corrente anódica

A_a = área anódica

Para cada tipo de banho e condições de operação são definidas faixas de densidade de corrente catódica específicas. No caso da deposição com densidade de corrente catódica acima ou abaixo da faixa especificada, os depósitos poderão apresentar problemas em sua morfologia, estrutura e/ou aspecto visual. Muitas vezes a distribuição da corrente nas peças não é uniforme, o que faz com que as densidades de corrente nas várias regiões das peças sejam diferentes. Logo, para peças com geometria complexa, aconselha-se aplicar a densidade de corrente média da faixa recomendada pelo fornecedor. Caso contrário, pode-se ter regiões com a qualidade superficial da camada depositada desejável e outras regiões com a qualidade indesejável, quando escolhido usar a faixa máxima ou mínima especificada.

Em função das diferentes morfologias da microestrutura formada, é possível determinar faixas de densidade de corrente específicas para obter a melhor formação de textura do depósito que confere maior resistência à corrosão ⁽⁴⁾. Em relação à densidade de corrente anódica, os fornecedores quase sempre não especificam a faixa de tolerância, no entanto, é comum recomendar as relações entre áreas anódica : catódica, o que indiretamente fixa a corrente no anodo ⁽²⁾.

2.2.8 Eficiência da Corrente Catódica e Anódica

Na eletrodeposição, a medida da eficiência do processo pode ser realizada em termos de energia efetivamente utilizada para deposição e a energia total fornecida ao sistema ⁽²⁾. Se uma fração da corrente fornecida for utilizada por algum outro processo indesejável em paralelo, ela é considerada desperdiçada ⁽⁷⁾. Infelizmente, de uma maneira geral isto ocorre, como por exemplo, na deposição do zinco, em que certa quantidade de hidrogênio é reduzida juntamente com o zinco. No entanto, o que realmente importa para processos de eletrodeposição é o depósito formado em menor tempo possível, sendo a eficiência de corrente o parâmetro mais importante nessa etapa do processo ⁽²⁾.

Por definição, a eficiência de corrente é a razão entre a corrente efetivamente utilizada para reduzir (ou oxidar) o íon metálico (ou metal) e a corrente fornecida ao sistema. Para o caso da redução, essa eficiência é denominada catódica e, para oxidação, anódica, ou seja:

$$e_c = I_{Me}/I \quad (\text{eficiência de corrente catódica})$$

$$e_a = I'_{Me}/I \quad (\text{eficiência de corrente anódica})$$

I_{Me} – é a corrente efetivamente utilizada para a redução do íon metálico

I'_{Me} – é a corrente efetivamente utilizada para oxidação do metal

Dessa forma, para um banho com a eficiência catódica de 90%, diz-se que essa porcentagem de corrente elétrica fornecida será utilizada para a deposição do metal. Os outros 10% serão utilizados para redução de outras espécies, sendo o hidrogênio a principal delas. Logo, a eficiência de corrente catódica é função da quantidade de hidrogênio reduzido, sendo tanto maior, quanto menor for a quantidade de hidrogênio. Cabe salientar que a eficiência de corrente varia muito, devido a vários fatores como composição do banho, temperatura, e densidade de corrente. Os fabricantes de produtos químicos para aplicação em eletrodeposição fazem referência, principalmente, à eficiência de corrente catódica nos seus boletins técnicos.

A quantidade de material depositado é obtida pela variação na massa e a quantidade teórica de material que deveria ser depositado é obtida pela lei de Faraday ⁽⁷⁾. É importante considerar que existem possíveis fontes de erro na medida da eficiência, como flutuações na corrente durante o período de deposição, imprecisão no amperímetro e imprecisão na medida do tempo.

O conhecimento da quantidade total de eletricidade que passou durante um processo é útil para os seguintes propósitos: reposição de reativos químicos no banho, que pode ser previsto baseado em Ah (Ampere.hora) de trabalho; reposição de aditivos, abrillantadores, niveladores, aliviadores de tensões; cálculo de quantidade de material depositado; o custo do processo pode ser baseado em Ah consumidos.

2.3 Aspectos de Qualidade do Revestimento de Zinco

Um depósito de qualidade requer um conjunto de propriedades físicas e químicas para que tenha um bom desempenho em corrosão, além de um aspecto estético atrativo.

2.3.1 Espessura da Camada Depositada

No caso de revestimentos para proteção contra corrosão, a eletrodeposição torna-se um processo econômico para espessuras relativamente finas, sendo o limite máximo recomendável dependente do tipo de revestimento ⁽²⁾. Porém, de maneira geral, o processo de eletrodeposição utilizado para obtenção de revestimentos resistentes à corrosão é vantajoso para espessuras de até 40 μm . Acima desse valor, normalmente, opta-se por outro processo de aplicação.

2.3.2 Uniformidade da Camada Depositada – Poder de Penetração

Em peças de geometria complexa existirá maior espessura de camada nas saliências do que nas depressões, devido ao campo elétrico distribuído no cátodo

em função da corrente elétrica aplicada ⁽²⁾. A uniformidade da espessura é regida principalmente pelo tipo de banho de eletrodeposição. A habilidade de um banho de reproduzir uma camada de revestimento com espessura relativamente uniforme numa peça com geometria complexa é denominada poder de penetração.

Para exemplificar, ao se aplicar uma determinada densidade de corrente na célula, a região mais próxima entre o anodo e o cátodo apresentará uma maior espessura do que uma região fisicamente mais distante. Diz-se que um determinado processo de eletrodeposição apresenta um bom poder de penetração se a diferença entre as espessuras dessas regiões for pequena. Normalmente, os banhos ácidos de sais simples apresentam um poder de penetração baixo, enquanto que os banhos alcalinos de sais complexos um alto poder de penetração. Os banhos a base de cianetos, por possuírem alto poder de penetração, são mais adequados para revestir peças de geometria complexa. Entretanto, existem técnicas para atenuar esta desvantagem em banhos menos favoráveis, como por exemplo, contornar a região de exposição do cátodo no banho, visando acompanhar a geometria da carga.

2.3.3 Aderência da Camada de Zinco ao Substrato

Normalmente, os revestimentos obtidos por eletrodeposição são bastante aderentes sendo a aderência, em geral, função do pré-tratamento de limpeza do substrato. Peças bem desengraxadas e decapadas não apresentam problemas de aderência ⁽²⁾.

2.3.4 Acabamento Superficial, Abrilhantamento e Nivelamento

O bom acabamento superficial de peças eletrodepositadas é função de duas propriedades dos banhos de eletrodeposição, chamadas nivelamento e abrilhantamento ⁽²⁾. Estudos mostraram que a granulometria dos depósitos determina o seu brilho e que superfícies rugosas e/ou com granulometria grosseira são opacas, enquanto superfícies lisas e/ou com granulometria fina são brilhantes.

No processo de eletrodeposição é possível a obtenção de depósitos brilhantes em substratos não-polidos, ou seja, em substratos que apresentam rugosidade

superficial, desde que se utilize banho com alto poder de nivelamento. Dessa forma afirma-se que o poder de nivelamento é a capacidade de atenuar ou eliminar as microirregularidades superficiais, presentes no substrato. Geralmente nos banhos ácidos que possuem alto poder de nivelamento existem aditivos especiais denominados niveladores, que são adicionados aos banhos para conferir-lhes ou aumentar este poder.

Em termos microestruturais, além do nivelamento superficial, é necessário fazer-se a deposição através de banhos capazes de produzir depósitos de granulação fina. Se isso não for possível e a deposição for feita com granulação grosseira, os revestimentos obtidos sobre os substratos podem ser opacos. Logo, o refinamento de grão é conseguido pela adição no banho de aditivos denominados abrillantadores, que se codepositam no cátodo refinando o grão do depósito que assume aspecto mais brilhante. O aspecto especular do revestimento pode ser conseguido através do abrillantamento e nivelamento. No entanto, quando o substrato é polido e apresenta baixa rugosidade, o nivelamento não se torna requisito importante e a utilização apenas de abrillantadores já é suficiente para conferir o aspecto brilhoso ao revestimento.

2.3.5 Brilho e sua Relação com o Tamanho de Grão e Orientação dos Cristais

Um material terá sua aparência brilhante ou não dependendo da reflexão da luz incidente pelas pequenas partículas da estrutura da superfície do material ⁽³⁾. Numerosas observações têm mostrado que a definição da imagem depende da textura superficial ^(55,56). Em eletrodeposição, o abrillantamento pode ser definido como a habilidade de produzir depósitos finos, que consistem de cristais menores do que 0,4 μm , o que é um valor próximo do comprimento de onda da luz visível, e apresentar estrutura de grão orientada ao acaso. O tamanho de grão não é a única condição para o abrillantamento, porque nem todos os depósitos com grãos pequenos são brilhantes. O brilho também depende do grau com o qual os componentes da superfície se encontram no mesmo plano ^(57,58).

2.4 Pré-Tratamento Químico

A eletrodeposição, como qualquer outro processo de revestimento, é extremamente sensível quanto à limpeza das peças. Os defeitos que ocorrem e cuja solução é tentada em vão nos banhos de acabamento, são em grande parte das vezes ocasionados por uma limpeza defeituosa da superfície. Existem muitas pesquisas realizadas que relacionam as variáveis eletroquímicas do banho de deposição com a textura e morfologia dos depósitos de zinco em banhos de zinco ácido, porém, pouca atenção tem sido dada na preparação da superfície do substrato ⁽²¹⁾. Somente uma peça bem limpa, isenta de óleos e graxas, óxidos e outras sujidades pode desenvolver a formação de uma camada de revestimento metalicamente aderente e que apresente o desempenho esperado ^(2,12). Dessa forma é extremamente importante garantir a limpeza da superfície, imediatamente antes do processo de deposição ⁽¹⁷⁾.

Podem-se definir como impurezas ou sujidades as substâncias encontradas na superfície do metal que podem interferir tanto no processamento como no desempenho da proteção depositada ⁽¹²⁾. Nelas se enquadram os seguintes tipos:

- Oleosas – óleos minerais e graxos, óleos de laminação e estampagem, sabões de trefilação, além dos óleos protetores contra corrosão. Os óleos graxos são de mais fácil remoção. Estes contaminantes afetam diretamente na aderência do revestimento.
- Semi-sólidas – parafinas, graxas, ceras, sabões e protetivos anti-corrosivos comuns. Não apresentam grande dificuldade de remoção no desengraxamento alcalino a quente.
- Óxidos e produtos de corrosão – Oriundos de tratamento térmico, laminação e do próprio intemperismo. Estes materiais apresentam um filme mais duro que o aço, aderente, quebradiço e anódico.

Levando-se em conta que a preparação ideal de uma superfície metálica é dificilmente obtida, esse lado da questão envolve não só problemas de ordem técnica, mas também de ordem econômica. Em função dos diferentes tipos de proteção visados, a preparação de uma superfície pode ser indesejável para um determinado tipo de acabamento e até altamente desejável para outro. Não existe

um tratamento preparatório de superfícies universal ⁽¹²⁾. São diversas as variáveis, o tipo do metal, fim a que se destina, condições econômicas, além da quantidade e da qualidade das impurezas ou sujidades a serem removidas.

Embora existam processos que sejam capazes de remover ao mesmo tempo tanto óleos e graxas quanto óxidos e outras sujidades inorgânicas, normalmente se utilizam dois tratamentos complementares, ou seja, primeiro se utiliza um ou dois banhos de desengraxe e depois o banho de decapagem. Isto porque, quando o processo é químico, é mais fácil remover substâncias oleosas em um tipo de banho, enquanto é mais fácil remover óxidos no outro. A necessidade de se empregar primeiro o desengraxe vem do fato de que se mergulharmos uma peça com óleo em um banho decapante ácido, este será contaminado com óleo, tornando o processo operacionalmente difícil com uma camada de óleo ou graxas sobre a superfície do banho. Algumas vezes, apenas a imersão do substrato em desengraxantes químicos não é suficiente para a remoção de toda a contaminação de sua superfície, sendo necessário o emprego de desengraxamento eletrolítico. Logo, podemos assim classificar e apresentar como necessárias, as principais etapas de limpeza e preparação da superfície: desengraxe químico, desengraxe eletrolítico, decapagem e ativação da superfície.

2.4.1 Desengraxe Químico

Este processo objetiva remover os filmes e agregados de sujidades que se encontram aderido às superfícies metálicas, como óleos e graxas, mas que não tenham reagido quimicamente com as mesmas ^(2,12, 20). Sabe-se que o processo químico mais utilizado em linhas de eletrodeposição é uma limpeza alcalina, por imersão a quente e com a adição de detergentes para melhorar a capacidade de limpeza.

Consegue-se emulsionar e, em certos casos, promover a solubilização dessas sujidades pela ação de uma solução de limpeza durante um tempo e temperatura adequados, auxiliado às vezes por ação mecânica (agitação com ar comprimido ou circulação por bomba). Utiliza-se assim a regra prática das quatro variáveis (concentração, tempo, temperatura e ação mecânica), em que, para reduzir-se uma

delas, faz-se necessário compensar com as outras três. A variável que maior parte das vezes se deseja diminuir é o tempo, para aumentar a produtividade da linha. Assim, as principais variáveis usadas para compensar a redução do tempo são temperatura e concentração. Como o problema maior é de ordem energética, procura-se reduzir a temperatura dos banhos para economia de energia. Como a compensação que pode ser oferecida pela variável tempo é pequena e, para não comprometer a produtividade da linha de limpeza, utiliza-se da concentração e da ação mecânica para equilibrar o desempenho. Adicionalmente, pela solubilização e emulsificação das sujidades, estas são mantidas em suspensão na solução de limpeza, sob forma de pequenas gotas. Isto é possível graças à baixa tensão interfacial do banho de limpeza, acrescida do fato de que na faixa alcalina de pH as partículas em suspensão adquirem um elevado potencial elétrico, em relação à solução de limpeza. O mesmo acontece com a superfície metálica, que passa a repelir as gotículas de sujidade. Por sua vez, estas sofrem repulsão mútua, evitando a sua redeposição.

A composição e a natureza dos compostos de limpeza alcalina variam de acordo com o tipo de trabalho. Os chamados alcalinos pesados são utilizados para limpeza de aço, quando a quantidade de sujidade é grande e de natureza severa. O pH das suas soluções varia de 12 a 14. Nesses casos ocorrem altas concentrações de hidróxido de sódio, orto ou polifosfatos, silicatos e tensoativos aniônicos combinados ou não com não-iônicos. Contudo, o mais indicado sempre é procurar entender sobre as operações anteriores, a fim de determinar o mais efetivo e econômico tratamento.

Os banhos desengraxantes são montados para menores solicitações em concentrações de 3 à 5% e em casos mais difíceis podem chegar a 10%. Sabe-se que o uso de soluções mais concentradas, geralmente não melhora o poder de desengraxe e ainda diminui o poder de emulsificação, pois com o aumento da concentração, aumenta a densidade da solução. Esse aumento da densidade reduz o poder de emulsificação, pois quanto maior a diferença de densidade entre a solução e o óleo mais rapidamente este se separa da solução, sobrenadando o banho.

2.4.1.1 Mecanismos de Desengraxe

Qualquer processo de desengraxe só é possível quando envolve um ou mais dos mecanismos abaixo ⁽²⁰⁾.

Suspensões e Emulsões: como suspensão entende-se a não dissolução de partículas finas de qualquer substância em um líquido. Quando um recipiente contém uma suspensão que está em repouso, as partículas sólidas se sedimentam após certo tempo ou flutuam na superfície do líquido, separando-se da fase líquida. Uma emulsão trata-se de uma divisão de finas gotículas de líquido em outro líquido, como por exemplo, o óleo em emulsão na água, ou água em emulsão no óleo. Através da adição de detergentes, consegue-se estabilizar a emulsão.

Saponificação: é o nome da reação genérica entre uma graxa de origem animal ou vegetal e um meio fortemente alcalino, formando um sabão solúvel em água.

2.4.1.2 Métodos de Desengraxe

Os métodos baseados em solução alcalina pura envolvem apenas o processo de saponificação, enquanto métodos envolvendo o uso de detergentes e água envolve o processo de emulsificação. Para a maior parte das aplicações é conveniente misturar o mecanismo de saponificação e o de emulsificação (detergentes também chamados de surfactantes ou tenso-ativos), uma vez que atualmente, há uma crescente utilização de óleos minerais e de graxas com pigmentos minerais que não são saponificáveis, além de uma série de aditivos. Os surfactantes possuem componentes orgânicos e inorgânicos que, em uma ponta da molécula dissolvem moléculas orgânicas como óleos e na outra ponta, moléculas inorgânicas, como água ⁽²⁴⁾.

2.4.1.3 O Uso de Agentes Tensoativos

Os agentes tensoativos são substâncias orgânicas de construção bipolar, constituídos em uma ponta de uma parte solúvel em óleo e na outra ponta de uma parte solúvel em água, atuando então como conectores entre a água e o óleo.

Quando um tensoativo está dissolvido em água, está dissolvido apenas pela sua parte solúvel em água; a parte solúvel em óleo continua disponível para fazer ligações. Quando o agente encontra partículas de óleo, esta parte é imediatamente solubilizada e, como há muito mais água do que óleo, a água imediatamente rodeia o óleo, emulsionando-o.

Em geral a forma de aplicação do agente tensoativo normalmente é por imersão, pela sua facilidade e pelo fato de se utilizar os mesmos dispositivos que serão utilizados para a eletrodeposição. Devido ao uso dos mesmos dispositivos em tambores há um arraste da solução desengraxante para o próximo banho que é a lavagem, necessitando ser repostado integralmente. Quando se repõe apenas água, há um enfraquecimento da solução e, conseqüentemente, do seu poder de desengraxe.

O aumento da temperatura do desengraxante tem efeitos positivos no desempenho, pois funciona como um agente umidificante, baixando a tensão superficial da água, além de facilitar a emulsificação de óleos viscosos e graxas de alto ponto de fusão. É importante lembrar que quanto maior a temperatura, maior será a evaporação dos banhos e a perda será somente com água, quando sua reposição deve ser realizada.

Para obtenção de emulsões estáveis e em tempos menores, somente a energia fornecida por agentes tensoativos e umectantes não é suficiente para cumprir a etapa de desengraxe. É necessário implantar a movimentação do líquido para complementar a energia necessária para realizar o emulsionamento. A agitação contribui também para a constante renovação da solução junto à superfície metálica, removendo os produtos das reações mais rapidamente e colocando sempre uma solução mais limpa em contato com as peças. Em banhos com tambores rotativos, a simples rotação pode ser suficiente para garantir a movimentação da solução. A escolha de um bom desengraxante nem sempre é definitiva, uma vez que frequentemente ocorrem mudanças em processos anteriores como os lubrificantes da trefilação e óleos minerais utilizados para lubrificação de equipamentos.

2.4.1.4 Avaliação do Desengraxe - Ensaio de Quebra d'água

A verificação da eficiência de soluções desengraxantes é feita através do teste de molhamento, ou ensaio de quebra d'água. Este é um teste prático onde mergulha-se uma chapinha, logo após o desengraxe, em água. O filme de água que forma-se sobre a chapa não pode quebrar-se e formar ilhas isoladas. Se isso acontecer é porque ainda existem gorduras não devidamente saponificadas ou emulsificadas. Deve-se então repetir o desengraxe da peça ou o banho pode ser reforçado ou trocado por um novo.

Um controle contínuo do desengraxante torna-se difícil na rotina de trabalho, além disso, não é possível de modo algum determinar o poder de limpeza, a capacidade de molhamento ou força de emulsificação. Então, o melhor método para controle ainda é o visual, tanto para os produtos após o desengraxe, como para o banho, pois este não deve apresentar uma camada de óleo flutuante na superfície.

2.4.2 Desengraxe Eletrolítico

Em muitos casos, apenas a imersão do substrato em desengraxantes químicos não é suficiente para a remoção de toda a contaminação de sua superfície, sendo necessário o emprego do desengraxe eletrolítico. A limpeza eletrolítica em solução alcalina é mais eficaz que a simples imersão, pois o princípio está baseado na obtenção de bolhas de gás provenientes da eletrólise da água sobre a superfície metálica. Estas bolhas, ao se desprenderem da superfície, exercem uma ação mecânica de esfregamento, o que facilita a remoção de sujeiras. De maneira geral, o desengraxe eletrolítico é um método especial de desengraxe alcalino, o qual faz uso da corrente elétrica para melhorar e acelerar o processo de limpeza. As peças a serem desengraxadas funcionam como cátodo ou anodo de um sistema eletrolítico com a utilização de um contra-eletródo insolúvel. São aplicadas voltagens entre 3 e 12V, com densidades de corrente contínua entre 1 à 15 A/dm². Muitos empregam o desengraxe eletrolítico como um segundo passo após o desengraxe alcalino químico com o objetivo de completar a limpeza e ativar a superfície do metal, removendo a passivação, quando for catódico.

Na eletrodeposição alcalina cianídrica o processo de limpeza não é tão crítico como em banhos ácidos e alcalinos isentos de cianeto, embora seja importante, e a ativação pode ser feita depois pelo processo de decapagem. No entanto, a qualidade da limpeza é muito melhor nestes processos devido à melhor penetração superficial. Nesta zona, embora pareça perfeita, normalmente esconde poros e bolsas decorrentes do processo de conformação mecânica anterior, caldeando e escondendo em seu interior muitas sujidades como pó metálico, graxas, óleos, óxidos e outros particulados. Estes poros, como ilustrado na Figura 4, quase sempre absorvem soluções de limpeza, liberando geralmente depois da etapa de eletrodeposição, prejudicando o revestimento.

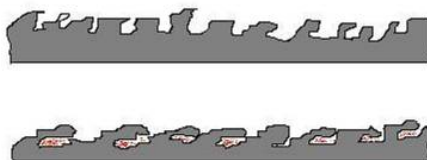


Figura 4: Sujidade geralmente presente na porosidade da superfície de uma peça.

O processo eletrolítico tem muito maior poder de penetração nestes casos e ainda pode ser melhorado pelo adequado acerto dos parâmetros de controle. Os mecanismos de atuação são ajudados pela imposição de uma carga, seja ela positiva ou negativa, fazendo com que as sujidades e as peças adquiram a mesma carga. Isto ocasiona uma repulsão entre as mesmas, uma vez que cargas iguais se repelem, o que é favorável ao processo de emulsificação ou dispersão.

A operação de desengraxamento eletrolítico pode ser catódica ou anódica. Será catódica quando o substrato a ser desengraxado é conectado ao pólo negativo da célula eletrolítica (cátodo) e será anódico quando o substrato for ligado ao pólo positivo (anodo).

2.4.2.1 Desengraxe Eletrolítico Anódico

O desengraxe eletrolítico anódico é o mais comum para metais ferrosos. A Figura 5 mostra a peça sendo limpa anodicamente e as reações que ocorrem no processo. Como as peças estão atuando como ânodo, os elétrons livres são descarregados pelos íons hidroxila para as peças, resultando na liberação de gás oxigênio. As bolhas de gás oxigênio liberadas nas peças criam uma ação mecânica de arraste das sujidades. Além disso, as bolhas sobem para a superfície, aumentando a agitação do banho e, com isso, efetuam a renovação contínua da solução de limpeza sobre as peças. Com o desengraxe eletrolítico anódico, o carregamento positivo cria uma condição oxidante na superfície metálica o que ajuda a remover algumas sujidades e evitar a deposição de outros íons metálicos positivamente carregados, que prejudicariam na eletrodeposição do zinco. Outra vantagem é a prevenção contra a fragilização por hidrogênio, importante para aços de maior resistência.

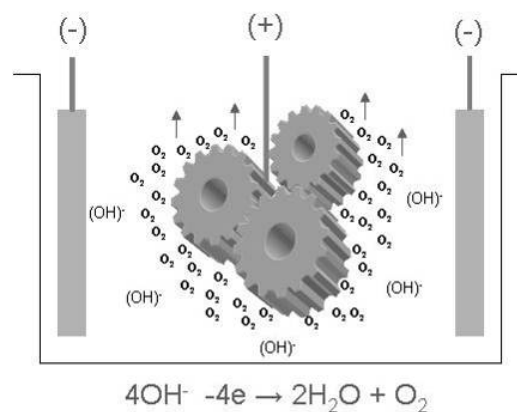


Figura 5: Mecanismo de desengraxe eletrolítico anódico.

2.4.2.2 Desengraxe Eletrolítico Catódico

O desengraxe eletrolítico catódico funciona ao inverso do anódico, colocando-se as peças no cátodo. A Figura 6 mostra as peças sendo limpas catodicamente e as

reações que ocorrem. A ação de limpeza obtida é um pouco superior ao anódico porque, para uma mesma densidade de corrente, é gerado o dobro de gás hidrogênio do que de oxigênio, sendo assim mais favorável à ação mecânica de borbulhamento de gás. Com a eliminação do hidrogênio há também um enriquecimento localizado com íons hidroxila, ficando a solução fortemente alcalina, o que melhora a ação química do desengraxante naquele ponto. No entanto, sérias desvantagens põe em risco a sua escolha na aplicação, pois pode haver a deposição de íons metálicos existentes na solução, prejudicando o revestimento de zinco no aspecto aderência, rugosidade, manchas, além de possíveis depósitos foscos. Se houver contaminação do banho com cromo hexavalente, o processo catódico é ainda mais prejudicial, pois irá passivar a superfície metálica, tornando-a resistente à eletrodeposição.

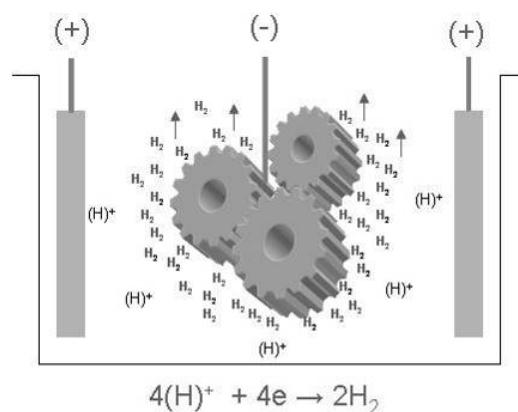


Figura 6: Mecanismo de desengraxe eletrolítico catódico.

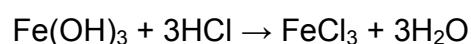
O desengraxe eletrolítico catódico pode causar a fragilização por hidrogênio devido à formação de hidrogênio atômico antes da formação do hidrogênio molecular, ampliando o risco de difusão na estrutura metálica. Outro fator de risco está relacionado à formação de gás hidrogênio, combinado com o excesso de espuma do banho. Isto pode causar explosões incômodas sempre que há alguma faísca proveniente dos contatos elétricos, necessitando a adição de aditivos anti-espuma.

2.4.3 Decapagem

Existem diversos tipos de decapagem, cuja principal finalidade é contribuir para a etapa de limpeza e preparação da superfície, antecedendo processos de tratamento superficial. No pré-tratamento para eletrodeposição, a decapagem ácida é a mais comumente aplicada.

2.4.3.1 Decapagem Ácida

Entende-se, normalmente, como decapagem ácida a remoção de óxidos ou hidróxidos localizados na superfície metálica das peças, geralmente, pelo emprego de uma solução ácida ^(2,12,19). Além disso, a decapagem ácida tem também como finalidade realizar a ativação da superfície que se torna passivada pelo ataque alcalino do desengraxe e a produção de certa rugosidade superficial, visando melhor aderência da camada. Para produtos trefilados, em função da ausência de tratamento térmico, o que se tem normalmente sobre a superfície são óxidos por intemperismo e não camada de carepa, oriunda de processos de conformação a altas temperaturas. Pode-se ter também a presença de silicatos, carbonatos e sulfetos, provenientes de reações com componentes do desengraxe. Nestes casos, não são necessárias concentrações elevadas de ácido como na decapagem em fio máquina ou em arames após o recozimento, para galvanização a fogo por exemplo. Os banhos de decapagem para eletrodeposição de zinco em aço são normalmente constituídos por uma solução aquosa de um ácido mineral. O ácido clorídrico (HCl) é o mais utilizado, mas pode ser aplicado também o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e eventualmente, o fosfórico (H₃PO₄) ⁽²⁾. As concentrações variam de acordo com a necessidade de limpeza e ataque, normalmente, especificadas entre 5 e 20%, sem necessidade de aquecimento, no caso do HCl. O ácido clorídrico atua mais por dissolução dos óxidos do que por remoção mecânica, mas apresenta a desvantagem de desprender vapores corrosivos, o que limita sua aplicação somente à temperatura ambiente ⁽¹²⁾. Nesse caso, a reação principal é:



Em relação ao tempo, é necessário aplicar o menor possível, devido aos riscos de ataque ao metal base e de fragilização por hidrogênio. O tempo de imersão escolhido para remover o óxido pode variar de alguns segundos até 15 minutos ⁽²⁶⁾. O principal propósito desse tipo de tratamento reside na grande ativação superficial que as peças sofrem pela ação dos ácidos empregados ⁽¹²⁾. Em peças polidas, livres de produtos de corrosão e/ou carepas, é aconselhável a utilização de ácidos fracos para não interferir no brilho obtido no polimento. Os tanques geralmente são revestidos com borracha ou PVC.

O acompanhamento de banhos decapantes é mais fácil do que banhos desengraxantes, pois sua formulação é bem mais simples, sendo o poder decapante exclusivamente devido ao ácido, o que pode ser acompanhado por medições de acidez. O substrato, devidamente decapado, deve ser imerso no banho de eletrodeposição. É fundamental que, imediatamente após a decapagem, seja feito um perfeito enxaguamento para eliminar totalmente o ácido. Em alguns casos, pode haver a necessidade de introdução de uma operação a mais, como a neutralização, antes da eletrodeposição ⁽¹²⁾.

2.4.4 Ativação ou Neutralização

No caso de banhos ácidos, a etapa de ativação é realizada mergulhando-se a carga previamente antes da eletrodeposição em um banho contendo ácido clorídrico diluído (aproximadamente 2 %). Esta etapa atua principalmente, preparando a superfície das peças que irão sofrer eletrodeposição, porém sem o objetivo de extrair eventuais sujidades ainda presentes. O principal propósito do banho de ativação ou neutralização é ajustar o pH da superfície ao pH do banho de deposição. Isso favorece para que a deposição de zinco no substrato seja iniciada mais rapidamente, além de contribuir para a manutenção do pH do banho de deposição.

2.4.5 Lavagens

Após cada estágio químico ou eletrolítico, um pouco de líquido permanecerá sobre as peças, o que também é conhecido como arraste. Este líquido precisa ser removido ou deslocado através de uma boa lavagem, pois as soluções são muito diferentes umas das outras, podendo neutralizar ou contaminar o próximo produto. No caso do desengraxe e da decapagem, sendo um alcalino e outro ácido, normalmente, o que se tem é uma neutralização indesejada dos banhos. Logo, para que o processo de galvanoplastia apresente uma boa qualidade é importante que as peças passem por um enxágüe intensivo entre as diferentes etapas da linha ⁽¹⁸⁾.

O arraste depende de diversos fatores, como a forma de colocação das peças, o tempo de espera ou escorrimento entre um estágio e outro, a concentração, temperatura, a viscosidade e a tensão superficial do líquido, entre outros. Em processos com tambores rotativos, o arraste é o principal consumidor do banho. Logo, é fundamental a minimização do arraste aplicando-se um tempo de espera adequado após a retirada do banho, girando o tambor sobre ele mesmo para ação centrífuga, antes de prosseguir para a próxima etapa.

Os tanques devem ser tão pequenos quanto compatíveis com a quantidade de carga a ser lavada. Isto porque para uma mesma vazão de água, quanto menor for o tanque, melhor será a mistura e mais rápida será a lavagem das impurezas. Se possível, é preferível usar mais de um tanque de lavagem. Dois tanques pequenos consecutivamente, por exemplo, funcionam melhor do que um grande. Estes tanques podem ser interligados com um sistema de cascata, sendo a entrada de água limpa feita no último tanque, conhecida como fluxo contra-corrente. Neste tipo de lavagem, a mesma água é utilizada em vários banhos e as peças são transportadas contra o fluxo de água. Primeiro o banho mais sujo, com maior concentração de eletrólitos e por último, no mais limpo. A entrada e saída de água nunca devem ser no mesmo nível para garantir a movimentação e a renovação da água em todo o volume do tanque. Normalmente, a entrada de água limpa é feita por baixo do tanque e a saída por cima, pois o fluxo de baixo para cima reduz a sedimentação de sujidades. No caso de soluções alcalinas difíceis de lavar, principalmente se forem oriundas de desengraxe de graxas de alto ponto de fusão, o aquecimento e agitação do banho

são recomendados. Outra recomendação importante está relacionada ao fluxo de água, pois um fluxo turbulento favorece uma boa lavagem ⁽²²⁾.

Independentemente dos demais métodos, existe um tipo mais simples de lavagem que é conhecido como lavagem estanque. Consiste em simplesmente mergulhar as peças da gancheira ou tambor no tanque contendo água, de forma a transferir os contaminantes arrastados do banho anterior para a água de lavagem ⁽²³⁾. A lavagem estanque tem um volume constante, sem entrada ou saída de água. Em função disso, a concentração aumenta continuamente com o arraste, devido à inexistência de água corrente ⁽²²⁾. Logo, essa lavagem não é considerada tão efetiva quanto à lavagem corrente, porque o fluxo de água influencia positivamente os processos difusivos. Porém, é possível aumentar a eficiência do banho estanque agitando as peças para facilitar essa difusão.

2.5 Eletrodeposição do Zinco

A eletrodeposição é a principal etapa do processo, onde efetivamente ocorre o recobrimento do substrato que deseja proteger e suas características são dependentes do tipo de banho utilizado, o qual pode ser alcalino ou ácido.

2.5.1 Eletrozincagem em Banho Alcalino Cianídrico

Os banhos de zinco alcalino cianídricos, como processo protetivo ou decorativo, apesar de sua toxidez, são ainda hoje muito utilizados. Estes banhos podem ser divididos em três classificações diferentes, baseado no seu teor de cianeto: alto, médio e baixo cianeto.

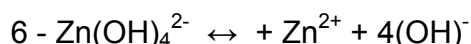
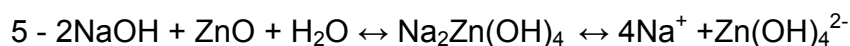
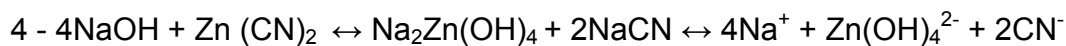
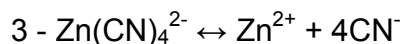
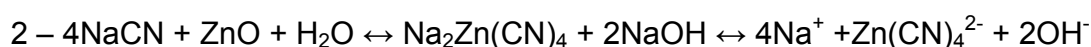
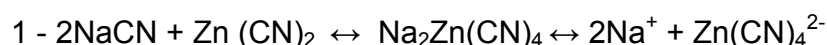
Grandes descobertas incluem a introdução de polisulfeto para proteção contra contaminação metálica, assim como numerosos agentes abrillantadores, os aldeídos aromáticos e gelatina, que tem sido componente chave em composições de abrillantamento. Em função da redução e controle de materiais tóxicos em efluentes de banhos galvânicos, têm sido desenvolvidas e utilizadas formulações diluídas de banhos de zinco cianídricos. Estudos comprovaram que a redução do teor de cianeto foi possível, sem perda da qualidade, devido ao desenvolvimento de aditivos específicos ⁽⁴⁰⁾.

Vantagens: ciclo curto de preparação do metal base; uniformidade do depósito, mesmo em camadas espessas; equipamento relativamente simples; processo facilmente controlável; fácil aceitação dos diversos tipos de cromatizantes.

Desvantagens: baixa velocidade de eletrodeposição; alto consumo de energia em relação à baixa eficiência; dificuldades ao zincar peças de ferro fundido; alta evolução de gases tóxicos ao ambiente; alto custo de tratamento de efluentes; alto impacto social em caso de falhas operacionais, abalando o prestígio da indústria pela sociedade, além das multas aplicadas pelos órgãos de controle ambiental.

2.5.1.1 Química do Banho

Banhos galvânicos de zinco podem ser formulados com cianeto de zinco, óxido de zinco e uma quantidade apropriada de hidróxido de sódio, como indicado pelas reações 1 à 6. A diferença da solução galvânica de outros banhos cianídricos é que o metal está contido em dois íons complexos muito diferentes. Embora o zinco possa ser depositado de ambos, é amplamente reconhecido na literatura que nenhum complexo sozinho é satisfatório, o quanto é uma mistura dos dois, em aplicações práticas. Blum, Hogabomm, Hull e Werlund têm evidências que o zinco foi predominantemente eletrodepositado a partir dos complexos Zn(OH)_4^{2-} e Zn(CN)_4^{2-} em formulações de banhos convencionais ⁽²⁶⁾.



Reconhecendo que o zinco tem que estar em equilíbrio simultaneamente com o cianeto e o hidróxido, é evidente que as relações entre os componentes do banho são um tanto complexas e que a interação entre as variáveis são importantes para o processo. Experiências mostraram que procedimentos analíticos convencionais para estimar a concentração de hidróxido e cianeto expressam seus sais equivalentes de sódio, junto com o conteúdo de zinco, e podem ser usados para regular a composição dos banhos, a fim de manter a performance desejada. Hull e Werlund, em seus estudos dizem que 75 a 90% do zinco está presente na forma de íons tetra-hidroxi-zincato e o restante como tetra-ciano-zincato ⁽⁴⁰⁾. Baseados no equilíbrio entre os dois complexos, constata-se que o aumento no conteúdo de hidróxido desloca o equilíbrio no sentido de formação do complexo tetra-hidroxi-zincato ⁽³⁾. Já um aumento na concentração de NaCN desloca o equilíbrio no sentido contrário, favorecendo a formação de tetra-ciano-zincato.

Demandas no controle de qualidade nos banhos de zinco cianídricos variam bastante, dependendo da carga de trabalho, das necessidades específicas de operação e da camada a ser depositada. Portanto, as composições dos banhos diferem consideravelmente de uma aplicação para outra. Uma simples tabulação de concentrações máximas e mínimas para cada componente poderia fornecer conhecimento das combinações inoperáveis das variáveis na prática. Para prover esse controle, muitos sistemas são usados para regular a composição dos banhos, como por exemplo:

1. $(\text{NaCN} + \text{NaOH}) / \text{Zn} (\text{CN})_2$
2. Concentração de Zn; razão NaCN/Zn ; NaOH/Zn
3. Concentração de Zn; concentração de NaOH; razão NaCN/Zn

Considerando que o conteúdo de zinco de um banho particular é normalmente mantido dentro de uma faixa razoavelmente estreita, os sistemas 2 e 3 tornam-se praticamente equivalentes. Essa condição é normalmente usada para a rotina do controle dos banhos, com alta razão CN/Zn necessária, para altas temperaturas de operação. As formulações mostradas na Tabela 4 são típicas de uso geral.

Tabela 4: Formulações típicas de banho cianídricos ^a. Fonte: Lowenheim, p. 420.

Componentes	Decorativo		Protetivo ^b
	Diluído	Convencional	
Zn	7 – 20	20 – 45	45 – 60
NaCN total	7 – 50	50 – 140	90 – 150
NaOH total	75 – 110	60 – 120	90 – 140
Na ₂ CO ₃	20 – 100	20 – 120	30 – 75
Relação NaCN/Zn	1,0 – 2,5	2,5 – 3,1	2,0 – 2,5

a → Concentrações em gramas por litro (g/l).

b → Estes valores indicam objetivos gerais em operações: decorativo indica a maioria das operações onde a aparência tem maior importância e protetivo refere-se a produtos onde a camada depositada é mais importante.

2.5.1.2 Função dos Componentes

Zinco

A principal função do complexo de zinco é prover um reservatório para substituir no banho o zinco depositado. Os anodos mais utilizados nos banhos de deposição possuem a forma de chapas, bolas ou tarugos ⁽²⁸⁾. Os mesmos são colocados em suspensão, diretamente nos banhos, visando envolver de forma uniforme toda a região catódica. Em contrapartida, como o conteúdo de zinco é reduzido, o efeito de pequenas mudanças em outras variáveis é aumentado e flutuações na performance estão aptas a tornar-se mais problemáticas. Em um processo com um bom funcionamento, adições de sais de zinco deveriam não ser necessárias. Geralmente, os anodos fornecem mais zinco do que o suficiente para substituir o zinco depositado, perdendo o excesso por arraste. Aço ou outro anodo inerte podem ser usados para prevenir acumulação excessiva de zinco no banho. Entretanto, sob alguma circunstância incomum, perdas significativas de zinco podem ocorrer em forma de precipitação de um composto insolúvel de zinco. As contaminações mais comuns provenientes dos anodos de zinco são cobre, chumbo e cádmio ⁽²⁸⁾.

Cianeto

Talvez a principal função do cianeto seja formar complexo com o zinco e fazer possível a deposição do zinco. A proporção de cianeto incorporado na formulação dá brilho e aderência ao depósito de zinco em uma ampla faixa de densidade de corrente, regulando a eficiência catódica, em relação a temperatura – densidade de corrente e promove boa corrosão do anodo. O cianeto também oferece ao banho mais sensibilidade aos aditivos.

A importância dessas propriedades do cianeto foram realmente conhecidas por problemas vivenciados quando concentrações de cianeto ficaram reduzidas no mercado, devido às restrições de disposição dos resíduos. Para qualquer ajuste das condições de operação, a ótima concentração de cianeto irá depender das concentrações dos outros componentes do banho, especialmente do zinco. Tanto assim que, de fato, a razão CN/Zinco, normalmente expressa como NaCN/Zn , oferece um índice de capacidade do banho mais confiável do que apenas a concentração de CN sozinha. A distribuição da camada na carga de substrato pode ser usada para indicar se a razão CN/Zinco está dentro da faixa correta. Baixa relação CN/Zinco caracteriza-se por uma relativa alta eficiência catódica e baixa força de deposição. Quando a razão é aumentada, duas mudanças podem acontecer: a eficiência catódica começa a decrescer com maior efeito sendo evidenciado à altas densidades de corrente, e uma grande proporção de corrente aplicada é forçada a passar em áreas de baixa densidade de corrente. Em uma relação CN/Zinco otimizada, uma boa cobertura é obtida em áreas de baixa densidade de corrente e uma espessura de camada uniformemente melhor resulta da diminuição da eficiência catódica em altas densidades de corrente. Um aumento maior ainda na relação causa significantes perdas de eficiência catódica, estendendo-se em médias e baixas densidades de corrente, desse modo, produzindo excessiva evolução de gases e gerando baixa velocidade de deposição. Específicas relações CN/Zinco são difíceis de prescrever, pois dependem da concentração de outros componentes do banho e de condições de operação. Por exemplo, usuais relações são fortemente dependentes da temperatura do banho, que não deveriam variar mais que 2° C do valor nominal. A Tabela 5 indica as faixas

de relação apropriadas para várias faixas de temperatura, com aproximadamente 30g/l de Zn, em típicas condições de operação comercial.

Tabela 5: Relação Cianeto / zinco adequada por cada faixa de temperatura (Relações considerando Zn = 30 – 40g/l ; NaOH = 70 – 90 g/l). Fonte: Lowenheim, p. 423.

Temperatura °C	Razão total NaCN/Zn
20 - 35	2,5 – 2,8
25 - 30	2,6 – 2,9
30 - 35	2,7 – 3,0
35 - 40	2,8 – 3,2

O cianeto é consumido pela remoção por aderência na parede do cátodo e dos tambores quando os mesmos são retirados do eletrólito, em condições normais de operação, conhecida como arraste.

Adições regulares de manutenção deveriam ser feitas com frequência suficiente para prevenir flutuações excessivas na relação CN/Zinco. Estimativas de perda por arraste são geralmente não muito confiáveis, porém existem indicações de que a metade do cianeto adicionado em banho convencional é consumido na operação de eletrodeposição. A maior porção deste consumo provavelmente resulta da oxidação eletrolítica em superfícies anódicas inertes, embora algumas hidrólises também ocorram. A taxa de hidrólise é bastante influenciada pela concentração de outros componentes do banho. Quando o ferro está oxidando no banho, para cada parte de ferro dissolvida, aproximadamente 5,25 partes de NaCN é consumida para formar ferrocianeto.

Hidróxido

O hidróxido de sódio exerce várias funções, como realizar a manutenção da condutividade do banho, facilitar a corrosão anódica, promover maior velocidade de eletrodeposição, além de minimizar as perdas de cianeto por hidrólise. Embora acredita-se que a maior parte do zinco, em banhos convencionais, esteja em forma de hidróxido ou zinco, em ausência de cianeto, uma concentração total de hidróxido de dez partes de NaOH é necessário para manter uma parte de zinco em solução. Uma concentração mínima de hidróxido de sódio deve ser mantida para

prevenir polarização anódica e conseqüente redução de zinco durante a eletrodeposição.

Carbonato

Em operações normais de eletrodeposição de zinco, o carbonato é gerado pelas reações tais como a decomposição do cianeto e a neutralização do dióxido de carbono absorvido do ar. Pequenas concentrações (20 a 30 g/l) de carbonato podem ser ligeiramente benéficas, mas acima (50 a 100 g/l) parece não ter efeito. A redução da concentração de carbonato pode ser realizada pelo resfriamento do banho em um tanque reserva, para cristalizá-lo, posteriormente a solução é filtrada ou decantada e retorna para o tanque de eletrodeposição. Menos comumente realizado, o carbonato excessivo é removido por precipitação com hidróxido de cálcio. Em muitas vezes, o efeito benéfico que é alcançado pela remoção do carbonato pode ser compreendido pela remoção simultânea de muitos outros constituintes prejudiciais, não identificáveis.

Aditivos

Agentes abrillantadores são, comumente, produtos particulares e seus fornecedores devem ser consultados para detalhes do desempenho e procedimentos recomendáveis de uso. Composições a base de sulfeto e polisulfeto são largamente utilizados para precipitar contaminantes, tais como cádmio e outros metais que formam sulfetos insolúveis. Por eles poderem precipitar um tanto lentamente, é preferível manter um pequeno excesso de concentração de sulfeto no banho ao invés de esperar por sérias contaminações antes de uma purificação programada. Em outras palavras, o primeiro papel do sulfeto é prevenir um pequeno acúmulo de contaminantes no banho, auxiliando na prevenção, ao invés de remediar com outras ações corretivas ⁽²⁸⁾. A efetividade da proteção pelo sulfeto é prevista pela solubilidade do sulfeto de zinco no banho de eletrodeposição.

2.5.1.3 Condições de Operação

Temperatura

O controle da temperatura de operação é importante para uma performance constante do banho de zinco. Desvios maiores que 5° C da temperatura ideal são normalmente suficientes para modificar significativamente a qualidade da camada, a taxa de deposição, entre outros. Entretanto, banhos podem ser formulados para operar satisfatoriamente a qualquer temperatura dentro de uma faixa de 20 a 50° C. No passado, baixas temperaturas eram preferidas para minimizar as perdas de cianeto e também devido ao aldeído aromático do abrillantador tornar-se um tanto instável ao uso em temperaturas acima de 35° C. Além disso, a operação com baixa temperatura é mais interessante quando se procura conseguir o máximo de brilho do depósito e economia no consumo de abrillantadores ⁽²⁸⁾. Com a invenção de agentes abrillantadores mais estáveis, no final da década de 60, as evidências de que maiores temperaturas poderiam dar performances superiores começaram a surgir. Os efeitos da alta temperatura de operação no consumo de cianeto são consideravelmente variados, quando a oxidação e a hidrólise são combinadas. Os depósitos podem perder muito o seu brilho e os cianetos e abrillantadores se decompõem com mais facilidade ⁽²⁸⁾. No entanto, entre as vantagens de operar em altas temperaturas, usualmente aplicadas para revestimentos decorativos, estão a alta velocidade de deposição, melhor corrosão anódica e a possibilidade de operar com banhos mais diluídos sem perder performance. Para revestimentos protetivos, a habilidade de usar altas correntes de deposição com o acompanhado aumento da taxa de deposição é o mais importante.

Densidade de corrente catódica

Os banhos de sais complexos, principalmente os cianetados, possuem menor eficiência de corrente catódica do que os banhos ácidos ⁽²⁾. Isso é válido devido a outras reações que ocorrem simultaneamente, consumindo uma quantidade maior de energia e gastando mais tempo para depositar a mesma camada ⁽¹⁴⁾. Contudo, a densidade de corrente catódica pode ser mantida dentro de uma faixa específica

para a composição do banho e parâmetros operacionais que fornecem melhores resultados. Uma corrente insuficiente para um carregamento irá causar uma baixa camada em áreas escondidas e baixa velocidade de deposição. Entretanto, o uso de uma corrente excessiva pode não necessariamente dar proporcionais aumentos na taxa de deposição e estar apto a causar outros problemas. Isto leva ao uso de menores densidades de corrente para não ocasionar maior desperdício de energia e geração excessiva de gases ⁽¹⁴⁾. Na prática, isto significa que os banhos ácidos tem produtividade de 15 à 50% acima dos banhos alcalinos, podendo o ganho ser ainda maior em banhos rotativos, pois, como a eficiência não cai com o aumento da densidade de corrente e a condutividade é bem maior, pode-se dobrar a densidade de corrente sem grandes problemas. Por exemplo, sinais de contaminantes que não são normalmente detectáveis podem produzir uma camada opaca, sem brilho ou queimada a altas densidades de corrente ⁽²⁶⁾. Deve ser enfatizado que a densidade de corrente ou faixa ideal para um específico banho irá depender de sua composição, condições de operação e da qualidade da camada desejada. Banhos de zinco cianídricos são geralmente operados com menos que 100 % de eficiência catódica, e uma avaliação visual da evolução de gás pode fornecer uma verificação aproximada na operação. O aumento da concentração de cianeto diminui a eficiência catódica especialmente em baixas densidades de corrente ⁽³⁾.

Densidade de Corrente Anódica

É também importante e pode ser regulada através do ajuste da área anódica total e a proporção da área catódica. Os anodos desenvolvem duas funções necessárias na operação: pela sua localização, eles ajudam a regular a distribuição da densidade de corrente na superfície do cátodo e a recarregar o zinco contido no banho, quando o mesmo é depositado. A área da superfície dos anodos para deposição deveria ser aproximadamente comparável à área de um tanque carregado de trabalho. Adicionalmente, uma consecutiva parte da carga depositada entre duas fileiras de anodos com o fundo dos anodos estendendo aproximadamente 80 % da profundidade dos cátodos é recomendada. Quando a densidade de corrente é aumentada, a superfície do zinco é corroída mais facilmente e parte da corrente é

forçada a passar próxima à interface solução - aço. Então parte da corrente direciona-se ao zinco e a eficiência anódica total é reduzida. Em excessivas altas densidades de corrente a superfície do zinco polariza-se, a eficiência anódica é reduzida próxima a zero e o zinco contido no banho é reduzido. Depois de ajustar a área total anódica para produzir uma superfície brilhosa em operação, a razão entre as áreas do zinco e aço pode ser variada, até o zinco contido no banho variar somente um pouco na rotina da operação. Os valores numéricos de uma densidade de corrente anódica ideal, assim como a densidade de corrente catódica, dependem da composição do banho e das condições de operação. Altas concentrações de hidróxido e cianeto, altas temperaturas e maior agitação da solução irão causar uma dissolução, quimicamente, mais rápida do zinco.

Agitação

Boa qualidade do depósito de zinco pode ser obtida sem agitação. Muitos banhos são ainda normalmente operados sem movimento, a não ser pelos movimentos do carregamento, por convecção, causada pelas mudanças na densidade do eletrólito devido à eletrólise, pela evolução dos gases e convecção térmica. Por outro lado, um pouco de agitação é benéfico em muitos casos porque irá manter o banho bem misturado e poderia contribuir para altas velocidades de deposição. A separação térmica é mais comumente causada pelo aquecimento resistivo entre os anodos e cátodos. Entretanto, sua localização não pode ser alterada. Isso pode ser detectado tocando o lado de fora do tanque para comparar a temperatura no topo da solução com a do fundo. Uma relativa pequena agitação é normalmente benéfica para corrigir ou prevenir estas condições. Entretanto, excessivas velocidades da solução criam problemas na morfologia do revestimento depositado na superfície do cátodo. Agitação a ar tem sido usada com sucesso, porém em poucas instalações existe essa necessidade.

Filtração

Cada vez mais as indústrias estão incorporando periódica ou contínua filtração dos banhos de zinco em operações normais. Entretanto, deve-se ter muita atenção, pois uma filtração contínua com carbono ativado nem sempre reflete na melhora da qualidade da camada de zinco. Além disso, pode ser prejudicial por remover algumas propriedades dos aditivos.

Rotina de Limpeza e Controle de Impurezas

Eletrodeposição de zinco cianídrico tem tradicionalmente requerido muito menos padrões de limpeza antes de galvanizar do que em outros processos. Boa qualidade do zinco depositado tem sido produzida em operações onde a “metade da limpeza é feita no banho de zinco cianídrico”. Apesar disso, é extremamente importante não subestimar uma limpeza adequada e efetivas operações de lavagem antes da deposição. As impurezas encontradas nos banhos de zinco alcalino com cianeto são divididas em dois grupos: contaminantes metálicos e substâncias orgânicas, como graxas, óleos e produtos da decomposição dos abrillantadores ⁽³⁾. Como os banhos alcalinos com cianeto contêm alto conteúdo de hidróxidos, estas impurezas ficam, em geral, dispersas no banho ⁽²⁵⁾. Um dos efeitos causados pela contaminação com óleos e graxas é o aumento do consumo de abrillantadores, aumentando o custo do processo ⁽³⁾. Algumas perdas por problemas de limpeza são indicadas pelas seguintes observações: espumação excessiva pode ser causada por arraste de desengraxantes, incluindo sabões e gordura saponificável no banho. Sérias perdas de velocidade de deposição são atribuídas ao arraste orgânico. Muitos contaminantes metálicos codepositam em baixa densidade de corrente e sua detecção pode ser feita através de testes realizados em Célula de Hull, que será detalhada mais adiante ⁽³⁾.

As impurezas como cádmio e chumbo, por exemplo, podem ter um efeito desastroso nos banhos de zinco sem cianeto, pois apresentam em torno de 75% menos conteúdo de zinco do que os banhos com cianeto, o que reduz a tolerância para contaminação ⁽³⁾.

2.5.2 Eletrozincagem em Banho Alcalino Isento de Cianeto

Zincagem alcalina sem cianeto surgiu principalmente em decorrência das crescentes exigências governamentais, em todo o mundo, para evitar a poluição de rios com águas contaminadas com cianetos e outros produtos nocivos ao meio ambiente ⁽²⁸⁾.

As primeiras tentativas bem sucedidas foram na redução da concentração de cianetos dos banhos alcalinos, usando-se banhos com médio e baixo cianeto. Os estudos avançaram e os banhos alcalinos foram divididos em dois grupos: NCZ (Banho de zinco isento de cianeto) e LCZ (banho de zinco baixo cianeto; 5 -15 g/l de NaCN) ⁽²⁶⁾.

Nos Estados Unidos, em 1970, mais de 50 % das indústrias decorativas que utilizam eletrodeposição usavam soluções isento ou baixo cianeto ⁽⁴¹⁾. Em banhos LCZ, o íon cianeto pode ser considerado não como um importante ligante, mas essencialmente como um aditivo, pois diminui o tamanho de grão dos depósitos e aumenta a vida útil dos abrillantadores orgânicos ⁽²⁶⁾.

Vantagens: excelente penetração e uniformidade da camada; Não apresenta problemas de corrosão branca em áreas de solda; reduz sensivelmente o custo do tratamento de efluentes; controle químico da solução relativamente fácil; equipamento simples; menor custo de montagem, quando comparado aos processos convencionais cianídricos ⁽²⁸⁾.

Desvantagens: baixa tolerância para impurezas metálicas; processo mais sensível a variações das condições de operação, com possibilidades de formação de bolhas e falta de brilho na baixa densidade de corrente; necessita de óxido de zinco e hidróxido de sódio com maior grau de pureza ⁽²⁸⁾.

2.5.2.1 Química do Banho

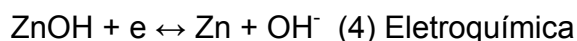
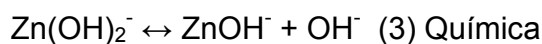
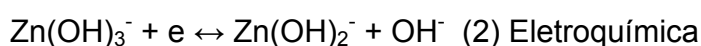
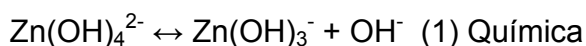
As soluções para processos de zincagem alcalina são à base de zincato $Zn(OH_4)^{-2}$ ⁽⁴⁰⁾. Os banhos são preparados a partir de óxido de zinco (ZnO) e soda cáustica (NaOH), em formulações típicas à Tabela 6:

Tabela 6: Formulações típicas por tipo de banho alcalino. Fonte: Lowenheim.

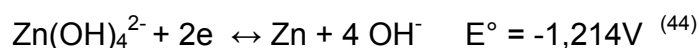
Componentes do banho	NCZ (banho de zinco isento de cianeto)	LCZ (banho de zinco baixo cianeto)
Zn (metal)	5-15 g	5-15 g
NaOH (total)	70-150 g	70-100 g
NaCN (total)	-----	5-15 g
Abrilhantador	*	*

*Aproximadamente 1g/l de ingrediente ativo

A cinética e o mecanismo de deposição ou dissolução do zinco em soluções alcalinas não estão ainda bem definidos ^(42,43). Diversos mecanismos têm sido propostos nas duas últimas décadas, porém tem crescido o consenso de que as reações em eletrodo de zinco ocorrem por um mecanismo dividido em quatro etapas, sendo pela seqüência as etapas química, eletroquímica, química e eletroquímica, sendo elas:



Sendo o processo global:



Os processos que utilizam o zincato são extremamente dependentes de aditivos. Na ausência destas substâncias, os depósitos são pulverulentos, sem adesão e de coloração escurecida, para a faixa de densidade de corrente comumente utilizada na indústria ^(45,46). Outro problema dos processos com zincato é que eles eletrodepositam outros metais além do zinco. A presença de grandes quantidades de complexantes e quelantes impedem a precipitação dos íons metálicos, como Cu e Ni, dificultando a eliminação dos mesmos nos efluentes. Dessa forma, os banhos de zincato que foram desenvolvidos para resolver problemas de tratamentos de efluentes, se tornaram um problema maior. Frente a essa dificuldade, pesquisas foram iniciadas para encontrar substâncias que substituíssem o cianeto, mas que não fossem complexantes nem quelantes do zinco. Atualmente, através de

novos aditivos patenteados, tem sido possível superar os problemas originários dos banhos de zincato.

Contudo, o processo ainda apresenta deficiências, sendo inferior em três características de operação em relação aos banhos com cianeto.

Controle: o controle do banho de zincato é um ponto crítico do processo, devido à baixa concentração de zinco requerida. Aditivos que permitam a ampliação da faixa de brilho, melhor poder de penetração e estabilidade do anodo, para controlar sua corrosão, são aspectos ainda em desenvolvimento.

Aditivos: desenvolvimento de substâncias que permitam a obtenção de depósitos nivelados a partir de soluções de zincato ⁽⁴⁶⁾.

Baixa tolerância à presença de contaminantes no banho: principalmente inorgânicos com a formação de depósitos escuros e de baixa atratividade comercial.

2.5.2.2 Condições de Operação

O controle de hidróxido de sódio no banho deve ser rigoroso, não podendo ser elevado a um nível muito alto, pois o excesso pode causar a dissolução do anodo, aumentando a concentração de zinco na solução ⁽⁴⁶⁾. Recomenda-se manter sempre uma relação de 1 parte de zinco para 10 partes de soda cáustica ⁽²⁸⁾. Normalmente, banhos sem cianeto são usados tanto para processos rotativos, como para processos parados ⁽²⁸⁾.

A quantidade do íon hidroxila é crítica; adições regulares de NaOH e a manutenção da área anódica devem ser realizadas com frequência. Kosov entre outros, indicam que para a concentração de zinco ser mantida estável, a eficiência de corrente anódica e catódica do zinco devem ser próximas a baixas densidades de corrente ⁽⁴⁷⁾. Os mesmos afirmam que elevar a temperatura até 30° C não provoca efeito nocivo na qualidade dos depósitos. No entanto, acima deste valor, ocorre um maior consumo de abrillantador e a aparência do depósito é alterada, sendo escuro em baixas densidades de corrente e esponjoso com altas densidades. Ambas as soluções são caracterizadas por alto poder de penetração em relação ao banho cianídrico convencional, devido à alta eficiência catódica em baixas densidades de corrente e à baixa eficiência em altas densidades de corrente ⁽²⁶⁾.

2.5.3 Eletrozincagem em Banho de Zinco Ácido

Os eletrólitos de maior uso até os anos 70 eram os eletrólitos a base de cianeto. Isso porque eram reconhecidos por terem maior poder penetrante e um bom brilho ⁽¹⁴⁾. Com o aumento das exigências ambientais no mundo, houve um significativo desenvolvimento dos banhos ácidos, inicialmente derivados a base de amônia ^(2,28). Entretanto, o íon amônio age como agente complexante em águas de efluentes contendo níquel e cobre, ocasionando um gasto com a cloração para sua neutralização. Por essa razão os banhos a base de cloreto de potássio foram tomando espaço no cenário à medida que foram aperfeiçoados e hoje vêm sendo preferido a nível mundial ⁽³⁹⁾. Além de serem os mais modernos, são considerados os mais atraentes, principalmente devido à sua alta taxa de recobrimento e baixo custo de operação ^(26,28).

Vantagens: maior velocidade de deposição, devido à alta eficiência catódica (92 – 95 %); brilho excelente; permite deposição direta sobre ferro fundido e aços temperados; é o único processo de zinco que possui poder de nivelamento; baixa evolução de gases no ambiente ^(26,28); tratamento de águas efluentes simples devido à abstinência de elementos tóxicos ⁽²⁶⁾.

Desvantagens: soluções agressivas para o equipamento; necessita de pré-tratamento mais cuidadoso; uniformidade da camada não satisfatória em áreas de baixa densidade de corrente; possibilidades de corrosão branca em peças estampadas e soldadas ou ranhuradas, pela retenção do líquido de alto cloreto nestas áreas; equipamentos mais exigentes tais como revestimentos, filtração e refrigeração; lavagem mais rigorosa entre o banho de zinco e a passivação para remover cloretos da superfície galvanizada ^(26,28).

2.5.3.1 Química do Banho

A eletrodeposição de zinco através de banhos ácidos só é possível pelo fato de que o sobre-potencial do hidrogênio na superfície do zinco é alto, ou seja, o zinco se deposita no cátodo a um potencial bastante menor que o potencial onde ocorre a evolução do hidrogênio. Portanto, a reação de redução do zinco é preferencial à de

eletrólise da água, o que permite que a deposição de zinco ocorra sem grandes liberações de hidrogênio.

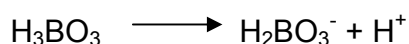
Geralmente, os banhos ácidos de sais simples apresentam alta velocidade de deposição devido a altas eficiências de corrente catódica e possuem alto poder de nivelamento ⁽²⁾. No entanto, possuem baixo poder de penetração e fornecem depósitos de granulação grosseira e, conseqüentemente, foscas ⁽²⁾. O uso de aditivos é extremamente importante quando se deseja produzir depósitos brilhantes a partir do controle no crescimento de grão e morfologia favoráveis. A presença de aditivos pode modificar propriedades físicas e mecânicas dos eletrodepósitos exercendo influências sobre: o tamanho de grão, a rugosidade, a tensão interna, a presença de pites e composição química ^(60,61).

Um bom aditivo promove depósitos mais lisos que resultam em maior brilho, aumenta a faixa de temperatura, pH e densidade de corrente que detém o aspecto brilhoso e uniforme ⁽²⁶⁾. O brilho obtido com os banhos ácidos, na prática, supera o brilho dos banhos alcalinos, pois a eficiência dos abrilhantadores disponíveis no mercado é, quase sempre, superior nos banhos ácidos ⁽²⁾. A adição de aditivos pode ser determinada pela célula de Hull ⁽²⁶⁾.

2.5.3.2 Função dos Componentes

O cloreto de zinco atua como fornecedor de Zn metálico para solução ⁽²⁶⁾. Para fornecer íons metálicos, o cloreto de zinco é preparado dissolvendo-se o zinco em ácido. Tipicamente, são usadas concentrações de 75 a 240 g/l de cloreto de zinco no banho. Embora o cloreto de zinco seja um bom condutor, o sal cloreto de potássio é adicionado para aumentar a condutividade do banho e melhorar o poder de penetração ^(14, 26). O ácido bórico é outro componente adicionado ao banho para agir como solução tampão, a fim de estabilizar o pH do banho.

O ácido bórico dissocia-se parcialmente mantendo o equilíbrio com os cátions de H⁺, de acordo com a reação ⁽⁵⁹⁾:



Nesse caso, havendo uma elevação do pH (diminuição de íons H^+), a reação vai se deslocar no sentido da dissociação do ácido bórico, aumentando assim a concentração de íons H^+ ⁽⁵⁹⁾.

2.5.3.3 Condições de Operação

Em relação à densidade de corrente catódica para galvanização em tanques, a faixa de 0,5 a 3 A/dm² pode ser usada ⁽²⁶⁾. A temperatura, para a maioria das propostas, na faixa entre 24 a 30°C favorece depósitos mais lustrosos e de maior poder de penetração ⁽²⁶⁾. Serpentinhas são recomendadas para resfriamento, pois é fundamental para evitar o aquecimento do banho. Se forem feitas de titânio, devem ser completamente isoladas do circuito elétrico, a fim de evitar a sua corrosão. O pH do banho para deposição em tambores deve ser superior a 5, mas precipitações de sais de zinco básicos podem ocorrer a menos que agentes quelantes sejam adicionados.

O ácido clorídrico deverá ser usado para baixar o pH e hidróxido de potássio ou sódio para aumentar ⁽²⁶⁾. O pH em banhos ácidos tem uma tendência a se elevar devido à formação de hidroxila no cátodo. Os banhos alcalinos, justamente por serem alcalinos, têm um maior poder de limpeza da superfície a ser depositada, o que compensa eventuais falhas nas etapas preliminares de limpeza. Já os banhos ácidos, como não possuem propriedades detergentes, são extremamente sensíveis a estas eventuais falhas, sendo, portanto, muito exigentes quanto às etapas preparatórias ^(14,26). Dois tipos ou níveis de anodos de zinco são comumente usados em banhos ácidos: alto grau de pureza e pureza intermediária. Especificações ASTM para estes anodos podem ser observadas na Tabela 7.

Tabela 7: Especificações ASTM B6 – 70 para anodos de zinco. Fonte: Lowenheim.

Anodo	Chumbo Máximo	Ferro Máximo	Cádmio Máximo	Zinco Mínimo (por diferença)%
Alto grau de pureza - especial	0,003	0,003	0,003	99,99
Alto grau de pureza	0,07	0,02	0,03	99,9
Grau de pureza intermediária	0,2	0,03	0,4	99,5
Baixa Pureza	1,6	0,05	0,5	98

Nestes tipos de banho, a pureza dos anodos deve ser de 99,9 %, pois o eletrólito é extremamente sensível a outros metais. Se uma pureza mais baixa for adotada, limpezas com frequência diária deverão ser realizadas no banho. Outro motivo para optar por anodos de alta pureza é o fato de que esses serão menos consumidos por reações químicas do que os anodos que possuem maiores teores de contaminantes. Os anodos são dispostos em cestões de titânio no banho. Este material se destaca dos demais quando é necessária condutividade e resistência à corrosão em banhos ácidos. No entanto, devem ser mantidos carregados de anodos para prevenir corrosão do titânio ⁽²⁶⁾.

2.6 Pós – Tratamento

2.6.1 Ativação Nítrica

As camadas de zinco recém depositadas, principalmente com banhos alcalinos que apresentam uma coloração amarelada, quando imersas em soluções nítricas clareiam e assumem um brilho maior. No entanto, a resistência à corrosão no que diz respeito ao início do aparecimento da corrosão branca do zinco não é melhorada ⁽²⁷⁾.

A imersão em HNO₃ mesmo sendo diluído a 0,25 – 0,5 % (v/v) determina a dissolução de uma fina camada de zinco, justificando a necessidade de ter baixa concentração e tempos mínimos de imersão. A espessura mínima que uma camada de zinco deve ter para que se possa adotar este tipo de pós-tratamento é de 4 µm, no entanto, o ideal é uma espessura mínima de 8 µm. Em caso de utilização deste tratamento com baixas espessuras de revestimento de zinco, pode-se ter a remoção da camada protetora, especialmente nas zonas de baixa densidade de corrente ⁽²⁷⁾.

2.6.2 Cromatização

O termo cromatização é conhecido também como bicromatização ou passivação. Tem como principais funções, dar o recobrimento final às camadas de zinco, melhorar a aparência dos depósitos e aumentar a proteção contra a corrosão branca do zinco ⁽²⁷⁾. Camadas cromatizadas são formadas em superfícies de metal como resultado do ataque químico que ocorre quando este metal é imerso em um banho de cromatização ^(27,30). O banho é composto, basicamente, por íons de cromo trivalente e/ou hexavalente que podem ser introduzidos na forma de ácido crômico, bicromato de sódio ou bicromato de potássio ou cromato de sódio, ácidos orgânicos e inorgânicos como o sulfúrico e clorídrico.

O zinco, ao reagir com o cromato das passivações, forma uma película delgada de cromato de zinco insolúvel e com isso o aparecimento da corrosão branca do zinco é retardado ^(28,29). O processo para formação do filme de passivação é simples. A mais comumente usada é a de simples imersão, conhecida como cromatização química. Após a zincagem eletrolítica, as peças recebem lavagem dupla e são ativadas, geralmente numa solução de 0,5 a 1% de ácido nítrico. Em seguida após lavagem simples, a carga é imersa no cromatizante, permanecendo de 10 à 60 segundos, dependendo da formulação. O ataque químico facilita a dissolução de alguns metais de superfície e a formação de um filme protetivo que contém componentes de cromo complexos ^(31,32). Ativadores utilizados para diminuir o tempo de imersão da carga como cloreto de sódio, cloreto férrico, nitrato de prata, nitrato de zinco ou acetato de sódio quase sempre são adicionados ao banho cromatizante ⁽²⁷⁾.

As camadas de cromatização formadas sobre o zinco apresentam diferentes colorações, sendo as mais comuns: incolor, azul, amarela, verde-oliva e preta ^(33,34). Essa gama de cores tem uma infinidade de aplicações, que na maior parte é de caráter estético. As cores obtidas estão relacionadas à espessura e composição do filme, além de outras propriedades como dureza e resistência à corrosão ^(27,34). As camadas incolores são constituídas predominantemente de cromo III. Já a camada amarela e verde contém maior quantidade de cromo hexavalente. Em relação à espessura, não existe consenso entre os pesquisadores sobre a faixa exata da espessura das camadas cromatizadas ⁽²⁷⁾. Alguns acreditam que a espessura seja

na ordem de 1 μm , sendo que outros afirmam que não pode exceder a 0,5 μm ⁽²⁷⁾. Na prática não é comum determinar a espessura de camada cromatizada, mesmo porque as técnicas envolvidas não são muito simples. O método mais seguro para apenas indicar a presença da camada de cromatização é a determinação de pico de cromo em Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS ⁽³⁷⁾.

Como parâmetro de controle, o pH do banho de cromatização é de extrema importância, influenciando tanto na coloração como na espessura das camadas cromatizadas ^(27, 29). Os banhos de cromatização possuem um pH muito baixo e por esta razão deve-se desconsiderar que houve um acréscimo dimensional correspondente à espessura da camada cromatizada, uma vez que, durante a cromatização acontece o ataque ao zinco que pode sofrer redução de 0,7 a 2,5 μm ^(35,36). Por esse motivo, deve-se evitar cromatizar camadas inferiores a 5 μm , pois poderá ocorrer a remoção total da camada de zinco nas zonas de baixa densidade de corrente ^(35,36). Após a imersão no cromatizante, a camada de cromatização deve ser lavada o mais rápido possível. No entanto, uma lavagem prolongada pode dissolver os compostos de cromo solúveis, o que pode afetar as suas características protetoras.

2.6.3 Secagem

Após a lavagem, a camada cromatizada deve ser submetida à secagem, podendo-se utilizar aquecimento em estufas, ar quente ou imersão em água quente, não devendo ultrapassar 60°C. O efeito prejudicial de temperatura excessiva se deve ao fato de que a cromatização recém formada tem baixa dureza e baixa resistência à abrasão, podendo sofrer danificação mecânica ⁽²⁷⁾. Após a secagem, geralmente feita em centrífugas, a camada cromatizada já apresenta dureza maior, porém esta dureza continua aumentando ainda durante alguns dias. Após 24 horas, o revestimento já atinge de 80 à 90% de sua resistência à abrasão máxima ⁽²⁷⁾.

Por esse motivo, as camadas cromatizadas, adequadamente lavadas e secas, devem ser submetidas a um envelhecimento de 24 horas à temperatura ambiente e qualquer tipo de ensaio deve ser realizado somente após este período.

2.6.4 Aumento da Resistência à Corrosão

A proteção que a camada cromatizada confere ao zinco é devido a parcial impermeabilidade da camada cromatizada assegurada pela presença de compostos insolúveis de cromo trivalente, que formam uma barreira entre o metal e o meio, impossibilitando o ataque ao metal ⁽²⁷⁾. Como qualquer outra barreira, a camada cromatizada não é perfeita, apresentando fissuras e poros detectáveis em análises de laboratório.

Nestas discontinuidades, as condições de molhamento determinam a durabilidade da camada cromatizada, que dissolve-se, seja por exposição a ambientes com alta umidade relativa, seja pela ação das chuvas. Por outro lado, em ambientes secos, a camada impedirá por tempo muito maior a corrosão do metal protegido. Além disso, em ambientes altamente alcalinos, geralmente com pH superior a 12,5 como por exemplo, peças em contato direto com o cimento em ambientes urbanos, a taxa de corrosão é similar e não justifica o uso de cromatização da camada de zinco depositada ⁽⁵⁾.

De forma geral, experiências mostram a superioridade da camada cromatizada, comparada ao não-cromatizado. Logo, a superioridade na resistência à corrosão pode variar devido às condições de exposição, à natureza das camadas obtidas e às condições de composição dos banhos de cromatização.

Os ensaios acelerados de corrosão indicados para se avaliar camadas cromatizadas aplicadas sobre o revestimento de zinco são os de exposição à câmara de névoa salina e a câmara úmida ⁽³⁷⁾. Camadas de zinco, independente da espessura, imersas apenas em ácido nítrico ou com cromatização incolor não devem ser submetidas ao ensaio em câmara de névoa salina ⁽³⁷⁾. Embora os ensaios de corrosão acelerada não apresentem correlação com a vida útil do revestimento de zinco cromatizado, até o presente momento é um dos ensaios de maior aceitabilidade de desempenho mais utilizado.

2.7 Controle dos Banhos por Meio de Célula de Hull

2.7.1 Fundamentos

A qualidade de um depósito eletrolítico, em particular os obtidos através dos modernos banhos brilhantes, está subordinada, principalmente, à manutenção da composição do eletrólito e a concentração dos abrillantadores dentro dos limites de variações ⁽⁹⁾. Por outro lado, uma condição de operação como a temperatura, por exemplo, tem sempre um ponto ótimo, porém sempre correlacionado às outras variáveis de operação, como densidade de corrente, pH, agitação e relação entre concentrações tradicionais. Na prática, nem sempre este ponto ótimo é determinado, já que pelos métodos comuns seriam exaustivas as etapas necessárias para fazê-lo.

Antigamente, quando os banhos eletrolíticos eram relativamente simples na sua composição e condições de operação, era comum que as correções que se faziam necessárias fossem efetuadas na prática segundo a experiência adquirida com a observação de resultados anteriores ⁽⁹⁾. Posteriormente, adotou-se o controle analítico, que hoje, ainda permanece como um valioso auxiliar do técnico em eletrodeposição, não satisfazendo plenamente, devido à dificuldade de determinar por análise certos produtos orgânicos e inorgânicos usados em abrillantadores e niveladores, além de impurezas metálicas e produtos de decomposição ⁽⁴⁸⁾.

Assim, na prática, é comum o técnico defrontar-se com problemas em recomendar as correções necessárias, mesmo conhecendo através das análises químicas, a composição dos banhos. Atualmente, o analista em eletrodeposição dispõe de um auxiliar que se tornou indispensável no controle do aperfeiçoamento dos banhos galvânicos: a célula de Hull.

A característica mais notável da célula de Hull é que realizando um único ensaio, com intensidade de corrente constante, obtém-se o equivalente a inúmeros ensaios com densidade de correntes diversas. Por exemplo, aplicando-se uma densidade de corrente de 3A, obtém-se no cátodo zonas em que a densidade de corrente é de 0 - 0,3 - 1,2 - 2,1 - 3,0 - 4,2 - 5,7 - 7,8 - 10 e 15,3 A/dm² da direita para a esquerda, no painel padrão do ensaio (Figura 7 – b). É óbvia a facilidade com que se pode, então, determinar a densidade de corrente ótima para um determinado

banho, assim como, em que zona há ocorrência de aspectos não desejados ⁽⁹⁾. Com esse dispositivo é possível ainda determinar a melhor temperatura e pH de operação, a concentração ótima de aditivos específicos, a influência de inúmeras impurezas, a eficiência de purificadores, entre outros, com ensaios relativamente simples. Dessa forma, torna-se vantajoso sua aplicação, pois se fossem efetuados por outros métodos, demandariam um grande número de ensaios, bem como um tempo excessivo.

2.7.2 Princípio da Célula de Hull

A célula de Hull, propriamente dita, consiste em uma cuba construída em cerâmica, PVC ou Plexiglass, com base trapezoidal, conforme Figura 7 – a):

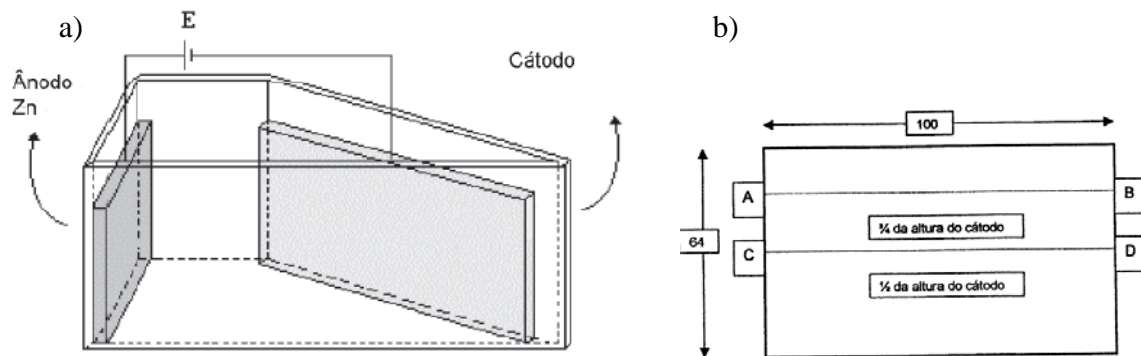


Figura 7: a) Diagrama esquemático da célula de Hull; b) Painel da célula de Hull mostrando a zona de exame em mm. Fonte: Silva G.P.

A capacidade é de 267 ml, porém existem outros modelos para 250ml e 1000 ml. Os cátodos podem ser de aço, cobre, ou latão polido, tendo 100 mm de comprimento x 64 mm de altura e 0,5 mm de espessura. A geometria e as dimensões da célula são muito importantes, porque nelas estão baseados todos os cálculos referentes à distribuição da corrente primária ⁽⁴⁸⁾.

Os anodos devem ser apropriados ao eletrólito que se pretende testar. A corrente contínua demanda um retificador especial, equipado com amperímetro e voltímetro do tipo móvel (bobina móvel) e regulagem de grande sensibilidade. Frente à posição e variação de distância entre o cátodo e o anodo, com uma intensidade de corrente fixa na célula, obtém-se densidades de correntes diversas no sentido longitudinal do cátodo. Dessa forma, estabeleceram-se curvas que têm precisão

suficiente para aplicações práticas já que a distribuição de corrente é mais uniforme, independente do eletrólito.

Hull desenvolveu uma função logarítmica que determina as densidades de corrente que atingem cada região do anodo para uma determinada corrente aplicada, de acordo com a equação ⁽⁹⁾:

$$i = I (10,38 - 5,24 \log D)$$

onde,

i = densidade de corrente (A/dm^2)

I = corrente total aplicada (A)

D = distribuição do anodo a partir da extremidade mais próxima do cátodo em mm

A partir desta função, Hull criou escalas que colocadas sobre as placas eletrodepositadas fornecem as densidades de corrente que atingiram as diferentes regiões.

A temperatura de ensaio deve ser igual à temperatura em que o eletrólito normalmente é operado, salvo se o ensaio procurar determinar alguma temperatura. A agitação do eletrólito não é recomendada, pois pode gerar vórtices que ocasionam um fluxo não homogêneo do banho em todo o cátodo, distorcendo o resultado.

Quando se utilizam anodos insolúveis, a mesma amostra de solução eletrolítica ensaiada pode ser usada de seis à oito vezes. Quando se utilizam anodos solúveis não é recomendável fazer mais do que duas ou três análises com a mesma solução.

O teste da célula de Hull é bastante sensível à variações na composição do eletrólito; variações na concentração de aditivos, como abrillantadores; alterações de pH e temperatura e presença de impurezas ⁽⁴⁸⁾.

Pela comparação dos resultados dos ensaios com outros banhos padrões ou tabelas existentes, pode-se conhecer rapidamente o defeito ou deficiência e proceder a correção na própria célula, mediante a adição dos produtos necessários. A quantidade do produto adicionado à célula, multiplicado 3,74 vezes dará a quantidade por litro de banho. Geralmente uma composição ideal apresenta um depósito uniforme e brilhante ⁽⁹⁾.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Metodologia

A metodologia do estudo consistiu em avaliar comparativamente o desempenho de três banhos de eletrodeposição de zinco. Serão estudadas a solução atual de banho alcalino cianídrico o qual se deseja substituir, e duas alternativas comerciais de banho ácido a base de cloreto de potássio, a qual se deseja migrar.

Para realizar os testes práticos, foi utilizada uma célula de Hull, conforme Figura 8, e uma linha completa de galvanização em escala piloto, conforme Figura 9, construída exclusivamente para estes procedimentos. Neste trabalho, para facilitar o tratamento, chamaremos de BCNI o banho alcalino cianídrico e BACG e BACS os dois banhos ácidos comerciais avaliados. Para uma melhor caracterização do desempenho por solução comercial, todas as etapas do processo e seus produtos químicos foram avaliados conjuntamente, não havendo utilização misturada de formulações. Logo, os produtos químicos de todas as etapas, desde o pré-tratamento, passando pela eletrodeposição, até o pós-tratamento, foram avaliados a partir do fornecimento completo de cada formulação estudada.

Todas as condições operacionais, sequência das etapas da linha e concentrações foram seguidas para poder avaliar de forma simulada o desempenho de cada processo descrito por cada formulação. O objetivo é seguir suas recomendações como uma receita de operação a fim de identificar fragilidades e pontos fortes de cada formulação.

Para identificar qual o melhor processo entre os dois banhos ácidos, foi necessário estabelecer diversas condições de trabalho, variando-se parâmetros principais de controle assim como o efeito das principais formulações e aditivos. Para toda condição avaliada em uma faixa extrema da especificação técnica, ou seja, faixa máxima ou mínima, ter-se-á todas as outras mantidas na condição ideal especificada de cada fornecedor, para não interferir no efeito do resultado.

Além disso, todas as simulações na linha piloto foram reproduzidas em triplicata para reduzir possíveis fontes de ruído que possam interferir na análise dos resultados. Toda água utilizada na dissolução dos produtos químicos e lavagens foi

coletada da mesma fonte da linha industrial, captada no Rio dos Sinos, em Sapucaia do Sul.

Outro ponto fundamental diz respeito às simulações em linha piloto. Os testes foram conduzidos em banhos pilotos parados, ou seja, diferentemente do processo industrial que deseja replicar, o qual executa as etapas em processo rotativo.

3.2 Materiais e Equipamentos Utilizados

Nos ensaios na célula de Hull, conforme visto na Figura 8, foram utilizados: uma célula de Hull cerâmica de 264 ml; um anodo de zinco de dimensões 5,6 x 5,7 x 0,6cm com pureza de 99,96%, conforme fabricante; uma fonte de corrente digital de alimentação DC variável, modelo MPL – 1303 da Minipa, saída regulável com capacidade de 30 V e 3 A, usada na etapa de deposição da Célula de Hull e linha piloto.

Na construção da linha piloto, como pode ser visto na Figura 9, foram utilizados os seguintes componentes: 15 cubas retangulares tamanho 20 x 15 x 10 cm de acrílico para o acondicionamento dos banhos não aquecidos; 2 recipientes de vidro para acondicionamento dos banhos aquecidos. A tensão elétrica necessária no desengraxe eletrolítico foi fornecida por um conversor de corrente CA/CC Minitec modelo RMF20, do fabricante Tecnovolt; quatro anodos de zinco com pureza 99,96 % em formato de disco, com diâmetro médio de 5 cm e espessura média de 1,7 cm; dois barramentos de cobre cobertos com proteção de PVC; Gancheiras de aço ABNT1008 coberto com PVC para realizar o contato entre banhos, pregos e barramentos; um termostato para ensaios que exigem aquecimento do banho de zinco; um aquecedor elétrico para os banhos aquecidos; dois termômetros para monitorar a temperatura dos banhos aquecidos; um Multitest ET2042 da Minipa, para monitorar a corrente e tensão aplicadas; um pHmetro portátil MP120, marca Toledo e medidores de papel tornasol para monitorar o pH; um cronômetro digital para controle dos tempos de imersão.

Para os ensaios em que precisou fazer o resfriamento do banho para simular condições de baixas temperaturas, utilizou-se a aplicação de gelo envolvendo a

parte externa da cuba eletrolítica, conforme imagem (h) da Figura 10, onde são apresentadas as principais etapas da linha piloto.



Figura 8: Célula de Hull em funcionamento: como cátodo, uma chapa de aço e como anodo, uma chapa de zinco.



Figura 9: Linha piloto construída em escala laboratorial.

Para a montagem do processo cianídrico, foram utilizados os seguintes reagentes: desengraxante em pó químico; desengraxante em pó eletrolítico; HCl; Inibidor para HCl; purificador para banho de zinco; abrillantador para banho de zinco; NaOH; NaCN; HNO₃; cromatizante à base de Cr³⁺; água de canalização comum.

Para a montagem do processo ácido, foram utilizados os seguintes reagentes: desengraxante químico em pó; HCl; inibidor para HCl; desengraxante eletrolítico em pó; ZnCl₂; KCl; H₃BO₃; nivelador para banho de zinco; abrillantador para banho de zinco; HNO₃; cromatizante à base se Cr³⁺; água de canalização comum.

Todos os reagentes utilizados foram de grau comercial, cedidos pelos próprios fabricantes das soluções eletrolíticas.



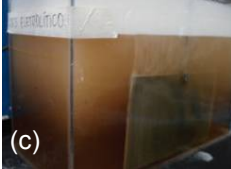
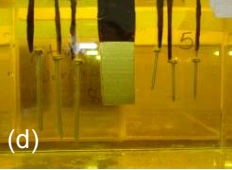










Etapas da linha piloto	Ilustrações	
	Imagem 1	Imagem 2
Desengraxe Químico	 (a)	
Desengraxe Eletrolítico	 (b)	 (c)
Decapagem	 (d)	 (e)
Eletrodeposição	 (f)	 (g)
Temperatura Baixa	 (h)	 (i)
Temperatura Alta	 (j)	 (k)
Ativação Nítrica	 (l)	
Cromatizante	 (m)	
Lavagem a Quente	 (n)	

Figura 10: Principais etapas da linha em escala de laboratório, onde foram realizadas as simulações de eletrodeposição.

3.3 Amostras

3.3.1 Cátodo

Os testes de simulação do processo completo de galvanização foram realizados utilizando-se como matéria-prima para o cátodo, pregos e chapas de aço baixo carbono com áreas específicas. As duas bitolas de pregos selecionadas são comercialmente conhecidas como 12x12CC e 16x24CC, do segmento de mercado Marceneiro e Construção Civil. Os pregos foram escolhidos com base na criticidade de galvanização do processo atualmente utilizado na Fábrica de Pregos. Adicionalmente, a chapa de aço plana de formato retangular foi especialmente preparada como amostra para complemento da análise visual e medição de espessura do depósito. O objetivo é avaliar condições diversificadas para auxiliar na análise da qualidade do produto depositado. A Tabela 9 apresenta informações dos corpos de prova em análise, e as figuras 11 e 12 ilustram as amostras brutas do processo de conformação dos pregos e de preparação da chapa metálica.

Tabela 9: Modelos de pregos e chapas utilizados nos experimentos.

Amostra	Dimensional ^a	Aço ^b	Superfície ^c
Prego 12 x 12	1,87 x 28mm	GG1008A	Polida
Prego 16 x 24	2,84 x 55mm	GG1015A	Não polida
Chapa de aço	25 x 40mm	ABNT1010	Não polida

a - Valores nominais; b - Aços com denominação GG de classificação comercial; c - Polimento mecânico.



Figura 31: Modelos de pregos utilizados nos experimentos de galvanização. À esquerda, pregos em escala 16x24, e à direita, pregos escala 12x12.



Figura 14: Chapa de aço retangular, utilizada nos experimentos de eletrodeposição.

As amostras de pregos avaliadas foram produzidas nas máquinas de corte da Fábrica de Pregos a partir do arame trefilado de fio máquina. A superfície dos pregos e das chapinhas são mantidas para os testes em protótipo, da mesma forma como são galvanizadas atualmente na linha de eletrodeposição alcalina cianídrica da empresa.

A amostra utilizada nos ensaios em célula de Hull é uma chapa metálica de dimensional padronizado pelo teste. A matéria-prima da chapa da célula de Hull é a mesma que foi usada para confeccionar a chapa retangular usada para os ensaios na linha protótipo de galvanização.

Para mergulhar as amostras de pregos nos banhos, foram preparadas gancheiras individuais de aço comercial GG1008 para fornecer, além da sustentação do prego imerso, a condutividade elétrica necessária na eletrodeposição e no desengraxe eletrolítico. Toda sua superfície foi isolada, exceto em suas extremidades, para minimizar o acréscimo de área catódica.

Após definido o escopo, a etapa de testes foi dividida em três partes: primeiramente, foram realizados todos os testes selecionados com o banho de zinco cianídrico BCNI, posteriormente, foram realizados os testes com o banho ácido BACG e por último o banho ácido BACS. Em cada simulação do processo foram metalizados três pregos 12x12, três pregos 16x24 e uma chapa metálica retangular, totalizando sete amostras por ensaio.

O cálculo da área individual das amostras assim como da área catódica e anódica total por ensaio é apresentado na Figura 13.

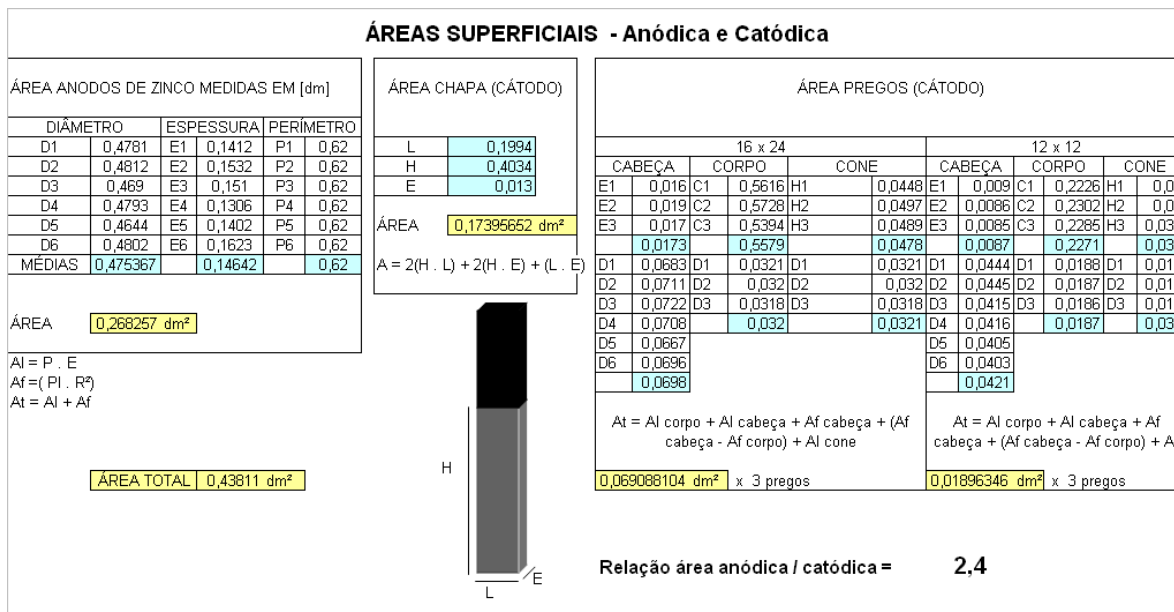


Figura 13: Cálculo das áreas dos corpos de prova utilizados nos ensaios.

3.3.2 Ânodo

Os corpos de prova de zinco de 99,96 % de pureza, usados como anodos nos banhos de deposição, foram preparados em forma de disco de 4,7 cm de diâmetro x 1,5 cm de espessura. Os mesmos foram ligados ao barramento de cobre que simula o pólo positivo da célula eletrolítica. Para o ensaio de célula de Hull, foi utilizado um ânodo com a mesma especificação de composição química, em formato quadrado de 60cm de aresta e 8 cm de espessura.

A Tabela 10 apresenta a composição química dos ânodos de zinco utilizados.

Tabela 10: Composição química do ânodo de zinco utilizado nos experimentos.

Denominação	Teor de Zn	Teor Máximo de Impurezas ^a		
		Pb	Cd	Fe
Liga Zn ₄	99,96%	0,004%	0,003%	0,002%

a - Valores especificados pelo fornecedor

3.4 Formulação dos Banhos

As Tabelas 11, 12 e 13 apresentam a concentração específica dos principais componentes de cada formulação testada nas soluções de limpeza, deposição e pós-tratamento.

A montagem das soluções em todas as etapas, assim como manutenções químicas e cuidados especiais foram seguidos conforme as informações contidas nos boletins técnicos das formulações.

Tabela 11: Composição do banho alcalino cianídrico BCNI.

BANHO	CONCENTRAÇÕES	Mínimo	Máximo	Ideal	Realizado
Desengraxe Químico	Concentração	65 g.L ⁻¹	75 g.L ⁻¹	70 g.L ⁻¹	70 g.L ⁻¹
Desengraxe Eletrolítico	Concentração	60 g.L ⁻¹	80 g.L ⁻¹	70 g.L ⁻¹	70 g.L ⁻¹
Decapante	Concentração de HCl P.A.	25 % v/v	30 % v/v	27,5 % v/v	27,5 % v/v
	Concentração inibidor	30 mL.L ⁻¹	50 mL.L ⁻¹	40 mL.L ⁻¹	40 mL.L ⁻¹
Banho de zinco	Relação NaCN/Zn	2,7	3,2	2,9	2,9
	Concentração NaOH	80 g.L ⁻¹	90 g.L ⁻¹	85 g.L ⁻¹	85 g.L ⁻¹
	Concentração de zinco metálico	18 g.L ⁻¹	23 g.L ⁻¹	20,5 g.L ⁻¹	20,5 g.L ⁻¹
	Concentração purificador	0,25 mL.L ⁻¹	0,35 mL.L ⁻¹	0,30 mL.L ⁻¹	0,30 mL.L ⁻¹
	Concentração abrillantador	0,42 mL.L ⁻¹			0,42 mL.L ⁻¹
Ativação Nítrica	Concentração de HNO ₃	0,5 %			0,5 %
Cromatização	Concentração cromatizante trivalente	2 %	6 %	4,5 %	4,5 %

Os valores correspondentes à coluna “Mínimo” e “Máximo” correspondem às tolerâncias de concentração que devem ser atendidas para uma operação controlável.

A coluna “Ideal” corresponde à concentração considerada ideal para cada formulação específica avaliada e a coluna “Realizado” diz respeito a concentração utilizada neste estudo durante as simulações da linha piloto e célula de Hull.

Tabela 12: Composição do banho ácido BACG.

BANHO	CONCENTRAÇÕES	Mínimo	Máximo	Ideal	Realizado
Desengraxe Químico	Concentração de desengraxante	20 g.L ⁻¹	40 g.L ⁻¹	30 g.L ⁻¹	30 g.L ⁻¹
Decapante	Concentração de HCl (PA)	30 %			30 %
	Concentração de HCl (banho)	50 %			50 %
	Concentração de inibidor	0,5 % v/v de HCl	2 % v/v de HCl	1,75 % v/v de HCl	1,75 % v/v de HCl
Desengraxe Eletrolítico	Concentração de desengraxante	5 % v/v	12 % v/v	8,5 % v/v	8,5 % v/v
Ativação Nítrica	Concentração de HCl (PA)	30 %			30 %
	Concentração de HCl (banho)	2 %			2 %
Banho de Zinco	Concentração cloreto de zinco	39,5 g.L ⁻¹	80 g.L ⁻¹	50 g.L ⁻¹	63 g.L ⁻¹
	Concentração cloreto de potássio	185 g.L ⁻¹	225 g.L ⁻¹	206 g.L ⁻¹	206 g.L ⁻¹
	Concentração de zinco metal	18,8 g.L ⁻¹	33,8 g.L ⁻¹	26 g.L ⁻¹	26 g.L ⁻¹
	Concentração de ácido bórico	22,5 g.L ⁻¹	37,5 g.L ⁻¹	26,3 g.L ⁻¹	26,3 g.L ⁻¹
	Concentração de nivelador	30 mL.L ⁻¹	60 mL.L ⁻¹	40 mL.L ⁻¹	40 mL.L ⁻¹
	Concentração abrillantador	0,25 mL.L ⁻¹	0,75 mL.L ⁻¹	0,5 mL.L ⁻¹	0,5 mL.L ⁻¹
Ativação Nítrica	Concentração de HNO ₃ (PA)	65 %			65 %
	Concentração de HNO ₃	0,50 % v/v			0,50 % v/v
Cromatizante	Concentração cromatizante trivalente	2 %	12 %	9 %	9 %

Tabela 13: Composição do banho ácido BACS.

BANHO	CONCENTRAÇÕES	Mínimo	Máximo	Ideal	Realizado
Desengraxe Químico	Concentração de desengraxante	20 g.L ⁻¹	40 g.L ⁻¹	30 g.L ⁻¹	30 g.L ⁻¹
Decapante	Concentração de HCl (PA)	30 %			30 %
	Concentração de HCl (banho)	50 % v/v			50 % v/v
	Concentração de inibidor	1 % v/v de HCl	10 % v/v de HCl	---	2 % v/v de HCl
Desengraxe Eletrolítico	Concentração de desengraxante	250 g.L ⁻¹			250 g.L ⁻¹
Ativação Nítrica	Concentração de HCl (PA)	30 %			30 %
	Concentração de HCl (banho)	5 % v/v			5 % v/v
Banho de Zinco	Concentração de cloreto de zinco	50 g.L ⁻¹	100 g.L ⁻¹	80 g.L ⁻¹	75 g.L ⁻¹
	Concentração de cloreto de potássio	200 g.L ⁻¹	210 g.L ⁻¹	210 g.L ⁻¹	205 g.L ⁻¹
	Concentração de zinco metal	25 g.L ⁻¹	50 g.L ⁻¹	---	35 g.L ⁻¹
	Concentração de ácido bórico	20 g.L ⁻¹	25 g.L ⁻¹	25 g.L ⁻¹	22,5 g.L ⁻¹
	Concentração de nivelador	30 mL.L ⁻¹	45 mL.L ⁻¹	40 mL.L ⁻¹	40 mL.L ⁻¹
	Concentração de abrillantador	2 mL.L ⁻¹			2 mL.L ⁻¹
Ativação Nítrica	Concentração de HNO ₃ (PA)	65 %			65 %
	Concentração de HNO ₃	0,25 % v/v	1 % v/v	---	0,5 % v/v
Cromatizante	Concentração de cromatizante trivalente	5 % v/v	15 % v/v	7 % v/v	7 % v/v

3.5 Condições operacionais do processo

Assim como nas formulações químicas, as condições operacionais foram rigorosamente seguidas de acordo com as especificações relatadas nos boletins técnicos de cada solução. As Tabelas 14, 15 e 16 apresentam as especificações dos principais parâmetros de processo.

Tabela 14: Condições operacionais do processo do banho alcalino cianídrico BCNI.

BANHO	PARÂMETRO DE CONTROLE	Mínimo	Máximo	Ideal	Realizado
Desengraxe Químico	Temperatura	70° C	90° C	80° C	80° C
	Tempo	5 min			5 min
Desengraxe Eletrolítico	Temperatura	25° C			21° C
	Tensão	4 V	6 V	5 V	5 V
	Tempo	5 min			5 min
Decapante	Temperatura	25° C			21° C
	Tempo	9 min			9 min
Banho de Zinco	Temperatura	15° C	35° C	25° C	21° C
	Corrente	Variável			0,43 A
	Densidade de Corrente	0,5 A.dm ⁻²	1,5 A.dm ⁻²	1 A.dm ⁻²	1 A.dm ⁻²
	Tempo	65 min			65 min
	Relação superfície anódica : catódica	---	2,5 para 1	---	2,4 para 1
Ativação Nítrica	pH	1,3	1,9	1,6	1,6
	Temperatura	Ambiente		25° C	21° C
Cromatização	Temperatura	20° C	29° C	25° C	21° C
	pH	1,3	1,9	1,6	1,6
	Tempo de cromatização	10 s	90 s	30 s	22 s
Água Quente	Temperatura	50°C	60° C	55° C	55° C
	Tempo	1min 25 s			1min25 s

Os valores correspondentes à coluna “Mínimo” e “Máximo” correspondem à faixa de operação que deve ser atendida para um processo controlável.

A coluna “Ideal” corresponde ao ajuste do parâmetro em um valor considerado ideal para operação, e a coluna “Realizado” diz respeito ao valor que foi regulado cada parâmetro neste estudo, durante as simulações da linha piloto.

Tabela 15: Condições operacionais do processo do banho ácido BACG.

BANHO	PARÂMETROS DE CONTROLE	Mínimo	Máximo	Ideal	Realizado
Desengraxe Químico	Temperatura	Ebulição		80 ° C	80 ° C
	Tempo de desengraxe	3 min	10 min	10 min	10 min
Decapante	Tempo de decapagem	2 min	20 min	10 min	10 min
	Temperatura	20 ° C	40 ° C	25 ° C	21 ° C
Desengraxe Eletrolítico	Temperatura	10 ° C	70° C	25 ° C	21 ° C
	Relação superfície anódica : catódica	1 para 1			1 para 1
	Tensão	6 V	12 V	9 V	4 V
	Tempo de eletrólise anódica	6 min			6 min
Ativação Clorídrica	Tempo de ativação	1 min			1 min
	Temperatura	25° C			21° C
Banho de Zinco	Temperatura	1° C	50° C	25° C	25° C
	Corrente	---	---	---	0,43 A
	Densidade de corrente	0,5 A.dm ⁻²	8 A.dm ⁻²	Variável	1 A.dm ⁻²
	Tempo de eletrólise	35 min	45 min	40 min	40 min
	pH	4	5,5	5	5
	Relação superfície anódica : catódica	---	2,5 para 1	---	2,4 para 1
Ativação Nítrica	Tempo de ativação	30 s			30 s
	Temperatura	25° C			21° C
Cromatizante	Temperatura	21° C	32° C	27° C	21° C
	Tempo de cromatização	45 s	70 s	60 s	60 s
	pH	1,7	2,2	2	2
Água Quente	Temperatura	40° C	60° C	50° C	50° C
	Tempo	60 s	90 s	75 s	75 s

Na etapa de desengraxe eletrolítico, apresentada na Tabela 15, utilizou-se, neste caso específico, uma tensão menor que o valor mínimo recomendado, 4V, pois no valor mínimo 6 V ocorreu a formação excessiva de espuma, atingindo os contatos dos barramentos.

Para os três banhos avaliados a densidade de corrente catódica foi ajustada em 1 A.dm⁻² regulando a corrente aplicada na fonte de corrente DC.

Tabela 16: Condições operacionais do processo do banho ácido BACS.

BANHO	PARÂMETROS DE CONTROLE	Mínimo	Máximo	Ideal	Realizado
Desengraxe Químico	Temperatura	80 ° C	90 ° C	---	80° C
	Tempo de desengraxe	8 min	10 min	---	10 min
Decapante	Tempo de decapagem	5 min	10 min	---	5 min
	Temperatura	Ambiente			21° C
Desengraxe Eletrolítico	Temperatura	Ambiente			21 ° C
	Relação superfície anódica : catódica	1 para 1			1 para 1
	Tensão	5 V	12 V	---	5 V
	Tempo de eletrólise anódica	1min	3 min	---	3 min
Ativação Clorídrica	Tempo de ativação	30 s			30 s
	Temperatura	Ambiente			21° C
Banho de Zinco	Temperatura	20° C	25° C	---	21° C
	Corrente	Variável			0,43 A
	Densidade de corrente	1 A/dm ²	4 A/dm ²	---	1 A/dm ²
	Tempo de eletrólise	25 min	50 min	---	40 min
	pH	5,4	5,7	---	5,5
	Relação superfície anódica : catódica	1 para 1	2,5 para 1	---	2,4 para 1
Ativação Nítrica	Tempo de ativação	10 s	20 s	---	15 s
	Temperatura	Ambiente			21° C
Cromatizante	Temperatura	Ambiente			21° C
	Tempo de cromatização	10 s	30 s	---	20 s
	pH	1,7	2,1	---	1,9
Água Quente	Temperatura	40° C	65° C	---	50° C
	Tempo	1min			1min

O tempo mínimo de decapagem ajustado na formulação BACS é devido à recomendação quando se tem baixa ou quase inexistente presença de óxido nas peças a depositar. Para alguns parâmetros os ajustes visaram valores considerados mais próximos entre as soluções ácidas, atendendo sua faixa de tolerância, como por exemplo as temperaturas.

3.6 Seqüência dos Banhos

A simulação das etapas do processo indicadas foram seguidas rigorosamente visando avaliar as condições propostas pelas formulações. A linha em escala laboratorial (linha piloto) foi montada conforme a linha de galvanização real da fábrica de pregos, para simulações em banho cianídrico, salvo algumas águas de

lavagem que foram retiradas para aumentar a velocidade dos testes. A sequência dos banhos ácidos foi montada conforme a indicação das formulações estudadas. As Figuras 14 e 15 mostram as seqüências dos banhos cianídrico e ácido, respectivamente, as quais foram aplicadas na simulação do processo de galvanização eletrolítica dos pregos.

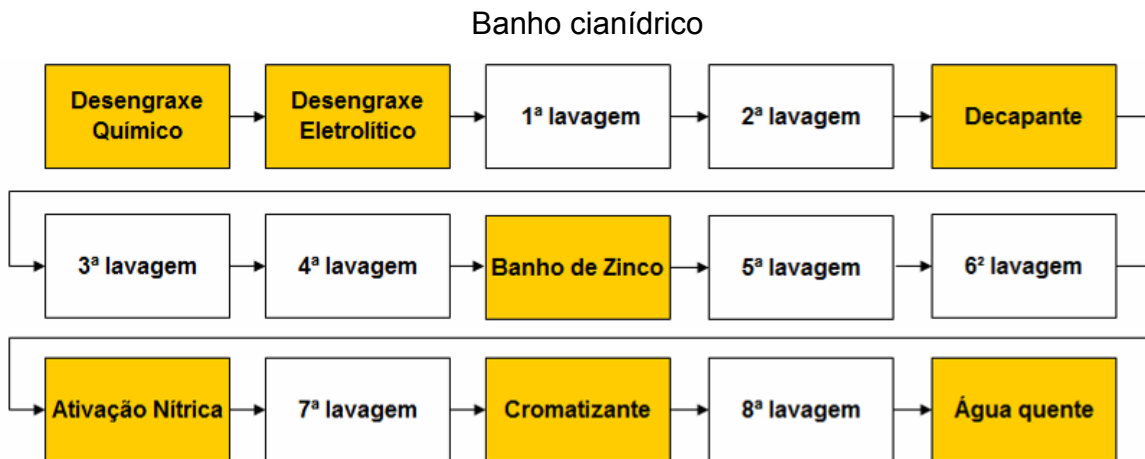


Figura 14: Seqüência da linha piloto para o processo com banho alcalino cianídrico.

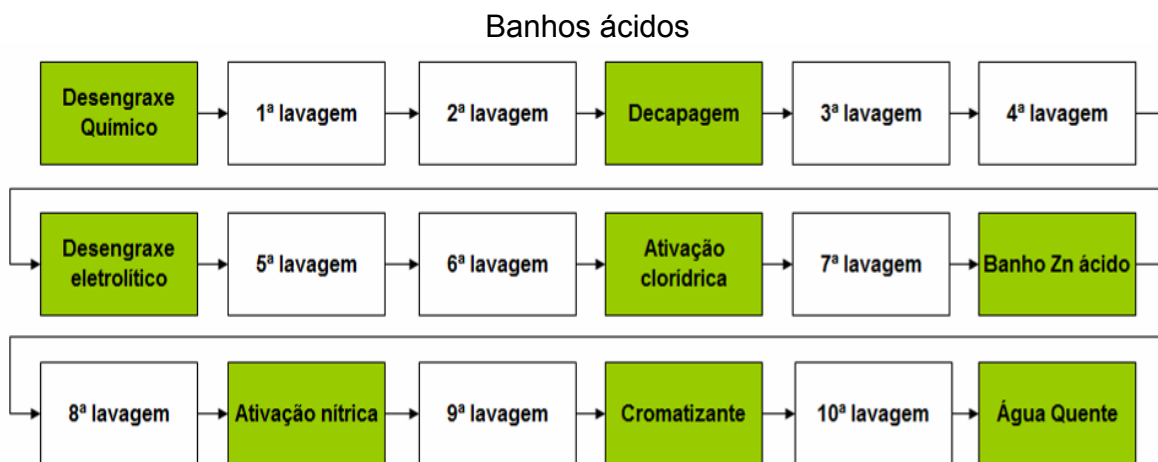


Figura 15: Seqüência da linha piloto para os processos com banhos ácidos.

3.7 Ensaaios Realizados

Para avaliação do pré-tratamento:

Ensaio de quebra d'água: o ensaio consistiu em sujar propositalmente as amostras, além de oxidadas, com elementos presentes nos processos anteriores (óleo mineral e sabão de trefila) para realizar a análise da eficiência da limpeza. As amostras passaram por toda etapa de pré-tratamento da linha piloto, realizando a análise parcial do filme de água formado na superfície da chapa até o final do processo.

Para avaliação da influência dos parâmetros de operação:

Análise Visual: as amostras em triplicata produzidas na linha piloto foram avaliadas visualmente em relação ao aspecto do depósito.

Corrosão Acelerada em Câmara Úmida: o ensaio foi realizado em câmara modelo UK-MP-01/2005-S do fabricante Bass, pertencente ao Laboratório de Corrosão da UFRGS (LACOR). Para cada condição foram ensaiadas três amostras.

Espessura de Camada: utilizou-se o método de correntes parasitas (corrente de Edy) através de uma sonda ED10 acoplada a um medidor Dualscop MP20 a fim de verificar as espessuras obtidas nos diferentes procedimentos de eletrodeposição na linha piloto. Para realizar as medidas, foram utilizadas as chapinhas depositadas, por serem superfícies planas, possibilitando um fácil posicionamento da sonda. Para cada amostra foram realizadas dez medições, sendo cinco em cada lado da chapa.

Eficiência de Corrente Catódica: utilizando a Lei de Faraday, com a corrente aplicada e o tempo de deposição, determina-se a massa teórica depositada. Experimentalmente, com a determinação da espessura da camada da chapinha depositada na linha piloto e conhecendo-se sua área disponível para deposição, a densidade do zinco metal e o volume da peça, determinou-se a eficiência catódica do processo.

Ensaio de Preece – Uniformidade de Camada: O ensaio foi procedido conforme as normas ABNT NBR 7400 e ABNT NBR 6323. Foram utilizadas duas amostras de cada tamanho do prego estudado, a fim de verificar a uniformidade da camada revestida, comparando os resultados entre o banho cianídrico e os banhos ácidos.

Para avaliação da influência da formulação dos banhos:

Análise em Célula de Hull: os testes em célula de Hull foram realizados em um recipiente padrão de volume de 264 ml, com o objetivo de verificar o efeito no aspecto visual em diferentes densidades de corrente.

Curvas de Polarização: As curvas de polarização catódica foram determinadas, partindo do potencial do circuito aberto EOC até aproximadamente -1 V negativo, no sentido catódico, com velocidade de 1 mV/s. Os ensaios foram realizados no analisador de resposta Autolab PGSTAT302 do LACOR. Todas as medidas foram realizadas em solução de NaCl 3,5 % p/v. Para cada condição foi avaliada uma amostra produzida na linha piloto.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas a temperatura ambiente, na faixa de 10^{-3} à 10^5 Hz, utilizando um analisador de resposta em frequência (FRA) Autolab PGSTAT302 pertencente ao LACOR. A amplitude do sinal senoidal foi de 10 mV. Todas as medidas foram realizadas em solução de NaCl 3,5 % p/v. As chapas avaliadas foram depositadas em banhos ácidos parcialmente formulados.

Microscopia Eletrônica de Varredura: A morfologia do depósito foi caracterizada em Microscópio Eletrônico de Varredura do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, captando as imagens sobre a superfície das amostras depositadas nas diferentes condições de formulação.

4 RESULTADOS

4.1 Avaliação do Pré-Tratamento

As formulações de banhos ácidos indicaram a mesma seqüência de pré-tratamento e foram avaliadas através do teste de quebra d'água em todas as etapas de limpeza. Os banhos de pré-tratamento foram preparados utilizando os reagentes das formulações. Os parâmetros de cada etapa foram rigorosamente seguidos conforme indicação das soluções estudadas.

4.1.1 Ensaio de Quebra D'água

Nos dois pré-tratamentos avaliados, os resultados apresentaram um ponto de atenção importante em relação à ordem sugerida das etapas de pré-tratamento. A seqüência desengraxe químico – decapagem – desengraxe eletrolítico não apresentou um desempenho satisfatório, principalmente em situações mais severas, que necessitam de maior efetividade da limpeza. Em função disso, o resultado global do pré-tratamento ficou prejudicado devido à falha na etapa de remoção de óxidos da superfície metálica durante a decapagem, como visto na Figura 16.

A causa fundamental dessa falha foi em função da etapa de decapagem estar iniciando em uma peça não totalmente desengraxada. Observando as fotos (b) e (d) da Figura 16, os testes de quebra d'água mostraram que o ancoramento de água encerra-se somente após a peça ser submetida ao desengraxe eletrolítico. Isso é evidenciado pela formação do filme contínuo de água na superfície metálica. Logo, o desengraxe da peça tem que estar completo para iniciar-se qualquer processo de remoção de óxidos formados na superfície do aço, ou seja, qualquer formação de óxido que esteja coberta por um filme de graxa ou óleo tem sua remoção prejudicada, pois essa película bloqueia a exposição direta do óxido e impede a ação de remoção na decapagem.







	Pré-tratamento	Ensaio de quebra d'água – Sem agitação.	
		Foto	Observações
Seqüência de limpeza dos banhos ácidos: BACG e BACS	Condição inicial		Peça parcialmente oxidada, inicialmente suja com óleo mineral e sabão de trefila usado. (Sujidades normalmente contidas nos pregos)
	Após Desengraxe Químico		Observa-se o desengraxe parcial da peça. Após o desengraxe químico, é visível a formação de ancoramento de água.
	Após Decapagem		Baixa remoção de óxido na decapagem. A sujidade que ficou após o desengraxante químico sobre as regiões oxidadas impediu a ação do decapante. O óxido não foi removido pelo decapante porque estava coberto pela sujidade.
	Após Desengraxe Eletrolítico		Filme contínuo de água, não formou ancoramento. O desengraxe eletrolítico removeu a sujidade restante. No entanto, o óxido não removido na decapagem ficou presente na peça.
	Após ativação clorídrica (Final)		A ativação clorídrica não removeu o óxido remanescente. Presença de manchas de tonalidade verde na chapa devido ao ataque do ácido clorídrico ao aço, segundos após ser retirada.
	Decapagem após Desengraxe Químico e Eletrolítico		Com os dois desengraxantes antecedendo a decapagem, removeu-se a sujidade sobre o óxido. Assim a decapagem teve um melhor desempenho, removendo toda oxidação.

Figura 16: Resultados do ensaio de quebra d'água realizado em chapa de aço.

Dessa forma, verificou-se que a seqüência desengraxe químico – desengraxe eletrolítico – decapagem é a melhor seqüência de limpeza, pois garante a completa remoção de todas as sujidades orgânicas e inorgânicas possíveis de existirem neste

processo. Isso foi comprovado na prática, como mostra a imagem (f) da Figura 16, pois nessa sequência todo o óleo e graxa foram removidos nas duas primeiras etapas, deixando o óxido da peça livre de qualquer filme orgânico que posteriormente, foi removido na decapagem.

Adicionalmente, os testes comprovaram também que os desengraxes químicos a quente testados possuem uma capacidade de limpeza satisfatória à necessidade que se destina aplicar, sendo esse o principal agente na remoção de filmes orgânicos. A presença do desengraxe eletrolítico anódico é fundamental na remoção da sujidade restante da superfície metálica. Contudo, cabe salientar que a limpeza da peça não é satisfatória com a ação dos desengraxantes atuando isoladamente, podendo comprometer a qualidade da deposição. Logo, a ação conjunta deve ser seguida para atender às necessidades de preparação da superfície a depositar.

Em relação à etapa de ativação clorídrica, foi observado que sua função atende as necessidades de neutralização da superfície metálica. Além disso, conforme esperado, esta etapa não contribuiu com funções adicionais, como remoção de óxidos ou outros particulados inorgânicos. É importante destacar que, após essa etapa, a carga deve ser rapidamente imersa no banho de deposição, pois em poucos minutos após remover a peça do banho a mesma reage na superfície, formando um produto de coloração verde clara.

Apesar dos resultados indesejados que foram identificados em relação à ordem dos banhos de limpeza, foi seguida a ordem inicialmente recomendada pelos fornecedores para todos os ensaios em linha piloto mostrados na sequência dos estudos, visando manter a metodologia original recomendada.

4.2 Avaliação da Influência dos Parâmetros de Operação

As análises a seguir apresentadas visaram identificar, comparativamente, a influência da variação dos parâmetros de ajuste do processo em relação ao brilho e aspecto visual, uniformidade da camada e resistência à corrosão, considerados mais relevantes. Os parâmetros pH e temperatura do banho de deposição e pH do

cromatizante foram varridos da faixa mínima à máxima a fim de identificar fragilidades e pontos fortes de cada formulação estudada.

4.2.1 Análise Visual das Amostras Produzidas na Linha Piloto

O objetivo desta análise foi verificar o aspecto superficial das amostras, principalmente em relação ao brilho e sua homogeneidade, visto que a aparência do produto é um dos apelos comerciais utilizados como diferencial na qualidade. A coloração verde, amarela e vermelha, identificada em cada célula das tabelas apresentadas na análise visual correspondem ao grau de satisfação com o aspecto visual dos depósitos. A descrição identificada na cor verde é a única considerada aprovada em todos os aspectos da análise visual.

4.2.1.1 Operação em Condições Ideais

A Tabela 17 apresenta os resultados da análise visual das amostras produzidas em condições ideais de operação.

Tabela 17: Análise visual das amostras produzidas na Linha Piloto em condições ideais de operação, especificadas pelos fornecedores.

Parâmetros do Processo	Amostras	Banho Alcalino Cianídrico	Banho Ácido	
		BCNI	BACG	BACS
	Chapinha	Brilho não especular, uniforme e satisfatório. Observa-se um aspecto mais poroso da camada.	Brilho intenso, especular e uniforme em toda peça.	Brilho intenso e especular com menos intensidade na região central. (mais brilhosa nas extremidades)
Condições Ideais	Prego 12x12	Brilho não especular, uniforme e satisfatório.	Brilho intenso, especular e uniforme em toda peça.	Brilho especular porém não uniforme entre amostras. Algumas sem a tonalidade especular.
	Prego 16x24	Brilho não especular, uniforme e satisfatório.	Brilho intenso, especular e uniforme em toda peça.	Iniciou com brilho intenso, especular e uniforme, mas foi perdendo intensidade do brilho nos ensaios posteriores.

O brilho especular alcançado nos banhos ácidos em condições ideais é esteticamente muito mais intenso do que o nível atingido no banho cianídrico, porém a diferença de brilho deve ser monitorada para não gerar variações deste. Visualmente, o produto adquire diferentes níveis de brilho, o que pode causar questionamentos inexistentes no processo alcalino cianídrico atual. O BCNI, mesmo com menor brilho, mantém sua tonalidade constante, o que evita comparações. Os resultados podem ser observados nas Figuras 17, 18 e 19.

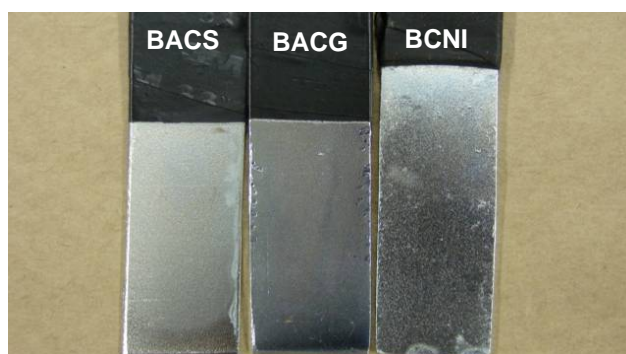


Figura 17: Chapinhas de aço galvanizadas em condições ideais de operação.

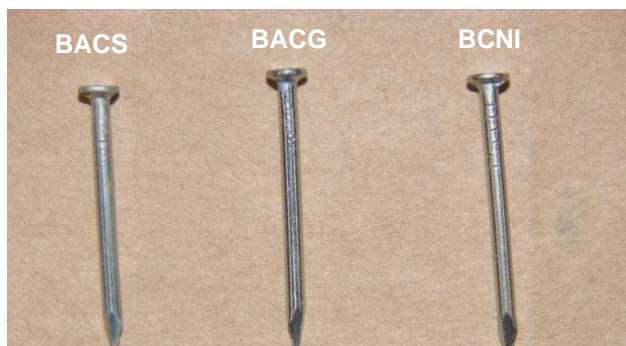


Figura 18: Prego 12x12 galvanizados em condições ideais de operação.



Figura 19: Prego 16x24 galvanizados em condições ideais de operação.

4.2.1.2 Operação em Temperatura do Banho na Faixa Máxima

A Tabela 18 apresenta os resultados da análise visual das amostras produzidas em temperatura máxima dos banhos de eletrodeposição avaliados.

Tabela 18: Análise visual das amostras produzidas na linha piloto em temperatura máxima, especificada pelos fornecedores.

Parâmetros do Processo	Amostras	Banho Alcalino Cianídrico	Banho Ácido	
		BCNI	BACG	BACS
	Chapinha	Brilho não especular, uniforme e satisfatório.	Sem brilho, opaca e esbraquiçada.	Sem brilho, opaca e esbraquiçada. Superfície porosa.
Temperatura máxima do banho	Prego 12x12	Brilho não especular, satisfatório. 2 pregos falharam.	Pouco brilho.	Sem brilho, opaco, poroso e esbraquiçado. 5 pregos falharam.
	Prego 16x24	Sem brilho, opaco e mais escurecido. 2 pregos falharam.	Pouco brilho. 1 prego falhou.	Sem brilho, opaco e esbraquiçado. Aspecto escuro nas pontas. 2 pregos falharam.

O aumento da temperatura provocou a falta de deposição em algumas amostras. O brilho das amostras ficou nitidamente prejudicado de forma geral em todos os banhos. Os aditivos não tiveram bom desempenho nessa condição, principalmente no BACS. Os resultados podem ser observados nas Figuras 20, 21 e 22.

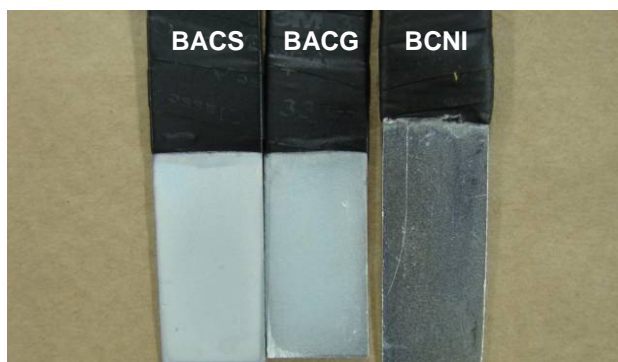


Figura 20: Chapinhas de aço galvanizadas à temperatura máxima do banho.

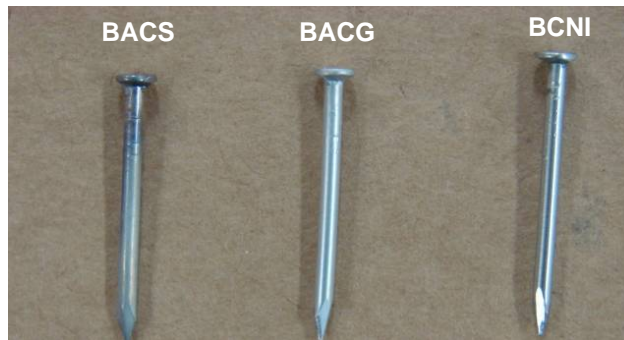


Figura 21: Prego 12x12 galvanizados à temperatura máxima do banho.

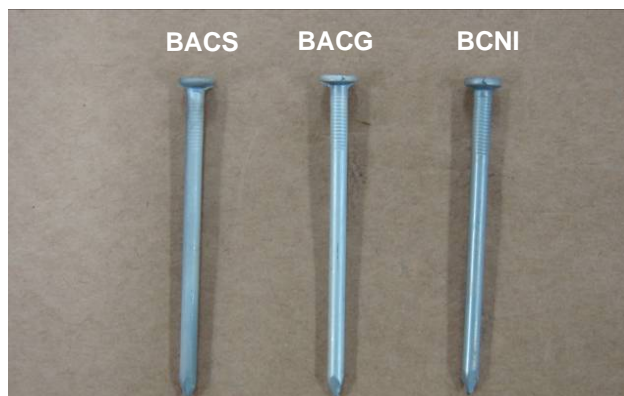


Figura 22: Prego 16x24 galvanizados à temperatura máxima do banho.

4.2.1.3 Operação em Temperatura do Banho na Faixa Mínima

A Tabela 19 apresenta os resultados da análise visual das amostras produzidas em temperatura mínima dos banhos de eletrodeposição avaliados.

Em baixas temperaturas do banho, amostras com brilho mais especular são obtidas nos banhos ácidos, porém com variações de tonalidade, tanto no mesmo ensaio quanto nos ensaios posteriores. No banho alcalino cianídrico o brilho é menor, entretanto sua intensidade mantém-se uniforme. Os resultados podem ser observados nas Figuras 23, 24 e 25.

Tabela 19: Análise visual das amostras produzidas na linha piloto, em temperatura mínima especificada pelos fornecedores.

Parâmetros do Processo	Amostras	Banho Alcalino Cianídrico		Banho Ácido	
		BCNI	BACG	BACS	BACS
	Chapinha	Brilho não especular, uniforme e satisfatório.	Brilhoso e uniforme. Mais intenso que o brilho alcançado em banhos alcalinos cianídricos.	Brilho intenso e especular com menos intensidade na região central. (mais brilhosa nas extremidades e escura no centro)	
Temperatura mínima do banho	Prego 12x12	Brilho não especular, uniforme e satisfatório.	Brilho intenso, especular e uniforme em toda peça.	Brilho intenso, especular e uniforme em toda peça.	
	Prego 16x24	Brilho não especular, uniforme e satisfatório.	Iniciou com brilho intenso e especular, mas foi perdendo intensidade nos ensaios posteriores.	Brilho intenso, especular e uniforme em toda peça.	

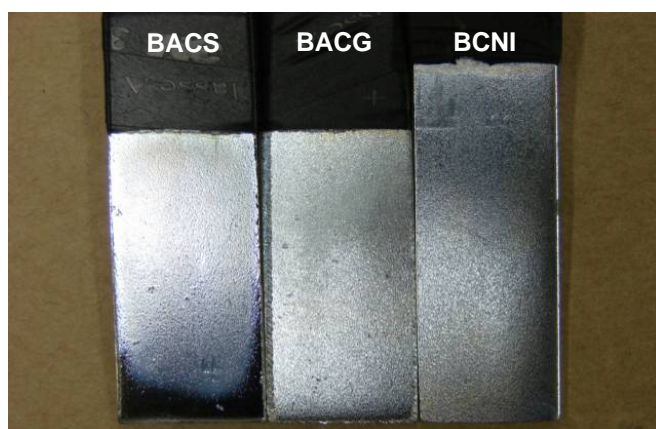


Figura 23: Chapinhas de aço galvanizadas à temperatura mínima do banho.



Figura 24: Prego 12x12 galvanizados à temperatura mínima do banho.



Figura 25: Prego 16x24 galvanizados à temperatura mínima do banho.

4.2.1.4 Operação em pH do Banho na Faixa Máxima

A Tabela 20 apresenta os resultados da análise visual das amostras produzidas em pH máximo dos banhos de eletrodeposição avaliados.

A dependência do pH do banho no controle da intensidade do brilho e coloração da camada de zinco eletrodepositada é facilmente observada pelos resultados. O BACS mostra-se muito mais sensível às variações de pH.

Tabela 20: Análise visual das amostras produzidas na linha piloto em pH do banho na faixa máxima, especificada pelos fornecedores.

Parâmetros do Processo	Amostras	Banho Alcalino Cianídrico	Banho Ácido	
		BCNI	BACG	BACS
pH do banho máximo	Chapinha		Brilho não especular, uniforme e satisfatório.	Sem brilho. Cinza escuro, visualmente comprometida. Diferentes tonalidades de cinza. Superfície da camada depositada mais rugosa.
	Prego 12x12	Não avaliado.	Brilho não especular, uniforme e satisfatório. Algumas amostras levemente amareladas.	Sem brilho. Cinza escuro. Diferentes tonalidades de cinza entre amostras. Algumas amostras rugosas com coloração mista (amarela e cinza).
	Prego 16x24		Brilho não especular, uniforme e satisfatório. Algumas amostras levemente amareladas.	Sem brilho. Cinza escuro. Diferentes tonalidades de cinza entre amostras. Algumas amostras rugosas com coloração mista (amarela e cinza).

O BACG perde o brilho especular porém iguala-se ao brilho obtido normalmente em um banho cianídrico quando seu pH afasta-se da condição ideal. Descarta-se a hipótese de problemas relacionados aos contatos na passagem de corrente, pois o resultado é muito pior somente no BACS. Os resultados podem ser observados nas Figuras 26, 27 e 28.



Figura 26: Prego 12x12 galvanizado na faixa máxima de pH do banho.

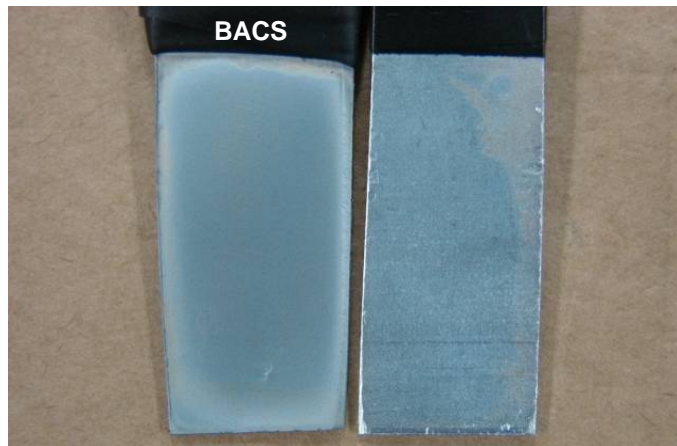


Figura 27: Chapinha galvanizada na faixa máxima de pH do banho.



Figura 28: Prego 16x24 galvanizado na faixa máxima de pH do banho.

4.2.1.5 Operação em pH do Banho na Faixa Mínima

A Tabela 21 apresenta os resultados da análise visual das amostras produzidas em pH mínimo dos banhos de eletrodeposição avaliados.

Uma maior sensibilidade do brilho verificada nas amostras do BACS pode estar relacionada à menor estabilidade dos seus aditivos, que não asseguram o mesmo desempenho às variações de pH impostas nos ensaios.

Tabela 21: Análise visual das amostras produzidas na linha Piloto, em pH do banho na faixa mínima, especificada pelos fornecedores.

Parâmetros do Processo	Amostras	Banho Alcalino Cianídrico	Banho Ácido	
		BCNI	BACG	BACS
pH do banho mínimo	Chapinha		Brilho não especular, uniforme e satisfatório.	Sem brilho. Cinza escuro. Diferentes tonalidades de cinza entre as extremidades e o centro da amostra.
	Prego 12x12	Não avaliado.	Brilho não especular, uniforme e satisfatório. Levemente superior ao BCNI.	Sem brilho. Cinza escuro. Amostras com a metade do corpo cinza escuro e na outra especular. Diferentes tonalidades de cinza entre amostras.
	Prego 16x24		Brilho não especular, uniforme e satisfatório. Algumas amostras levemente amareladas.	Sem brilho. Cinza escuro e amostras com diferentes tonalidades de cinza. 1 prego falhou.

A formação de um brilho maior nas extremidades de alguns pregos do BACS pode estar relacionada à presença de maior densidade de corrente nessa região. Nitidamente o BACS é muito mais sensível à redução do pH do banho. A faixa de especificação desse parâmetro é bem restrita e já não resiste às variações. O BACG resistiu bem à redução do pH até sua faixa mínima, apenas perdendo a intensidade do brilho. Observa-se que amostras produzidas com pH mínimo do banho podem ser notadas se comparadas às amostras produzidas em condições ideais, devido à diferença de brilho. Essa variação no aspecto visual entre amostras pequenas pode prejudicar a imagem do produto, pois perde uniformidade de brilho. Os resultados podem ser observados nas Figuras 29, 30 e 31.

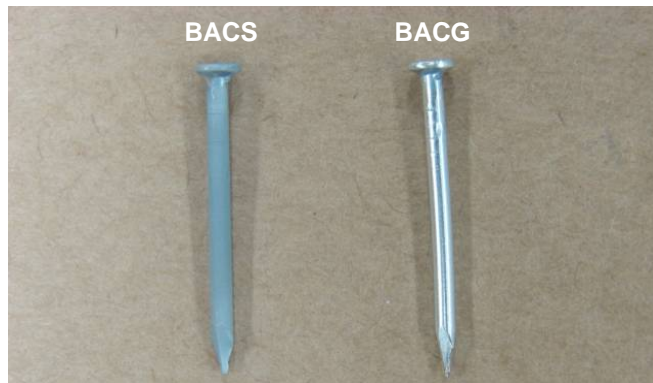


Figura 29: Prego 12x12 galvanizado na faixa mínima de pH do banho.

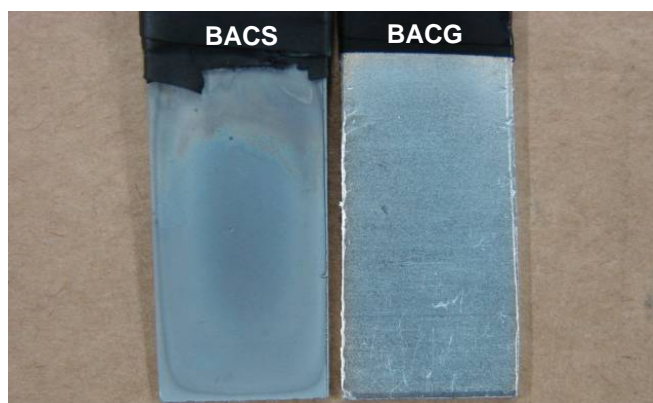


Figura 30: Chapinha galvanizada na faixa mínima de pH do banho.



Figura 31: Prego 16x24 galvanizado na faixa mínima de pH do banho.

4.2.2 Espessura da Camada de Zinco

Os resultados apresentados na Tabela 22 correspondem aos valores obtidos de três amostras em cada condição testada. Em cada amostra, foram realizadas dez medições em cinco diferentes pontos de cada lado. O cálculo da espessura da camada de zinco média, do desvio padrão, menor e maior valor medido e amplitude, que é a diferença entre o maior e menor valor medido, foram determinados a partir destas medições.

Tabela 22: Resultados de espessura da camada de zinco em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico.

	Modo de Operação	Espessura Média (μm)	Desvio Padrão (μm)	Menor Espessura (μm)	Maior Espessura (μm)	Amplitude (μm)
Banho Ácido BACG	Condições Ideais	12,3	1,1	8,4	15	6,6
	Temperatura Baixa	12,2	1,5	6,8	17	10,2
	Temperatura Alta	11	1,8	8	14	6
	pH Alto	9,6	1	5,8	15	9,2
	pH Baixo	13	1,3	9,4	17	7,6
Banho Ácido BACS	Condições Ideais	8,6	1,7	3,4	13	9,6
	Temperatura Baixa	8,9	1,1	5,5	11	5,5
	Temperatura Alta	9,1	1,7	7,2	15	7,8
	pH Alto	11,9	1,8	4,3	17	12,7
	pH Baixo	6,8	1,6	2,5	12	9,5
Banho Cianídrico BCNI	Condições Ideais	9,3	1,4	5,6	14	8,4
	Temperatura Baixa	7,4	1,2	2,4	9,2	6,8
	Temperatura Alta	13,5	1,3	8,1	19	10,9

Em condições ideais do banho, é possível observar que as amostras BACG tiveram o melhor resultado em espessura de camada de zinco, visto que sua camada atingiu $3\mu\text{m}$ acima dos outros dois banhos (BACS e BCNI). Além disso, constata-se

também que a amplitude de variação da espessura de camada de zinco do BACG é a menor entre elas.

Em relação à variação da temperatura do banho, a camada de zinco não foi impactada nos dois banhos ácidos, enquanto que no banho alcalino cianídrico, as amostras perderam espessura depositada. Analisando a Tabela 22, é possível notar que a camada de zinco das amostras do banho cianídrico diminui com a redução da temperatura, enquanto que o mesmo não ocorre com amostras do BACG. Isso pode ser função da eficiência de corrente catódica ser diferente entre os banhos ácido e alcalino cianídrico.

O parâmetro pH do banho ácido BACG não mostrou correlação direta com a espessura da camada de zinco, entretanto, para o BACS, a redução de espessura para pH baixo foi considerável. Além disso, amplitudes de camada maior em pH alto dos banhos ácidos foram observadas e podem estar relacionadas ao aspecto visual do depósito, mais irregular e rugoso nestas condições. O efeito da perda do brilho do depósito em variações de pH que foi verificado na análise visual das amostras também é influenciado por estas condições.

Em geral, observa-se um menor desvio padrão da camada das peças eletrozincadas em banho alcalino. Outro ponto constatado é que os menores valores de espessura medidos ocorrem nas amostras BACS. Isso mostra certa fragilidade da característica de qualidade desejada em alguns pontos localizados da amostra, talvez por existir baixa deposição em áreas de baixa densidade de corrente.

Contudo, é possível afirmar que as amostras em geral atenderam à camada de zinco mínima objetivada para os pregos (5 μm), devendo-se atentar às variações ocorridas.

4.2.3 Eficiência de Corrente Catódica

Utilizando a Lei de Faraday, com a corrente aplicada e o tempo de deposição, determina-se a massa teórica depositada. Experimentalmente, com a determinação da espessura da camada da chapinha depositada na linha piloto e conhecendo-se sua área disponível para deposição, a densidade do metal zinco e o volume da peça, determinou-se a eficiência catódica do processo. O objetivo foi determinar o rendimento do processo de eletrodeposição, quantificando qual o percentual da corrente aplicada é realmente utilizado para depositar o zinco no substrato. Os resultados apresentados na Tabela 23 são referentes às medições dos ensaios realizados em triplicata para cada condição.

Tabela 23: Resultados de eficiência catódica dos banhos eletrolíticos em diferentes condições operacionais.

	Modo de Operação	Eficiência Catódica Média (%)	Menor Valor (%)	Maior Valor (%)
Banho Ácido BACG	Condições Ideais	94,3	82,7	99,8
	Temperatura Baixa	91,6	75,2	99,6
	Temperatura Alta	83	82,6	83,4
	pH Alto	71	51,1	98,4
	pH Baixo	92,9	83,8	99,8
Banho Ácido BACS	Condições Ideais	66,7	53,3	77,7
	Temperatura Baixa	70,9	61,4	80,4
	Temperatura Alta	72,4	70,8	74,1
	pH Alto	78,3	60,2	96,4
	pH Baixo	52,1	39,7	64,4
Banho Cianídrico BCNI	Condições Ideais	50,9	43,5	55,1
	Temperatura Baixa	41,1	35	47,2
	Temperatura Alta	73,7	60,8	86,6

Analisando os dados da Tabela 23, é possível confirmar a diferença de rendimento entre o banho ácido e o alcalino, como é conhecido na literatura, com eficiência superior do banho ácido. Durante o processo de deposição, a reação de hidrólise da água com a formação de H_2 no cátodo foi visivelmente ativa no processo alcalino cianídrico, enquanto que praticamente inexistiu no processo ácido.

A eficiência catódica cai com a redução da temperatura no BCNI, enquanto que nos banhos ácidos, pode-se dizer que o desempenho do BACS se mantém, mas, positivamente, aumenta no banho BACG.

Em contrapartida, embora em alta temperatura a eficiência catódica do BCNI melhora, a formação de produtos precipitados aumenta consideravelmente. Comparando o desempenho entre os dois banhos ácidos, o processo BACG apresentou o melhor rendimento em deposição, atingindo uma média de 94,3 %, contra 66,7 % do BACS. Observa-se também que o BACS tem queda mais significativa no rendimento, com a redução do pH do banho.

De forma geral, notou-se uma alta variabilidade no resultado da eficiência catódica que pode ser explicada pelo fato dos banhos testados estarem sem agitação.

4.2.4 Ensaio em Câmara Úmida

Com o objetivo de verificar o desempenho em corrosão das amostras, simulando condições atmosféricas agressivas, realizou-se o ensaio dos revestimentos em atmosfera úmida saturada, conforme a norma ABNT NBR 10443. As amostras ficaram isoladas em uma câmara de 300 litros por um período de 96 h, sob atuação dos efeitos proporcionados pela umidade relativa do ar ajustada em 100% e temperatura de $40^{\circ} C \pm 3^{\circ} C$. Para cada condição de operação, foram ensaiadas seis amostras de pregos, sendo três amostras de cada bitola (três do prego 12x12 com cabeça e três do prego 16x24 com cabeça). Cada amostra da bitola em triplicata corresponde à produção piloto da linha protótipo na condição de operação específica. O critério de avaliação adotado relaciona os graus de corrosão branca e vermelha formada nas amostras com o passar das horas de ensaio. Os graus de corrosão são interpretados da seguinte forma:

- V – Corrosão vermelha
- B – Corrosão branca
- 0 – Amostra em condições perfeitas
- 1 – Amostra apresenta corrosão em pontos em áreas localizadas
- 2 – Amostra apresenta corrosão em pontos em geral
- 3 – Amostra apresenta corrosão em áreas localizadas
- 4 – Amostra apresenta corrosão parcial em pontos e áreas
- 5 – Amostra apresenta corrosão total

A coluna “Primeira Observação da Condição” ilustra com quantas horas o grau de corrosão apresentado no final do ensaio foi observado pela primeira vez. Já a coluna “Amostra Descrita” revela se a tabela está representando todas as amostras daquela condição de operação ou se foi escolhida apenas a amostra com o status de oxidação mais avançado. Os resultados do desempenho em corrosão acelerada estão representados nas Tabelas 24 e 25.

Em condições ideais dos banhos de deposição, a resistência à corrosão em pregos 16x24 obteve um mesmo desempenho entre os tipos de banhos estudados. Já no caso dos pregos menores (12x12), o desempenho em corrosão em banhos ácidos foi superior ao banho alcalino cianídrico, como pode ser visto na Tabela 24. Correlacionando com a camada de zinco, não é observada uma menor espessura em BCNI em relação aos banhos ácidos, conforme pode ser visto na Tabela 22. Entretanto, observa-se que os valores de camada mínimos medidos das amostras depositadas em banho alcalino foram mais baixos, chegando a 5,6 μm . Isso realça a possibilidade dos pregos menores terem zonas de baixa densidade de corrente catódica, o que é desfavorável para formação do depósito. Além disso, a menor eficiência catódica medida no banho alcalino BCNI também é um fator que pode ter influenciado, conforme pode ser visto na Tabela 23.

Tabela 24: Resultados do ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico.

	Condições de Operação	Status em 96h				Primeira observação da condição		Amostra descrita	
		16x24		12x12		16x24	12x12	16x24	12x12
BACG	Condições Ideais	V0	B0	V0	B3	0h	96h	Todas	Pior caso
	Temperatura Baixa	V0	B0	V0	B0	0h	0h	Todas	Todas
	Temperatura Alta	V0	B0	V0	B0	0h	0h	Todas	Todas
	pH Alto	V0	B0	V0	B0	0h	0h	Todas	Todas
	pH Baixo	V0	B0	V0	B0	0h	0h	Todas	Todas
BACS	Condições Ideais	V0	B0	V0	B3	0h	96h	Todas	Pior caso
	Temperatura Baixa	V0	B3	V0	B0	72h	0h	Pior caso	Todas
	Temperatura Alta	V3	B3	V3	B4	96h	24h	Pior caso	Todas
	pH Alto	V0	B0	V0	B0	96h	0h	Todas	Todas
	pH Baixo	V0	B0	V0	B0	96h	0h	Todas	Todas
BCNI	Condições Ideais	V0	B0	V0	B3	0h	48h	Todas	Todas
	Temperatura Baixa	V0	B0	V0	B0	0h	0h	Todas	Todas
	Temperatura Alta	V0	B1	V3	B4	48h	72h	Todas	Pior caso

Em relação à influência da temperatura do banho, é possível notar de forma geral que em temperatura baixa, na ordem de 15° C, não ocorre interferência no desempenho em corrosão. No entanto, o mesmo não é observado em temperatura alta, próxima à 50° C. Com exceção das amostras BACG, que mantiveram o desempenho, a resistência à corrosão do depósito BACS diminui significativamente com o aumento da temperatura, chegando à corrosão vermelha do substrato antes de 96h. Como não é evidenciada uma correlação direta com a espessura da camada e eficiência catódica do banho nestas condições, visto nas Tabelas 22 e 23, acredita-se que o desempenho pior foi devido à possível alteração da morfologia do depósito.

Essa morfologia pode ter se tornado mais porosa e menos compacta nos banhos BCNI e BACS, o que favoreceu a formação de um produto de corrosão menos inibidor.

Em relação ao efeito da variação do pH dos banhos ácidos, é observado que apesar de existir a influência direta na qualidade do brilho do depósito, a resistência à corrosão não é afetada.

Analisando a Tabela 25, é possível observar que, em condições ideais do pH do cromatizante, os pregos maiores (16x24) tem melhor resistência à formação da corrosão branca do que os pregos menores (12x12). No entanto, estes pregos menores, eletrodepositados em banho ácido e cromatizados, tiveram maior resistência à formação de corrosão branca do que os mesmos oriundos do banho cianídrico, também cromatizados.

A alteração no pH do cromatizante afeta a receptividade da cromatização, principalmente nas amostras BCNI e BACS. As fotos (f) e (j) da Figura 35 mostram que o pH na faixa mínima reduziu a resistência à formação da corrosão branca. A formação do filme de cromato em pH máximo foi menos prejudicada e teve melhor resultado em relação à faixa ajustada no mínimo. Aparentemente, um pH muito baixo afeta a formação da camada cromatizada.

Tabela 25: Resultados do ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida, em diferentes condições de pH do cromatizante.

	Condições de Operação	Status em 96h				Primeira observação da condição		Amostra Descrita	
		16x24		12x12		16x24	12x12	16x24	12x12
		V0	B0	V0	B3	0h	96h	Todas	Pior caso
BACG	Cromatizante em Condições ideais	V0	B0	V0	B3	0h	96h	Todas	Pior caso
	pH cromatizante mínimo	V0	B0	V0	B0	0h	0h	Todas	Todas
	pH cromatizante máximo	V0	B3	V0	B0	96h	0h	Pior caso	Todas
BACS	Cromatizante em Condições ideais	V0	B0	V0	B3	0h	96h	Todas	Pior caso
	pH cromatizante mínimo	V0	B4	V0	B3	72	24h	Pior caso	Pior caso
	pH cromatizante máximo	V0	B0	V0	B0	0h	0h	Todas	Todas
BCNI	Cromatizante em Condições ideais	V0	B0	V0	B3	0h	48h	Todas	Todas
	pH cromatizante mínimo	V0	B3	V0	B1	96h	96h	Todas	Pior caso
	pH cromatizante máximo	V0	B1	V0	B4	72	96h	Todas	Pior caso

Após cada avaliação, foram tiradas fotografias do prego 16x24 a fim de ilustrar o aspecto visual final e confirmar a análise realizada. As imagens podem ser verificadas nas Figuras 32, 33, 34 e 35.

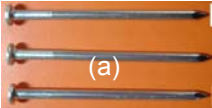
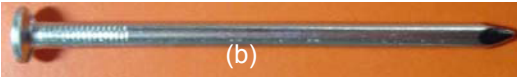
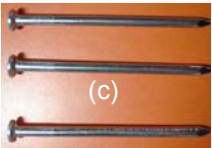
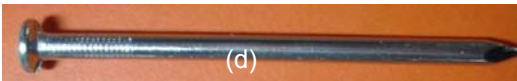
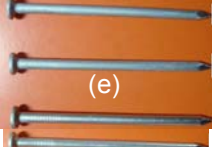

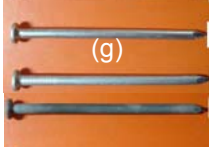
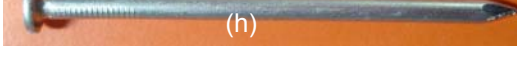
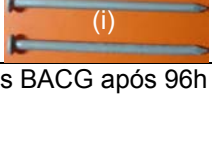

	Condições de Operação	Status Final - após 96h	
		16x24	
BACG	Condições Ideais		
	Temperatura Baixa		
	Temperatura Alta		
	pH Alto		
	pH Baixo		

Figura 32: Imagens das amostras BACG após 96h de câmara úmida.

A densidade de corrente catódica das amostras ensaiadas foi regulada em 1 A/dm² no processo simulado em linha piloto. Logo, o desempenho em corrosão está sendo avaliado para depósitos formados em mesma densidade de corrente catódica.

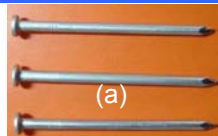
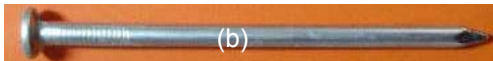
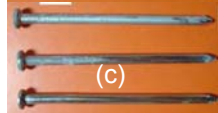


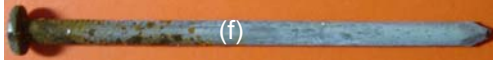
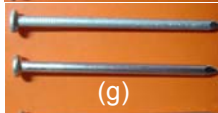

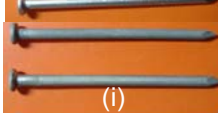

		Condições de Operação	Status Final - após 96h	
			16x24	
BACS	Condições Ideais			
	Temperatura Baixa			
	Temperatura Alta			
	pH Alto			
	pH Baixo			

Figura 33: Imagens das amostras BACS após 96h de câmara úmida.

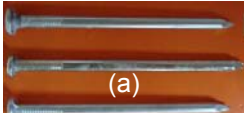

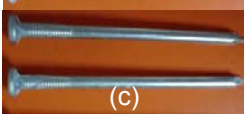
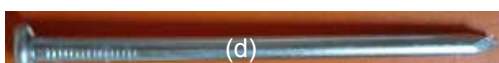


		Condições de Operação	Status Final - após 96h	
			16x24	
BCNI	Condições Ideais			
	Temperatura Baixa			
	Temperatura Alta			

Figura 34: Imagens das amostras BCNI após 96h de câmara úmida.

As fotos da análise do desempenho em corrosão em função da variação do pH dos cromatizantes são apresentadas na Figura 35.

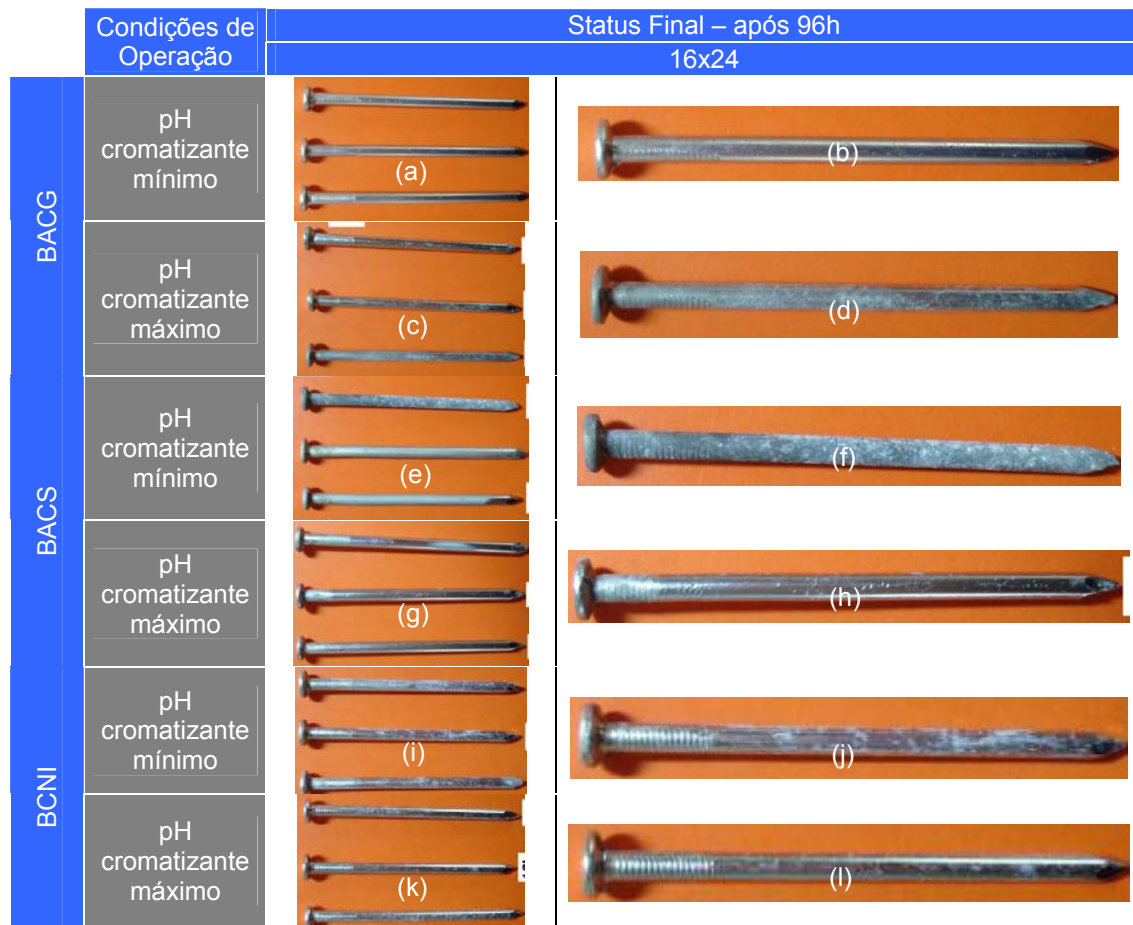


Figura 35: Imagens das amostras com variação do pH do cromatizante após 96h de câmara úmida.

4.2.5 Ensaio de Preece – Uniformidade de Camada

Foram utilizadas duas amostras de cada tamanho do prego estudado, a fim de verificar a uniformidade da camada revestida, comparando os resultados entre o banho cianídrico e o ácido. O ensaio foi procedido conforme as normas ABNT NBR 7400 e ABNT NBR 6323. A Tabela 26 mostra os resultados dos ensaios de Preece realizados nas condições de operação estudadas.

Analisando esses resultados, é possível observar que em amostras depositadas com banhos ácidos, a formação da camada de cobre abrange uma área superficial menor em relação às amostras depositadas em banho alcalino cianídrico.

Tabela 26: Resultados do ensaio de uniformidade da camada, em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico.

	Condições de Operação	16x24				12x12			
		N° de imersões sem depositar		% de área cobreada		N° de imersões sem depositar		% de área cobreada	
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2
Banho Ácido BACG	Condições Ideais	2	2	50 %	40 %	1	1	5 %	5 %
	Temperatura Baixa	3	3	30 %	30 %	2	3	40 %	90 %
	Temperatura Alta	1	6	30 %	20 %	1	5	5 %	5 %
	pH Alto	1	2	5 %	10 %	2	3	5 %	5 %
	pH Baixo	3	2	30 %	30 %	2	0	10 %	10 %
Banho Ácido BACS	Condições Ideais	1	1	5 %	40 %	1	1	80 %	20 %
	Temperatura Baixa	3	2	5 %	20 %	2	2	80 %	20 %
	Temperatura Alta	0	1	80 %	30 %	0	1	80 %	30 %
	pH Alto	3	0	10 %	30 %	1	0	10 %	10 %
	pH Baixo	1	3	10 %	70 %	2	4	10 %	20 %
Banho Cianídrico	Condições Ideais	2	2	80 %	90 %	1	2	50 %	60 %
	Temperatura Baixa	1	2	60 %	100 %	0	0	100 %	100 %
	Temperatura Alta	4	3	60 %	50 %	4	3	70 %	80 %

Comparando as imagens das amostras ilustradas nas Figuras 36, 37 e 38, é fácil perceber pequenos e distribuídos sítios de cobre e zinco nas peças depositadas em ambos os banhos ácidos (BACG e BACS), enquanto que nas amostras de banho alcalino (BCNI) prevalece a existência uniforme do depósito. Essa característica evidencia a menor uniformidade de camada dos revestimentos formados a partir de banhos ácidos, diferentemente do banho cianídrico. Em amostras oriundas dos banhos alcalinos, quando a imersão do ensaio depositou a camada de cobre, ocupou uma área mais uniforme da amostra. Isso significa que sua uniformidade de camada de zinco é maior em relação às amostras dos banhos ácidos.

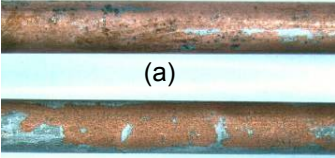
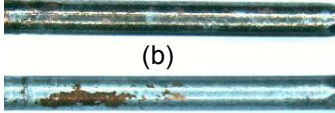
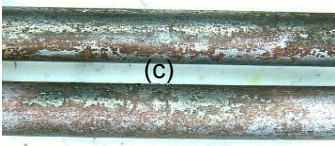
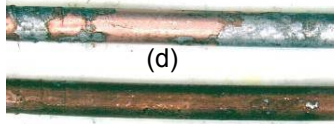
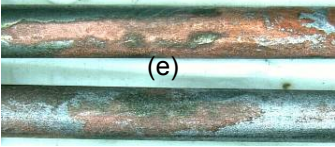
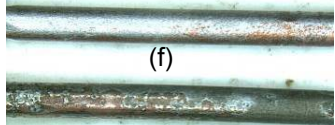
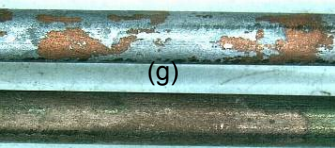
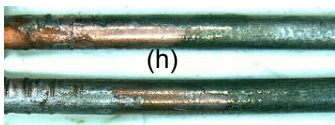
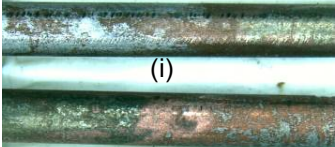
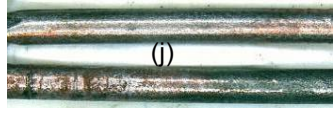
		Ensaio de Preece - Status Final	
		16x24	12x12
BACG	Condições Ideais		
	Temperatura Baixa		
			
	pH Alto		
			

Figura 36: Imagens das amostras BACG produzidas em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico, após o ensaio de uniformidade da camada.

Neste ensaio, as regiões extremas como a ponta e a cabeça do prego não foram consideradas por solicitação da norma.

Nota-se também que dentre os processos avaliados, o banho ácido BACG em baixa temperatura resistiu uma quantidade maior de imersões até a deposição de cobre. Considerando que todas as peças foram depositadas em mesma densidade de corrente, o maior número de imersões pode ser justificado pela maior camada de zinco das amostras nesta condição, favorecida também pela melhor eficiência catódica na mesma condição, como visto anteriormente.

		Condições de Operação	Ensaio de Preece - Status Final	
			16x24	12x12
BACS	Condições Ideais			
	Temperatura Baixa			
	pH Alto			

Figura 37: Imagens das amostras BACS produzidas em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico, após o ensaio de uniformidade da camada.

		Condições de Operação	Ensaio de Preece – Status Final	
			16x24 (8x)	12x12 (8x)
BCNI	Condições Ideais			
	Temperatura Baixa			

Figura 38: Imagens das amostras BCNI produzidas em diferentes condições operacionais do banho eletrolítico, após o ensaio de uniformidade da camada.

Outro aspecto que pode ser notado é que os resultados assemelham-se entre as bitolas de prego avaliadas (16x24 e 12x12), não havendo uma tendência em função do dimensional.

As alterações nos parâmetros de processo como pH do banho ácido e temperatura dos banhos, em geral, não apresentaram correlação direta com a uniformidade do depósito. Logo, percebe-se que a uniformidade é uma característica intrínseca do tipo de banho eletrolítico, independente destas condições operacionais.

4.3 Avaliação da Influência da Formulação dos Banhos

Os objetivos da análise comparativa da formulação dos banhos ácidos são conhecer o efeito da adição gradativa e separada de cada componente do banho na morfologia e aspecto do depósito, na resistência à corrosão e polarização do banho. Outro aspecto importante a ser analisado é a capacidade de comparar formulações e aditivos específicos e identificar os melhores resultados. Dessa forma, é possível conhecer melhor os efeitos dos elementos e o banho que mais assegura a qualidade desejada.

4.3.1 Análise em Célula de Hull – Formulação dos Banhos

Os testes realizados em célula de Hull foram realizados em um recipiente padrão de volume de 264 ml para os banhos estudados, com o objetivo de verificar o efeito no aspecto visual em diferentes densidades de corrente. Os aspectos visuais da camada, levado em consideração nestes experimentos são brilho, cobertura e aparência. Especificamente para os banhos ácidos, o teste foi empregado para estudar o desempenho da deposição em função da presença ou não dos elementos da formulação básica, além dos aditivos abrillantadores e niveladores. A avaliação do revestimento obtido a partir de cada condição consistiu de análise visual, caracterizando a aparência dos depósitos, as regiões de brilho e a influência da corrente aplicada. Para todos os ensaios foi utilizado uma corrente de 3 A e tempo de deposição de 5 min.

Os resultados das amostras BACG são apresentados na figura 39. Em formulação básica, na zona de alta densidade de corrente, ocorre a formação de uma camada escurecida, praticamente negra ou queimada, e gradativamente vai reduzindo a tonalidade à medida que vai reduzindo a densidade de corrente. Nesta região ocorreu uma maior formação de gás hidrogênio devido a maior densidade de corrente.

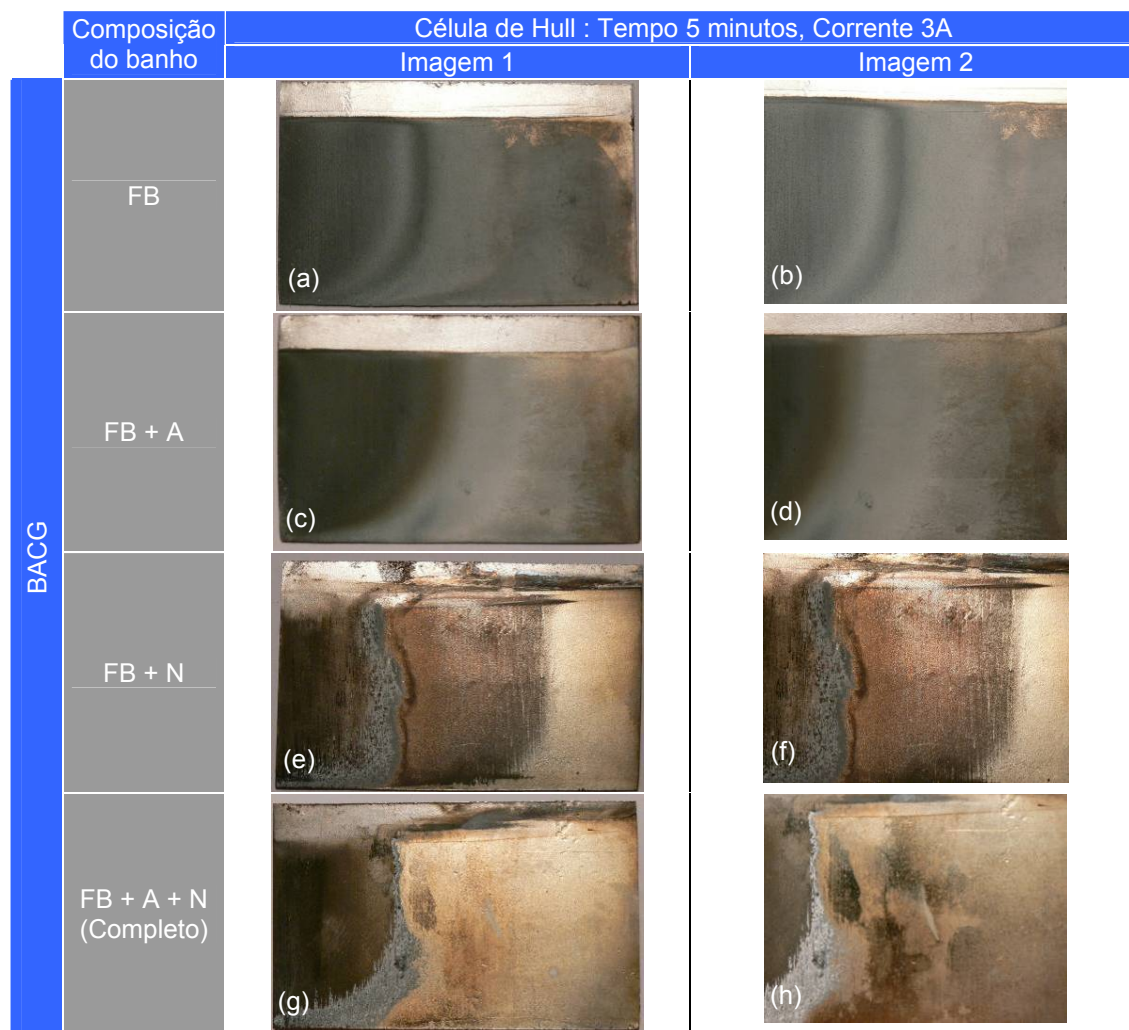


Figura 39: Ensaio de Célula de Hull das amostras BACG em diferentes formulações (3 A e 5 min.)

FB: Formulação Básica (ácido bórico, cloreto de zinco e cloreto de potássio); A: Aditivo Abrilhantador; N: Aditivo Nivelador

Com a adição do abrillantador à formulação básica, observa-se nas imagens (a) e (c) da Figura 39, a ocorrência de uma modificação sensível no aspecto geral da chapa, agindo somente na região de baixa densidade de corrente, pela redução do

aspecto cinza fosco. No entanto, as imagens (e) e (f) da mesma figura mostram que o aditivo nivelador comanda uma modificação significativa do aspecto visual, principalmente nas zonas de média e baixa densidade de corrente. Nesta última, o depósito assume um maior brilho, eliminando o aspecto cinza fosco visto nas imagens (a), (b), (c) e (d). Já em média densidade de corrente, a modificação ocorreu, porém para uma coloração mais escura e sem uniformidade no aspecto do depósito.

O efeito do complemento final dos aditivos, ocorrido com a adição do abrillantador e nivelador juntos, pode ser visto nas imagens (g) e (h) da Figura 39. O resultado mostra que o aditivo abrillantador junto ao restante do banho acerta as irregularidades mais grosseiras na zona de média densidade de corrente e melhora sensivelmente o brilho na zona de baixa densidade de corrente. A coloração mais amarelada, visível nas amostras finais, pode ter ocorrido em função das peças não terem sido lavadas após o ensaio em célula de Hull.

As amostras do banho BACS são apresentadas da mesma forma na Figura 40, com suas respectivas formulações avaliadas separadamente.

As imagens (a) e (b) mostram a semelhança no aspecto visual, comparado à mesma condição na amostra BACG, com queima na extremidade de maior densidade de corrente e gradiente cinza fosco à medida que diminui a densidade de corrente. A adição do aditivo abrillantador, mesmo atuando sozinho com a formulação básica, tem um efeito mais pronunciado neste banho, pois a faixa brilhante do depósito é aumentada. Já a adição do nivelador à formulação básica comanda uma alteração significativa no aspecto visual do depósito, como pode ser visto nas imagens (e) e (f).

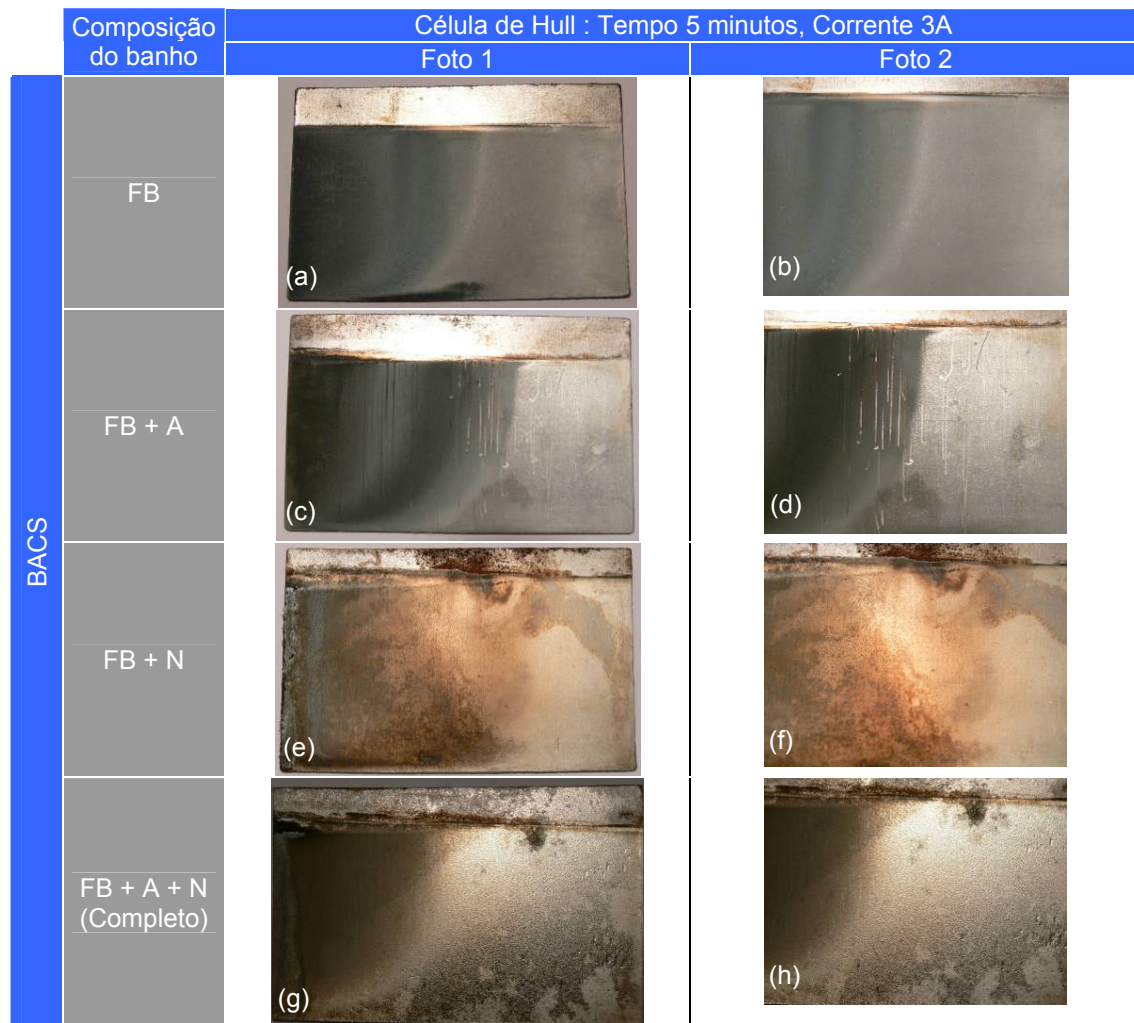


Figura 40: Ensaio de Célula de Hull das amostras BACS em diferentes formulações (3 A e 5 minutos).
 FB: Formulação Básica (ácido bórico, cloreto de zinco e cloreto de potássio); A: Aditivo Abrilhantador; N: Aditivo Nivelador

A complementação do banho, com a adição do abrilhantador junto aos demais constituintes e o nivelador promove o acabamento mais brilhoso e tem sua faixa brilhante aumentada, como pode ser visto nas imagens (g) e (h).

4.3.2 Curvas de Polarização – Ensaio de Voltametria

As curvas de polarização catódica foram determinadas, partindo do potencial do circuito aberto EOC até aproximadamente -1 V negativo, no sentido catódico, com velocidade de 1 mV/s. Os ensaios foram realizados com o auxílio do analisador de resposta Autolab PGSTAT302 do LACOR. A célula eletroquímica consistia em um cilindro de polimetilmetacrilato (PMM) com área exposta de 0,6 cm², onde o corpo de

prova era fixado sob pressão. O eletrodo de referência utilizado foi de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo, de platina. Todos os ensaios foram realizados dentro de uma gaiola de Faraday, minimizando assim qualquer interferência externa. As medidas foram realizadas nos banhos ácidos parcialmente formulados em Formulação Básica, Abrilhantador, Nivelador e sua Formulação Completa. O objetivo foi verificar, pela diferença entre o comportamento das curvas, qual aditivo que comanda a polarização do banho e avaliar comparativamente o desempenho dos banhos ácidos estudados.

As curvas da Figura 41 revelam que, em ambas as formulações ácidas, o nivelador é o aditivo que comanda a polarização do banho, organizando a condução iônica e morfologia do depósito. Isso acontece devido à presença do nivelador proporcionar, para uma mesma tensão aplicada, uma corrente de deposição menor, pelo efeito da polarização. Entretanto, é necessário verificar a eficiência catódica do processo, pois uma polarização excessiva pode acionar o desprendimento de hidrogênio devido ao potencial de hidrólise da água ser atingido. Seu aspecto visual mais brilhoso, semelhante ao depósito observado no banho completo, é característico de uma eletrodeposição mais controlada e ordenada morfologicamente. Logo, a característica semelhante dos depósitos porosos e escuros gerados na deposição de banhos sem o nivelador mostra sua importância como agente polarizador e organizador do zinco no momento da deposição no cátodo.

Em relação ao aditivo abrilhantador, observa-se pelas curvas que a sua presença isolada junto à formulação básica não é suficiente para polarizar a deposição e favorecer a morfologia do depósito. Porém, pela análise visual, é visto que sua adição em conjunto com o nivelador age de forma a realçar o brilho especular característico dos banhos ácidos.

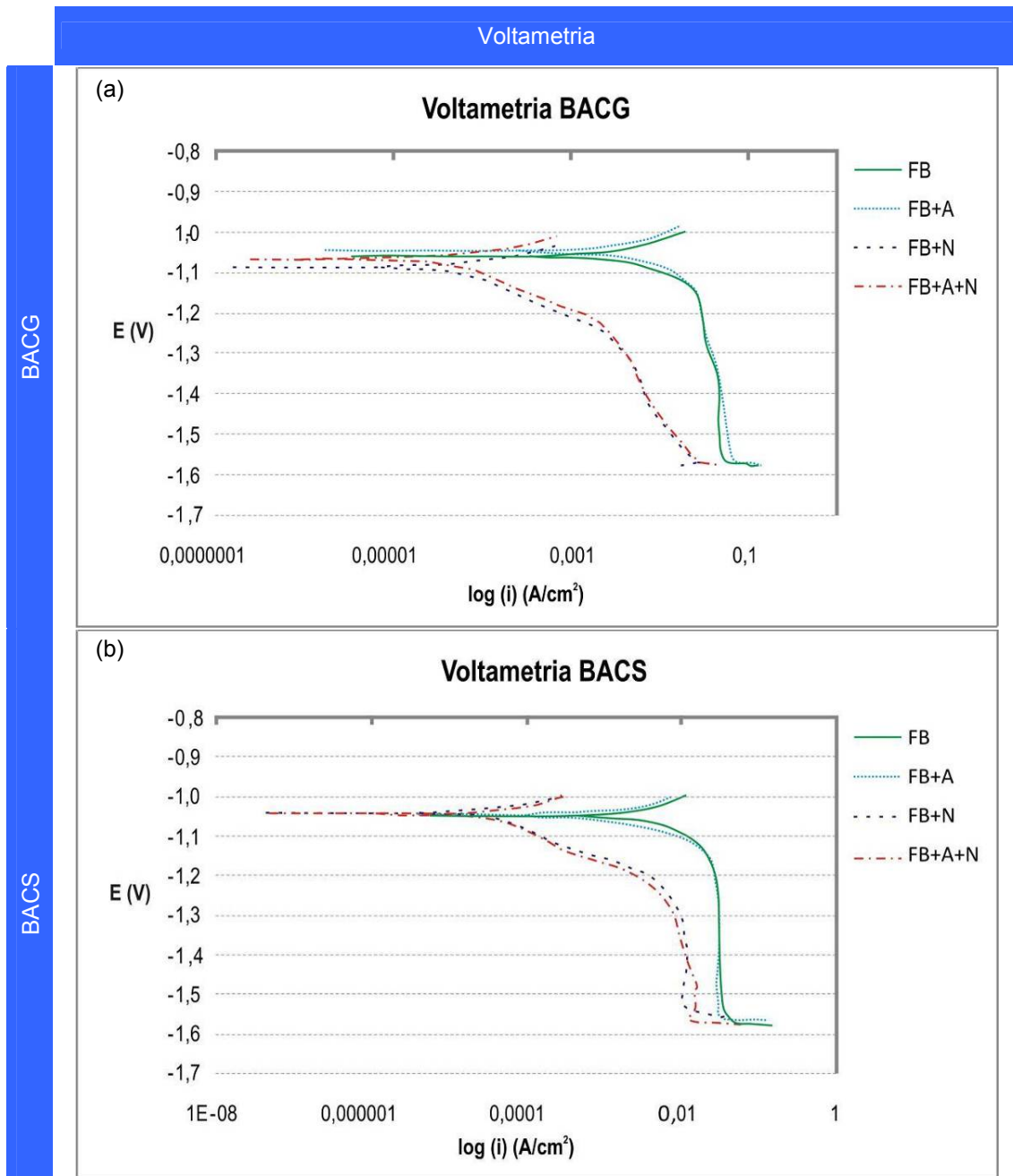


Figura 41: Curvas de polarização dos banhos com formulação básica e aditivos. (a) BACG; (b) BACS.

FB: Formulação Básica (ácido bórico, cloreto de zinco e cloreto de potássio); A: Aditivo Abrilhantador; N: Aditivo Nivelador

A imagem (a) da Figura 42 ilustra o comportamento das curvas de polarização do banho contendo apenas a formulação básica. A semelhança entre as curvas ocorre devido aos constituintes ácido bórico, cloreto de zinco e cloreto de potássio serem iguais em composição e apenas diferentes em sua concentração entre os banhos BACG e BACS. Dessa forma, a camada de zinco depositada nos banhos contendo sua formulação básica (FB) é irregular e de maior espessura porque ocorre de forma mais desordenada, caracterizada visualmente por um aspecto mais poroso, como será visto em MEV nos próximos capítulos. Na imagem (b), o resultado também é semelhante, pois ambos os aditivos abrillantadores não influenciaram na polarização do banho.

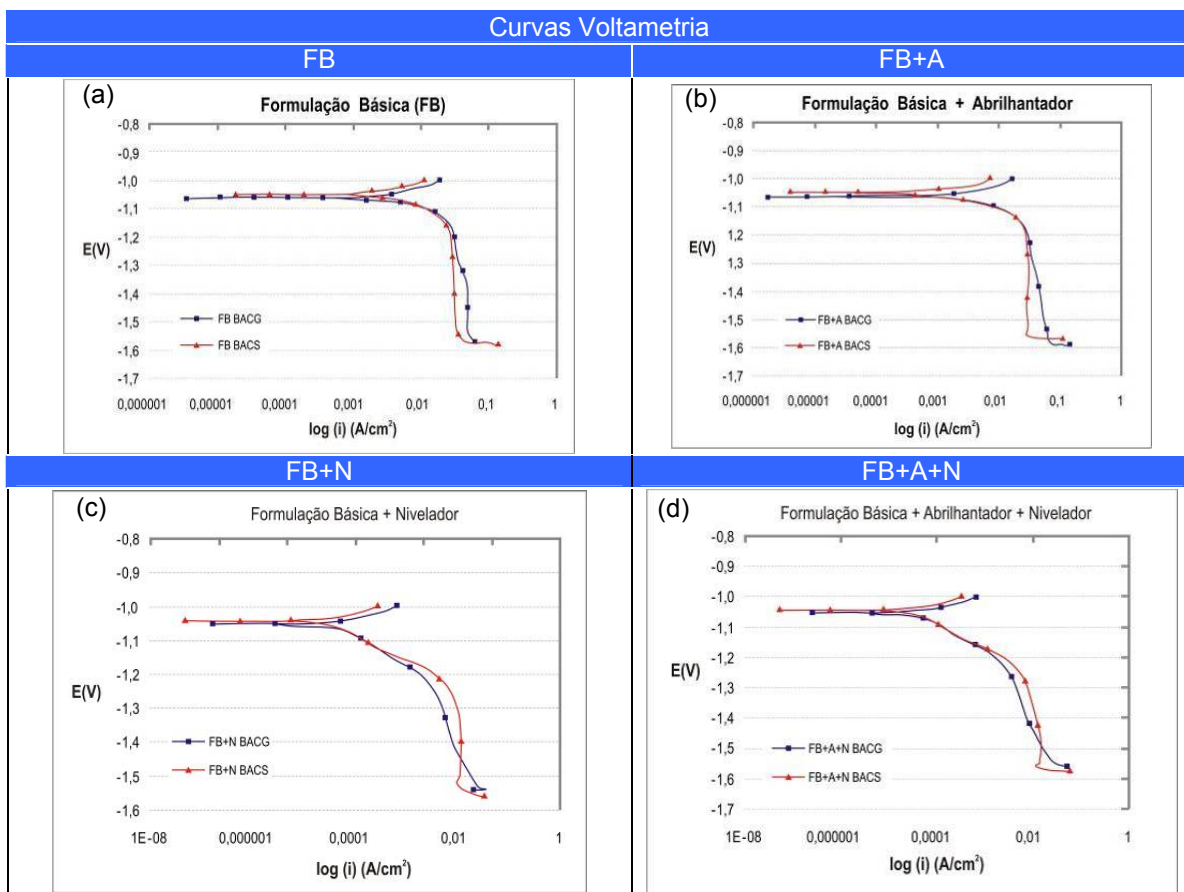


Figura 42: Comparativo das curvas de polarização com formulação básica e aditivos.

FB: Formulação Básica (ácido bórico, cloreto de zinco e cloreto de potássio); A: Aditivo Abrilantador; N: Aditivo Nivelador

Comparando os dois banhos na imagem (c), nota-se que o nivelador do BACG polarizou mais o banho em relação ao BACS. A análise em MEV vai confirmar esse resultado pela morfologia mais compacta e menor rugosidade superficial do depósito BACG.

O alto valor da camada de zinco verificado na deposição com os dois banhos ácidos em sua formulação básica, além do alto desvio padrão da medição, é consequência da sua alta porosidade. Essa característica não foi encontrada nos depósitos com os banhos contendo um dos dois aditivos ou ambos na solução. A melhor explicação disso vem do fato da camada ser gradualmente ordenada morfologicamente e com menos porosidade em sua estrutura à medida que adicionamos os aditivos, ou seja, mais compacta e uniforme.

4.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas a temperatura ambiente, na faixa de 10^{-3} à 10^5 Hz, utilizando um analisador de resposta em frequência (FRA) Autolab PGSTAT302 pertencente ao LACOR. A amplitude do sinal senoidal foi de 10 mV. Todas as medidas foram realizadas em solução de NaCl 3,5 % p/v. As chapas avaliadas foram depositadas em banhos ácidos parcialmente formulados. As medidas foram feitas periodicamente nos tempos 1 hora; 24; 48; 72 e 144 h. A célula eletroquímica consistiu em um cilindro de polimetilmetacrilato (PMM) com área exposta de $0,6 \text{ cm}^2$, onde o corpo de prova era fixado sob pressão. O eletrodo de referência utilizado foi de ECS e o contra-eletrodo de platina. Todos os ensaios foram realizados dentro de uma gaiola de Faraday, minimizando assim qualquer interferência externa. O objetivo foi verificar se o ataque corrosivo do NaCl é modificado quando o revestimento é obtido na presença dos aditivos. Os resultados serão apresentados por diagramas de Nyquist e os valores de resistência da transferência de carga R_{tc} e capacitância na dupla camada C_{dc} são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27: Resistência da transferência de carga (R_{tc}) e capacitância na dupla camada (C_{dc}) do ensaio de EIE realizado nas diferentes formulações do BACG e BACS.

Banho	Condição	Variáveis	Tempo de ensaio					
			1 hora	24 horas	48 horas	72 horas	144 horas	
BACG	FB	C_{dc} (F)	***	***	$3,5 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	
		R_{tc} (Ω)	***	***	1750	1500	730	
	FB+A	C_{dc} (F)	***	***	$9,6 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	
		R_{tc} (Ω)	***	***	2400	1930	1500	
	FB+N	C_{dc} (F)	***	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-4}$	
		R_{tc} (Ω)	***	2000	8800	6600	644	
	FB+A+N	C_{dc} (F)	$5,5 \times 10^{-6}$	2×10^{-5}	$1,9 \times 10^{-5}$	***	$6,3 \times 10^{-5}$	
		R_{tc} (Ω)	31543	12317	9158	***	7257	
	BACS	FB	C_{dc} (F)	***	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-4}$	***
			R_{tc} (Ω)	***	300	1630	2000	***
FB+A		C_{dc} (F)	$2,2 \times 10^{-6}$	6×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	
		R_{tc} (Ω)	630	550	650	700	800	
FB+N		C_{dc} (F)	***	***	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	3×10^{-5}	
		R_{tc} (Ω)	***	***	47500	42500	11000	
FB+A+N		C_{dc} (F)	$4,4 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	
		R_{tc} (Ω)	789	619	684	764	629	

4.3.3.1 Comparativo: EIE do banho BACG em FB x FB + A

Comparando os diagramas das Figuras 43 e 45 é possível notar que ambos apresentaram uma mesma tendência aleatória de impedância real Z' em função do tempo e as curvas se assemelham no comportamento. Em geral, a resistência R_{tc} do filme depositado nestas condições ficou baixa, na ordem abaixo de 2400 Ohm, conforme Tabela 27. A mesma semelhança das curvas de polarização caracterizadas no ensaio de Voltametria, vistas anteriormente, justificam o mesmo desempenho em corrosão, pois o abrillantador não modificou a forma de deposição do zinco. Este ponto comprova que a adição isolada do abrillantador não gerou alterações significativas no depósito e não melhorou o desempenho em corrosão. O aspecto visual das amostras, assim como o ensaio em célula de Hull, avaliados anteriormente, comprovam a baixa interferência do abrillantador na melhoria do depósito. A morfologia da camada vista em MEV apresentada adiante e o aspecto do produto de corrosão vista em microscópio óptico nas Figuras 44 e 46 dão uma idéia concreta do fato observado. Logo, a função de refinamento de grão do abrillantador não assume efeito significativo quando utilizado isoladamente.

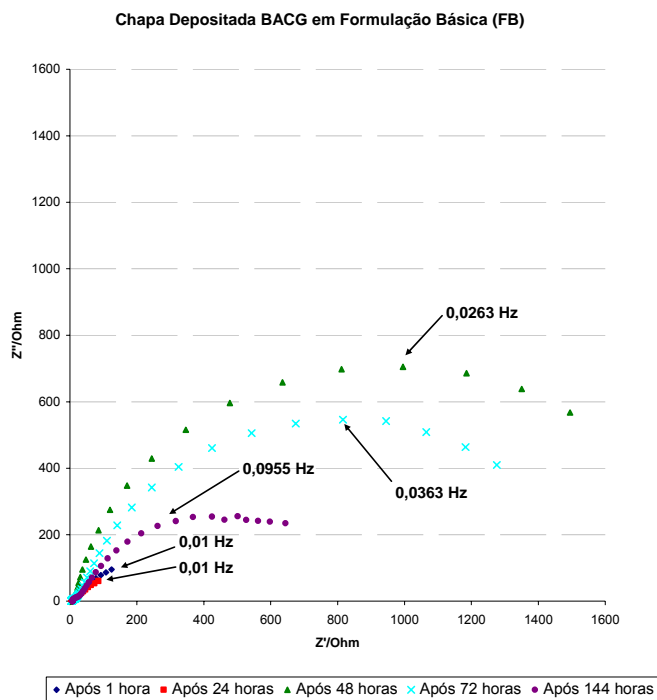


Figura 43: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACG, contendo formulação básica FB, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 % p/v.

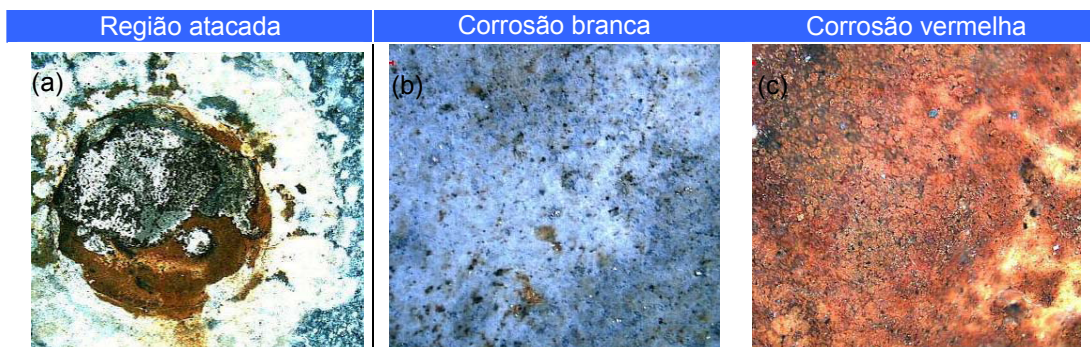


Figura 44: Microscopia óptica da região atacada no Ensaio de Impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação básica. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

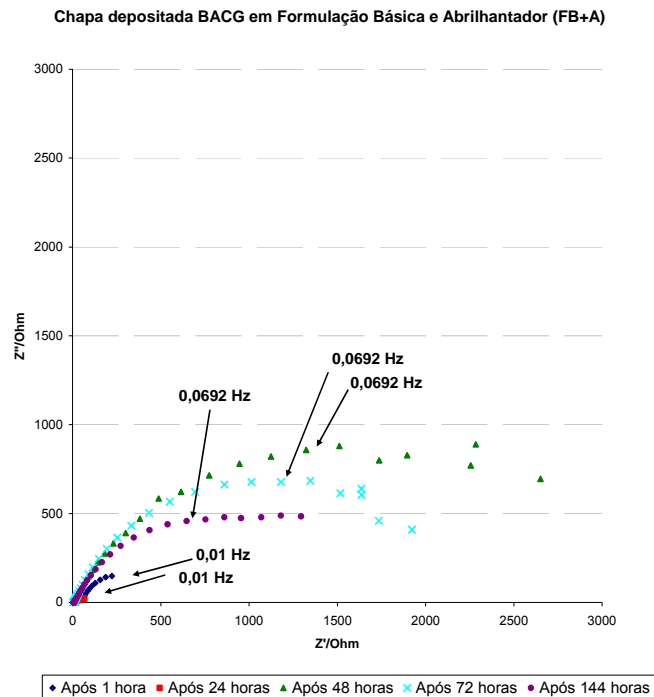


Figura 45: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACG, contendo formulação básica FB e Abrilhantador, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 % p/v.

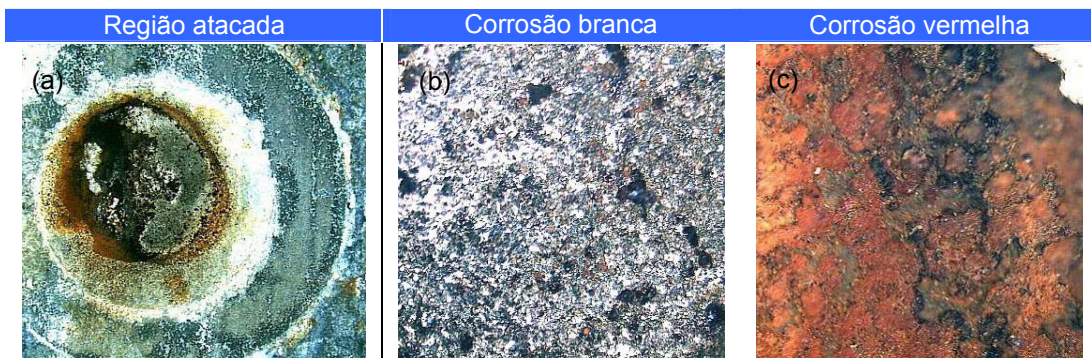


Figura 46: Microscopia óptica da região atacada no Ensaio de Impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação básica e Abrilhantador. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

4.3.3.2 Análise da EIE do Banho BACG em FB + N

O diagrama da Figura 47 mostra que a presença do nivelador alterou o comportamento da impedância real Z' em relação às condições anteriores (Figuras 43 e 45). A resistência à corrosão do depósito já adquiriu um outro perfil. O diagrama mostra que até as primeiras 24 horas de ensaio, o filme possui comportamento capacitivo, onde predomina a difusão dos íons em solução. Este comportamento

está relacionado com o produto de corrosão formado que tende a ser mais compacto devido ao nivelamento (Figura 48), inibindo o avanço da corrosão do depósito. A formação da curva semicircular que caracteriza a reação do depósito com o meio salino iniciou-se após 48 horas de ensaio, atingindo valores de resistência de transferência de carga R_{tc} a ordem de 9000 Ohm, conforme a Tabela 27. Após esta etapa, o processo corrosivo se desenvolveu e a resistência caiu gradativamente com o tempo atingindo 6500 Ohm após 72 horas e menos de 1000 Ohm após 144 horas.

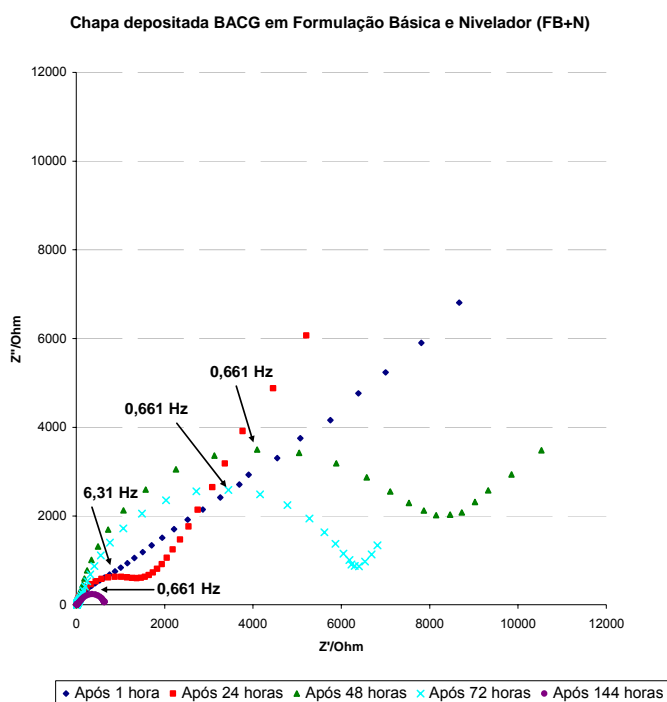


Figura 47: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACG, contendo formulação básica FB e Nivelador, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 % p/v.

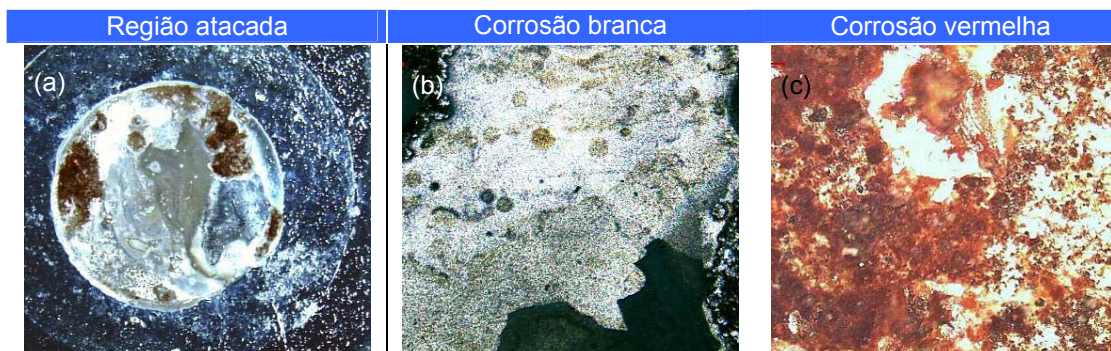


Figura 48: Microscopia óptica da região atacada no Ensaio de Impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação básica e Nivelador. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

4.3.3.3 Análise da EIE do Banho BACG em Formulação Completa

Ao comparar as Figuras 47 e 49, além das Figuras 48 e 50, observa-se o sinergismo entre o nivelador e o abrillantador. Enquanto as curvas de polarização mostraram um comportamento similar entre FB+N e FB+N+A, as medidas de impedância mostram que só o nivelador não é suficiente para a correta formação do eletrodepósito. A presença dos dois aditivos atuando em conjunto é necessária, como foi visto nas observações visuais e célula de Hull, por exemplo.

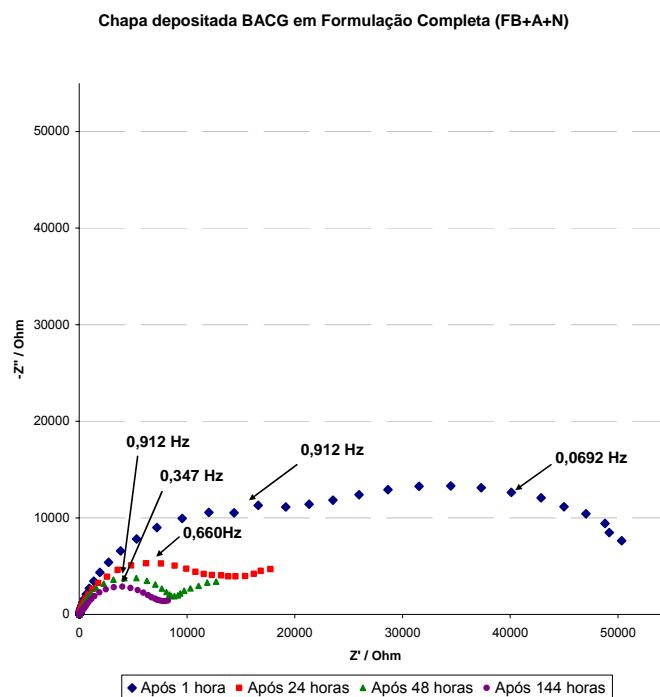


Figura 49: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACG, contendo formulação completa (FB, Abrilantador e Nivelador), em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 % p/v.

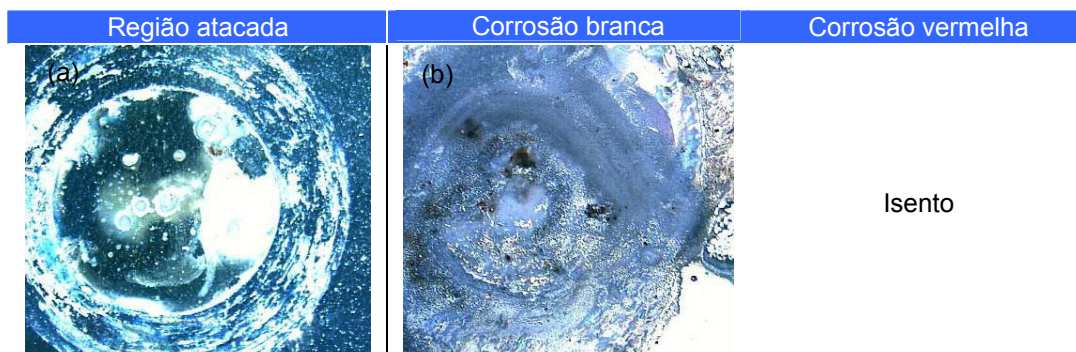


Figura 50: Microscopia óptica da região atacada no Ensaio de Impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação completa (FB, Abrilantador e Nivelador). (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha (não formou).

4.3.3.4 Comparativo: EIE do Banho BACS em FB x FB + A

O comportamento do diagrama de impedância do banho em formulação básica do BACS, vista na Figura 51, foi semelhante ao BACG, provavelmente devido aos constituintes serem os mesmos, assim como nas curvas de voltametria. Observou-se no BACS também uma relativa baixa impedância real Z' , com valores abaixo de 2000 Ohm. Em nenhum tempo ensaiado este depósito ofereceu um comportamento capacitivo. A morfologia porosa e não uniforme do depósito de zinco, ilustrado na Figura 52, facilitou o avanço da corrosão pelos íons de cloreto do meio.

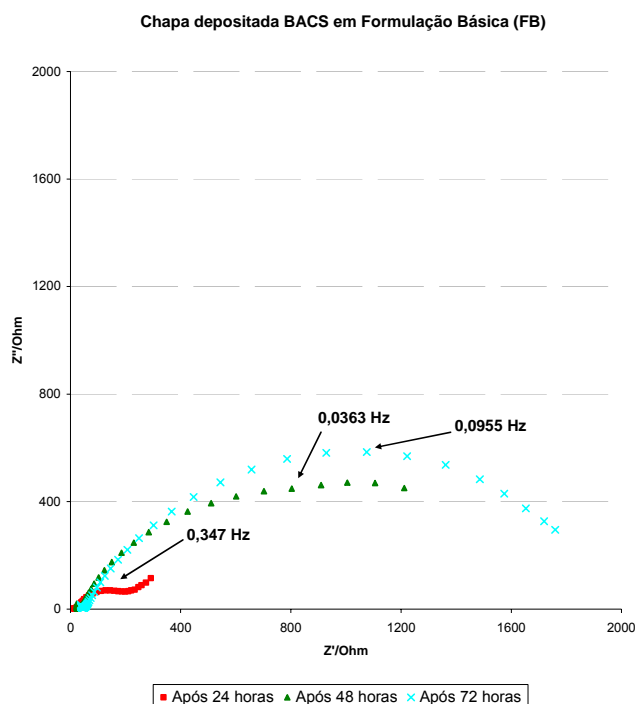


Figura 51: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACS, contendo formulação básica FB, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 % p/v.

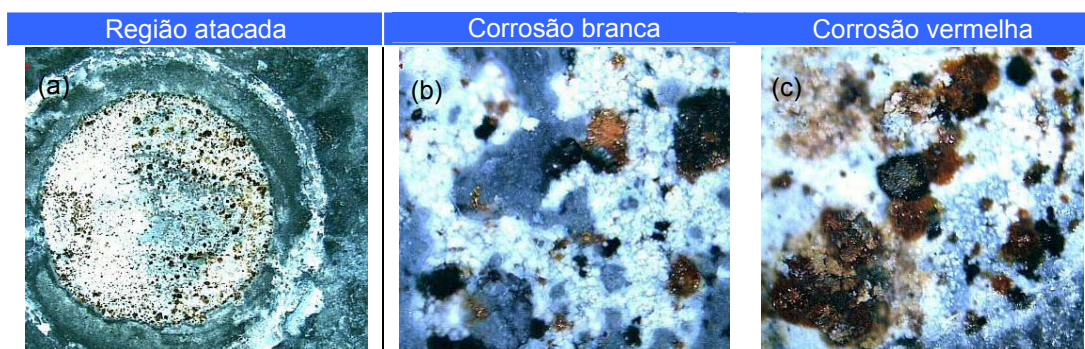


Figura 52: Microscopia óptica da região atacada no Ensaio de Impedância (após 144 horas de imersão), BACS em formulação básica. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

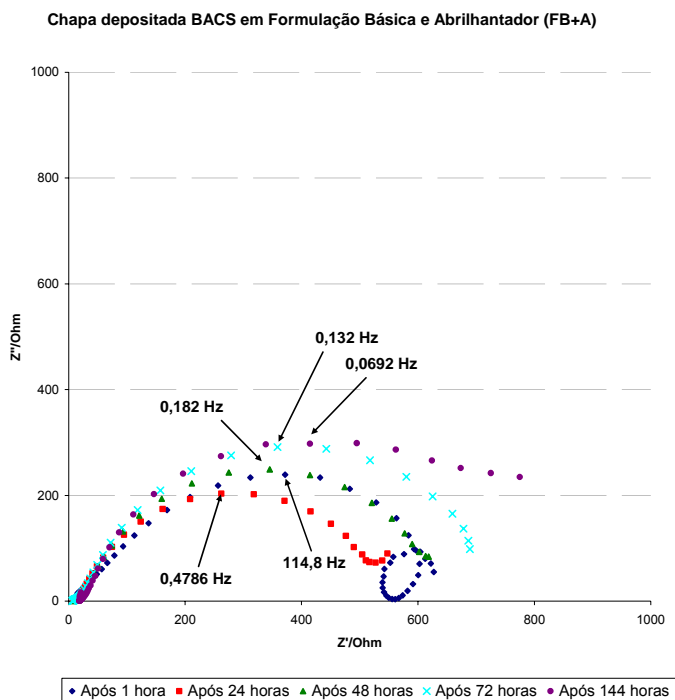


Figura 53: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACS, contendo formulação básica FB e Abrilhantador, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 % p/v.

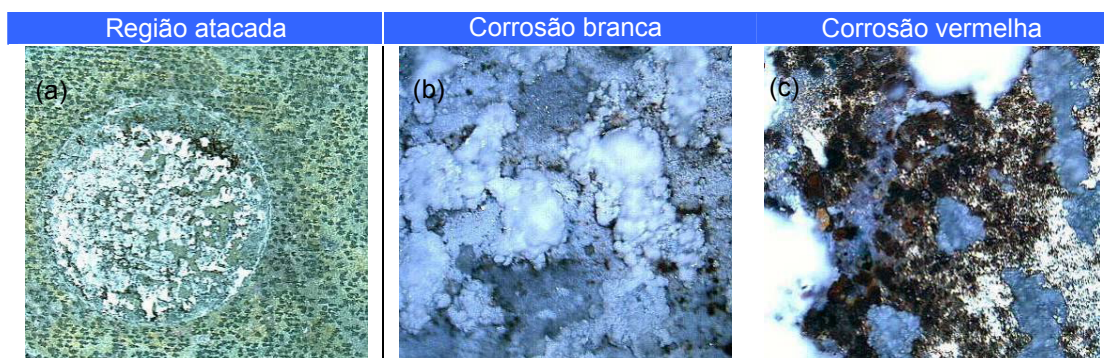


Figura 54: Microscopia óptica da região atacada no Ensaio de Impedância (após 144 horas de imersão), BACS em formulação básica e Abrilhantador. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

Conforme diagramas da Figura 53, a adição do abrilhantador à formulação básica não ofereceu modificação na resistência R_{tc} do depósito, mantendo resistências oscilantes abaixo de 800 Ohm, provavelmente devido ao aditivo não aumentar a compacidade do depósito. As imagens da Figura 54 mostram que o produto de corrosão apresentou aspecto poroso, composto por diferentes planos, facilitando a ação do meio e o avanço do processo corrosivo.

4.3.3.5 Análise da EIE do Banho BACS em FB + N

Conforme diagrama da Figura 55, o comportamento capacitivo nas primeiras 24 horas de ensaio e posterior início da reação com o depósito mostra o efeito semelhante do aditivo nivelador ao banho eletrolítico em ambas as formulações BACG e BACS. Após 48 horas de ensaio, a resistência R_{tc} foi à ordem de 40000 Ohm, aumentando em relação aos banhos em formulação básica e com o aditivo abrillantador. O nivelador promoveu o nivelamento do depósito de zinco, fazendo com que o depósito formado fosse mais ordenado e uniforme. Este aditivo inibiu a formação de sítios de depósito em diferentes planos, devido à deposição aleatória. O efeito será bem ilustrado mais adiante em microscopia eletrônica de varredura, pelas análises em superfície depositada nestas condições do banho. Analisando a Figura 56, é possível perceber que o filme depositado dificultou mais o desenvolvimento da corrosão no meio, formando filmes de maior resistência à ação do cloreto.

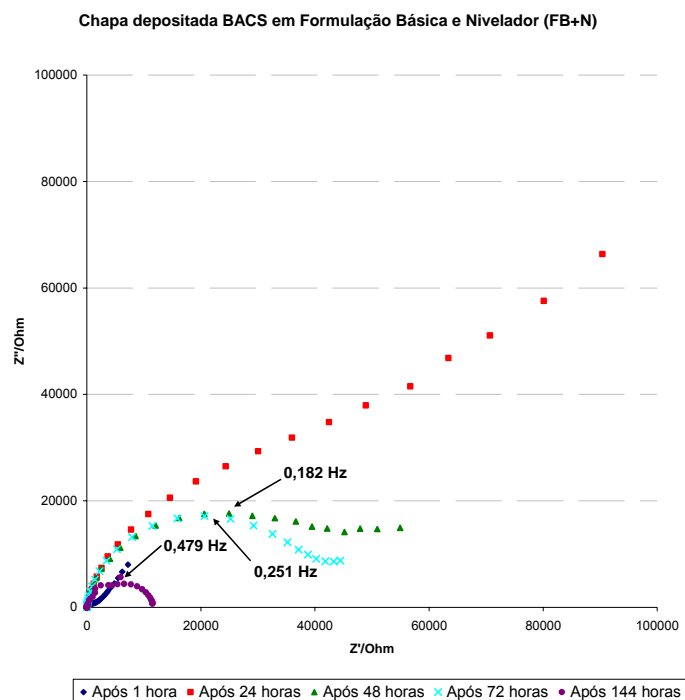


Figura 55: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACS, contendo formulação básica FB e Nivelador, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 % p/v.

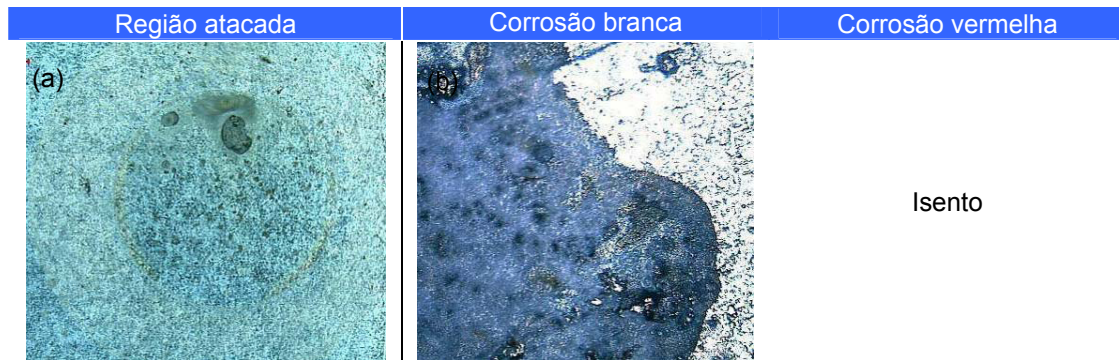


Figura 56: Microscopia óptica da região atacada no Ensaio de Impedância (após 144 horas de imersão), BACS em formulação básica e Nivelador. (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha (não formou).

4.3.3.6 Análise da EIE do Banho BACS em Formulação Completa

Conforme Tabela 27 e Figura 57, é notável que a resistência à corrosão do depósito foi baixa e semelhante durante todas as tomadas do ensaio, não ultrapassando 800 Ohm. Os gráficos possuem comportamento semelhante em todos os tempos que foram medidos, mostrando que o processo reativo iniciou e propagou desde a primeira hora e seu produto de corrosão não influenciou na inibição da corrosão.

A formação dos óxidos em diferentes planos, como ilustra a Figura 58, mostra que o filme de corrosão branca apresenta possivelmente uma estrutura mais irregular em relação ao BACG completo, não inibindo a reação com o meio.

Logo, o produto de corrosão branca teve menor resistência ao avanço da oxidação, atingindo o substrato mais rapidamente.

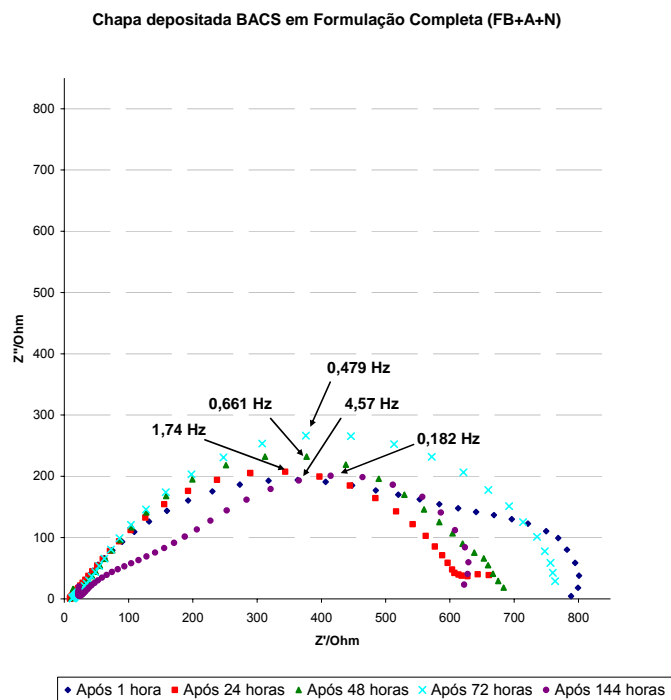


Figura 57: Diagramas de Impedância do revestimento depositado em BACS, contendo formulação completa (FB, Abrilhantador e Nivelador), em função do tempo de imersão em NaCl 3,5 % p/v.

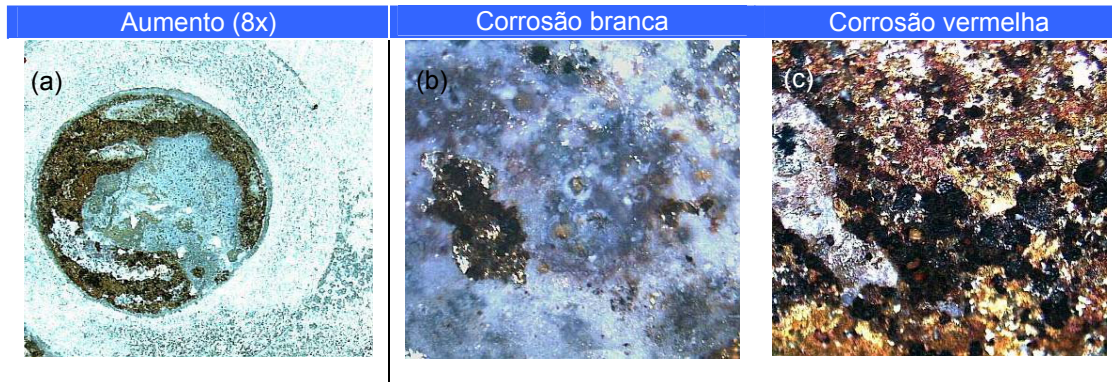


Figura 58: Microscopia óptica da região atacada no Ensaio de Impedância (após 144 horas de imersão), BACG em formulação completa (FB, Abrilhantador e Nivelador). (a) Região da amostra atacada; (b) Aspecto da corrosão branca; (c) Aspecto da corrosão vermelha.

Através da microscopia óptica de todas as amostras ensaiadas, observa-se que existe uma diferença fundamental entre os produtos de corrosão das amostras dos banhos ácidos BACG e BACS.

As amostras do BACG, após o ataque do meio salino, apresentaram um produto de corrosão branca e vermelha mais homogênea, nas condições de formulação mais completas, todos em mesmo plano e compactos em sua morfologia.

Já as amostras do BACS apresentaram um produto de corrosão na condição branca e vermelha, de aspecto mais poroso e irregular em sua morfologia e com formação de placas em diferentes planos. Logo, os melhores resultados em termos de resistência à corrosão favoreceram o processo BACG, devido à formação de produtos de corrosão mais compactos que se tornam mais inibidores. Amostras do banho BACS tiveram produtos de corrosão mais porosos, e conseqüentemente menor resistência, por um ataque mais efetivo do meio ao depósito e substrato.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura da região depositada

A morfologia do depósito foi caracterizada em microscópio eletrônico de varredura, captando as imagens sobre a superfície das amostras depositadas nas diferentes condições de formulação, conforme apresentadas nas Figuras 59 (BACG) e 60 (BACS).

Conforme imagens (a) e (b) da Figura 59, a morfologia da amostra em formulação básica apresenta um depósito não nivelado e regiões com sítios de depósitos nucleados, o que evidencia uma condução iônica e deposição desordenada nesta condição. A adição do abrillantador não modifica a morfologia do depósito, que continua desordenado e com sítios salientes conforme imagens (c) e (d). Já a adição do nivelador modifica completamente a morfologia, nivelando a camada de zinco e eliminando completamente as regiões nucleadas. Apenas se observa uma leve rugosidade do depósito, conforme imagens (e) e (f). Por fim, com o complemento do abrillantador, as imagens (g) e (h) revelam o alto grau de nivelamento atingido pelo depósito, sem a presença de sítios e porosidades.

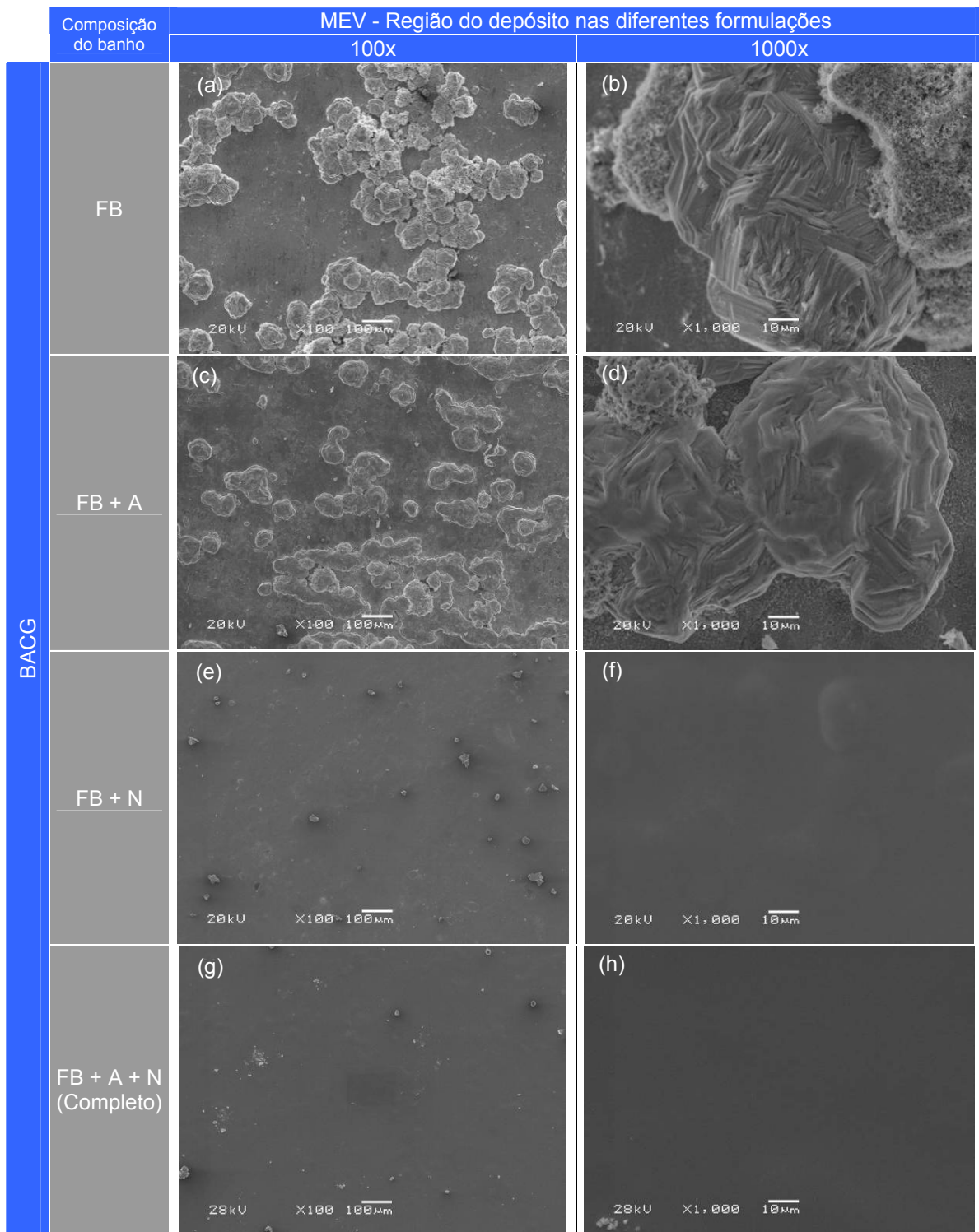


Figura 59: Morfologia das amostras BACG depositadas em formulação básica e com aditivos.

Analisando as amostras do banho BACS inicialmente pelas imagens (a) e (b) da Figura 60, é possível perceber o mesmo comportamento do depósito anterior em banho contendo formulação básica, provavelmente pelo fato dos constituintes serem muito semelhantes entre formulações. Já, a presença do aditivo abrillantador do BACS reduziu um pouco a formação dos sítios de depósito, que aumentaram de tamanho, conforme imagens (c) e (d). No entanto, é importante reforçar que a camada não foi nivelada com a presença do abrillantador apenas. A adição isolada do aditivo nivelador à formulação básica encarregou-se de nivelar a camada de zinco, porém a morfologia da superfície vista nas imagens (e) e (f) da Figura 60 mostrou que esse nivelamento não foi alcançado como no caso anterior. Isso porque os grãos em leves elevações e diferentes tamanhos ficaram expostos na superfície. A adição final do abrillantador para completar o banho, visto nas imagens (g) e (h), não eliminou a leve rugosidade da superfície. Este aspecto superficial pode ter favorecido o início e desenvolvimento mais acelerado da corrosão em meio salino observado no ensaio de impedância eletroquímica (EIE), com o banho completo (Figura 57). Provavelmente, reforça a formação de produtos de corrosão mais porosos, como verificado em microscopia óptica da Figura 58.

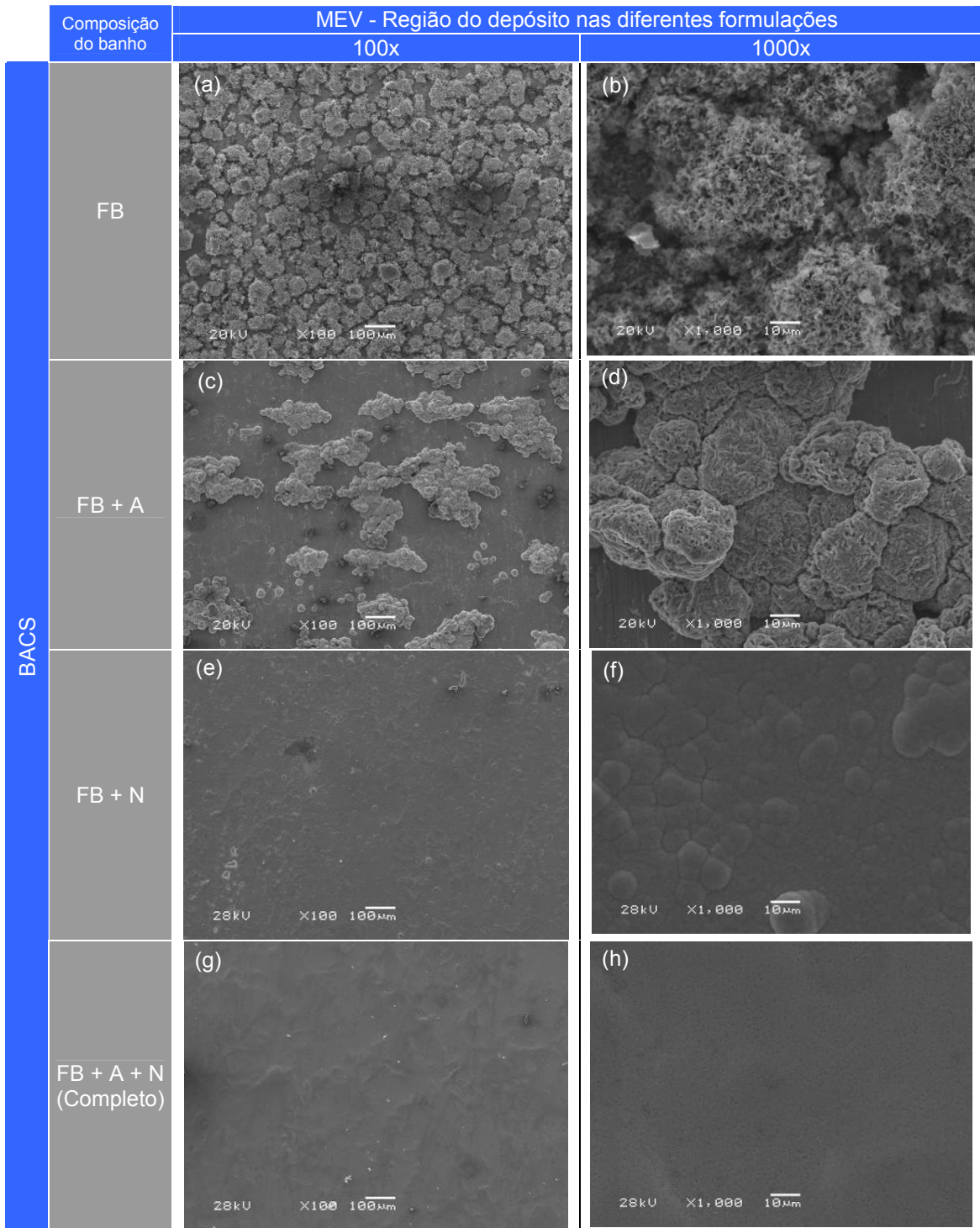


Figura 60: Morfologia das amostras BACS depositadas em formulação básica e com aditivos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Avaliação do Pré-Tratamento

A sequência dos banhos de limpeza na ordem desengraxe químico – decapante - desengraxe eletrolítico, prejudica a remoção de óxidos, pois um desengraxe incompleto sobre o óxido não permite a sua remoção.

A sequência desengraxe químico – desengraxe eletrolítico – decapagem é a melhor seqüência de limpeza, pois garante a completa remoção de todas as sujidades orgânicas e inorgânicas possíveis desse processo. Assim, a decapagem após a limpeza realizada pelos desengraxantes químico e eletrolítico garante a remoção completa dos óxidos.

Os testes comprovaram que os desengraxes químicos a quente testados possuem uma capacidade de limpeza satisfatória à necessidade que se destina aplicar, sendo esse o principal agente na remoção de filmes orgânicos.

A presença do desengraxe eletrolítico anódico é fundamental na remoção da sujidade restante da superfície metálica.

Em relação à etapa de ativação clorídrica, foi observado que sua função atende às necessidades de neutralização da superfície metálica. É importante que a carga seja imediatamente imersa para deposição após esta etapa, pois caso contrário, produtos de corrosão se formarão rapidamente e poderão prejudicar a qualidade da deposição.

5.2 Avaliação da Influência dos Parâmetros de Operação

Em relação ao efeito da variação do pH dos banhos ácidos, é observado que, apesar de existir a influência direta na qualidade do brilho do depósito, a resistência à corrosão não é afetada.

O BACS necessita ampliar sua faixa de brilho em função do pH do banho. Logo, nas condições atuais de sua formulação, o processo industrial seria inoperável.

No BACS, a resistência à corrosão em câmara úmida é prejudicada principalmente em função do aumento da temperatura do banho. Uma camada mais pulverulenta depositada diminui o desempenho em corrosão.

O BACG em maior temperatura do banho forma depósitos resistentes à corrosão, semelhante às condições ideais de operação, diferentemente das amostras do BACS .

O controle do pH do cromatizante é importante para assegurar deposição de cromato na camada de zinco e garantir maior resistência à formação da corrosão branca.

A camada de zinco de ambos os banhos ácidos atinge valores satisfatórios e sua menor uniformidade comparada ao banho alcalino não se converte em menor resistência à corrosão.

As alterações nos parâmetros de processo como pH do banho ácido e temperatura dos banhos em geral não apresentaram correlação direta com a uniformidade do depósito. Logo, percebe-se que a uniformidade é uma característica intrínseca do tipo de banho eletrolítico, independente destas condições operacionais.

Comparando o desempenho entre os dois banhos ácidos, o processo BACG apresentou melhor eficiência catódica, atingindo média de 94,3 %, contra 66,7 % do BACS.

Os banhos alcalinos são menos estáveis em relação à eficiência catódica, com a variação da temperatura do banho, do que os banhos ácidos.

5.3 Avaliação da influência da Formulação dos Banhos

A formulação básica dos banhos ácidos não apresenta problemas, sua concentração é adequada e não possui diferença entre as formulações avaliadas.

O aditivo Nivelador foi o grande diferencial em desempenho do depósito da formulação BACG. Este aditivo mostrou ser o mais importante em termos de controle da concentração e manutenção no banho.

O aditivo nivelador comanda a polarização do banho, organizando a condução iônica e a morfologia do depósito. O aditivo abrillantador não interfere na polarização do banho.

O aditivo nivelador do banho BACG teve melhor atuação na redução da rugosidade superficial, tornando-a mais compacta e resistente à corrosão.

O aditivo abrillantador atuando sozinho não oferece modificações relevantes, porém atuando em conjunto com o nivelador revela-se o grande responsável pela qualidade do brilho do depósito, devido a uma deposição compacta e refinamento dos grãos.

5.4 Conclusões

O banho que apresentou os resultados mais favoráveis, comparativamente, foi o denominado BACG, principalmente devido ao seu melhor desempenho e brilho assegurado em faixa mais ampla de pH do banho. A causa principal foi a performance dos aditivos, principalmente o nivelador, o agente polarizador do banho que suportou as variações condicionadas. Consequentemente, a camada depositada foi mais densa, uniforme e menos rugosa na superfície, resultando em melhor desempenho em corrosão, o que possibilita a substituição do banho alcalino cianídrico.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a estabilidade do banho e manutenção do brilho, avaliando o consumo de aditivos e constituintes da formulação básica.
- Identificar concentrações limites dos elementos do banho que ofereçam a qualidade do brilho desejada, assim como o desempenho em corrosão.
- Estudar a influência dos parâmetros pH e temperatura do banho no consumo dos aditivos e efeito no aspecto do depósito.
- Estudar o efeito da relação área anódica:catódica no aspecto da camada e eficiência catódica.
- Otimizar tempos de pré-tratamento, eletrodeposição e pós-tratamento para atingir os requisitos necessários de qualidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Panossian, Z.; ***Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*** - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Vol.I, 1º ed.; 1993.
- 2) Panossian, Z.; ***Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas***, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Vol.II, 1º ed.; 1993.
- 3) Cabistani, D. E. O.S.; ***Estudo de Aditivos Comerciais para Banhos Alcalinos Comerciais com e sem Cianeto na Eletrodeposição de Zinco*** - Diss. Mest., PPGEMM/UFRGS, 1994.
- 4) Park, H. et all; ***The Role of Texture and Morphology in Optimizing the Corrosion Resistance of Zinc-Based Electroplated Coatings*** – Corrosion Science, Vol. 40, pp.525 – 545, 1998.
- 5) Short, N.R. et all; ***Electrochemical Studies on the Corrosion of a Range of Zinc Alloy Coated Steel in Alkaline Solutions*** – Surface and Coatings Technology, Elsevier Science, Vol. 79, pp. 218 – 224, 1996.
- 6) Fodes, P. A.; ***Galvanotécnica*** – USP, ed. Polígono, 1985.
- 7) Ponte, H. A.; ***Fundamentos da Eletrodeposição*** – UFPR, pp. 7 e 25, 2003.
- 8) Simas, R.; ***Alternativa para Tratamento de Efluentes Galvânicos Contendo Cianeto com Remoção e Reutilização dos Contaminantes*** – APETS – Associação Paranaense de Empresas de Tratamento de Superfície, 2007.

- 9) Beltrán, J. C.; ***Fundamentos del Tratamiento y Protección del Superfícies Metálicas*** – Madri, Ed. Alhambra, 1975.
- 10) Townsend H. E.; ***Coated Steel Sheets for Corrosion Resistant Automobiles*** – Materials Performance, Vol. 30, pp. 60-65, 1991.
- 11) Natorky, T. J.; ***Zinc and Zinc Alloy Plating in the 90's*** – Metal Finishing, Vol. 90, pp.15-17, 1992.
- 12) Gentil, V.; ***Corrosão*** – 4° ed., Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 2003.
- 13) Agostinho, S. M. L. et al; ***Corrosão Metálica: Caracterização e Prevenção*** - Apostila do Curso, Instituto de química, USP, 2000.
- 14) Mallet A.; ***Galvanização***, São Paulo, 2000.
- 15) Silva, G. P. et al; ***Estudo Eletroquímico de um Novo Banho Galvânico de Zinco Alcalino Livre de Cianetos*** – Quim. Nova, UFC, Vol. 29, pp. 15-19 , 2006.
- 16) Townsend, H.E.; ***Materials Performance*** – Vol. 30, pp. 60, 1991.
- 17) Durney, J. L.; ***Electroplating Engineering Handbook*** - Fourth Edition. New York, NY, USA, 1984.
- 18) Bernardes, A.M. et al.; ***Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica*** – Porto Alegre, Senai, 2000.
- 19) Milanez, K.W.; ***Incorporação de Resíduo de Galvanoplastia na Produção de Pigmentos Inorgânicos*** – Diss. Mest., UFSC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2003.

- 20) Miranda, M. G.; ***Pré-Tratamento Químico e Eletrolítico*** – Curso de Galvanoplastia, Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície, 9º Ed., São Paulo, 1995.
- 21) Raeissi, K. et al; ***Effect of Surface Preparation on Zinc Electrodeposited Texture*** – Surface & Coatings Technology 197 - Elsevier, pp.229 – 237, 2005.
- 22) Pontes, H. A.; ***Tratamento Líquido de Efluentes de Galvanoplastia***. Paraná, Departamento de Engenharia Química, UFP, 2000.
- 23) Pacheco, C. E. M.; ***Compilação de Técnicas de Prevenção à Poluição para a Indústria de Galvanoplastia***. 4º Ed. São Paulo, CETESB, 2002.
- 24) Murphy A. J.; ***Surface Preparation and Finishes for Metals: a Manual Covering the Planning, Operations, and Economics Associated with Modern Metal Finishing***; Society of Manufacturing Engineers; New York, 1971.
- 25) Geduld, H.; ***A Survey of Zinc Plating – Part 3 Impurities. Problems in Cyanide Baths***. Metal Finishing, p.50-52, Dec. 1975.
- 26) Lowenheim, F.A. ; ***Modern Electroplating***, The Electrochemical Society, 3ºed. 1974.
- 27) Panossian, Z.; ***Cromatização – Pós Tratamento do Revestimento de Zinco*** – Tratamento de Superfícies, N°83, pp.19 – 27, 1997.
- 28) Miranda, M. G.; ***Eletrodeposição de Zinco e suas Ligas*** – Curso de Galvanoplastia, Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície, 9º Ed., São Paulo, 1995.

- 29) Hadley J.; Et al.; ***Corrosion Resistance Without Hexavalente Chromium – New Zinc Plating Systems***. Automotive Finishing, pp.33-35, 2002.
- 30) Bertorelle, E.; ***Trattato di Galvanotecnica***, Ulrico Hoepli Editore, Milano, 1977.
- 31) Korinek, K.A.; ***Chromate Conversion Coatings***, ASM Metals Handbook Corrosion,13,389-395,1987.
- 32) Hagans, C. M. et al ; ***Chromate Conversion Coatings***, ASM Handbook Surface Engineering, 5, pp. 405 – 411, 1994.
- 33) Gigandet, M.P. et al; ***Formation of Black Chromate Conversion Coatings on Pure and Zinc Alloy Electrolytic Deposits: Role of the main Constituents***, Surface and Coating Technology, 89, pp. 285-291, 1997.
- 34) Crotty, D. et al; ***Performance Characteristics of Zinc Alloys***, Plating and Surface Finishing, 84, pp. 57-61, 1997.
- 35) Willians, L.F.G.; ***Chromate Conversion Coatings on Zinc***. PLATING, Vol. 59 N°10, pp. 931 – 937, 1972.
- 36) Geduld, H.; ***Zinc Plating***. 1° Ed. OHIO. ASM International, 360p. 1988.
- 37) Panossian, Z. ; ***Pós-Tratamento do Revestimento de Zinco, Parte IV: Ensaios de Caracterização***. Tratamentos de Superfície 88, pp. 20-25, 1988.
- 38) HSU, G. F.; ***Zinc-Nickel Alloy Plating: An Alternative to Cadmium***. Plating and Surface Finishing, 1984.
- 39) NATORSKI, T. J.; ***Zinc and zinc alloy plating in the'90s***. Metal finishing, Hachensach. N. J., EUA, v.30, n.15-17, 1992.

- 40) Martin S.; Creutz H. G.; ***Present Technology and Future Trends. Plating and Surface Finishing***, pp. 681-686, 1975.
- 41) Hajdu J. ; Zehnder J; ***Plating***, 58, 458, 1971.
- 42) Cachet C. et al; ***The Behavior of Zinc Electrode in Alkaline Electrolytes I – A Kinetic Analysis of Cathodic Deposition***. Journal of the Electrochemical Society. V 138, n. 3, 1991.
- 43) Cachet, C. et al; ***The Kinetics of Zinc Electrode in Alkaline Zincate Electrolytes***. Electrochimica Acta. V. 27, pp. 903-908, 1982.
- 44) Dirkse, T.P.; ***The Behavior of the Zinc Electrode in Alkaline Solutions II – Reaction Orders at the Equilibrium Potential***. Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology. V.126, n.4. pp.541-543, 1979.
- 45) Geduld, H.; ***A Survey of Zinc Plating – Part 4 – Low Cyanide and Cyanide-Free Alkaline Baths***. Metal Finishing, pp.41-48, 1976.
- 46) Geduld, H.; ***Bright Zinc Plating – The Platers' Choice***. Plating and Surface Finishing, pp.687-693, 1975.
- 47) Kosov A.M. et al; ***Zincate Electrolyte for Bright Zinc Coating***. Protection of Metals, v.21, n.4, pp.537-538, 1985.
- 48) Nohse, W.; ***The Hull Cell***. Teddington: Robert Draper, 1966.
- 49) Uhlig, H.H.; ***Corrosion Handbook***, New York, pp. 803-815, 1948.
- 50) ASTM A164 – 55.

- 51) Brenner, A. J.; ***Proc. Am. Electroplat.***, Vol. 27, pp. 204, 1939.
- 52) Haynie, E.H. et al; ***Materials Protective Performance***, 8, 9, 1970.
- 53) Haynie, E.H. et al; ***Materials Protective Performance***, 10, 11, 1971.
- 54) Pilla, L.; ***Físico-química***, Vol.2, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1980.
- 55) Halling, J.; ***A Reflectometer for the Assessment of Surface Texture***. Journal of Scientific Instruments, Vol. 31, pp. 318-320. 1954.
- 56) Vashisht, S. K. et al; ***Gloss Meter for Surface Evaluation***. Journal of the Institution of Engineers, Vol. 55, pp.144-148, 1975.
- 57) Well, R.; ***Structure, Brightness and Corrosion Resistance of Electrodeposits***. Journal of the American Electroplaters Society, Vol. 61, pp.654-661, 1974.
- 58) Mitchell, P. J. et al; ***Electrolyte Additives for Zinc Anoded Secondary Cells, I – Brighteners, Levellers and Complexants***. Journal of Power Source, Vol. 28, pp. 345-359, 1989.
- 59) Tournier, R.; ***Les Fiches Techniques***, La Librairie de Traitements de Surface. 1992.
- 60) Mouanga M.; ***Behaviour of Coumarin in Chloride Cath: Relationship with Coumarin Influence on Zinc Electrodeposition***. Surface & Coatings Technology, Vol. 201, pp. 7143–7148, 2007.
- 61) Mouanga M.; ***Influence of Coumarin on Zinc Electrodeposition***. Surface & Coatings Technology 201, 762 – 767, 2006.

- 62) Bernardes, A. M et al.; **Manual de Orientações Básicas para Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica**, SENAI, págs 29-30, 37, 39; 2000.
- 63) Lanza, M. R. V.; **Tratamento Eletroquímico de Efluentes Cianídricos usando Eletrodos Comerciais de Óxidos de Metais Nobres**, Tese Doutorado, UNICAMP, pp. 4-7, 2001.
- 64) Carrara, S. M. C. M.; **Estudos de Viabilidade do Reuso de Efluentes Líquidos Gerados em Processos de Galvanoplastia por Tratamento Físico**, Diss. Mest , UNICAMP, pp. 44, 1997.
- 65) Wadsworth, M. E.; **Redution of Metal in Solution**, Transaction of the Metallurgical Society of AIME v. 245, p.1381-1394, 1969.
- 66) Pilla, L.; **Físico Química** v.2, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. , 1980.