



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO

PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO

CENTRO DE ENGENHARIAS

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

VALDESSANDRO FARIAS DANTAS

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA EM ANÁLISES DE CORROSÃO DE REVESTIMENTOS NÃO
CONVENCIONAIS DE CROMO DURO EM MEIO AQUOSO CONTENDO
CLORETOS.**

MOSSORÓ

2021

VALDESSANDRO FARIAS DANTAS

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA EM ANÁLISES DE CORROSÃO DE REVESTIMENTOS NÃO
CONVENCIONAIS DE CROMO DURO EM MEIO AQUOSO CONTENDO
CLORETOS.**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva,
Prof. Dr.

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Ferreira da Silva
Filho,.

MOSSORÓ

2021

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

F192a Farias, Valdessoro.
Aplicação da técnica espectroscopia de impedância eletroquímica em análises de corrosão de revestimentos não convencionais de cromo duro em meio aquoso contendo cloretos / Valdessoro
Farias. - 2021.
35 f. : il.

Orientador: Gecílio Pereira.
Coorientador: Luiz Ferreira.
Monografia (graduação) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia Química, 2021.

1. Cromo. 2. Eletrodeposição. 3. Impedância. 4. Complexantes. 5. Eletroquímica. I. Pereira, Gecílio, orient. II. Ferreira, Luiz, co-orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

VALDESSANDRO FARIAS DANTAS

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA EM ANÁLISES DE CORROSÃO DE REVESTIMENTOS
NÃO CONVENCIONAIS DE CROMO DURO EM MEIO AQUOSO
CONTENDO CLORETOS.**

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como
requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

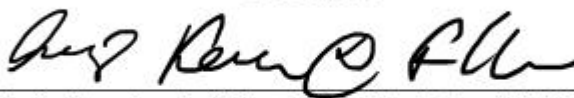
Defendida em: 19 / 11 / 2021.

BANCA EXAMINADORA

GECILIO PEREIRA DA SILVA:37739433349

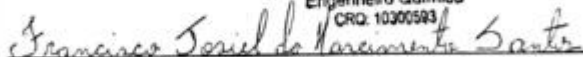
Assinado de forma digital por GECILIO
PEREIRA DA SILVA:37739433349
Dados: 2021.11.19 21:09:57 -03'00'

Gecilio Pereira da Silva, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente



Luiz Ferreira da Silva Filho, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Eng. Josiel do N. Santos
Engenheiro Químico
CRQ. 10300583



Francisco Josiel do Nascimento Santos, Bel. (Membro Externo)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da minha vida e pelas oportunidades por Ele dadas a mim através da trajetória e conclusão do meu curso de graduação.

A meu pai, Valdeci Dantas da Silva, falecido, por sempre me incentivar desde a infância a prosseguir meus estudos, mesmo em meio às dificuldades.

A minha mãe, Sandra Iatyjara de Farias, por todo apoio dado em casa, mesmo com poucas condições, para que eu pudesse prosseguir na minha graduação de forma integral.

Aos meus tios, Sonara Pinto de Farias e Waldeir Dantas pelo apoio dado na minha jornada, muitas vezes em questões materiais ou de transporte.

Aos meus Orientadores e amigos, Gecílio Pereira da Silva e Luiz Ferreira da Silva, que me ajudaram em cada procedimento deste trabalho e me apoiaram com dedicação, não apenas na universidade.

A Banca Examinadora por se disponibilizar para escutar sobre os resultados do estudo e contribuir para suas melhorias.

Aos meus amigos e irmãos Bianca Reis Borges e David Mateus de Oliveira Rolim por todo o companheirismo e apoio dados na minha graduação e vida.

Aos meus amigos Bruna, Mayna, Yohana, Ives, Gustavo, José, Danilo, Luara, Isabela e Ivonadja.

Por fim, a todos aqueles que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho pudesse ser apresentado.

“Que haja luz! Faça da escuridão o seu caminho, corra com toda dedicação por ele. Que haja luz! Mesmo que o desespero esteja um passo à frente, continue acreditando na glória que está adiante.”

Burnout Syndromes

RESUMO

A eletrodeposição é um dos processos mais utilizados na obtenção de revestimentos metálicos. Sua aplicação permite o controle de diversos parâmetros, tais como densidade de corrente e potencial, temperatura e agitação do processo. Estes por sua vez influenciam significativamente a composição química, microestrutura e espessura de camada dos depósitos obtidos. Dentre os metais utilizados como eletrodepósitos destaca-se o cromo, obtido industrialmente a partir de banhos de cromo duro convencional à base de CrO_3 . À medida que a tecnologia foi avançando, tornou-se viável necessária a melhoria desses banhos a fim de melhorar a qualidade dos depósitos. Nas últimas duas décadas, observou-se um crescente interesse no desenvolvimento de novas formulações capazes de fornecer revestimentos de cromo duro com características excepcionais, em relação a dureza, a resistência ao desgaste mecânico e à corrosão. Atualmente sabe-se que a adição adequada de agentes complexantes aos eletrólitos pode possibilitar a síntese de revestimentos com excelentes propriedades, estes em geral são designados banhos de cromo não convencionais. A resistência à corrosão destes eletrodepósitos em geral é avaliada utilizando-se técnicas eletroquímicas, dentre as quais se encontra a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Essa técnica permite a obtenção de importantes parâmetros cinéticos do processo, como a resistência a polarização. Neste trabalho se utilizou a técnica EIE para análises de resistência à corrosão de depósitos de cromo duro, obtidos de banhos não convencionais de dicromato em meio contendo cloretos.

Palavras-chave: Cromo. Eletrodeposição. Impedância. Complexantes. Eletroquímica.

ABSTRACT

Electroplating is one of the most used processes in obtaining metallic coatings. Its application allows the control of several parameters, such as current and potential density, temperature and process agitation. These in turn significantly influence the chemical composition, microstructure and layer thickness of the deposits obtained. Among the metals used as electrodeposits, chromium stands out, obtained industrially from conventional hard chromium baths based on CrO_3 . As technology advanced, it became necessary to improve these baths in order to improve the quality of deposits. In the last two decades, there has been a growing interest in the development of new formulations capable of providing hard chrome coatings with exceptional characteristics, in relation to hardness, resistance to mechanical wear and corrosion. It is currently known that an adequate addition of complexing agents to electrolytes can enable the synthesis of coatings with excellent properties, these in general are called unconventional chromium baths. The corrosion resistance of these electrodeposits is generally evaluated using electrochemical techniques, including electrochemical impedance spectroscopy (EIS). This technique allows obtaining important kinetic parameters of the process, such as the polarization resistance. In this work, an EIS technique is used to analyze the corrosion resistance of hard chromium deposits, obtained from non-conventional dichromate baths in a chloride-containing medium.

Keywords: Chrome. Electrodeposition. Impedance. Complex. Electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de uma célula eletrolítica (Autoria própria).....	17
Figura 2: Exemplo de composto de coordenação (ATKINS; JONES, 2012).	19
Figura 3: Estrutura do íon ligante EDTA (BROWN et. al, 2015).	20
Figura 4: Representação esquemática do arranjo experimental para as medidas de impedância AC (WOLYNEC, 2003).	22
Figura 5: Representação gráfica do plano de Argand-Gauss (RIBEIRO, 2020).....	24
Figura 6: Diagrama de Nyquist (BARD; FAULKNER, 2001).	25
Figura 7: Representação de Nyquist pela técnica EIE para os revestimentos de cromo obtidos (Autoria própria).....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição do eletrólito convencional de cromo duro (Autoria própria).....	28
Tabela 2: Composição do eletrólito trivalente e com complexante monodentado (Autoria própria).	28
Tabela 3: Composição do eletrólito trivalente e com complexante bidentado (Autoria própria).	28
Tabela 4: Composição do eletrólito trivalente e om complexante polidentado (Autoria própria).	28
Tabela 5: Rendimentos de corrente catódica para os eletrodepósitos (Autoria própria).	29
Tabela 6: Espessuras dos eletrodepósitos de cromo (Autoria própria).	29
Tabela 7: Valores de resistência a polarização dos depósitos de cromo obtidos.	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Prof	Professor
Bel	Bacharel
Dr	Doutor
AC	Corrente Alternada
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
R_p	Resistência a polarização
RDP	Revestimentos obtidos de Dicromato Puro
RDC	Revestimentos obtidos de Dicromato aditivado com Citrato
RDA	Revestimentos obtidos de Dicromato aditivado com Acetato
RDO	Revestimentos obtidos de Dicromato aditivado com Oxalato

LISTA DE SÍMBOLOS

©	Copyright
®	Marca registrada
%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
ω	Frequência angular
ϕ	Ângulo de fase
Z	Impedância
E	Potencial elétrico
I	Corrente elétrica
C _{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. PRÍNCÍPIOS BÁSICOS DA ELETRODEPOSIÇÃO	15
2.1.2. Corrosão e eletrodeposição de materiais	16
2.1.3. Aspectos quantitativos da eletrólise	17
2.2. Eletrodepósitos de cromo.....	18
2.3. Agentes complexantes	19
2.3.1 Efeitos dos agentes complexantes na eletrodeposição de metais	20
3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	22
3.1. Medidas de EIE em Sistemas Eletroquímicos	22
3.2. Representação dos dados da EIE	23
3.2.1 Diagrama de Nyquist.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1. Preparação dos eletrodepósitos	27
4.2. Processo de eletrodeposição	27
4.3. Análises de resistência à corrosão através da técnica EIE	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Rendimento de corrente catódica.....	29
5.2. Espessura dos eletrodepósitos.....	29
5.3. Digramas de Nyquist dos revestimentos obtidos	30
8. REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

A eletrodeposição constitui-se em um dos métodos mais utilizados para a obtenção de revestimentos metálicos, uma vez que permite o controle de parâmetros importantes desses depósitos, como: composição química, composição de fases, microestrutura e espessura da camada. Neste processo a obtenção dos filmes pode ser conseguida à temperatura ambiente, com elevada taxa de deposição, e em substratos com geometrias complexas, bom controle das variáveis experimentais e baixo custo. Entre as variáveis que mais influenciam as propriedades dos depósitos obtidos estão: a concentração de íons metálicos, a densidade de corrente ou potencial aplicado, o pH, a presença de aditivos, a temperatura e o efeito da agitação (WOLYNEC, 2003).

O cromo duro é um revestimento bastante usado na indústria. Sua finalidade é conferir melhorias nas propriedades da peça, tais como alta dureza, resistência à corrosão, ao desgaste e altas temperaturas (NASCIMENTO, 1999). Por ser um banho bastante usado industrialmente, é procurado formar de melhorar a qualidade dos depósitos obtidos de banhos de cromo duro convencionais. Uma forma de obter essas melhorias é através da adição de agentes complexantes aos eletrólitos (LIN; BRITO NETO, 1998). Esses agentes podem ser adicionados em banhos de cromo duro, tornando-os não convencionais e atuam de modo a homogeneizar as taxas de deposição em áreas de altas e de baixas densidades de corrente, por formação de complexos com os íons metálicos dos eletrólitos ou por adsorção ao substrato.

Visto que é necessário analisar a qualidade dos depósitos obtidos nos banhos não convencionais, algumas técnicas podem ser usadas para essa finalidade, dentre as quais pode-se citar a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). O processo consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude a um eletrodo inserido em um meio eletrolítico. Com isso, é comparada a perturbação inicial aplicada com a resposta do eletrodo através da medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e da medida de suas amplitudes. Os resultados apresentados permitem obter informações a respeito da cinética de corrosão, mecanismo de controle eletroquímico, morfologia da corrosão e permite o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015). Dessa forma, o trabalho consiste em avaliar a resistência à corrosão de eletrodepósitos de cromo duro não convencional em meios contendo cloretos através do uso da técnica EIE, bem como comparar a qualidade dos mesmos em relação aos obtidos de banhos de cromo convencionais.

2. PRÍNCÍPIOS BÁSICOS DA ELETRODEPOSIÇÃO

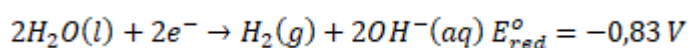
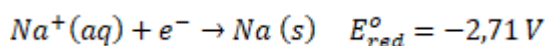
2.1. Processo de eletrólise

Na eletroquímica, há dois conceitos importantes para entendermos a transformação de energia química em elétrica ou vice-versa. O primeiro deles é o que chamamos de pilhas ou células voltaicas. Estes são dispositivos capazes de gerar eletricidade através de transformações químicas. O segundo, que terá aprofundamento maior, é o de eletrólise, sendo este o processo inverso ao de uma pilha, havendo conversão de energia química em elétrica (BROWN et. al, 2015).

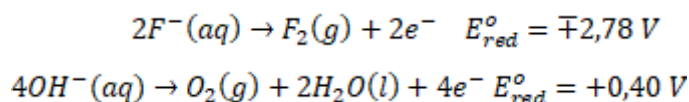
O processo de eletrólise pode ser classificado de duas formas: ígnea e aquosa. A eletrólise ígnea ocorre mediante fundição de sais inorgânicos, por isso, possui um gasto energético alto, uma vez que necessita de altas temperaturas para ocorrer. Já a eletrólise aquosa é aquela que ocorre em soluções iônicas, conhecidas como eletrólitos. Esse tipo de eletrólise, apesar de reduzir o gasto energético, possui a presença de água no meio, o que pode ocasionar sua possível redução ou oxidação. É por isso que processos para a produção de determinados metais, como magnésio e sódio, é necessária a eletrólise ígnea (BROWN et. al, 2015).

2.1.1. Eletrólise em meio aquoso

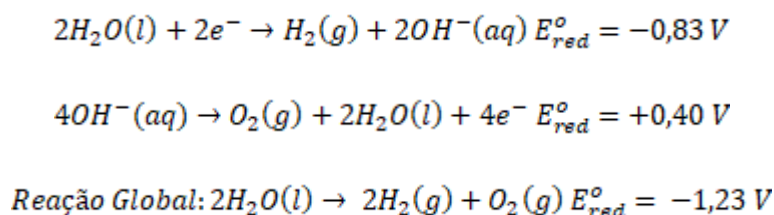
Para um processo de eletrólise em meio aquoso, é necessário considerar todos os íons presentes em solução, de modo a saber qual espécie é mais provável de sofrer oxidação e qual é mais provável de sofrer redução (ATKINS; JONES, 2012). Um exemplo de processo desse tipo é a eletrólise do fluoreto de sódio (NaF). Segundo Brown et. al (2005), para este caso devem ser consideradas duas reações, tanto para o cátodo como para o ânodo. Para o primeiro caso, são analisadas as reações abaixo:



Numa eletrólise, o cátodo é onde ocorre a redução, mas diferente de uma pilha, é o polo negativo do que é denominado célula eletrolítica. Neste caso espera-se que a espécie que irá reduzir será a de valor mais favorável a redução, ou seja, mais positivo. Assim, a água **deve** sofrer redução no processo. Já para o ânodo as seguintes reações são esperadas:



O ânodo de uma célula eletrolítica é seu polo positivo e é nele onde ocorre a oxidação. A espécie menos favorável a redução é aquela que oxida, ou seja, a mais negativa. Neste caso o íon hidróxido sofre a oxidação no processo. Juntando as reações que ocorrem na célula, temos a formação da reação global, conforme mostrado a seguir.



O valor negativo do potencial da célula mostra que o mesmo não é espontâneo. Na eletrólise, uma fonte externa de energia força a reação química a ocorrer podendo gerar uma diferença de potencial cujo valor pode ser igual ou maior ao mostrado na reação global. Na prática, o valor gerado pela fonte é superior ao necessário. Esse valor adicional é chamado de sobrepotencial (ATKINS; JONES, 2012).

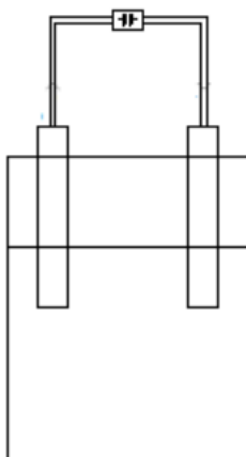
2.1.2. Corrosão e eletrodeposição de materiais

Para Gentil (2011), corrosão pode ser definida como a deterioração de um material metálico por ação química ou eletroquímica associada a esforços mecânicos ou não. Já Callister e Rethwisch (2010) trata a definição de corrosão eletroquímica, afirmando que este tipo de corrosão é aquele em que ocorre um ataque destrutivo não intencional de um metal e normalmente se inicia na superfície. De forma, geral, por se tratar de um problema que resulta na perda de materiais por sua possível inutilidade, é um problema que busca ser tratado na indústria de modo a amenizar essas perdas a aumentar a durabilidade de equipamentos e outros materiais. Uma das formas de se tratar a corrosão é através do uso de revestimentos metálicos obtidos através de eletrodeposição (GENTIL, 2011).

Denomina-se eletrodeposição a deposição eletrolítica de um fino filme de metal sobre uma superfície ou objeto (ATKINS; JONES, 2012). Como é um processo realizado por eletrólise, temos que na célula eletrolítica, a superfície a ser recoberta é aquela que age como cátodo. Já o eletrodo que age como ânodo pode atuar de duas formas: inerte, quando não se dissolve para recobrir o cátodo mas apenas transfere a carga necessária ao processo; ou ativo, quando se dissolve para recobrir o cátodo (BROWN et. al, 2015). No combate à corrosão,

esse tipo de processo é importante economicamente, uma vez que a camada de metal formada para a proteção da peça é bem fina, evitando o excesso de material depositado, o que poderia encarecer o processo (GENTIL, 2011). A Figura 1 representa o esquema de uma célula eletrolítica.

Figura 1: Esquema representativo de uma célula eletrolítica (Autoria própria).



Na Figura 1, há o compartimento onde a solução se encontra e, submersa a ela, parte dos eletrodos. Um deles é aquele que age como cátodo, onde a eletrodeposição ocorre, já o outro é o ânodo. Por fim, a eles é ligado um fio metálico, por onde é feito o contato elétrico e é fechado um circuito para que a corrente possa transitar.

2.1.3. Aspectos quantitativos da eletrólise

Um dado importante na eletrodeposição de materiais é a quantidade de massa depositada. Segundo Santos et. al (2020), essa quantidade pode ser prevista através da estequiometria da reação conforme enuncia a Lei de Faraday da eletrólise: “a quantidade do produto formado ou do reagente consumido por uma corrente elétrica é estequiometricamente equivalente à quantidade de elétrons fornecidos”. Em outras palavras, uma dada corrente transfere carga, que por sua vez transfere elétrons. Essa quantidade de elétrons transferidas vai ser determinante na quantidade de massa produzida de acordo com estequiometria da reação redox. Baseando-se nessas informações, o enunciado por ser simplificado pela expressão descrita na Equação 1.

$$m = \frac{QMM}{nF} \quad (1)$$

Onde,

m é a massa depositada em g;

Q é a carga usada em C;

MM é a massa molar do metal ou liga depositada em g/mol;

n é a quantidade de elétrons transferidos;

F é a constante de Faraday em C/mol^{e-}.

A carga Q ainda pode ser reescrita como o produto entre a corrente e o tempo de duração de sua passagem durante o processo (ATKINS; JONES, 2012).

Essa quantidade de massa depositada é importante para se determinar a espessura do material necessária para a proteção do material (GENTIL, 2011). Esse valor de espessura pode ser obtido a partir da relação demonstrada na Equação 2.

$$Espessura = \frac{m}{A\rho} \quad (2)$$

Onde m é a massa depositada, A é a área da superfície depositada e ρ é a densidade do material depositado.

2.2. Eletrodepósitos de cromo

O cromo é vigésimo quarto elemento da tabela periódica, se localizando na zona conhecida como metais de transição. Além disso, é sólido a temperatura ambiente e possui como principais valências +2, +3 ou +6. Na indústria, é muito usado na composição de ligas metálicas, na fabricação de aços inoxidáveis e também como metal de revestimento na proteção à corrosão (LIDE, 2004). Como revestimento, os eletrólitos mais convencionais são conhecidos como cromo duro.

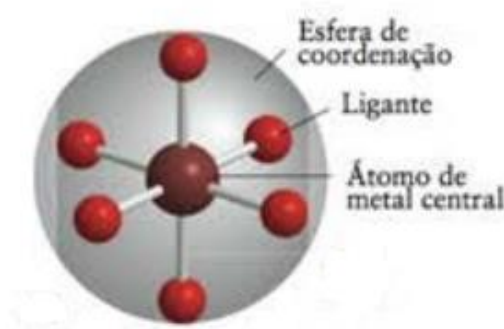
Segundo Protsenko et. al (2011), eletrodepósitos de cromo duro são usados em diferentes setores da indústria moderna, uma vez que os filmes de cromo, possuem propriedades extraordinárias, tais como resistência ao desgaste e à corrosão, baixo coeficiente de atrito e alta elevada dureza com espessuras dos depósitos de alguns micrômetros. Além disso Wasekar e Sundararajan (2015) afirmam que o processo de eletrodeposição de cromo, realizado com corrente contínua, é relativamente factível e fácil de ser adotado. Assim, a ampla utilização deste revestimento, tão difundida nas duas últimas décadas justifica-se facilmente.

Como ocorre com outros revestimentos, é possível modificar as propriedades de um depósito de cromo a partir da mudança das condições de operação de obtenção do mesmo (BRENNER et. al 1948). Em geral, a eletrodeposição de cromo é mais sensível as condições de operação do que outros processos de deposição, tais como temperatura e grau de agitação e por isso, no processo de obtenção cromo duro convencional, usa-se cromo hexavalente (Cr^{6+}) em solução aquosa junto de um ou mais catalisadores, uma vez que os eletrólitos contendo cromo neste estado de oxidação são menos sensíveis a presença de impurezas (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2010). Mesmo assim, algumas alternativas são buscadas para reduzir a sensibilidade dos banhos de cromo e melhorar a qualidade dos depósitos. Uma das possibilidades é a adição de agentes complexantes.

2.3. Agentes complexantes

Um complexo pode ser definido como uma espécie formada por um átomo ou um íon central de metal ligado a outros íons ou moléculas através de ligações coordenadas. Já o termo composto de coordenação, apesar de ser associado a mesma definição de complexo, se refere a um composto eletricamente neutro onde um de seus íons é um complexo (ATKINS; JONES, 2012). Os íons ou moléculas que se ligam à espécie central recebem o nome de ligantes ou agentes complexantes (BROWN et. al, 2015). A Figura 2 mostra um exemplo de complexo.

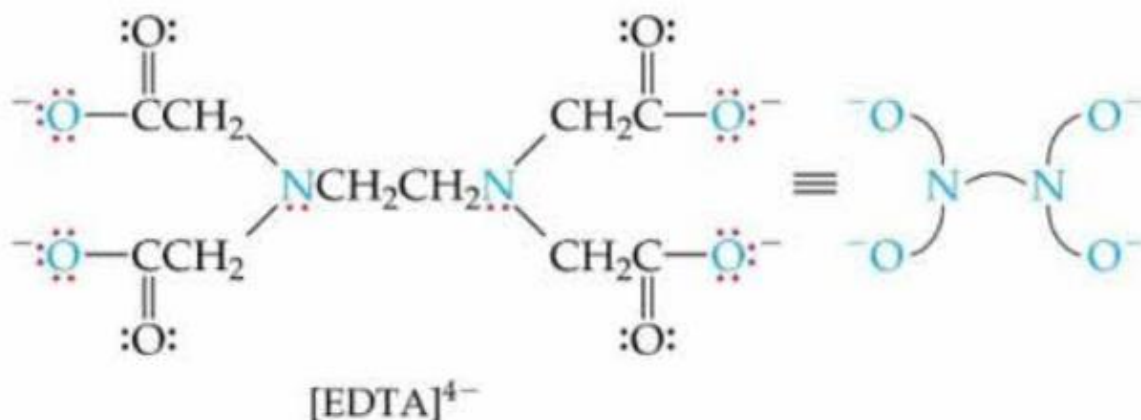
Figura 2: Exemplo de composto de coordenação (ATKINS; JONES, 2012).



Os agentes complexantes podem se ligar de diferentes formas ao átomo central. Quando a ligação ocorre por meio de um único átomo doador, os ligantes recebem o nome de monodentados (do latim ‘uma dentada’). Da mesma forma, se ocorrer por dois átomos doadores, recebe o nome de bidentado. Se forem três, é tridentado e assim por diante. No

geral, ligantes que se coordenam com o átomo central através de dois ou mais átomos recebem o nome de polidentados (do latim ‘muitas dentadas’). Esses tipos de ligantes também são conhecidos como agentes quelantes (BROWN et. al, 2015). A Figura 3 mostra o EDTA, um dos exemplos mais conhecidos de ligantes polidentados.

Figura 3: Estrutura do íon ligante EDTA (BROWN et. al, 2015).



2.3.1 Efeitos dos agentes complexantes na eletrodeposição de metais

O tipo de ligante e a forma como o mesmo se liga a um determinado átomo para formar um complexo pode influenciar as características do composto formado, desde a diferença de cores por isomeria ou até mesmo conferindo propriedades metálicas a uma dada substância (BROWN et. al, 2015).

Alguns estudos mostram que os agentes complexantes podem atuar de forma positiva, conferindo melhoria a algumas propriedades do metal depositado. Pereira et. al (2012) demonstram que os agentes complexantes são capazes de melhorar a morfologia dos depósitos, deixando-os mais uniformes. Já Ashtiani et. al (2017) observaram que, além de uma superfície mais uniforme, os ligantes podem promover melhorias nas propriedades de microdureza e resistência a corrosão dos substratos. Chang et. al (2011) também conseguiram resultados semelhantes aos autores citados anteriormente, mostrando ainda que dentre os parâmetros usados para definir a resistência à corrosão dos depósitos, os ligantes mostraram uma melhoria, em especial, nos potenciais de corrosão.

De modo geral, os agentes complexantes como aditivos em banhos eletroquímicos podem influenciar os depósitos gerados de duas formas: morfologicamente/estruturalmente e eletroquimicamente. A primeira, com a modificação das características microscópicas

superficiais ou estruturais dos filmes, e na segunda, interferindo na relação corrente/sobretensão da reação de eletrodeposição (BRENNER, 1963).

3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Em geral, as propriedades buscadas para a avaliação de resistência a corrosão podem ser obtidas através do uso de técnicas eletroquímicas. Essas técnicas podem ser realizadas em corrente contínua ou alternada. O método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica eletroquímica de corrente alternada (WOLYNEC, 2003).

As medições realizadas pelo método EIE são obtidas a partir da aplicação de um potencial de corrente alternada com diversos valores de frequência (BARD; FAULKNER, 2001). Segundo Wolyneec (2003), o método possui as seguintes vantagens:

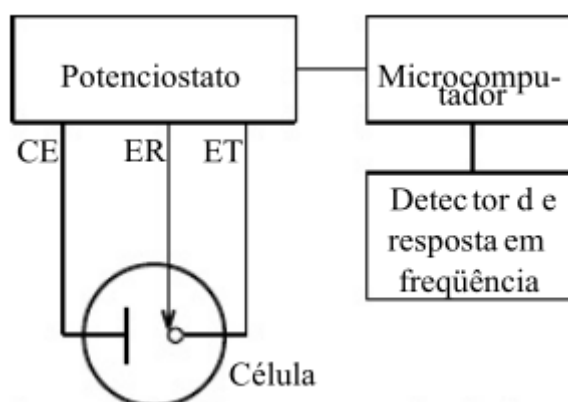
- Uso de sinais muito pequenos, de modo que não haja perturbação nas propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de medição de taxas de corrosão e estudo de suas reações em meios de baixa condutividade.
- A capacitância e resistência da dupla camada podem ser detectadas em uma mesma medida.

Entretanto, como a EIE só determina a resistência a polarização, é necessário o uso de outras técnicas para que sejam determinados os declives de Tafel, caso sejam necessários a investigação do trabalho.

3.1. Medidas de EIE em Sistemas Eletroquímicos

A representação do sistema experimental para a obtenção dos dados de impedância pode ser vista na Figura 4.

Figura 4: Representação esquemática do arranjo experimental para as medidas de impedância AC (WOLYNEC, 2003).



A aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica se dá através do uso de um potenciostato/galvanostato conforme apresentado na Figura 4. Essa aplicação é programada, com uma dada frequência, através de um microcomputador. A resposta do sistema, dada pelo eletrodo, é obtida recebida pelo detector de resposta em frequência e é encaminhada ao microcomputador para ser processada. Quando o potenciostato/galvanostato aplica a corrente alternada, a resposta recebida pelo detector é o potencial, o que significa que a operação ocorreu em modo galvanostático. Quando o contrário, significa que a operação ocorreu em modo potenciostático (WOLYNEC, 2003).

3.2. Representação dos dados da EIE

Wolyneec (2003) mostra que a medida de impedância pela técnica EIE segue os princípios a seguir. Primeiro, é necessário relembrar que em um circuito AC o potencial elétrico variando com o tempo é medido segundo a Equação 3.

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (3)$$

Onde ω é a frequência em que ocorre a oscilação da corrente alternada e é definida por $2\pi f$. Seu valor é expresso em radianos. Já a resposta da corrente elétrica a essa variação de potencial é dada conforme a Equação 4.

$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad (4)$$

Onde ϕ é conhecido como ângulo de fase e representa a defasagem da corrente com relação ao potencial. Podemos relacionar corrente e potencial em uma expressão semelhante à primeira lei de Ohm, demonstrada na Equação 5.

$$E(t) = Z I(t) \quad (5)$$

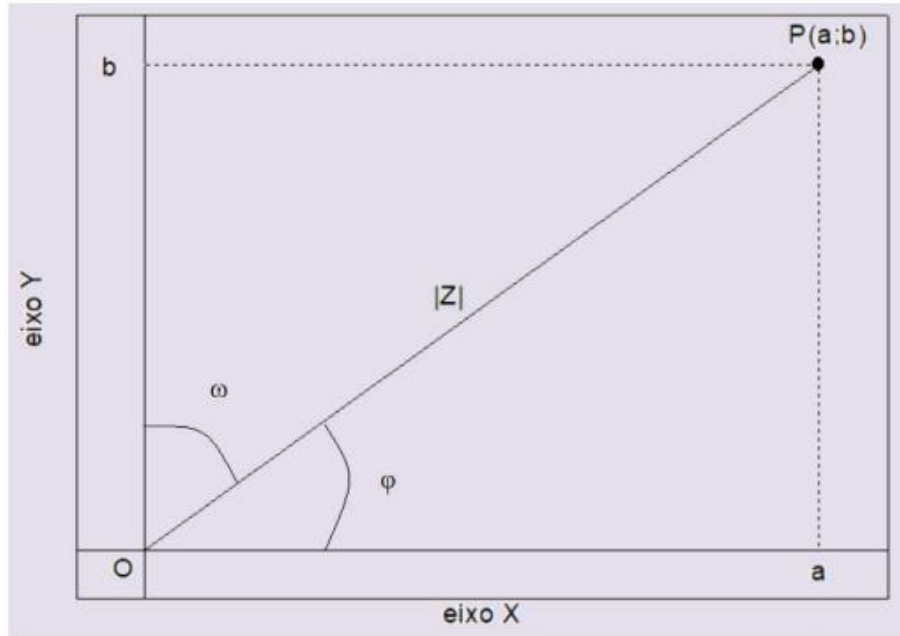
Onde Z é o que chamamos de impedância e representa o obstáculo imposto por um circuito elétrico a passagem de corrente quando submetido a uma tensão. A relação de impedância ainda pode ser expressa através da Equação 6.

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (6)$$

Onde Z_r é a parte real e Z_i é a parte imaginária do número complexo Z . Ribeiro (2020) mostra que, apesar de não ser obrigatória a representação desse número em um plano complexo, se realizada, torna a interpretação dos dados de impedância mais fácil do que em

outras estruturas matemáticas. Esse plano também é conhecido como plano de Argand-Gauss e se encontra representado através da Figura 5.

Figura 5: Representação gráfica do plano de Argand-Gauss (RIBEIRO, 2020).



No plano mostrado na Figura 5, o eixo Ox é o eixo real, o eixo Oy é o eixo imaginário e o ponto P(a;b) é denominado de afixo ou imagem geométrica de Z. O módulo de Z é a distância do afixo até a origem do plano e a junção da frequência ω com o ângulo de fase ϕ é um ângulo reto (90°).

Se a frequência angular ω é constante, então podemos encontrar os valores dos vetores que compõem $|Z|$ a partir de suas projeções nos eixos x e y usando a trigonometria. Esses valores são melhores demonstrados nas Equações 7 e 8.

$$Z_x = |Z| \cos(\phi) = |Z| \cos(\omega t) \quad (7)$$

$$Z_y = |Z| \sin(\phi) = |Z| \sin(\omega t) \quad (8)$$

Essas equações mostram que as projeções Z_x e Z_y são funções periódicas do tempo, sendo comumente chamadas, respectivamente, de parte real do vetor $|Z|$ e parte imaginária do vetor $|Z|$ no plano complexo. O valor numérico de $|Z|$ pode ser obtido através da relação de pitágoras em conjunto com a relação fundamental da trigonometria. Assim, sua obtenção se dá através da Equação 9.

$$|Z|^2 = Z_x^2 + Z_y^2 \quad (9)$$

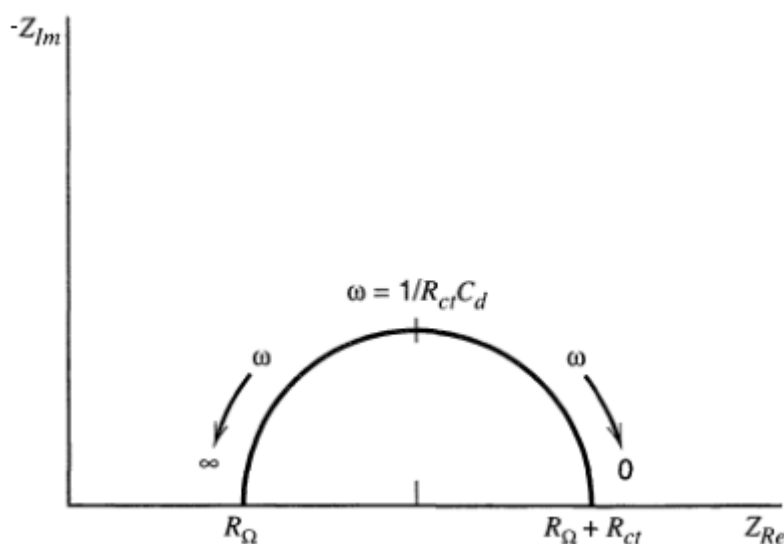
A Equação 9 é semelhante a Equação 5 se aplicarmos a definição de módulo à impedância. Assim, para a melhor interpretação dos dados, é necessária o uso da unidade imaginária $j^2 = -1$, o que fará com que os números reais encontrados no eixo y sejam multiplicados por j. Na literatura eletroquímica, é frequente a simbologia de Z' para a identificação do eixo real e de Z'' para a identificação do eixo imaginário (RIBEIRO, 2020).

Com base nesses fundamentos, Wolynec (2003) mostra que há dois tipos comuns de representação dos resultados de impedância de uma análise eletroquímica. Essas representações recebem a denominação de Diagrama de Nyquist e Diagrama de Bode. A este trabalho, nos ateremos apenas a primeira.

3.2.1 Diagrama de Nyquist

Também chamada de representação de Argand, o diagrama de Nyquist mostra os valores experimentais de Z' e $-Z''$ representados no plano complexo conforme a Equação 8. Assim, com base na natureza da equação, conforme a Figura 6, a representação de Nyquist terá um aspecto de semicírculo (WOLYNEC, 2003).

Figura 6: Diagrama de Nyquist (BARD; FAULKNER, 2001).



A representação dos dados de impedância no eixo imaginário do plano é negativa, uma vez que nos sistemas eletroquímicos seu valor também é negativo (RIBEIRO, 2020). Através do diagrama é possível determinar o valor da frequência angular máxima ($\omega_{m\acute{a}x}$). Para tal, é definida a Equação 10.

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{C_{dc}R_p} \quad (10)$$

Onde, C_{dc} é a capacitância da dupla camada elétrica e R_p é a resistência a polarização. A resistência a polarização é a resistência elétrica devido à reação eletroquímica do sistema e é através dela que se analisa o quão resistente à corrosão um determinado material é quando exposto a um determinado meio (WOLYNEC, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental deste trabalho foi composto pelas seguintes etapas:

4.1. Preparação dos eletrodepósitos

Para a obtenção dos depósitos foram confeccionados eletrólitos com reagentes de grau analítico e água destilada. Os revestimentos foram obtidos sobre eletrodos de aço SAE 1020[®] com área geométrica de aproximadamente 1,0 cm². Como contra eletrodo, se utilizou um eletrodo de platina.

4.2. Processo de eletrodeposição

O processo de eletrodeposição ocorreu em uma célula convencional de compartimento único e 100 mL de capacidade, com distância entre os eletrodos de aproximadamente 1,5 cm. Para polimento da superfície dos substratos, usou-se papel de carvão de silício em granulação decrescente de 120, 300, 400, 500, 600 e 1200 mesh. Os eletrodos ainda, foram submersos em NaOH 10% (m/v) para desengraxe e em HCl 10% (v/v) para ativação. Entre cada etapa, foram lavados com água destilada.

As eletrodeposições foram realizadas com o auxílio de uma fonte de corrente contínua modelo FA-3030 da INSTRUTERM[®] e utilizando-se quatro eletrólitos distintos. O primeiro deles, descrito na Tabela 1, é o eletrólito à base de dicromato de sódio para obtenção de revestimentos de cromo duro convencional. Os outros três, explicitados nas Tabelas 2, 3 e 4, foram preparados à base de sal de cromo trivalente, formulados de modo a manterem as mesmas concentrações de íons cromo e catalisados por ácido sulfúrico. Estas soluções foram aditivadas com os agentes complexantes acetato de sódio (Tabela 2), oxalato de sódio (Tabela 3) e citrato de sódio (Tabela 4) em proporções molares de 10:1 (cromo em solução:aditivo). As condições operacionais de eletrodeposição foram as mesmas para todos os eletrólitos: densidade de corrente de 200 mA.cm⁻²; temperatura de 50 °C, tempo de eletrodeposição de 5 minutos, agitação de 100 rpm e em modo potenciostático.

Tabela 1: Composição do eletrólito convencional de cromo duro (Autoria própria).

Componentes	Concentração/mol.L ⁻¹	Função
Na ₂ Cr ₂ O ₇	1,8	Fonte de Cr
H ₂ SO ₄	0,018	Catalisador

Tabela 2: Composição do eletrólito hexavalente e com complexante monodentado (Autoria própria).

Componentes	Concentração/mol.L ⁻¹	Função
Na ₂ Cr ₂ O ₇	1,8	Fonte de Cr
H ₂ SO ₄	0,018	Catalisador
C ₂ H ₃ NaO ₂	0,18	Complexante

Tabela 3: Composição do eletrólito hexavalente e com complexante bidentado (Autoria própria).

Componentes	Concentração/mol.L ⁻¹	Função
Na ₂ Cr ₂ O ₇	1,8	Fonte de Cr
H ₂ SO ₄	0,018	Catalisador
Na ₂ C ₂ O ₄	0,18	Complexante

Tabela 4: Composição do eletrólito hexavalente e om complexante polidentado (Autoria própria).

Componentes	Concentração/mol.L ⁻¹	Função
Na ₂ Cr ₂ O ₇	1,8	Fonte de Cr
H ₂ SO ₄	0,018	Catalisador
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,18	Complexante

4.3. Análises de resistência à corrosão através da técnica EIE

As análises de resistência à corrosão foram feitas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em meio de NaCl 3% através do uso de um postenciostato/galvanostato PGSAT204 da MetrohnAutolab®. A célula utilizada foi composta por três eletrodos: Ag/AgCl, como referência; platina como contra eletrodo e aço SAE 1020® revestido com os eletrodepósitos como eletrodo de trabalho. A faixa de frequência das análises foi de 10000 Hz a 4 mHz em potencial de circuito aberto e com uma amplitude de 0,01 V. O tratamento dos dados obtidos foi realizado através do uso do software ORIGIN © versão 8.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Rendimento de corrente catódica

A massa dos depósitos, bem como os rendimentos de corrente catódica obtido a partir da lei de Faraday da eletrólise para os eletrodepósitos através da Equação 1 encontram-se dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Rendimentos de corrente catódica para os eletrodepósitos (Autoria própria).

Eletrodepósito	Massa depositada (g)	Massa molar (g/mol)	Nº de elétrons envolvidos	Rendimento de corrente catódica (%)
Dicromato puro	$1,00 \times 10^{-3}$	261,97	6	18,55
Dicromato com acetato	$0,70 \times 10^{-3}$	261,97	6	12,99
Dicromato com citrato	$1,00 \times 10^{-3}$	261,97	6	18,55
Dicromato com oxalato	$1,15 \times 10^{-3}$	261,97	6	21,34

Os revestimentos aditivados de citrato (RDC) e oxalato (RDO) obtiveram resultados de rendimento de corrente catódica iguais ou superiores aos revestimentos a partir de dicromato puro (RDP), já o revestimento aditivado de acetato (RDA) obteve um valor inferior ao RDP.

5.2. Espessura dos eletrodepósitos

A Tabela 6 mostra os resultados de espessura dos eletrodepósitos a partir da Equação 2. Os valores de referência para a densidade do cromo foram de $7,140 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 6: Espessuras dos eletrodepósitos de cromo (Autoria própria).

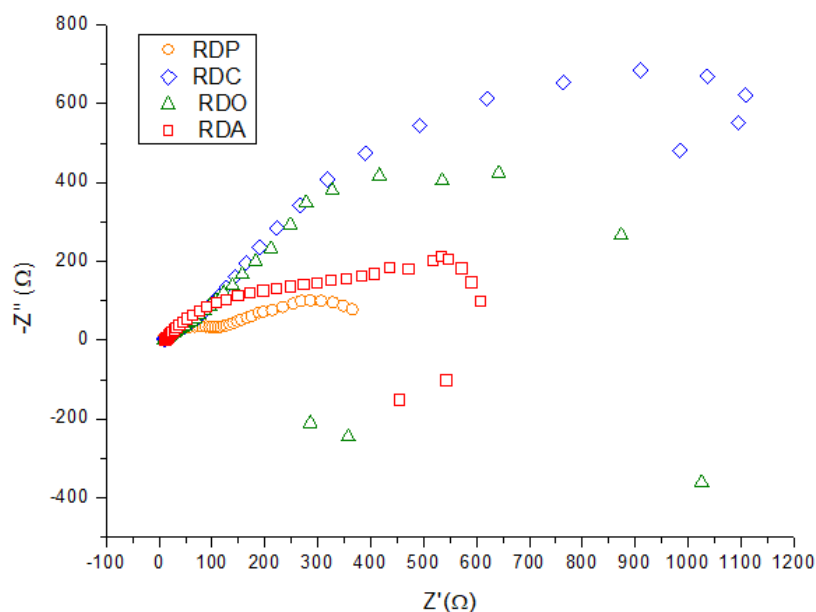
Eletrodepósito	Espessura
Dicromato puro	1,40
Dicromato com acetato	0,98
Dicromato com citrato	1,40
Dicromato com oxalato	1,61

A Tabela 6 mostra que os RDC e RDO obtiveram valores de espessura iguais ou superiores ao RDP. Já para o RDO, o valor de espessura foi inferior.

5.3. Digramas de Nyquist dos revestimentos obtidos

A Figura 7 mostra os diagramas de Nyquist para a EIE obtidos a partir dos revestimentos de cromo duro advindos de eletrólitos à base de dicromato de sódio.

Figura 7: Representação de Nyquist pela técnica EIE para os revestimentos de cromo obtidos (Autoria própria).



No RDP observou-se apenas a formação de um arco capacitivo. Já nos revestimentos aditivados de citrato RDC, oxalato RDO e acetato RDA foi possível observar a tendência à formação de dois arcos capacitivos, indicando dois processos de transferência de carga. Esse comportamento foi associado à provável geração de filmes de passivação. Dessa forma, a formação do primeiro arco fica associada ao processo de corrosão e formação do filme de passivação e ao segundo arco, foi atribuída a ruptura do filme. Ainda pelo diagrama é possível obter os valores das resistências totais dos depósitos conforme mostrado através da Tabela 7.

Tabela 7: Valores de resistência a polarização dos depósitos de cromo obtidos.

Depósito	RDP	RDC	RDO	RDA
$R_p(k\Omega)$	1,00850	6,21480	4,06090	1,53430

A partir dos valores de R_p encontrados na Tabela 7 em conjunto com o comportamento das curvas da Figura 7, é possível observar que os RDC e RDO foram os revestimentos com maiores resistências totais, com o filme de passivação do RDC exibindo maior estabilidade. Em relação ao RDA, este possui resistência total na mesma ordem de grandeza do RDP e, apesar de exibir tendência à formação de filmes de passivação, é

necessário o uso de outras técnicas eletroquímicas para avaliar se houveram melhorias significativas em relação ao RDP.

Isso mostra que, no geral, os RDC e RDO exibem propriedades superiores no quesito resistência a corrosão quando comparados aos RDP, com maiores rendimentos de corrente catódica, espessuras de depósito e tendência a formação de filmes de passivação. Ambos também exibem maiores resistências à polarização, com o RDC possuindo valor superior ao RDO. Quanto ao RDA, este não exibiu nenhuma melhoria quando comparado ao RDP.

7. CONCLUSÃO

Os eletrodepósitos obtidos por eletrodeposição através do uso de banhos aditivados com agentes complexantes apresentaram, no geral, melhorias quanto aos parâmetros analisados como forma de identificar sua resistência à corrosão quando comparados com o banho não aditivado.

Em relação à espessura e rendimento de corrente catódica, os RDO e RDC obtiveram valores superiores ou equivalentes àqueles referentes ao RDP. Já os valores obtidos pelo RDA se mostraram inferiores. Quanto aos valores de R_p e a tendência à formação de filmes de passivação em meio NaCl (3%), mais uma vez, os RDO e RDC se mostraram melhores quando comparados ao RDP, com o RDA sendo inferior a esse quando analisado o seu valor de R_p . Entre o RDO e o RDC, o segundo obteve maior valor de resistência à polarização, sendo considerado o melhor entre os dois.

Em relação ao uso da EIE, esta se mostrou eficiente na análise da resistência à polarização e provável formação de filmes de passivação através do uso do diagrama de Nyquist. Entretanto, para complementar o quanto os revestimentos obtidos de banhos aditivados mostraram melhorias em relação ao banho convencional se faz a necessidade de analisar outros parâmetros que podem ser obtidos através do uso de outras técnicas eletroquímicas.

Por fim, é possível afirmar que os resultados obtidos neste trabalho foram considerados promissores e vislumbram-se excelentes potencialidades de aprimoramento e de uma contribuição científica relevante para o desenvolvimento de novas tecnologias de síntese para estes revestimentos.

8. REFERÊNCIAS

ASHTIANI, Amir Ahmadi; FARAJI, Soheila; IRANAGH, Sepideh Amjad; FARAJI, Amir Hossein. The study of electroless Ni–P alloys with different complexing agents on Ck45 steel substrate. **Arabian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 10, p. S1541-S1545, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.015>.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 874 p.

BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice**. 1.ed. USA, Washington, 1963. 56-57 p.

BRENNER, Abner; BURKHEAD, Polly; JENNINGS, Charles. Physical Properties of Electrodeposited Chromium. **U. S. Department Of Commerce National Bureau Of Standards**. [S.L.], p. 31-59. jan. 1948.

BROWN, Theodore L.; LEMAY JUNIOR, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E.; BURDGE, Julia R.. **Química: A Ciência Central**. 9. ed. São Paulo: Pearson, 2005. 972 p.

CALLISTER Jr., William D.; RETHWISCH, David G.. **Materials Science and Engineering an Introduction**. 8. ed. [S.L.]: Wiley, 2010.

CHANG, Qing Hua; CHANG, Zhen Zhen; BAI, Yu Ting; CHEN, Xiao Yu; PENG, Die. The Effect of Complexing Agent on the Surface of Aluminum Alloy Plating Ni-P Alloy. **Advanced Materials Research**, [S.L.], v. 189-193, p. 332-335, fev. 2011. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.189-193.332>.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.. **Electrochemical Methods: fundamentals and applications**. 2. ed. [S. L.]: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

LIDE, David R.. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84. ed. [S.L.]: Crc Press, 2004.

LIN, Whei Oh; BRITO NETO, José Thomé Xavier de. AGENTES COMPLEXANTES: PODANTE, CORONANTE E CRIPTANTE CLASSIFICAÇÃO E NOMENCLATURA. **Química Nova**, Praia Vermelha, v. 5, n. 21, p. 630-634, jan. 1998.

NASCIMENTO, Marcelino P. et al. **Efeito das Microtrincas dos Eletrodepósitos de Cromo Duro Aditivado e Convencional no Aço de uso Aeronáutico-ABNT 4340**. 1999.

PEREIRA, N. M.; PEREIRA, C. M.; SILVA, A. F.. The Effect of Complex Agents on the Electrodeposition of Tin from Deep Eutectic Solvents. **Ecs Electrochemistry Letters**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. D5-D7, 20 jul. 2012. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/2.003202eel>.

RIBEIRO, Josimar. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta nas Investigações Eletroquímicas. **Revista Virtual de Química**, Vitória, v. 12, n. 6, p. 1-16, 23 out. 2020.

RIBEIRO, D.V.; SOUZA, C.A.C.; ABRANTES, J.C.C.. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 529-546, ago. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1983-41952015000400007>.

SANTOS, Mateus Carneiro Guimarães dos; PORTO, Paulo Alves; KIOURANIS, Neide Maria Michellan. Michael Faraday rumo às Leis da Eletrólise: alguns experimentos. **Química Nova na Escola**, [S.L.], v. 42, n. 4, p. 330-336, nov. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160215>.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern Electroplating**. 5 ed. USA, New Jersey, 2010. 205-211 p.

WASEKAR, Nitin P.; SUNDARARAJAN, G.. Sliding wear behavior of electrodeposited Ni–W alloy and hard chrome coatings. **Wear**, [S.L.], v. 342-343, p. 340-348, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.10.003>.

WOLYNEC, Stephen. Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1ª ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.p. 50-51.62-63.