

AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE CROMO DURO OBTIDOS DE ELETRÓLITOS ADITIVADOS COM ACETATO DE SÓDIO

Ariane Pereira Bezerra¹, Luiz Ferreira da Silva Filho², Gecílio Pereira da Silva³

Resumo: A corrosão é um processo químico natural que afeta a estrutura, qualidade e desempenho de materiais metálicos, podendo causar impactos econômicos e ambientais, afetando diversos setores da indústria. Dessa forma, a eletrodeposição é uma das técnicas que se destaca na tentativa de proteger peças metálicas dos efeitos da corrosão, revestindo-as com metais de caráter mais nobre, como o cromo duro, sendo este já bem estabelecidos por suas excelentes propriedades de resistência ao desgaste, dureza e acabamento estético, e já aplicado em várias áreas da economia. Assim, aperfeiçoar revestimentos já existentes e buscar novos é uma demanda crescente nas últimas décadas, além de se mostrar uma vasta área de pesquisa. O aprimoramento dos depósitos de cromo duro convencionais a partir da adição de agentes complexantes, por exemplo, pode proporcionar configurações variadas de espessura e dureza, fatores cruciais para desempenho destes revestimentos contra a ação corrosiva. Este trabalho objetiva a obtenção de revestimentos de cromo duro a partir de eletrólitos convencionais e não convencionais complexados a fim de avaliar e comparar suas respectivas resistências à corrosão em meio salino por meio das técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os dados obtidos indicam que o revestimento de cromo obtido de eletrólito aditivado apresenta menor densidade de corrente e maior resistência à corrosão em comparação ao cromo convencional. A presença do complexante reduziu a taxa de corrosão, melhorando a proteção do revestimento. Os diagramas de PLP e EIE confirmam a formação de filmes protetores, reforçando a eficácia do eletrólito modificado.

Palavras-chave: Corrosão; Cromo Duro; Revestimentos.

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno da corrosão, modifica os materiais metálicos, afetando sua durabilidade, desempenho e em muitos casos torna-os inadequados às suas aplicações [1]. Por conseguinte, gera elevados custos diretos e indiretos para os mais diversos setores industriais, impactando-os não somente pela substituição de peças e componentes de equipamentos, perda de produtos como também por acidentes ambientais ou envolvendo vidas humanas.

Alternativas mais eficazes, visando soluções capazes de reduzir os efeitos da corrosão, entre essas, os revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição surgem como opção amplamente utilizada. Dentre os processos de revestimento, destaca-se a eletrodeposição de cromo duro, aplicada em diversos setores da economia, tais como: construção civil, naval, aeroespacial, metalomecânico entre outros. Atualmente, é um processo já bem estabelecido na produção de revestimentos funcionais em componentes de engenharia com excelentes características, como: alta dureza, resistência ao desgaste e à corrosão e baixo coeficiente de atrito [2].

A busca por revestimentos cada vez mais eficientes tem sido permanente nas últimas décadas e favorece o aperfeiçoamento de revestimentos de cromo duro. Segundo Podgornik [3], diferentes configurações de parâmetros nos eletrodépósitos podem gerar depósitos com variadas espessuras, dureza e nível de tensão residual. A espessura dos revestimentos pode variar de várias centenas a apenas alguns microns e durezas entre 65 a 68 HRC. Além disso, o desempenho do cromo duro é afetado pela presença de trincas superficiais e pela magnitude da tensão residual gerada durante a deposição, fatores estes que desempenham um papel crucial na durabilidade dos revestimentos em ambientes agressivos [3].

Um parâmetro de grande relevância aos eletrólitos de cromo é a adição de agentes complexantes, os quais podem promover alterações significativas nos revestimentos de cromo duro convencionais. Estes aditivos são substâncias orgânicas contendo heteroátomos como, oxigênio, nitrogênio e enxofre, que possuem elétrons livres, ou seja, pares eletrônicos não compartilhados [2].

¹Acadêmico do Curso Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA, e-mail: ariane11pereira@gmail.com;

²Professor Dr da Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA, e-mail: luiz.filho@ufersa.edu.br;

³Professor Dr da Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA, e-mail: gecilio@ufersa.edu.br.

Desta maneira, podem interagir com a superfície eletródica por adsorção ou com íons presentes no eletrólito, resultando na formação de complexos e influenciando diretamente o processo de eletrodeposição.

Neste trabalho busca-se desenvolver revestimentos de cromo duro a partir de eletrólitos convencionais modificados pela adição de um complexante monodentado e avaliar seu desempenho em relação à corrosão em meio salino comparativamente aos revestimentos de cromo duro convencional por meio da técnica de Polarização Potenciodinâmica Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Fundamentação Teórica

2.1.1. Corrosão Eletroquímica

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, sendo a maior ocorrência nos aquosos. Neste meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons, ou ambos. Por consequência, a maioria das reações numa superfície metálica são eletroquímicas em sua natureza, pois se manifestam por causa da passagem de corrente através do metal. Como na corrosão de um metal a superfície metálica está sempre presente, as reações básicas responsáveis pela corrosão são eletroquímicas [4].

2.1.2. Agentes Complexantes

Um complexo é uma combinação de um ácido de Lewis (o átomo metálico central) com um número de bases de Lewis (os ligantes). O átomo da base de Lewis que forma a ligação ao átomo central é chamado de átomo doador e o átomo metálico ou íon, no ácido de Lewis do complexo, é o átomo receptor [5]. Os agentes complexantes também são chamados de ionóforos, que significa transportadores (foros) de íons. Os íons que possuem carga positiva (cátions metálicos) são atraídos pelos pares eletrônicos livres, dispostos simetricamente em relação à cavidade, se "ligando" ao composto devido à ação de forças eletrostáticas [2].

2.1.3. Agentes Complexantes na Eletrodeposição

Os aditivos utilizados em processos de deposição eletrolítica desempenham um papel crucial na modificação das características dos depósitos metálicos, influenciando aspectos como morfologia, estrutura e propriedades mecânicas. Entre esses aditivos, os agentes complexantes se destacam por sua capacidade de melhorar o desempenho do processo devido ao aumento da polarização catódica [6]. O uso de aditivos na eletrodeposição, portanto, permite não apenas a otimização das condições operacionais, mas também a personalização das características dos depósitos metálicos de acordo com as necessidades específicas de cada aplicação industrial.

2.1.4. Eletrodeposição

A eletrodeposição é a deposição eletrolítica de um filme fino de metal sobre um objeto. O objeto a ser recoberto (metal ou plástico coberto por grafita) é o cátodo, e o eletrólito é uma solução, em água, de um sal do metal a ser depositado. O metal é depositado no cátodo pela redução dos íons da solução de eletrólito. Esses cátions são fornecidos pelo sal adicionado ou pela oxidação do ânodo, feito do metal de deposição [7].

Segundo afirmam CABRAL & MANNHEIMER [8], o objetivo principal da galvanização de peças é a obtenção de uma proteção anticorrosiva de longa duração, através da aplicação de elementos químicos tais como zinco, cromo, níquel e entre outros, sobre a superfície das peças. A galvanização também é responsável pelo acabamento superficial e estético.

2.1.5. Polarização Potenciodinâmica Linear

Quando o potencial do eletrodo está deslocado em relação ao seu potencial de equilíbrio, diz-se que este está polarizado. A velocidade de corrosão deste material em determinado meio é fortemente influenciada pela polarização e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo [9]. A cinética de uma reação eletroquímica é essencial para determinar a taxa de corrosão, por outro lado a análise termodinâmica prediz a possibilidade de ocorrência de corrosão, mas não determina se o processo ocorre lento ou rapidamente. A polarização é confinada a um valor de potencial anódico e catódico, esta técnica

permite a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}) e resistência a polarização (RP), dados de extrema importância para entender o processo de corrosão de determinado material.

2.1.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido [10]. A interpretação das medidas de EIE geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação ou por meio de gráficos, como diagrama de Nyquist e de Bode.

2.2. Metodologia

2.2.1 Eletrodos

Os revestimentos foram obtidos sobre eletrodos de aço SAE 1020®, em formato circular, com área exposta de 1,274 cm², conforme a Figura 1 (Figura 1) e revestidos com resina epóxi. Como contra eletrodo foi utilizada uma chapa de chumbo com área geométrica de aproximadamente 2,0 cm².



Figura 1: Eletrodo de aço SAE 1020®. (Autoria própria, 2024)

2.2.2. Eletrólitos

Em todos os experimentos foram preparados eletrólitos com reagentes de grau analítico e água destilada. As eletrodeposições foram realizadas utilizando-se dois eletrólitos distintos, sendo um deles o eletrólito à base de trióxido de cromo (CrO_3) com adição do catalisador ácido sulfúrico (H_2SO_4) para obtenção de revestimentos de cromo duro convencionais, do qual a composição básica é mostrada na Tabela 1 (Tabela 1) e o segundo à base de trióxido de cromo em mesmas concentrações que o primeiro eletrólito, porém com a adição do complexante acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) em proporções molares de 10:1 (cromo em solução:aditivo) considerando a máxima complexação, apresentada na Tabela 2 (Tabela 2).

Tabela 1: Composição básica do eletrólito à base de trióxido de cromo. (Autoria própria, 2024)

Componentes	Concentração (mol/L)	Função
-------------	----------------------	--------

CrO ₃	1,8	Fonte de Cromo
H ₂ SO ₄	0,018	Catalisador

Tabela 2: Composição do eletrólito com complexante monodentado. (Autoria própria, 2024)

Componentes	Concentração (mol/L)	Função
CrO ₃	1,8	Fonte de Cromo
H ₂ SO ₄	0,018	Catalisador
C ₂ H ₃ NaO ₂	0,18	Agente complexante

2.2.3. Eletrodeposição

Inicialmente, os eletrodos de trabalho foram polidos em papel de carbetto de silício com uma granulação crescente de 120, 240, 360, 600 e 1200 mesh e posteriormente imerso em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 20% (m/v) para desengraxe e em seguida em solução de ácido clorídrico (HCl) 20% (v/v) para remoção de oxidantes. Entre as duas etapas de tratamento dos eletrodos, estes foram lavados com água destilada.

A eletrodeposição foi realizada em uma célula de vidro pirex® com capacidade de 125 mL contendo uma tampa de teflon que mantinha os dois eletrodos (cátodo e ânodo) fixados paralelamente a uma distância de aproximadamente 1,0 cm. Assim, uma fonte de corrente contínua modelo FA-3030 da INSTRUTERM® foi utilizada para a obtenção dos depósitos, mostrado na Figura 2 (Figura 2). As condições operacionais de eletrodeposição foram padronizadas para os eletrólitos, garantindo a manutenção de parâmetros de densidade de corrente de 200 mA.cm⁻², temperatura de 50°C e tempo de deposição de 5 minutos, em modo potencioestático. Essa uniformidade permite uma comparação consistente entre os resultados obtidos com os diferentes eletrólitos utilizados no processo.

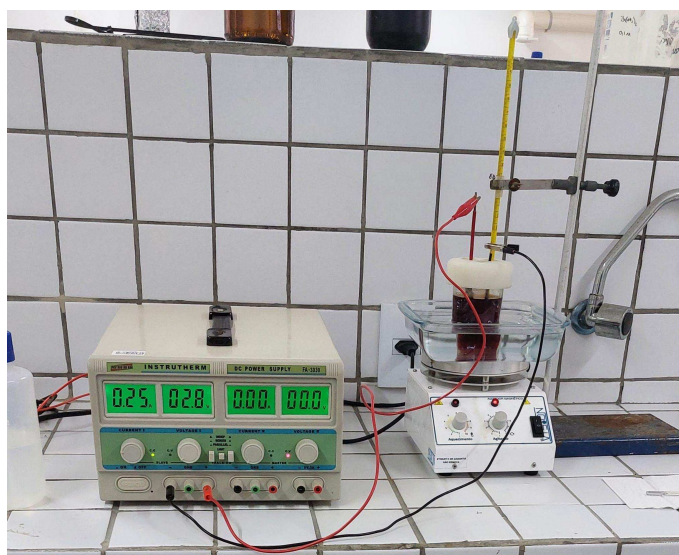


Figura 2: Montagem operacional de processo de eletrodeposição. (Autoria própria, 2024)

2.2.4. Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram obtidos utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PG STATE 30®, da Metrohm Autolab® e o tratamento dos resultados usando software NOVA versão 2.15. As avaliações foram realizadas em meio salino de NaCl 3,5%, no qual a célula eletroquímica utilizada era composta

por três eletrodos: prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), como referência, platina como contra eletrodo e aço SAE 1020[®] revestido com os eletrodepósitos de cromo como eletrodo de trabalho. As análises de Polarização Potenciodinâmica Linear ocorreram com uma velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$, na qual cobria um intervalo de 300 mV abaixo e 300 mV acima do potencial de circuito aberto. Em todos os ensaios utilizou-se um tempo para estabilização de potenciais de 10 minutos.



Figura 3: Célula do potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PG STATE 30[®]. (Autoria própria, 2024)

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Polarização Potenciodinâmica Linear

Os dados das curvas de polarização demonstram que o parâmetro termodinâmico potencial de corrosão do revestimento de cromo obtido de eletrólitos convencionais é mais positivo que o do revestimento obtido do eletrólito aditivado, conforme mostrado nas curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PLP), Figura 3. Este comportamento indica um caráter mais nobre do cromo duro convencional.

No que diz respeito ao parâmetro cinético, densidade de corrente, verificou-se um melhor desempenho do revestimento aditivado com o acetato de sódio, apresentando menor densidade anódica e catódica em comparação com o revestimento de cromo duro convencional, consequentemente o depósito obtido do eletrólito com complexante apresenta uma cinética de corrosão mais lenta e, por conseguinte, maior resistência à corrosão.

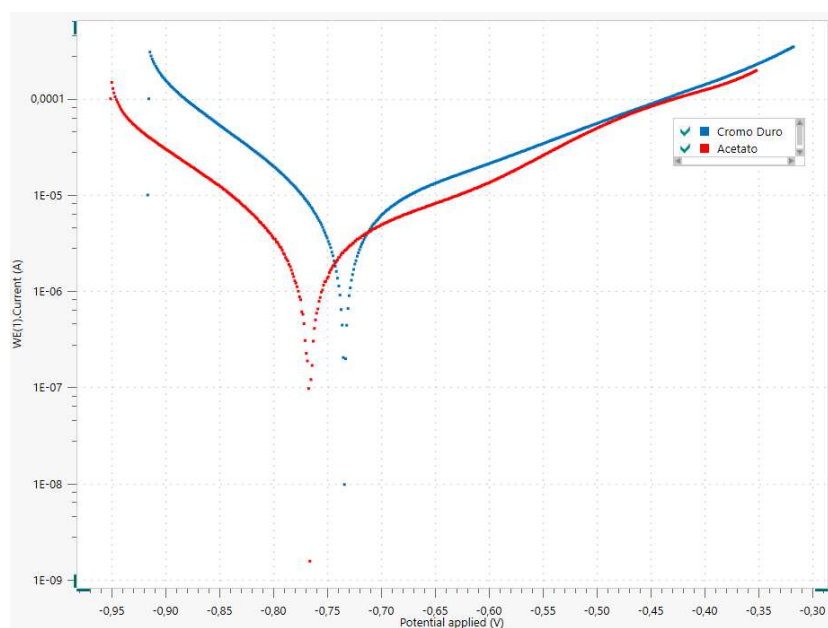


Figura 3: Curvas de polarização de revestimentos de cromo duro obtidas em meio salino de NaCl 3,5% (Autoria própria, 2024)

A análise dos dados da Tabela 3 demonstra uma maior resistência à polarização e menor taxa de corrosão exibidas pelo depósito obtido do eletrólito aditivado em comparação ao depósito convencional, indicando uma significativa melhoria da resistência à corrosão do depósito no meio estudado. Isso implica que o revestimento desenvolvido a partir de eletrólito modificado apresenta uma proteção mais eficaz contra a corrosão.

Tabela 3: Dados obtidos a partir das curvas de polarização (Autoria própria, 2024)

Dados	Cromo Duro	Acetato de Sódio
$E_{corr. obs}(V)$	-0,73375	-0,76598
$E_{corr. calc}(V)$	-0,73376	-0,76594
$I_{corr}(\mu A)$	1,09	0,84
$RP(\Omega)$	6668,8	11447
Taxa de Corr (mm/ano)	0,012629	0,0098013

2.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Analisando os diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Figura 4, verifica-se a tendência de formação de dois arcos capacitivos distintos em cada curva. Esse comportamento indica a ocorrência de dois processos de transferência de carga na interface material/meio corrosivo, possivelmente associado à formação de filmes de passivação. Os valores de impedância total e taxa de corrosão, são coerentes com os obtidos nas curvas PLP e demonstram que o depósito modificado exibe uma maior resistência à corrosão no meio estudado do que revestimento convencional de cromo duro.

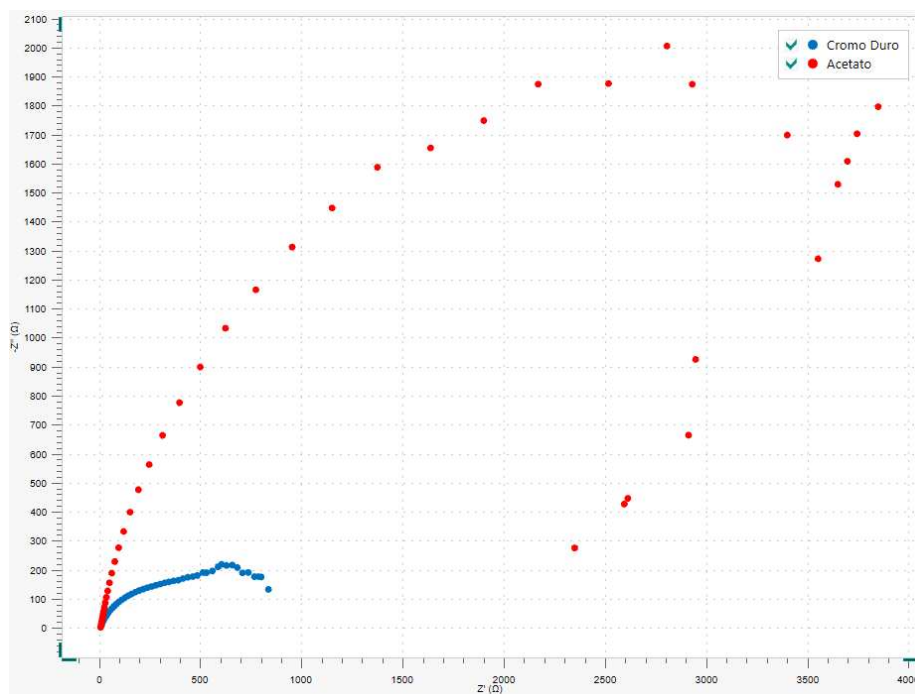


Figura 4: Curvas de impedância de revestimentos de cromo duro obtidas em meio salino de NaCl 3,5% (Autoria própria, 2024)

3. CONCLUSÃO

A técnica de eletrodeposição utilizada neste estudo foi eficiente para produzir depósitos de cromo duro a partir de eletrólitos convencionais, bem como de eletrólitos aditivados. Em ambos os casos os depósitos apresentaram-se brilhantes, estáveis, sem ocorrências de descontinuidades, manchas e quaisquer defeitos visuais. Entretanto, os depósitos obtidos de eletrólitos aditivados exibiram visualmente melhores características de uniformidade e brilho.

Os dados obtidos das técnicas eletroquímicas PLP e EIE possibilitaram avaliar comparativamente também a influência do agente complexante sobre as características de resistência à corrosão dos eletrodepósitos. As informações alcançadas indicaram que o uso do aditivo em eletrólitos de cromo duro apresentou maior resistência à polarização, menores densidades de corrente e melhores propriedades eletroquímicas.

Conclui-se que o revestimento obtido do eletrólito modificado com acetato de sódio apresenta melhores características de homogeneidade, aparência e de resistência à corrosão em relação ao revestimento convencional de cromo duro. Assim, infere-se que o uso de agentes complexantes constitui-se como uma solução promissora, podendo contribuir para o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias de obtenção de revestimentos de alto desempenho, onde exige-se melhores propriedades anticorrosivas, expandindo suas aplicações em diversos setores industriais.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022. E-book. pág.300. ISBN 9788521637998. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788521637998/>. Acesso em: 2 out. 2024.
- [2] LIN, Whei Oh; BRITO NETO, José Thomé Xavier de. Agentes complexantes: podante, coronante e criptante classificação e nomenclatura. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 21, p. 630-634, jan. 1998.
- [3] PODGORNIK, B.; MASSLER, O.; KAFEXHIU, F.; SEDLACEK, M. (2018). Crack density and tribological performance of hard-chrome coatings. **Tribology International**, v. 121, p. 333–340, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X18300586#preview-section-introduction>. Acesso em: 2 out. 2024.
- [4] WOLYNEC, Stephen. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1^a ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- [5] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.
- [6] SIQUEIRA, Joana Luiza Pires. **DESENVOLVIMENTO DE BANHOS ALCALINOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pb-Sn E Pb-Cu, NA PRESENÇA DE ADITIVO ORGÂNICO. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E DOS FILMES**. 2007. 167 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6098/1952.pdf?sequence=1&isAllowed=y> . Acesso em: 08 mar. 2025.
- [7] ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2018. E-book. pág.576. ISBN 9788582604625. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788582604625/>. Acesso em: 25 nov. 2024.
- [8] CABRAL, E. R., MANNHEIMER, W. **A Galvanização: sua aplicação em equipamento elétrico**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1979. p.120-129.
- [9] MELO, Regis Lopes. **Eletrodeposição, caracterização e estudo de corrosão de camadas de Ni-Mo-P**. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/9606>. Acesso em: 29 nov. 2024.
- [10] RIBEIRO, D, V; SOUSA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. **Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado**. IBRACON Structures and Materials Journal, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 538-546, ago. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1983-41952015000400007>. Acesso em: 29 nov. 2024.