



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE ENGENHARIAS
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DAVID MATHEUS DE OLIVEIRA ROLIM

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR EM
ANÁLISES DE CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE CROMO DURO EM MEIO
AQUOSO CONTENDO CLORETO**

MOSSORÓ-RN

2021

DAVID MATHEUS DE OLIVEIRA ROLIM

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR EM
ANÁLISES DE CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE CROMO DURO EM MEIO
AQUOSO CONTENDO CLORETO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semiárido como pré-requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Ferreira da Silva Filho

MOSSORÓ-RN

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.

R748a Rolim, David Matheus de Oliveira.
Aplicação da técnica Polarização Potenciodinâmica Linear em análises de corrosão de revestimentos de cromo duro em meio aquoso contendo cloreto / David Matheus de Oliveira Rolim. - 2021.
35 f. : il.

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

1. Cromo duro convencional. 2. Agentes complexantes. 3. Corrosão. 4. Polarização Potenciodinâmica Linear. I. Silva, Gecílio Pereira da, orient. II. Filho, Luiz Ferreira da Silva, 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.

DAVID MATHEUS DE OLIVEIRA ROLIM

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR EM
ANÁLISES DE CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE CROMO DURO EM MEIO
AQUOSO CONTENDO CLORETO**

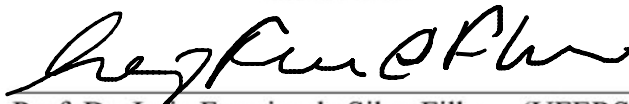
Monografia apresentada à Universidade
Federal Rural do Semiárido como pré-requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Defendida em: 19 / 11 / 2021.

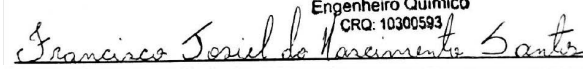
BANCA EXAMINADORA

GECILIO PEREIRA DA SILVA:37739433349
Assinado de forma digital por GECILIO
PEREIRA DA SILVA:37739433349
Dados: 2021.11.19 21:06:01 -03'00'

Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva – (UFERSA)
Presidente



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

F^{co} Josiel do N. Santos
Engenheiro Químico
CRO: 10300593

Francisco Josiel do Nascimento Santos – (Externo)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, pela oportunidade de viver a cada dia e desfrutar de novas descobertas que o mundo pode proporcionar.

À minha mãe, uma mulher batalhadora, que me inspira a cada dia ser uma pessoa melhor, mais gentil, que corre atrás dos objetivos e não mede esforços para realiza-los.

Gostaria de agradecer ao meu orientador **Gecílio Pereira da Silva** e coorientador **Luiz Ferreira da Silva Filho**, que me guiaram através dos infinitos e longos caminhos do conhecimento e me proporcionaram momentos de grande aprendizado imensuráveis.

Agradeço ao meu grande amigo **Valdessoro Farias Dantas**, que apesar de não termos tantos anos de amizade, é como se fossemos amigos de infância e até mesmo um irmão.

Agradeço a todos os meus professores e ex-professores, que tiveram suas contribuições para que eu chegasse onde estou hoje.

Agradeço a todos que, mesmo de forma indireta, contribuíram para que esse momento fosse possível.

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se a derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

A eletrodeposição é o processo em que se reveste peças com material metálico através do uso da eletrólise. Entre os metais utilizados como revestimento destaca-se o cromo que, na indústria pode ser usado para revestimentos decorativos e ou técnicos, como no caso do cromo duro, conferindo determinadas propriedades às superfícies das peças, tais como, dureza e resistência ao desgaste e para protegê-las dos efeitos da corrosão. Entretanto, os eletrólitos utilizados para obtenção de revestimentos de cromo duro convencionais, apresentam alta toxicidade devido a presença do íon CrO_3 , reconhecidamente carcinogênico e tóxico. Contudo, a despeito dos problemas citados não existe até o presente uma alternativa viável capaz de substituir o cromo, devido as suas excepcionais características técnicas, apesar do crescente interesse neste tema nas duas últimas décadas. Assim, devido as demandas crescentes por materiais e revestimentos com características mais aprimoradas, principalmente em relação a resistência a corrosão, o desenvolvimento de alternativas para a eletrodeposição de cromo duro através de banhos não convencionais, preparados a partir da adição de agentes complexantes aos eletrólitos constituem atualmente uma importante área de pesquisa. Estes podem formar complexos com os íons metálicos dos eletrólitos e ainda podem ser adsorvidos na superfície do substrato, orientando a deposição e promovendo a homogeneidade das taxas de deposição nas áreas de altas e baixas densidades de corrente dos substratos. Assim, possuem a capacidade de melhorar a qualidade e propriedades dos depósitos em relação aos obtidos pelos banhos convencionais. Um dos métodos mais utilizados para avaliar a resistência à corrosão destes revestimentos é a polarização potenciodinâmica linear (PPL). Através dessa técnica, podem ser obtidos parâmetros cinéticos e termodinâmicos que permitem avaliar a resistência à corrosão em diversos meios corrosivos, e podem fornecer informações a respeito dos mecanismos de corrosão. Este trabalho objetiva a obtenção de depósitos de cromo duro a partir de eletrólitos não convencionais e avaliar a resistência à corrosão dos mesmos em meio corrosivo contendo cloretos através da técnica PPL.

Palavras-chave: Cromo duro convencional; Agentes complexantes; Corrosão; Polarização Potenciodinâmica Linear.

ABSTRACT

Electroplating is the process of coating parts with metallic material through the use of electrolysis. Among the metals used as coatings, chrome stands out. In industry it can be used for decorative or technical coatings, as in the case of hard chrome, giving certain properties to the surfaces of parts, such as hardness and wear resistance, and to protect them from the effects of corrosion. However, the electrolytes used to obtain conventional hard chrome coatings have high toxicity due to the presence of CrO_3 ion, which is known to be carcinogenic and toxic. However, in spite of the problems cited, there is no viable alternative to replace chromium, due to its exceptional technical characteristics, despite the growing interest in this subject in the last two decades. Thus, due to the increasing demands for materials and coatings with improved characteristics, especially in relation to corrosion resistance, the development of alternatives for the electrodeposition of hard chrome through unconventional baths, prepared from the addition of complexing agents to the electrolytes are currently an important area of research. These can form complexes with the metal ions of the electrolytes and can also be adsorbed onto the substrate surface, guiding the deposition and promoting homogeneous deposition rates in the areas of high and low current densities of the substrates. Thus, they have the ability to improve the quality and properties of the deposits compared to those obtained by conventional baths. One of the most widely used methods to evaluate the corrosion resistance of these coatings is linear potentiodynamic polarization (LPP). Through this technique, kinetic and thermodynamic parameters can be obtained that allow the evaluation of the corrosion resistance in different corrosive environments, and can provide information about the corrosion mechanisms. This work aims to obtain hard chrome deposits from non-conventional electrolytes and to evaluate their corrosion resistance in corrosive environments containing chlorides using the LPP technique.

Keywords: Conventional hard chrome; Complexing agents; Corrosion; Linear Potentiodynamic Polarization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula eletrolítica	15
Figura 2: Esfera de Coordenação	20
Figura 3: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização	24
Figura 4: Curvas de polarização potenciodinâmica (anódica e catódica) e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão	25
Figura 5: Curvas de polarização obtidas em meio NaCl 3%.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição do eletrólito convencional de cromo duro	27
Tabela 2: Composição do eletrólito com complexante monodentado.....	27
Tabela 3: Composição do eletrólito com complexante bidentado.....	27
Tabela 4: Composição do eletrólito com complexante polidentado	28
Tabela 5: Rendimentos de corrente catódica, espessura e massa depositada para os eletrodepósitos.....	29
Tabela 6: Dados obtidos a partir das curvas de polarização para cada eletrodepósito	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

PPL	Polarização Potenciodinâmica Linear
RC	Revestimento de Cromo
RCP	Revestimento de Cromo Padrão
RCO	Revestimento de Cromo com Oxalato
RCA	Revestimento de Cromo com Acetato
RCC	Revestimento de Cromo com Citrato
CC	Corrente contínua
CA	Corrente alternada
η_a	Polarização por Ativação
η_c	Polarização por Concentração
$\eta\Omega$	Polarização Ôhmica
b_a	Coeficiente Anódico de Tafel
b_c	Coeficiente Catódico de Tafel
E	Potencial
E_{corr}	Potencial de Corrosão
i	Densidade de Corrente
i_{corr}	Densidade Corrente de Corrosão
i_a	Densidade de Corrente Anódica
i_c	Densidade de Corrente Catódica
PCA	Potencial de Circuito Aberto
R_p	Resistência à Polarização
ET	Eletrodo de Trabalho
ER	Eletrodo de Referência
CE	Contra Eletrodo
©	Copyright
®	Marca registrada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1. OBJETIVO GERAL	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1. ELETROQUÍMICA	14
3.1.1. Eletrólise	14
3.1.1.1. Eletrólise em meio aquoso.....	15
3.1.2. Aspectos quantitativos da Eletrólise	17
3.2. CORROSÃO	18
3.3. ELETRODEPOSIÇÃO	18
3.3.1. Eletrodeposição do Cromo.....	19
3.4. AGENTES COMPLEXANTES	19
3.4.1. Influência dos agentes complexantes na eletrodeposição de metais.....	21
3.5. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	22
3.5.1. Polarização potenciodinâmica	22
3.5.1.1. Curvas experimentais de polarização	23
3.5.1.1.1. Método de extrapolação das retas de Tafel	25
3.5.1.1.2. Resistência à Polarização Linear.....	26
4. METODOLOGIA.....	27
3.1. ELETROLITOS	27
3.2. ELETRODEPOSIÇÃO	28
3.3. ENSAIO DE CORROSÃO.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. RENDIMENTO DE CORRENTE CATÓDICA, ESPESSURA E MASSA DEPOSITADA DOS DEPÓSITOS.....	29
5.2. POLARIZAÇÃO LINEAR POTENCIODINÂMICA	29
6. CONCLUSÃO.....	32
7. REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é o processo em que se reveste peças com material metálico através do uso da eletrólise. Entre outras finalidades, esse processo objetiva proteger substratos metálicos de problemas causados pela corrosão e conferir-lhes elevada dureza superficial e resistência ao desgaste mecânico. Dentre os metais usados como revestimento, destacam-se o zinco, o níquel, o estanho e o cromo, este último, possuindo grande destaque, uma vez que seu uso se estende desde fins decorativos até a forma denominada de cromo duro, também conhecido como industrial, funcional ou de engenharia. Os eletrodepósitos de cromo duro geralmente apresentam espessuras superiores a $2,5\mu\text{m}$ enquanto que o cromo decorativo raramente excede $1,3\mu\text{m}$ (PADILHA, 2004).

O cromo duro é um revestimento aplicado em diversas peças, tais como componentes de aços de motores de combustão interna, cilindros hidráulicos, bombas, rolamentos e anéis de pistões. Sua finalidade é conferir elevada dureza, resistência ao desgaste e corrosão e baixo coeficiente de atrito. Entretanto, os banhos de cromo duro convencionais causam alguns problemas ambientais devido à sua elevada toxicidade (BOLLES, 1995). Segundo Kuo e colaboradores (1997), têm-se acelerado drasticamente as pressões para encontrar alternativas à eletrodeposição de cromo. Mesmo que o processo não seja completamente banido, a tendência é de que ocorram limitações ou melhorias. Até o presente não é provável que o processo seja completamente banido, contudo, severas limitações têm sido impostas em nível global ao seu uso, o que torna urgente a busca por sua substituição ou que sejam feitas adequações aos processos tradicionais (NASCIMENTO et al, 1999).

Atualmente, vislumbra-se como alternativa aos banhos convencionais novas formulações que empregam aditivos complexantes, com diversas finalidades, tais como o aumento do brilho do depósito, aumento do rendimento de corrente e outros. Estudos a cerca desse tema têm demonstrado que estes aditivos podem ter uma influência significativa sobre a granulação, brilho, tensão interna dentre outras propriedades. Quando utilizados em processos de obtenção de ligas metálicas por eletrodeposição, podem ser determinantes composição química das mesmas (BRENNER, 1963). Para verificar a qualidade desses depósitos, são usados alguns ensaios de corrosão, dentre os quais pode-se citar a técnica conhecida como polarização potenciodinâmica linear (PPL).

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo fazer uso da técnica PPL para avaliar a resistência à corrosão de depósitos de cromo duro obtidos de eletrólitos não convencionais em meio aquoso contendo cloreto.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a resistência à corrosão de depósitos de cromo duro não convencionais através da técnica Polarização Potenciodinâmica Linear.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar análises comparativas da resistência à corrosão dos depósitos de cromo duro não convencionais com os obtidos de banho de cromo convencional.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. ELETROQUÍMICA

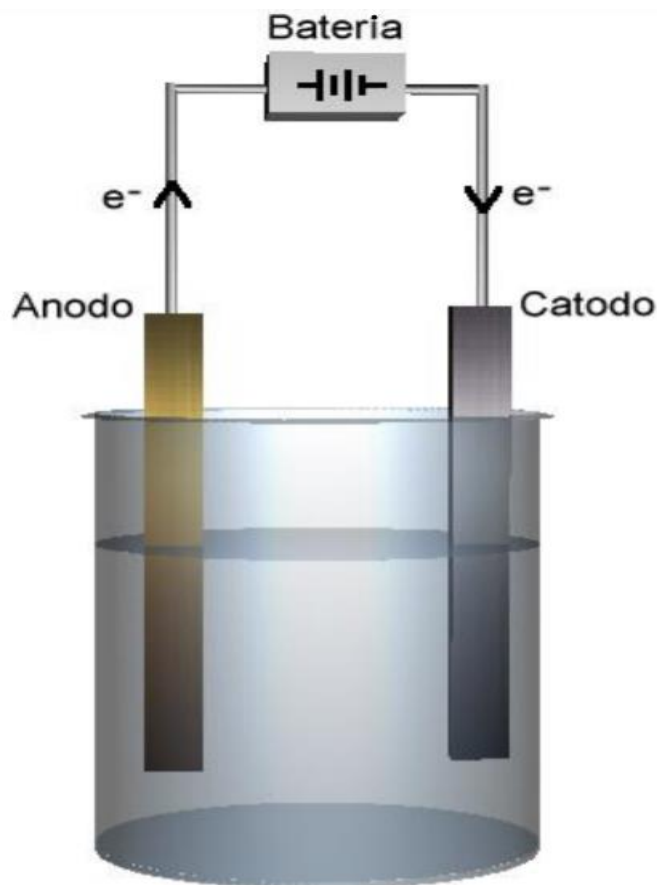
A eletroquímica é o ramo da química que estuda as relações entre a eletricidade e as reações químicas, ou seja, dentro desse ramo é tratado como se dá o uso das reações químicas espontâneas para produzir eletricidade e do uso da eletricidade para forçar as reações químicas não espontâneas a acontecerem. Assim, é abordado conhecimentos diversos que trazem uma visão de temas como a fabricação de baterias, a espontaneidade de reações, a corrosão de metais e a galvanização elétrica (ATKINS & JONES, 2012; BROWN *et al.*, 2015).

3.1.1. Eletrólise

A eletrólise é um processo não espontâneo em que ocorre a conversão de energia elétrica em energia química através do fornecimento de uma corrente elétrica ao sistema. É um processo que ocorre em uma célula eletrolítica. A eletrólise é classificada de duas maneiras: aquosa e ígnea. Na eletrólise aquosa, como o próprio nome sugere, ocorre na presença de água (H_2O), sendo o solvente em soluções iônicas, que são conhecidas como eletrólitos. Contudo, realizar a eletrólise de uma solução aquosa é complicada, devido presença da água, pois deve-se considerar se a água é oxidada (para formar O_2) ou reduzida (para formar H_2) em vez dos íons do sal. Já a eletrólise ígnea é mais simples, pois ocorre por meio da fundição de sais inorgânicos. Entretanto, promovem um alto gasto energético na sua fundição pois estes precisam de altas temperaturas (BROWN *et al.*, 2015).

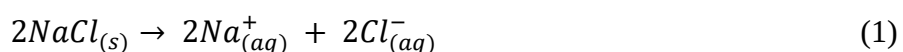
A célula eletrolítica é a célula eletroquímica onde ocorre a eletrólise. Em geral, os dois eletrodos ficam no mesmo compartimento no qual só existe um tipo de eletrólito e as concentrações e as pressões estão longe das condições padrão (ATKINS & JONES, 2012). A Figura 1 mostra o esquema de uma célula eletroquímica.

Figura 1: Célula eletrolítica (Adaptado de LEAL, 2017).



3.1.1.1. Eletrólise em meio aquoso

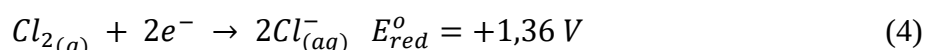
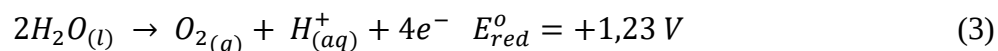
A eletrólise em meio aquoso é um processo que utiliza uma corrente elétrica para induzir a ocorrência das reações de oxidação e redução dos íons que estão dissolvidos na água. Ao se dissolver um soluto iônico em água, como um sal, ele sofre dissociação, ou seja, libera um cátion e um ânion. Portanto, na eletrólise, é necessário considerar todos os íons presentes em solução, visto que entre eles um é mais provável sofrer oxidação e outro redução (ATKINS & JONES, 2012). Como exemplo, têm-se o Cloreto de Sódio (NaCl) que, quando dissolvido em água, se dissocia liberando o cátion sódio (Na^+) e o ânion cloreto (Cl^-).



Já a água é uma substância que por si só sofre o fenômeno da autoionização, produzindo o cátion hidrônio (H^+) e o ânion hidróxido (OH^-).

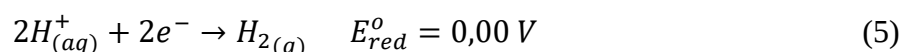


De acordo com Brown e colaboradores (2015), a eletrólise de $NaCl_{(aq)}$ leva a um resultado inesperado. As reações possíveis no anodo são a oxidação de $H_2O_{(l)}$ ou a oxidação de $Cl_{(aq)}^-$.



Com base nos valores de E_{red}^o , espera-se que $H_2O_{(l)}$ seja oxidado ao invés do íon $Cl_{(aq)}^-$. Todavia, os experimentos mostram que $Cl_{(aq)}^-$ é oxidado em vez de $H_2O_{(l)}$. Esse resultado ocorre por causa da cinética do processo do eletrodo, ou seja, mesmo que a oxidação de $H_2O_{(l)}$ seja termodinamicamente favorecida, a energia de ativação para a oxidação de Cl^- é mais baixa, logo ela é cineticamente favorecida (BROWN *et al.*, 2015).

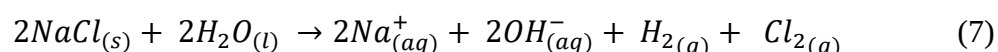
No processo, quando a fonte de corrente elétrica é ligada, os elétrons se deslocam até o polo negativo (cátodo), e os cátions presentes na solução dirigem-se até ele para receber esses elétrons, formando um metal estável. Entre os cátions presentes na solução, o hidrônio tem prioridade de descarga, logo ele receberá os elétrons, sofrendo assim redução, como mostra a semirreação do cátodo.



Já no polo positivo (ânodo), os ânions sofrem oxidação, assim favorecendo o trânsito de elétrons no circuito da eletrólise. Entre os ânions presentes na solução, o cloro tem a prioridade de descarga, favorecido termodinamicamente. Assim, é formado a substância simples gás cloro (Cl_2), como é mostrado na semirreação do ânodo.



Juntando todas as reações, tem-se a reação global.



Como já mencionado, no processo de eletrólise uma fonte externa de energia fornece energia ao sistema, forçando, portanto, uma reação química a ocorrer gerando uma diferença de potencial teoricamente de valor igual ao potencial padrão da reação global. Todavia, na prática, o valor gerado pela fonte é superior ao necessário, sendo chamado de sobrepotencial (ATKINS; JONES, 2012).

3.1.2. Aspectos quantitativos da Eletrólise

Se tratando da eletrólise, uma das características importantes a se levar em consideração é a massa que é depositada durante o processo de eletrodeposição. De acordo com Atkins & Jones (2012), a quantidade de massa depositada pode ser estimada através da estequiometria da reação, sendo enunciada pela 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.”. Portanto, para que seja possível encontrar a quantidade (em mols) de produto formado por uma corrente elétrica dando um determinado tempo, é preciso levar em conta a quantidade de produto que pode ser formada por uma dada quantidade de elétrons (ATKINS & JONES, 2012). O equacionamento é representado pelas Equações 8, 9 e 10.

$$m = nM \quad (8)$$

$$n = \frac{It}{F} \quad (9)$$

Sendo $It = Q$, chega-se na Equação 8.

$$m = \frac{QM}{F} \quad (10)$$

Em que:

- m é a massa depositada em g;
- I é a corrente aplicada;
- t é a duração do tempo que a corrente é aplicada no processo;
- Q é a carga usada em C (Coulombs);

- M 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 de e^- .

3.2. CORROSÃO

Segundo Brown e colaboradores (2015), as reações de corrosão são reações redox espontâneas nas quais um metal é atacado por alguma substância do ambiente que ele está inserido e é convertido em um composto não desejado.

Já para Gentil (2011), a corrosão pode ser entendida como a deterioração de um material geralmente metálico que, pode ocorrer por meio da ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Gentil (2011) ainda complementa afirmando que a deterioração causada através de interações físico-químicas entre o material e o meio no qual ele opera sofre alterações prejudiciais indesejáveis tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

3.3. ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que objetiva revestir a superfície de objetos com uma fina camada de metal, envolvendo uma interface sólida/solução, onde ocorrem transferências de cargas (ATKINS & JONES, 2012).

Por se tratar de um processo que envolve oxidação e redução, através da aplicação de uma corrente elétrica entre dois eletrodos, permite a deposição de um metal sobre um substrato. Quanto aos elementos, o ânodo (eletrodo positivo, local onde ocorre a oxidação do material), perde elétrons e aumenta o seu número de oxidação, sendo também conhecido como eletrodo ativo. Em alguns sistemas de eletrodeposição, o eletrólito funciona como eletrodo positivo, contendo o material que será depositado no cátodo. Neste último caso, o eletrodo é dito como inerte, visto que apenas fornece a carga necessária para o processo ocorrer. No cátodo (eletrodo negativo, local onde ocorre o processo de redução), é recebido os elétrons e onde ocorre a deposição do metal (ATKINS & JONES, 2012; GRADISSIMO, 2015).

3.3.1. Eletrodeposição do Cromo

O processo de eletrodeposição de cromo duro por ser um método eficiente, de baixo custo e que permite o revestimento de substratos nas mais variadas dimensões e formas geométricas faz com que ele seja mundialmente reconhecido. O cromo duro é obtido tradicionalmente a partir de eletrólitos à base de trióxido de cromo e sem adições de agentes complexantes. Sendo uma técnica que obtém revestimentos com excelente desempenho nos mais variados ramos da indústria e também bastante reconhecida, apresentam elevada resistência à corrosão em diversos meios e condições operacionais, bem como elevada dureza e resistência ao desgaste mecânico (DUBPERNELL, 1977).

Historicamente, o processo de eletrodeposição de cromo teve o seu desenvolvimento iniciado em 1854 por Bunsen. Contudo, somente por volta de 1923 e 1924 foi que o cromo passou a ser utilizado como substituto ao níquel, desenvolvido por Dubpernell e Fink. Já a partir do ano de 1940, foi quando realmente a eletrodeposição começou a se tornar um processo comercial que tinha por objetivo obter camadas que tivessem boa aderência (WHEI; PAUNOVIC, 2010; KUBIAKI, 2017).

Existem dois tipos de eletrodeposição de cromo: decorativo e duro funcional. Na primeira, o cromo é aplicado pois este proporciona características desejáveis como: uma vida útil longa, brilho, proteção e aparência lustrosa nas peças. A espessura da camada de cromo é extremamente fina, geralmente menor que 1 μm , e sua pré-camada pode ser de cobre, níquel, ou ambas, dependendo da função final da peça. Por outro lado, o cromo duro funcional é utilizado em partes que não são tão visíveis e que precisam de uma resistência maior ao desgaste e à corrosão, por exemplo, e produzir uma vida útil maior com os mínimos requisitos para manutenção e reparos (KUBIAKI, 2017).

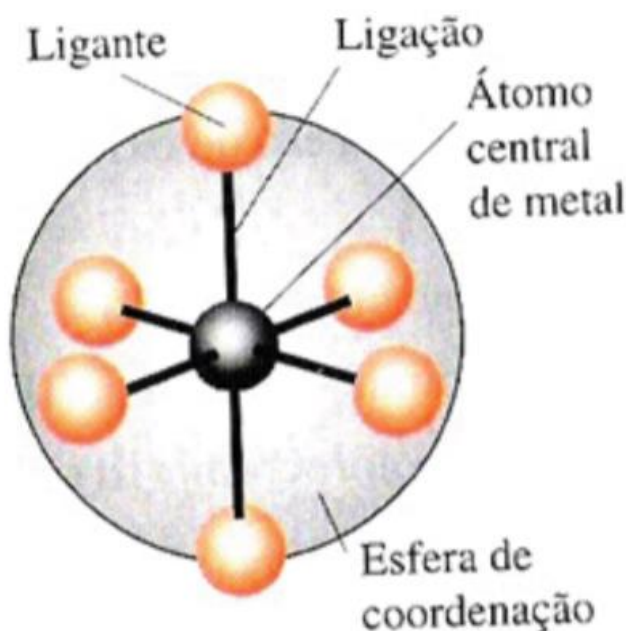
3.4. AGENTES COMPLEXANTES

Os agentes complexantes, também chamados de ionóforos, que significa transportadores (foros) de íons, são substâncias que podem tanto ser inorgânicas ou orgânicas, possuindo elétrons livres, ou seja, pares eletrônicos não compartilhados. Podem ser cíclicas ou acíclicas, contendo átomos como enxofre, nitrogênio, oxigênio, entre outros (WHEI; NETO, 1998). Para Atkins & Jones (2012), um complexo é uma espécie que é constituída por um íon central de metal que se liga a outros íons ou moléculas por meio de ligações coordenadas. Já

um composto de coordenação é um composto que possui carga neutra, onde pelo menos um dos íons é um complexo. Todavia, os dois termos, complexo e composto de coordenação são muitas vezes usados um pelo outro (ATKINS & JONES, 2012).

Em um composto de coordenação temos duas partes: uma espécie central e um grupo de ligantes coordenados a ele. Com isso, tanto a espécie central como os ligantes formam a esfera de coordenação do composto de coordenação (SOUZA, 2015). Na Figura 2 é mostrado um exemplo de um composto de coordenação contendo os ligantes, a espécie central e a esfera de coordenação.

Figura 2: Esfera de Coordenação (SOUZA, 2015).



Souza (2015) comenta ainda que o número de átomos doadores do ligante que estão diretamente ligados a espécie central é denominado de número de coordenação da espécie central. Entre os principais fatores que influenciam diretamente no número de coordenação que é assumido por uma espécie central são:

1. O tamanho do átomo ou íon central;
2. As interações espaciais entre a espécie central e os ligantes (interações estéricas);
3. As interações eletrônicas entre as espécies dentro da esfera de coordenação.

Com isso, os ligantes podem ser classificados de acordo com o número de ligações que fazem com os íons metálicos, ou seja, monodentado, bidentado e multidentado nos casos em que a molécula ligante tem múltiplos pontos de coordenação (WHEI; NETO, 1998).

3.4.1. Influência dos agentes complexantes na eletrodeposição de metais

Na eletrodeposição, os agentes complexantes adicionados nos eletrólitos tem sido objetivo de vários estudos por conferirem algumas características aos eletrodepósitos. Atualmente, vários banhos industriais já utilizam aditivos complexantes com diversas finalidades, entre elas, podem ser citadas: aumento do brilho, aumento do rendimento de corrente, melhorar a molhabilidade, dentre outras. Além dessas características, quando presentes nos banhos eletrolíticos, os agentes complexantes conferem aos depósitos melhor qualidade, devido ao aumento da polarização catódica. Além disso, tem sido demonstrado através de estudos que estes aditivos podem influenciar diretamente sobre a granulação, brilho, tensão interna e mesmo sobre a composição química de ligas eletrodepositadas (SIQUEIRA, 2007; PEREIRA, 2012).

Siqueira (2007) em seus estudos comenta que os aditivos são de grande importância para os banhos de eletrodeposição, pois mesmo que em pequenas quantidades dessa substância, podem influenciar de forma significativa a forma ou a estrutura dos depósitos formados e permitir a obtenção de depósitos mais brilhantes, uniformes e/ou aderentes pois estes podem tanto ser adsorvidos na superfície do eletrodo como formar complexos com íons metálicos, assim dificultando a ocorrência de problemas indesejáveis durante a deposição do metal, como a sua deposição maciça, levando os depósitos a não serem tão aderentes, com trincas ou com dendritos. Segundo Brenner (1963), os aditivos podem influenciar de duas formas: morfollogicamente/estruturalmente, identificados pelas características microscópicas superficiais ou estruturais do depósito e eletroquímica interferindo na relação corrente/sobretensão da reação de eletrodeposição.

Agentes complexantes comumente utilizados para se obter revestimentos metálicos por eletrodeposição em banhos eram a base de cianeto. Todavia, por serem tóxicos, ficou cada vez mais em desuso ao longo dos anos, sendo substituídos dando lugar a estudos com banhos eletrolíticos ambientalmente favoráveis. Com o passar dos anos, alguns tipos de banhos contendo agentes complexantes, como alguns banhos a base de glicinato de sódio, citrato de sódio, sorbitol ou pirofosfato de potássio têm ganhado destaque e sendo mais estudados, com

produção de revestimentos de qualidade comparável àqueles produzidos a partir de banhos de cianeto (SOUZA *et al.*, 2016).

3.5. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Se tratando do conhecimento e compreensão do processo de corrosão, as técnicas eletroquímicas são fundamentais, pois, permitem o alerta precoce sobre condições que afetam negativamente o desempenho e a integridade dos metais através do monitoramento de seus parâmetros. Adicionalmente, podem ser basicamente divididas em dois grupos: as que envolvem a aplicação de correntes contínuas (CC), como é o caso das técnicas de polarização, que geralmente utilizam os métodos de resistência à polarização linear e extrapolação das tangentes de Tafel; e as que envolvem a aplicação de correntes alternadas (CA), como é o caso da espectroscopia de impedância eletroquímica (LOPES, 2012).

Lopes (2012) complementa em seus estudos informando que as técnicas eletroquímicas são aplicadas tendo-se normalmente como referência o potencial de circuito aberto (PCA), também denominado como potencial de repouso ou de potencial de corrosão. O PCA pode ser determinado pelo acompanhamento da diferença de potencial medida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, sem que qualquer corrente passe pelo sistema.

3.5.1. Polarização potenciodinâmica

É uma técnica que objetiva obter curvas de polarização, no qual prevê a varredura contínua do potencial que pode ser iniciada tanto no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) quanto em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), assim elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. Por meio de ensaios, são obtidas informações dos mecanismos de corrosão, assim como também da sua taxa, da passividade dos depósitos e o quão suscetível ele é ao pitting em determinados ambientes. Além disso, nessa técnica, a temperatura de ensaio, a composição da solução, a velocidade de varredura e o tempo de imersão anterior a varredura de potencial podem influenciar a forma das curvas de polarização (FRANZOTTI, 2005; CCDM, 2021).

Santos (2013) em seus estudos resume a polarização potenciodinâmica como representações gráficas das relações entre corrente e potencial de um sistema de corrosão. Além

disso, historicamente, foi um dos primeiros métodos eletroquímicos a ser efetivamente usado no estudo da corrosão de armaduras, em laboratório, utilizando barras de aço imersas em corpo de prova de concreto.

Adicionalmente, quando submetido a perturbações, aumentando ou diminuindo o potencial ou densidade de corrente, fornece respostas em corrente ou em potencial em função do tipo de perturbação empregada, tornando possível avaliar o comportamento adotado por um material presente em uma dada solução sob determinada temperatura (WOLYNEC, 2003).

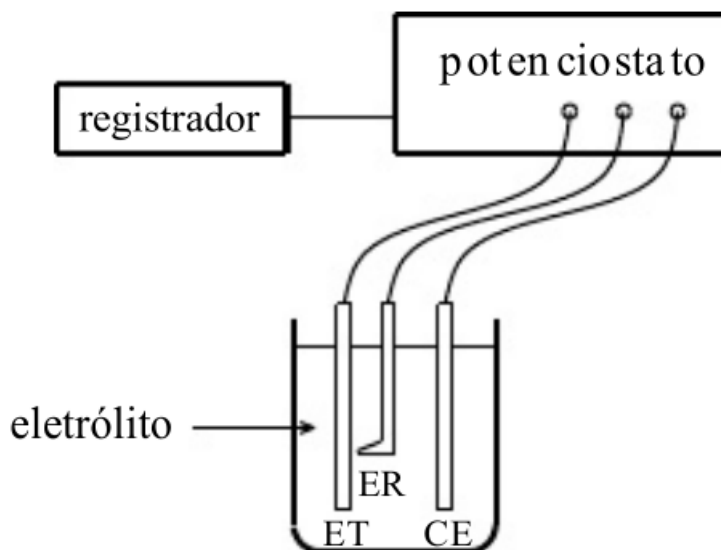
Por meio desta técnica é possível realizar estudos do comportamento de materiais metálicos em meios corrosivos, estando eles na presença ou na ausência de agentes inibidores de corrosão, averiguando o quanto estes agentes interferiram no processo corrosivo (SANTOS, 2013).

3.5.1.1. Curvas experimentais de polarização

Segundo Wolyneec (2003), o conhecimento a respeito do comportamento eletroquímico de um metal é de interesse tanto prático, quanto teórico, principalmente quando se faz necessário estudos em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio). No entanto, é preciso utilizar uma fonte de energia externa para impor experimentalmente um potencial de eletrodo diferente do de corrosão, devendo ela ser estável e bem controlada. Wolyneec (2003) complementa explicando que, como fonte de energia externa, o potenciostato se mostra como uma ferramenta eficaz para tal, pois além de aplicar ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também possibilita medir a corrente de polarização e, ao mesmo tempo, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador.

Na Figura 3 é ilustrado o esquema de um arranjo para o levantamento das curvas de polarização por meio de um potenciostato.

Figura 3: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização (WOLYNEC, 2003).



No esquema temos o registrador, o potenciostato e a célula eletroquímica. Mattos & Silva (1983) explica que a célula eletroquímica contém os eletrodos ET, ER e CE, sendo:

1. ET (Eletrodo de trabalho): constituído do material cujo comportamento deseja-se conhecer;
2. ER (Eletrodo de referência): em relação ao qual irá se medir o potencial do eletrodo de trabalho;
3. CE (Contra eletrodo): geralmente constituído de material quimicamente inerte e condutor, propiciando o fluxo de corrente elétrica no eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar.

As curvas de polarização são muito úteis para o estudo da corrosão, principalmente quando se quer avaliar o desempenho de um inibidor. Fornecem, também, outros dados relativos ao mecanismo de ação eletroquímica sob o eletrodo no eletrólito (RODRIGUES, 2015). Além disso, a polarização pode ser induzida basicamente por três formas:

1. Polarização por concentração (η_c): envolve a diferença de concentração na área em contato com o eletrodo e o restante do eletrólito (ocorrendo quando há a transferência de massa no processo);
2. Polarização por ativação (η_a): decorrente de uma barreira energética (energia de ativação) necessária para que a transferência de elétrons ocorra, predominando-se quando há baixas magnitudes de perturbação no processo;

3. Polarização ôhmica ($\eta\Omega$): decorrente de quedas ôhmicas geradas como resposta a qualquer resistência apresentada pelo eletrólito.

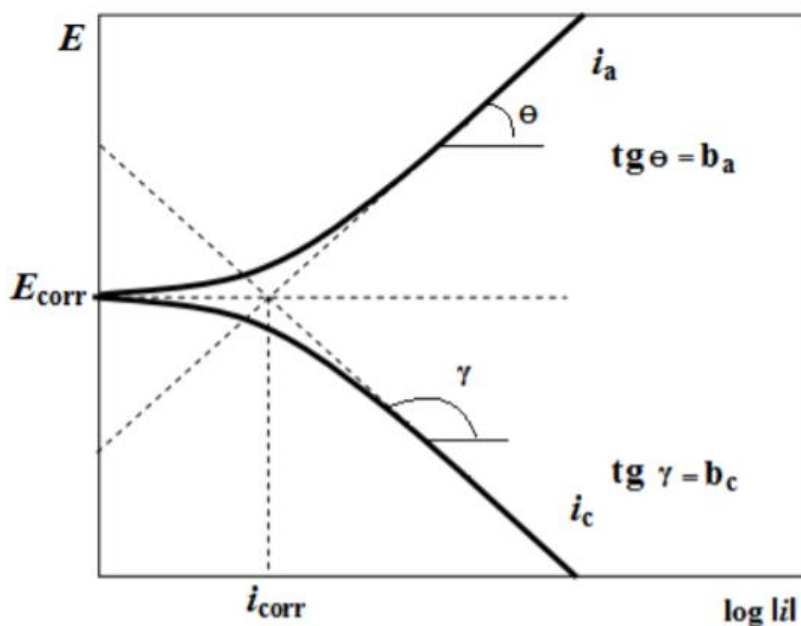
Entre as abordagens que as técnicas de polarização que utilizam correntes contínuas seguem, estão as abordagens potencioestáticas e potenciodinâmicas. Na potencioestática, são aplicados potenciais anódicos crescentes discretos, sendo registrado a cada potencial o decaimento de corrente com o tempo. Na potenciodinâmica, em geral mais utilizada, os dados de $E \times i$ são plotados em um gráfico à medida que a corrente necessária para manter o eletrodo de trabalho em cada potencial aplicado constantemente é determinada (LOPES, 2012).

3.5.1.1.1. Método de extrapolação das retas de Tafel

Uma das técnicas utilizadas para medir a taxa de corrosão dos metais e de outros parâmetros, é a extrapolação das retas de Tafel (WOLYNEC, 2003).

Rodrigues (2015) comenta em seus estudos que a equação de Tafel é de natureza logarítmica, sendo então necessário que as curvas de polarização devam ser representadas em um gráfico semi-log de $E \times \log |i|$, assim, objetivando facilitar a obtenção da i_{corr} , determinada através da extrapolação da reta de Tafel até o E_{corr} . A Figura 4 ilustra a base do método de extrapolação das retas de Tafel.

Figura 4: Curvas de polarização potenciodinâmica (anódica e catódica) e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (RODRIGUES, 2015).



Entre os dados obtidos na técnica referentes ao mecanismo de ação eletroquímica sob o eletrodo no eletrólito, estão os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, as densidades de corrente de corrosão i_{corr} , sendo i_a a densidade de corrente anódica e i_c a densidade de corrente catódica (RODRIGUES, 2015).

Wolyniec (2003) comenta que uma condição essencial para que esse método possa ser utilizado é a de que o conjunto de valores experimentais de $(E, \Delta i)$, quando plotado num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$, determine pelo menos uma reta bem definida, o que nem sempre ocorre, além da tensão que deve ser aplicada nos intervalos de -300mV a 300mV.

Além das informações já citadas, na curva de polarização ainda é possível se observar durante as polarizações anódicas e catódicas diversos comportamentos, como a densidade de corrente e a resistência a polarização R_p (RODRIGUES, 2015).

A resistência à polarização medida pelas técnicas eletroquímicas de corrente contínua é geralmente a soma dos três tipos de polarização (η_a , η_c e η_Ω), podendo ser definida como resistência de um determinado material a sofrer polarização quando o mesmo é submetido a um potencial externo. Ou seja, dado um determinado material em um meio específico, quanto maior a resistência à polarização, maior será sua resistência à corrosão (LOPES, 2012).

3.5.1.1.2. Resistência à Polarização Linear

A polarização pode ser entendida como a alteração do potencial de equilíbrio estabelecido por um metal ocasionado por reações que ocorrem na sua superfície, como a formação de produtos de corrosão. A diferença entre o potencial obtido após a polarização e o potencial de equilíbrio, é designada como sobretensão. Assim, caso o potencial obtido seja menor que o potencial de equilíbrio é considerado como polarização catódica, caso contrário, se for maior, a polarização é dita anódica (LOPES, 2012).

Além disso, o método de resistência à polarização linear se caracteriza por aplicar no eletrodo de trabalho perturbações com potenciais de magnitude da ordem de $\pm 5\sim 10\text{mV}$ e, portanto, não causam grandes mudanças na superfície do eletrodo. Tal método se baseia no princípio de que nas proximidades ao potencial de corrosão apresentam linearidade entre a densidade de corrente medida, e o potencial aplicado. Essa linearidade é limitada em aproximadamente 50mV na direção catódica e 15mV na direção anódica (LOPES, 2012).

4. METODOLOGIA

Foram preparados 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.

3.1. ELETRÓLITOS

As eletrodeposições foram realizadas utilizando-se quatro eletrólitos distintos, sendo um deles o eletrólito a base de sal de cromo (Cromato de Sódio) sem aditivos para obtenção de revestimentos de cromo duro convencional, mostrado na Tabela 1, e os outros três respectivamente à base de sal de cromo (Cromato de Sódio) formulados de modo a manterem as mesmas concentrações de íons cromo e catalisados por ácido sulfúrico. A estas soluções foram adicionados 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).

Tabela 1: Composição do eletrólito convencional de cromo duro (Autoria própria, 2021).

COMPONENTES	CONCENTRAÇÃO (mol/L)	FUNÇÃO
Na ₂ CrO ₄	1,8	Fonte de Cr
H ₂ SO ₄	0,018	Catalisador

Tabela 2: Composição do eletrólito com complexante monodentado (Autoria própria, 2021).

COMPONENTES	CONCENTRAÇÃO (mol/L)	FUNÇÃO
Na ₂ CrO ₄	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 com complexante bidentado (Autoria própria, 2021).

COMPONENTES	CONCENTRAÇÃO (mol/L)	FUNÇÃO
Na ₂ CrO ₄	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 com complexante polidentado (Autoria própria, 2021).

COMPONENTES	CONCENTRAÇÃO (mol/L)	FUNÇÃO
Na_2CrO_4	1,8	Fonte de Cr
H_2SO_4	0,018	Catalisador
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0,18	Complexante

3.2. ELETRODEPOSIÇÃO

Previamente, os substratos foram polidos com papel de carbetto de silício em granulação decrescente de 120, 300, 400, 500, 600 e 1200 mesh e em seguida imersos em NaOH 10% (m/v), para desengraxe e por último em HCl 10% (v/v) para ativação. Entre as etapas foram lavados com água destilada.

A eletrodeposição foi feita em célula convencional de único compartimento de vidro pyrex® e 100 mL de capacidade, com eletrodos mantidos a uma distância aproximada de 1,5 cm. Para isso, uma fonte de corrente contínua modelo FA-3030 da INSTRUTERM® foi empregada para a obtenção dos eletrodepósitos.

As condições operacionais de eletrodeposição foram as mesmas para todos os eletrólitos: densidade de corrente $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Temperatura $50\text{ }^\circ\text{C}$, tempo de eletrodeposição 5 minutos, agitação de 100 rpm com barra magnética revestida de teflon® e em modo potencioestático.

3.3. ENSAIO DE CORROSÃO

As análises de resistência à corrosão foram realizadas utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica linear no intervalo de varredura de 300mV abaixo e 300mV acima do potencial de circuito aberto para obtenção da taxa de corrosão, potencial de corrosão e corrente de corrosão das amostras em meio de NaCl 3%. A célula utilizada era composta por três eletrodos: Ag/AgCl, como referência; platina como contra eletrodo e aço SAE 1020® revestido com os eletrodepósitos como eletrodo de trabalho. Para isto foi utilizado um postencioestado/galvanostato PGSAT204 da Metrohn Autolab®, e os softwares NOVA versão 1.11 e Origin 8.0© para a aquisição e o tratamento dos dados obtidos, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. RENDIMENTO DE CORRENTE CATÓDICA, ESPESSURA E MASSA DEPOSITADA DOS ELETRODEPÓSITOS

A Tabela 5 mostra os valores das massas depositadas, espessuras e rendimentos de corrente catódica determinados.

Tabela 5: Rendimentos de corrente catódica, espessura e massa depositada para os eletrodepósitos (Autoria própria, 2021).

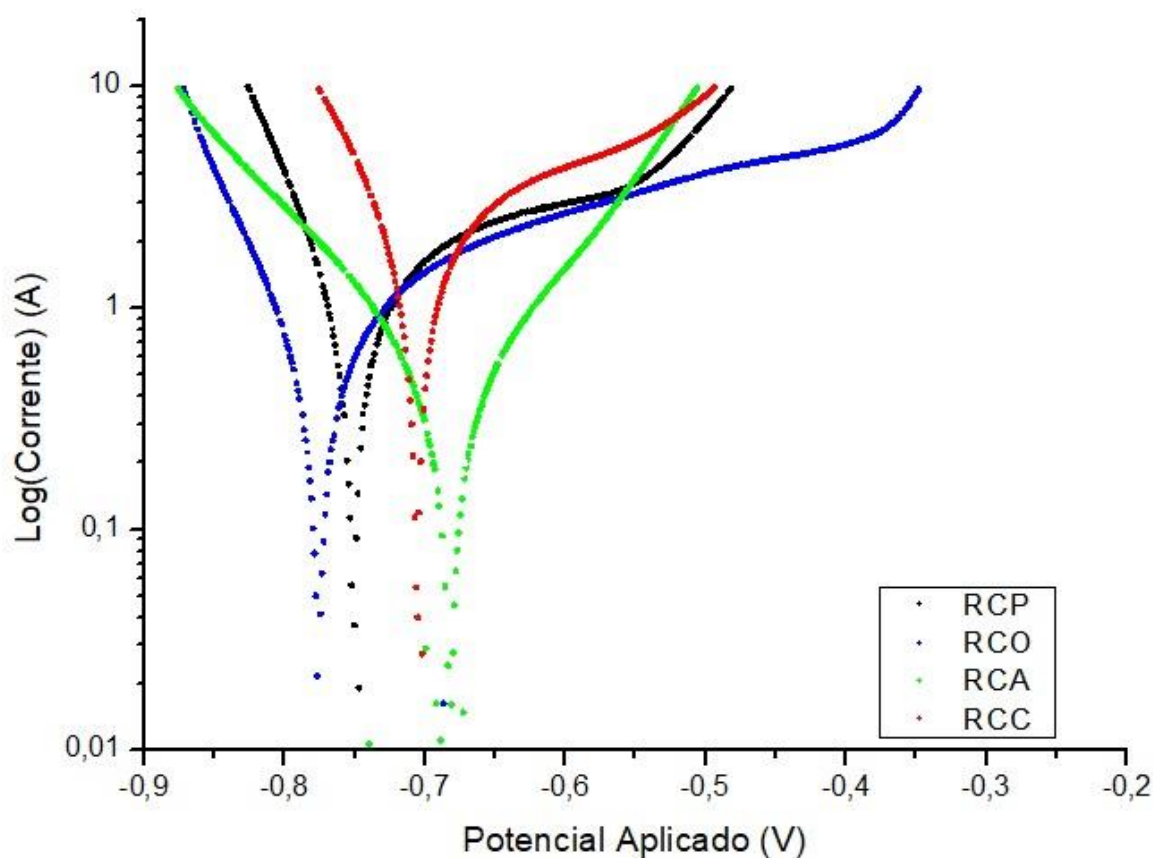
DADOS \ REVESTIMENTOS	SEM ADITIVOS	COM ADITIVOS		
		Acetato	Citrato	Oxalato
Massa (g)	$2,10 \times 10^{-3}$	1,40	4,10	0,3
Espessura (μm)	2,94	1,96	5,74	0,42
Rendimento de corrente catódica (%)	38,96	25,98	76,1	5,56

Pode-se observar que o depósito de cromo que apresentou o maior valor de massa depositada foi o obtido a partir do eletrólito contendo citrato de sódio, consequentemente exibiu a maior espessura e o maior rendimento de corrente catódica. Já para os depósitos obtidos a partir dos eletrólitos contendo acetato de sódio e oxalato apresentaram menores valores de massa depositada que o depósito sem aditivos, consequentemente exibiram menores espessuras e menores rendimentos de corrente catódica. Portanto, infere-se que a presença de aditivos complexantes influenciou significativamente nestes parâmetros.

5.2. POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR

As curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear referentes aos revestimentos de cromo duro são mostradas na Figura 5.

Figura 5: Curvas de polarização obtidas em meio NaCl 3% (Autoria própria, 2021).



Por meio dela, também foram determinados os potenciais de corrosão (E_{corr}), as resistências a polarização (R_p), as correntes de corrosão (I_{corr}) e as taxas de corrosão dos depósitos, dados estes dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Dados obtidos a partir das curvas de polarização para cada eletrodepósito (Autoria própria, 2021).

DADOS \ REVESTIMENTOS	SEM ADITIVOS	COM ADITIVOS		
		Acetato	Citrato	Oxalato
$E_{\text{corr.calc}}$ (mV)	-750,4700	-680,8600	-706,2500	-775,0200
$E_{\text{corr.obs}}$ (mV)	-750,9500	-681,9100	-705,5600	-775,5900
I_{corr} (μA)	13,2870	6,7799	39,4910	7,5713
R_p ($\text{K}\Omega$)	2,1534	6,1044	1,3139	3,3831
Taxa de corr. (mm.ANO^{-1})	0,1544	0,0788	0,4641	0,0879

Analizando a Figura 5, observa-se que, com exceção do RC obtido do eletrólito contendo acetato de sódio, caracterizando uma desvantagem, todos os depósitos tenderam a formar filmes

de passivação, que geralmente nos RC se caracterizam por apresentarem uma camada de óxido que se forma espontaneamente no metal e que apresenta alta resistência à corrosão.

Com base nos dados cinéticos e termodinâmicos contidos na Tabela 6, em termos de potencial, parâmetro termodinâmico, percebe-se que os revestimentos de cromo obtidos de eletrólitos aditivados com o acetato sódio exibiram um valor de potencial de corrosão mais positivo que os demais, ou seja, apresenta um caráter mais nobre. Esse resultado indicou que a adição dos complexantes é capaz de melhorar os valores de potenciais.

Com respeito ao parâmetro cinético, que neste caso é a densidade de corrente, constata-se que os revestimentos de cromo obtido de eletrólito aditivado com acetato de sódio foi o que exibiu o melhor resultado, pois, apresentou as menores densidades de corrente anódicas e de corrosão, demonstrando uma cinética de corrosão mais lenta, portanto, mais resistente ao processo corrosivo que as demais. Entretanto, vale salientar que o referido RC apresentou menor tendência de formação de filmes de passivação em relação aos demais o que pode caracterizar uma desvantagem. Já o RC obtido de eletrólito aditivado com citrato e o eletrólito não aditivado, apresentaram comparativamente maiores densidades de corrente e assim são menos resistentes ao processo corrosivo.

Verificou-se também, analisando os dados R_p da Tabela 6 que o RC obtido de eletrólito aditivado com acetato e oxalato foram os que apresentaram o maior valor de resistência à polarização, corroborando com o que foi dito acima, ou seja, que o eletrólito aditivado de acetato exibe a menor cinética de corrosão, além de possuir uma menor taxa de corrosão.

Tendo em vista que os fatores cinéticos são preponderantes aos termodinâmicos em análises de corrosão, constatou-se que o RC advindo do eletrólito aditivado com o acetato foi o que apresentou os melhores resultados de resistência à corrosão.

6. CONCLUSÃO

Através das eletrodeposições obtidas a partir dos eletrólitos aditivados de agentes complexantes, foi possível perceber que estes influenciaram nas características dos depósitos, conferindo melhores características com relação ao RC advindo de eletrólito de cromato de sódio puro, apresentando bom aspecto visual, boa aderência, recobrando completamente toda a área superficial dos eletrodos de trabalho sem falhas ou descontinuidades perceptíveis a olho nu.

No meio corrosivo avaliado, os RC formaram filmes de passivação estáveis, com exceção do depósito contendo acetato, fator este que é de grande importância, visto que contribui para o aumento da resistência a corrosão. Todavia, o eletrodepósito que apresentou no geral as melhores características foi o RC obtido de eletrólito aditivado com acetato de sódio, exibindo os melhores resultados na avaliação de resistência ao meio corrosivo estudado. Além disso, a técnica de PPL se mostrou uma ferramenta muito útil em análises de corrosão.

Portanto, o estudo da adição de agentes complexantes aos eletrólitos mostrou-se propícia e estimuladora para o prosseguimento de novas pesquisas. Pois, através dos resultados obtidos até o presente momento, foram considerados bastante 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.

7. REFERÊNCIAS

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

BOLLES, D.C. **HVOF thermal spraying: An alternative to hard chrome plating**. Welding Journal, USA, 1995. p. 31-34.

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

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.

CCDM (São Carlos). **Polarização Potenciodinâmica**. CCDM – Ensaios Tecnológicos. Disponível em: <http://www.ccdm.ufscar.br/materiais-metalicos%20ensaios-tecnologicos/ensaios-de-corrosao/polarizacao%20potenciodinamica/#:~:text=Os%20ensaios%20de%20polariza%C3%A7%C3%A3o%20potenciodin%C3%A2mica,dos%20materiais%20em%20ambientes%20espec%20C3%ADficos>. Acesso em: 14 de ago. 2021

DUBPERNELL, G. **Electrodeposition of Chromium from Chromic Acid Solutions**. 1.ed. USA, Michigan, 1977. 8 p.

FRANZOTTI, Tatiana Cristina. **Comparativo da resistência à corrosão por pite e do comportamento mecânico de aços inoxidáveis dúplex SAF 2205 e SAF 2507**. 2004. 41 f. Relatório de IC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Fundação Educacional Inaciana - FEI, São Bernardo do Campo, 2005. Disponível em: https://fei.edu.br/~rodrmagn/PROJETOS_IC/rel04/TCF1.pdf. Acesso em: 10 out. 2021.

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

GRADÍSSIMO, Pedro Miguel Dias. **Eletrodeposição de metais em microestruturas LIGA**. 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Eletrônica Industrial e Computadores, Engenharia, Universidade do Minho, Azurém, 2015. Disponível em: https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/46715/3/Dissertacao_Pedro_Miguel_Dias_Gradissimo.pdf. Acesso em: 27 set. 2021

KUBIAKI, Bruna Taborda. **Análise da influência dos parâmetros de processo de eletrodeposição na geração de destacamento em camada de cromo duro funcional**. 2017. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017. Disponível em: https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/969/dissertacao_kubiaki_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 10 out. 2021.

KUO, H.-W., Lai, J.-S., Lin, T.-I. **Nasal septum lesions and lung function in workers exposed to chromic acid in electroplating factories**. Springer-Verlag, 1997. n. 70, p. 272-276.

LEAL, Rubén Villaescusa. **Análisis de la composición de ánodos de zinc para una descarga eficiente en baterías de Zn-aire**. 2017. 51 f. TCC (Graduação) - Curso de Ingeniería Industrial, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, 2017. Disponível em: <https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/6933/tfg-vil-ana.pdf?sequence=1>. Acesso em: 25 out. 2015.

LOPES, Isabela Maria Ferreira. **Avaliação do desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado em extratos aquosos de solo**. 2012. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Redemat - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012. Disponível em: http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2760/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_%20Avalia%C3%A7%C3%A3oDesempenhoCorros%C3%A3o.pdf. Acesso em: 25 out. 2021.

MATTOS, O.R; SILVA, M.S. **Um potenciostato/galvanostato rápido de projeto nacional**. COPPE – UFRJ, 1983.

NASCIMENTO, M. P., et al., **Efeito das microtrincas dos eletrodepósitos de cromo duro aditivado e convencional no aço de uso aeronáutico**. In: Congresso Brasileiro De Engenharia Mecânica, 15, Águas De Lindóia. 1999.

PADILHA, Rodolfo de Queiroz. **INFLUÊNCIA NA VIDA EM FADIGA DA ESPESSURA DAS CAMADAS DE NÍQUEL E CROMO DURO EM AÇO ABNT 4340**. 2004. 176 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/105370/padilha_rq_dr_guara.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 13 de ago. 2021.

PEREIRA, N.M.; PEREIRA, C.M.; SILVA, A. F.; **The effect of complex agents on the electrodeposition of tin from deep eutectic solvents**. Porto, Portugal. v. 1, n. 2, 2012.

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

RODRIGUES, Arthur Valbon. **SÍNTESE E AVALIAÇÃO ANTICORROSIVA EXPERIMENTAL E TEÓRICA DE TIUREIAS ASSIMÉTRICAS DERIVADAS DA BENZIL E FENETILAMINA**. 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2015. Disponível em: <https://tede.ufrrj.br/jspui/bitstream/jspui/1470/2/2015%20-%20Arthur%20Valbon%20Rodrigues.pdf>. Acesso em: 23 out. 2021.

SANTOS, C.F.; **Síntese, avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosiva de cloridratos de 4-fenil-5-(x-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas**. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2013.

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: 15 out. 2021.

SOUZA, A. **ESTEREOQUÍMICA E ISOMERIA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**. CESAD – UFS: Universidade Federal de Sergipe. [S.I.] 2015. Disponível em:

<https://cesad.ufs.br/ORBI/public/uploadCatalago/14261707062016Quimica_de_Coordenacao_Aula_5.pdf>. Acesso em: 15 out. 2021.

SOUZA, T. M.; SENNA, L. F.; LAGO D. B. ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE LIGAS METÁLICAS CONTENDO COBRE E COBALTO EMPREGANDO UM ELETRÓLITO AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL. In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22º, 2016, Natal. Anais. Natal: METALLUM, 2016. p. 6840 – 6851.

WHEI, Oh Lin; BRITO NETO, José Thomé Xavier de. Agentes complexantes: podante, coronante e criptante classificação e nomenclatura. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 5, p. 630-634, 29 jan. 1998. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/FnxXL6zfQxgxfS7bKvHbdcL/?lang=pt>. Acesso em: 15 out. 2021.

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