



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

PÂMALA SAMARA VIEIRA

Avaliação da eletrodeposição do banho de cobre ácido na produção de
semijoias e folheados

Natal-RN

2022

PÂMALA SAMARA VIEIRA

Avaliação da eletrodeposição do banho de cobre ácido na produção de
semijoias e folheados

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Meysam Mashhadikarimi

Coorientador: Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva

Natal-RN

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Vieira, Pâmala Samara.

Avaliação da eletrodeposição do banho de cobre ácido na produção de semijoias e folheados / Pâmala Samara Vieira. - 2022. 55f.: il.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2022.

Orientador: Dr. Meysam Mashhadikarimi.

1. Tratamento de superfícies - Monografia. 2. Eletrodeposição de metais - Monografia. 3. Concentração da solução de cobre ácido - Monografia. 4. Método titulométrico - Monografia. I.

Mashhadikarimi, Meysam. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.22

FOLHA DE APROVAÇÃO

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Monografia do (a) discente PÂMALA SAMARA VIEIRA, realizada em 18.07.2022.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Meysam Mashhadikarimi - Orientador

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva - Coorientador

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

Prof. Dr. Nicolau Apoena Castro - Avaliador 1

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

José Kéilil Marcilio Alves do Rego - Avaliador 2

RAVENNA ACESSÓRIOS FINOS

DEDICATÓRIA

*Este trabalho é dedicado à
minha família, pelo amor e apoio
doados durante todas as etapas
da minha vida.*

RESUMO

Os produtos metálicos que são comercializados no segmento de acessórios são submetidos a um processo de tratamento de superfícies buscando promover propriedades contra desgaste da peça, corrosão química ou apenas para fins decorativos. Neste contexto, a eletrodeposição é um processo de recobrimento de um substrato através da eletrólise, com alterações de características em relação ao acabamento superficial, garantindo resistência à corrosão, ao desgaste e aumentando a vida útil do produto. Na eletrodeposição, um banho muito utilizado é o de cobre, uma vez que, através desse banho, é possível a obtenção de acabamentos mais brilhantes e uniformes nas peças, além de servir como uma base de reforço para os revestimentos posteriores. Nesse processo, os banhos são consumidos à medida que as peças vão sendo banhadas. Portanto, ocorre uma perda na eficiência. Dessa forma, o objetivo do trabalho é avaliar, por meio de titulações químicas, o consumo da solução de Cu ácido no processo de eletrodeposição de metais. Nesse sentido, as peças utilizadas foram submetidas ao pré-tratamento químico, denominado desengraxe, e seguiu com as demais etapas, que são: cobre alcalino, cobre ácido, níquel free e ouro douração. Após a saída de cada banho, as peças foram lavadas, ativadas e lavadas novamente. Ao final dos procedimentos de depósitos nas superfícies das peças banhadas, faz-se necessário identificar a concentração final da solução eletrolítica contida nos tanques, a fim de manter a concentração de sais no nível ideal para não comprometer a qualidade das camadas de depósitos das peças. Diante disso, essa concentração pode ser obtida por meio do método titulométrico, com uso de indicador visual, com intuito de obter a concentração ideal do CuSO_4 e H_2SO_4 , que são os componentes presentes na formulação do banho de cobre ácido e que necessitam de manutenções específicas para o depósito na superfície da peça com qualidade. Os resultados obtidos demonstraram que o CuSO_4 apresentou um valor de concentração com uma média de 152,88 g/L, enquanto o H_2SO_4 apresentou 34,05 g/L. Ao realizar a comparação com os valores ideais que são, respectivamente, 200 g/L e 60 g/L, constatou-se que houve uma perda de componentes no banho. No entanto, é possível realizar a correção do banho através de análises químicas e posteriormente a reposição dos aditivos na solução eletrolítica.

Palavras-chave: Tratamento de superfícies; Eletrodeposição de metais; Concentração da solução de cobre ácido; Método titulométrico.

ABSTRACT

The metallic products that are marketed in the accessories segment are submitted to a surfaces treatment process seeking to promote properties against wear of the part, chemical corrosion or just for decorative purposes. In this context, the electrodeposition is a process of coating a substrate through electrolysis with alterations of characteristics in relation to the surface finish, ensuring resistance to corrosion, to wear and increasing the product life. In electrodeposition, a bath often used is copper, since, through this bath, it is possible to obtain brighter and more uniform finishes on the pieces, in addition to serving as a reinforcement base for later coatings. In this process, the baths are consumed as the pieces are being bathed, therefore, there is a loss in efficiency. Thus, the objective of this work is to evaluate, through chemical titrations, the consumption of Cu acid solution in the metal electrodeposition process. In this sense, the pieces used were submitted to chemical pre-treatment, called degreasing, and followed with the other steps, which are: alkaline copper, acid copper, nickel free and gold gilding. After leaving each bath, the pieces were washed, activated and washed again. At the end of the deposit procedures on the surfaces of the bathed pieces, it is necessary to identify the final concentration of the electrolyte solution contained in the tanks, in order to maintain the concentration of salts at the ideal level so as not to compromise the quality of the deposit layers of the pieces. Therefore, this concentration can be obtained through the titrimetric method, with the use of a visual indicator, in order to obtain the ideal concentration of CuSO_4 and H_2SO_4 , which are the components present in the formulation of the acid copper bath and that need specific maintenance for the deposit on the surface of the piece with quality. The results obtained showed that CuSO_4 presented a concentration value with an average of 152.88 g/L while H_2SO_4 presented 34.05 g/L. When performing the comparison with the ideal values which are, respectively, 200 g/L and 60 g/L, it was found that there was a loss of components in the bath. However, it is possible to correct the bath through chemical analysis and then replace the additives in the electrolyte solution.

Keywords: Surfaces treatment; Electrodeposition of metals; Concentration of acid copper solution; Titrimetric method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do processo de pré-tratamento mecânico ao qual as peças são submetidas antes do processo de eletrodeposição (Adaptado de Pedro [33]).....	7
Figura 2 – Peça metálica bruta (a) antes do processo de desengraxe, (b) depois do processo de desengraxe [35].....	8
Figura 3 – Fluxograma das etapas para o processo de eletrodeposição em metais (galvanoplastia) (Adaptado de Pugas [34]).....	10
Figura 4 – Célula eletrolítica para eletrodeposição em metais (galvanoplastia) [34]....	11
Figura 5 – Revestimento de cobre alcalino sobre a superfície da peça [39].....	14
Figura 6 – Revestimento de cobre ácido sobre a superfície das peças [35].....	16
Figura 7 – Esquema da metodologia empregada no trabalho.....	20
Figura 8 – Equipamentos necessários e desenvolvidos para a eletrodeposição de cobre ácido.....	22
Figura 9 – Etapas do processo metodológico na eletrodeposição de metais (galvanoplastia).....	23
Figura 10 – Etapas da titulação para determinação do CuSO_4 presente na solução de cobre ácido (a) e (b) 1 ml pipetado do banho de cobre ácido; (c) 100 ml de H_2O adicionado; (d) 5 ml de NH_4OH adicionado; (e) Pitada do indicador murexida na solução; (f) Titulante de EDTA 0,1 e (g) Solução titulada no momento da viragem de azul royal para violeta.....	26
Figura 11 – Etapas da titulação para determinação do H_2SO_4 presente na solução de cobre ácido (a) e (b) 1 ml pipetado do banho de cobre ácido; (c) 100 ml de H_2O adicionado; (d) 3 gotas de indicador murexida adicionado; (e) Titulante de Hidróxido de Sódio 0,1 N (NaOH) e (g) Solução titulada no momento da viragem de vermelho para amarelo.....	27

Figura 12 – Acessório (a) bruto antes do processo de desengraxe, (b) depois do processo de desengraxe.....	28
Figura 13 – Acessório (a) e (b) após o depósito de cobre alcalino na superfície.....	29
Figura 14 – Acessório (a), (b) e (c) após o depósito de cobre ácido na superfície.....	30
Figura 15 – Acessório (a) e (b) após o depósito de níquel free na superfície.....	31
Figura 16 – Acessório (a), (b) e (c) após o depósito de ouro douração na superfície.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equipamentos necessários para o processo de eletrodeposição em metais (galvanoplastia) (Adaptado de Wiercinski [28]).....	12
Tabela 2 – Composição dos eletrólitos presentes em banhos de cobre cianídrico (Adaptado de Auro's Química [40]).....	14
Tabela 3 – Composição dos eletrólitos presentes em banhos de cobre cianídrico (Adaptado de Silva [24]).....	15
Tabela 4 – Condições de operações do banho de cobre alcalino em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Auro's Química [40]).....	15
Tabela 5 – Condições de operações do banho de cobre alcalino em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24]).....	15
Tabela 6 – Composição usual do banho de cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Auro's Química [42]).....	16
Tabela 7 – Composição usual do banho de cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24]).....	16
Tabela 8 – Composição usual do banho de cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de MAISQUÍMICA [43]).....	17
Tabela 9 – Condições de operações do banho de cobre ácido em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Auro's Química [42]).....	17
Tabela 10 – Condições de operações do banho de cobre ácido em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24]).....	17
Tabela 11 – Condições de operações do banho de cobre ácido em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de MAISQUÍMICA [43]).....	17
Tabela 12 – Produtos químicos necessários para avaliação do banho de cobre ácido.....	25
Tabela 13 – Valores obtidos da concentração de CuSO_4 por meio da titulação.....	32

Tabela 14 – Concentração ideal de CuSO_4 presente no banho cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24], Auro's Química [42], MAISQUÍMICA [43]).....	33
Tabela 15 – Correção dos aditivos do banho e dos demais componentes (Adaptado de Auro's Química [42], MAISQUÍMICA [43]).....	34
Tabela 16 – Valores obtidos da concentração de H_2SO_4 por meio da titulação.....	34
Tabela 17 – Concentração ideal de H_2SO_4 presente no banho cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24], Auro's Química [42], MAISQUÍMICA [43]).....	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

KCN – Cianeto de potássio

Ag – Prata

Au – Ouro

V – Volts

°C – Grau celsius

O₂ – Oxigênio

H₂ – Hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

HCl – Ácido clorídrico

A – Amperagem

min – Minuto

Cu – Cobre

Ni – Níquel

Rh – Ródio

Pd – Paládio

CN⁻ – Íon cianeto

CuCN – Cianeto de cobre

NaCN – Cianeto de sódio

KCN – Cianeto de potássio

CuSO₄ – Sulfato de cobre

g – Gramas

L – Litros

ppm – Partes por milhão

ml – Mililitros

dm² – Decímetro quadrado

NH₄OH – Hidróxido de amônio

NaOH – Hidróxido de sódio

NH₃ – Amônia

Sn – Estanho

Zn – Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 DESENVOLVIMENTO	4
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.2 DEMANDA E PRODUÇÃO DO SETOR DE JOIAS, SEMIJOIAS E FOLHEADOS	4
3.3 HISTÓRIA DA ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS (GALVANOPLASTIA)	5
3.4 PROCESSO PRODUTIVO DE SEMIJOIAS E FOLHEADOS	6
3.5 ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS (GALVANOPLASTIA).....	7
3.5.1 Pré-tratamento mecânico e químico	7
3.5.2 Eletrodeposição de metais (Célula eletrolítica).....	9
3.5.3 Equipamentos e acessórios utilizados no processo de eletrodeposição em metais (indústria galvânica)	12
3.5.4 Cobreação	13
3.5.4.1 Cobre alcalino	134
3.5.4.2 Cobre ácido	135
3.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS: TITULAÇÃO DO BANHO DE COBRE ÁCIDO	18
3.6.1 Controle analítico: Sulfato de Cobre	18
3.6.2 Controle analítico: Ácido Sulfúrico	19
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA PESQUISA	21
4.2 MONTAGEM DOS EQUIPAMENTOS DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO (GALVANOPLASTIA)	21
4.3 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS	22
4.3.1 Tratamento mecânico e químico.....	23
4.3.2 Cobre alcalino.....	24
4.3.3 Cobre ácido	24
4.3.4 Níquel free	24
4.3.5 Ouro douração.....	25
4.4 TITULAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES IDEAIS.....	25

4.4.1 Sulfato de cobre.....	25
4.4.2 Ácido Sulfúrico.....	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	28
5.2 Banho de cobre ácido	32
5.2.1 Determinação da concentração de sulfato de cobre.....	32
5.2.2 Determinação da concentração de ácido sulfúrico	34
6 CONCLUSÃO	37
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38
REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

A grande variedade de produtos metálicos que são comercializados atualmente, e em sua grande maioria, no segmento de acessórios finos, são submetidos a um processo de tratamento de superfícies, seja com o intuito de promover propriedades satisfatórias contra desgaste da peça e corrosão química, ou apenas para fins decorativos e funcionais [1]. Diante disto, o tratamento de superfícies é amplamente aplicado nos diversos segmentos da economia, como a indústria automobilística, naval e aeronáutica, artigos de uso doméstico, construção civil, acessórios de moda, entre outros [1,2,3].

Neste contexto, a eletrodeposição em materiais metálicos é considerada uma atividade industrial desde aproximadamente os últimos 150 anos, e vem avançando gradativamente com estudos teóricos e aplicados. Essa técnica também pode ser denominada como galvanoplastia [2,3,4,5]. A eletrodeposição configura-se como um processo de recobrimento de um determinado substrato através da eletrólise, principalmente no que se refere a alteração de características e propriedades do substrato em relação ao acabamento superficial necessário para agregar valores comerciais, resistência a corrosão, desgaste e vida útil do produto final. Além disso, essa técnica tem bastante aplicabilidade em tratamentos de superfícies [6,7].

O mecanismo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) ocorre sob a ação de um circuito fechado, dado que utiliza-se uma célula eletrolítica constituída por sais iônicos do metal que se deseja depositar, um eletrólito que atua através de uma corrente elétrica, realizando a redução do metal de sacrifício por meio de íons na solução e sendo depositados nas peças que desejam ser banhadas [8]. De uma forma mais branda, a deposição galvânica de metais envolve a redução eletrolítica do cátion metálico, no qual tem a intenção de depositar-se na superfície de um substrato metálico ou de natureza condutora, sob a ação de uma corrente elétrica externa, em solução aquosa [8,9,10]. Esse processo ocorre de forma contínua, pois, logo após o primeiro depósito, os demais átomos do metal agregam-se formando uma camada. Neste sentido, as primeiras camadas definem as características de aderência e estrutura final [5,8,9,10,11].

À face do exposto, as reações químicas para a limpeza (pré-tratamento) e revestimento das peças metálicas ocorrem em tanques. Assim, as soluções químicas, ou banhos, mais consumidos durante a eletrodeposição de metais (galvanoplastia)

são as de características inorgânicas, que são elas: cobre, estanho, metais nobres como o ouro, prata, ródio, entre outros [11].

O cobre é considerado um dos grandes responsáveis pelo desenvolvimento de grandes áreas da economia mundial. Mais de 50% desse metal é empregado em indústrias eletrônicas, e em torno de 30 a 40% é destinado para a produção de ligas. Além disso, é comumente utilizado para a fabricação de joias, por meio de banhos contendo esse elemento como base [12]. Sua elevada aplicabilidade deve-se às suas excelentes propriedades de condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, alta resistência à corrosão e a sua ductilidade [12,13].

Dentre as inúmeras aplicações do cobre, uma considerada muito importante é a da indústria de galvanoplastia, pois, é através desse banho em específico que é possível a obtenção de acabamentos mais brilhantes e uniformes nas peças, além de servir com uma base de reforço para os recobrimentos metálicos posteriores dentro do processo [14,15].

É importante salientar que, ao longo desse processo de galvanoplastia, os banhos são consumidos à medida que as peças vão sendo banhadas, conseqüentemente, tem-se uma perda na eficiência desse banho, o que resulta em perda de uniformidade superficial e brilho nas novas peças que serão inseridas no banho de cobre ácido. Diante dessa problemática mencionada, essa pesquisa se justifica em buscar uma avaliação, por meio de titulações químicas, para a solução de cobre ácido após o consumo. Nessa perspectiva, o intuito principal do trabalho é obter uma solução padronizada, e com as características e propriedades de banho inicial.

Este trabalho de conclusão de curso estrutura-se em cinco etapas, que são elas: introdução, objetivos, referencial teórico, materiais e métodos, resultados e discussões e conclusão. Na primeira etapa é apresentado a ideia principal do trabalho. Posteriormente, foram expostos o objetivo geral e os específicos. Em seguida, o referencial teórico, onde serão conceituados, por diferentes autores, os principais pontos que irão compor esta pesquisa. Logo após, a sessão de matérias e métodos, descrevendo todos os procedimentos analíticos e laboratoriais das etapas realizadas. Na seção seguinte, serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos. E, por fim, serão feitas as considerações finais do trabalho, apresentando propostas para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é avaliar, por meio de titulações químicas, o consumo da solução de cobre ácido no processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia), em acessórios metálicos. E com isso, encontrar um fator de correção, a fim de obter uma solução padronizada, com as características e propriedades de banho inicial.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração de sulfato de cobre e do ácido sulfúrico presentes no banho por meio de titulações químicas;
- Correlacionar a solução eletrolítica ideal com a solução consumida;
- Compreender o fator de correção para o cobre ácido.

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a base teórica utilizada no desenvolvimento desta pesquisa. Assim, serão conceituados, por diversos autores, os principais pontos que irão compor este trabalho. Nesse contexto, serão abordados os temas: demanda e produção do setor de joias, semijoias e folheados; história da eletrodeposição de metais (galvanoplastia); processo produtivo de semijoias e folheados; eletrodeposição de metais (galvanoplastia); pré-tratamento mecânico e químico; eletrodeposição de metais (célula eletrolítica); equipamentos e acessórios utilizados no processo de eletrodeposição em metais (indústria galvânica); cobreação; cobre alcalino; cobre ácido; análises físico-químicas: titulação do banho de cobre ácido; controle analítico: sulfato de cobre e, por fim, controle analítico: ácido sulfúrico.

3.2 DEMANDA E PRODUÇÃO DO SETOR DE JOIAS, SEMIJOIAS E FOLHEADOS

A demanda por joias de ouro na indústria joalheira vem apresentando uma queda no seu consumo [16]. Em contrapartida, a demanda por joias folheadas e bijuterias amplia-se em todo o mundo, uma vez que, tem-se ocorrido o consumo de acessórios e joias mais leves, implicando principalmente na ascensão de ligas metálicas com menores teores de metais preciosos, como o ouro. Além disso, outro fator importante para a queda no consumo de joias, é a busca por produtos com preços mais acessíveis aos consumidores [16,17].

Nesse contexto, é importante destacar os determinados conceitos para uma joia, bijuteria, uma semijoia e joias folheadas. Assim, é de comum entendimento a difusão do termo joia atrelado a um objeto precioso de metal nobre ou gemas (pedras preciosas), trabalhado minuciosamente, e utilizado principalmente junto ao corpo [16,17,18]. Logo, por seu alto grau de qualidade, juntamente com as atribuições das propriedades mecânicas conferidas durante sua confecção, as joias apresentam um alto padrão de sofisticação e, conseqüentemente, no seu alto valor monetário [18, 19]. Outro fator importante de destaque, segundo a pesquisadora Gola [19], é o fato desse

tipo de acessório não perder o seu valor com o tempo, de maneira oposta, o que ocorre, é a valorização do objeto, pois, além dele resistir através dos anos, é atribuído, muitas vezes, um valor de afeto ao acessório em si e ao que ele representa, além dos aspectos históricos e culturais.

As bijuterias e semijoias, por sua vez, são tidas como adornos que utilizam-se de materiais com baixo ponto de fusão, como por exemplo, ligas metálicas de latão, zamac, entre outros. Uma vez que, essas ligas metálicas podem ser encontradas facilmente no cotidiano [18,19,20,21]. Nessa perspectiva, insere-se os revestimentos, que podem ser descritos como banhos metálicos e folheados. É bastante utilizado para depósito de uma fina camada de metal precioso, ouro ou prata, por exemplo, sobre uma base condutora [20], ou seja, o acessório desejado. Dito isto, nota-se a diferença clara entre uma joia, semijoia e bijuteria, visto que, é utilizado materiais e processos de produção diferentes para cada uma delas.

Estendendo-se para mais próximo, o Brasil encontra-se em 27º lugar entre países importadores e exportadores de joias folheadas. No ano de 2018, verificou-se que o mesmo apresentou um consumo de 5% a mais de ouro, em decorrência de uma maior produção de peças banhadas com esse material. Fazendo uma análise de mercado, é possível observar que em 2018 as vendas do varejo no setor de joias e folheados atingiram em média de R\$ 12,6 bi. E, estima-se um crescimento para os próximos anos, em razão da combinação de alguns fatores, tais como aumento no número de exportações, crescimento na produção de joias, além da ampliação das vendas do varejo. É importante salientar que, os principais contribuintes para a produção dessas joias folheadas, em contexto brasileiro, estão localizados em São Paulo (Limeira), Rio Grande do Sul (Guaporé), Ceará (Juazeiro do Norte), Rio de Janeiro e Minas Gerais [16,17,22,23].

3.3 HISTÓRIA DA ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS (GALVANOPLASTIA)

Os acessórios estão presentes na história desde os períodos antigos, por exemplo, o ouro e a prata eram considerados metais valiosos e sagrados, uma vez que eram utilizados como adornos com um alto valor, na arquitetura, palácios, entre outros, o que, naquela época, simbolizava poder. O uso destes metais foi expandindo-se, pois, além de apresentar uma beleza singular, combinava propriedades físicas e químicas excelentes [24].

Em 1805, o químico Luigi Brugnatelli, foi responsável pelo primeiro experimento com a eletrodeposição de metais ao realizar depósito de ouro utilizando uma pilha voltaica [25]. Anos depois, por volta de 1845, John Wright, conseguiu realizar melhorias nesse processo, quando realizou o experimento de eletrodeposição por imersão, onde utilizou o cianeto de potássio (KCN), levando o aparecimento de eletrólitos capazes de depositar prata (Ag) e ouro (Au) formando depósitos aderentes através de uma corrente elétrica [26]. Processo esse que, pode denominar-se como eletroquímica. Assim, com o desenvolvimento da eletroquímica e sua vasta relação com o processo de eletrodeposição em metais ou galvanoplastia, foram sendo desenvolvidos e adaptados diversos produtos que fizeram melhorias no processo de revestimento [25,26].

Segundo Silva [24], com o desenvolvimento do processo de eletrodeposição, surgiram várias nomenclaturas para tal processo, como galvanostegia e galvanoplastia. No Brasil, é bastante utilizado o termo galvanoplastia para os processos de eletrodeposição em metais, como também o de processo galvânico.

3.4 PROCESSO PRODUTIVO DE SEMIJOIAS E FOLHEADOS

Faz-se necessário conhecermos o processo galvânico, no entanto, é necessário abordar parâmetros que definem e interferem na qualidade de uma joia e semijoia. Nessa perspectiva, existem alguns parâmetros que são extremamente importantes, que são eles: resistência à corrosão e dureza.

A corrosão pode ser descrita como a deterioração de um metal ou liga através de processos químicos ou eletroquímicos com o meio que está inserido. Na natureza, os metais em sua forma pura são termodinamicamente instáveis, exceto metais nobres como por exemplo, o ouro. Assim, tendem a retornar a sua forma original estável [27]. Outra forma de ocorrer essa corrosão é de maneira forçada, como acontece em células eletrolíticas quando o ânodo perde seus elétrons para o cátodo [27,28]. A deterioração ocasionado pelas interações químicas entre o material e o meio, causa modificações prejudiciais na sua estrutura, de modo que, o desempenho e durabilidade do material deixe-o inadequado para uso, pois apresenta variações químicas e reduz a resistência mecânica [27,29]. Por esse motivo, para os processos de eletrodeposição, é utilizado a deposição de finas camadas de metais nobres como o ouro (Au) sobre a peça, uma vez que são mais estáveis. Como resultado, a peça

fica menos vulnerável ao efeito da corrosão, conferindo uma maior resistência à oxidação [28,29].

Ao que se refere a dureza associada a eletrodeposição de metais ou galvanoplastia, pode-se dizer, de forma sintetizada, que quando o material tem sua superfície frágil, ocorre o rompimento da sua camada depositada, quando submetida a altas tensões. Assim, o processo de eletrodeposição em metais, mais especificamente a camada a ser depositada, exige uma certa quantidade de dureza, conseqüentemente, confere à peça uma maior durabilidade, ajuda na resistência à corrosão e auxilia para que não ocorra danos à superfície durante o atrito [30,31].

3.5 ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS (GALVANOPLASTIA)

3.5.1 Pré-tratamento mecânico e químico

No processo produtivo, geralmente, as joias e semijoias chegam ao local que serão submetidas ao banho com deformidades como rebarba ou até mesmo oxidações, além de apresentarem sujeiras. Com a finalidade de ocorrer uma eletrodeposição de qualidade, as peças são submetidas a um pré-tratamento, com o objetivo de deixar as superfícies em boas condições para a eletrodeposição. Os pré-tratamentos envolvidos ocorrem nas seguintes etapas: pré-tratamento mecânico e o pré-tratamento químico e, por fim, a sequência de banhos que realizam a eletrodeposição de metais [24,32].

O pré-tratamento mecânico consiste em limpar da melhor forma possível a superfície da peça bruta, tornando-a lisa e homogênea. Nessa primeira etapa, todo o trabalho é manual [24,33]. Segundo Pedro [33], na Figura 1, é possível visualizar o fluxograma que contém as etapas do processo de pré-tratamento mecânico desenvolvido nas peças quando chegam à indústria.

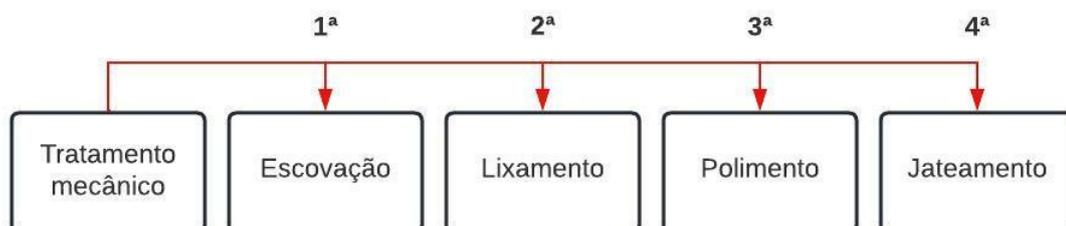


Figura 1. Etapas do processo de pré-tratamento mecânico ao qual as peças são submetidas antes do processo de eletrodeposição (Adaptado de Pedro [33]).

Na primeira etapa do tratamento mecânico, denominada escovação é removido todas as sujidades presentes na peça e óxidos residuais. Na segunda etapa, tem-se o lixamento em que se removem as rebarbas. Em seguida, o polimento quando se aplainam superfícies não planas e tornam-nas lisas e com o acabamento final satisfatório. Por fim, o jateamento, que pode ser realizado por jateamento de areia ou esferas de vidro, está presente como processo final, pois retira todas as demais impurezas que conseguiram passar pelas anteriores [24,33].

Após o pré-tratamento mecânico, as peças são submetidas ao pré-tratamento químico, denominado como desengraxante eletrolítico por imersão, que tem como finalidade, a remoção da sujeira, impurezas e camada de óxidos da superfície para produzir uma deposição metálica de boa aderência e sem manchas. Sendo que esse processo vai depender da peça a ser recoberta e seu material [24,34]. Na Figura 2, é possível observar uma peça antes do processo de desengraxe e após o processo, pronta para seguir com as demais etapas da eletrodeposição.

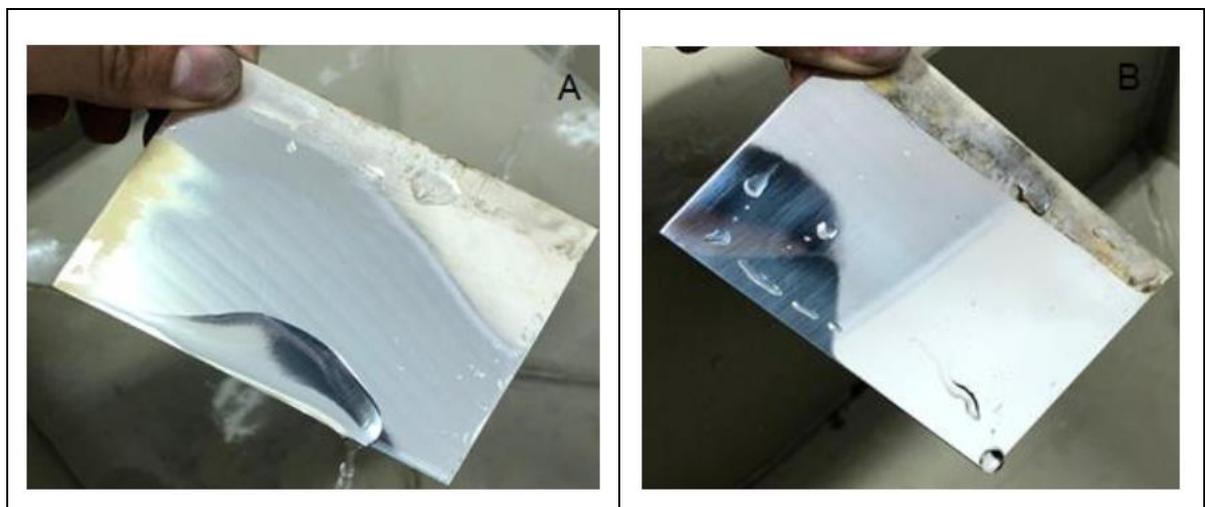
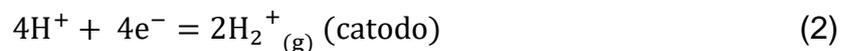
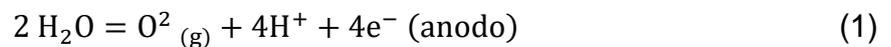


Figura 2. Peça metálica bruta (a) antes do processo de desengraxe, (b) depois do processo de desengraxe [35].

O método de limpeza mais utilizado é o desengraxamento eletrolítico, no qual as peças são imersas no banho através de uma haste de metal denominada barramento, geralmente de cobre, aço inox 304 ou 316, sendo em forma de gancheira ou suporte com rolete, presas horizontalmente no meio dos tanques que contêm as soluções eletrolíticas em movimento contínuo [24]. Para o processo de desengraxamento eletrolítico ter um bom desempenho, o processo deve ocorrer com

um determinada tensão, tempo e temperatura. Assim, a solução deve estar com a voltagem programada entre 2,5 à 12 V, por um tempo de pelo menos 3 minutos e apresentando uma temperatura de 50 °C [35].

Quando a peça é imersa na solução, que muitas vezes é utilizado uma mistura de hidróxido de sódio e cianeto de sódio [24], ocorre uma reação de redução das moléculas de água, na Equação (1), formando oxigênio (O₂) e hidrogênio (H₂) no ânodo, enquanto o cátion, Equação (2), há a formação do hidrogênio (H₂). Essa reação é responsável pela ação desengraxante, aumentando o poder de limpeza da solução eletrolítica [34].



Após a etapa do pré-tratamento, com a passagem pelo desengraxe, as peças são mergulhadas em tanques de lavagem com água destilada ou deionizada e posteriormente em uma etapa de imersão em banho ativador para a neutralização da superfície da peça e remoção de impurezas e óxidos. Essa solução ativadora pode ser de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido clorídrico (HCl) com concentração a 10% [34].

3.5.2 Eletrodeposição de metais (Célula eletrolítica)

A Figura 3 mostra o fluxograma do processo das etapas descritas até o momento, no qual a deposição eletrolítica dos metais sobre o metal base é feita na seguinte ordem após o pré-tratamento mecânico, que são elas: desengraxe, cobre alcalino, cobre ácido, níquel free e ouro [24]. É importante destacar que, as etapas de ativação e lavagem estão presentes no intervalo de cada processo da galvanoplastia.

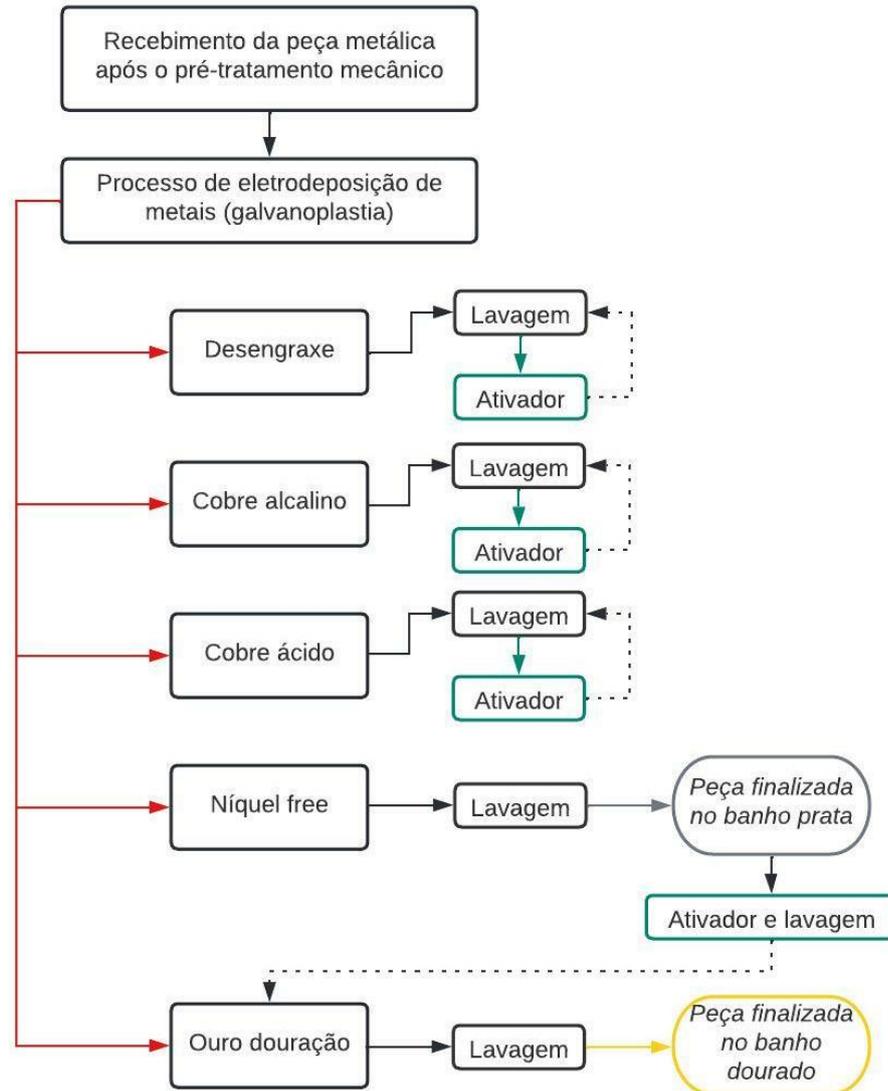


Figura 3. Fluxograma das etapas para o processo de eletrodeposição em metais (galvanoplastia) (Adaptado de Pugas [34]).

Segundo Zempulski [36] e Olivia [31], a eletrodeposição de metais é realizada por meio de uma célula eletrolítica, através do processo de eletrólise numa solução aquosa, no qual ocorre a migração e fixação de elétrons de um polo positivo (ânodo), para um polo negativo (cátodo). Todo o processo ocorre com o auxílio de corrente elétrica. De uma forma mais detalhada, a galvanoplastia é um processo de eletrodeposição que tem como objetivo agregar uma proteção superficial na peça através de uma deposição de finas camadas de um metal sobre o outro.

A deposição do metal sobre o outro através da eletrólise demanda uma certa quantidade de corrente elétrica, pois não é espontânea. Sendo esse parâmetro um dos principais pontos para ocorrer a eletrodeposição. Essa corrente elétrica, antes de

entrar no processo, é convertida de corrente alternada para contínua com o auxílio de aparelhos retificadores. Portanto, essa corrente ao entrar no processo, implica no surgimento de transportadores de carga que demandam dessa força para se mobilizarem. Assim, na eletrólise, os transportadores de carga são os íons negativos e positivos, que podem ser divididos da seguinte maneira: no polo positivo (ânodo) é colocado o material metálico que fornecerá os íons (cátions) para a solução eletrolítica. Já no polo negativo (cátodo) é colocado as peças a serem banhadas [24,36]. A alta corrente faz com que ocorra a dissolução química do metal em cátions, carregados positivamente, deixando eles dispersos na solução promovendo reações de oxirredução no cátodo (carregado negativamente), promovendo o depósito de finas camadas de metal na superfície da peça banhada [33]. Uma informação importante é que quanto maior a quantidade de energia fornecida, maior será a camada metálica a ser depositada [36]. A Figura 4 apresenta os componentes do processo básico de metais de sacrifício em tanques de eletrodeposição de metais ou galvanização.

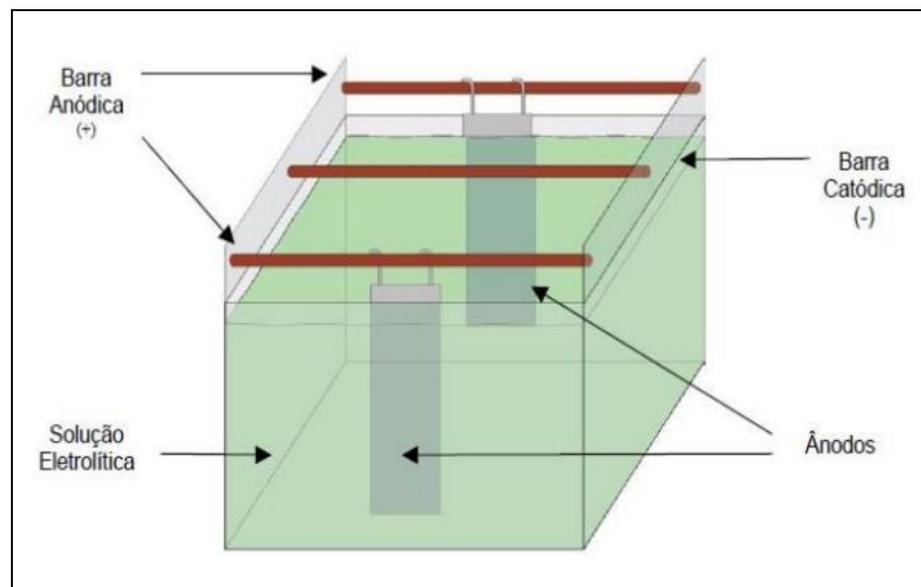


Figura 4. Célula eletrolítica para eletrodeposição em metais (galvanoplastia) [34].

A eletrodeposição de metais (galvanoplastia) pode ser utilizada para diferentes finalidades e por diferentes processos, como por exemplo, processos de cromação, cobreação, niquelação, douração, prateação, zincagem, estanhagem, entre outros. A utilização e aplicação vai depender do foco que se quer empregar no produto. No entanto, todos os processos têm como finalidade colaborar na melhoria dos procedimentos de deposição na superfície do material a ser depositado, desde um

aumento na dureza, na resistência a oxidação ou apenas interesse estético e decorativo [33,37].

3.5.3 Equipamentos e acessórios utilizados no processo de eletrodeposição em metais (indústria galvânica)

Para cada solução eletrolítica contida nos tanques funcionar, existem um conjunto de equipamentos que necessitam fazer parte do processo. Esses equipamentos são descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Equipamentos necessários para o processo de eletrodeposição em metais (galvanoplastia) (Adaptado de Wiercinski [28]).

Equipamento	Função
Tanque	Os tanques podem ser de polipropileno, polietileno, aço revestido de PVC, poliéster ou ebonite, com sistema de movimentação da barra catódica. Além disso, devem ser adequados à temperatura.
Fonte de energia	A fonte de energia é responsável por distribuir corrente elétrica para ocorrer à eletrólise. Nesse sentido, o equipamento pode ser um retificador de corrente contínua, com contador de A/min e temporizador.
Barramentos	Os barramentos podem ser de cobre, latão, aço inox 304 ou 316. Assim, na montagem do tanque, as barras externas devem ser ligadas ao polo positivo do retificador e nelas serão suspensos os anodos. Já no barramento central do tanque, deverão ser suspensas as peças a serem revestidas. Esta barra deverá estar ligada ao polo negativo do retificador.
Gancheiras	As gancheiras devem ser de cobre ou latão, elas servem de suporte para as peças e devem ter sua geometria adequada para o banho em específico.
Ganchos para anodos	Os ganchos servem para suspender os anodos e podem ser de aço inox 304 ou 316.

Resistência	A resistência tem a finalidade de aquecer o banho a temperatura ideal para seu funcionamento. Podem ser de inox, teflon e vidro, de preferência com um termostato eletrônico para controle.
Agitação	A agitação pode ocorrer através da movimentação das peças ou da solução. Deve ser moderada, mantendo a homogeneização da solução através de todas as cavidades da peça tratada.
Filtração	Deve ocorrer uma filtração do banho periódico para controle de qualidade. Recomenda-se ser periódica, após o uso.

Para ocorrer todo o funcionamento do processo na eletrodeposição na superfície da peça, os banhos funcionam com ajustes para controle da qualidade. Esses ajustes funcionam com uma temperatura elevada, acima de 40 °C, que atua como potencializador da condutividade da solução. Além disso, outro fator importante é a agitação, uma vez que, permite a homogeneização da solução através de todas as cavidades da peça tratada. Outra variável é o controle do pH da solução, pois, essas concentrações devem seguir os padrões específicos de cada solução. E um dos mais importantes, são os aditivos, que atuam como corretores, abrillantadores, niveladores e tensoativos com ação umectante, para a melhoria da qualidade da deposição metálica, visto que, ajuda na penetração da solução na superfície das peças banhadas [24].

3.5.4 Cobreação

Na indústria galvânica, um dos processos mais importantes e de destaque é a cobreação [14]. Esse processo de cobreação se dá através do depósito de cobre na superfície da peça como uma base niveladora intermediária dos processos de eletrodeposição seguintes, que podem ser de níquel (Ni), prata (Ag), ródio (Rh), paládio (Pd), ouro (Au), entre outros. São conhecidos como metais preciosos no processo de folheação. O cobre possui características singulares que fazem com que ele seja tão utilizado na eletrodeposição, como a velocidade do depósito, pois ele é um bom condutor térmico e elétrico [14,38].

3.5.4.1 Cobre alcalino

O cobre alcalino, que também é conhecido como cobre cianídrico, possui na sua composição o íon cianeto (CN⁻), caracterizado por formar complexos mais estáveis na solução ao qual se encontra, como o cianeto de cobre (CuCN) e cianeto de sódio (NaCN) ou KCN, ou seja, um excelente complexante. Essa característica inibe e torna baixa a concentração de íons metálicos na solução, fazendo com que suceda uma perfeita deposição de cobre sobre a peça bruta. Além do mais, essa etapa do processo de eletrodeposição é considerado um dos mais importantes, pois através dele é possível realizar um melhor nivelamento da peça e dar maior aderência às camadas que serão depositadas em sequência [24,34]. A Figura 5 apresenta uma peça após a deposição do cobre alcalino sobre a sua superfície.

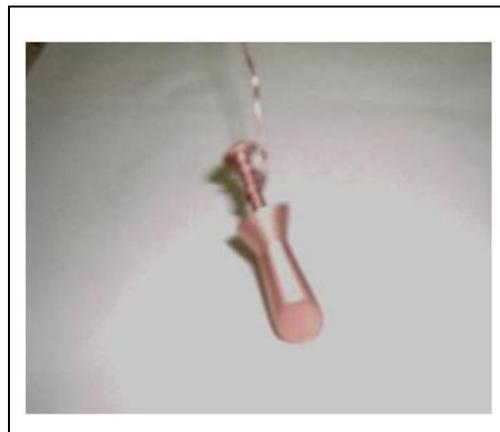


Figura 5. Revestimento de cobre alcalino sobre a superfície da peça [39].

No que se refere a concentração do banho, é possível visualizar dois exemplos de composições dos eletrólitos utilizados em banhos de cobre cianídrico na Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 2. Composição dos eletrólitos presentes em banhos de cobre cianídrico (Adaptado de Auro's Química [40]).

Componente	Concentração (g/L)
Cobre (Cu)	37 g/L (35 – 39) g/L
Cianeto de Cobre (CuCN)	52 g/L (50 – 54) g/L
Cianeto de Potássio (KCN)	100 g/L
Cianeto de Potássio Livre	20 – 27 g/L

Tabela 3. Composição dos eletrólitos presentes em banhos de cobre cianídrico (Adaptado de Silva [24]).

Componente	Concentração (g/L)
Cianeto de cobre I (CuCN)	25 g/L
Cianeto de sódio (NaCN)	35 g/L

Da mesma forma, tem-se as condições de operações e das características do processo de eletrodeposição do banho de cobre alcalino, que é descrito na Tabela 4 e 5.

Tabela 4. Condições de operações do banho de cobre alcalino em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Auro's Química [40]).

Condições operacionais	Valores ideais
Voltagem	3 – 8 volts
Amperagem (Catódica)	1,5 – 2,5 A/dm ²
Temperatura	55 – 60 °C

Tabela 5. Condições de operações do banho de cobre alcalino em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24]).

Condições operacionais	Valores ideais
Voltagem	2 – 3 volts
Densidade de corrente	0,2 – 0,6 A/dm ²
Temperatura	20 °C

É possível observar que os valores variam de acordo com os autores e também podem alterar-se dependendo do tipo de peça processada, concentração do banho, tempo de depósito, arraste e condições específicas de cada linha operacional [24].

3.5.4.2 Cobre ácido

Após a camada depositada de cobre alcalino, ocorre o depósito da camada de cobre ácido na superfície da peça. Visto que, não se pode depositar o cobre ácido diretamente na peça bruta ou quando o metal-base é ferro, pois pode ocorrer um estrago na peça, formando um depósito poroso. Por este motivo, deve-se aplicar a camada de cobre alcalino. O banho de cobre ácido é extremamente importante, pois serve para nivelamento da peça, dispensando polimento e lustramento antes da peça ser levada para os demais banhos eletrolíticos. Além de, conferir uniformidade na

distribuição da camada, pois proporciona melhor acabamento, um maior brilho, maior ductilidade, baixa porosidade na superfície tratada e uma na qualidade final excelente [24,33,41]. A Figura 6 mostra peças de acessórios imersos no banho de cobre ácido, sendo possível observar a característica de brilho que esse banho confere a superfície do material.

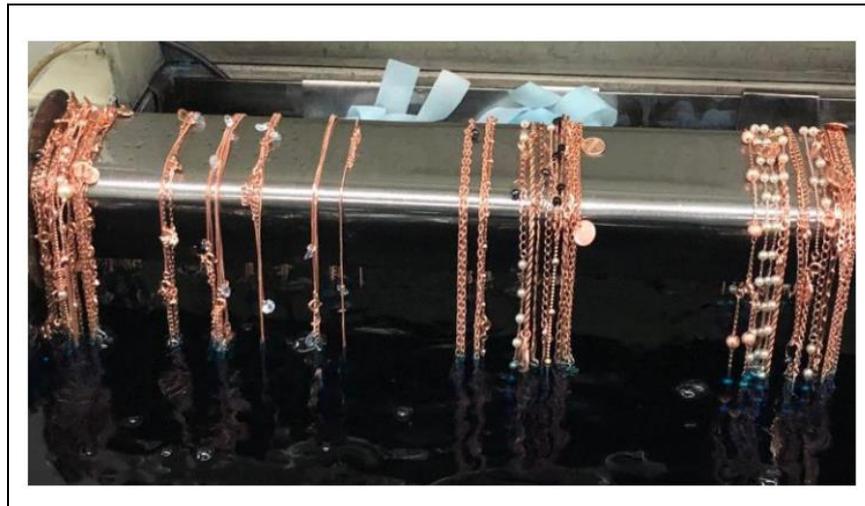


Figura 6. Revestimento de cobre ácido sobre a superfície das peças [35].

Quanto à concentração do banho de cobre ácido, uma composição usual, com valores analíticos, é visualizada nas Tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6. Composição usual do banho de cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Auro's Química [42]).

Componente	Gancheira/Carretel	Tambor Rotativo
Sulfato de Cobre (CuSO_4)	200 – 220 g/L	100 – 120 g/L
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	60 – 65 g/L	120 – 160 g/L
Cloro	100 – 120 ppm	80 – 130 ppm
Abrilhantador Aurocid – A	0,5 – 1,0 ml/L	0,3 ml/L
Abrilhantador Aurocid – B	0,5 – 1,0 ml/L	0,3 ml/L
Solução Preparadora Aurocid	5 – 10 ml/L	5 ml/L

Tabela 7. Composição usual do banho de cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24]).

Componente	Concentração (g/L)
Sulfato de Cobre Pentahidratado	200 g/L
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	80 g/l

Tabela 8. Composição usual do banho de cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de MAISQUÍMICA [43]).

Componente	Concentração (g/L)/(ml/L)
Sulfato de Cobre Pentahidratado	210 – 220 g/L
Ácido Sulfúrico PA (H ₂ SO ₄)	55 – 60 g/L
Ácido Clorídrico PA (HCl)	0,2 ml/L
MAISCOBRE AC MC. PREPARAÇÃO IMP:	4 – 10 ml/L
MAISCOBRE AC MC. PARTE A IMP:	0,3 – 0,8 ml/L
MAISCOBRE AC MC. PARTE B IMP:	0,3 – 0,8 ml/L

De modo igual, tem-se as condições de operações e das características do processo de cobre ácido, que é descrito na Tabela 9, 10 e 11.

Tabela 9. Condições de operações do banho de cobre ácido em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Auro's Química [42]).

Condições operacionais	Valores ideais
Anodo	Cobre Fosforoso (0,02 – 0,06%) de Fósforo
Densidade de Corrente – Gancheira	3,0 A/dm ² / 2,5 – 3,5 Volts
Densidade de Corrente – Rotativo	0,5 A/dm ² / 4,0 – 5,5 Volts
Temperatura	20 – 30 °C / Ideal (24 – 28 °C)
Tempo – Gancheira	Conforme especificação de Camada
Tempo – Rotativo	45 – 90 minutos

Tabela 10. Condições de operações do banho de cobre ácido em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24]).

Condições operacionais	Valores ideais
Densidade de Corrente	3 a 5 A/dm ²
Temperatura	22 °C

Tabela 11. Condições de operações do banho de cobre ácido em eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de MAISQUÍMICA [43]).

Condições operacionais	Valores ideais
Anodo	Cobre fosforoso (0,02 – 0,06%)
Densidade de Corrente – Gancheira	3 – 6 A/dm ²
Densidade de Corrente – Rotativo	1 A/dm ²
Densidade de Corrente Anódica	< que 2,0 A/dm ²
Temperatura	20 – 28 °C (ideal 24 °C)
Tensão	1 – 6 V

3.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS: TITULAÇÃO DO BANHO DE COBRE ÁCIDO

Para cada solução eletrolítica contida nos tanques, necessita-se de um fator de correção para manter a concentração de sais no nível ideal para não comprometer a qualidade das camadas de depósitos das peças. Em suma, faz-se necessário um controle diário das concentrações das soluções (banhos), pois, uma vez que elas apresentam uma variação fora do padrão desejado, são ocasionados imperfeições e defeitos na superfície nas peças banhadas [41,44]. Além disso, é necessário a reposição do eletrodo de cobre fosforoso (anodo), sempre que a vida útil dele chega ao fim, pois ele é consumido no processo de deposição. Nesse sentido, é necessário buscar a estabilidade dos banhos com qualidade de eletrodeposição, utilizando apenas o essencial. Assim, a utilização de abrillantadores e niveladores é de suma importância para manter-se a qualidade do depósito no processo eletroquímico. Sendo esses aditivos determinados nos boletins técnicos desenvolvidos pelos seus respectivos fabricantes [41,44,45]. Para a reposição dos aditivos do banho e correção dos demais componentes, tem-se um controle analítico disponível pela empresa fornecedora.

3.6.1 Controle analítico: Sulfato de Cobre

É possível determinar o teor de sulfato de cobre, expressando o resultado em g/L, através da titulometria de complexação, ou apenas titulação, que são análises que envolvem reações de formação de complexos, em uso há mais de 200 anos [46]. Dessa forma, tem-se os seguintes passos para a realização da análise, de acordo com a empresa fornecedora dos banhos e Silva [47].

1. Pipetar 1 ml da amostra do banho de cobre ácido;
2. Adicionar 100 ml de água destilada;
3. Adicionar aprox. 5 ml de hidróxido de amônio (NH₄OH);
4. Titular com EDTA 0,1 M;
5. Mudança da coloração de azul royal para violeta intenso.

Cálculo: ml gastos na titulação (EDTA) x 25,20 = g/L de Sulfato de Cobre (CuSO₄)

3.6.2 Controle analítico: Ácido Sulfúrico

É possível, de mesma forma, determinar o teor de sulfato de cobre, expressando o resultado em g/L, através da titulometria de complexação, ou apenas titulação, que são análises que envolvem reações de formação de complexos, em uso há mais de 200 anos [46]. Dessa forma, tem-se os seguintes passos para a realização da análise, de acordo com a empresa fornecedora dos banhos e Silva [47].

1. Pipetar 1 ml da amostra de cobre ácido;
2. Adicionar 100 ml de água destilada;
3. Adicionar 3 gotas de alaranjado de metila;
4. Titular com hidróxido de sódio 0,1 N (NaOH);
5. Mudança da coloração de vermelho para amarelo.

Cálculo: ml gasto na titulação (NaOH) x 4,90 = g/L de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)

Tem-se que as características físico-químicas do banho de cobre ácido influenciam significativamente nas qualidades do eletrodepósito metálico obtido. Desse modo, o consumo das soluções podem variar dependendo do tipo de peça processada, concentração do banho, tempo de depósito, arraste e condições específicas de cada linha operacional. Portanto, os valores podem apresentar alterações [43,44].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção, serão apresentados os equipamentos necessários e que foram utilizados para a aplicação da eletrodeposição de metais (galvanoplastia). Assim como, são expostos os acessórios que serviram como amostra e passaram por todo o processo produtivo dentro da eletrodeposição para se obter o produto final. Além disso, são relatados produtos químicos usados ao longo da realização deste trabalho para a avaliação físico-química através da titulação para o banho de cobre ácido. A Figura 7 ilustra o fluxograma referente ao procedimento experimental empregado neste trabalho.

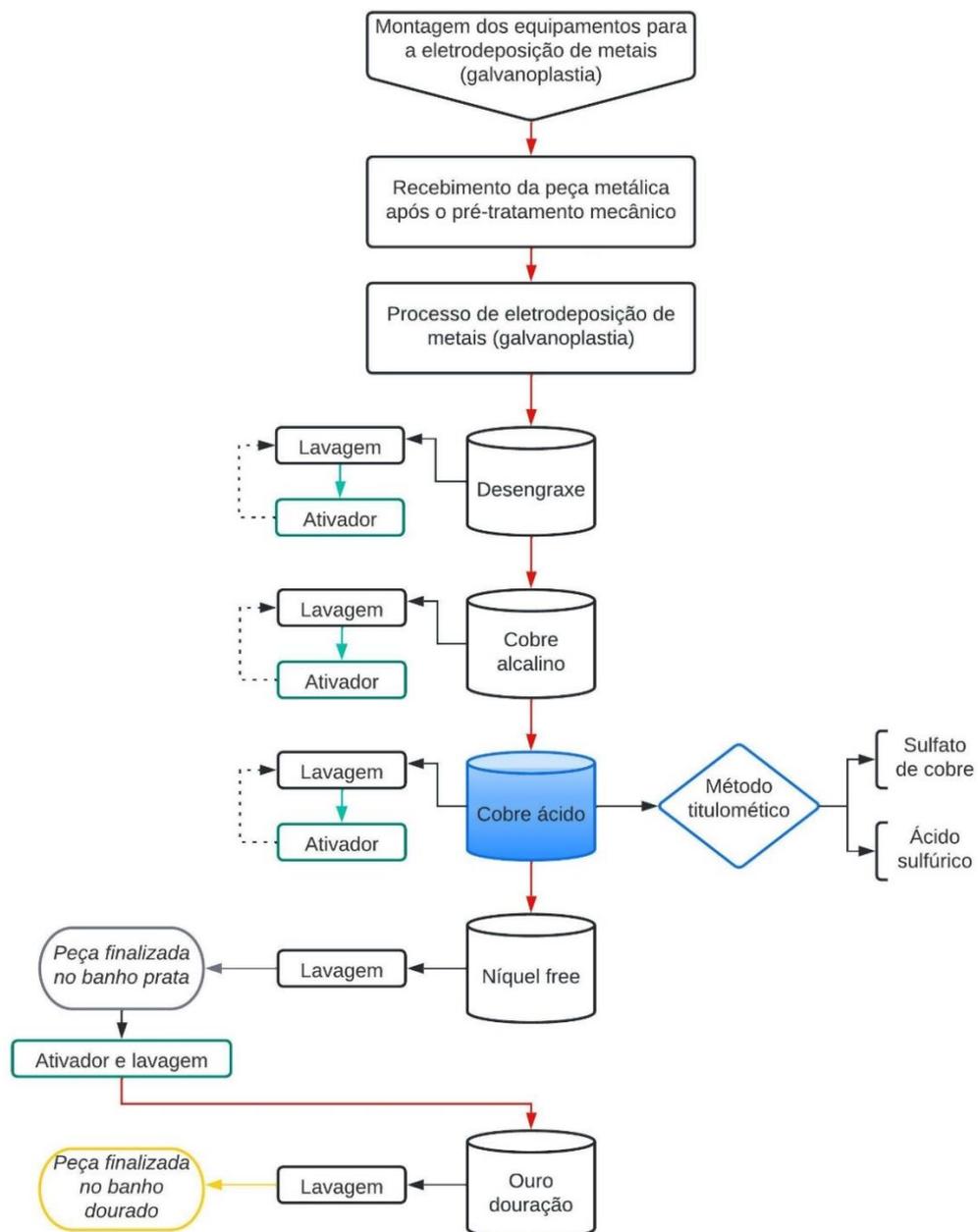


Figura 7. Esquema da metodologia empregada no trabalho.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA PESQUISA

A produção das peças que foram utilizadas como amostras para o desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas na empresa Ravenna Acessórios Finos, que está localizada na cidade de Natal no Rio Grande do Norte. A empresa possui toda a linha de eletrodeposição de metais, sendo esta linha adquirida recentemente, o que implica no desenvolvimento do processo desde a sua montagem até o banho do produto final. Foram banhados um fio de latão contendo vários acessórios de brincos para usar de parâmetro para avaliar se o banho de cobre ácido está funcionando corretamente. Logo, essas peças passaram por todo o processo de eletrodeposição (galvanoplastia), sendo eles: o desengraxe, cobre alcalino, cobre ácido, níquel free e ouro douração. Sendo a ativação e lavagem uma etapa intermediária a cada um dos banhos presentes no processo.

A produção das peças, onde foi empregado todo o processo galvânico de eletrodeposição, assim como a solução e manutenção, foram seguidos conforme as informações fornecidas nos boletins técnicos das formulações disponibilizados pela MAISQUÍMICA [43]. Já o procedimento de titulação da solução de cobre ácido foi realizada no Laboratório de Caracterização dos Materiais pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.2 MONTAGEM DOS EQUIPAMENTOS DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO (GALVANOPLASTIA)

Para a montagem dos equipamentos do processo de eletrodeposição foi instalado um retificador com capacidade de 12 V e 50 A, uma vez que a deposição do metal sobre o outro através da eletrólise demanda corrente elétrica. Esse retificador foi o responsável por enviar a corrente para o polo positivo (ânodo), neste caso sendo os anodos de cobre fosforoso (0,02 – 0,06%), onde foi fornecido íons (cátions) para solução. Enquanto que no cátodo, o barramento rolete de aço inox 304, foi colocado as peças a serem banhadas. Para realizar os testes práticos, foram utilizados os equipamentos descritos e que podem ser visualizados na Figura 8.



Figura 8. Equipamentos necessários e desenvolvidos para a eletrodeposição de cobre ácido.

Logo, os equipamentos utilizados no procedimento experimental de deposição do banho de cobre ácido no processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) foram: um retificador com capacidade de 12 V e 50 A; conexões (fios e garras) de cobre; tanque de polietileno com capacidade de 18 L; termômetro digital; ganchos para anodos de aço inox 304; anodos de cobre fosforoso (0,02 – 0,06%), conforme fabricante; barramentos de aço inox 304 e, por fim, solução eletrolítica de cobre ácido da empresa fornecedora MAISQUÍMICA [43].

4.3 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS

É possível visualizar um fluxograma, na Figura 9 abaixo, que demonstra o passo a passo das etapas que foram seguidas na eletrodeposição (galvanoplastia), além do resultado final da peça a cada etapa do processo.

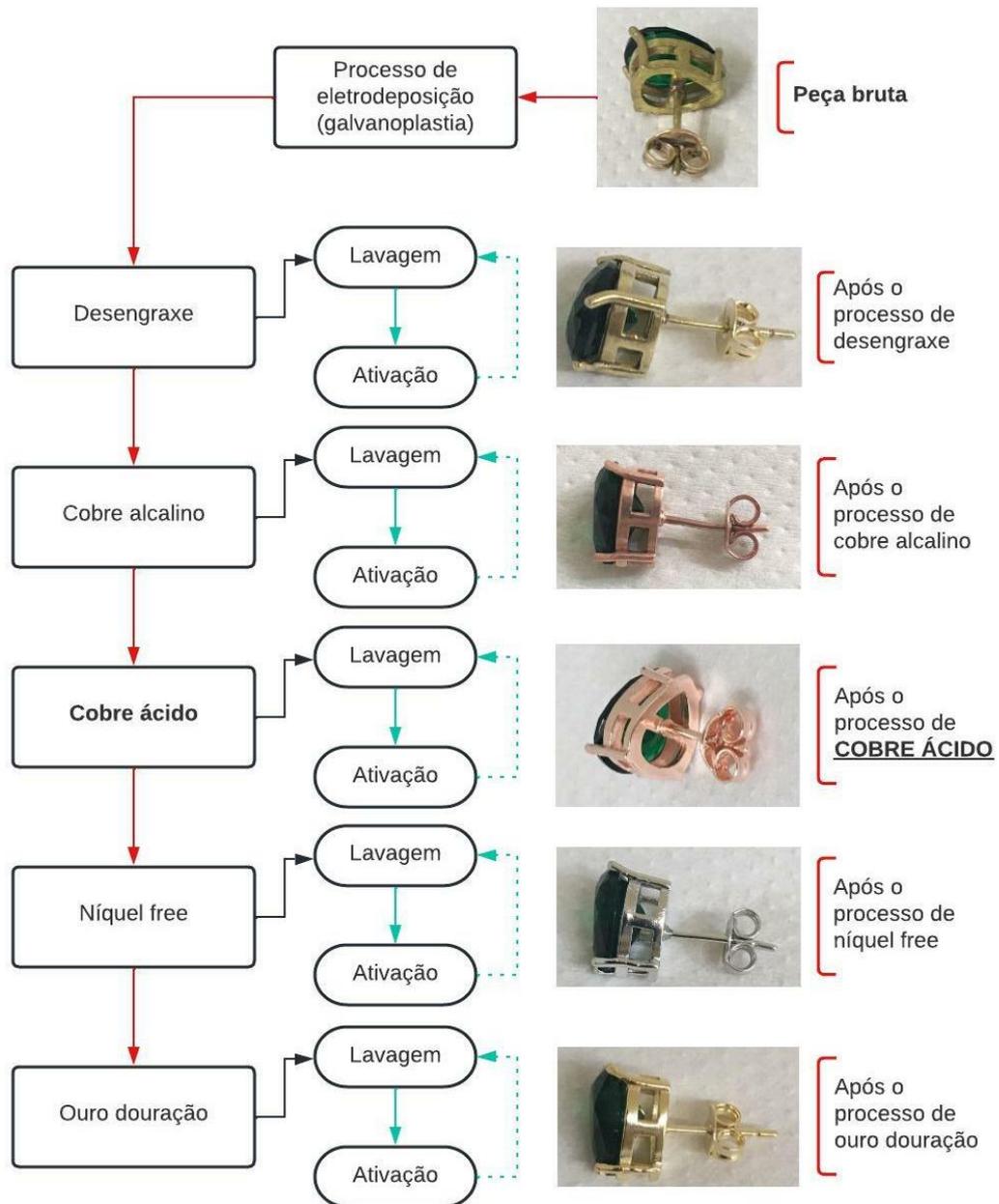


Figura 9. Etapas do processo metodológico na eletrodeposição de metais (galvanoplastia).

4.3.1 Tratamento mecânico e químico

A peça utilizada como amostra foi preparada de acordo com o processo produtivo da empresa fornecedora, sendo adquirida com o pré-tratamento mecânico executado. Portanto, a peça iniciou-se no processo de eletrodeposição de a partir do pré-tratamento químico, onde foram imersas, presas em uma corrente de latão, que foi utilizada posteriormente como extensor de acessório, e dispostas em um suporte do tipo rolete. As amostras ficaram imersas em movimentação constante, com uma tensão de 4 V, por um tempo de 2 min, com uma temperatura de 50 °C. Assim, ao sair

do tanque do desengraxe, as peças foram submetidas a lavagem em água deionizada e posteriormente a uma solução ativadora contendo ácido sulfúrico à 10%, para a neutralização da superfície e remoção de impurezas e óxidos. Em seguida, lavada novamente. É importante salientar que esta etapa de lavagem-ativação-lavagem é necessária em cada etapa intermediária do processo.

4.3.2 Cobre alcalino

No cobre alcalino cianídrico, as peças foram dispostas na solução, de acordo com a empresa Auro's Química [40], que contém na sua composição, o cobre, cianeto de cobre, cianeto de potássio e cianeto de potássio livre. As peças foram presas em uma corrente de latão e preparadas em um suporte do tipo rolete, com uma tensão de 4 V, por um tempo de 2 min, com uma temperatura de 60 °C. Essa camada de cobre alcalino depositada na superfície da peça tem característica fosca e é responsável por conferir que as peças tenham uma melhor aderência dos demais banhos ao longo do processo de eletrodeposição. Em seguida, após sair do banho de cobre alcalino, a peça foi lavada, ativada e lavada novamente.

4.3.3 Cobre ácido

Uma das etapas mais importantes do processo, pois é a que confere nivelamento e brilho ao material a ser banhado. Logo, no cobre ácido, as peças foram imersas na solução pela corrente de latão e acopladas ao rolete, com uma tensão de 4 V, por um tempo de 15 min e com uma temperatura de 25 °C. Ao final do processo, as peças foram lavadas, ativadas e lavadas novamente.

4.3.4 Níquel free

No processo de níquel free, é importante destacar que, este processo desenvolvido na empresa é isento de níquel, por este motivo é chamado de níquel free. A solução utilizada é fornecida pela empresa MAISQUÍMICA [43], sendo caracterizada por ser um processo antialérgico que elimina a necessidade do processo de níquel. Portanto, as peças foram dispostas na solução pela corrente e junto ao sistema rotativo, com uma tensão de 4 V, por um tempo de 3 min e com uma

temperatura de 60 °C. Após a saída do banho as peças foram lavadas, ativadas e lavadas novamente para que não ocorresse contaminação no banho posterior.

4.3.5 Ouro douração

No processo de ouro douração, as peças foram imersas na solução através da corrente no sistema rotativo, a uma tensão de 6 V para que ocorra o depósito da camada com uma maior velocidade, por um tempo de 40 segundos e com uma temperatura de 60 °C. Finalizando o depósito, as peças foram lavadas duas vezes seguidas e inseridas em uma terceira imersão em água deionizada a uma temperatura de 50 °C por 10 segundos. Concluindo este processo, as peças para a etapa de secagem.

4.4 TITULAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES IDEAIS

Neste trabalho, foi aplicado o método titulométrico com uso de indicador visual a fim de obter a concentração ideal do sulfato de cobre e ácido sulfúrico, que são os componentes presentes na formulação do banho de cobre ácido e que necessitam de manutenções específicas para a ocorrência do depósito na superfície da peça com qualidade. Desse modo, os produtos químicos utilizados para a realização da avaliação e controle analítico do banho de cobre ácido são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Produtos químicos necessários para avaliação do banho de cobre ácido.

Determinação do Sulfato de Cobre	Determinação do Ácido Sulfúrico
Hidróxido de amônio P.A (28 – 30%) da Êxodo Científica	Alaranjado de Metila 1% da Nox Lab Solutions
Murexida P.A da Nox Lab Solutions	Hidróxido de Sódio 0,1 N da Nox Lab Solutions
Solução EDTA 0,1 M da Nox Lab Solutions	

4.4.1 Sulfato de cobre

Neste trabalho, foi aplicado o método titulométrico com uso de indicador visual a fim de obter o teor de sulfato de cobre, expresso em g/L, presente no banho de cobre ácido. Essa análise foi determinada por meio da metodologia apresentada pela empresa fornecedora do banho, e que também é possível de obter-se por Silva [47].

Na titulação, a solução de Hidróxido de Amônio P.A (NH_4OH) foi preparada, visto que, a solução inicial possuía um teor de NH_3 de 28–30% e era necessário o teor de NH_3 em 24–26%. Diante disso, para a diluição da solução de 28% para 26%, sabendo que a concentração para 28% é 252 g/L e para 26% é 226 g/L, pode-se realizar a diluição da solução para 100 ml, através da Equação 3, sendo esta fórmula empregada para calcular a diluição da concentração em soluções.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (3)$$

C_1 = Concentração de NH_4OH 28% em $\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)$;

V_1 = Volume que se quer determinar em (L);

C_2 = Concentração de NH_4OH 26% em $\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)$;

V_2 = Volume da solução que se quer preparar em (L);

Calculando, foi obtido o valor seguinte:

$$252 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot V_1 = 226 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L}$$

$$V_1 = \frac{226 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L}}{252 \frac{\text{g}}{\text{L}}}$$

$$V_1 = 0,08968 \text{ L ou}$$

$$89,68 \text{ ml de } \text{NH}_4\text{OH}$$

Uma vez preparada a solução de NH_4OH , o procedimento de titulação para a determinação do sulfato de cobre está ilustrado a seguir na Figura 10:

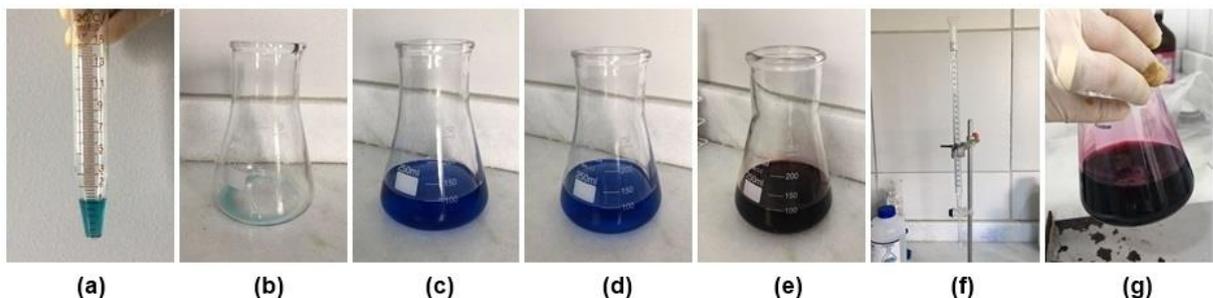


Figura 10. Etapas da titulação para determinação do CuSO_4 presente na solução de cobre ácido (a) e (b) 1 ml pipetado do banho de cobre ácido; (c) 100 ml de H_2O adicionado; (d) 5 ml

de NH_4OH adicionado; (e) Pitada do indicador murexida na solução; (f) Titulante de EDTA 0,1 e (g) Solução titulada no momento da viragem de azul royal para violeta.

Posteriormente, foi determinado o teor de sulfato de cobre presente em g/L através do cálculo abaixo:

Cálculo: ml gastos na titulação (EDTA) x 25,20 = g/L de Sulfato de Cobre (CuSO_4)

4.4.2 Ácido Sulfúrico

Para a obtenção da concentração de ácido sulfúrico, expresso em g/L, presente no banho de cobre ácido, essa análise foi determinada por meio da metodologia apresentada pela empresa fornecedora do banho, e que também é possível de se determinar através da metodologia de Silva [47]. O procedimento de titulação para a determinação do ácido sulfúrico está ilustrado a seguir na Figura 11:

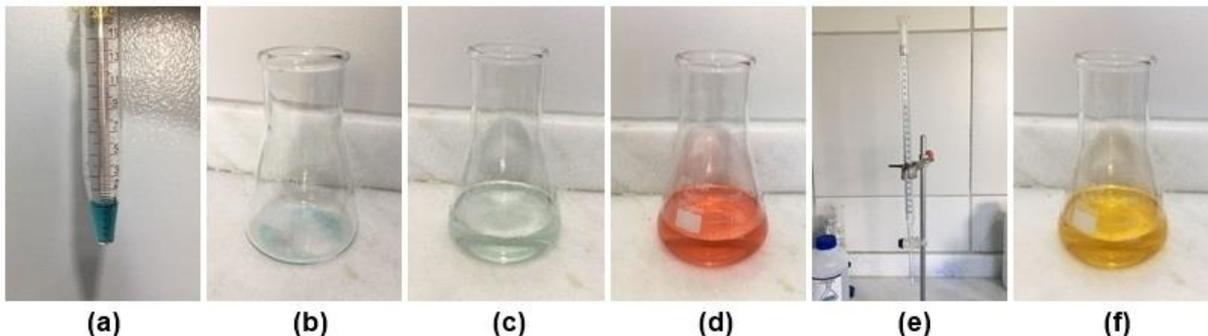


Figura 11. Etapas da titulação para determinação do H_2SO_4 presente na solução de cobre ácido (a) e (b) 1 ml pipetado do banho de cobre ácido; (c) 100 ml de H_2O adicionado; (d) 3 gotas do indicador alaranjado de metila adicionado; (e) Titulante de Hidróxido de Sódio 0,1 N (NaOH) e (g) Solução titulada no momento da viragem de vermelho para amarelo.

Posteriormente, foi determinado o teor de ácido sulfúrico presente em g/L através do cálculo abaixo:

Cálculo: ml gasto na titulação (NaOH) x 4,90 = g/L de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são abordados os resultados obtidos neste trabalho. Para uma melhor compreensão, dividiram-se os resultados de acordo com as etapas propostas no procedimento experimental, ou seja: obtenção das amostras desde o pré-tratamento químico, passando por todas as etapas da eletrodeposição de metais (galvanoplastia); banho de cobre ácido; determinação da concentração de sulfato de cobre e determinação da concentração de ácido sulfúrico.

5.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

A primeira etapa do processo de eletrodeposição ocorre com o pré-tratamento químico de desengraxe, que ocorre o processo eletrolítico por imersão com cianeto (CN), com o objetivo de remover as impurezas, camada de óxidos presentes na superfície das peças banhadas e realizar uma deposição metálica de boa aderência e sem manchas das próximas etapas [24,34]. Na Figura 12, é possível observar a peça antes do processo de desengraxe e após o processo, pronta para seguir com as demais etapas da eletrodeposição. Ao sair do processo de desengraxe das peças, elas foram imersas em água deionizada para lavagem dos resíduos, posteriormente em uma solução de H_2SO_4 a 10% e lavadas novamente para seguir com os outros processos de eletrodeposição.

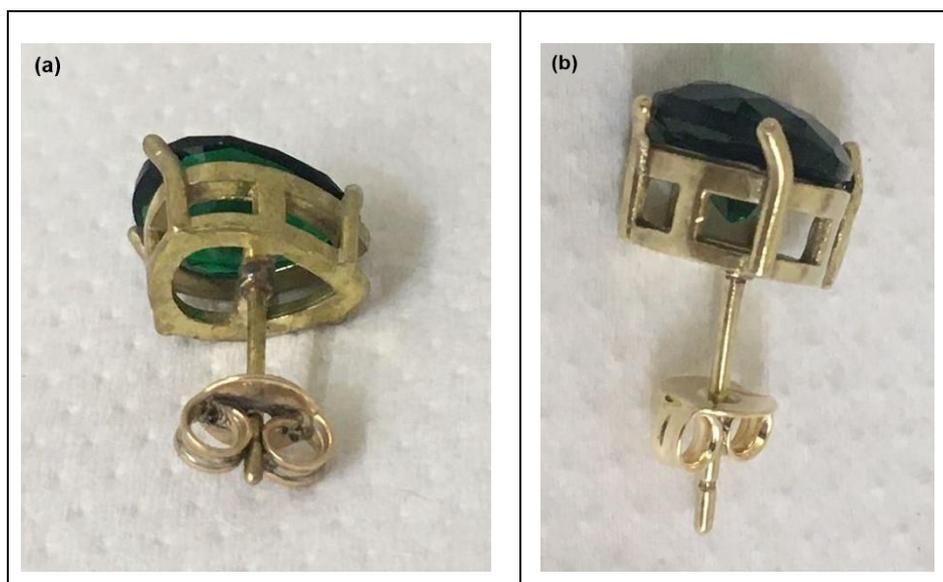


Figura 12. Acessório (a) bruto antes do processo de desengraxe, (b) depois do processo de desengraxe.

Em seguida, iniciou-se o processo eletrodeposição do banho de cobre alcalino, com o objetivo de realizar um melhor nivelamento da peça e dar maior aderência às camadas que serão depositadas em sequência [24,34]. Logo após sair do processo, as peças foram inseridas na sua respectiva água de lavagem, na solução ativadora e lavadas novamente. A Figura 13 apresenta a peça após a deposição do cobre alcalino sobre a sua superfície.

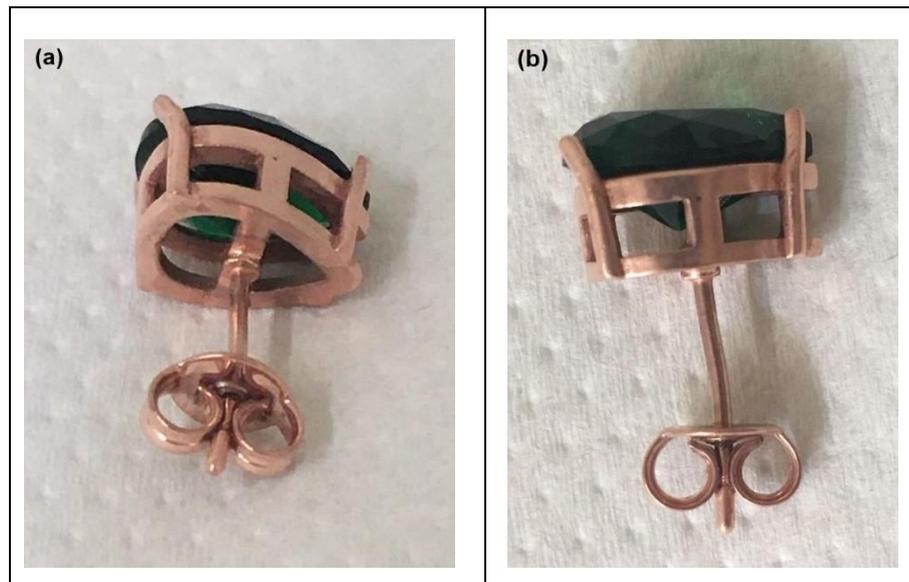


Figura 13. Acessório (a) e (b) após o depósito de cobre alcalino na superfície.

Após o depósito de Cu alcalino na superfície da peça, ocorre uma das etapas mais importantes do processo, o banho de cobre ácido, que é o responsável pelo nivelamento da peça, lustramento, melhor acabamento, um maior brilho e uma na qualidade final excelente, ou seja, uniformidade na distribuição da camada e brilho extremo [24,33,41]. A Figura 14 apresenta a peça após passar por esse processo, sendo possível observar a característica de brilho e nivelamento que esse banho confere a superfície do material.



Figura 14. Acessório (a), (b) e (c) após o depósito de cobre ácido na superfície.

Ao concluir a deposição da camada de cobre ácido, as peças foram lavadas, ativadas e lavadas novamente para seguir com o processo de eletrodeposição de níquel. O banho de níquel é largamente empregado no mercado decorativo por diversos motivos, como facilidade de operação e qualidade da peça final. No entanto, o níquel é um dos metais mais comumente responsáveis pela dermatite na pele humana. Assim, é um desafio encontrar revestimentos para esse banho em situações que o acessório com a camada de níquel depositada fique em contato com a pele por tempo prolongado. Nesse sentido, as ligas de cobre (Cu), estanho (Sn) e zinco (Zn) são ótimas alternativas testadas, altamente viáveis para a solução do risco a sensibilização na pele, além de apresentar propriedades tão boas quanto a do níquel, como por exemplo, resistência a corrosão [48,49].

Diante disso, a solução eletrolítica utilizada no processo de eletrodeposição da empresa, utiliza-se o níquel free. As peças foram depositadas no banho para a realização da deposição da camada de cor prata na superfície. Posteriormente as amostras foram dispostas a lavagem, ativação e lavagem novamente para seguir com o processo de ouro douração. A Figura 15 apresenta a peça após passar por esse processo.



Figura 15. Acessório (a) e (b) após o depósito de níquel free na superfície.

Após esta etapa, as amostras foram destinadas ao processo de ouro douração, que tem a finalidade de conferir a peça a cor dourada, além de agregar uma maior resistência à oxidação [28,29]. A Figura 16 mostra a peça após passar por esse processo de douração.

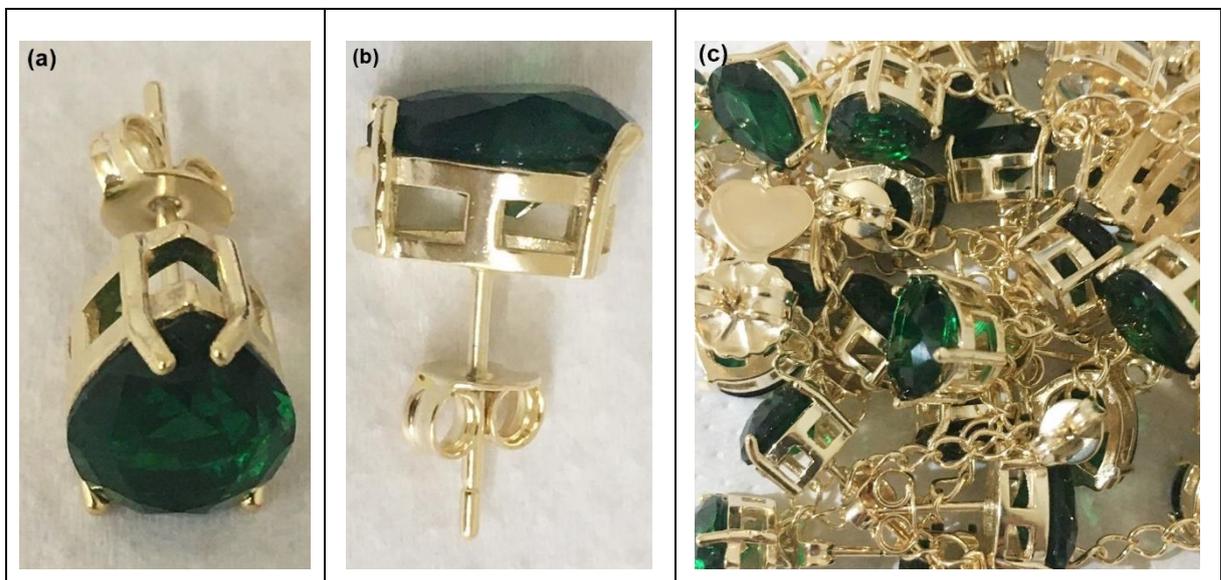


Figura 16. Acessório (a), (b) e (c) após o depósito de ouro douração na superfície.

5.2 Banho de cobre ácido

Durante o processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia), todos os banhos vão sendo consumidos à medida que certa quantidade de peças vão sendo banhadas. Assim, têm-se uma perda na eficiência dos banhos, conseqüentemente, resulta em perda de uniformidade superficial e brilho nas novas peças que serão inseridas no banho de cobre ácido. Diante disso, para cada solução eletrolítica contida nos tanques, necessita-se de um fator de correção a fim de manter o nível de sais ideais para não comprometer a qualidade das camadas seguintes [41,44]. Por este motivo, foi feita a análise de determinação de concentrações, denominada titulação, para determinar e avaliar a concentração de sulfato de cobre e ácido sulfúrico presentes no banho de cobre ácido utilizado.

5.2.1 Determinação da concentração de sulfato de cobre

Para a determinação da concentração de sulfato de cobre presente no banho de cobre ácido através da metodologia fornecida pela empresa distribuidora do banho MAISQUÍMICA [43], e que também é possível de se determinar através da metodologia de Silva [47], utilizou-se a seguinte fórmula:

Cálculo: ml gastos na titulação (EDTA) x 25,20 = g/L de Sulfato de Cobre (CuSO₄)

Então, após realizar a titulação em triplicata para uma maior precisão dos resultados, foi obtido as seguintes concentrações:

Tabela 13. Valores obtidos da concentração de CuSO₄ por meio da titulação.

Teste	EDTA (quantidade de ml gastos)	Concentração de Sulfato de Cobre (CuSO ₄) em g/L
1 (Solução original)	9,2	231,84
2	5,8	146,16
3	5,8	146,16
4	6,6	166,32

Analisando os valores das concentrações obtidas, e levando em consideração os dados da Tabela 14, que mostra um resumo dos valores ideais para a concentração de sulfato de cobre presente no banho de cobre ácido. É possível visualizar que houve uma diminuição na concentração no sulfato de cobre, o que faz sentido, pois o banho estava em funcionamento e nesse período passaram pelo banho uma quantidade de 11.827,9 g de peças banhadas. Consequentemente, ocorreu a perda da eficiência do banho [41,44]. O sulfato de cobre é responsável pela manutenção do teor de cobre metálico no eletrólito, no entanto, essa perda de eficiência não foi o suficiente para resultar numa anormalidade na superfície das peças, uma vez que, o baixo teor de cobre resulta em uma maior densidade de corrente, fazendo com que ocorra a queima da camada ou formação de cristais, porém não houve uma perda significativa na uniformidade superficial da peça.

Tabela 14. Concentração ideal de CuSO_4 presente no banho cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24], Auro's Química [42], MAISQUÍMICA [43]).

Referência	Componente	Concentração
[42]	Sulfato de Cobre (CuSO_4)	200 – 220 g/L
[24]	Sulfato de Cobre Pentahidratado	200 g/L
[43]	Sulfato de Cobre Pentahidratado	210 – 220 g/L

Apesar de apresentar uniformidade na superfície das peças, a utilização de niveladores e abrillantadores é muito importante para manter a qualidade do depósito no processo eletroquímico, pois, em algum momento as peças irão apresentar irregularidades. Os aditivos utilizados para regulação dessas concentrações são determinados nos boletins técnicos desenvolvidos pelos seus respectivos fabricantes [41,44,45]. Para a reposição dos aditivos do banho e correção dos demais componentes, tem-se um controle analítico, disponível por algumas empresas [42,43] como referência na Tabela 15.

Tabela 15. Correções dos aditivos do banho e dos demais componentes (Adaptado de Auro's Química [42], MAISQUÍMICA [43]).

Referência	Parte A	Parte B	Preparação
[42]	0,5 – 1,0 ml/L	0,5 – 1,0 ml/L	5 – 10 ml/L
[43]	200 – 400 ml	200 – 400 ml	200 – 400 ml

5.2.2 Determinação da concentração de ácido sulfúrico

Para a determinação da concentração de ácido sulfúrico presente no banho de cobre ácido através da metodologia fornecida pela empresa distribuidora do banho MAISQUÍMICA [43], e que também é possível de se determinar através da metodologia de Silva [47], utilizou-se a seguinte fórmula:

Cálculo: ml gasto na titulação (NaOH) x 4,90 = g/L de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)

Então, após realizar a titulação em triplicata para uma maior precisão dos resultados, foi obtido as concentrações presentes na Tabela 16. A concentração ideal de H₂SO₄ presente no banho cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais para comparativo é possível visualizar na Tabela 17.

Tabela 16. Valores obtidos da concentração de H₂SO₄ por meio da titulação.

Teste	NaOH (quantidade de ml gastos)	Concentração de Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) em g/L
1 (Solução original)	14,7	72,03
2	6,7	32,83
3	7,2	35,28
4	6,95	34,05

Tabela 17. Concentração ideal de H_2SO_4 presente no banho cobre ácido do processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia) (Adaptado de Silva [24], Auro's Química [42], MAISQUÍMICA [43]).

Referência	Componente	Concentração
[42]	Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	60 – 65 g/L
[24]	Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	80 g/L
[43]	Ácido Sulfúrico PA (H_2SO_4)	55 – 60 g/L

Ao realizar a análise dos resultados obtidos das concentrações do ácido sulfúrico, e fazendo um comparativo com os dados da Tabela 17, que mostra um resumo dos valores ideais para a concentração de ácido sulfúrico presente no banho de cobre ácido, é possível observar que houve uma diminuição na concentração no ácido sulfúrico, assim como o sulfato de cobre, e uma vez que esses dois componentes estão presentes na concentração da solução eletrolítica e o banho estava em funcionamento, com a passagem da mesma quantidade de peças, ocorreu a perda da eficiência do banho [41,44]. O ácido sulfúrico é responsável por aumentar a condutividade do eletrólito, permitindo a operação do banho com uma densidade de corrente ideal e tensão reduzida. Logo, apesar da concentração estar um pouco abaixo, a perda não foi suficiente para apresentar imperfeições nas peças banhadas, visto que, um aumento desse valor de aproximadamente 65 g/L, acarretará na solubilidade do sulfato de cobre e, como resultado, pode formar de cristais nas bordas e superfícies da peça imersa no banho [42,43]. Nesse sentido, apesar de apresentar uniformidade na superfície das peças, de mesma forma, é necessário a utilização de corretores para manter-se a qualidade da solução e no depósito no processo eletroquímico. Os aditivos utilizados para regulação dessas concentrações são determinados nos boletins técnicos desenvolvidos pelos seus respectivos fabricantes [41,42,43,44,45]. Para a reposição dos aditivos do banho e correção dos demais componentes, tem-se um controle analítico, disponível por algumas empresas como referência na Tabela 15.

O consumo das soluções podem variar dependendo do tipo de peça processada, concentração do banho, tempo de depósito, arraste e condições específicas de cada linha operacional. Além disso, a redução da condutividade pode gerar aumento do consumo de energia elétrica. Portanto, os valores podem

apresentar alterações. Nesse contexto, é importante buscar a estabilidade da deposição no processo eletroquímico com o essencial, através das análises químicas como titulação, célula Hull e demais ensaios [41,43,44,45].

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, objetivou-se a determinação, por meio de titulações químicas, do consumo da solução de cobre ácido no processo de eletrodeposição de metais (galvanoplastia), em acessórios metálicos. E com isso, encontrar um fator de correção, a fim de obter uma solução padronizada, com as características e propriedades de banho inicial. Assim, considerando os resultados obtidos experimentalmente realizados neste trabalho, conclui-se que:

- Sabendo que durante o processo de eletrodeposição de metais, galvanoplastia, todos os banhos vão sendo consumidos à medida que certa quantidade de peças vão sendo banhadas, e como resultado, têm-se uma perda na eficiência dos banhos, mais especificamente, no banho de cobre ácido. Diante disso, para cada solução eletrolítica contida nos tanques, necessita-se de um fator de correção a fim de manter o nível de sais ideais para não comprometer a qualidade das camadas seguintes. Por este motivo, foi feita a análise de determinação de concentrações, denominada titulação, para determinar e avaliar a concentração de sulfato de cobre e ácido sulfúrico presentes no banho de cobre ácido utilizado.
- O sulfato de cobre apresentou um valor de concentração com uma média de 152,88 g/L, enquanto que o ácido sulfúrico apresentou 34,05 g/L, e ao fazer um comparativo com os dados de valores ideais que são respectivamente 200 g/L e 60 g/L, constatou-se que houve uma perda de componentes no banho. Logo, apesar da concentração estar um pouco abaixo, a perda não foi suficiente para apresentar imperfeições nas peças banhadas.
- Para obter-se uma solução padronizada com características ao de banho inicial através de titulações químicas, é recomendado que a solução eletrolítica seja submetida a controle analítico através da empresa fornecedora do banho. Nesse sentido, foi possível a obtenção de uma margem de valores para reposição, que variaram de 0,5 – 1,0 ml/L e 200 – 400 ml, de cada parte dos reagentes de reposição (Parte A, Parte B e Preparação) para inserção na solução.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes titulométricos e o ensaio de Célula Hull em todos os banhos utilizados para o processo de eletrodeposição (galvanoplastia), com a finalidade de encontrar um fator comum para aditivação da solução de cada banho, em específico, o de cobre ácido;

- Efetuar ensaios de corrosão e mecânicos para avaliação da qualidade das peças banhadas pelo determinado processo de eletrodeposição (galvanoplastia) da empresa.

REFERÊNCIAS

- [1]. LISBOA, A.; BARIN, C. S. Eletrodeposição de ligas metálicas nobres para fabricação de joias e joias folheadas. **UNOPAR Científica Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 8, n. 1, p. 27-33, 2009.
- [2]. WATANABE, R. H.; LIMA-NETO, B. S. Desenvolvimento de banhos eletrolíticos para tratamentos de superfícies usando compostos bem definidos de metais de transição. **Revista Analytica**, n. 31, p. 72-77, 2007.
- [3]. LANDOLT, D. Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. 9-20, 2002.
- [4]. DINI, J. W. **Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates**. New Jersey: Noyes Publications, p.190-238, 1993.
- [5]. SILVA, M. B. dos R. **Aplicação de complexos de Cu^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, e Nb^V com ligantes carboxilatos em banhos de eletrodeposição**. São Carlos, 2010. 182 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [6]. LOWENHEIM, F. A. **Modern electroplating**. New York: John Wiley, 1974, p. 165-171.
- [7]. PLECTCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial electrochemistry**. New York: Chapman and Hall, 1990, p. 385-450.
- [8]. ROTH, E.; **Galvanotécnica Prática**, Editora Polígono: São Paulo, 1973, cap. 1, 2 e 3.
- [9]. BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. **Eletroquímica: princípios, métodos e aplicação**. Oxford: Oxford University Press, 1993, p. 326-345.
- [10]. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and application**. New York: John Wiley, 2001, p. 534-579.
- [11]. SILVA, A. I. F. da; AFONSO, J. C.; SOBRAL, L. G. S. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p.1843-1850, 2008.
- [12]. EVARISTO, A. A. A. **Recuperação de cobre de rejeitos de galvanoplastia utilizando resinas de troca iônica**. Rio de Janeiro, 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

- [13]. SILVA, L. A., et al. Cobre: Produção Industrial e Aplicações. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1154-1161, 2019.
- [14]. GALLEGOS, G. A. S. **Determinación de cobre por análisis de inyección en flujo en procesos de galvanoplastia**. Tijuana, B.C, 2016. Dissertação (Maestría en Ciencias). Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California.
- [15]. DUTRA, A. J. B., et al. Recuperação de Cobre Eletrolítico a partir de Solução Gasta de Cubas de Eletrodeposição em meio Cianídrico. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 237-244, 2007.
- [16]. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEMAS & METAIS PRECIOSOS – IBGM. **O setor em grandes números**, 2018. Disponível em: <<https://ibgm.com.br/publicacao/publicacao-o-setor-em-grandes-numeros-2018/>>.
- [17]. SPINOLA, A. T. P. **Desenvolvimento de metodologia para identificação de oportunidades de inovação tecnológica em tratamento de superfícies de joias folheadas**. São Carlos, 2016. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos.
- [18]. STRALIOTTO, L. M. **Ciclos: Estudo de casos de ecodesign de joias**. Porto Alegre, 2009. 229 f. Dissertação (Mestrado em Designer). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [19]. GOLA, E. **A joia: história e designer**. São Paulo: SENAC. 2ª edição. 2013.
- [20]. CODINA, C. **A Joalheria**. Lisboa: Estampa, 2000.
- [21]. CODINA, C. **A nova joalheria**. Lisboa: Estampa, 2005.
- [22]. MEDEIROS, M. C. **Práticas do ecodesign no polo de joias folheadas de Limeira: Um estudo de caso**. Bauru, 2011. 137 f. Dissertação (Mestrado em Designer). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
- [23]. DI GIULIO, G. Polo de joias e bijuterias cresce com informalidade e pouca inovação. **Inovação Uniemp**, v. 3, n. 2, p. 42-45, 2007.
- [24]. SILVA, C. S. da. **Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvânicas por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas**. São Paulo: FUNDACENTRO, 2010.
- [25]. SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern electroplating**. JohnWiley & Sons, Inc., New York, 2010.
- [26]. BERTORELLE, E. **Trattato di galvanotecnica**. 2 v. Itália: Hoepli, 1977.
- [27]. GENTIL, V. **Corrosão**. 2ª Edição. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, 1982.

- [28]. WIERCINSKI, A. **Galvanoplastia: Melhorias no processo de zincagem eletrolítica**. Panambi, 2015. 71 f. Dissertação (Mestrado de Ciências Exatas Engenharias). Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul.
- [29]. BARROS, Sérgio S. de. **Galvanoplastia: controle ambiental no Brasil e na Alemanha, suas bases legais e tecnológicas**. Curitiba, 2016. 136 f. Tese (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial). Universidade Federal do Paraná.
- [30]. COLAÇO, F. H. G. **Estudo do comportamento à abrasão e formação de revestimentos aplicados por GTAW com dupla alimentação de arames tubulares**. Curitiba, 2021. 258 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- [31]. OLIVIA, S. **Avaliação dos impactos ambientais gerados pela produção de resíduos industriais do ramo metalúrgico: recuperação e reciclagem**. Recife, 2006. 135 f. Tese (Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais). Universidade Federal de Pernambuco.
- [32]. VAZ, L. G. L. **Processo de coagulação/floculação no tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Toledo/PR, 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Paraná.
- [33]. PEDRO, J. P. B. **Medidas de produção mais limpa e otimização de tratamento de efluentes líquidos em indústrias galvânicas da região metropolitana de Florianópolis**. Florianópolis, 2013. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina.
- [34]. PUGAS, M. S. **Íons de Metais Pesados Ni, Cu e Cr em Área Impactada por Resíduo de Galvanoplastia na Região Metropolitana de São Paulo – SP**. São Paulo, 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Universidade de São Paulo.
- [35]. ANDRIGHI, N. **Avaliação de processo de folheação em ouro isento de cádmio**. Lajeado, 2021. 81 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química). Universidade do Vale do Taquari.
- [36]. ZEMPULSKI, L. N.; ZEMPULSKI, M. F. S. **Galvanização Eletrolítica**. Dossiê Técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007.
- [37]. ANTONETTI, E. et al. Análise dos processos de Cromagem, Niquelagem, Zincagem e Estanhagem. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 10, p. 96828-96839, 2021.

- [38]. CANDELARIA, T. R. M., et al. Corrosividad atmosférica del cobre y del acero en dos localidades de Villahermosa, Tabasco. **Ingeniería Investigación y Tecnología**, v. 16, n. 2, p. 197-206, 2015.
- [39]. CASAGRANDE, D. F. M. **Minimização de impactos ambientais da indústria galvânica através do uso de soluções livres de cianeto**. Novo Hamburgo, 2009. 76 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental). Centro Universitário Feevale.
- [40] AURO'S QUÍMICA. Banho cobre alcalino alta eficiência. **Boletim Técnico**. 2014.
- [41]. VALANDRO, L., et al. Influência dos parâmetros de eletrodeposição de cobre e níquel sobre o zamac. **Revista Tecnologia e Tendências**, v. 10, n. 2, p. 159-184, 2019.
- [42]. AURO'S QUÍMICA. Banho cobre aurocid. **Boletim Técnico**. 2014.
- [43]. MAISQUÍMICA. Maiscobre ácido. **Boletim Técnico**. 2014.
- [44]. CAMPOS, M., et al. Indústria 4.0 aplicado no processo eletroquímico da galvanoplastia para controle de aditivos e consumíveis. **Revista Brasileira de Mecatrônica**, v. 4, n. 3, p. 39-53, 2022.
- [45]. RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1ª edição. Campinas, São Paulo: Casa do Pão, 2005.
- [46]. TERRA, J.; ROSSI, A. V. Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 166-171, 2005.
- [47]. SILVA, D. de L. et al. Processo de eletrólise em banhos galvânicos. **Anais I CONAPESC**. Campina Grande: Realize Editora, 2016. Disponível em: <<https://www.editorarealize.com.br/artigo/visualizar/18174>>.
- [48]. CHIO, B. Alternativas para a substituição do banho de níquel no mercado decorativo. **Revista Tratamento de Superfícies**, ABTS. 217 ed., p. 43-47, 2019.
- [49]. DUARTE, I. et al. Dermatite de contato por metais: prevalência de sensibilização ao níquel, cobalto e cromo. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 80, n. 2, p. 137-42, 2005.