

Projeto e dimensionamento de uma linha de galvanoplastia

Pedro Fernandes Franco

Projeto Final de Curso

Orientador

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Agosto de 2022

PROJETO E DIMENSIONAMENTO DE UMA LINHA DE GALVANOPLASTIA

Pedro Fernandes Franco

Projeto final de curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em engenharia química.

Aprovado por:

Prof. Gabriel Batalha Leoni, D.Sc.

Eng. Rafael da Costa Jahara, M.Sc.

Prof.^a Carla Reis de Araújo, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2022

FRANCO, Pedro Fernandes

Projeto e dimensionamento de uma linha de galvanoplastia / Pedro Fernandes Franco. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

122 p.

(Projeto final de curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022

Orientador: Ladimir José de Carvalho

Galvanoplastia.
 Eletrodeposição.
 Dimensionamento.
 Cromo.
 Eletroquímica.
 Projeto Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ).
 Ladimir José de Carvalho.
 Projeto e dimensionamento de uma linha de galvanoplastia

"Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté"

"Eu estou entre aqueles que pensam que a ciência possui grande beleza"

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo amor e apoio dado durante toda a minha formação: minha mãe, com a sua paixão e a sua certeza de que a educação é transformadora e essencial; meu pai, com a sua disciplina e a sua seriedade. Há muito de cada um de vocês em quem eu sou hoje.

A todos os professores que passaram pela minha vida, pois como disse Isaac Newton, "se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes".

Aos grandes amigos que fiz durante a graduação. Eu lembrarei de cada momento juntos: das milhares de horas dedicadas aos estudos até todas as sextasfeiras nas festas da UFRJ. Aldo Araujo, Eduardo Frangelli, Giovani Scarpelli, João Reimann, Nathália Rodrigues, Richard Manuel, Talytha Pinheiro, Leonardo Miranda, Antônio Cavalcante, David Barreto, Estevão Barreto, Leonardo Paiva, Rafael Eudes e muitos outros, a graduação teria sido muito (mais) tortuosa sem vocês.

À Anne Louise, pelo seu amor leve e apaixonado, que me faz querer ser melhor a cada dia. É maravilhoso te ter ao meu lado nessa montanha-russa que é a vida.

Aos professores Ivaldo Itabaiana Júnior e Rodrigo Pires do Nascimento, que me proporcionaram a oportunidade de realizar a minha primeira iniciação científica e me orientaram durante mais de dois anos. Vocês me apresentaram o mundo acadêmico e, hoje, eu me sinto muito à vontade para percorrer este caminho com as minhas próprias pernas. Agradeço igualmente a todos do laboratório de microbiologia industrial, onde passei muitas horas da minha graduação.

Ao pesquisador Nicolas Mermier, que me ensinou muito sobre pesquisa científica durante o meu período de estágio no Centro de Excelência em Gás Natural.

Ao professor Armando Lucas Cherem da Cunha. No trabalho, eu utilizo constantemente a metodologia de resolução de problemas ensinada nas suas aulas e tenho certeza de que me tornei um engenheiro melhor por sua causa. Ao professor Ladimir José de Carvalho, pela orientação ao longo desses últimos meses. Obrigado pela liberdade e pelo apoio durante as tomadas de decisões deste trabalho.

À UFRJ, por todas as oportunidades proporcionadas: iniciação científica, liga universitária, intercâmbio, monitoria, estágio, entre outras. Obtive uma infinidade de experiências e histórias dentro desta universidade. Devemos lutar por uma universidade pública, gratuita e de qualidade, para que outros estudantes possam ter as mesmas experiências e oportunidades que eu tive.

À Piller Metal, pela confiança no meu trabalho e pela oportunidade de poder aplicar todos os meus conhecimentos.

Ao Sci-Hub, por remover as barreiras no caminho da ciência.

A todos que, direta ou indiretamente, participaram da minha formação. Vocês serão parte dessa história para sempre.

RESUMO

FRANCO, Pedro Fernandes. Projeto e dimensionamento de uma linha de galvanoplastia. 2022. Projeto final de curso (Bacharelado em Engenharia Química)
– Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Dada a importância e a grande variedade de aplicações da indústria de galvanoplastia, o acabamento de cromo decorativo, dentre os vários possíveis, é muito utilizado devido às suas propriedades estéticas e à sua resistência à corrosão, possuindo instalações industriais para sua aplicação por todo o Brasil. Apesar de amplamente difundido, o segmento é historicamente regido pelo empirismo, e a literatura técnico-acadêmica sobre o tema é escassa no Brasil, o que demanda publicações que forneçam base para o entendimento dos processos desenvolvidos na indústria brasileira. Portanto, este trabalho tem o objetivo de apresentar os conhecimentos necessários para a compreensão dos processos de eletrodeposição e de realizar o projeto e dimensionamento de uma linha de produção de peças com acabamento de cromo decorativo. Utilizando como exemplo uma peça de uma fechadura comercial, ao fim do projeto foi possível dimensionar os equipamentos para a produção de ao menos meio milhão de peças por mês, com o custo estimado de aproximadamente R\$ 500 mil para comprar os equipamentos e preparar as soluções eletrolíticas.

Palavras-chave: galvanoplastia; eletrodeposição; dimensionamento; cromo; tratamento de superfícies.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Configuração mínima de um sistema eletroquímico21
Figura 2 — Depósito de níquel sem adição de niveladores
Figura 3 — Depósito de níquel com adição de niveladores
Figura 4 — Fluxograma do processo convencional de cromo decorativo sobre peças de ZAMAC
Figura 5 — Posicionamento dos anodos e catodos para otimizar distribuição de corrente
Figura 6 — Distribuição de corrente sobre um catodo com formato irregular53
Figura 7 — Tanque convencional com suportes de aço59
Figura 8 — Tanque com suportes laterais para reforço da estrutura
Figura 9 — Tanque com fundo inclinado para sedimentação e remoção da solução. 60
Figura 10 — Dimensões da gancheira62
Figura 11 — Tipos de gancho63
Figura 12 — Tipos de gancheira: A - coluna única; B - tipo T; C - tipo caixa; D - múltiplas colunas64
Figura 13 — Esquema de rinsagem com um estágio69
Figura 14 — Esquema de rinsagem em contracorrente
Figura 15 — Fechadura para porta de vidro A74
Figura 16 — Fechadura para porta de vidro B74
Figura 17 — Fechadura para porta de vidro C75
Figura 18 — Fechadura para porta de vidro D75

Figura 19 — Vistas isométricas da peça a ser cromada76
Figura 20 — Vista isométrica da gancheira projetada86
Figura 21 — Vistas ortogonais da gancheira projetada87
Figura 22 — Vista isométrica dos tanques de níquel brilhante e cobre alcalino 88
Figura 23 — Vistas ortogonais dos tanques de níquel brilhante e cobre alcalino 88
Figura 24 — Visão lateral da plataforma para operação manual apropriada. (1) borda dos tanques, (2) nível da plataforma
Figura 25 — Vista isométrica dos tanques de cromo decorativo e desengraxante alcalino90
Figura 26 — Vistas ortogonais dos tanques de cromo decorativo e desengraxante alcalino
Figura 27 — Vista isométrica de tanque com quatro lavagens em cascata96
Figura 28 — Vistas ortogonais do tanque de lavagem projetado
Figura 29 — Seção transversal A-A do tanque de lavagem
Figura 30 — Esquema de funcionamento da lavagem em cascata97
Figura 31 — Vista superior da linha projetada102
Figura 32 — Vista isométrica da gancheira projetada
Figura 33 — Vista isométrica dos tanques de níquel e cobre
Figura 34 — Vista isométrica dos tanques de cromo e desengraxante
Figura 35 — Vista isométrica da seção transversal de tanque com quatro lavagens em cascata
Figura 36 — Orçamento dos equipamentos120

Figura 37 — Orçamento da estufa (realizado em jun/2021, utilizando o j	preço
reajustado pela inflação em 10%)	120
Figura 38 — Orçamento das matérias primas	121
Figura 39 — Orçamento dos retificadores	122
Figura 40 — Orcamento das resistências	. 122
igura io olganismo das resistencias initiationales	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Parâmetros do desengraxe alcalino eletrolítico41
Tabela 2 — Parâmetros do eletrólito de cobre cianídrico. 44
Tabela 3 — Parâmetros do eletrólito de níquel brilhante. 48
Tabela 4 — Parâmetros do eletrólito de cromo decorativo54
Tabela 5 — Massa específica e calor específico de soluções eletrolíticas72
Tabela 6 — Dados de perdas de calor das soluções para o ambiente73
Tabela 7 — Dados do cilindro redondo da fechadura para porta de vidro75
Tabela 8 — Dados para cálculo do tempo de eletrodeposição77
Tabela 9 — Resultados do dimensionamento das gancheiras85
Tabela 10 — Resultados do dimensionamento dos retificadores
Tabela 11 — Resultados do dimensionamento da rinsagem94
Tabela 12 — Resultados do dimensionamento das resistências100
Tabela 13 — Custo dos equipamentos104
Tabela 14 — Quantidade de insumos105
Tabela 15 — Quantidade de anodos106
Tabela 16 — Custo total com matérias-primas106

LISTA DE SÍMBOLOS

E ⁰	Potencial padrão da semirreação
ΔE^0	Potencial da célula
G	Energia livre de Gibbs
n	Número de elétrons envolvidos na reação
F	Constante de Faraday
q	Carga elétrica
Ι	Corrente elétrica
t	Tempo
E_q	Equivalente-grama
ММ	Massa molar
т	Massa
3	Eficiência catódica
q_M	Carga elétrica utilizada na deposição do metal M
m_M	Massa depositada do metal M
λ	Espessura do depósito
$\frac{d\lambda}{dt}$	Taxa de crescimento da espessura do depósito
ρ	Densidade
V	Volume
S	Área superficial

j	Densidade de corrente elétrica
μ_j	Potencial químico da espécie j
x _j	Fração molar da espécie j
Т	Temperatura
p	Pressão
$\underline{\mu}_j$	Potencial eletroquímico da espécie j
Zj	Valência da espécie j
φ	Potencial elétrico
$\underline{\mu}_{j}^{\alpha}$	Potencial eletroquímico da espécie j na fase α
$\underline{\mu}_{j}^{\beta}$	Potencial eletroquímico da espécie j na fase β
$\Delta \varphi$	Diferença de potencial
φ^{lpha}	Potencial elétrico na fase α
$arphi^eta$	Potencial elétrico na fase β
R	Constante universal dos gases perfeitos
μ_j^0	Potencial padrão da espécie j
a _j	Atividade da espécie j
γ _j	Coeficiente de atividade da espécie j
E _{eq}	Potencial de equilíbrio
E _{aplic}	Potencial aplicado
η	Sobrepotencial

рН	Potencial hidrogeniônico
С	Comprimento do tanque
Н	Altura do nível da solução
С	Comprimento da peça
h	Altura da peça
W	Curso da agitação catódica
Ν	Número de peças
L	Distância entre o barramento catódico e anódico
l	Largura que as peças ocupam no banho
Ag	Altura da gancheira
Bg	Distância entre o gancho do catodo e a primeira peça
Cg	Comprimento da gancheira
Dg	Largura da gancheira
Eg	Distância entre os ganchos catódicos
пс	Número de peças ao longo do comprimento do banho
nh	Número de peças ao longo da altura do banho
С	Concentração
Q_l	Vazão da água de lavagem
V _{in}	Volume de solução arrastada para a lavagem
Ca	Concentração do contaminante no líquido arrastado
C_n	Concentração do contaminante no último tanque de lavagem

- *n*_l Número de tanques de lavagem
- q Calor
- *c*_{esp} Calor específico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 ELETROQUÍMICA	20
1.1.1 Eletrólise	20
1.1.2 A lei de Faraday	23
1.1.3 Termodinâmica eletroquímica	26
1.2 MECANISMOS	29
1.2.1 Transporte de massa	29
1.2.2 Transporte de cargas e integração à rede cristalina	29
1.3 PARÂMETROS DOS ELETRÓLITOS	30
1.3.1 Agitação	30
1.3.2 Temperatura	30
1.3.3 Concentração	31
1.3.4 pH	31
1.3.5 Agentes abrilhantadores	32
1.3.6 Tensão superficial	32
1.4 PROPRIEDADES DOS DEPÓSITOS	33
1.4.1 Adesão	33
1.4.2 Ductilidade	33
1.4.3 Brilho	34

1.4.4 Nivelamento34
1.4.5 Resistência à corrosão35
2 MÉTODO PARA CROMO DECORATIVO CONVENCIONAL
2.1 METODOLOGIA
2.2 ACABAMENTOS DE CROMO
2.3 SUBSTRATO
2.4 DESENGRAXANTE ALCALINO
2.5 DECAPAGEM/ATIVAÇÃO ÁCIDA41
2.6 COBRE ALCALINO CIANÍDRICO
2.7 NÍQUEL BRILHANTE
2.8 CROMO DECORATIVO51
3 EQUIPAMENTOS
3.1 TANQUES
3.2 GANCHEIRAS
3.3 RETIFICADORES
3.3 RINSAGEM67
3.4 AQUECIMENTO71
4 DIMENSIONAMENTO74
4.1 ETAPA LIMITANTE DO PROCESSO76
4.2 DIMENSIONAMENTO DOS TANQUES78
4.3 DIMENSIONAMENTO DAS GANCHEIRAS

4.4 DIMENSIONAMENTO DOS RETIFICADORES	92
4.5 DIMENSIONAMENTO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM	93
4.6 DIMENSIONAMENTO DAS RESISTÊNCIAS	99
4.7 DESIGN DA LINHA DE PRODUÇÃO	101
5 DETERMINAÇÃO DOS CUSTOS	104
5.1 CUSTO DOS EQUIPAMENTOS	104
5.2 CUSTO DOS INSUMOS	105
5.3 CUSTO TOTAL DA PROPOSTA	107
6 CONCLUSÕES	109
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
8 ANEXOS	

1 INTRODUÇÃO

A galvanoplastia é uma técnica de tratamento de superfícies que tem como objetivo realizar a deposição de uma fina camada metálica sobre um objeto por meio de um processo eletroquímico, a fim de modificar as suas propriedades superficiais.

Existe uma grande diversidade de aplicações da galvanoplastia, portanto realizar um processo de eletrodeposição em uma peça pode ter vários objetivos, como o embelezamento do objeto, o aumento da resistência à corrosão, melhoria na condutividade elétrica, aumento da reflexividade, aumento de sua espessura ou aumento da resistência à abrasão (CETESB, 2013).

É comum observar peças cromadas em automóveis, por exemplo, devido ao fator estético que o cromo decorativo proporciona, ao mesmo tempo em que melhora a resistência à corrosão (ARAÚJO, 2006). Por outro lado, peças que precisam de uma melhora na sua resistência à corrosão, mas não precisam desse aspecto estético, podem receber um acabamento de zinco, como é o caso de peças internas de uma fechadura.

Na área de equipamentos eletrônicos, é possível encontrar partes de um *hardware* que recebem uma fina camada de ouro devido à sua condutividade elétrica e resistência térmica e à corrosão, ou então um acabamento de prata, que também possui boas propriedades superficiais e é mais barato do que o ouro (CHRISTIE e CAMERON, 1994).

Para peças que precisam de grande resistência mecânica, há a possibilidade de realizar um acabamento de "cromo duro", que também pode ser usado para engrossar peças desgastadas, pois a espessura de sua camada é mais grossa do que a do cromo decorativo (LINDSAY JR., 1998).

Seja qual for a aplicação, a galvanoplastia é crucial para a indústria. Através dela, é possível diminuir custos com matéria-prima, utilizando um material base barato que pode ter suas propriedades superficiais melhoradas para se adequar ao padrão de qualidade desejado.

Além disso, é frequente a deterioração de materiais devido a problemas de corrosão, o que gera grandes perdas. Em 1986, Fontana já alertava que seria possível economizar cerca de 30 bilhões de dólares se fossem tomadas medidas para prevenir a corrosão. Através de acabamentos galvânicos, é possível diminuir essas perdas econômicas, que podem ser diretas ou indiretas (GENTIL, 2014):

- Perdas diretas
 - Substituição de peças corroídas;
 - Gastos com manutenção;
 - Custos com proteção catódica;
 - Acidentes devido a fraturas em automóveis, aviões, trens e pontes;
- Perdas indiretas:
 - Perdas de eficiência em trocadores de calor;
 - Contaminação de produtos por traços de metais;
 - Perdas de carga em tubulações.

Portanto, considerando que os acabamentos galvânicos aumentam a vida útil de peças e equipamentos e sabendo que nenhum processo produtivo é isento de impactos ambientais, percebe-se a importância dessa indústria para o meio ambiente, pois eleva o tempo de uso de peças e equipamentos que, antes, teriam que ser substituídos devido à corrosão ou abrasão.

Apesar de sua importância e de haver grandes indústrias nacionais neste segmento, a literatura técnico-acadêmica brasileira é escassa, sobretudo a respeito da fundamentação teórica do processo industrial e do dimensionamento de equipamentos para o setor, que possui historicamente a característica de ser regido pelo empirismo. Percebe-se, portanto, a necessidade de desenvolver trabalhos que deem ao leitor embasamento para entender os processos industriais desenvolvidos no mercado brasileiro.

Com esse objetivo, neste trabalho é feita a revisão dos conceitos necessários ao entendimento dos processos de eletrodeposição e, a partir do terceiro capítulo, há a contribuição do autor a respeito da tomada de decisões visando projetar uma linha de produção de acabamentos cromados.

1.1 ELETROQUÍMICA

1.1.1 Eletrólise

Um sistema eletroquímico (figura 1) deve ser composto de, no mínimo, dois condutores eletrônicos — chamados de eletrodos —, separados por um meio condutor eletrolítico — ou eletrólito — que transporte íons. Nestes dois componentes do sistema ocorrem os fenômenos eletroquímicos.



Figura 1 — Configuração mínima de um sistema eletroquímico.

Fonte: TICIANELLI e GONZALEZ, 2013.

Como há passagem de corrente elétrica, o sistema está sujeito à lei de Faraday da eletrólise, que enuncia que a passagem de corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, sempre causará uma reação eletroquímica (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013).

Reações eletroquímicas são a combinação de um par de semirreações — ou reações parciais — de oxidação e redução que ocorrem nos eletrodos. O eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado de anodo, enquanto ao eletrodo onde ocorre a redução dá-se o nome de catodo. Geralmente a reação desejada ocorre em um dos eletrodos, mas ela sempre é acompanhada de uma reação complementar no outro eletrodo (WALSH, 1991a). Por exemplo, em um processo de eletrodeposição de níquel utilizando um anodo inerte ocorrem, ao menos, as seguintes reações parciais (VANYSEK, 2003):

$$H_2 O \to \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = -1,229 V$$
 (1)

$$Ni^{2+} + 2e^- \to Ni^0$$
 $E^0 = 0.257 V$ (2)

A equação 1 representa a reação de oxidação da água, também conhecida como "evolução de oxigênio", que ocorre no anodo, enquanto a equação 2 representa

a redução do níquel aquoso formando níquel metálico no catodo, que é a reação desejada em um processo industrial de niquelagem.

Pode-se observar que o sistema é eletricamente neutro, ou seja, a corrente anódica é igual e oposta à corrente catódica (WALSH, 1991a). Enquanto na reação anódica há a perda de dois elétrons, na reação catódica, de maneira complementar, ocorre o ganho de dois elétrons. As equações podem ser somadas para representar a reação química:

$$H_2 O + N i^{2+} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + N i^0 \qquad \Delta E^0 = -0,972 V$$
 (3)

Apesar de o processo ter sido conduzido através da transferência de elétrons na superfície dos eletrodos, a equação de oxirredução acima não os indica, representando a neutralidade eletrônica do sistema.

Cada semirreação possui um potencial de eletrodo padrão E^0 , que é medido tendo como referência o eletrodo do hidrogênio (equação 4), ao qual é atribuído, por convenção, o valor de potencial zero (TRASATTI, 1986). Somando-se o potencial das reações que ocorrem no catodo e no anodo, obtém-se o potencial da célula, representado na equação 3.

$$2H^+ + 2e^- \to H_2$$
 $E^0 = 0,00 V$ (4)

O potencial da célula está relacionado com a energia livre de Gibbs do sistema através da seguinte equação, sendo F a constante de Faraday e n o número de elétrons envolvidos na reação:

$$\Delta G_{c\acute{e}lula} = -nF\Delta E^0_{c\acute{e}lula} \tag{5}$$

Ao considerar a termodinâmica do sistema, é possível identificar se a reação é espontânea ou se é necessário fornecer energia para que ela aconteça. Quando a reação acontece espontaneamente no momento em que se conecta o sistema, significa que há um ΔG negativo, implicando em um potencial E^0 positivo. A esta célula

espontânea dá-se o nome de célula galvânica, ou célula eletroquímica, que converte energia química em energia elétrica (WALSH, 1991a).

Por outro lado, uma energia livre de Gibbs positiva e, consequentemente, um potencial negativo, significa que a reação não é espontânea. Este sistema é chamado de célula eletrolítica, que é o caso dos processos de galvanoplastia, no qual é necessária uma fonte externa de energia para que se realize a eletrodeposição do metal desejado (WALSH, 1991a).

Para esta fonte externa de energia, normalmente é utilizado um transformadorretificador de correntes dentro das indústrias, cuja função é levar o catodo para um potencial negativo com relação ao anodo (WALSH, 1991a), através da transformação da tensão da rede para o valor desejado para o processo enquanto faz a corrente alternada (AC) se tornar contínua (DC).

1.1.2 A lei de Faraday

A presença de um potencial elétrico que gera a passagem de corrente causa um desequilíbrio no sistema, provocando os seguintes fenômenos (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013):

1. Ocorre um par de reações de oxidação e redução nos eletrodos (transferência de carga);

2. Observa-se a movimentação de espécies no eletrólito (condução iônica);

 3. É gerada a polarização do eletrodo (deslocamento dos potenciais do eletrodo), devido aos fenômenos anteriores.

Desta maneira, a corrente elétrica está diretamente relacionada ao progresso da reação, e a lei de Faraday da eletrólise enuncia, de maneira quantitativa, que a intensidade do efeito químico está determinada somente pela quantidade de eletricidade que atravessa o sistema (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013).

Conforme observado por Michael Faraday em 1834, a massa (m) de um metal depositado é diretamente proporcional à carga (q) utilizada no processo, obtida pela multiplicação da corrente (I) pelo tempo de deposição (t). Ao mesmo tempo, esta massa também é proporcional ao equivalente-grama da espécie depositada (E_q) , ou seja, sua massa molar (MM) dividida pelo número de mols de elétrons (n) envolvidos na reação (WALSH, 1991b).

• 1^a Lei de Faraday: $m \propto q$

23

(6)

•
$$2^{a}$$
 Lei de Faraday: $m \propto E_{q}$ (7)

Sendo:
$$E_q = \frac{MM}{n}$$
 e $q = I * t$ (8 e 9)

Desta maneira, utilizando ambas as leis de Faraday, temos que:

$$m \propto \frac{I * t * MM}{n}$$
 (10)

A constante de proporcionalidade que torna esta equação válida é a própria constante de Faraday (F), que equivale à carga de um mol de elétrons, 96485 C/mol. Obtém-se, portanto, a lei de Faraday da eletrólise, que relaciona o fluxo de corrente elétrica com a quantidade de metal a que será depositada.

$$m = \frac{1}{F} * \frac{I * t * MM}{n} \tag{11}$$

A lei de Faraday demonstrada acima considera uma eficiência de corrente, ou eficiência catódica, de 100%, ou seja, considera que a totalidade da corrente elétrica empregada no processo será utilizada para a deposição do metal desejado. Entretanto sabe-se que processos químicos raramente trabalham de maneira ideal, e que, na realidade, parte da corrente será utilizada em reações paralelas, como na evolução de hidrogênio, na deposição de contaminantes ou em outras reações indesejadas.

Dessa forma, a eficiência de corrente da eletrodeposição, ou a eficiência catódica, é definida como a razão da carga utilizada na reação desejada pela carga total do processo, ou como a razão da massa real depositada do metal M pela massa teórica calculada a partir da lei de Faraday:

$$\mathcal{E} = \frac{q_M}{q} = \frac{m_M}{m} \tag{12}$$

Para os processos de eletrodeposição, existe uma faixa de operação na qual a eficiência catódica é maximizada. A aplicação de uma corrente maior visando uma deposição mais rápida significa também um maior gasto energético com reações

paralelas e, portanto, um maior custo do processo e riscos para a pureza da solução eletrolítica (WALSH, 1991b).

É importante notar que este valor máximo da eficiência varia de acordo com o processo utilizado. Por exemplo, soluções de níquel *Watts* normalmente possuem eficiências superiores a 90%, enquanto um banho eletrolítico de cromo decorativo dificilmente terá eficiências superiores a 20% (SILLOS e CASTRO, 2012).

Para o controle dos processos industriais de eletrodeposição, um dos fatores cruciais para a qualidade é a espessura da camada depositada (λ); portanto é importante definir, a partir da lei de Faraday, uma equação para a taxa de crescimento da espessura da camada ($\frac{d\lambda}{dt}$).

Considerando um depósito de espessura uniforme, sua densidade (ρ) pode ser definida como a massa pelo volume (V_M) de metal depositado:

$$\rho = \frac{m_M}{V_M} \tag{13}$$

Como o volume é a espessura multiplicada pela área superficial (s) do acabamento, podemos rearranjar a equação:

$$m_M = \rho * s * h \tag{14}$$

Podemos definir a densidade de corrente (*j*) como sendo a corrente utilizada no processo dividida pela área superficial do catodo:

$$j = \frac{I}{s} \tag{15}$$

Combinando as equações (8), (11), (12), (14) e (15), obtemos a equação que relaciona a corrente elétrica com a espessura da camada considerando a eficiência real do processo:

$$\lambda = \frac{j * t * E_q * \mathcal{E}}{F * \rho} \tag{16}$$

Finalmente, é possível derivar com relação ao tempo para encontrar a taxa de crescimento da espessura da camada eletrodepositada:

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{j * E_q * \varepsilon}{F * \rho}$$
(17)

A equação (17) demonstra que a taxa de eletrodeposição para um metal qualquer é dependente da densidade de corrente, do equivalente-grama da espécie depositada, da eficiência catódica e da densidade do depósito (BARKER & WALSH, 1991).

1.1.3 Termodinâmica eletroquímica

A passagem de corrente elétrica causa alterações no sistema que podem ser entendidas por meio de sua termodinâmica, sendo o potencial químico a grandeza que impulsiona o processo através de mecanismos de transporte de massa.

Segundo Koretsky (2007), de maneira alusiva, a relação entre potencial químico e o transporte de massa é idêntica à relação entre temperatura e transporte de energia, ou entre a pressão e o transporte de momento. Por exemplo, se dois sistemas a temperaturas diferentes forem colocados em contato, haverá uma transferência de energia entre eles até que as temperaturas se igualem. De forma análoga, quando dois sistemas com diferentes potenciais químicos estão em contato, há transferência de massa até que não haja mais diferença de potencial químico.

Para um componente j, o potencial químico (μ_j) é definido como:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial x_j}\right)_{x_{i\neq j}, T, p} \tag{18}$$

Sendo *G* a energia livre de Gibbs do sistema, x_{j_i} a fração molar da espécie *j*, *T*, a temperatura e *p*, a pressão.

Caso não haja diferença de potencial químico em nenhuma das partes do sistema e nem variação dos potenciais com o tempo, pode-se dizer que o sistema está em equilíbrio, ou seja, que a sua composição não varia com o tempo. Caso a soma dos potenciais não seja zero, indicando que há diferença de potencial, significa

que o sistema não está em equilíbrio, pois há uma diferença de energias livres dos componentes, o que serve de força motriz para que o sistema busque o seu estado de menor energia (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013).

Como trata-se de um sistema eletroquímico, define-se o potencial eletroquímico de uma espécie iônica *j* com valência z_j em função do potencial químico μ_j , do potencial elétrico φ e da constante de Faraday *F*.

$$\mu_j = \mu_j + (z_j * F * \varphi) \tag{19}$$

Assim, para o componente *j* presente em duas fases α e β em contato entre si, a condição para equilíbrio se dá quando os potenciais eletroquímicos são iguais:

$$\underline{\mu}_{j}^{\alpha} = \underline{\mu}_{j}^{\beta} \tag{20}$$

Combinando as equações (19) e (20), obtém-se a definição termodinâmica da diferença de potencial, sendo $\Delta \varphi$ a diferença de potencial elétrico existente entre as fases α e β (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013):

$$\Delta \varphi = \varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta} = \frac{\underline{\mu}_{j}^{\alpha} - \underline{\mu}_{j}^{\beta}}{z_{j} * F}$$
(21)

Além disso, pode-se definir o potencial químico de uma espécie em função de sua concentração através da seguinte fração molar, sendo μ_j^0 o potencial químico da espécie *j* em seu estado padrão e x_i , sua fração molar:

$$\mu_{j} = \mu_{j}^{0} + RT * \ln x_{j}$$
(22)

Dessa maneira, é possível explicar a diferença de potencial químico gerado na presença de gradientes de concentração existentes nas soluções eletrolíticas.

Sabe-se que, em soluções não ideais, deve-se utilizar a atividade (*a*) da espécie para os cálculos no lugar da fração molar, de maneira a considerar os desvios da idealidade. Pode-se calcular a atividade utilizando o coeficiente de atividade (γ):

$$a_j = \gamma_j * x_j \tag{23}$$

Substituindo:

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT * \ln a_j \tag{24}$$

Finalmente, através das equações (21) e (24), obtém-se a Equação de Nernst para um metal M^{z+} (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013):

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi^0 - \frac{RT}{z_+ *F} \ln a_{M^{Z+}}$$
(25)

Ou, utilizando a notação convencional para o potencial do eletrodo, assumindo que um dos eletrodos desse sistema é o eletrodo-padrão de hidrogênio:

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{z_+ * F} \ln a_{M^{z+}}$$
(26)

Como o processo de eletrodeposição não é espontâneo, sabe-se que deve haver uma fonte de energia externa capaz de ultrapassar as barreiras energéticas para que a reação possa acontecer.

Essa barreira energética está diretamente relacionada ao potencial de equilíbrio E_{eq} , então, para que a reação ocorra, o potencial aplicado E_{aplic} deve ser maior que o de equilíbrio, fornecendo um sobrepotencial η , tal que (SAKITA, 2018):

$$\eta = E_{aplic} - E_{eq} \tag{27}$$

Uma vez que o sobrepotencial é fornecido, gera-se uma perturbação no sistema, que busca novamente o equilíbrio através da cristalização dos íons, formando uma nova fase na superfície do catodo.

1.2 MECANISMOS

1.2.1 Transporte de massa

Partículas neutras e íons podem se locomover dentro de uma solução eletrolítica de 3 maneiras diferentes: difusão, convecção e migração (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013).

Difusão

Diferenças de concentração causam o efeito de difusão, fazendo com que espécies presentes em uma região mais concentrada se difundam naturalmente para regiões menos concentradas. Esses gradientes de concentração ocorrem devido à redução dos metais na superfície do catodo. Como esta reação ocorre somente na interface eletrodo/solução, a deposição do metal cria uma região pobre em íons metálicos na interface, enquanto o seio da solução continua rico em íons.

Convecção

A convecção corresponde ao transporte de massa causado pela movimentação macroscópica do fluido; ela pode ser natural, devido a diferenças de densidade ou temperatura, ou criada através da agitação da solução. Na galvanoplastia, é uma prática comum promover a transferência de massa por meio de agitação mecânica ou a ar, de maneira a evitar gradientes de concentração e temperatura, mantendo a solução eletrolítica homogênea.

Migração

Quando há diferença de potenciais elétricos entre dois eletrodos, forma-se um campo elétrico que interage com as partículas carregadas. Desta maneira, cada íon migra para um dos eletrodos de acordo com a sua carga.

1.2.2 Transporte de cargas e integração à rede cristalina

Os primeiros estágios da deposição são governados principalmente pelos fenômenos de nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação, causada pelo sobrepotencial, é a formação de centros de cristalização e é responsável pelo nascimento de novos cristais nos sítios ativos de menor energia. O crescimento dos cristais ocorre em duas etapas: a transferência de massa do seio da solução para a superfície do cristal e a incorporação ao reticulado, quando ocorre a descarga do cátion (SAKITA, 2018).

Aumentando gradualmente o sobrepotencial aplicado, a densidade de corrente catódica aumenta até que a velocidade de descarga dos cátions seja igual à velocidade de difusão dos íons até o catodo. A densidade de corrente neste ponto é denominada densidade de corrente de difusão limite (MAUTONE, 1976).

Altas densidades de corrente fornecem um alto sobrepotencial, o que aumenta muito a velocidade do processo, formando cristais com menor coesão, que terão um aspecto comumente chamado de "queimado", fora dos padrões de qualidade (MAUTONE, 1976).

Na prática, a densidade de corrente limite será a maior densidade de corrente que permite obter depósitos dentro do padrão de qualidade. Acima deste ponto, o depósito é pulverulento, sem coesão, opaco e, por isso, é chamado de "queimado" (MAUTONE, 1976).

Desta maneira, é possível evitar depósitos "queimados" por meio do controle dos parâmetros que favorecem a chegada dos cátions ao catodo — aumento da agitação, da temperatura e da concentração de cátions —, ou diminuindo a velocidade de descarga dos cátions — diminuição da densidade de corrente.

1.3 PARÂMETROS DOS ELETRÓLITOS

O entendimento da influência de cada parâmetro do processo permite o controle e garantia da qualidade do acabamento (AYAT, 2019).

1.3.1 Agitação

Conforme a deposição ocorre, a região mais próxima às peças se torna pobre em cátions metálicos, formando um gradiente de concentração. A agitação, seja ela a agitação mecânica dos eletrodos ou agitação a ar do eletrólito, é responsável por renovar essa camada de cátions na superfície do catodo, aumentando a disponibilidade de íons a serem descarregados (AYAT, 2019).

1.3.2 Temperatura

O aumento da temperatura do eletrólito aumenta a velocidade de difusão, a solubilidade das espécies e a condutibilidade do banho. Dessa maneira, é possível trabalhar com concentrações e densidades de corrente maiores (AYAT, 2019). Além disso, uma temperatura mais elevada diminui a tensão superficial da solução e tende

a aumentar o poder de nivelamento; por outro lado, também pode causar a decomposição indesejada de aditivos orgânicos. Assim, eletrólitos diferentes possuem temperaturas ótimas diferentes.

1.3.3 Concentração

Se a concentração da solução eletrolítica aumenta, o número de íons se torna maior, facilitando a sua descarga. No geral, o aumento da concentração aumenta a eficiência catódica e cria depósitos com maior coesão, melhorando a qualidade até um ponto limite, no qual o excesso de íons passa a causar depósitos pulverulentos (AYAT, 2019).

1.3.4 pH

Ao longo da operação, há uma variação natural do pH do eletrólito. A evolução de hidrogênio no catodo tende a causar um aumento do pH:

$$2H^+ + 2e^- \to H_2$$
 $E^0 = 0.00 V$ (28)

A evolução de oxigênio no anodo tende a baixar o pH:

$$H_2 O \to \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = -1,229 V$$
 (1)

Adições de água para completar o volume perdido por evaporação ou arraste direcionam o pH para o mesmo da água utilizada. Banhos eletrolíticos trabalhando fora da faixa ideal sofrem perdas no desempenho e na qualidade do processo. Por exemplo, um banho de níquel, que geralmente trabalha em uma faixa de ph de 3,6 a 5,2, ao ter o seu pH elevado para além de 5,8, começa a precipitar hidróxido de níquel, que, ocluído no depósito, causa aspereza e até um depósito queimado. Por outro lado, um pH baixo prejudica a capacidade do catodo de adsorver aditivos, gerando um acabamento sem brilho (MAUTONE, 1976).

1.3.5 Agentes abrilhantadores

Aditivos para brilho são importantes para acabamentos com finalidade decorativa, pois quando ocluídos no depósito, causam o aspecto brilhante desejado. Estes compostos orgânicos são adicionados em pequenas quantidades na solução eletrolítica e, muitas vezes, são separados em abrilhantador "primário" e "secundário". Juntos, atuam de maneira a evitar que a eletrodeposição siga o caminho natural de crescimento dos cristais, já que a nucleação e a consequente formação de novos cristais não são energeticamente favoráveis.

Sabe-se que com cristais pequenos é mais fácil criar eletrodepósitos brilhantes; então, os abrilhantadores são responsáveis por tornar os processos de nucleação e crescimento aleatórios, através da codeposição com o metal, e por manter o tamanho dos cristais na faixa que permite depósitos brilhantes (MAUTONE, 1976).

1.3.6 Tensão superficial

Para controlar a tensão superficial da solução, são utilizados tensoativos, que atuam na interface eletrodo-eletrólito. Também conhecidos como "agentes molhadores", são compostos orgânicos que diminuem a tensão superficial da solução. Entre os seus efeitos, está a diminuição da aderência da solução às peças durante a movimentação entre os banhos, o que diminui o arraste e, consequentemente, as perdas de eletrólito e a contaminação dos banhos subsequentes.

Além disso, na deposição de níquel, há uma considerável formação de hidrogênio gasoso no catodo, consequência da reação de evolução de hidrogênio (equação 28). Caso a tensão superficial do eletrólito seja suficientemente alta, estas microbolhas não conseguem se desprender e ficam aderidas à superfície da peça, provocando porosidade e manchas no depósito, chamadas de "*pitting*" ou "*pites*".

Na deposição de cromo, *pitting* não é um problema comum, entretanto, a alta formação de hidrogênio no catodo causa a dispersão de ácido crômico na atmosfera, criando um ambiente altamente insalubre. Para contornar este problema, são utilizados tensoativos, que formam uma camada de espuma na superfície do eletrólito, evitando, assim, o arraste da solução pelas bolhas (MAUTONE, 1976).

1.4 PROPRIEDADES DOS DEPÓSITOS

As variáveis anteriores das soluções eletrolíticas possuem influência nas características do depósito. Através do controle destes parâmetros, é possível direcionar o padrão de qualidade do acabamento para as propriedades físicas e mecânicas desejadas, como apresentado a seguir.

1.4.1 Adesão

Uma má adesão do depósito ao substrato pode facilmente ser observada através de testes destrutivos em que, ao sofrer impacto, o acabamento descasca. De acordo com o *Quality Metal Finishing Guide* (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?), não existe um teste quantitativo adequado para testar a adesão e, portanto, são realizados testes qualitativos, como martelar a peça ou dobrá-la repetidamente até que se parta. Qualquer separação entre as camadas do depósito é considerada uma falha e não é aceitável, sendo este defeito normalmente associado a um pré-tratamento deficiente do substrato.

Para que haja uma boa aderência do eletrodepósito, é necessário que a superfície a ser tratada esteja adequadamente limpa e livre de produtos orgânicos e produtos de corrosão, já que esses, muitas vezes, formam filmes muito finos, invisíveis aos olhos, que prejudicam a disponibilidade da superfície para receber o acabamento adequadamente.

Estes filmes podem ser removidos respectivamente pelas operações de desengraxe e decapagem/ativação. Ambos os processos serão discutidos no 3° capítulo deste trabalho e promovem uma melhor ancoragem do acabamento, pois proporcionam um contato mais íntimo entre o substrato e o metal eletrodepositado (MAUTONE, 1976).

1.4.2 Ductilidade

A ductilidade do acabamento pode ser verificada através de um simples teste em que se dobra a peça. Caso haja uma deficiência na ductilidade, será observado um depósito quebradiço, que pode ter muitas causas diferentes de acordo com Mandich e Geduld (2002). Entre elas, pode-se citar a operação do processo fora da faixa ideal de pH; a presença de contaminações orgânicas, muitas vezes provenientes de produtos da decomposição de aditivos; o excesso de agentes abrilhantadores, que causam uma grande tensão interna; baixas concentrações dos íons metálicos; impurezas metálicas; e densidades de corrente demasiadamente elevadas. A norma ASTM B489 fornece dois testes quantitativos para avaliar a ductilidade do depósito (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?).

1.4.3 Brilho

É necessário um acabamento liso para obter a alta reflexão especular, que confere brilho à superfície. Caso contrário, obtém-se uma alta reflexão difusa, que não é brilhante. Uma superfície considerada lisa não possui protuberâncias e reentrâncias maiores do que 0,15 microns, valor próximo ao do comprimento de onda da luz visível. Caso as rugosidades sejam maiores do que 0,15 microns, obtêm-se superfícies foscas, semibrilhantes ou quase brilhantes, como é o caso dos depósitos queimados.

Por este motivo, é difícil obter acabamentos brilhantes com o depósito de cristais grandes. Com cristais pequenos, é mais provável que haja uma diferença de altura menor do que o comprimento de onda da luz e que não haja frestas entre os cristais, proporcionando as condições usuais para os depósitos brilhantes (MAUTONE, 1976).

Entre as causas mais comuns para depósitos com falta de brilho, estão o pH inadequado, as baixas temperaturas ou uma concentração baixa de abrilhantadores (MANDICH e GEDULD, 2002).

1.4.4 Nivelamento

É chamada de nivelamento a habilidade que os depósitos possuem de preencher defeitos do substrato. Atualmente, eletrólitos de cobre e níquel trabalham com aditivos orgânicos com alta capacidade de nivelamento. Estes aditivos são adsorvidos preferencialmente em micropicos ao redor das ranhuras, diminuindo a incidência de corrente elétrica nestes picos e aumentando-a nas ranhuras, promovendo o nivelamento do substrato (figuras 2 e 3) (NICKEL INSTITUTE, 2014).



Fonte: Nickel Institute, 2014.

Figura 3 — Depósito de níquel com adição de niveladores.



Fonte: Nickel Institute, 2014.

1.4.5 Resistência à corrosão

Um dos principais objetivos de se realizar um eletrodepósito é obter proteção contra a corrosão, o que prolonga a vida útil das peças. Nos eletrodepósitos, existem dois principais mecanismos de proteção contra a corrosão, que variam de acordo com o metal utilizado no acabamento e com o seu comportamento com relação ao metal base.

• Anódico ao substrato

Quando o eletrodepósito é anódico com relação ao substrato, ele oferece proteção catódica, ou proteção de sacrifício, ao metal base. Isto significa que, caso se inicie um processo de corrosão através das porosidades, o revestimento age como anodo e cede elétrons para o substrato, fazendo a corrosão ocorrer na superfície da
peça. Este fluxo de corrente elétrica ocorre devido à diferença de potencial entre os dois metais, conforme verificado na série galvânica (GENTIL, 2014).

Este tipo de comportamento é normalmente observado em acabamentos de zinco e cádmio, que são metais menos nobres, que possuem maior tendência a oxidar. Apesar de danificar a estética do acabamento, a vantagem deste mecanismo é que os produtos de corrosão destes metais são volumosos e acabam por bloquear os poros por onde a corrosão se iniciou, desacelerando o processo corrosivo (MAUTONE, 1976). Além disso, como a corrosão ocorre na superfície, a base metálica da peça é protegida, evitando falhas mecânicas que comprometam a vida útil do produto em questão.

Catódico ao substrato

Outros metais utilizados em acabamentos industriais, como o níquel e o cromo, são catódicos com relação ao substrato, e seu mecanismo de proteção se dá apenas pela formação de uma barreira protetora. Entretanto sabe-se que estes revestimentos possuem poros que permitem que o meio corrosivo reaja com o metal base e, quanto maior a sua espessura, menos poros terá. Nestes casos, como o metal da superfície age como catodo, acelera-se o processo corrosivo por ação galvânica, pois o substrato cederá elétrons, na tentativa de proteger o revestimento. Em ambos os mecanismos, a espessura do acabamento é crucial para a proteção contra a corrosão, sendo diretamente proporcional ao tempo de proteção.

Alguns testes muito importantes e muito utilizados para avaliar a proteção fornecida pelo acabamento consistem em expor as peças a atmosferas altamente corrosivas e verificar por quanto tempo elas conseguem permanecem neste ambiente antes de a corrosão se iniciar. As normas internacionais ASTM B368 e ASTM B380 fornecem informações sobre os ensaios de corrosão acelerada (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?).

2 MÉTODO PARA CROMO DECORATIVO CONVENCIONAL

2.1 METODOLOGIA

Para o embasamento e execução deste trabalho foi necessário realizar o levantamento de informações a respeito do processo na literatura nacional e internacional. Para tal, foram feitas buscas de informações em endereços eletrônicos de busca acadêmica utilizando palavras-chaves referentes a cada tópico em português, inglês, francês e espanhol. Entre as palavras utilizadas estão "galvanoplastia"; "cromo decorativo"; "eletrodeposição"; "cobre alcalino"; "níquel brilhante";

Levando em consideração a concepção deste projeto, que possui aplicação direta na indústria, foi necessário tomar decisões ao longo da revisão bibliográfica, de maneira a limitar o escopo do trabalho e direcionar os tópicos para o objetivo final. Todas as decisões foram pautadas em informações da literatura e na experiência do autor na indústria.

2.2 ACABAMENTOS DE CROMO

A eletrodeposição de cromo é amplamente utilizada em aplicações decorativas ou funcionais, apesar da preocupação com o uso de compostos tóxicos e carcinogênicos, como o cromo hexavalente (CHANDREGOWDA, 2017). Ela é realizada industrialmente em dois tipos de acabamento distintos: cromo de engenharia e cromo decorativo (LINDSAY JR., 1998).

O cromo de engenharia, cromo funcional ou cromo industrial é comumente conhecido como "cromo duro" e é utilizado devido a algumas propriedades do cromo, como o seu baixo coeficiente de atrito e a sua resistência à abrasão, à corrosão e ao calor. A aplicação do cromo de engenharia aumenta a vida útil das peças e melhora o desempenho do equipamento, que pode trabalhar em condições severas, como em reatores nucleares, peças de aviões, motores, pistões, poços de perfuração, entre outros. Este acabamento também pode ser utilizado para a restauração de peças, ajustando as dimensões de equipamentos desgastados ou com as dimensões inapropriadas. Normalmente, é depositado diretamente sobre o metal base, não necessitando de camadas prévias de outros metais (PADILHA, 2004).

Por outro lado, o cromo decorativo é encontrado em peças nas quais é desejável que a superfície seja brilhante e altamente reflexiva. As propriedades

mecânicas do cromo auxiliam a manutenção da qualidade deste acabamento e são importantes para muitas aplicações, porém é o aspecto brilhante e azulado do cromo que torna este acabamento superficial atraente e popular (LINDSAY JR., 1998).

A principal diferença entre os acabamentos do cromo industrial e do cromo decorativo é, essencialmente, a espessura do depósito aplicado. O nome "cromo duro" gera a interpretação errônea de que este acabamento é mais duro do que o decorativo, porém a dureza atribuída a este eletrodepósito se dá apenas pela maior espessura de sua camada (BAYRAMOGLU et al., 2008). Enquanto o cromo decorativo possui espessuras que normalmente variam entre 0,13 e 1,30 µm, o cromo duro pode ter espessuras de 2,5 a 500 µm, e essa diferença é causada, principalmente, por maiores tempos de operação (LINDSAY JR., 1998).

2.3 SUBSTRATO

Entre as várias ligas metálicas disponíveis, o ZAMAC, uma liga não-ferrosa de zinco criada nos Estados Unidos no início do século passado, tornou-se uma escolha popular na indústria metalúrgica. ZAMAC é uma sigla que vem do fato de a composição da liga ser, principalmente, zinco, alumínio, magnésio e cobre (VALANDRO et al., 2018).

Seu baixo ponto de fusão, a sua estabilidade dimensional e a sua boa fluidez proporcionam economias energéticas e um bom custo-benefício. Além disso, destacase o seu alto desempenho, seu baixo custo de produção e o fato de não ser tóxico. Como metal base, possui propriedades atrativas, como boa dureza, ductilidade, resistência ao impacto e excelente condutividade térmica (REVEKO e MØLLER, 2018).

Apesar de suas vantagens, esta liga de zinco é muito suscetível à corrosão, principalmente em ambientes ácidos, alcalinos e em áreas industriais, além de apresentar problemas de porosidade, rugosidade e fissuras, o que gera a necessidade de um acabamento superficial das peças com cuidados adicionais (REVEKO e MØLLER, 2018; SANTOS, 2022).

Dessa maneira, após a sua injeção, as peças passam tipicamente por processos de pré-tratamento do substrato, limpeza, decapagem e eletrodeposição de cobre, níquel e cromo, aumentando a resistência à corrosão e conferindo o aspecto decorativo desejado (VALANDRO et al., 2018). A figura 4 apresenta o fluxograma do processo.



Figura 4 — Fluxograma do processo convencional de cromo decorativo sobre peças de ZAMAC.

Fonte: Elaboração do autor.

Entre os pré-tratamentos mecânicos comuns na indústria, destacam-se o lixamento, o vibroacabamento - com o uso de chips abrasivos de cerâmica ou de plástico e tambores vibratórios - e o polimento manual das peças. O objetivo dos pré-tratamentos mecânicos é de remover defeitos superficiais, como rebarbas e sujeiras, além de proporcionar maior uniformidade para a superfície (VALANDRO et al., 2018).

A escolha dos pré-tratamentos depende da qualidade que se deseja que a peça tenha ao final do processo. A qualidade do substrato influencia diretamente a qualidade do eletrodepósito, que tende a realçar defeitos da base metálica. Por outro lado, sabe-se que, quanto mais etapas tiver o processo de pré-tratamento, mais caro se tornará o produto final, sendo necessário, portanto, encontrar um equilíbrio entre a qualidade desejada e o custo do processo.

2.4 DESENGRAXANTE ALCALINO

Após os processos de pré-tratamento, a superfície da peça normalmente encontra-se revestida de "filmes" que podem interferir na aderência e nas propriedades desejadas dos eletrodepósitos. Estes filmes são finas camadas de produtos orgânicos (óleos e graxas) e de produtos de corrosão (óxidos do metal base). A primeira etapa de limpeza da superfície deve ser a operação chamada de "desengraxe", para a remoção dos filmes orgânicos (MAUTONE, 1976).

O desengraxe pode ser realizado quimicamente, com soluções aquosas, geralmente alcalinas, que contêm tensoativos. Os tensoativos são responsáveis por diminuir a tensão superficial, dispersando os óleos e graxas em gotículas que são emulsificadas pela solução. Este efeito é reforçado pela alcalinidade da solução através de reações de saponificação. Desta forma, o filme hidrofóbico é substituído por um filme hidrofílico rico em cátions alcalinos e tensoativos, que evitam que os óleos e as graxas se depositem novamente (MAUTONE, 1976).

O desengraxe também pode ser realizado eletroliticamente, aplicando-se um potencial catódico ou anódico ao substrato, com o meio alcalino agindo como eletrólito. Quando catódico, há a reação de formação de hidrogênio gasoso nas peças; quando anódico, forma-se oxigênio (ZAKI, 2012).

Formação de hidrogênio no desengraxe catódico:

$$H_2 0 + 4e^- \rightarrow 40H^- + 2H_2$$
 (29)
Formação de oxigênio no desengraxe anódico:

$$40H^- \to 2H_2O + O_2 + 4e^- \tag{30}$$

Pode-se perceber que, na reação catódica, é liberado o dobro de hidrogênio do que é liberado, na reação anódica, de oxigênio (ZAKI, 2012). A função deste tipo de desengraxe é remover as impurezas que não podem ser removidas por uma simples imersão no desengraxante químico. Conforme ocorre o desprendimento e a ascensão dos gases no eletrodo, o filme hidrofóbico é deslocado pela fricção mecânica das bolhas, fazendo a limpeza da peça e dando lugar ao filme hidrofílico citado anteriormente (ZAKI, 2012).

No desengraxe anódico, observa-se que pode ocorrer a oxidação do substrato, gerando descoloração e manchas em superfícies de latão, ZAMAC e prata. Além disso, neste tipo de desengraxe, substratos de níquel e aço inoxidável sofrem passivação (ZAKI, 2012). Por outro lado, no desengraxe catódico, é boa prática evitar contaminações metálicas que possam ser depositadas catodicamente e verificar se o

hidrogênio formado causa fragilização do substrato (ZAKI, 2012). Considerando estes pontos, optou-se por utilizar a limpeza catódica para a base de ZAMAC.

Diversas empresas fornecedoras de produtos químicos para galvanoplastia possuem formulações próprias de desengraxantes alcalinos que agem simultaneamente de maneira química e eletrolítica. A tabela 1 apresenta as condições recomendadas por Zaki (2012) para o desengraxe alcalino catódico de peças de ZAMAC utilizando anodos de aço.

Temperatura (C°)	50 – 70	
Densidade de corrente (A/dm ²)	2 – 4	
Tempo (min)	1 – 3	
Proporção anodo:catodo	1:1	
Fonte: ZAKI, 2012		

Tabela 1 — Parâmetros do desengraxe alcalino eletrolítico.

Os desengraxantes utilizados industrialmente normalmente não necessitam de manutenção; eles são usados até a exaustão, quando devem ser enviados para a estação de tratamentos, e uma nova solução deve ser preparada. Zaki (2012) afirma que realizar a filtração periódica do desengraxante pode prolongar a sua vida útil.

2.5 DECAPAGEM/ATIVAÇÃO ÁCIDA

Quando a superfície de um metal está coberta por um fino filme de óxidos que impede o contato entre o metal e o meio, diz-se que a superfície sofreu passivação, estando passivada ou passiva. No estado passivo, o metal apresenta um comportamento eletroquímico como o de um metal menos ativo ou mais nobre, porém este estado pode ser revertido em alguns casos, bastando um choque para destruir a película (GENTIL, 2014).

Decapagem é o nome dado ao processo de remoção dessa película, sendo normalmente realizada com soluções ácidas. Quando o filme destes produtos de corrosão é muito fino, a decapagem chama-se "ativação" e é a última etapa de preparo da superfície antes da eletrodeposição (MAUTONE, 1976).

A operação consiste na simples imersão das peças em uma solução de ácido — normalmente sulfúrico, devido ao seu custo —, de maneira que toda a superfície das peças tenha contato com a solução. Além de neutralizar a alcalinidade dos processos de desengraxe e de cobre alcalino, o ácido ataca a camada passiva, expondo o substrato, que posteriormente também é atacado. Uma vez que a decapagem tenha sido uniforme, pode-se prosseguir para a lavagem (SNAVELY e FAUST, 1984).

Para peças de ZAMAC, uma imersão de 30 a 45 segundos em solução de ácido sulfúrico 1% é suficiente para remover os óxidos de zinco. Após a lavagem para remoção de todos os traços de ácido, as peças ficam prontas para a eletrodeposição (GROSHART, 2000). Como a camada de cobre também precisa de ativação e de neutralização para garantir a aderência do depósito de níquel subsequente, o processo é feito em uma solução de 7% de ácido sulfúrico (GROSHART, 2000).

O controle do funcionamento da ativação é realizado por meio do teste de adesão — citado no tópico 1.4.1. — e por meio da análise visual da solução, que, caso apresente demasiada contaminação, deve ser trocada por uma nova solução.

2.6 COBRE ALCALINO CIANÍDRICO

Para acabamentos de cromo decorativo em peças de ZAMAC, geralmente são depositadas camadas de cobre e níquel antes da camada final de cromo (ARAÚJO, 2006). A primeira etapa do processo é a deposição de cobre em um banho alcalino; como a etapa seguinte, a deposição de níquel, ocorre em um eletrólito com pH ácido, é necessário, primeiramente, proteger o ZAMAC com uma camada de cobre, caso contrário, o zinco do substrato é atacado pelo processo subsequente, danificando a peça e contaminando o eletrólito de níquel. Desta forma, um dos objetivos da primeira etapa é selar a base metálica com uma camada de cobre (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?). Santos (2022) recomenda uma camada de cobre com espessura de 5 a 10 micrometros para proteção do ZAMAC.

Além disso, o ZAMAC possui porosidade, o que prejudica a aparência do acabamento final. A camada de cobre possui a capacidade de preencher esses poros, melhorando o nivelamento das peças e, consequentemente, a qualidade do acabamento (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?).

Em alguns casos, utiliza-se o banho de cobre alcalino para depositar uma fina camada protetora de cobre (cobre *strike*), seguida por um banho de cobre ácido com alta capacidade de nivelamento e de uniformização de camada, ou de um cobre

alcalino de alta eficiência (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?). A decisão de utilizar o cobre ácido depende da qualidade do substrato e do formato das peças a serem tratadas.

Como a peça que será considerada neste trabalho (capítulo 4) não possui quinas ou muitas regiões de baixa densidade de corrente, a camada depositada tende a ser mais uniforme. Paralelamente, um polimento realizado de maneira eficaz durante o pré-tratamento deve reduzir a necessidade de nivelamento da peça. Desta maneira, optou-se por depositar uma camada mais espessa de cobre alcalino, em vez da dupla camada de cobre (strike cobre alcalino + cobre ácido), visando diminuir o custo final de implementação da proposta (BARAUSKAS, 2012).

Outro objetivo do banho de cobre alcalino é de fornecer uma superfície ativa e disponível para se obter depósitos de níquel com boa aderência na etapa seguinte do processo (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?). Dentre as formulações para deposição de cobre em meio alcalino, a escolha predominante no meio industrial é a composta por cianeto, apesar de os esforços ambientais e as condições de segurança que almejam a diminuição do seu uso. Os processos não cianetados possuem desvantagens ainda não superadas, como o custo da operação, a sensibilidade a impurezas, a durabilidade do eletrólito e a dificuldade de controle dos parâmetros (CUNHA et al., 2014).

Normalmente, os eletrólitos de cobre cianídricos possuem como componentes, o cianeto de cobre, o cianeto de sódio ou potássio, o hidróxido de sódio ou potássio, o carbonato de sódio ou potássio e o sal de rochelle (tartarato de sódio e potássio) (DA SILVA E AFONSO, 2008), além de agentes abrilhantadores, niveladores, molhadores, entre outros aditivos específicos de cada fornecedor. Como os sais de potássio são mais solúveis em água, é possível trabalhar com densidades de corrente mais elevadas, além de eles permitirem uma faixa de trabalho mais ampla, suportando maiores desvios das concentrações ideais (BARAUSKAS, 2012). Por outro lado, banhos formulados com sais de potássio por congelamento, justamente devido à sua maior solubilidade (PANOSSIAN, 2001). Na prática, empresas fornecedoras de processos galvânicos possuem a formulação mais apropriada para o funcionamento ótimo com seus aditivos particulares.

Durney (1984) fornece uma composição típica de um eletrólito de cobre cianídrico formulado com sal de rochelle (tabela 2).

Tabela 2 — Parâmetros do eletrólito de cobre cianídrico.				
Cianeto de cobre (g/L)	26,0			
Cianeto de sódio total (g/L)	35,0			
Carbonato de sódio (g/L)	30,0			
Hidróxido de sódio	Suficiente para atingir o pH			
Sal de rochelle (g/L)	45,0			
Cianeto de sódio livre (g/L)	6,0			
рН	12,0 - 12,6			
Temperatura (°C)	54 – 71			
Densidade de corrente (A/dm ²)	2,15 - 4,30			
Agitação	Mecânica			
Proporção anodo:catodo	2:1			
Eficiência catódica (%)	50			

Fonte: DURNEY, 1984

Os anodos utilizados devem ser de cobre de alta pureza e devem ser, também, livres de oxigênio (OFHC) (BARAUSKAS, 2012). A principal fonte de íons metálicos para o eletrólito é o cianeto de cobre (*CuCN*). Entretanto como o meio é alcalino, é necessário utilizar um agente complexante que solubilize o cianeto de cobre. Para esse fim, utiliza-se o cianeto de sódio (*NaCN*), que reage com o cianeto de cobre para formar o complexo cianeto de cobre e sódio (*Na*₂*Cu*(*CN*)₃).

O excesso de cianeto, chamado de cianeto livre, é mantido no banho para evitar a precipitação do cobre, que gera um depósito granulado e áspero no catodo e, no anodo, gera a sua passivação, dificultando a corrosão e diminuindo a eficiência de corrente anódica (DA SILVA E AFONSO, 2008). O sal de rochelle também contribui para a complexação do cobre, além de melhorar a corrosão anódica e proporcionar um maior refinamento dos grãos depositados (BARAUSKAS, 2012). Mesmo que o carbonato não seja inicialmente adicionado na formulação do eletrólito, banhos de cobre alcalino sofrem carbonatação gradativa através de diversos mecanismos, sendo os dois seguintes os mais significativos (PANOSSIAN, 2001):

• A reação do cianeto com gás carbônico absorvido do ar:

$$2NaCN + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + 2HCN \tag{31}$$

• A reação do hidróxido com gás carbônico absorvido do ar:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \tag{32}$$

Concentrações moderadas de carbonato (30 g/L a 60 g/L) são benéficas, pois esse íon aumenta a condutividade do banho, age como tampão, melhora o poder de penetração, possivelmente forma carbonatos complexos e aumenta o limite para a densidade de corrente anódica. Por outro lado, o seu limite tolerável é de 118 g/L, o que causa redução da faixa operacional de densidade de corrente catódica, gera aspereza no depósito devido à precipitação do carbonato, diminui o brilho do acabamento, aumenta a viscosidade do banho, gerando mais perdas por arraste, e diminui a eficiência de corrente catódica (PANOSSIAN, 2001).

Por isso, recomenda-se evitar trabalhar com temperaturas superiores a 71°C, altas densidades de corrente, agitação a ar, concentrações elevadas e utilizar a água de arraste para reposição do banho, pois estas condições contribuem para o acúmulo de carbonatos no eletrólito.

Durante a operação, a tendência é de diminuição do pH, que deve ser ajustado com soda cáustica (*NaOH*) para evitar que o cianocomplexo se decomponha em gás cianídrico, altamente tóxico. O pH elevado também inibe a absorção de gás carbônico, que reage para formar carbonato (DA SILVA E AFONSO, 2008). Além disso, a concentração de hidróxido contribui para o controle da condutividade e da uniformidade de camada (BARAUSKAS, 2012).

Reações catódicas:

No catodo, ocorre a redução do cobre para sua deposição:

$$Na_2Cu(CN)_3 + e^- \rightarrow Cu^0 + 2NaCN + CN^-$$
(33)

Ao mesmo tempo, ocorre também o desprendimento de gás hidrogênio, diminuindo a eficiência do processo e consumindo mais de 20% da energia utilizada:

$$4H_2O + 4e^- \to 4OH^- + 2H_2 \tag{34}$$

• Reações anódicas:

A reação de corrosão do anodo é o oposto da reação de eletrodeposição:

$$Cu^{0} + 2NaCN + CN^{-} \rightarrow Na_{2}Cu(CN)_{3} + e^{-}$$
(35)

Há também a formação de oxigênio no anodo:

$$40H^- \to 2H_2O + O_2 + 4e^- \tag{36}$$

Além disso, o cianeto também é oxidado a cianato:

$$NaCN + 2OH^- \rightarrow NaCNO + H_2O + 2e^-$$
 (37)

A hidrólise do cianato forma bicarbonato e amônia, que é volátil:

$$NaCNO + 2H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_3 \tag{38}$$

Finalmente, o bicarbonato reage com o hidróxido para formar carbonato:

$$NaHCO_3 + NaOH \to Na_2CO_3 + H_2O \tag{39}$$

As reações 34, 37, 38 e 39 podem ser resumidas pela reação global:

$$NaCN + NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + NH_3 + 2H_2$$

$$\tag{40}$$

As reações de oxidação do cianeto ao cianato, seguida de sua hidrólise e formação de carbonato são favorecidas pela alta temperatura e pelo aumento da densidade de corrente, reforçando a necessidade de controle destes parâmetros (DA SILVA E AFONSO, 2008).

O eletrólito de cobre alcalino deve ser mantido dentro dos parâmetros através de análises titulométricas da concentração de cobre metálico, cianeto livre e hidróxido de sódio. Análises da deposição realizadas em célula de Hull são realizadas para avaliar a qualidade do depósito em pequena escala; desse modo, é possível verificar detalhes do acabamento nas regiões de alta e baixa densidade de corrente. Qualquer excesso de aditivos orgânicos no eletrólito será observado no ensaio em célula de Hull, indicando que a solução deve ser tratada por meio de filtração com carvão ativo. Peças caídas no fundo do tanque devem ser retiradas ao fim do dia de trabalho, e pausas periódicas devem ser realizadas na produção para limpar o fundo do tanque (SILLOS e CASTRO, 2012).

2.7 NÍQUEL BRILHANTE

A função da camada intermediária de níquel é fornecer uma base resistente, durável, aderente e dúctil. Eletrólitos modernos de níquel utilizam aditivos que proporcionam depósitos muito nivelados, com aspecto brilhante e espelhado. O níquel protege o metal base contra corrosão e, combinado com a camada subsequente de cromo, proporciona um acabamento de alta durabilidade (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?; DIBARI, 2012).

As soluções utilizadas para a deposição de níquel brilhante são, normalmente, variações da solução de *Watts*, compostas por sulfato de níquel ($NiSO_4$), cloreto de níquel ($NiCl_2$) e ácido bórico (H_3BO_3), além de aditivos abrilhantadores, niveladores e molhadores (DIBARI, 2012).

O sulfato de níquel é a principal fonte de íons metálicos para a solução, enquanto o cloreto é responsável por aumentar a condutividade do eletrólito e por promover a corrosão anódica. O ácido bórico ajuda a formar depósitos mais dúcteis (DIBARI, 2012). Mautone (1976) afirma que é uma prática comum adicionar ácido bórico ao eletrólito, para que o ácido aja como tampão. Entretanto como o pKa do ácido bórico é de 9,2, ele só possui efeito tamponante na faixa de pH 9. Como o eletrólito de níquel costuma operar por volta de pH 4, o real efeito do ácido bórico é de uma leve complexação dos íons de níquel (MAUTONE, 1976).

Para proporcionar o aspecto brilhante desejado, foram desenvolvidos aditivos que, em pequenas proporções, interferem no depósito, conferindo as propriedades desejadas. Ao menos dois aditivos orgânicos complementares costumam ser utilizados: o primeiro proporciona, inicialmente, depósitos brilhantes, porém o aumento da espessura da camada inibe o aspecto reflexivo. É comum usar compostos que contenham grupos sulfônicos, como o ácido benzenodissulfônico e o trisulfônico, e grupos sulfonamidas, como a benzenossulfonamida e a sacarina. O composto orgânico é reduzido no catodo, controlando a estrutura e o crescimento dos cristais de níquel, enquanto o enxofre é incorporado ao depósito como sulfeto. Os acabamentos de níquel brilhantes contêm de 0,06% a 0,12% de enxofre (DIBARI, 2012); o segundo aditivo geralmente é chamado de nivelador, pois suaviza a superfície conforme o depósito se torna mais espesso. Os niveladores não contêm enxofre e normalmente são compostos orgânicos insaturados e solúveis, que introduzem carbono ao depósito, como formaldeído, cumarina, etilenocianidrina e butinodiol (DIBARI, 2012).

Também é uma prática comum utilizar agentes molhadores para a redução da tensão superficial, diminuindo a perda por arraste e a oclusão de hidrogênio no depósito, que forma *pittes* e prejudica a qualidade do acabamento (ver capítulo 1.3.6.).

Empresas fornecedoras de processos galvânicos possuem a formulação otimizada para funcionamento com seus aditivos, porém Dibari (2012) apresenta uma formulação genérica do banho de *Watts*:

Tabela 3 — Parâmetros do eletrólito de níquel brilhante.				
Sulfato de níquel hexahidratado (g/L)	225 a 300			
Cloreto de níquel hexahidratado (g/L)	37 a 53			
Ácido bórico (g/L)	30 a 45			
Temperatura (°C)	44 a 65			
Agitação	Ar ou mecânica			
Densidade de corrente catódica (A/dm ²)	3 a 11			
Proporção anodo:catodo	2:1			

рН	3,0 a 4,2	
	Fonte: DIBARI, 2012.	

É comum observar eficiências catódicas em torno de 96,5%, normalmente variando entre 93 e 97% para banhos de níquel-watts (DIBARI, 2012).

O tempo de eletrodeposição varia dependendo da espessura desejada. Para aplicações em ambientes mais agressivos, é necessária uma camada mais grossa, visto que a resistência do acabamento contra a corrosão é função direta da espessura da camada de níquel. No *Quality Metal Finishing Guide* (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?), recomenda-se uma camada mínima de 10 microns de níquel brilhante, seguida de uma camada de 0,1 microns de cromo decorativo para aplicações em ambientes amenos.

Anodos de níquel eletrolítico são amplamente utilizados, seja em forma de barras de níquel ou de pedaços dentro de uma cesta de titânio, e têm o objetivo não apenas de conduzir a corrente elétrica de forma uniforme sobre o catodo, mas também de repor os íons de níquel consumidos. Como regra geral para a eletrodeposição de metais, é desejável utilizar anodos um pouco menores do que o catodo, de maneira a evitar uma corrente excessiva em sua parte inferior, o que pode provocar a queima do depósito nessa região do catodo (figura 5) (NICKEL INSTITUTE, 2014).



Figura 5 — Posicionamento dos anodos e catodos para otimizar distribuição de corrente.

Durante a operação, forma-se um resíduo insolúvel na superfície dos anodos, que, ao se dispersar pelo eletrólito, pode causar aspereza na peça. Sendo assim, recomenda-se o uso de sacos de anodos de polipropileno, algodão ou PVC para reter este material particulado (NICKEL INSTITUTE, 2014; JORDÁ, 2005).

Reações catódicas:

No catodo, ocorre a deposição do níquel e a formação de hidrogênio gasoso:

$$Ni^{2+} + 2e^- \to Ni^0 \tag{41}$$

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{42}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + OH^- \tag{43}$$

A redução do H^+ na reação de evolução de hidrogênio é a principal responsável pela queda na eficiência catódica, gerando porosidade no depósito caso sejam utilizadas correntes muito altas ou caso a tensão superficial seja elevada a ponto de

Fonte: Nickel Institute, 2014.

não permitir o desprendimento das bolhas de hidrogênio com a agitação (DENNIS e SUCH, 1993).

• Reações anódicas:

As possíveis reações no anodo são, em ordem de prioridade, a oxidação do níquel metálico, a evolução de oxigênio e a oxidação do cloreto:

$$Ni^0 \to Ni^{2+} + 2e^- \tag{44}$$

$$40H^- \to 2H_20 + O_2 + 4e^- \tag{45}$$

$$2Cl^- \to Cl_2 + 2e^- \tag{46}$$

Dibari (2012) afirma que a eficiência anódica em banhos de níquel normalmente é de 100%, fazendo a oxidação do níquel nos anodos acontecer preferencialmente.

Assim como o eletrólito de cobre, os parâmetros da solução devem ser controlados através de titulações no laboratório. Tipicamente, são feitas análises da concentração de níquel metálico, íon cloreto e ácido bórico. O pH deve ser controlado utilizando um pHmetro. No manual técnico de tratamento de superfícies de Sillos e Castro (2012), são listados métodos de tratamentos para contaminações orgânicas utilizando carvão ativo, peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio, além de métodos para tratar contaminações metálicas utilizando chapas seletivas. A célula de Hull também é uma aliada para a resolução de problemas no níquel, mostrando as características do depósito em todas as regiões da peça.

2.8 CROMO DECORATIVO

A deposição de cromo costuma ser realizada industrialmente a partir de soluções de trióxido de cromo (CrO_3), com o cromo em sua forma hexavalente, chamado comumente de ácido crômico (H_2CrO_4) (DENNIS e SUCH, 1993). Apesar de quimicamente incorreto, boa parte da literatura se refere ao trióxido de cromo, que é sólido, como ácido crômico, que é a sua forma hidratada (SNYDER, 2012).

Em sua forma hexavalente (Cr^{6+}), o cromo é altamente tóxico, apresentando riscos ambientais e para a saúde, o que fez com que criassem incentivos para o

desenvolvimento de processos utilizando o cromo trivalente (Cr^{3+}). Apesar de atualmente existirem versões comerciais do processo trivalente, com suas vantagens e desvantagens, o eletrólito com cromo hexavalente investigado por *Sargent* há mais de um século permanece sendo o mais utilizado no mercado (DENNIS e SUCH, 1993).

Estes banhos possuem formulação simples, porém operam com baixa eficiência catódica, sendo compostos convencionalmente por ácido crômico e por sulfato (SO_4^{2-}) , como "catalisador". Outras formulações utilizam o fluoreto (F^-) ou o hexafluorossilicato (SiF_6^{2-}) , juntamente ou no lugar do ânion sulfato (MAUTONE, 1976). Comercialmente, existem opções de processos de "cromo autorregulável", que utilizam catalisadores secundários para facilitar o controle do processo e para aumentar a sua eficiência catódica. De acordo com Mautone (1976), estes ânions são chamados de catalisadores erroneamente, pois são consumidos durante o processo.

Apesar da sua formulação simples, o mecanismo de deposição do cromo ainda não possui uma explicação plenamente satisfatória (DENNIS e SUCH, 1993). Mesmo com o eletrólito sendo feito a partir de cromo hexavalente, é pouco provável que a eletrodeposição ocorra a partir desta forma, pois o cromato $(CrO_4^{2^-})$ é um complexo interno de grande estabilidade. Além disso, sabe-se que é necessária a presença de uma pequena quantidade de cromo trivalente na solução para que ocorra a eletrodeposição (MAUTONE, 1976). Acredita-se que o ácido crômico seja reduzido pelo hidrogênio formado no catodo e reduza gradativamente a sua valência, passando por Cr^{3+} e Cr^{2+} , até chegar ao seu estado metálico, Cr^0 ; no entanto há divergências sobre este mecanismo (DENNIS e SUCH, 1993).

Utilizando os tipos de banho investigados por *Sargent*, a concentração de ácido crômico não é crítica, podendo variar entre 150 até 500 g/L, a depender das características desejadas. Porém para um acabamento decorativo, é importante manter a proporção CrO_3 : SO_4^{2-} próxima a 100:1 (DENNIS e SUCH, 1993). O efeito da adição de sulfato ao banho pode ser observado em um teste de laboratório comum em célula de Hull: a adição diminui o poder de penetração do depósito, o que gera menos queimas nas regiões de alta densidade de corrente, mas dificulta a deposição nas regiões de baixa densidade de corrente.

A figura 6 demonstra que a distribuição de corrente sobre o catodo não é uniforme: as áreas mais distantes do anodo recebem menos corrente do que as áreas

mais próximas, gerando regiões de baixa e alta densidade de corrente, que terão depósitos de espessura proporcional à corrente recebida (DIBARI, 2012).



Figura 6 — Distribuição de corrente sobre um catodo com formato irregular.

Fonte: DIBARI, 2012.

Eletrólitos de cromo costumam ter baixa penetração e baixa uniformidade de camada. Em peças irregulares ou com mau dimensionamento das gancheiras, é comum observar a queima do depósito em regiões de alta densidade de corrente e, ao mesmo tempo, pouca ou nenhuma deposição nas regiões de baixa densidade. Os banhos com concentrações de ácido crômico entre 250 e 300 g/L possuem mais uniformidade na eletrodeposição. Por outro lado, os banhos com concentrações entre 400 e 500 g/L possuem maior condutividade, necessitando uma menor ddp (diferença de potencial) para alcançar determinada corrente, além de serem menos sensíveis a variações de concentração e a contaminações, embora sejam mais caros para sua instalação e gerem mais perdas por arraste (DENNIS e SUCH, 1993).

A faixa de tensão utilizada habitualmente é de 4 a 10 V, e é recomendada uma espessura mínima de 0,1 micrometros para a manutenção da qualidade do acabamento (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?), mas na prática é selecionada a corrente que melhor proporciona o aspecto brilhante e uniforme do acabamento cromado, sem queimas e sem falhas na cobertura. A

densidade de corrente que gera depósitos satisfatórios está ligada à temperatura do eletrólito: quanto maior a densidade de corrente, maior a temperatura necessária para evitar a queima do depósito. Além disso, para cada concentração de ácido crômico, há também uma temperatura ótima que permite trabalhar com uma maior faixa de densidades de corrente (DENNIS e SUCH, 1993).

A eficiência de corrente catódica dos banhos de cromo é baixa, variando de 6 a 16%, e a maior parte da corrente é utilizada para a evolução de hidrogênio (equação 42), sendo que os eletrólitos menos concentrados possuem as maiores eficiências (DENNIS e SUCH, 1993).

São utilizados anodos insolúveis de chumbo estanhoso na eletrodeposição de cromo, visto que anodos de cromo não seriam economicamente viáveis e se dissolveriam rapidamente no banho, aumentando a concentração de ácido crômico. Quando operados corretamente, é formado um filme marrom de peróxido de chumbo (PbO_2) na superfície dos anodos, que catalisa a reoxidação do cromo trivalente formado no catodo de volta para cromo hexavalente (equações 50 e 51) (DENNIS e SUCH, 1993). Quando os anodos estão imersos no eletrólito sem a passagem de corrente, a película de peróxido de chumbo reage com a solução de cromo para formar cromato de chumbo $(PbCrO_4)$, que tem uma cor amarelada. Anodos com parte considerável da superfície coberta por este filme de cromato prejudicam a eletrodeposição, de modo que é necessário, então, remover o filme passivo que diminui a penetração do banho (SILLOS e CASTRO, 2012).

No *Electroplating Engineering Handbook*, Durney (1984) recomenda a utilização de um eletrólito do tipo *Sargent* de baixa concentração para depósitos de cromo decorativo:

Ácido crômico (g/L)	249
Ácido sulfúrico (g/L)	2,5
Proporção ácido crômico:ácido sulfúrico	100:1
Temperatura (°C)	43 – 49
Agitação	Sem agitação
Densidade de corrente catódica (A/dm ²)	10 – 22

Tabela 4 — Parâmetros do eletrólito de cromo decorativo.

Proporção anodo:catodo	2:1	
Fonte: DURNEY, 1984		

Várias teorias foram propostas para explicar o mecanismo de eletrodeposição do cromo hexavalente. Snyder (2012) indica as múltiplas reações, que são um consenso, sem entrar em detalhes do mecanismo. O cromo hexavalente está presente em água nas formas de cromato CrO_4^{2-} e dicromato $Cr_2O_7^{2-}$:

$$CrO_3 + H_2O \to H_2CrO_4 \to CrO_4^{2-} + 2H^+$$
 (47)

$$2H_2CrO_4 \to H_2Cr_2O_7 \to Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + H_2O$$
(48)

• Reações catódicas:

A reação de deposição pode ser escrita como:

$$Cr_2 O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \xrightarrow{SO_4^{2-}} 2Cr^0 + 7H_2O$$
 (49)

Alguns autores acreditam que a deposição não ocorre diretamente a partir do cromo hexavalente, de maneira que existem etapas intermediárias nesta reação, reduzindo gradativamente a valência do cromo até chegar a zero (DENNIS e SUCH, 1993; MAUTONE, 1976).

A reação de deposição possui menos de 20% de eficiência, sendo a maior parte da corrente utilizada na evolução de hidrogênio no catodo:

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{42}$$

A alta formação de hidrogênio gasoso causa a dispersão de substâncias tóxicas pela atmosfera local, gerando a necessidade de um agente molhador que gere uma camada de espuma na superfície do eletrólito e, assim, diminua as condições insalubres (ver tópico 1.3.6). Além disso, deve-se trabalhar com um exaustor acoplado com um lavador de gases.

Também se forma cromo trivalente no catodo:

$$Cr_2 O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \to 2Cr^{3+} + 7H_2 O$$
 (50)

• Reações anódicas:

O cromo trivalente é novamente oxidado no anodo, utilizando o filme de peróxido de chumbo como catalisador:

$$2Cr^{3+} + 3O_2 + 14H^+ \xrightarrow{PbO_2} 2CrO_3 + 6e^-$$
(51)

Esta reação ajuda a manter em equilíbrio a concentração de cromo trivalente no eletrólito. Caso haja excesso deste composto, é possível realizar a eletrólise com uma proporção anodo:catodo de 10:1 utilizando varetas de ferro como catodo, favorecendo a oxidação do cromo trivalente no anodo (SILLOS e CASTRO, 2012).

O filme de peróxido de chumbo, de cor "marrom chocolate" é formado no anodo durante a operação do banho (DENNIS e SUCH, 1993):

$$Pb + 40H^{-} \to PbO_2 + 2H_2O + 4e^{-}$$
 (52)

Esta reação consome uma pequena parte da energia que chega ao anodo, de modo que ele é considerado como inerte, tendo uma grande durabilidade. A reação principal no anodo é a formação de oxigênio gasoso, que também contribui com a dispersão de substâncias pelo ar:

$$40H^- \to 2H_20 + 0_2 + 4e^- \tag{45}$$

Para o controle do processo, a concentração de ácido crômico pode ser avaliada utilizando um densímetro ou o método de análise titulométrico. O teor de sulfato pode ser analisado por precipitação no laboratório ou utilizando uma célula de Hull, que apresenta a penetração do banho, relacionada à concentração do íon sulfato na solução (SILLOS e CASTRO, 2012).

3 EQUIPAMENTOS

O objetivo deste trabalho é propor o projeto de uma linha de produção de acabamentos cromados, baseando-se em uma peça já projetada e utilizada no mercado. Uma vez selecionada a peça, a primeira decisão a ser tomada é acerca do tipo de operação a ser adotada: manual ou automática. Apesar das vantagens relacionadas ao controle do processo, à quantidade menor de operadores e a menores riscos à saúde, o custo de implantação de uma linha automática é mais elevado, sendo utilizado normalmente para produções elevadas em empresas estabelecidas no mercado. Este projeto considera uma linha de produção manual, que permite maior flexibilidade e necessita de um menor capital inicial (DURNEY, 1984; MOLL e DURNEY, 1984). Além disso, existem três métodos para a eletrodeposição de um acabamento: em banho estático, tambores rotativos ou processo contínuo.

- O processo em banho estático ocorre por bateladas em tanques retangulares contendo o eletrólito. Os tanques usualmente possuem três barramentos condutores em paralelo: dois nas laterais, onde são suspensos os anodos, e um central, onde ficam conectadas as peças que agem como catodo. Também existem os tanques com cinco barramentos equidistantes (três anódicos e dois catódicos), para melhor aproveitamento do espaço. Os barramentos são isolados dos tanques e ligados à fonte de corrente elétrica (retificador de correntes); as peças são conectadas ao barramento catódico através de um instrumento denominado "gancheira", que sempre deixa marcas nas peças (MAUTONE, 1976).
- A operação em tambores tem a finalidade de realizar o acabamento em peças pequenas, em grandes quantidades, o que torna a operação de carregamento das gancheiras inviável. Também são utilizados tambores rotativos quando não pode haver marcas da gancheira ou quando não há pontos de apoio para "engancheirar" (MAUTONE, 1976). São utilizados tanques retangulares com dois barramentos anódicos e, entre eles, um tambor sextavado com diversas perfurações, que gira imerso no eletrólito. As peças são colocadas dentro do tambor, onde há dois cabos catódicos ligados ao retificador. Como o contato com a fonte de energia não é fixo, há uma menor passagem de corrente elétrica (MAUTONE, 1976).

 O processo contínuo possui aplicação limitada e, por isso, é utilizado geralmente em produtos siderúrgicos, como tiras e arames, que passam continuamente por um tanque cumprido e estreito, deslocando-se no meio do tanque entre os anodos com velocidades que podem ser superiores a 30m/min, em tanques que podem ser maiores do que 120 metros (MAUTONE, 1976).

Como o processo de cromo decorativo possui baixa eficiência catódica, ele requer uma corrente elevada e contato contínuo, o que é um fator limitante para a realização deste processo em tambores rotativos (SINGLETON, 2012); dessa forma, o método em banho estático é a única opção viável.

Após selecionar o tipo de processo, é necessário, então, definir a base de cálculo para o dimensionamento dos equipamentos, ou seja, a quantidade de peças produzidas por hora (CJI PROCESS SYSTEMS, 2012), calculada a partir da duração da etapa limitante do processo.

3.1 TANQUES

O principal propósito dos tanques para eletrodeposição é conter a solução eletrolítica, sem vazamentos e sem contaminações, durante o período de tempo desejado (DAVIS et al., 1984). Os tanques devem ser resistentes a ácidos e a danos físicos, além de inertes, não condutores de corrente elétrica e ficar isolados do solo para evitar deterioração de sua base (BERBEO e PÉREZ, 2018).

Atualmente, entre instalações e fabricantes de tanques para galvanoplastia, é comum encontrar muitos tanques fabricados em polipropileno, mas outras opções também podem ser encontradas, como diferentes polímeros, cerâmica, ou aço-carbono revestido (DAVIS et al., 1984).

Os tanques tipicamente possuem seção retangular. Eles podem ter reforços nas laterais, que dão maior suporte, aumentando a durabilidade dos tanques; o fundo do tanque pode ter diferentes conformações e inclinações, em vez de ser plano, para que a sedimentação do material particulado ocorra preferencialmente em uma região e para que haja menos desperdício de solução quando o tanque for esvaziado para manutenções. Apesar das vantagens, estes acessórios adicionais encarecem o projeto final (DAVIS et al., 1984).



Fonte: DAVIS et al., 1984.

Figura 8 — Tanque com suportes laterais para reforço da estrutura.



Fonte: DAVIS et al., 1984.





Fonte: DAVIS et al., 1984.

No Manual Técnico de Tratamentos de Superfícies, Sillos e Castro (2012) apresentam equações de dimensionamento dos tanques eletrolíticos, considerando um barramento catódico de um lado do tanque, onde estão as peças, e um barramento anódico do outro lado do tanque.

• Determinação do comprimento do tanque:

$$C = \frac{N*(5+c)*(5+h)}{(H-20)} + 10 + w$$
(53)

Sendo,

C = comprimento do tanque [cm]

- H = altura do nível da solução [cm]
- c = comprimento ocupado por cada peça [cm]
- h = altura ocupada por cada peça [cm]
- w = curso da agitação catódica [cm] (normalmente w = 10 cm)
- N = número de peças por batelada

Os termos (5 + c) e (5 + h) representam o espaço ocupado por cada peça, considerando 5 cm de espaçamento entre as peças em cada direção. O termo (H - 20) é o espaço vertical disponível para as peças. Nele, a altura do líquido é subtraída de 5 cm abaixo da superfície, para garantir que as peças na parte superior da gancheira estejam completamente submersas, e 15 cm do fundo do tanque, para que haja espaço para a sedimentação de material particulado que, em suspensão, causa aspereza nas peças. A fração representa o espaço mínimo para o posicionamento das gancheiras, sendo, então, adicionado o espaço para agitação mecânica do catodo e 10 cm extras. Nesta equação, C e H são desconhecidos. Estipula-se valores de H para calcular C, então, adota-se os valores mais razoáveis.

• Determinação da largura do tanque:

$$L = 15 + 5,66 * l \tag{54}$$

Sendo:

L = largura do tanque, distância entre o barramento catódico e anódico [cm]
 l = largura que as peças ocupam no banho [cm]

A largura do tanque é calculada para que haja o espaçamento ideal entre as peças e os anodos para uma distribuição de corrente homogênea por toda a peça. Com um espaçamento excessivo, seria necessária uma tensão mais elevada para alcançar a corrente desejada, representando um maior gasto energético. Já um espaçamento muito pequeno geraria uma densidade de corrente muito alta nas partes mais próximas, causando queima nas peças, além de não proporcionar espaço suficiente para que as gancheiras sejam inseridas no tanque, pois devem passar entre os barramentos anódicos e catódicos.

É importante considerar que esta não é uma linha automática; então, a distância entre o barramento catódico e o anódico deve possuir uma largura suficiente para que o movimento de inserção e remoção das gancheiras pelos operadores possa ser feito de maneira natural e ágil sem derrubar peças no tanque.

3.2 GANCHEIRAS

As gancheiras são um equipamento indispensável para o bom processamento das peças. Gancheiras mal projetadas podem comprometer a qualidade das peças, o custo de processamento e a produtividade do setor (NOPPENEY, 1972). A partir do tamanho dos tanques, é possível determinar as dimensões das gancheiras, conforme representado por Heimke (2012):





Fonte: HEIMKE, 2012.

• Dimensão Ag - altura da gancheira:

É a distância entre o barramento catódico e os pés da gancheira. A gancheira deve ficar distante do fundo do tanque, para que haja espaço para a sedimentação do lodo. Além disso, deve haver ao menos 5 cm de distância entre as peças superiores e a superfície do eletrólito, sendo necessário verificar constantemente o nível da solução devido ao arraste e à evaporação (HEIMKE, 2012).

• Dimensão Bg - distância entre o gancho do catodo e a primeira peça:

Removendo cerca de 15 cm do espaço entre o fundo da gancheira e o fundo do tanque, a dimensão Bg irá definir o espaço vertical disponível para as peças.

• Dimensão Cg - comprimento da gancheira:

O comprimento da gancheira está diretamente relacionada à quantidade de gancheiras que cabe em cada tanque. Aumentando a quantidade, é possível ter gancheiras menores e mais leves. A relação entre quantidade de gancheiras e o seu comprimento horizontal irá afetar o ritmo e os custos de produção (HEIMKE, 2012). Esta dimensão também é a direção da agitação mecânica do catodo, sendo importante, portanto, não ocupar todo o comprimento do tanque com gancheiras, deixando espaço para a movimentação horizontal (HEIMKE, 2012).

• Dimensão Dg - largura da gancheira:

A gancheira deve possuir uma largura máxima que permita que ela seja inserida manualmente entre o barramento do catodo e do anodo sem que peças sejam derrubadas no fundo do tanque (HEIMKE, 2012).

• Dimensão Eg - distância entre os ganchos catódicos:

Nem todas as gancheiras possuem mais de um ponto de apoio para o barramento catódico, porém a sua presença confere maior estabilidade para a gancheira durante a agitação mecânica (HEIMKE, 2012). Os ganchos podem possuir diferentes formatos (figura 11), que serão selecionados de maneira a proporcionar melhor contato com o barramento e melhor estabilidade da gancheira.

Figura 11 — Tipos de gancho.



Fonte: HEIMKE, 2012.

Estes ganchos são feitos de cobre, devido à condutividade elétrica do material. O corpo da gancheira, por outro lado, também pode ser fabricado em cobre, latão, aço, aço inoxidável ou alumínio (HEIMKE, 2012). A literatura sugere que normalmente elas são feitas de cobre, também devido à sua melhor condutividade (NOPPENEY, 1972; TILTON, 1984; HEIMKE, 2012; BERBEO e PÉREZ, 2018), entretanto é comum encontrar gancheiras feitas de aço em indústrias brasileiras, porque, embora o aço tenha menor condutividade elétrica, o seu custo para produção é menor.

O corpo da gancheira deve ser resistente o suficiente para suportar o peso das peças, além de eventuais impactos durante o seu transporte. Além disso, Tilton (1984) afirma que, em uma operação manual, a gancheira com peças não deve pesar mais do que 9kg e deve ser pequena o suficiente para ser carregada sobre os tanques pelos operadores. A figura 12 apresenta possíveis formatos para a construção do corpo da gancheira.

Figura 12 — Tipos de gancheira: A - coluna única; B - tipo T; C - tipo caixa; D - múltiplas colunas.



Fonte: HEIMKE, 2012.

As peças são presas ao corpo da gancheira através das pontas, sendo fixadas por gravidade ou, mais comumente, por pontas flexíveis que exercem pressão contra a peça. Normalmente, são feitas de aço inoxidável, mas também é possível encontrar pontas de bronze fosforoso. É necessário um material com grande resistência à corrosão, pois estas pontas estão direta e constantemente expostas às soluções eletrolíticas (TILTON, 1984).

Um conceito muito importante em galvanoplastia é o de "superfícies significativas". Na maioria dos produtos, não é exigido o mesmo padrão de qualidade para todas as áreas da peça. Geralmente, as superfícies significativas são as partes

visíveis, essenciais para a aparência ou para o funcionamento do produto montado, e o padrão de qualidade é imposto somente sobre essas partes (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?).

O design das pontas deve ser pensado para que o contato com a peça ocorra em uma área não significativa, pois no ponto de contato sempre haverá marcas no acabamento. Além disso, o contato deve ocorrer de maneira adequada para que ocorra o fluxo de corrente elétrica e deve ser feito de maneira a facilitar o carregamento e descarregamento das peças (HEIMKE, 2012).

Dificilmente, um acabamento tem a mesma espessura ao longo de toda a superfície da peça, entretanto as peças devem ser posicionadas nas gancheiras de maneira que as superfícies significativas tenham uma camada o mais uniforme possível. Ademais, o posicionamento deve ser pensado para que a solução possa escorrer de volta para o tanque, uma vez que a gancheira seja desconectada e levantada do barramento catódico. Caso um pouco de solução fique presa dentro da peça, ela será arrastada para fora do banho e perdida, representando maiores custos do processo e maiores custos com tratamento de efluentes, além de posar um risco de contaminação para os processos seguintes. Também deve ser evitado que se formem bolsões de ar em regiões significativas da peça, pois a solução não será capaz de alcançar estas áreas, causando falhas no acabamento (METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION, 198-?).

O posicionamento das peças deve ser escolhido antes do início dos cálculos, pois o dimensionamento dos tanques depende da altura, do comprimento e da largura da peça em relação ao seu posicionamento. Tendo feito o dimensionamento do tanque da etapa limitante, é possível, então, realizar os cálculos para as gancheiras a partir do comprimento do tanque e da altura do eletrólito (SILLOS e CASTRO, 2012):

$$nc = \frac{C - 10 - w}{5 + c} \tag{55}$$

$$nh = \frac{H-20}{5+h} \tag{56}$$

Sendo:

nc = número de peças ao longo do comprimento do banho nh = número de peças ao longo da altura do banho As peças são posicionadas respeitando o espaçamento de 5 cm entre as suas pontas. *nc* representa a quantidade de peças na horizontal do banho, considerando apenas uma gancheira. Caso a gancheira calculada seja muito grande ou muito pesada para ser carregada manualmente, o valor de *nc* pode ser dividido pela quantidade de gancheiras desejadas em um tanque, adotando-se os valores mais convenientes.

Os parâmetros deste cálculo fornecem uma base para o dimensionamento da gancheira; no entanto muitas vezes a gancheira ideal é encontrada por meio da tentativa e erro (TILTON, 1984). Com o design inicial pronto, busca-se otimizar o espaçamento entre as peças, a quantidade de peças, o design das pontas, a quantidade de gancheiras e o peso da gancheira.

Uma vez pronta, a gancheira deve ser revestida com material plástico isolante, com exceção das partes de contato com as peças e com o barramento, caso contrário toda a superfície condutora sofrerá eletrodeposição. A gancheira deve, primeiramente, ser tratada com jateamento abrasivo para limpeza da superfície; em seguida, deve-se aplicar um verniz *primer*, para melhorar a aderência do plástico; e, por último, deve ser feito o revestimento com plastisol, curado a 200 °C (HEIMKE, 2012).

Conforme a gancheira é utilizada, suas pontas tendem a engrossar, devido à eletrodeposição, até o momento em que o contato com as peças se torna deficiente e se iniciam problemas de qualidade. Além disso, o revestimento plástico também tende a apresentar defeitos, como furos ou rasgos, que se tornam pontos de acúmulo de solução, arrastada de tanque em tanque, tornando mais provável a contaminação dos eletrólitos.

Toda linha de galvanoplastia precisa de processos para a reforma das gancheiras e para remover as camadas depositadas nelas por processos de desplacamento, sejam eles eletrolíticos ou realizados através da utilização de ácido nítrico, visto que o mau estado de conservação deste equipamento é extremamente prejudicial ao setor (NOPPENEY, 1972). O dimensionamento desses processos não será abordado neste projeto, pois as empresas fornecedoras de processos galvânicos possuem suas próprias formulações para os desplacantes eletrolíticos, que atuam de maneira ideal com o processo realizado.

3.3 RETIFICADORES

Um retificador de correntes pode ser dividido em três principais componentes: um transformador, um dispositivo que controla a saída de corrente contínua e um elemento retificador que converte a corrente alternada que chega da rede para a corrente contínua necessária para o processo (DYNAPOWER & RAPID POWER CORP., 2012). A corrente necessária para cada tanque é o produto da área superficial total pela densidade de corrente recomendada para o processo (SILLOS e CASTRO, 2012):

$$I = s * N * j \tag{57}$$

Sendo:

I = Intensidade de corrente necessária no retificador [A]

s =área superficial de cada peça [dm²]

N = número de peças por batelada

 $j = \text{densidade de corrente } [A/dm^2]$

Uma vez determinada a corrente a ser utilizada em cada tanque, é selecionado um retificador com capacidade superior à corrente necessária.

3.3 RINSAGEM

Toda vez que uma gancheira carregada com peças é retirada de um tanque onde foi realizado um tratamento superficial, ela fica coberta por um filme da solução contida no tanque. Caso não seja removido, este filme causará interferência nos processos seguintes, podendo causar manchas, depósitos frágeis, descascamento e, inevitavelmente, contaminação das próximas etapas (PINKERTON e GRAHAM, 1984b).

A rinsagem pode ser definida como uma operação de diluição, que tem como objetivo diluir os resíduos aderidos à superfície da peça após a operação anterior até o ponto em que tais resíduos sejam insignificantes e não afetem a qualidade das peças ou dos eletrólitos subsequentes. Uma rinsagem eficiente ocorre quando esses objetivos são alcançados utilizando o mínimo de água possível, sendo necessário um

dimensionamento apropriado desta operação que, frequentemente, é negligenciada (PINKERTON e GRAHAM, 1984b).

Sabe-se que um tratamento superficial de qualidade só pode ser alcançado quando se trabalha com peças limpas e eletrólitos com pureza controlada. Dessa maneira, a rinsagem entre cada uma das etapas do processo é necessária para a manutenção dessas duas condições fundamentais (PINKERTON e GRAHAM, 1984b).

A operação consiste em realizar a lavagem das gancheiras em tanques com água limpa, preferencialmente água desmineralizada. A solução arrastada para dentro do tanque, também conhecida como *drag-in*, possui a concentração do eletrólito anterior. A solução arrastada para fora do tanque de rinsagem, conhecida como *drag-out*, possui a concentração deste tanque, assumindo uma mistura completa e instantânea. Considerando que os volumes arrastados são sempre iguais, é possível perceber, através do balanço de massa, que a concentração de sais no tanque de rinsagem rapidamente aumenta, pois o *drag-in* é mais concentrado do que o *drag-out* (MOONEY, 2000).

 $m_{entra} - m_{sai} = m_{acumulada}$

 $V_{entra} * C_{drag-in} - V_{sai} * C_{drag-out} = m_{acumulada}$ $V * (C_{drag-in} - C_{drag-out}) = m_{acumulada}$

Como $C_{drag-in} > C_{drag-out}$: $m_{acumulada} > 0$

Mooney (2000) afirma que buscar uma diluição de 1000:1, ou seja, 0,1% da concentração do eletrólito, é um bom ponto de partida. Consequentemente, é necessário que, no tanque de rinsagem, haja também a entrada de água limpa para realizar a sua diluição e evitar o acúmulo de sais, a fim de que a operação se mantenha funcionando. A vazão da entrada de água limpa deve ser definida de maneira a haver equilíbrio entre a entrada e a saída de sais do tanque de lavagem, para que a concentração se mantenha baixa e constante; então, o excesso de solução transborda do tanque e é canalizado para a estação de tratamentos (MOONEY, 2000).



Figura 13 — Esquema de rinsagem com um estágio.

Um dos métodos de rinsagem mais utilizado na indústria é a "lavagem em contracorrente"; nele, são utilizados mais de um tanque de lavagem, e a água limpa é inserida no último tanque. A solução que transborda deste último tanque é alimentada no tanque precedente, sendo utilizada mais de uma vez para realizar a diluição, o que gera uma economia de água considerável — razão da popularidade deste método.



Figura 14 — Esquema de rinsagem em contracorrente.

Mooney (2000) ainda recomenda o uso de um tanque de recuperação antes das lavagens. Todas as gancheiras passam por este tanque duas vezes: antes de entrar no tanque de eletrodeposição e imediatamente após sair dele, de maneira que sua concentração se equilibre em 50% da concentração do tanque de processo, o que diminui a massa perdida nas lavagens, pois metade do arraste é retornado para o eletrólito.

Sillos e Castro (2012) propõem uma equação simplificada, que relaciona a vazão da água de lavagem com o número de tanques com cascata em contracorrente:

$$Q_l = \left(\frac{V_{in}}{t}\right) * \sqrt[n_l]{\left(\frac{C_a}{C_n}\right)}$$
(58)

Sendo:

Q_l = Vazão da água de lavagem [L/min]
 V_{in} = Volume de solução arrastada para a lavagem [L]
 t = tempo entre duas cargas [min]

 C_a = concentração do contaminante no líquido arrastado [g/L] C_n = concentração do contaminante no último tanque de lavagem [g/L] n_l = número de tanques de lavagem

O primeiro termo da equação representa a concentração do *drag-in*, enquanto o segundo termo é a taxa de lavagem. Pode-se fixar uma quantidade de cascatas de lavagem para calcular a vazão da água, ou o contrário: definir uma vazão limite e calcular a quantidade de tanques para que esta condição seja respeitada.

Quanto ao tamanho do tanque de lavagem, Pinkerton e Graham (1984b) afirmam que o volume influencia apenas a velocidade em que a concentração de equilíbrio é alcançada, mas que não influencia na concentração de equilíbrio. Dessa forma, para o volume do tanque, basta que as suas dimensões sejam suficientes para ser possível inserir completamente uma gancheira com sobra de espaço nas laterais para que a operação de lavagem seja feita de maneira ágil.

3.4 AQUECIMENTO

Em processos de eletrodeposição, o aumento da temperatura beneficia a atividade molecular, a solubilidade das substâncias e a atividade superficial; portanto várias etapas do processo trabalham em temperaturas acima da ambiente, de modo que é necessário um adequado controle da temperatura (RICHARDS, 2000).

A forma de aquecimento mais utilizada atualmente é através do uso de resistências elétricas imersas nos tanques eletrolíticos, que ficam suspensas verticalmente na borda dos tanques. Como estão em contato direto com soluções que muitas vezes são agressivas, devem ser feitas de um material que seja resistente ao ataque químico dos banhos. Com revestimentos de inox, teflon, chumbo, vidro térmico ou quartzo, o material mais adequado para cada resistência em cada banho deve ser recomendado pelo fornecedor do processo (BERBEO e PÉREZ, 2018; RICHARDS, 2000).

Pinkerton e Graham (1984a) afirmam que um dimensionamento preciso dessa etapa é desnecessário e que é suficiente não ser grosseiramente superdimensionado; basta fornecer um pouco mais de capacidade do que o mínimo para o aquecimento e ativar o controle automático do tipo *on/off* da temperatura. A fim de evitar perdas de produtividade, é necessário que o aquecimento se inicie antes do início do expediente,
para que as soluções já estejam aquecidas no horário de processamento das peças. Assim, deve-se calcular a quantidade de calor necessária para realizar o aquecimento em um determinado tempo, considerando as perdas de calor para o ambiente.

Feito este cálculo, pode-se assumir que a potência fornecida é mais do o que suficiente para manter os tanques aquecidos durante a operação, caso o tempo de aquecimento não tenha excedido 4 horas (PINKERTON e GRAHAM, 1984a). A potência das resistências será determinada através da seguinte equação (SILLOS e CASTRO, 2012):

$$q = \frac{m_{sol} * c_{esp} * (T_2 - T_1)}{880 * t_{aq}}$$
(59)

Sendo:

 $q = \text{calor necessário para aquecer a solução até } T_2 \text{ [kw]}$

*m*_{sol}= massa de solução contida no tanque [g]

 c_{esp} = calor específico da solução [cal/g°C]

 T_2 = temperatura desejada para o início da operação [°C]

 T_1 = temperatura ambiente (para locais frios, utilizar a temperatura mais baixa)

[°C]

 t_{aa} = tempo de aquecimento [h]

Sillos e Castro (2012) fornecem uma tabela com o calor específico e a massa específica de algumas soluções eletrolíticas:

Solução Massa específica [ɑ/cm³] Calor específico [cal/ɑ°C]
Cobre alcalino1,1300,83	
Cromo 1,274 0,70	
Desengraxante 1,075 0,90	
Níquel 1,170 0,74	

- 1 - tu - 140

Fonte: adaptado de SILLOS e CASTRO, 2012.

Durante o aquecimento, parte do calor é perdida para o ambiente e deverá ser reposta para alcançar a temperatura desejada. Richards (2000) fornece tabelas de perda de calor em diferentes condições (tabela 6), para que sejam adicionadas ao valor inicialmente calculado.

Temperatura da solução [°C]	Perdas da superfície - sem ventilação [W/(h*m²)]	Perdas das paredes do tanque - paredes de plástico finas [W/(h*m²)]
40	536	95
50	1072	284
60	1939	441
70	2837	599
80	5013	757

Tabela 6 — Dados de perdas de calor das soluções para o ambiente.

Fonte: adaptado de RICHARDS, 2000.

4 DIMENSIONAMENTO

Para a execução do projeto, será utilizado, como base para o dimensionamento, o cilindro que comporta o mecanismo de uma fechadura cromada para portas de vidro (figura 15, 16, 17 e 18), muito utilizada no Brasil e fabricada por diversas metalúrgicas nacionais.



Figura 15 — Fechadura para porta de vidro A.

Fonte: Fabricante A.



Figura 16 — Fechadura para porta de vidro B.

Fonte: Fabricante B.



Figura 17 — Fechadura para porta de vidro C.

Fonte: Fabricante C.

Figura 18 — Fechadura para porta de vidro D.



Fonte: Fabricante D.

Na tabela 7, constam os dados da peça. A área superficial foi calculada através do *software Solidworks* (SOLIDWORKS CORPORATION, 2015), e a massa foi determinada com o uso de uma balança analítica.

Tabela 7 — Dados do cilindro redondo da fechadura para porta de vidro.			
Diâmetro [cm]	2,2		
Largura [cm]	2,7		
Massa [g]	3,23		
Área superficial [dm²]	0,4551		

Fonte: Elaboração do autor.



Figura 19 — Vistas isométricas da peça a ser cromada.

Fonte: Elaboração do autor.

Como base de cálculo, será utilizada a demanda mensal de meio milhão de cilindros. Este valor é baseado na realidade da produção de fábricas de pequeno a médio porte. Como margem de segurança para os cálculos, o dimensionamento será feito para 10% a mais do que o necessário: 550.000 peças, que totalizam 275.000 fechaduras por mês, já que cada fechadura utiliza um cilindro de cada lado.

4.1 ETAPA LIMITANTE DO PROCESSO

A etapa limitante do processo será o tempo de banho mais longo, que irá definir a quantidade de peças processadas por hora. Sabendo os parâmetros de cada processo (tabelas 2, 3 e 4), é possível definir a densidade de corrente e o tempo de cada etapa para se alcançar uma determinada espessura de acabamento através da lei de Faraday da eletrólise (equação 16).

$$\lambda = \frac{j * t * E_q * \varepsilon}{F * \rho}$$

O equivalente grama E_q é calculado através da divisão da massa molar pelo número de elétrons envolvidos na reação.

Com a faixa de densidades de corrente disponível, utiliza-se o valor médio para os cálculos — 3,2 para cobre; 7,0 para níquel; 16,0 para cromo. Conforme a sugere a literatura, busca-se uma espessura mínima de 5,0 µm para a camada de cobre, de 10 µm para níquel e de 0,1 µm para cromo. Como margem de segurança, optou-se por

realizar os cálculos visando alcançar 10% a mais de espessura para prevenir problemas de qualidade em caso de variações na eficiência catódica, que são comuns. Isolando o tempo a partir da equação de Faraday, é possível calcular o tempo mínimo necessário para alcançar a espessura desejada:

$$t = \frac{\lambda * F * \rho}{j * E_q * \varepsilon}$$

Os dados do processo de níquel brilhante são utilizados para a demonstração do cálculo, realizando as conversões de unidades necessárias:

$$t = \frac{11,0 * 96485 * 8900}{7,0 * \frac{58,7}{2} * 0,965 * 10^5 * 60} = 7,94 min$$

A tabela 8 resume os dados e os resultados para os processos de eletrodeposição de cobre, níquel e cromo.

	Cobre	Níquel	Cromo	
Densidade de corrente catódica <i>j</i> [A/dm ²]	3,2	7,0	16,0	
Massa molar [g/mol]	63,5	58,7	52,0	
Número de elétrons para a redução do cátion	1	2	6	
Eficiência catódica E [%]	50,0	96,5	10,0	
Densidade ρ [g/dm³]	8960	8900	7150	

Tabela 8 — Dados para cálculo do tempo de eletrodeposição.

Espessura desejada <i>h</i> [µm]	5,50	11,00	0,11
Tempo calculado t [min]	7,80	7,94	0,91

Na prática, os valores da densidade de corrente variam dentro da faixa disponível, de acordo com o aspecto visual do acabamento, sobretudo no banho de cromo. Além disso, devido à existência de regiões de alta e de baixa densidade de corrente nas peças, a espessura não é homogênea. Com o posicionamento adequado nas gancheiras, espera-se que as regiões significativas da peça obtenham uma espessura maior do que a calculada, enquanto as regiões de menor importância, como o interior e a parte de trás do cilindro, tenham espessuras menores do que a calculada.

Com o cálculo utilizando a lei de Faraday, determinou-se que a etapa de níquel é a mais lenta, levando aproximadamente 8 minutos, sendo, portanto, a limitante do processo e a que servirá de base para os cálculos de produtividade. Sabe-se, ainda, que após a deposição do níquel, as gancheiras ainda devem passar pelos tanques de rinsagem antes de alcançar a etapa seguinte, e este tempo deve ser acrescido ao da etapa limitante. Estima-se, a partir da experiência do autor, um tempo de aproximadamente 0,3 minutos (18 segundos) para realizar a lavagem, totalizando 8,3 minutos na etapa mais lenta do processo.

Considerando 20 dias úteis em um mês, a produção mensal de 550.000 peças divide-se em 27.500 peças por dia. Em indústrias brasileiras, é comum a carga horária de 44 horas semanais, ou seja, de 8,8 horas por dia. Assumindo perdas de meia hora no início e no fim do expediente, tem-se 7,8 horas de produção por dia, o que resulta numa produção de 3.526 peças por hora. Como a etapa limitante do processo leva 8,3 minutos, cada batelada do processo de níquel brilhante deverá produzir, pelo menos, 488 peças.

4.2 DIMENSIONAMENTO DOS TANQUES

Pode-se considerar que apenas um tanque deva conter a solução de níquel brilhante; pela prática industrial, no entanto, a divisão da produção em dois tanques apresenta algumas vantagens para o controle do processo: primeiramente, caso a produção exigida não seja a estipulada, de 27.500 peças por dia, pode-se optar por manter as resistências de um tanque desligadas, consumindo metade da energia necessária para a operação. Além disso, em momentos em que a qualidade das peças esteja comprometida, seja por contaminação, queima, porosidade, falha no depósito ou qualquer outra não conformidade, é possível alternar os tanques para investigar em qual etapa do processo está o problema.

Caso haja contaminação da solução, pode ser que ela se limite a apenas um tanque, o que permite a continuação do trabalho com metade da capacidade produtiva, enquanto no outro tanque são realizados tratamentos com chapa seletiva e filtração com carvão ativo ou resinas purificadoras. Usando dois tanques, também é possível organizar a produção de maneira que as bateladas não sejam concluídas no mesmo instante, de modo que um mesmo funcionário pode realizar a operação dos dois tanques, utilizando melhor o seu tempo e exigindo menos operadores para o trabalho.

Como o tempo da batelada de cobre alcalino é próximo ao de níquel brilhante, as mesmas justificativas se aplicam. Já para o cromo e o desengraxante, os tempos são muito mais curtos, de forma que é necessário apenas um tanque para alimentar e escoar a produção dos processos de cobre e níquel. Desta forma, a produção de 488 peças por batelada será dividida em dois tanques de níquel e de cobre, ou seja, o tanque será dimensionado para uma produção de 244 peças.

Utilizando as equações de Sillos e Castro (2012), é dimensionado um processo em que as gancheiras são posicionadas de um lado do tanque e os anodos do outro lado. Pode-se alterar os cálculos de modo que o tanque a ser dimensionado funcione com dois barramentos anódicos, um em cada lado do tanque, e um barramento catódico no centro do tanque, conforme descrito por Mautone (1976). Portanto a quantidade de peças N utilizada nas equações representa um lado do catodo, 122 peças, enquanto o tanque comporta uma quantidade 2N de peças, ou seja, 244.

Com a equação 53, é necessário estipular a altura do nível da solução (H) para realizar o cálculo. Sabendo que o comprimento do tanque é inversamente proporcional à sua altura, caso H seja pequeno, o espaço vertical limitará a quantidade de peças que podem ser inseridas, exigindo um tanque com comprimento muito grande para alcançar a produção desejada. Caso H seja grande, o comprimento do tanque será curto, mas exigirá anodos muito longos, e as gancheiras também serão longas,

tornando uma operação manual inviável. Para obter valores razoáveis, será adotado um *H* de 90 cm, e a altura do tanque de 100 cm.

$$C = \frac{N * (5 + c) * (5 + h)}{(H - 20)} + 10 + w$$

Como *c* e *h* são relativos ao posicionamento das peças na gancheira, é necessário definir, desde já, quais são as regiões significativas da peça e como ela será posicionada na gancheira. Com a fechadura montada, as partes do cilindro que ficam à mostra são a frente e as laterais; estas duas regiões, portanto, são significativas e devem possuir um depósito dentro dos padrões de qualidade. A parte de trás e o interior do cilindro não aparecem com a fechadura montada, então, não requerem o mesmo padrão. Sendo assim, a peça pode ser carregada na gancheira a partir da parte interna do cilindro, onde ficarão os contatos com as pontas da gancheira, causando manchas que não ficam aparentes; a parte da frente do cilindro fica virada para os anodos, recebendo mais corrente e obtendo um depósito dentro dos padrões exigidos; a parte lateral do cilindro, que possui buracos para encaixe da palheta, deve ficar virada para baixo, permitindo o escoamento da solução que fica presa no interior do cilindro, diminuindo, assim, as perdas por arraste da solução.

Sendo assim, $c \in h$ são o diâmetro do cilindro, medindo 2,2 cm, enquanto a parte mais extensa é a largura l, de 2,7 cm, utilizada na etapa seguinte do cálculo. A agitação catódica w será 10 cm, e N é a metade da quantidade de peças por batelada, ou seja, as 122 peças calculadas anteriormente.

$$C = \frac{122 * (5 + 2,2) * (5 + 2,2)}{(90 - 20)} + 10 + 10$$
$$C = 110,35 \ cm$$

Deste comprimento calculado, 10 cm são para a agitação e 10 cm são para o espaçamento entre as gancheiras e as paredes do tanque, sobrando 90,35 cm para ser ocupado pelas gancheiras. Com a equação 54, é calculada a distância entre o

anodo e o catodo. Para se obter a largura do tanque, é utilizado, portanto, o dobro deste cálculo, ou seja, 2*L*.

$$L = 15 + 5,66 * l$$

$$L = 15 + 5,66 * 2,7$$

$$L = 30,28 cm$$

$$2L = 60,53 cm$$

Para permitir movimentos mais naturais dos operadores, tornando a operação mais ágil e evitando a queda de peças, estas dimensões serão acrescidas de cerca de 10%. Dessa forma, as dimensões calculadas são 120 cm x 65 cm x 100 cm, com paredes de 1 cm de espessura. Sendo assim, são necessários dois tanques de níquel brilhante e dois tanques de cobre alcalino com estas dimensões. Os tanques de cromo, o desengraxante e a lavagem serão dimensionados a partir do tamanho das gancheiras. Todos os tanques serão fabricados em polipropileno, exceto o tanque de cromo e seu tanque de recuperação, que devem ser fabricados em aço revestido de PVC.

Após o dimensionamento das gancheiras, é importante retornar a esses valores e verificar se elas de fato cabem dentro do tanque. Em caso negativo, é necessário aumentar o comprimento dos tanques.

4.3 DIMENSIONAMENTO DAS GANCHEIRAS

As equações 55 e 56 serão utilizadas para calcular quantas peças serão colocadas ao longo da horizontal e da vertical do tanque.

$$nc = \frac{C - 10 - w}{5 + c}$$
$$nc = \frac{110,35 - 10 - 10}{5 + 2,2}$$
$$nc = 12,54 = 13 \ peças$$

E na vertical:

$$nh = \frac{H - 20}{5 + h}$$
$$nh = \frac{90 - 20}{5 + 22}$$
$$nh = 972 = 9 \ pecas$$

Caso *nh* seja arredondado para cima, a altura da gancheira será maior do que o ideal para uma altura do eletrólito de H = 90 cm. Isto implica uma distância menor entre o fundo da gancheira e o fundo do tanque, o que dificulta a sedimentação de partículas insolúveis, que acabam por ficar suspensas no eletrólito, gerando aspereza nas peças. Para evitar este problema, optou-se por arredondar para baixo, obtendo 9 peças na vertical.

Dessa forma, cada lado do catodo nos tanques de cobre e níquel terá 9 * 13 = 117 peças. Como o catodo é central e possui dois lados, cada batelada possuirá o dobro dessa quantidade, ou seja, 234 peças; depois, é necessário definir a quantidade de células eletrolíticas em cada tanque. Uma gancheira carregada e seu arranjo de anodos constitui uma célula eletrolítica. Pode-se trabalhar com uma célula no tanque ou múltiplas células, lado a lado, dentro do tanque (DURNEY, 1984).

Caso a gancheira seja grande, a operação manual não é possível, devido ao seu tamanho e peso. Deve-se, então, dividir a quantidade de peças em múltiplas gancheiras, até que o tamanho e o peso sejam apropriados para a operação manual. Como os operadores carregarão duas gancheiras por vez, uma em cada mão, é interessante realizar os cálculos com múltiplos de dois, a fim de aproveitar a capacidade máxima do operador.

O formato escolhido para as gancheiras é do tipo caixa (C), conforme a figura 11, e será feita de aço, exceto os ganchos, que serão feitos de cobre, para que o custo seja menor. A estrutura é feita com barras cilíndricas de aço com diâmetro de 1 cm e densidade de 7,9 g/cm³. Considerando duas gancheiras no tanque, a quantidade de peças na horizontal em uma gancheira será:

$$Peças na horizontal = \frac{nc}{quantidade de gancheiras} = \frac{13}{2} = 6,5 = 7 peças$$

A quantidade de peças pode ser arredondada para cima, para que a produção se mantenha acima da desejada — 550.000 peças por mês —, ou para baixo, diminuindo a produção. Caso a quantidade seja arredondada para cima, as gancheiras ocuparão um espaço maior do que o previsto no cálculo do comprimento C do tanque da etapa limitante, sendo necessário aumentar esta dimensão no projeto. Como nh já foi arredondado para baixo, diminuindo a produção, optou-se por arredondar nc para cima, como forma de compensar este efeito.

Como cada gancheira possui 9 peças na vertical, o total em cada lado da gancheira passar a ser de 7 * 9 = 63 peças (140 considerando os dois lados). Essas 9 peças na vertical devem ser posicionadas em 9 barras na gancheira, devendo ficar submersas no eletrólito, e a altura submersa pode ser calculada através da soma do espaçamento (5 cm) com a altura da peça (2,2 cm), multiplicado pela quantidade de peças na vertical. Além disso, é adicionado também um pé de 4 cm em cada lado da gancheira, para que a barra de peças inferior não toque a mesa onde as peças são posicionadas, tendo, assim, espaço para inserir as peças.

Altura submersa =
$$(5 + h) * nh + 4 = (5 + 2,2) * 9 + 4 = 68,8 cm$$

A gancheira ainda possui uma parte fora do eletrólito, que se estende até o barramento catódico. O nível do eletrólito é de 90 cm, enquanto o tanque possui 100 cm de altura. O barramento está localizado acima de uma roldana, que faz sua agitação horizontal no topo do tanque. Com isso, para obter a altura total da gancheira, acrescenta-se cerca de 20 cm à altura submersa, totalizando 88,8 cm.

Da mesma maneira, o comprimento da gancheira será calculado somando o espaçamento entre as peças ao comprimento da peça, e multiplicando o resultado pela quantidade de peças na horizontal de uma gancheira:

Comprimento da gancheira = (5 + c) * peças na horizontalComprimento da gancheira = (5 + 2,2) * 7 = 50,4 cm Este comprimento, quando multiplicado pela quantidade de gancheiras, resulta em todo o comprimento do tanque que ficará ocupado. Ele deve ser, ao menos, 20 cm menor do que o comprimento do tanque, para que haja espaço para o posicionamento adequado das gancheiras e para a agitação horizontal.

Comprimento ocupado

= comprimento da gancheira * qtd de gancheiras Comprimento ocupado = 50,4 * 2 = 100,80 cm

As pontas da gancheira, flexíveis e feitas de aço inoxidável, seguram as peças por pressão. Elas devem ser maiores do que a peça, para que toquem toda a superfície interna do cilindro, e grandes o suficiente para que haja pressão suficiente para segurar as peças. Normalmente, pontas de 6 a 8 cm são suficientes. Considerando pontas de 7 cm de cada lado, com mais 1 cm de diâmetro da barra da gancheira, obtém-se o uma largura total de 15 cm. Esta dimensão deve ser menor do que metade da largura do tanque, para que passe entre o barramento catódico e os anodos sem derrubar as peças.

Com todas as dimensões da gancheira, pode-se finalmente calcular a sua massa, somando todas as barras de aço utilizadas, para avaliar se a suposição de duas células eletrolíticas foi plausível. Ela possui 88,8 cm de altura, com duas barras em cada lateral compondo a base de sua estrutura. O comprimento da gancheira é de 50,4 cm, com 9 barras com esse comprimento submersas, mais uma no topo, onde é conectada uma barra de cerca de 10 cm, por onde a gancheira é carregada. Portanto o comprimento total de barras de aço utilizadas foi de:

Comprimento a co = 88,8 * 2 + 50,4 * 10 + 10 = 691,6 cm

Calculando o volume das barras cilíndricas:

Volume = $\pi * r^2 * comprimento aço = \pi * 0,5^2 * 691,6 = 543,2 cm^3$

Com a densidade de 7,9 g/cm³, é possível calcular a massa da gancheira:

Massa gancheira = 7,9 * 543,2 = 4291 g = 4,3 kg

A massa real da gancheira é mais pesada, visto que este cálculo não está considerando os ganchos de cobre, as pontas de inox, o revestimento plástico. nem o peso da água aderida à gancheira e dentro das peças durante a operação. Sabendo que cada peça pesa 0,0323 kg e que cada gancheira carrega 120 peças, calcula-se sua massa carregada:

Massa gancheira carregada =
$$4,3 + 0,0323 * 126 = 8,4 kg$$

Lembrando que Tilton (1984) afirma que as gancheiras carregadas não devem pesar mais do que 9 kg, o valor encontrado não é plausível para uma operação manual, visto que ainda há outras partes da gancheira a serem consideradas em seu peso, fazendo com que ela seja pesada demais para os operadores. Com isso, devese repetir os cálculos para adicionar mais gancheiras em um tanque. A tabela 9 resume os resultados obtidos para 2, 4 e 6 gancheiras.

	mensionament	o das garierier	u <u></u> .
	2 gancheiras	4 gancheiras	6 gancheiras
Peças na horizontal	7	4	3
Peças/gancheira	126	72	54
Altura submersa [cm]	68,8	68,8	68,8
Altura total [cm]	88,8	88,8	88,8
Comprimento [cm]	50,4	28,8	21,6
Comprimento ocupado no tanque [cm]	100,8	115,2	129,6
Largura [cm]	15	15	15

Tabela 9 — Resultados do dimensionamento das gancheiras

Comprimento de aço [cm]	691,6	475,6	403,6
Volume de aço [cm ³]	543,2	373,5	317,0
Massa da gancheira [kg]	4,3	3,0	2,5
Massa da gancheira + peças	8,4	5,3	4,2

Como o dimensionamento para 4 células eletrolíticas nos tanques de níquel e cobre apresentou valores razoáveis, com uma massa total menor do que 9 kg e com comprimento possível de ser carregado por um operador, este dimensionamento é o adotado.

Figura 20 — Vista isométrica da gancheira projetada.



Fonte: Elaboração do autor.



Figura 21 — Vistas ortogonais da gancheira projetada.



É importante notar que o comprimento ocupado pelas quatro gancheiras, nesse caso, foi de 115,2 cm, o que é muito próximo dos 120 cm calculados anteriormente para o comprimento do tanque. Por isso, para que haja espaço para agitação e acomodação das gancheiras, chegou-se a um novo comprimento do tanque: 135 cm.



Figura 22 — Vista isométrica dos tanques de níquel brilhante e cobre alcalino.

Fonte: Elaboração do autor.









É importante ressaltar que é ruim, para o operador, realizar a operação de levantar a gancheira com altura de 88,8 centímetros acima de um metro de tanque. Portanto é necessária a utilização de uma plataforma que eleve o funcionário do chão o suficiente para que o movimento de levantar a gancheira se torne mais confortável, mas não tanto a ponto de criar o risco de o funcionário cair dentro dos tanques. Pela experiência do autor, uma elevação de cerca de 30 centímetros é suficiente para este caso.

Figura 24 — Visão lateral da plataforma para operação manual apropriada. (1) borda dos tanques, (2) nível da plataforma.



Fonte: Durney, 1984.

Após o primeiro design da gancheira ser definido, é possível iniciar estudos de otimização, visando diminuir o peso da gancheira e/ou aumentar a quantidade de peças. Uma maneira de diminuir o peso da gancheira, enquanto se mantém a quantidade de peças, é reduzindo a quantidade de barras horizontais e distribuindo as peças nas outras barras, com um espaçamento menor entre elas. O efeito disso é que as peças mais ao centro das gancheiras receberão uma corrente menor do que as peças nas pontas, o que pode ser visível após a cromagem; dessa forma, pode haver falhas no depósito de cromo nas peças do meio, que ficam com partes amareladas, mostrando o níquel — esse defeito é chamado, em inglês, de *nickel show*). O objetivo é realizar testes para otimizar a quantidade de peças e o peso da gancheira sem que haja prejuízos à qualidade do acabamento.

Se quatro gancheiras em cada tanque dos processos de níquel brilhante e cobre alcalino demoram cerca de 8 minutos para serem completos, isso significa que, ao utilizar dois tanques, uma batelada com quatro gancheiras fica pronta a cada 4 minutos, aproximadamente. É necessário que os processos de cromo decorativo e do desengraxante sejam capazes de acompanhar este ritmo.

Ainda procurando utilizar uma quantidade par de gancheiras, é possível projetar um tanque para o cromo com apenas duas gancheiras. Sabendo que o processo demora cerca de 1 minuto, duas bateladas demorariam 2 minutos, sendo suficiente para cromar as peças saídas do níquel.

O tempo do desengraxe é de 1 a 3 minutos. Com um tempo médio de 2 minutos por batelada, também é possível utilizar um tanque com as mesmas dimensões do cromo. Caso o pré-tratamento seja eficiente e as peças não cheguem ao processo galvânico com sujeiras na superfície, ainda é possível utilizar tempos menores do que 2 minutos, sobrando mais tempo para a operação.

Dessa forma, sabendo que o comprimento das gancheiras é de 28,8 cm e que os processos de cromo decorativo e de desengraxe alcalino não requerem agitação, basta adicionar ao comprimento das gancheiras cerca de 10 centímetros de espaço extra, para que sobre espaço entre as gancheiras e as bordas do tanque, utilizando, então, um tanque de aproximadamente 70 cm de comprimento. A altura e a largura permanecem as mesmas dos tanques de níquel e cobre.

Figura 25 — Vista isométrica dos tanques de cromo decorativo e desengraxante alcalino.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 26 — Vistas ortogonais dos tanques de cromo decorativo e desengraxante alcalino.



Fonte: Elaboração do autor.

Sabendo a quantidade de gancheiras em cada tanque, é possível determinar a área total de peças em cada batelada. Com essa informação, é possível calcular a densidade de corrente para uma determinada corrente de operação e, também, calcular a área anódica necessária. Com 288 peças por tanque, há uma área catódica de 131,1 dm² nos processos de cobre e níquel, necessitando de uma área anódica de 262,1 dm². Nos banhos de cromo e desengraxante, a área total das peças é de 65,5 dm², sendo necessária uma área anódica de 131,1 dm² no cromo e de 65,5 dm² no desengraxante.

Para o desengraxante, basta cortar ou encomendar chapas de aço com a área calculada. Por outro lado, os anodos de cobre, níquel e chumbo estanhoso já possuem uma área pré-definida, que deve ser calculada para que seja colocada a quantidade mais próxima possível da recomendada para o processo. Caso não seja possível ter

acesso às dimensões exatas dos anodos, uma boa proporção a ser seguida para uma estimativa inicial de custos é de 4 anodos por gancheira.

4.4 DIMENSIONAMENTO DOS RETIFICADORES

A corrente elétrica total utilizada em cada tanque é o produto da área superficial da peça (0,4551 dm²) pela densidade de corrente e a quantidade de peças na batelada, conforme a equação 57 com os cálculos demonstrados para o tanque de níquel:

$$I = s * N * j$$
$$I = 0,4551 * 288 * 7,0 = 917,5 A$$

A tabela 10 apresenta os valores calculados para todos os tanques através da equação 57:

	Desengraxante	Cobre	Níquel	Cromo
Densidade de corrente <i>j</i> [A/dm ²]	3,0	3,2	7,0	16,0
Quantidade de peças <i>N</i>	144	288	288	144
Corrente I [A]	196,6	419,4	917,5	1048,6
Corrente máxima do retificador [A]	250	500	1000	1250

Tabela 10 — Resultados do dimensionamento dos retificadores.

Fonte: Elaboração do autor.

Com a corrente exigida em cada tanque, é possível fazer a seleção dos retificadores, que são vendidos em módulos de múltiplos de 250 A. É importante selecionar retificadores com uma capacidade um pouco acima da corrente necessária, para evitar forçar o equipamento e, assim, prolongar a sua vida útil.

Idealmente, os retificadores devem estar posicionados em um local separado dos tanques eletrolíticos, devido ao ambiente corrosivo que diminui a vida útil dos equipamentos. Por outro lado, quanto maior a distância, maior será a perda de energia entre o retificador e o tanque, necessitando de cabos mais grossos, que são consideravelmente mais caros.

4.5 DIMENSIONAMENTO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM

Sempre que uma gancheira é retirada de dentro de algum tanque, ela deve ser mantida elevada por alguns instantes, para que parte da solução seja escorrida de volta. Entretanto sempre haverá algum arraste de solução para fora do tanque, e é necessário quantificar o volume de arraste para dimensionar a etapa de rinsagem.

Sem uma gancheira carregada com peças para fazer a quantificação experimentalmente, pode-se assumir que existe um arraste de cerca de 0,5 mL por peça. Como cada gancheira possui 72 peças, há um arraste de 30 mL por gancheira, ou seja, toda vez que uma gancheira é retirada de um tanque, ela leva 30 mL de solução para o próximo tanque. Como são processadas 8 gancheiras a cada ciclo ditado pelo tempo da etapa limitante, ou seja, 8,3 minutos, o arraste é de 240 mL por carga em cada processo.

Como o objetivo é projetar a linha de produção, deseja-se determinar a quantidade de tanques de lavagem em cascata para realizar a diluição de 1000:1 recomendada por Mooney (2000) e mantê-la utilizando uma determinada vazão de água de lavagem. Esta vazão pode ser estipulada como sendo de 0,25 L/min.

A partir da equação 58, é possível isolar a concentração final e realizar os cálculos para diferentes quantidades de tanque. Utilizando a concentração inicial de 1000, a diluição na proporção de 1000:1 será alcançada quando a concentração final for menor do que 1 para a quantidade de tanques utilizada.

$$Q_{l} = \left(\frac{V_{in}}{t}\right) * \sqrt[n_{l}]{\left(\frac{C_{a}}{C_{n}}\right)}$$
$$C_{n} = \left(\frac{C_{a}}{\frac{Q_{l} * t}{V_{in}}}\right)^{n_{l}}$$

Utilizando dois tanques de lavagem n_l :

$$C_n = \left(\frac{1000}{\frac{0.25 * 8.3}{0.24}}\right)^2 = 13,38 \ g/L > 1 \ g/L$$

Como a concentração calculada foi maior do que 1 g/L, nota-se que a diluição de 1000:1 não foi atingida no último tanque de lavagem; como essa concentração é a mínima desejada para evitar contaminações no processo seguinte, é necessário prosseguir com o cálculo utilizando mais tanques de lavagem. A tabela 11 apresenta os resultados para n_l de 2 até 6.

Quantidade de tanques n_l	Concentração C_n no tanque n_l
2	13,378
3	1,547
4	0,179
5	0,021
6	0,002

Tabala 44 — Desultadas da dimensionement

Fonte: Elaboração do autor.

Para uma quantidade de tanques maior do que 4, a concentração na última lavagem se torna menor que 0,1% da concentração arrastada inicialmente. Por exemplo, para um tanque de níquel brilhante operando com uma concentração de 300 g/L de sulfato de níquel hexahidratado, espera-se que o quarto tanque de lavagem tenha uma concentração menor que 0,3 g/L de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Uma vez instalados os quatro tanques em cascata, caso seja observada a necessidade de diminuir ainda mais a concentração da última lavagem, basta aumentar a vazão de água no último tanque.

Pinkerton e Graham (1984b) fornecem uma tabela de limites de concentração para rinsagem de diferentes processos. As concentrações toleradas nas lavagens de desengraxantes e ativações ácidas chegam a ser 20 vezes maiores do que a de metais, sendo necessárias, portanto, apenas 3 lavagens após estes processos.

É interessante utilizar um tanque de recuperação após os processos de níquel brilhante e cromo decorativo, sem entrada de água de lavagem, para que a solução que é arrastada para as lavagens tenha a concentração do tanque de recuperação, que, segundo Mooney (2000), tende a se estabilizar em 50% da concentração do tanque do processo. Para o processo de cobre alcalino, não é interessante utilizar um tanque de recuperação, pois ao utilizar esta solução para completar o volume perdido por evaporação, existe uma tendência de acumular carbonatos no eletrólito (PANOSSIAN, 2001).

Após as lavagens da solução de cromo, ainda há cromo hexavalente na superfície das peças, e isso é nocivo ao operador que descarrega a gancheira. Dessa forma, é importante que, em um tanque, haja um agente redutor, como uma solução de metabissulfito de sódio, para reduzir o cromo hexavalente para cromo trivalente. Depois, também pode-se instalar um outro tanque que contenha um tensoativo em água aquecida. O agente tensoativo diminui a aderência da água na peça, reduzindo o arraste, e a água quente evapora mais rapidamente quando a gancheira é colocada em uma estufa para a secagem das peças.

Para as dimensões do tanque, é suficiente uma folga de 10 cm de cada lado na horizontal da gancheira; portanto, uma lavagem com seção quadrada de 50 cm x 50 cm e altura de 1 metro é suficiente.



Figura 27 — Vista isométrica de tanque com quatro lavagens em cascata.

Fonte: Elaboração do autor.



Fonte: Elaboração do autor.





Figura 30 — Esquema de funcionamento da lavagem em cascata.



Fonte: Elaboração do autor.

Finalmente, toda gancheira deve passar por 6 etapas de lavagem, uma após cada processo; após os processos de desengraxe e de ativação ácida, a lavagem deve possuir 3 cascatas, enquanto após o cobre, níquel e cromo, a lavagem deve possuir 4 cascatas, com mais duas lavagens adicionais após o cromo, com um agente redutor e um agente tensoativo em água quente, além dos tanques de recuperação após a etapa de deposição de níquel e de cromo.

Como há 6 etapas de lavagem, há também 6 entradas de água limpa na linha, com uma vazão de 0,25 L/min cada, totalizando 90 litros de água utilizada por hora. Pinkerton e Graham (1984b) recomendam um fator de segurança de 2 para estimar a vazão de efluentes, sendo, portanto, uma vazão de 180 L/h.

Toda água utilizada no processo deve ser enviada para uma estação de tratamentos de despejos industriais (ETDI) antes de ser descartada e, por isso, o dado de vazão é importante para o dimensionamento da ETDI. Os efluentes cianídricos necessitam de um tratamento oxidativo antes da coagulação, e os efluentes que contenham cromo hexavalente precisam ser reduzidos. Efluentes que contenham desengraxantes podem ser tratados com carvão ativo, dependendo de sua composição, enquanto os outros efluentes necessitam apenas do processo de coagulação-floculação-sedimentação, que é comum a todos os efluentes.

Desta maneira, é fundamental que haja a separação dos efluentes antes do envio para a estação de tratamentos. Não apenas o encanamento deve ser distinto para cada tipo, mas também é importante que haja diques de segurança no chão separando a região em que cada efluente vai passar, pois sempre há a possibilidade de caírem respingos das gancheiras durante a lavagem e, se esses resíduos forem misturados, o tratamento dos efluentes é dificultado ou, até mesmo, impossibilitado.

Toda ação que diminua o arraste de solução também diminui a concentração do efluente que deve ser tratado. O volume arrastado é inversamente proporcional ao tempo que a gancheira permanece suspensa acima do tanque sendo escorrida. Algumas empresas utilizam "varais", onde a gancheira fica pendurada por alguns segundos acima do tanque, de modo a diminuir a fadiga do operador, que teria que manter o equipamento suspenso por esse tempo.

4.6 DIMENSIONAMENTO DAS RESISTÊNCIAS

Considerando uma temperatura ambiente de 25°C, é calculado o calor necessário para atingir a temperatura mínima de operação dos banhos em 4 horas de aquecimento, já que Pinkerton e Graham (1984a) afirmam que, com esse tempo limite de aquecimento, a potência fornecida pelas resistências costuma ser suficiente para manter os banhos aquecidos durante a operação.

Realizando o cálculo para o tanque de níquel, é necessário calcular a massa de solução. Seu volume é de 1,35 m x 0,90 m x 0,65 m, totalizando 789,75 L. Com uma massa específica de 1,170 kg/L, a massa de solução é 892,42 kg, com calor específico de 0,74 kcal/kg, trabalhando a uma temperatura mínima de 44 °C. Utilizando a equação 59, é calculado o calor que deve ser fornecido:

$$q = \frac{m_{sol} * c_{esp} * (T_2 - T_1)}{880 * t_{aq}} = \frac{892,42 * 0,74 * (44 - 25)}{880 * 4} = 3,78 \, kW$$

Também é possível estimar as perdas de calor durante o período de aquecimento com as tabelas fornecidas por Richards (2000). Segundo Pinkerton e Graham (1984a), não é necessária uma precisão grande nesses cálculos, então podese realizar uma interpolação linear para determinar o calor perdido na temperatura desejada.

Numa temperatura de 44 °C, as perdas de calor na superfície da solução sem ventilação são de 750 W/(h*m²), enquanto nas laterais do tanque a interpolação resulta em 170 W/(h*m²). Estes valores são multiplicados pelas respectivas áreas de troca de calor e pelas 4 horas de aquecimento.

Perda na superfície:

$$q_{sup} = \frac{750 * (1,35 * 0,65) * 4}{1000} = 2,63 \, kW$$

Perda nas laterais e fundo do tanque:

$$q_{paredes} = \frac{170 * (1,35 * 0,9 * 2 + 2 * 0,9 * 0,65 + 0,65 * 1,35) * 4}{1000} = 3,05 \ kW$$

Finalmente, a potência mínima fornecida pelas resistências em um tanque deve ser a soma do calor para aquecimento com as perdas:

$$q_{total} = 3,87 + 2,70 + 3,05 = 9,46 \, kW$$

A tabela 12 resume os resultados para os outros tanques:

				uo.
	Desengraxante	Cobre	Níquel	Cromo
Temperatura mínima [°C]	50	54	44	43
Comprimento [m]	0,7	1,35	1,35	0,7
Altura da solução [m]	0,9	0,9	0,9	0,9
Largura [m]	0,65	0,65	0,65	0,65
Volume [L]	409,50	789,75	789,75	409,50
Massa [kg]	440,21	892,42	924,01	521,70
Calor para aquecimento [kW]	2,88	6,24	3,78	1,91
Perdas pela superfície [kW]	1,95	4,98	2,63	1,27
Perdas pelas paredes dos tanques [kW]	3,27	6,21	3,05	1,75
Potência mínima das resistências [kW]	8,10	17,44	9,46	4,93
Quantidade de resistências de 2,5 kW	4	7	4	2

Tabela 12 — Resultados do dimensionamento das resistências.

Fonte: Elaboração do autor.

É comum encontrar resistências para galvanoplastia com potência de 2,5 kW; portanto são imersas no eletrólito uma quantidade de resistências somando uma potência superior à calculada. É importante notar que os valores de perdas de calor utilizados foram todos na temperatura a ser alcançada, o que não corresponde à realidade, pois o aquecimento se inicia com as soluções em temperatura ambiente; logo, os valores de perda de calor vão aumentando ao longo do aquecimento, até atingir os valores utilizados na temperatura mínima. Sendo assim, as perdas reais seriam menores do que as calculadas.

Ao posicionar as resistências no tanque, é necessário considerar que a distribuição de calor pela solução não é homogênea enquanto não houver agitação; portanto, deve-se avaliar não apenas a distribuição das resistências pelo tanque, mas também o local onde deve ficar o termostato, para evitar gradientes muito elevados de temperatura. Caso o termostato esteja muito afastado das resistências, é possível que a temperatura se torne muito elevada próximo às resistências, o que gera o risco de termólise dos aditivos orgânicos, aumentando o consumo de aditivos e podendo agir como contaminação nos eletrólitos, prejudicando os eletrodepósitos.

Além disso, apesar de o cálculo ter sido realizado para a temperatura mínima de operação, esta não é a temperatura ótima para o trabalho dessas soluções. Sabese, por exemplo, que uma temperatura maior nos tanques normalmente fornece uma maior faixa de densidades de correntes para se trabalhar sem queimas do acabamento, então, espera-se que a temperatura continue subindo até o valor médio da faixa de operação ao longo do expediente de trabalho. Quando a temperatura programada no controlador é atingida, as resistências devem desligar automaticamente e aguardar a solução resfriar até o valor mínimo determinado pela histerese do controlador, quando devem ser ligadas novamente.

Uma maneira de diminuir consideravelmente o custo energético é utilizando esferas de polietileno na superfície dos tanques, que reduzem a troca de calor da superfície com o ambiente, gerando uma maior economia de energia. As esferas também diminuem a emissão de vapores, contribuindo para uma maior segurança dos operadores.

4.7 DESIGN DA LINHA DE PRODUÇÃO

Para garantir uma operação manual eficiente, é necessário avaliar cuidadosamente as exigências de cada processo, da quantidade de operadores e da sua movimentação na linha de produção, já que a distância a ser percorrida por cada operador deve ser a mínima possível, para evitar a fadiga do operador e a ineficiência do processo.

De acordo com Durney (1984), o layout mais eficiente para uma operação manual é em formato de "U" (figura 31), com os operadores se movimentando no sentido horário ou anti-horário. Com este layout, todas as gancheiras iniciam e terminam o processo do mesmo lado do setor, evitando viagens apenas para transportá-las.



Fonte: Elaboração do autor.

No design proposto, são necessários oito operadores para realizar a operação da linha de produção, com um operador em cada processo: um no desengraxante, um nos tanques de cobre, um nos tanques de níquel e um no cromo. Além disso, é importante ter um operador adicional auxiliando nos tanques de cobre e níquel para que não haja perdas devido à demora no abastecimento dos tanques. Na mesa, três

funcionários realizam os processos de carga e descarga das gancheiras, sendo necessário descarregar e carregar oito gancheiras a cada 8,3 minutos.

Na figura 28, é possível observar o sentido da produção, que se inicia na mesa, onde as peças são carregadas e partem para o desengraxante, seguindo, então, no sentido horário, até chegarem novamente à mesa para serem descarregadas e saírem do setor. Também estão identificadas as regiões dos efluentes cianídricos e crômicos, pois toda a água que cai no chão deve ser canalizada para o tratamento adequado. A área necessária para toda a instalação foi de aproximadamente 12m X 16,5m.

Com o dimensionamento realizado, são produzidas 576 peças a cada 8,3 minutos, que representam uma produção de 4.164 peças por hora, 32.062 peças por dia, 160.308 peças por semana e 641.234 peças por mês; este dimensionamento é suficiente para cumprir a proposta inicial de 500 mil peças por mês.

Como a etapa de deposição de níquel, mais a sua lavagem, compõem a etapa limitante, todos os atrasos que façam com que este processo dure mais do que 8,3 minutos representam uma queda de produtividade. Portanto, dentre todas as etapas, é de suma importância que se gaste o mínimo de tempo possível nesta.

Um exemplo de ação que evita a perda de produtividade é garantir o mínimo de tempo com o banho de níquel sem gancheiras. Para isso, é importante sincronizar o término da batelada de cobre um pouco antes do término da batelada de níquel, de maneira que, no momento em que os operadores forem retirar as gancheiras do níquel, outros operadores estejam esperando com as gancheiras de peças cobreadas dentro da água da última lavagem após a ativação, prontos para carregar o tanque de níquel e iniciar a deposição.

5 DETERMINAÇÃO DOS CUSTOS

Será feito o cálculo do custo para a implementação do projeto proposto. Os preços das matérias primas e equipamentos foram cotados com empresas que fornecem produtos para galvanoplastia e atuam no mercado nacional.

5.1 CUSTO DOS EQUIPAMENTOS

Os tanques eletrolíticos são vendidos com todas as partes necessárias para a sua utilização, com os barramentos catódicos e anódicos inclusos no preço, além do motor para agitação mecânica nos tanques de níquel e cobre. As gancheiras são compradas prontas com um fabricante local da região de Nova Friburgo (RJ). Todos os orçamentos foram feitos em julho de 2022, exceto o da estufa para secagem, realizado em julho de 2021, que teve seu valor ajustado para uma inflação de 10%.

A tabela 13 resume a quantidade necessária de cada equipamento, seu preço unitário e o valor total gasto com os equipamentos.

Ta	$\frac{1}{10} - \frac{1}{10} - \frac{1}{10} \frac{1}{1$	s equipamentos.		
Equipamento	Preço unitário [R\$]	Quantidade	Custo total [R\$]	
Tanque desengraxante + barramentos	6.900,00	1	6.900,00	
Tanque cobre + barramentos + motor	8.900,00	2	17.800,00	
Tanque níquel + barramentos + motor	8.900,00	2	17.800,00	
Tanque cromo + barramentos	7.500,00	1	7.500,00	
Tanque simples	2.500,00	7	17.500,00	
Tanque 4 lavagens em cascata	8.800,00	3	26.400,00	
Tanque 3 lavagens em cascata	7.800,00	3	23.400,00	
Exaustor + lavador de gases para cromo	38.000,00	1	38.000,00	

Tabela 13 — Custo dos equipamentos.

Retificador 250 A	6.500,00	1	6.500,00
Retificador 500 A	12.800,00	2	25.600,00
Retificador 1000 A	19.000,00	2	38.000,00
Retificador 1250 A	21.000,00	1	21.000,00
Resistência 2,5 kW	700,00	29	20.300,00
Estufa para secagem	49.500,00	1	49.500,00
Gancheira	250,00	48	12.000,00
		Total	R\$ 328.200,00

5.2 CUSTO DOS INSUMOS

Para fazer o cálculo do custo com a matéria-prima para montagem dos eletrólitos, é necessário calcular a quantidade necessária de cada insumo em cada tanque, multiplicando a concentração pelo volume de solução (tabela 14). A concentração das soluções de ácido sulfúrico foi convertida de %(v/v) para g/L, utilizando a sua densidade de 1,83 g/cm³. Também é importante lembrar que o volume de solução de cobre alcalino e de níquel brilhante é a soma do volume de cada um dos tanques do processo.

Tabela 14 — Quantidade de insumos.			
Insumo	Volume de solução [L]	Concentração [g/L]	Quantidade total [kg]
Desengraxante químico e eletrolítico para ZAMAC	409,5	50,0	20,5
Ácido sulfúrico (ativação pré-cobre)	225,0	18,3	4,1
Cianeto de cobre	1579,5	26,0	41,1
Cianeto de sódio	1579,5	35,0	55,3
Sal de rochelle	1579,5	45,0	71,1
Ácido sulfúrico (ativação pré-níquel)	225,0	128,1	28,8
Sulfato de níquel hexahidratado	1579,5	262,5	414,6

Cloreto de níquel hexahidratado	1579,5	45,0	71,1
Ácido bórico	1579,5	37,5	59,2
Ácido crômico	409,5	249,0	160,0
Metabissulfito de sódio	225,0	4,4	1,0

Sem o formato dos anodos, não é possível calcular a sua área superficial, portanto, pode-se assumir que cada gancheira precisará de quatro anodos (dois de cada lado do tanque) para completar a célula eletrolítica. Sabendo o quanto pesa cada anodo de 90 cm de altura, é possível calcular a sua massa total necessária (tabela 15).

Tabela 15 — Quantidade de anodos.			
Insumo	Quantidade de anodos	Massa média [kg]	Quantidade total [kg]
Anodo de cobre eletrolítico OFHC	32	15,0	480,0
Anodo de níquel eletrolítico	32	15,0	480,0
Anodo de chumbo estanhoso com ganchos de cobre	8	20,0	160,0

Fonte: Elaboração do autor.

Tendo o preço por quilograma de cada matéria-prima, é possível calcular o custo com cada insumo (tabela 16):

Tabela 16 — Custo total com matérias-primas.			
Insumo	Preço/kg [R\$]	Quantidade necessária [kg]	Custo total [R\$]
Desengraxante químico e eletrolítico para ZAMAC	18,49	20,5	378,58
Ácido sulfúrico (ativação pré-cobre)	7,20	4,1	29,65
Cianeto de cobre	78,00	41,1	3.203,23

		Total	R\$ 171.938,50
Anodo de chumbo estanhoso com ganchos de cobre	57,63	160,0	9.220,80
Anodo de níquel eletrolítico	191,78	480,0	92.054,40
Anodo de cobre eletrolítico OFHC	67,10	480,0	32.208,00
Metabissulfito de sódio	8,22	1,0	8,14
Ácido crômico	39,92	102,0	4.070,46
Ácido bórico	10,62	59,2	629,04
Cloreto de níquel hexahidratado	59,00	71,1	4.193,57
Sulfato de níquel hexahidratado	54,70	414,6	22.679,65
Ácido sulfúrico (ativação pré-níquel)	7,20	28,8	29,65
Sal de rochelle	26,46	71,1	1.880,71
Cianeto de sódio	21,25	55,3	1.174,75

5.3 CUSTO TOTAL DA PROPOSTA

Finalmente, para calcular o custo total da proposta, basta somar o custo das matérias-primas com o custo dos equipamentos:

Desta forma, o custo mínimo para implementação deste projeto é de aproximadamente R\$ 500 mil. Neste cálculo, não foram considerados os custos com infraestrutura, parte elétrica, contratação de funcionários, utilização de água, energia elétrica, processos para desplacar gancheiras e estação de tratamentos. Todos estes
componentes são essenciais para a implementação da proposta e a encarecem consideravelmente, mas não fizeram parte do escopo deste projeto.

Percebe-se que os anodos representam uma fração significativa do custo final. Conforme a operação ocorre, o tamanho dos anodos diminui, até um determinado ponto em que eles não podem mais ser utilizados, pois ficam pequenos, o que dificulta a chegada de corrente elétrica ao eletrólito e torna a densidade de corrente irregular. Para aproveitar ao máximo os anodos, é recomendada a utilização de cestas de titânio nos tanques de cobre e níquel, de modo que anodos desgastados possam ser picados e inseridos na cesta.

É possível fazer economias durante a compra de equipamentos, utilizando, por exemplo, um retificador mais potente para dois tanques, ao invés de utilizar dois retificadores. No lugar de utilizar dois retificadores de 500 ampères para os tanques de cobre, que custam R\$ 25,6 mil, é possível utilizar um de mil ampères, dividindo a corrente pelos dois tanques, o que diminuiria o custo para R\$ 19 mil. Também seria possível juntar o tanque de desengraxante, utilizando um retificador de 1.250 ampères.

Da mesma forma, é possível buscar por resistências mais potentes do que as de 2,5 kW utilizadas no projeto, o que diminui a quantidade de resistências utilizadas e pode acabar sendo mais barato para o custo final. É importante ressaltar que a água utilizada no processo deve ser de boa qualidade e o mais pura possível, sobretudo no processo de cromo decorativo, que é sensível à presença de cloro na água. Assim, um investimento importante dentro de um setor de galvanoplastia é um equipamento purificador de água.

6 CONCLUSÕES

Com o procedimento descrito neste trabalho, é possível projetar uma linha de cromagem manual para diferentes peças e em diferentes escalas de produção. Caso já existam tanques instalados, pode-se realizar o dimensionamento de gancheiras para novas peças que devam ser cromadas.

Da mesma maneira, a estrutura física instalada com esse projeto não se limita a apenas a peça aqui utilizada como exemplo. Uma linha de galvanoplastia é capaz de processar diversas peças com diferentes tamanhos e formatos, bastando realizar o projeto de novas gancheiras para cada tipo de peça.

Além disso, com a teoria do dimensionamento aqui explanada é possível analisar processos industriais existentes e buscar por melhorias que gerem aumentos de produtividade ou qualidade. Visto que setores de galvanoplastia são historicamente projetados e operados com base no empirismo, a indústria demanda por profissionais que conheçam a teoria do processo para executar melhorias.

Com uma produção calculada de 641.234 peças por mês, foi possível dimensionar, com folga, uma linha de produção para executar a demanda mensal proposta de 550.000 peças, sendo necessário um investimento de aproximadamente R\$ 500 mil.

Este excesso de peças, que é decorrente dos arredondamentos feitos e das margens de segurança adotadas, é importante para que haja tempo suficiente para interromper a produção e realizar limpezas e manutenções nos equipamentos. Em linhas galvânicas é comum realizar paradas semanais para limpar o fundo dos tanques, trocar as águas de lavagem, filtrar eletrólitos, lavar o setor etc.

Ademais, na realidade industrial não é recomendado trabalhar com uma capacidade produtiva exatamente igual à demanda de produção, pois imprevistos podem acontecer e comprometer temporariamente a produção. Processos de galvanoplastia são, por exemplo, especialmente sensíveis à contaminação dos eletrólitos, e um processo de descontaminação, quando possível, pode levar horas ou dias, sendo necessário, por vezes, interromper completamente a produção, evidenciando a necessidade de possuir uma capacidade produtiva superior à demanda.

O custo necessário para implantar a proposta é plausível para a capacidade de produção instalada. Ao realizar a compra dos retificadores é possível fazer economias

ao compartilhar um retificador mais potente para dois tanques, no lugar de dois retificadores menos potentes. A quantidade de resistências utilizadas também pode ser reduzida caso se adote medidas para diminuir a perda de calor dos tanques para o ambiente durante o período de aquecimento. Percebe-se também que o custo dos anodos representa mais de um quinto do custo total, portanto é de suma importância adotar o uso de cestas de anodos a fim de aproveitar totalmente os anodos comprados.

As gancheiras projetadas através das equações de dimensionamento não são necessariamente otimizadas, pois é necessário realizar testes através de tentativa e erro para alcançar a gancheira ótima. É possível testar uma maior quantidade de peças, menor espaçamento entre as peças, dividir a produção em mais gancheiras nos tanques utilizando gancheiras menores, testar novos posicionamentos das peças etc. Os cálculos de dimensionamento fornecem, entretanto, um ponto de partida para se iniciar a produção. A gancheira ótima será aquela que fornece a maior produtividade, com peças dentro dos parâmetros de qualidade, sem sobrecarregar os operadores com excesso de peso ou dimensões que dificultem a operação.

Também é importante realizar ensaios de medição de camada para verificar a espessura do acabamento nas áreas significativas da peça. Como a distribuição de corrente elétrica não é homogênea sobre a superfície da peça, é possível que a espessura da camada nas regiões significativas seja superior à necessária, sendo, então, possível diminuir o tempo de eletrodeposição, o que aumentaria a produtividade do setor. Estudos de diminuição do tempo de eletrodeposição devem ser acompanhados de ensaios de corrosão, para garantir o fator de proteção do acabamento. Um estudo por meio da metodologia de design de experimentos pode alcançar parâmetros ótimos para os banhos eletrolíticos.

Como a etapa limitante do processo é a que dita o ritmo de produção, quaisquer atrasos nesta etapa representam uma queda da produtividade. Pode-se executar análises da movimentação dos operadores de maneira a obter uma operação mais fluida e eficiente, cronometrando onde cada funcionário deve estar em cada momento para que o tanque da etapa limitante permaneça inoperante pelo mínimo de tempo possível entre as bateladas.

Para trabalhos futuros, é interessante realizar a revisão bibliográfica e o dimensionamento de uma estação de tratamentos de efluentes galvânicos, visto que

é uma parte essencial do projeto de uma galvanoplastia, mas que não pôde ser contemplada neste trabalho.

Além disso, é interessante também realizar estudos de avaliação do tempo de retorno do investimento através do cálculo do *payback* descontado, a fim de determinar o número de períodos necessários para retornar o valor do capital investido no projeto, que apesar de suas limitações, pode ser utilizado como uma medida do risco do investimento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, N. V. S. Galvanoplastia com cromo: diagnóstico das condições ambientais e ocupacionais em pequenas empresas. Orientador: Maria de Lourdes Florêncio dos Santos. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2006.

AYAT, A. L. **Optimisation du procédé d'élaboration de revêtements de chrome par électrolyse**. Orientador: Abed Mohamed Affoune. 2019. 81 p. Mémoire de projet de fin d'études (Master en Génie des Procédés des Matériaux) - Université 8 Mai 1945 Guelma, Guelma, Argélia, 2019.

BARAUSKAS, R. **Copper plating**. *In*: Universal metal finishing guidebook. 80. ed. New York: Elsevier, 2012. v. 110, p. 313-324.

BARKER, D.; WALSH, F. C. **Applications of Faraday's laws of electrolysis in metal finishing**. Transactions of the IMF, United Kingdom, v. 69, p. 158-162, 1991

BAYRAMOGLU, M. *et al.* Statistical optimization of process parameters to obtain maximum thickness and brightness in chromium plating. Journal of materials processing technology, [*s. l.*], n. 203, p. 277 - 286, 2008.

BERBEO, D. B.; PÉREZ, B. V. B. **Diseño conceptual de una línea de galvanoplastia en la empresa nacional de licuadoras naliet S.A.S.** 2018. 108 p. Proyecto integral de grado (Pregrado en Ingeniería Química) - Fundación Universidad de América, Bogotá, Colômbia, 2018.

CETESB. Apostila de galvanoplastia. São Paulo: [s. n.], 2013. 31 p.

CHANDREGOWDA, V. **Chromium electrodeposition on zamak alloy**. 2017. Tesi di laurea Magistrale (Laurea magistrale (scienza e tecnologia dei materiali) - Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione, Milano, 2017.

CHRISTIE, I. R.; CAMERON, B. P. **Gold electrodeposition within the electronics industry.** Gold bulletin, [s. l.], p. 12-20, 1994.

CJI PROCESS SYSTEMS (California). **Considerations in the finishing equipment selection process. In: Universal metal finishing guidebook.** 80. ed. New York: Elsevier, 2012. v. 110, p. 740-744.

CUNHA, M. T.; JOHANN, J.; FURUMURA, P. L. G. C.; RODRIGUES, P. R. P. **Estudo da eletrodeposição de cobre em meio alcalino com uso de corrente pulsada.** Revista virtual de química, [*s. l.*], v. 6, p. 258-278, 2014.

DA SILVA, A. I. F; AFONSO, J. C. **Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono.** Química nova, [*s. l.*], n. 7, p. 1843-1850, 2008.

DAVIS, J. V.; GRAHAM, A. K.; DURNEY, L. J. **Tanks - design, construction installation and maintenance.** In: DURNEY, L. J. Electroplating engineering handbook. 4^a. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1984. p. 516-524.

DENNIS, J. K.; SUCH, T. E. **Nickel and chromium plating**. 3^a. ed. England: Woodhead Publishing Ltd, 1993. 444 p.

DIBARI, G. A. **Nickel plating.** *In*: Universal metal finishing guidebook. 80. ed. New York: Elsevier, 2012. v. 110, p. 334-349.

DURNEY, L. J. **Manually operated installations.** In: DURNEY, L. J. Electroplating engineering handbook. 4^a. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1984. p. 567-572.

DURNEY, L. J. **Plating bath compositions and operating conditions**. *In*: DURNEY, L. J. Electroplating engineering handbook. 4^a. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1984. p. 226-262.

DYNAPOWER & RAPID POWER CORP. (Vermont). **DC power supplies.** In: Universal metal finishing guidebook. 80. ed. New York: Elsevier, 2012. v. 110, p. 768-784.

FONTANA, M.G. Corrosion engineering. 3rd. ed. McGraw-Hill, NY, 1986.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6^a. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2014.

GROSHART, E. C. **Pickling and acid dipping.** *In*: Metal finishing: guidebook and directory issue. 68. ed. New York: Elsevier, 2000. v. 98, p. 183-193.

HEIMKE, S. **Fundamentals of plating rack design.** In: Universal metal finishing guidebook. 80. ed. New York: Elsevier, 2012. v. 110, p. 745-753.

JORDÁ, D. D. **Métodos galvánicos en la industria química**. 2005. 208 p. Trabajo de grado (Especialización en Química Industrial) - Escola d'Enginyeria de Barcelona Est, Barcelona, 2005.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. 1^a. ed. Brasil: LTC, 2007. 520 p.

LINDSAY JR., J. H. **Decorative & hard chromium plating**. Plating & surface finishing, [*s. l.*], p. 46 - 48, 1998.

MANDICH, N.V.; GEDULD, H. Understanding and troubleshooting decorative nickel electroplating systems: part II: poor covering in recesses, low ductility, and poor adhesion. Metal finishing, [s. l.], p. 74-83, 2002.

MANDICH, N.V.; GEDULD, H. **Understanding and troubleshooting decorative nickel electroplating systems: part I: introduction and brightness problems.** Metal finishing, [s. I.], p. 83-91, 2002. MAUTONE, A. Estudo da eletrodeposição do zinco a partir de soluções que contêm baixas concentrações deste metal e de cianeto. 1976. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1976.

METAL FINISHING SUPPLIERS' ASSOCIATION (MFSA). Quality metal finishing guide. [S. I.: s. n.], 198-?. v. 7.

MOLL, M. J.; DURNEY, L. J. **Semi- and fully automatic plating machines.** In: DURNEY, L. J. Electroplating engineering handbook. 4^a. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1984. p. 606-616.

MOONEY, T. **The art and science of water rinsing.** In: Metal finishing: guidebook and directory issue. 68. ed. New York: Elsevier, 2000. v. 98, p. 140-153.

NICKEL INSTITUTE. Nickel plating handbook. [S. l.: s. n.], 2014.

NOPPENEY, H. Gancheira: peça importante para a galvanoplastia. Noticiário da galvanoplastia, São Paulo, ed. 3, p. 7-12, 1972.

PADILHA, R. Q. Influência na vida em fadiga da espessura das camadas de níquel e cromo duro em aço ABNT 4340. Orientador: Herman Jacobus Cornelis Voorwald. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá - SP, 2004

PANOSSIAN, Z. Formação de carbonatos e tratamento para a remoção de excesso de carbonatos em banhos a base de cianetos. Tratamento de superfície, São Paulo, n. 108, p. 28-33, 2001.

PINKERTON, H. L. GRAHAM, A. K. **Heating and cooling equipment.** In: DURNEY, L. J. Electroplating engineering handbook. 4^a. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1984a. p. 537-558.

PINKERTON, H. L.; GRAHAM, A. K. **Rinsing.** In: DURNEY, L. J. Electroplating engineering handbook. 4^a. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1984b. p. 691-709.

REVEKO, V.; MØLLER, P. **Special aspects of electrodeposition on zinc die castings.** NASF surface technology white papers, [*s. l.*], v. 82, p. 1-9, 2018.

RICHARDS, T. Immersion heater design. In: Metal finishing: guidebook and directory issue. 68. ed. New York: Elsevier, 2000. v. 98, p. 755-766.

SAKITA, A. M. P. Estudos de eletrodeposição dos metais do grupo do ferro em meio aquoso e solventes eutéticos profundos. Orientador: Assis Vicente Benedetti. 2019. 127 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2018. SANTOS, W. A. T. **O uso do Zamac na indústria decorativa e de bijuterias.** Tratamento de superfície, [s. l.], ed. 229, p. 13-16, 2022.

SILLOS, R. M.; CASTRO, E. P. **Manual técnico SurTec: tratamentos de superfícies**. 4^a. ed. São Bernardo do Campo, SP: SurTec do Brasil, 2012. 302 p.

SINGLETON, R. **Barrel plating.** In: Universal metal finishing guidebook. 80. ed. New York: Elsevier, 2012. v. 110, p. 417-432.

SNAVELY, C. A.; FAUST, C. L. **Oxide removal.** *In*: DURNEY, L. J. Electroplating engineering handbook. 4^a. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1984. p. 159-173.

SNYDER, D. L. **Decorative chromium plating**. *In*: Universal metal finishing guidebook. 80. ed. New York: Elsevier, 2012. v. 110, p. 293-303.

SOLIDWORKS CORPORATION. **SolidWorks.** [S. I.], 2015. Disponível em: https://www.solidworks.com/. Acesso em: 1 jul. 2022.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**: princípios e aplicações. 2^a. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

TILTON, H. **Design, construction, insulation and maintenance of plating racks.** In: DURNEY, L. J. Electroplating engineering handbook. 4^a. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1984. p. 516-524.

TRASATTI, S. The absolute electrode potential: an explanatory note (recommendations 1986). Pure and applied chemistry, Great Britain, v. 58, ed. 7, p. 955-966, 1986.

VALANDRO, L.; DA COSTA, C. D.; KUNST, S. R.; OLIVEIRA, C. T. Avaliação das camadas de cobre e níquel eletrodepositadas sobre o zamac. INTERCORR, [s. *I.*], 2018.

VANYSEK, P. **Electrochemical Series**. *In*: HANDBOOK of chemistry and physics. 84^a. ed. [*S. l.*]: CRC, 2003.

WALSH, F. C. **Electrochemical cell reactions in metal finishing**. Transactions of the IMF, United Kingdom, v. 69, 1991.

WALSH, F. C. The overall rates of electrode reactions: Faraday's laws of electrolysis. Transactions of the IMF, United Kingdom, v. 69, p. 155-157, 1991b.

ZAKI, N. **Electrocleaning**. In: Universal metal finishing guidebook. 80. ed. New York: Elsevier, 2012. v. 110, p. 60-65.

8 ANEXOS

Anexo A - esboços dos equipamentos projetados.

Figura 32 — Vista isométrica da gancheira projetada.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 33 — Vista isométrica dos tanques de níquel e cobre.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 34 — Vista isométrica dos tanques de cromo e desengraxante.



Fonte: Elaboração do autor.





Fonte: Elaboração do autor.

Anexo B – orçamentos

		são PAULO,11 de JULHO DE 2022					
			Prop	oosta d	e Venda:	Nº: 822/2	
upresa:							
Ender						Dai	
CIUCI	eçu.				242-2512-251	Daii	
CEP:					Cidade:	110000	
CNPJ.	<u>0</u>					Insc	
(Addessed)	1. 						
Contati	o: PEDRO						
onform	e combinado	segue nossa proposta de venda dos produt	os abaixo	relaciona	dos:		
onform	e combinado Código- Produto	segue nossa proposta de venda dos produt Descrição dos Produtos	os abaixo Unid	relaciona Quant.	dos: Valor Unitário	Valor Total	
Item	Código- Produto 26401	Descrição dos Produtos TANQUES 1350X650X1000/MOTOR REDUTOR E BARRAMENTOS/NIQUEL E COBRE	os abaixo Unid PÇS	relaciona Quant. 02	dos: Valor Unitário 8.900,00	Valor Total 17.800,00	
Item	e combinado Código- Produto 26401 26402	Descrição dos Produtos TANQUES1350X650X1000/MOTOR REDUTOR E BARRAMENTOS/NIQUEL E COBRE TANQUE 700X650X1000 cromo/com barramentos	Unid PÇS PÇ	relaciona Quant. 02 01	Valor Unitário 8.900,00 7.500,00	Valor Total 17.800,00 7.500,00	
Item 1 2 3	Código- Produto 26401 26402 26403	segue nossa proposta de venda dos produtos Descrição dos Produtos TANQUES 1350X650X1000/MOTOR REDUTOR E BARRAMENTOS/NIQUEL E COBRE TANQUE 700X650X1000 cromo/com barramentos LAVADORES DE GAS	Unid PÇS PÇ PÇ	Quant. 02 01 01	dos: Valor Unitário 8.900,00 7.506,00 38,000,00	Valor Total 17.800,00 7.500,00 38.000,00	
Item 1 2 3 4	e combinado Código- Produto 26401 26402 26403 26404	segue nossa proposta de venda dos produtos TANQUES 1350X650X1000/MOTOR REDUTOR E BARRAMENTOS/NIQUEL E COBRE TANQUE 700X650X1000 cromo/com barramentos LAVADORES DE CAS TANQUE CASCATA 2500X500X1000/4 CASCATA	Unid PÇS PÇ PÇ PÇ	relaciona Quant. 02 01 01 01 01	dos: Valor Unitário 8.900,00 7.500,00 38.000,00 8.800,00	Valor Total 17.800,00 7.500,00 38,000,00 8,800,00	
Item 1 2 3 4 5	e combinado Código- Produto 26401 26402 26403 26404 26407	segue nossa proposta de venda dos produtos TANQUES 1350X650X1000/MOTOR REDUTOR E BARRAMENTOS/NIQUEL E COBRE TANQUE 700X650X1000 cromo/com barramentos LAVADORES DE GAS TANQUE CASCATA 2500X500X1000/4 CASCATA TANQUE CASCATA2000X500X1000 /3 CASCATAS	Unid PCS PC PC PC	relaciona Quant. 02 01 01 01 01	dos: Valor Unitário 8.900,00 7.500,00 38.000,00 8.800,00 7.800,00	Valor Total 17.800,00 7.500,00 38,000,00 8,800,00 7.800,00	
Item 1 2 3 4 5 6	e combinado Código- Produto 26401 26402 26403 26404 26407 26406	segue nossa proposta de venda dos produtos TANQUES 1350X650X1000/MOTOR REDUTOR E BARRAMENTOS/NIQUEL E COBRE TANQUE 700X650X1000 cromo/com barramentos LAVADORES DE GAS TANQUE CASCATA 2500X500X1000/4 CASCATA TANQUE CASCATA2000X500X1000 /3 CASCATAS TANQUE SIMPLES 500X500X1000	Unid PCS PC PC PC PC	relaciona Quant. 02 01 01 01 01 01	dos: Valor Unitário 8.900,00 7.500,00 38.000,00 8.800,00 7.800,00 2500,00	Valor Total 17.800,00 7.500,00 38,000,00 8,800,00 7.800,00 2,500,00	
1 2 3 4 5 6 7	e combinado Código- Produto 26401 26402 26403 26404 26407 26406 26407	segue nossa proposta de venda dos produtos TANQUES 1350X650X1000/MOTOR REDUTOR E BARRAMENTOS/NIQUEL E COBRE TANQUE 700X650X1000 cromo/com barramentos LAVADORES DE GAS TANQUE CASCATA 2500X500X1000/4 CASCATA TANQUE CASCATA2000X500X1000 /3 CASCATAS TANQUE SIMPLES 500X500X1000	Unid Pçs Pç Pç Pç Pç Pç Pç Pç	relaciona Quant. 02 01 01 01 01 01	dos: Valor Unitário 8.900,00 7.500,00 38.000,00 8.800,00 7.800,00 2500,00	Valor Total 17.800,00 7.500,00 38,000,00 8,800,00 7.800,00 2.500,00	
Item 1 1 2 3 4 5 6 7 8	e combinado Código- Produto 26401 26402 26403 26404 26407 26406 26407 26408	segue nossa proposta de venda dos produtos TANQUES1350X650X1000/MOTOR REDUTOR E BARRAMENTOS/NIQUEL E COBRE TANQUE 700X650X1000 cromo/com barramentos LAVADORES DE GAS TANQUE CASCATA 2500X500X1000/4 CASCATA TANQUE CASCATA2000X500X1000 /3 CASCATAS TANQUE SIMPLES 500X500X1000	Unid Pçs Pç Pç Pç Pç Pç Pç Pç	relaciona Quant. 02 01 01 01 01 01	dos: Valor Unitário 8.900,00 7.500,00 38.000,00 8.800,00 7.800,00 2500,00	Valor Total 17.800,00 7.500,00 38.000,00 8.800,00 7.800,00 2.500,00	
Item I 1 2 3 4 5 6 7 8 9 9	e combinado Código- Produto 26401 26402 26403 26404 26404 26407 26406 26407 26408 26409	segue nossa proposta de venda dos produt Descrição dos Produtos TANQUES1350X650X1000/MOTOR REDUTOR E BARRAMENTOS/NIQUEL E COBRE TANQUE 700X650X1000 cromo/com barramentos LAVADORES DE GAS TANQUE CASCATA 2500X500X1000/4 CASCATA TANQUE CASCATA2000X500X1000 /3 CASCATAS TANQUE SIMPLES 500X500X1000	PC PC PC	relaciona Quant. 02 01 01 01 01 01	dos: Valor Unitário 8.900,00 7.500,00 38.000,00 8.800,00 7.800,00 2500,00	Valor Total 17.800,00 7.500,00 38.000,00 8.800,00 7.800,00 2.500,00	

FRETE: FOB ACEITAMOS :CARTAO BNDES ENTREGA: DD 30

Fonte: Elaboração do autor.

Figura 37 — Orçamento da estufa (realizado em jun/2021, utilizando o preço reajustado pela inflação em 10%).

Estura	R\$	234.100,00
Lavagem simples (com sabao)	RS	45.9(0,00
Lavagem simples (com metabissuitito)	RŚ	5.400.00
Lavagem tripla com cascata 1500/550/900		5.3(0,00
Dragout 2701	85	5 9(0.00
Retificador para cromo com painel	P\$	21.800,00
Cromo 1000x600x1000		31,800,00
Lavagem tripla com cascata 1500x550x900	85	5.9(0,00
Dragout 270	N2 06	2.5(0,00
Retificador niquel	K5	21.800,00 2000A
Niquel parado 1500x1200x1000 barramentos motor e redutor	C)	13.800,00
Lavangem dupla com cascata 1100x550x900	RS	5.400,00
Ativação ácida (tanque simples)	RS	2.590,00
Lavagem tripla com cascata 1500x550x900	RS	5.900,00
Dragout tanque 2701	RŞ	2.500,00
Retificador cobre	RS	21.800,00 2000 /
Cobre parado 1500x1200x1000 barramentos motor e redutor	RŞ	13.800,00
Lavangem dupla com cascata 1100x550x900	RŞ	5.400,00
Tanque simples de ativação do ácido tanque 270	RS	2.500,00
Lavangem dupla com cascata 1100x550x900	RS	5.400,00
Retificador	RŞ	21.800,00 2000
Desengraxante eletrolítico	R\$	8.100,00
Lavangem dupla com cascata 1100x550x900	RS	5.400,00
Desplacante de gancheiras		
	Ň	/alor
		- 40
Expansão do cromo com 1 banho duplo	FORNECEDOR:	

Fonte: Elaboração do autor.

Figura 38 — Orçamento das matérias primas.

De: Enviada em: sexta-feira, 8 de julho de 2022 08:28 Para: 'Laboratório' Assunto: RES: Preço matérias primas

Bom dia!

į.

Segue os valores conforme solicitado:

MP1127	CIANETO DE SODIO	R\$ 21,25
MP0036	SODA CAUSTICA ESCAMAS (CARBOCLORO)	R\$ 9,41
MP0054	SAL DE ROCHELLE	RS 26,46
MP0077	SULFATO DE NIQUEL HEXA HIDRATADO	R\$ 54,70
MP0039	CLORETO DE NIQUEL	R\$ 59,00
MP0040	ACIDO BORICO	RS 10,62
MP0034	ANODO DE NIQUEL 90 CM	R\$ 191,78
MP0067	COMPOSTO CRMC	R\$ 39,92
MP0058	ANODO CHUMBO ESTANHOSO Ø C/ GANCHO COBRE 90CM	R\$ 57,63
MC1961	METABISSULFITO DE SODIO	RS 8,22
MP0051	ACIDO SULFURICO	R\$ 7,20
MP0069	METAL CLEAN Z-7	R\$ 18,49
MP0076	ANODO DE COBRE TARUGO ELETROLITICO DE 90 CM	RS 67,10
MP0033	CIANETO DE COBRE	R\$ 78,00

At.,

Fonte: Elaboração do autor.

Figura 39 — Orçamento dos retificadores.

De:	
Enviada em: sexta-feira, 8 de julho de 2022 07:4	8
Para:	
Assunto: RES: Solicitação de cotação	
Bom dia,	

Segue preço dos equipamentos.

Descrição	Valor unitário		
RETIFICADOR 250 A	R\$: 6.500,00		
RETIFICADOR 500 A	R\$: 12.800,00		
RETIFICADOR 1000 A	R\$: 19.000,00		
RETIFICADOR 1250 A	RS: 21,000.00		

At,

Fonte: Elaboração do autor.

Figura 40 — Orçamento das resistências

PROPOSTA COMERCIAL Nº 216683

Data: 15/07/22 Cliente: 13236 Contato: CPF/CNPJ: Endereço: .	F	one: Celular / wat	sapp:	2 C		
Itens de Produto ou Serviço						
tem	Código	Quantidade	UN	Unitário	Sub-Total	
Tubular Sobre Borda Trombeta Teflon 600mm 2500W 380V	5.29.104	1	PC	665,00	665,00	
Tubular Sobre Borda Trombeta Teflon 750mm 2500W 380V	5.29.175	1	PC	700,00	700,00	
Prazo de Entrega: 14 dias úteis	_	Total dos	t itens		1 365 00	
alidade do Prazo de Entrega da Proposta: 2 días úteis					1.000,00	
Condições de Pagamento: 28 Dias			Valor do Frete:		0,00	
Venda e Faturamento Mínimo: RS 300,00		Total da Proposta		sta	1.365,00	
Transportadora: Precos Válidos Por : 30 Dias						

Horários de Funcionamento : Segunda a Sexta Feira - das 7:30 às 12:00 e das 13:00 as 17:18 hs

Fonte: Elaboração do autor.