



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Í^SIS MARIA AMARO GONÇALVES FREIRE

ANÁLISE DAS CONFIGURAÇÕES DE PROCESSO DE UMA MÁQUINA
DE CROMAGEM ELETROLÍTICA DE CILINDROS PARA IMPRESSÃO
POR ROTOGRAVURA

João Pessoa – PB

2024

ÍISIS MARIA AMARO GONÇALVES FREIRE

**ANÁLISE DAS CONFIGURAÇÕES DE PROCESSO DE UMA MÁQUINA DE
CROMAGEM ELETROLÍTICA DE CILINDROS PARA IMPRESSÃO POR
ROTOGRAVURA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
da Universidade Federal da Paraíba como
requisito parcial para obtenção do título de
bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dra. Vivian Stumpf Madeira

João Pessoa

2024

ÍISIS MARIA AMARO GONÇALVES FREIRE

**ANÁLISE DAS CONFIGURAÇÕES DE PROCESSO DE UMA MÁQUINA DE
CROMAGEM ELETROLÍTICA DE CILINDROS PARA IMPRESSÃO POR
ROTOGRAVURA**

Trabalho de Final de Curso apresentado
ao Centro de Tecnologia, da
Universidade Federal da Paraíba, como
requisito parcial para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 16 de abril de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **VIVIAN STUMPF MADEIRA**
Data: 19/04/2024 11:33:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

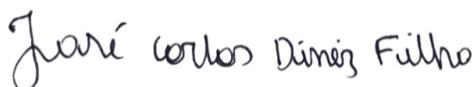
Prof. Dra. Vivian Stumpf Madeira

(Orientador - UFPB)

Documento assinado digitalmente
 **ARIOSTON ARAUJO DE MORAIS JUNIOR**
Data: 22/04/2024 15:37:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior

(Avaliador - UFPB)



Eng. Químico José Carlos Diniz

(Avaliador – UFPB)

Dedico esse trabalho a memória da minha mãe e da minha avó que nos deixaram durante a caminhada, a minha família e aos amigos queridos que estiveram comigo durante os anos de graduação

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão a Deus por ter me concedido o dom da vida e à minha família por todo o amor e apoio incondicional durante minha jornada acadêmica.

Ao meu pai, sou eternamente grata pelo seu amor, dedicação e sacrifício para me garantir uma educação e uma vida digna. Suas contribuições foram essenciais para minha formação, e cada conquista é dedicada a você.

Ao meu irmão Sillas, agradeço imensamente pelo apoio constante, sendo mais do que um irmão, um segundo pai e um exemplo profissional para mim. Tenho muito orgulho de você.

Minha mãe, seu cuidado e zelo são inestimáveis, e sou profundamente grata pela bênção de tê-la como mãe. Sua presença é sempre lembrada com saudade, e cada vitória é dedicada à sua memória.

Aos meus colegas de curso, agradeço pela parceria nos momentos difíceis, pelo companheirismo nos estudos e pelas descontrações fora da universidade. Sua presença foi fundamental para superar os desafios, e sentirei falta dos momentos compartilhados. Obrigada, Jose Carlos, Paloma, Joice, Bia, Jhonatas, Humberto, Paulo, Eduarda, Danilo e Layane, por fazerem parte dessa jornada.

Agradeço também aos meus amigos de vida, pelo amor, carinho e por me lembrarem que a vida não é só trabalho, estudo e obrigações. Cada momento compartilhado foi significativo, e citar cada um de vocês seria impossível, mas em especial, agradeço a Heitor por seu apoio na conclusão deste trabalho. Muito obrigada por todo o apoio. E a Lucas o irmão que a vida me deu, meu cúmplice, não imagino a vida sem você. Obrigada por se fazer sempre presente.

Aos professores, meu profundo agradecimento por inspirarem meu caminho educacional. Reconheço o papel transformador da educação, e como filha de uma professora, não poderia deixar de expressar minha gratidão pela dedicação e incentivo.

Aos meus orientadores no decorrer da graduação, especialmente à Prof. Dra. Vivian Stumpf Madeira, que me orientou nesse trabalho, meu profundo respeito e admiração pelo seu trabalho.

Um agradecimento especial ao LABMCIP da UFPB e ao Prof. Dr. Arioston Moraes Jr

por sua contribuição significativa para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Obrigada por me acolher na equipe.

Aos meus amigos e gestores Gutemberg Santiago, Elvis Delano e Claudio Beija, meu sincero agradecimento por confiarem em mim, pelo suporte constante e por apostar no meu desenvolvimento.

Por fim expresso minha gratidão à Universidade Federal da Paraíba (UFPB) por todas as oportunidades proporcionadas ao longo dessa jornada.

RESUMO

O estudo aborda a importância das embalagens flexíveis e da técnica de rotogravura na preservação da qualidade dos produtos e na comunicação com os consumidores. Foi destacada a preparação dos cilindros de impressão por meio da cromagem eletrolítica, ressaltando o uso do cromo pela sua resistência e durabilidade. No estudo de caso foram analisados os parâmetros do processo de cromagem – densidade de corrente, temperatura, composição - utilizados pela empresa, comparando-os com a literatura e avaliando seu impacto na qualidade das peças cromadas. Os resultados indicaram que o sistema adotado pela empresa está alinhado com os parâmetros de cromagem hexavalente de alta eficiência, resultando em depósitos brilhantes com velocidades de eletrodeposição mais elevadas. O monitoramento da composição revelou que os níveis de ácido crômico se mantiveram na faixa ideal, enquanto a proporção de sulfato apresentou desafios, resultando em altas relações CrO_3/SO_4 . Conclui-se que uma análise mais abrangente dos parâmetros do processo é necessária para um entendimento completo da qualidade, visto que apenas avaliar a composição de ácido crômico e sulfato não é suficiente.

Palavras-chave: Cromagem, embalagens flexíveis, cromo duro, galvanoplastia, eletrodeposição, rotogravura, cromagem hexavalente de alta eficiência

ABSTRACT

The study addresses the importance of flexible packaging and the rotogravure technique in preserving product quality and communicating with consumers. The preparation of printing cylinders through electrolytic chrome plating was highlighted, emphasizing the use of chromium for its resistance and durability. In the case study, the process parameters of chrome plating - current density, temperature, composition - used by the company were analyzed, comparing them with the literature and assessing their impact on the quality of chromed parts. The results indicated that the system adopted by the company is in line with the parameters of high-efficiency hexavalent chrome plating, resulting in shiny deposits with higher electrodeposition speeds. Monitoring of the composition revealed that the levels of chromic acid remained within the ideal range, while the sulfate proportion presented challenges, resulting in high CrO₃/SO₄ ratios. It is concluded that a more comprehensive analysis of the process parameters is necessary for a complete understanding of quality, as merely assessing the composition of chromic acid and sulfate is not sufficient.

Keywords: Chroming, flexible packaging, hard chrome, electroplating, electrodeposition, rotogravure, high-efficiency hexavalent chroming.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVO GERAL.....	14
2.1 Objetivos Específicos	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3.1 As Etapas do Processo de Fabricação de Embalagens Flexíveis.....	15
3.1.1 Rotogravura	16
3.1.1.1 O Mecanismo de Impressão	17
3.1.2 Preparação de Cilindros.....	19
3.2 Eletroquímica	24
3.2.1 Eletrolise: Conceitos Fundamentais	24
3.2.1.1. Lei de Faraday	26
3.2.1.2. Transporte de massa	29
3.2.3. Parâmetros de Controle dos Eletrólitos	29
3.3 Eletrodeposição de Cromo.....	31
3.3.1 Princípios de Funcionamento	31
3.3.1.1 A química da solução eletrolítica	31
3.3.1.2 Propriedades físicas do processo	33
3.3.2 Cromo Hexavalente	35
3.3.2.1 Função dos componentes do banho	37
3.3.2.2 Formulação dos banhos	38
3.3.2.3 Banhos de cromagem de alta eficiência	39
3.3.2.4 Condições de Operação nos Banhos.....	41
3.3.3 Estrutura Física dos Banhos	41
3.3.3.1 Ânodos.....	41
3.4 Falhas e Defeitos de Cromagem.....	43
3.5 Manutenção e Controle dos Eletrólitos	47

3.5.1 Determinação de Ácido Crômico (g/L).....	49
3.5.2 Determinação da Concentração de Sulfato (SO ₄).....	50
4. METODOLOGIA.....	51
5. ESTUDO DE CASO	51
5.1 Linha de Processamento de Embalagens Flexíveis Analisada	51
5.2 Preparação de Cilindros.....	52
5.3 Cromagem de Cilindros.....	53
5.4 Máquina de Banho.....	53
5.4.1 Estrutura Física	53
5.4.2 Características dos Depósitos	54
5.4.3 Parâmetros de Controle do Processo	54
5.4.4 Dados do Monitoramento Químico	56
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	58
5.1 Comparação das Condições de Operação.....	58
5.2 Efeitos da Concentração	59
5.2.1 Concentração de Ácido crômico.....	60
5.2.2 Concentração de Sulfato: razão CrO ₃ /SO ₄	63
6.CONCLUSÃO.....	70
7.REFERENCIAS	71

1.INTRODUÇÃO

As **embalagens flexíveis** são aquelas que moldam seu formato conforme a estrutura física do produto embalado, possuindo uma espessura inferior a 250 μm . Dentro dessa categoria, estão incluídos sacos com duas, três ou quatro soldas, *stand up pouches*, filmes retráteis (*shrink*) e filmes esticáveis (*stretch*) (SARANTOPOULOS, *et al.*, 2017).

São construídas utilizando filmes, que podem ser em monocamada ou em multicamada. O filme monocamada, é fabricado através da extrusão de um único material ou de uma mistura de dois tipos compatíveis, como no caso do PEBD-PEBDL e do PEBD-EVA. Já o filme em multicamada consiste na combinação de dois ou mais filmes monocamada por meio de processos de laminação ou coextrusão (SLACK; CHAMBERS; JOHNSTON, 2009).

As embalagens têm grande poder comunicacional na ponte empresa-consumidor, sendo importante não só como expositor do produto final, mas como auxílio à função propagadora do *marketing*. Portanto, uma boa apresentação é um dos fatores determinantes na competitividade entre empresas.

Seguindo este raciocínio, chegamos aos segmentos industriais que desenvolvem e aprimoram o mercado de embalagens, tal como o processo de impressão por **rotogravura**. Este método de impressão vem sendo aperfeiçoado a cada dia, tornando-se um dos métodos mais atrativos de impressão. Isso acontece por tal processo apresentar uma alta definição visual, a qual garante qualidade satisfatória diante das necessidades do mercado (SIQUEIRA, 2014).

Na impressão por rotogravura a imagem desejada é **gravada em um cilindro de metal**, criando pequenas cavidades ou células na superfície do cilindro. Em seguida, o cilindro é coberto com tinta e, por meio de pressão, a tinta é transferida para o material a ser impresso. Os cilindros metálicos, geralmente feitos de ferro, passam por um processo de preparação que envolve a eletrodeposição de camadas metálicas, normalmente de níquel e cobre, seguidas da gravação da imagem a ser impressa finalizadas pelo acabamento com cromo.

Entre as camadas metálicas depositadas durante a preparação dos cilindros, o **acabamento final de cromo** é especialmente importante devido à sua função de proteger os acessórios de gravação contra o desgaste causado pelas facas raspadoras de tinta durante a impressão. De acordo com a literatura, a cromagem pode aumentar a vida útil dos cilindros de impressão em até 8 a 10 vezes, permitindo a produção de cerca de 3.000.000 de cópias impressas sem sinais de desgaste aparente (Schlesinger e Paunovic, 2010). Somando-se a isso,

além de conferir maior resistência ao desgaste causado pelas facas raspadoras, a cromagem também protege os cilindros contra a corrosão e proporciona atraente acabamento estético.

O processo de cromagem é notável pela complexidade de manutenção e pela sensibilidade às condições operacionais. Um entendimento profundo do efeito dessas condições operacionais e das falhas que podem ser causadas, devido à não manutenção desses parâmetros em condições ideais, é essencial para evitar paradas de processo que prejudiquem a produtividade da linha e, conseqüentemente, a impressão por rotogravura.

Neste trabalho, será realizada uma revisão bibliográfica sobre o processo de cromagem e será conduzido um estudo de caso, em uma unidade fabril localizada em João Pessoa/PB, na linha de cromagem real de produção de embalagens flexíveis. As condições do processo analisado serão comparadas com aquelas encontradas na literatura, onde um método de cromagem será definido, e o efeito dos parâmetros operacionais na qualidade dos cilindros cromados será investigado.

Apesar de ser uma prática antiga, a cromagem dura ainda enfrenta alguns resultados indesejáveis, como revestimentos opacos ou espessuras não uniformes ao longo da peça tratada. Até o momento, não foi encontrado um processo alternativo viável a este tipo de cromagem, e, portanto, é provável que continue sendo amplamente utilizado. Desta forma, o processo de cromagem é um tema importante que requer estudos para otimização do mesmo a partir do conhecimento de seus parâmetros e particularidades.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o processo de cromagem eletrolítica de cilindros utilizados para a impressão por rotogravura, analisar as condições operacionais deste processo, utilizadas em uma planta industrial, e correlaciona-las com a qualidade dos cilindros obtidos.

2.1 Objetivos Específicos

- Compreender os fundamentos teóricos e práticos do processo de eletrodeposição metálica, incluindo os princípios da eletroquímica e termodinâmica;
- Compreender a aplicação industrial da cromagem no processo de fabricação de embalagens flexíveis, mais especificamente no processo de rotogravura;
- Analisar as diferentes configurações operacionais do processo de cromagem;
- Apresentar dados técnicos e de configurações de processo das metodologias existentes para a cromagem eletrolítica hexavalente;
- Identificar possíveis falhas de qualidade, nas peças galvanizadas por cromo, relacionando-as com parâmetros específicos do processo, como: densidade de corrente, composição do banho, temperatura e presença de impurezas;
- Realizar uma análise comparativa entre um processo real de cromagem e os métodos descritos na literatura, classificando-o com base nas metodologias estudadas;
- Monitorar a composição química do sistema investigado e as suas influências na qualidade das peças cromadas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo do trabalho tem como objetivo explicar os conceitos teóricos relacionados ao tema, os quais servirão de suporte para o desenvolvimento do estudo proposto nos objetivos desta pesquisa. Entre os tópicos explorados estão: as etapas que compõem o processo de fabricação de embalagens flexíveis; o mecanismo de impressão por rotogravura; as fases da preparação de cilindros; conhecimentos fundamentais sobre eletroquímica; e, por fim, uma revisão bibliográfica sobre o processo de eletrodeposição de cromo, com ênfase na cromagem hexavalente.

3.1 As Etapas do Processo de Fabricação de Embalagens Flexíveis

O processo produtivo de fabricação de embalagens flexíveis é composto por diversas etapas que agregam valor ao produto final. Tudo começa com a **extrusão**, onde a matéria-prima (resina, aditivos e pigmentos) é fundida e transformada em uma bobina de material plástico. Nessa etapa, a mistura dos componentes é realizada de acordo com as propriedades desejadas para o filme produzido.

Após a extrusão, a bobina segue para a etapa de **impressão**, onde a arte desejada pelo cliente é aplicada. Isso pode ser feito por meio de técnicas de impressão como flexografia ou rotogravura. A rotogravura é reconhecida por garantir uma alta qualidade visual ao produto final. Durante a fase de impressão, as tintas são preparadas de acordo com as especificações do cliente, e o controle de qualidade é essencial para garantir a fidelidade da impressão, ao que foi especificado.

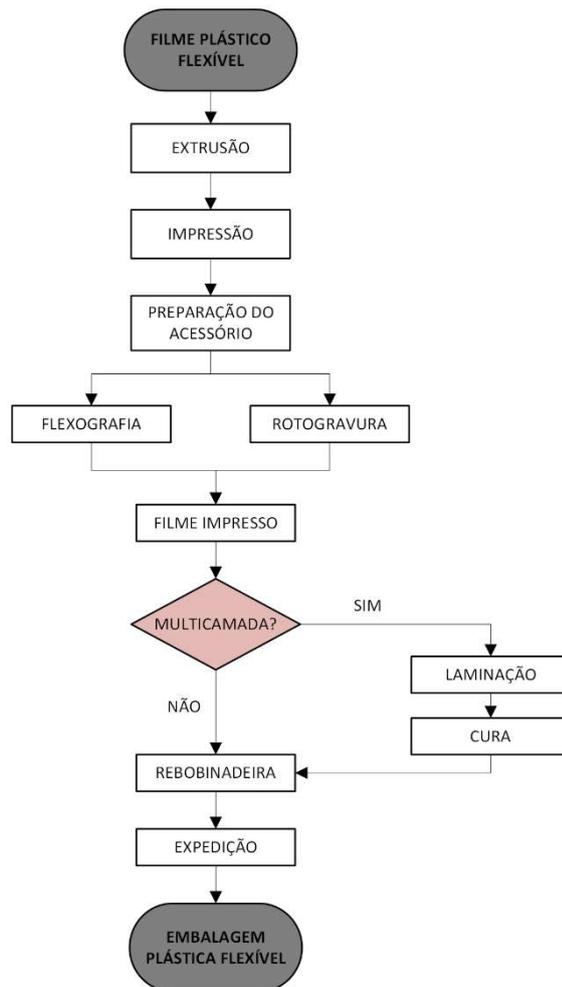
Após a impressão ocorre a etapa de **laminação**, estágio crucial para embalagens multicamadas, onde diferentes substratos são unidos através de adesivos para proporcionar resistência e proteção adicionais. O controle preciso da quantidade de adesivo e sua distribuição são fundamentais para garantir a qualidade do produto final.

Depois de laminadas, as bobinas passam pelo processo de **cura**, onde a secagem completa do adesivo é assegurada. Esse processo pode variar dependendo das condições ambientais, mas é essencial para garantir a integridade da embalagem.

Por fim as bobinas produzidas são enviadas a etapa de **acabamento**, onde são cortadas e rebobinadas de acordo com a necessidade do processamento do cliente. Nessa etapa, as bobinas são cortadas e enroladas em tamanhos especificados pelo cliente. Após o

rebobinamento as embalagens estão prontas para serem enviadas. Todo o processo de fabricação de embalagens flexíveis é cuidadosamente controlado para garantir a qualidade e a conformidade com as especificações determinada para o produto final. As etapas do processo de fabricação de embalagens flexíveis estão descritas no fluxograma representado pela figura (1):

Figura 1. –Fluxograma do Processo de Fabricação de Embalagens Flexíveis.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

3.1.1 Rotogravura

A rotogravura é uma técnica de impressão amplamente utilizada para impressão de filmes plásticos. Possui característica rotativa – como indicado pela sua nomenclatura - e emprega cilindros metálicos gravados para transferir a tinta para o substrato.

Todo o processo de impressão começa com a preparação dos cilindros gravados, onde várias camadas de metais são depositadas sobre sua superfície por meio da técnica de galvanoplastia e os designs das imagens a serem impressas são entalhados em baixo relevo por meio de técnicas de gravação, dentre elas se destaca a gravação eletromecânica.

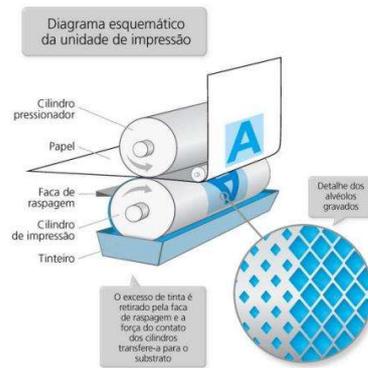
Essa técnica de impressão é particularmente adequada para produzir impressões de alta qualidade em grandes tiragens e substratos plásticos diversos. Uma das principais características do processo é a alta velocidade de tiragem (pode imprimir 450 metros de substrato por minuto), o que possibilita o baixo custo de produção quando em grandes volumes de material a ser impresso (SIQUEIRA, 2014).

3.1.1.1 O Mecanismo de Impressão

O sistema de impressão por rotogravura é um sistema de baixo relevo, onde as áreas a serem impressas se encontram em um plano mais baixo do que aquelas que não serão impressas (HOLANDA PEREIRA, Andrea, 2010 *apud* SIQUEIRA, 2014). São nessas áreas em baixo relevo, de formato reticulado, que a tinta a ser transferida ao filme plástico fica armazenada.

A tinta de impressão é alimentada em um reservatório, onde o cilindro é submerso e a tinta é transferida para os alvéolos perfurados no cilindro de impressão. Uma lâmina de dosagem (faca de impressão) remove o excesso de tinta da superfície do cilindro, deixando apenas a tinta nas células gravadas. Nessa ação de raspagem das facas ocorre o desgaste da superfície metálica do cilindro, que deve ser preparada com um material resistente e de espessura suficiente. A figura (2) abaixo exemplifica o mecanismo de impressão por rotogravura:

Figura 2 – Esquema representativo da impressão por rotogravura.



Fonte: SIG GRAPHICS apud SIQUEIRA, 2014.

As máquinas de impressão são compostas por várias etapas, onde cada uma delas é responsável pela impressão e secagem de uma única cor, cuja quantidade de etapas depende do tipo de configuração do processo. A Figura (3) abaixo exemplifica uma impressora de rotogravura. O tamanho da impressora e sua quantidade de cilindros influenciam no número de cores do produto final, pois a imagem completa é a sobreposição de todas as cores impressas em diferentes etapas (SIQUEIRA, 2014).

Figura 3 – Representação de uma impressora de rotogravura.



Fonte: ABRE, 2020.

O substrato é puxado até o final de todos os estágios, passando por todas as etapas de impressão. Por meio de um processo contínuo, o substrato passa por rolos que imprimem na sua superfície na parte inferior da impressora e são secados na parte superior, nas estufas. As operações de impressão e secagem se repetem, adicionando uma cor diferente ao substrato em cada etapa (LIMA, 2004; SIQUEIRA, 2014). A figura (4) abaixo representa a adição de cada cor nos filmes em cada estágio da impressão na impressora de rotogravura.

Figura 4 – Representação dos estágios de impressão.

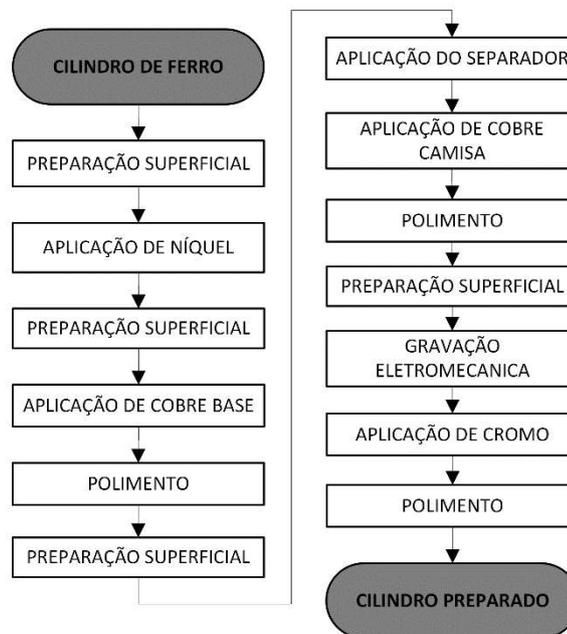


Fonte: ENGECOLOR apud SIQUEIRA, 2014.

3.1.2 Preparação de Cilindros

A preparação dos cilindros para a impressão por rotogravura contempla as seguintes etapas: a preparação superficial (onde o cilindro é lavado, polido e torneado); as deposições metálicas (de níquel, cobre e cromo); e a gravação eletromecânica (onde a imagem a ser impressa é gravada na camada de cobre camisa). Cada uma dessas etapas está esquematizada no fluxograma representado pela figura (5) e será descrita abaixo:

Figura 5 – Fluxograma do Processo de Preparação de Cilindros.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

1. Preparação Superficial

O processo de galvanização de cilindros para impressão requer uma preparação meticulosa da superfície antes da deposição do metal. Esse processo é dividido em várias etapas essenciais, começando pelo polimento para remover marcas de oxidação e garantir um acabamento mecânico adequado. Em seguida, a superfície é limpa com produtos desengordurantes para remover óleos e graxas, seguida por uma lavagem com produtos desoxidantes para eliminar qualquer oxidação remanescente.

2. Deposição de Níquel

Após a limpeza, a superfície é submetida à eletrodeposição de níquel, que serve como base aderente para o cobre. O níquel é depositado em um banho aquoso contendo sais de níquel, utilizando corrente direta entre um ânodo e a peça. A solução geralmente inclui sulfato de níquel, cloreto de níquel, ácido bórico e água desmineralizada. A solução de banho de deposição de níquel é representada abaixo pela figura (6) e um cilindro níquelado pela figura (7):

Figura 6 – Banho de eletrodeposição de Níquel.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 7 – Cilindro de Impressão Níquelado.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

3. Deposição de Cobre

Em seguida, o cobre é depositado sobre a camada de níquel, em duas camadas – base e camisa - em um processo que pode envolver banhos alcalinos ou ácidos, proporcionando aderência e proteção contra corrosão. Entre as camadas de cobre base e camisa, uma camada separadora é aplicada para facilitar a remoção da camada de camisa, onde a gravação ocorre. Um banho de eletrodeposição de cobre é representado pela figura (8):

Figura 8 – Banho de eletrodeposição de Cobre.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4. Retifica e Torneamento

Depois da deposição do cobre, os cilindros são torneados e retificados para remover imperfeições e garantir medidas precisas. O polimento subsequente é realizado para definir a rugosidade do cilindro e evitar que haja possíveis falhas de impressão. A figura (9) abaixo representa uma máquina de torno mecânico:

Figura 9 – Torno Mecânico.

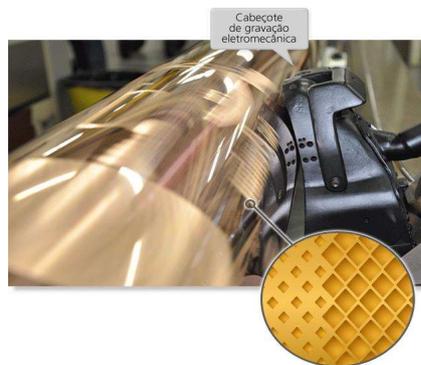


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

5. Gravação Eletromecânica

Nesta etapa, a imagem a ser impressa é perfurada na camada de cobre camisa. A gravação eletromecânica é a prática mais comumente utilizada, ela grava a imagem através de cabeçotes de diamante que perfuram alvéolos de diferentes profundidades e angulações, determinando a quantidade de tinta a ser depositada no substrato durante a impressão. Este processo oferece alta precisão e capacidade de produção rápida, sendo fundamental para a qualidade e eficiência da impressão em cilindros galvanizados. As figuras (9) e (10) demonstram o processo de gravação eletromecânica de cilindros em baixo relevo, a figura (11) representa um cilindro de cobre com a imagem gravada:

Figura 9 – Gravação em baixo relevo.



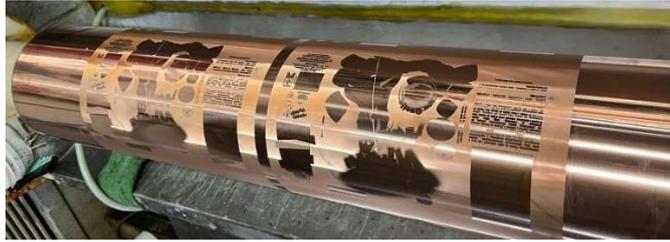
Fonte: CATAIA, 2016.

Figura 10 – Gravadora de Cilindros Eletromecânica.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 11 – Cilindro cobreado com a imagem gravada.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

6. Deposição de Cromo

Por fim a última etapa da preparação de cilindros consiste na deposição metálica do cromo. Este processo é realizado após a gravação da imagem, no cobre camisa, a fim de garantir uma maior durabilidade ao cilindro, pois ele sofrerá elevado desgaste devido ao atrito mecânico das facas durante a etapa de impressão.

Figura 12 – Cilindros de Impressão Cromados.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A etapa de deposição do cromo ocorre em uma solução aquosa de ácido crômico, produzida a partir da reação entre o trióxido de cromo ou anidrido crômico com água e ácido sulfúrico. Existem duas categorias principais de cromação: cromo decorativo e cromo duro. Esse último corresponde ao mais utilizado para aplicação em cilindros de rotogravura, e envolve a deposição direta de uma camada mais espessa do metal na superfície da peça, conferindo maior dureza, resistência à abrasão, boa resistência à corrosão, baixo coeficiente de fricção e alta resistência ao calor. A técnica mais difundida para aplicação de cromo duro em cilindros de rotogravura trata-se da cromagem dura ou funcional em banhos de cromo hexavalente.

3.2 Eletroquímica

A galvanoplastia é uma aplicação prática da eletroquímica, que corresponde a área da química que estuda os fenômenos envolvidos na produção de corrente elétrica, a partir da transferência de elétrons em reações de oxirredução, e estuda, também, a utilização de corrente elétrica para a produção dessas reações. Neste tópico do trabalho, serão explorados detalhadamente os conceitos fundamentais que descrevem o processo eletroquímico.

3.2.1 Eletrolise: Conceitos Fundamentais

Um sistema eletroquímico requer, pelo menos, dois condutores eletrônicos, conhecidos como eletrodos, o cátodo e o ânodo. Estes são separados por um meio condutor eletrolítico, chamado eletrólito, que facilita o transporte de íons. É nos eletrodos e no eletrólito (solução eletrolítica) que ocorrem as reações eletroquímicas. Uma reação eletroquímica é, então, um processo químico heterogêneo que envolve a transferência de cargas de uma solução para um eletrodo, geralmente constituído de metal ou de um material semicondutor, e ocorre na interface sólido/solução. (FRANCO, 2022; PONTE, s.d.)

Devido à passagem de corrente elétrica, o sistema está sujeito à lei da eletrólise, de Michael Faraday. Essa lei estabelece que a transferência de corrente elétrica entre um condutor metálico e um condutor eletrolítico, ou vice-versa, sempre resulta em uma reação eletroquímica (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013 *apud* FRANCO, 2022).

A transferência de carga pode se manifestar de duas formas distintas: catódica ou anódica. Na catódica, uma espécie é reduzida ao receber elétrons do eletrodo, enquanto na anódica, ocorre a oxidação da espécie pela perda de elétrons para o eletrodo. Para ilustrar, podemos considerar as seguintes reações eletroquímicas de eletrodeposição de níquel, representadas pelas equações (1) e (2), respectivamente. (2) (FRANCO, 2022):



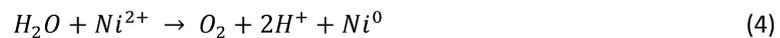
Um processo eletroquímico ocorre apenas em uma célula que permita a ocorrência simultânea das reações catódica e anódica, garantindo um equilíbrio de cargas. Em outras

palavras, a quantidade de carga envolvida na reação de redução deve ser equivalente à quantidade de carga envolvida na reação de oxidação (FRANCO, 2022):

$$Q_c = Q_a \quad (3)$$

Desse modo, as reações eletroquímicas resultam da 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 ânodo, enquanto o eletrodo onde ocorre a redução é denominado cátodo. Geralmente, a reação desejada ocorre em um dos eletrodos, mas sempre é acompanhada por uma reação complementar no outro eletrodo (WALSH, 1991a *apud* FRANCO, 2022). No sistema de eletrodeposição do níquel a equação (1) representa a oxidação e (2) a redução.

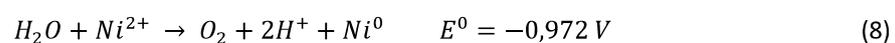
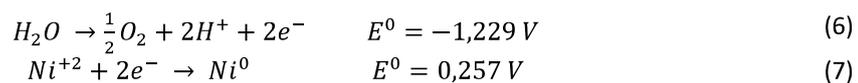
Um sistema é considerado eletricamente neutro quando a corrente anódica é igual e oposta à corrente catódica (WALSH, 1991a *apud* FRANCO, 2022). Enquanto na reação anódica há perda de elétrons, na reação catódica, de forma complementar, ocorre o ganho de elétrons. As equações podem ser somadas para representar a reação química global, como no sistema para a eletrodeposição do níquel (4) (FRANCO, 2022):



Cada semirreação possui, dessa forma, um potencial de eletrodo padrão (E^0), que é medido com o eletrodo de hidrogênio como referência (5), que, por convenção, foi atribuído o valor de potencial padrão de redução igual a zero (TRASATTI, 1986 *apud* FRANCO, 2022).



Ao somar os potenciais das reações que ocorrem no cátodo e no ânodo, obtém-se o potencial da célula, conforme representado abaixo para o sistema de níquel (FRANCO, 2022):



O potencial da célula está associado, assim, à energia livre de Gibbs do sistema por meio da seguinte equação, em que (F) representa a constante de Faraday e (n) é o número de elétrons envolvidos na reação (FRANCO, 2022):

$$\Delta G_{célula} = -nF\Delta E_{célula}^0 \quad (9)$$

Ao analisar a termodinâmica do sistema, podemos determinar se a reação é espontânea ou se requer a entrada de energia (FRANCO, 2022).

Se a reação ocorre espontaneamente ao conectar o sistema, isso significa que a variação da energia livre é negativa ($\Delta G < 0$), resultando em um potencial padrão positivo (E°). Esse tipo de célula é chamado de célula galvânica ou eletroquímica, que converte energia química em energia elétrica. Por outro lado, um valor positivo de energia livre de Gibbs, e consequentemente um potencial negativo, indica que a reação não ocorre espontaneamente. Esse sistema é chamado de célula eletrolítica, como nos processos de galvanoplastia, nos quais é necessária uma fonte externa de energia para realizar a eletrodeposição do metal desejado. Geralmente, nas indústrias, é empregado um transformador-retificador de corrente como fonte externa de energia. Sua função é ajustar o potencial do cátodo para um valor negativo em relação ao ânodo (WALSH, 1991a *apud* FRANCO, 2022).

3.2.1.1. Lei de Faraday

A presença de um potencial elétrico que induz a passagem de corrente causa um desequilíbrio no sistema, desencadeando fenômenos como transferência de cargas (oxidação e redução), condução iônica (movimento de espécies nos eletrólitos) e polarização do eletrodo (alteração nos potenciais do eletrodo). Desta forma, a corrente elétrica está diretamente associada ao avanço da reação, e a lei de Faraday da eletrólise quantifica que a intensidade do efeito químico é determinada exclusivamente pela quantidade de eletricidade que passa pelo sistema (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013 *apud* FRANCO, 2022).

De acordo com a sua observação de 1834, Michael Faraday explica que a massa (m) de um metal depositado é diretamente relacionada à carga (Q) utilizada no processo, que é obtida multiplicando a corrente (I) pelo tempo de deposição (t). Portanto, para que ocorra qualquer reação eletroquímica em uma célula, os elétrons devem fluir através de um circuito que conecta os dois eletrodos. A corrente (I) torna-se uma medida conveniente da taxa de reação na célula, enquanto a carga (Q), indica a quantidade total de reação que ocorreu no sistema eletrolítico. Simultaneamente, essa massa também é proporcional ao equivalente-grama da espécie

depositada (Eq), que é a massa molar (MM) dividida pelo número de elétrons (n) envolvidos na reação (WALSH, 1991b *apud* FRANCO, 2022), como é ilustrado nas equações a seguir:

$$m = \underbrace{I * t}_{q} * \underbrace{\frac{MM}{n}}_{Eq.grama} * \frac{1}{F} \quad (10)$$

A constante de proporcionalidade que valida essa equação é a própria constante de Faraday (F), que representa a carga de um mol de elétrons, equivalente a 96485 C/mol. Dessa forma, é estabelecida a lei de Faraday da eletrólise, que associa o fluxo de corrente elétrica à quantidade de metal a ser depositada (FRANCO, 2022).

A lei de Faraday presume uma eficiência de corrente, ou eficiência catódica, de 100%, o que significa que toda a corrente elétrica aplicada no processo será totalmente empregada para a deposição do metal desejado. Contudo, é sabido que processos químicos raramente operam de forma ideal e, na prática, parte da corrente será desviada para reações secundárias, como, por exemplo, a evolução de hidrogênio, a deposição de contaminantes ou outras reações indesejadas. Portanto, a eficiência de corrente da eletrodeposição, ou eficiência catódica (ε), é definida como a relação entre a carga utilizada na reação desejada e a carga total do processo, ou como a relação entre a massa real depositada do metal (M) e a massa teórica calculada conforme a lei de Faraday (FRANCO, 2022):

$$\varepsilon = \frac{q \cdot M}{q} = \frac{m \cdot M}{m} \quad (11)$$

Nos processos de eletrodeposição, é possível identificar uma faixa de operação na qual a eficiência catódica atinge seu ponto máximo. A aplicação de correntes mais elevadas, visando uma deposição mais rápida, inevitavelmente resulta em um aumento proporcional no consumo energético devido às reações secundárias. Isso resulta em maiores custos operacionais e potenciais desafios para a manutenção da pureza da solução eletrolítica. É relevante ressaltar que esse limite máximo de eficiência varia consideravelmente de acordo com o método empregado. Por exemplo, soluções de níquel costumam apresentar eficiências superiores a 90%, enquanto banhos eletrolíticos de cromo decorativo dificilmente ultrapassam os 20% de eficiência (WALSH, 1991b *apud* FRANCO, 2022) (SILLOS *et al.*, 2012 *apud* FRANCO, 2022).

Para garantir a qualidade dos processos industriais de eletrodeposição, um dado de processo a ser controlado é a espessura da camada de metal depositada (λ). Assim, é essencial estabelecer uma equação para a taxa de crescimento dessa espessura ($d\lambda/dt$), baseada nos princípios da lei de Faraday (FRANCO, 2022):

Considerando a densidade (ρ) de um depósito de espessura (λ) uniforme, onde, (m_M) representa a massa e (V_M) o volume de metal depositado (FRANCO, 2022):

$$\rho = \frac{m_M}{V_M} \quad (12)$$

Considerando que o volume de metal depositado corresponde a área superficial (s) multiplicado pela espessura, temos que (FRANCO, 2022):

$$m_M = \rho \cdot s \cdot \lambda \quad (13)$$

A densidade de corrente (j) pode ser conceituada como a quantidade de corrente aplicada no processo, dividida pela área superficial do cátodo (FRANCO, 2022):

$$J = \frac{I}{s} \quad (14)$$

Ao combinar, então, as equações, é possível obter uma equação que relaciona a corrente elétrica com a espessura da camada metálica depositada (14), considerando a eficiência de corrente real do processo, como vemos abaixo (FRANCO, 2022):

$$\lambda = \frac{j \cdot t \cdot Eq \cdot \varepsilon}{F \cdot \rho} \quad (15)$$

Por fim, derivando, com relação ao tempo, a equação anterior (14) encontramos a taxa de crescimento da espessura da camada eletrodepositada (FRANCO, 2022):

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{j \cdot Eq \cdot \varepsilon}{F \cdot \rho} \quad (16)$$

A equação (17), portanto, revela que a velocidade de eletrodeposição de um metal específico depende da densidade de corrente, da massa molar da substância depositada, da

eficiência do processo no cátodo e da densidade do depósito (BARKER & WALSH, 1991 *apud* FRANCO, 2022; FRANCO, 2022).

3.2.1.2. Transporte de massa

Em um sistema eletroquímico ocorrem três tipos de transferência de massa. No eletrólito as partículas carregadas e as neutras se movem por: difusão, convecção e migração (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013 *apud* FRANCO, 2022).

- (1) **Difusão:** O transporte de massa por difusão ocorre devido à diferença de concentração, com a movimentação espontânea dos íons da região mais concentrada para a menos concentrada. Esse gradiente de concentração surge devido à redução dos metais na superfície do cátodo. Como essa reação se dá apenas na interface eletrodo/solução, a deposição do metal cria uma região com baixa concentração de íons metálicos nela, enquanto a solução circundante permanece rica em íons (FRANCO, 2022).
- (2) **Convecção:** A convecção se refere ao movimento de massa induzido pela movimentação macroscópica do fluido; isso pode ocorrer naturalmente, devido a diferenças de densidade ou temperatura, ou pode ser gerado por meio da agitação da solução. Na galvanoplastia, é habitual promover a transferência de massa por meio de agitação mecânica ou aeração da solução eletrolítica, a fim de evitar gradientes de concentração e temperatura, mantendo a solução eletrolítica uniforme (FRANCO, 2022).
- (3) **Migração:** Transferência de massa por migração ocorre devido à formação de um campo elétrico induzido pela diferença de potenciais elétricos entre os dois eletrodos. As partículas interagem com esse campo e os íons migram de um dos eletrodos para o outro de acordo com sua carga (FRANCO, 2022).

3.2.3. Parâmetros de Controle dos Eletrólitos

Após entendermos sobre as propriedades e o funcionamento do sistema eletroquímico, torna-se fundamental entendermos sobre os parâmetros de controle dos eletrólitos, que são a

temperatura, concentração e agitação, e como estes parâmetros afetam a qualidade da peça final de metal depositado (AYAT, 2019 *apud* FRANCO, 2022).

(1) Temperatura

O aumento da temperatura do eletrólito tem diversos efeitos positivos, como o aumento da velocidade de difusão das espécies, a maior solubilidade dos componentes e a melhora da condutividade do banho. Isso possibilita operar com concentrações e densidades de corrente mais altas. Uma temperatura mais elevada também reduz a tensão superficial da solução, o que pode resultar em um melhor nivelamento. Por outro lado, há o risco de decomposição indesejada de aditivos orgânicos, como por exemplo os endurecedores baseados em cloreto na deposição do cobre. Portanto, diferentes eletrólitos possuem temperaturas ideais de operação distintas (AYAT, 2019 *apud* FRANCO, 2022).

(2) Concentração

Quando a concentração da solução eletrolítica é aumentada, há um crescimento correspondente no número de íons disponíveis, o que facilita sua descarga no cátodo. Em geral, esse aumento na concentração resulta em uma eficiência catódica aprimorada, promovendo a formação de depósitos mais coesos e melhorando a qualidade. Entretanto, há um ponto crítico em que o excesso de íons na solução pode levar à formação de depósitos pulverulentos, mais grosseiros, comprometendo a qualidade da peça final (AYAT, 2019 *apud* FRANCO, 2022).

(3) Agitação

À medida que a deposição progride, a área próxima às peças torna-se carente de cátions metálicos, criando um gradiente de concentração. A agitação, seja por meio da movimentação mecânica dos eletrodos ou da circulação do eletrólito, desempenha um papel fundamental na renovação dessa camada de cátions na superfície do cátodo. Isso garante uma disponibilidade contínua e uniforme de íons prontos para serem descarregados, facilitando o processo de deposição (AYAT, 2019 *apud* FRANCO, 2022).

3.3 Eletrodeposição de Cromo

Com base na espessura dos depósitos, surgem duas classificações para o cromo galvanizado: cromo duro/funcional e cromo decorativo. Os depósitos de cromo “duro” ou funcional têm uma espessura superior a 0,80 μm . Já os depósitos de cromo decorativo geralmente possuem menos de 0,80 μm de espessura, proporcionando às peças uma boa estética visual, além de aumentar a resistência à corrosão e a durabilidade (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Os métodos mais comuns para a galvanização de cromo em processos comerciais envolvem a eletrodeposição a partir do cromo trivalente (Cr(III)) e do hexavalente (Cr(VI)). O sistema de cromo hexavalente, é o mais antigo e amplamente utilizado até os dias de hoje, e o aprimoramento deste processo ocorreu com a implementação de sistemas de catalisação mista e orgânica (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Os sistemas de catalisadores mistos, introduzidos em 1949, geralmente incorporam sulfato e silicofluoreto em formas que podem ser controladas manualmente pelo operador ou de maneira automatizada. Em comparação com os métodos iniciais, que dependiam apenas de sulfato como catalisador, os processos de catalisação dupla oferecem taxas de galvanização mais rápidas. Além disso, os catalisadores orgânicos aumentam a velocidade do processo de galvanização e melhoram as características físicas do revestimento, sem afetar negativamente os substratos de ferro. Aditivos orgânicos são incorporados à formulação formando os chamados “banhos de alta eficiência”, aumentando a eficiência do processo acima da obtida com os banhos catalisados por fluoreto, tornando-a ideal para aplicações com objetivos específicos (Schlesinger e Paunovic, 2010), como é caso dos banhos de cromagem de cilindros de rotogravura.

3.3.1 Princípios de Funcionamento

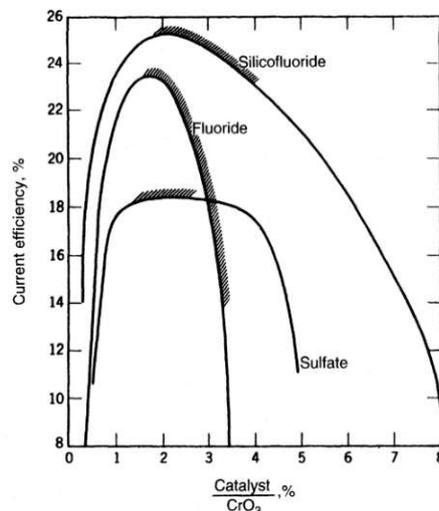
3.3.1.1 A química da solução eletrolítica

Os sistemas de galvanização de cromo tipicamente consistem em uma solução aquosa contendo a fonte de íons metálicos, e um ou mais ácidos orgânicos. Esses ácidos desempenham uma função catalítica nos banhos hexavalentes, enquanto agem como agentes complexantes nos trivalentes, facilitando a deposição do cromo (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Os ânions de ácidos orgânicos mais comuns utilizados em sistemas hexavalentes, seja para catalisação única ou mista, são o sulfato e o fluoreto. Bilfinger (1942) e Hood (1952)

examinaram as características operacionais dos banhos de catalisadores mistos. (Schlesinger e Paunovic, 2010). As curvas de eficiência de corrente devido aos catalisadores de sulfato, fluoreto e sílico-fluoreto de Bilfinger são apresentadas na figura (13) seguinte:

Figura 13 - Eficiência de corrente devido aos catalisadores.



Fonte: Adaptado de "Modern Electroplating" por Schlesinger e Paunovic, 5ª edição, Capítulo 7, página 218, John Wiley & Sons, Inc., 2010.

Como está sendo apresentado na figura (13), a faixa ótima para a obtenção de revestimentos brilhantes é indicada pelos traços nas curvas. É importante observar no gráfico que o fluoreto simples atua como um catalisador muito mais potente do que o sulfato, enquanto o sílico-fluoreto é consideravelmente mais fraco, o que torna seu efeito mais fácil de controlar devido as maiores quantidades necessárias (Schlesinger e Paunovic, 2010). O ácido sulfúrico e o sulfato de sódio são as principais fontes do ânion catalisador sulfato e a principal fonte de íons metálicos de cromo hexavalente é o trióxido de cromo ou anidrido crômico, que em solução aquosa se converte em ácido crômico (Schlesinger e Paunovic, 2010).

As soluções comerciais para cromagem operam dentro de uma faixa de concentração de ácido crômico de 200 a 400 g/L, visando alcançar a máxima condutividade possível, com eficiência de corrente e depósitos satisfatórios em termos de qualidade de deposição, além de garantir certa estabilidade da composição da solução para facilitar a manutenção (Schlesinger e Paunovic, 2010).

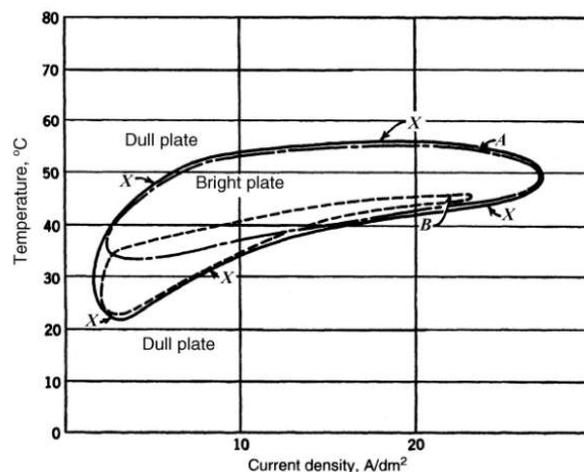
Contaminantes, incluindo cromo trivalente em banhos de cromo hexavalente, reduzem a condutividade da solução, sendo necessário aumentar as concentrações de ácido crômico para compensar esse efeito. O sulfato está presente tipicamente em todos os banhos de cromo

hexavalente, uma vez que mesmo os trióxidos de cromo de grau comercial mais puros contêm sulfato como impureza. Para garantir uma operação contínua sem problemas e manter a qualidade, é importante manter uma proporção ideal entre a quantidade de fonte de íons metálicos (ácido crômico) e o radical ácido (sulfato), preferencialmente em uma proporção de 100:1 (em peso) (Schlesinger e Paunovic, 2010).

3.3.1.2 Propriedades físicas do processo

Os sistemas de galvanização de cromo hexavalente frequentemente exibem uma eficiência de corrente mais baixa em comparação com outros metais galvanizados, normalmente oscilando entre 10 a 25%. Todavia, esse desafio pode ser superado com a aplicação de altas densidades de corrente, resultando em uma taxa de deposição brilhante mais significativa. Isso implica que as operações com sistemas de cromo hexavalente requerem a aplicação de densidades de corrente consideravelmente elevadas, e, conseqüentemente, maior demanda energética, como exhibe o gráfico da figura (14) abaixo de densidade de corrente (A/dm²) versus temperatura (°C) (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Figura 14 – Relação entre densidade de corrente e a temperatura.



Fonte: Adaptado de "Modern Electroplating" por Schlesinger e Paunovic, 5ª edição, Capítulo 7, página 222, John Wiley & Sons, Inc., 2010.

A figura (14) mostra as propriedades físicas que oferecem os depósitos brilhantes (*bright plate*) e os opacos (*dull plate*). Em geral, o depósito brilhante é obtido mantendo a

temperatura e a densidade de corrente dentro de limites definidos, levando em consideração a concentração de ácido crômico do banho e a proporção de catalisador (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Dessa forma, na figura (14), a linha tracejada (A) descreve a região de operação onde depósitos brilhantes são obtidos para uma concentração de 250 g/L, enquanto a linha, também tracejada, (B) circunscreve a região de depósitos brilhantes para altas concentrações de trióxido de cromo, contexto muito mais comuns aos banhos de cromagem. A área completa do revestimento brilhante (B) e (A) são circunscritas pela linha (X). Assim, de acordo com o gráfico, para produzir depósitos brilhantes em uma solução de 250g/L de ácido crômico em uma proporção de 100:1 com sulfato, somada a uma temperatura de aproximadamente 40 °C, as densidades devem ser 50% maiores, ou seja, aproximadamente 15 A/dm². Se for desejado uma cromagem mais rápida, a temperatura é frequentemente aumentada nos sistemas para cerca de 55 °C para uma densidade de corrente acima de 30 A/dm², representando em uma solução de 250 g/L uma velocidade de revestimento de 25 µm de cromo/hora. Densidades de corrente mais altas podem proporcionar velocidades ainda maiores, no entanto, depósitos mais grosseiros são obtidos em uma proporção de 80:1, necessitando de uma etapa de preparação superficial pós deposição (polimento) para um aspecto de cromo mais agradável (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Tabela 1 – Configurações de sistema para obtenção de depósitos brilhantes e por alta velocidade.

Tipo de Deposição	Composição de Ácido Crômico	Proporção CrO ₃ /SO ₄	Temperatura	Densidade de Corrente
Depósitos Brilhantes	250 g/L	100:1	40 °C	15 A/dm ²
Alta Velocidade	250 g/L	80:1	55 °C	>30 A/dm ²

Fonte: Adaptado de "Modern Electroplating" por Schlesinger e Paunovic, 5ª edição, Capítulo 7, John Wiley & Sons, Inc.,2010.

Além das baixas eficiências de corrente, altas tensões são necessárias, geralmente indo de 4 a 12 V, sendo mais altas que a maioria dos metais galvanizados. Adicionalmente, é crucial aplicar altas correntes e tensões com uma ondulação extremamente baixa, indicada pela porcentagem de corrente alternada (CA) sobreposta à corrente contínua (CC). Por isso, os retificadores empregados devem ser capazes de proporcionar uma menor ondulação e uma capacidade de cromagem maior do que a exigida para a maioria dos outros tipos de revestimentos metálicos (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Quanto ao poder de aplicação (que se refere à aplicação de revestimento metálico ao longo da faixa de densidade de corrente presente na peça) de outros metais galvanizados em comparação ao do cromo hexavalente, esta é relativamente baixa. Entretanto, é possível alcançar uma cobertura satisfatória com processos de cromagem hexavalente, mesmo ao revestir objetos com formatos irregulares, desde que as condições ideais do banho sejam cuidadosamente mantidas (Schlesinger e Paunovic, 2010).

O uso de ânodos auxiliares pode corrigir possíveis falhas, permitindo deposições mais uniformes em termos de espessura, sendo projetados de acordo com os princípios de transporte de corrente e de espaçamento adequados de acordo com o substrato a ser galvanizado, permitindo uma distribuição de corrente uniforme. Comparativamente, os processos de cromo trivalente demonstram uma capacidade de aplicação significativamente maior e se aproximam mais dos processos de outros metais (Schlesinger e Paunovic, 2010).

3.3.2 Cromo Hexavalente

Já que comparamos anteriormente os banhos em cromo trivalente e hexavalente, cabe a este tópico especificar o uso e as propriedades do cromo hexavalente nos banhos de cromagem.

Os banhos hexavalentes são aqueles que contêm íons de cromo no estado de oxidação (+6), juntamente com outros componentes, como ácidos e aditivos, que auxiliam no processo de deposição. Durante a eletrodeposição, os íons de cromo hexavalente são reduzidos a cromo metálico (estado de oxidação (+3)) na superfície do objeto que está sendo revestido, formando uma camada de cromo. Esse revestimento de cromo aplicado às superfícies de diversos substratos possíveis, oferece diversas propriedades desejáveis, como resistência à corrosão, dureza e brilho, sendo comumente utilizado em aplicações industriais, automotivas e decorativas (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Os mecanismos que compõem o sistema de deposição de cromo a partir de banhos de cromo hexavalente assumem uma grande importância, pois a maioria dos processos de cromagem decorativa e funcional aplicados industrialmente são realizados utilizando banhos contendo íons hexavalentes de cromo. Algumas vantagens e desvantagens são apontadas segundo Schlesinger e Paunovic (2010):

1. A taxa de deposição de cromo a partir de uma solução hexavalente é baixa devido ao equivalente eletroquímico desse metal ser de apenas 0,3234 g/h. Com

- uma eficiência de corrente catódica de 10 a 20%, uma corrente de 1 Ah resulta em apenas 0,032 a 0,064 g de metal depositado. Isso representa uma quantidade significativamente menor de metal depositado em comparação com o níquel, cerca de 15 a 30 vezes menos, e com o cobre ácido, entre 18 e 36 vezes menos;
2. A única maneira de compensar essa baixa taxa de deposição é aumentar a densidade da corrente de trabalho, o que pode ser alcançado através do aumento do transporte de massa e da temperatura;
 3. A densidade mínima de corrente necessária para a eletrodeposição de cromo é duas a três ordens de magnitude maior do que a exigida para outros metais, o que encarece o processo;
 4. A eletrodeposição de cromo é altamente sensível às condições operacionais, como temperatura, densidade de corrente e concentração, mais do que qualquer outro processo de deposição. Necessitando um controle rigoroso e constante;
 5. Ao contrário de outros processos, a eficiência da corrente catódica na eletrodeposição de cromo varia inversamente com a temperatura, mas é diretamente proporcional à densidade de corrente, resultando em um baixo poder de aplicação. Portanto, para obter uma eficiência de corrente maior, é necessário aumentar a densidade de corrente e diminuir a temperatura;
 6. O cromo só é depositado na presença de um catalisador de radical ácido, como o sulfato, sendo que sua concentração influencia na taxa de deposição;
 7. Devido às preocupações com sua toxicidade e impacto ambiental, os banhos de cromo hexavalente estão sendo gradualmente substituídos por alternativas mais sustentáveis, como os banhos de cromo trivalente.

Uma vantagem que pode ser apresentada quanto à utilização de banhos de cromo hexavalente, está no fato de que seus eletrólitos são relativamente menos sensíveis à presença de impurezas, precisando de menos controle com relação a isso. Outra vantagem mora nos ânodos utilizados no processo, que são feitos de chumbo ou ligas de chumbo, podendo ser moldados para se adaptarem a diferentes formatos. Os ânodos não são feitos, assim, do metal a ser revestido, funcionando apenas como auxiliares. As desvantagens mencionadas anteriormente não impedem a escolha do cromo hexavalente como a opção preferencial para a deposição de cromo comercialmente. Ainda continua sendo, portanto, a opção principal e amplamente utilizada, para esse fim, na indústria (Schlesinger e Paunovic, 2010).

3.3.2.1 Função dos componentes do banho

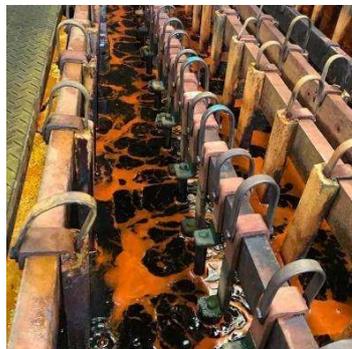
Como mencionado anteriormente, os banhos para cromagem são relativamente simples de se preparar, sendo necessário dois componentes essenciais: uma fonte de íons metálicos solúvel em água e uma pequena quantidade de um ânion catalisador (Schlesinger e Paunovic, 2010).

A fonte de íons metálicos da solução eletrolítica, como foi citado anteriormente, trata-se de um trióxido de cromo que, em água, produz uma solução contendo ácido crômico e ácidos policrômicos, e tem seus potenciais de oxidação do trióxido de cromo e das soluções de cromato aumentados pelo crescimento da acidez da solução (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Já no que se refere ao ânion catalisador, este é, geralmente o sulfato, fornecido pela adição de pequenas quantidades de ácido sulfúrico à solução, que pode ser adicionado, também, em conjunto com outro ânion, em uma catalisação mista, comumente, o fluoreto. Adicionalmente na década de 1980, foram incluídos aditivos orgânicos, como o ácido alceno-sulfônico (ácido metano dissulfônico ou um de seus sais de metal alcalino), no sistema, formando o que conhecemos como a formulação de cromagem de alta eficiência (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Entretanto, os ânodos utilizados no sistema são insolúveis e auxiliares, não sendo do mesmo metal a ser revestido pelo cromo, e não alimentando a solução com este metal, devido a sua dissolução anódica próxima dos 100% (Schlesinger e Paunovic, 2010). Uma representação de um banho de galvanização de cobre é representada pela figura (15):

Figura 15 – Representação de um banho de galvanização de cromo hexavalente.



Fonte: SULCROMO, s.d.

3.3.2.2 Formulação dos banhos

A solução mais popular utilizada é a de 250g/L de ácido crômico, o que representa uma quantidade de 50% de cromo metálico (cromo reduzido), ou seja, 125g/L, considerando hipoteticamente a utilização total da corrente sem considerar as perdas. Levando em conta essa proporção 200 g de cromo, seriam suficientes para revestir uma área de 110 m² com 0,156 mm de espessura (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Como dito anteriormente, para que a deposição ocorra conforme a formulação do banho de ácido crômico puro, é necessário incluir um catalisador de sulfato. A quantidade desse catalisador na formulação do banho é crucial e pode resultar em falhas quando combinada com as configurações e suas condições, como temperatura, densidade de corrente e concentração de ácido crômico (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Quantidades muito baixas de catalisador resultarão em um fluxo de corrente insuficiente, pois o crescimento da concentração de ácido aumenta a condutividade da solução, ocasionando a ausência de deposição ou manchas iridescentes. Por outro lado, quantidades muito altas de catalisador resultarão em cromagem parcial com baixa capacidade de cobertura, deixando áreas não cobertas ou sem cromagem alguma. Esse último efeito ocorre devido a ação de despolarização ou a formação facilitada de cromo trivalente no cátodo (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Aumentando a densidade de corrente e a temperatura para valores suficientemente altos, a cromagem pode ser realizada com uma proporção muito baixa de ácido crômico/sulfato, de uma proporção de até 10:1 (Schlesinger e Paunovic, 2010).

O critério essencial da composição do banho para a cromagem, a partir da solução de ácido crômico-sulfato, é a proporção, em peso, de ácido crômico para sulfato. Essa proporção deve ser mantida dentro dos limites de 50:1 a 250:1, com uma preferência em torno de 100:1. Assim sendo, proporções comuns incluem 90:1, sendo também comuns proporções de 70:1 a 80:1 em banhos de cromo duro, especialmente em temperaturas mais elevadas (Schlesinger e Paunovic, 2010).

As formulações típicas para a cromagem mais comuns usando um sulfato como radical ácido catalisador são apresentadas na Tabela (2) seguinte:

Tabela 2 – Formulações típicas de banhos de cromagem hexavalente.

Componente	Banho Diluído (g/L)	Banho Padrão (g/L)	Banho Concentrado (g/L)
Ácido Crômico (CrO ₃)	100	250	400
Sulfato (SO ₄)	1,0	2,5	4

Fonte: Adaptado de "Modern Electroplating" por Schlesinger e Paunovic, 5ª edição, Capítulo 7, John Wiley & Sons, Inc., 2010.

Embora concentrações de ácido crômico de cerca de 50 g/L até a saturação, cerca de 900 g/L possam ser usadas, a maioria dos banhos comerciais é operada na faixa entre 150 e 400 g/L. Concentrações ainda mais altas resultam em eficiências de corrente muito baixas. Isso requer uma tensão mais alta para uma densidade de corrente específica. Conseqüentemente, banhos mais diluídos são mais sensíveis a alterações no catalisador, exigindo ajustes mais frequentes e uma manutenção mais cuidadosa. Por outro lado, soluções mais concentradas são geralmente usadas para aplicações decorativas, enquanto soluções mais diluídas, em torno de 250 g/L, são preferidas para aplicações funcionais. Portanto, apesar das variações de concentração terem efeitos importantes o principal requisito é a proporção adequada já mencionada de 100:1 com o sulfato (Schlesinger e Paunovic, 2010).

3.3.2.3 Banhos de cromagem de alta eficiência

As principais vantagens dos banhos de catalização mista por fluoreto se dão pela sua maior eficiência de corrente. Além de serem menos sensíveis a interrupções de corrente, menos sujeitos a controle químico, possuindo uma faixa de revestimento mais ampla, os banhos de catalização mista por fluoreto produzem depósitos mais brilhantes e ligeiramente mais duros. No entanto, em 1986, foram introduzidas novas formulações de soluções de revestimento de cromo que demonstraram eficiências catódicas superiores às alcançadas por tais catalisações, estabelecendo-se como processos industrialmente viáveis (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Essa nova configuração de banho é composta pela solução comum de ácido crômico sem a presença de halogênios, como o fluoreto. O ácido crômico é, assim, mantido numa faixa de concentração entre 250 e 300 g/L, e o segundo componente do banho, o catalisador primário, o sulfato, mantido na proporção de 100:1, ou seja, numa faixa de 2,5 a 3 g/L. O diferencial dessa nova formulação é a adição de aditivos de ácido alceno sulfônico como catalisador secundário, numa proporção de 1 a 3% (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Essas soluções aditivas proporcionam eficiências catódicas adicionais consideráveis, aumentando em até 25%. Além disso, permitem que os sistemas operem em temperaturas elevadas e com densidades de corrente mais altas. (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Os eletrólitos são mantidos em operação a temperaturas entre 55 e 60 °C, com uma densidade de corrente catódica variando de 30 a 75 A/dm². Apesar das densidades de corrente aplicadas serem elevadas, a distribuição do revestimento é superior àquela obtida com banhos anteriores. Os depósitos apresentam uma dureza que varia entre 1000 e 1550 HV, exibindo melhores características do que o cromo convencional quando submetidos ao aquecimento (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Tabela 3 – Configurações de banhos de alta eficiência.

Configurações do Banho de Alta Eficiência	
Ácido Crômico (g/L)	250 a 300
Sulfato (g/L)	2,5 a 3,0
Proporção	1:100
Aditivo Secundário (%)	1 a 3%
Temperatura (°C)	55 a 60
Densidade de Corrente (A/dm ²)	30 a 75
Dureza dos Deposito (HV)	1000 a 1550

Fonte: Adaptado de "Modern Electroplating" por Schlesinger e Paunovic, 5ª edição, Capítulo 7, John Wiley & Sons, Inc., 2010.

Desse modo, percebe-se que tal configuração mais recente é, justamente, a configuração preferível para os sistemas de cromagem de cilindros de rotogravura.

A capacidade de galvanizar em altas densidades de corrente, sem a desvantagem encontrada no sistema de cromagem hexavalente, de ataque em áreas de baixa densidade, é uma das principais características dessa configuração de alta eficiência. Dessa maneira, a cromagem hexavalente se torna uma das principais escolhas para a cromagem funcional de cromo duro (Schlesinger e Paunovic, 2010).

De modo geral, como observado anteriormente, os sistemas operam com concentrações de ácido crômico mais elevadas, geralmente entre 250 e 400 g/L. O aumento na concentração melhora a condutividade até um certo ponto máximo, como já mencionado, mas também diminui a eficiência do cátodo. Em algumas situações, esses dois fatores - concentração e condutividade - podem se equilibrar mutuamente em densidades de corrente mais altas. Tais densidades podem ser alcançadas com essa nova formulação, obtida a partir de um banho de

ácido crômico mais concentrado, e podem, também, não resultar em um aumento significativo no peso do cromo depositado (Schlesinger e Paunovic, 2010).

3.3.2.4 Condições de Operação nos Banhos

Em geral, para alcançar depósitos brilhantes, é crucial manter a temperatura e a densidade de corrente dentro de limites precisos e controlados, considerando a concentração de ácido crômico e sua proporção com o catalisador. Isso é evidenciado na figura (14), que ilustra as condições ideais para o revestimento brilhante. Na figura, a linha tracejada (A) define a área brilhante da placa para soluções contendo aproximadamente 250 g/L de trióxido de cromo, enquanto a linha tracejada (B), dentro da linha (X), representa o comportamento típico da maioria dos banhos de cromo (Schlesinger e Paunovic, 2010).

À medida que a concentração de trióxido de cromo diminui para 75 g/L, a eficiência da corrente aumenta consistentemente. Observa-se um aumento médio de cerca de 0,25% na eficiência ao diluir a solução, mantendo a proporção de 100:1, a temperatura de 55°C e a densidade de corrente de 30 A/dm². Isto é, a cada 10 g/L de diminuição na concentração a eficiência de corrente catódica se aumenta cerca de 0,25%. Essas informações são úteis para calcular como a velocidade de galvanização varia com pequenas mudanças na concentração de ácido crômico (Schlesinger e Paunovic, 2010).

3.3.3 Estrutura Física dos Banhos

3.3.3.1 Ânodos

Existem dois tipos possíveis de ânodos: os feitos do mesmo metal a ser revestido e os eletrodos insolúveis. No sistema de cromagem, é viável operar com ânodos feitos de cromo metálico. No entanto, devido à alta eficiência anódica de dissolução do cromo metálico, que varia de 85% a 100%, em comparação com a eficiência catódica predominante de 12% a 24%, não há um equilíbrio adequado entre o cromo direcionado para a solução e o cromo depositado no cátodo. Isso resultaria em um rápido aumento nos níveis de cromo no banho, o que exigiria um descarte mais frequente dos banhos de cromagem. Além disso, os ânodos de cromo seriam significativamente mais caros do que a utilização de fontes de cromo, como o ácido crômico.

Ao contrário dos ânodos mais comuns, como os de chumbo, os ânodos de cromo podem levar à reoxidação do cromo trivalente para hexavalente em uma reação que ocorre em paralelo com a reação principal de deposição de cromo. Além disso, os ânodos de cromo também podem dificultar a formação adequada das estruturas anódicas para garantir uma deposição mais uniforme em termos de densidade de corrente catódica (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Embora o chumbo puro seja uma opção, devido à sua facilidade de conformação, os galvanizadores geralmente preferem materiais anódicos mais resistentes à corrosão, como o chumbo ligado com prata, estanho ou antimônio. Até o momento, diversos materiais anódicos foram testados, mas nenhum se mostrou superior às ligas de chumbo (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Em certos casos especiais, como na cromagem industrial, ânodos de ferro têm sido utilizados para obter maior resistência e rigidez do que os obtidos com o chumbo. Contudo, seu uso contínuo resulta no acúmulo de ferro e cromo trivalente no banho (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Os ânodos de chumbo e suas ligas desempenham duas funções principais no banho de revestimento com ácido crômico: (1) garantem uma distribuição eficaz da corrente e (2) promovem a reoxidação do cromo trivalente para hexavalente, mantendo sua concentração em um nível aceitável (Schlesinger e Paunovic, 2010). A figura (16) abaixo representa um banho de cromagem com ânodos de chumbo:

Figura 16 – Máquina de cromo duro com ânodos de chumbo.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Já os ânodos conformadores auxiliares são, por vezes, empregados em cromagem dura ou em processos completos de cromagem decorativa. Eles ajudam a obter uma cobertura melhorada em formas complicadas e garantem uma distribuição mais uniforme do revestimento

em grandes superfícies, onde é necessária uma espessura mínima de depósito (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Embora vários materiais anódicos, como ferro, aço, seja ele comum ou inoxidável, níquel e titânio, possam ser usados como ânodos auxiliares ou conformadores, eles são inadequados para uso prolongado devido à sua tendência a dissolver-se e contaminar a solução, além de aumentar o teor de cromo trivalente (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Ânodos de níquel puro são considerados uma das melhores opções para esse serviço, e o níquel fundido é, às vezes, empregado para fabricar ânodos de formas especiais. Ânodos de titânio platinizado também são utilizados, embora tenham a desvantagem de ter uma vida útil limitada e de não indicar claramente quando estão se tornando inoperantes, exceto pelo aumento das rejeições (Schlesinger e Paunovic, 2010). A figura (17) abaixo representa uma máquina de cromagem com ânodos de titânio:

Figura 17 – Máquina de cromagem de cilindros com ânodos de titânio platinizado.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

3.4 Falhas e Defeitos de Cromagem

Como vimos durante o trabalho a eletrodeposição é a principal técnica utilizada para o revestimento do cromo em diversos substratos. Esses revestimentos são obtidos através de processos eletroquímicos que envolvem banhos contendo ácido crômico e catalisadores, comumente ácido sulfúrico. As concentrações típicas desses componentes nos banhos variam de 250 g/L a 400 g/L para ácido crômico e de 2,5 g/L a 4,0 g/L para ácido sulfúrico, sendo a relação ácido crômico: sulfato um fator crucial para o desempenho adequado do banho (PANOSSIAN, 1997, *apud* OLIVEIRA, 2009).

A única maneira de reformulação capaz de alterar as características e estrutura dos depósitos é ajustar as concentrações de ácido crômico e dos catalisadores. No entanto, as

concentrações do ácido crômico e ácido sulfúrico no banho são de importância secundária com relação ao fator principal, que é a relação de ácido crômico e ácido sulfúrico, que precisa ser mantida em torno de 100:1. Teor de ânions na formulação, principalmente de sulfato, desempenha um papel fundamental, influenciando nas características dos depósitos de cromo. Dessa forma, é crucial manter uma quantidade limitada desses ânions na relação entre o ácido crômico e o íon sulfato. Por isso, é essencial utilizar ácido crômico livre de ânions estranhos e monitorar rigorosamente seu teor, que deve ser mantido baixo. Geralmente, um teor máximo aceitável de ânions no ácido crômico é de 0,2% de íon sulfato (WEINER, 1973; SILMAN, 1955, *apud* OLIVEIRA, 2009).

A tabela (4) abaixo retirada de Traficante, Mary C, 2002 demonstra os efeitos da operação dos componentes dos banhos hexavalentes quando operados fora da faixa exemplificada na tabela para cromo funcional e decorativo, demonstrando a relação entre as concentrações dos componentes dos banhos e as características dos depósitos:

Tabela 4 – Configurações de banhos de alta eficiência.

Componentes	Função	Faixas de Operação		Efeito de Operação fora da faixa
		Decorativo	Funcional	
Ácido Crômico	Fornece os íons metálicos	150-300 g/L	225-375 g/L	Teor de ácido crômico muito baixo, ocasiona uma maior resistência.
Sulfato	Catalisador Primário: oferece ao cromo depositado um aspecto brilhante.	0,075-0,150 g/L	2,25-3,75 g/L	Quando SO ₄ está muito baixo (proporção alta), causará queimaduras (opacidade). Mas o SO ₄ estiver alto (proporção baixa), causará uma cobertura deficiente de cromo.
Fluoreto	Catalisador Secundário: fornece brilho, dureza, aumento de eficiência.	3,0-9,36 g/L	15-33,7 g/L	Quando muito baixo, causa menor eficiência. Mas, quando muito alto, diminuirá o poder de cobertura do cromo e causará corrosão excessiva das peças.
Catalisador Não-Fluoreto Secundário	Catalisador Secundário: fornece brilho, dureza, aumento de eficiência.	90-125% do fornecimento de conteúdo ideal.	90-125% do fornecimento de conteúdo ideal.	Seja muito baixo ou muito alto, causará diminuição da eficiência, diminuição da dureza e depósitos opacos.
Proporção CrO₃: SO₄	Determina o poder de cobertura, capacidade de	175-225:1	80-125:1	A proporção baixa causará diminuição da cobertura do cromo. Já a proporção alta

	deposição em densidades de corrente adequadas sem queima.			causará a queima e até mesmo a incapacidade de cromar a placa.
Cromo Trivalente (Cr(III))	Produto natural das reações de oxidação/redução.	Menos que 3,75 g/L	Menos que 3,75 g/L	Se a operação for acima de 3,75 g/L, o trivalente é considerado um contaminante e causará aumento da resistividade, aumento da tendência à queima, depósito de faixas escuras na saída do cromo e cobertura deficiente.
Cloreto	Contaminante trazido pela água ou pelo arrasto.	0,0225-0,0674 g/L 25ppm-70 ppm	0,0225-0,0674 g/L 25ppm-70 ppm	De 25 a 70 ppm a cobertura será reduzida. Se maior que 75 ppm, haverá redução severa de poder de cobertura e eficiência reduzida.
Metais: Cu, Fe, Zn, Ni, B, Al.	Os metais são introduzidos em soluções de cromo de várias maneiras: por arrasto, por barramento, ou pelo substrato.	Menos de 7,5 g/L	Menos de 7,5 g/L	Se > 7,5 g/L, poderá haver aumento de resistividade, rugosidade, depósitos turvos, poder de cobertura reduzido, diminuição do alcance de brilho e interferência com o catalisador Fluoreto.

Fonte: Traficante, Mary C, 2002

As propriedades de uma camada de cromo, porém, não dependem unicamente da concentração de ácido crômico e de ânions no eletrólito. Dependem, sobretudo, de catalisadores, das condições de trabalho da eletrólise e das condições operacionais, como, por exemplo, densidade de corrente, temperatura e tempo de deposição (WEINER, 1973; PANOSSIAN, 1997, *apud* OLIVEIRA, 2009).

Para promover a eletrodeposição, é necessário superar as barreiras energéticas do processo, já que este não é um processo espontâneo. Essas barreiras estão associadas ao potencial de equilíbrio (E_{eq}). Assim, para que a reação ocorra, o potencial aplicado (E_{aplic}) deve exceder o potencial de equilíbrio, criando um sobrepotencial (η) (SAKITA, 2018 *apud* FRANCO, 2022).

Altas densidades de corrente resultam em um sobrepotencial elevado, acelerando consideravelmente o processo e levando à formação de cristais com coesão reduzida, resultando em uma aparência frequentemente denominada de "queimada", que não atende aos padrões de qualidade. Na prática, a densidade de corrente limite é aquela que possibilita a obtenção de depósitos dentro dos padrões de qualidade. Acima desse ponto, o depósito torna-se

pulverulento, sem coesão e opaco, sendo assim chamado de "queimado". Portanto, é viável evitar depósitos "queimados" controlando os parâmetros que favorecem a chegada dos cátions ao cátodo, como aumento da agitação, temperatura e concentração de cátions, ou reduzindo a velocidade de descarga deles, ou seja, diminuindo a densidade de corrente. (MAUTONE, 1976 *apud* FRANCO,2022). A influência dos parâmetros e das condições operacionais vistas durante o trabalho estão simplificadas na tabela (5) abaixo:

Tabela 5 – Influência dos Parâmetros de Processo de Cromagem.

Influência dos Parâmetros de Processo de Cromagem	
Concentração de Ácido Crômico (g/L)	Aumenta a eficiência até (300 g/l)
Concentração de Sulfato (g/L)	Maior concentração: melhor aderência Pior Penetração e redução de eficiência
Temperatura (°C)	Maior Temperatura: Menor Dureza
Densidade de Corrente (A/dm ²)	Maior densidade de corrente: maior dureza
Aditivo Catalizador (%)	Mais catalisador: eficiência maior que 25% Maior dureza

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Com base no controle desses parâmetros, algumas possíveis falhas operacionais e defeitos de qualidade no processo de eletrodeposição de cromo foram mapeadas, estão representadas na tabela (6):

Tabela 6 – Defeitos de qualidade das peças cromadas.

Defeitos de Qualidade	Motivos da falha
Depósito de Cromo com Aspecto Leitoso	Alta relação ácido crômico/ácido sulfúrico (100:1);
	Contaminação com cloretos ou ferro;
	Excesso de cromo trivalente (superior a 10 g/L);
	Temperatura alta superior a 60°C.
Depósito de Cromo Com Aspecto Opaco	Alta relação ácido crômico/ácido sulfúrico;
	Contaminação com cloretos ou ferro
	Excesso de cromo trivalente;
	Baixa temperatura;
	Densidade da corrente muito alta;
	Fluxo de corrente intermitente.
Depósito de Cromo com Aspecto Cinza e sem brilho	Alta relação ácido crômico/ácido sulfúrico;
	Pico de corrente durante o contato;
	Temperatura Elevada.
Depósito de Cromo com pouca cobertura	Banho diluído (pouca concentração de anidrido)
	Baixa relação ácido crômico/ácido sulfúrico;

	Baixa corrente;
	Contatos oxidados;
	Âodos danificados (uniformidade de distribuição de corrente comprometida);
	Elevada Temperatura;
Depósito de cromo com aspecto azulado	Alta temperatura;
Depósito de cromo com aspecto poroso	Baixa concentração de sulfato (1 a 3,5 g/L);
	Baixa temperatura (inferior a 45°C);
	Preparação da superfície;
	Partículas suspensas no banho.
Queima de peças cromadas	Alta relação ácido crômico/ácido sulfúrico;
	Baixa concentração de ácido crômico;
	Excesso de cromo trivalente;
	Densidade da corrente muito alta;
	Baixa temperatura;
	Âodos de comprimento inadequado ou mal distribuídos.
Depósito de cromo com mancha marrom ou colorida iridescentes;	Baixa concentração de sulfato;
	Contatos ineficientes;
Depósito de cromo sem aderência	Decapagem insuficiente;
	Superfície contaminada;
	Contato intermitente;

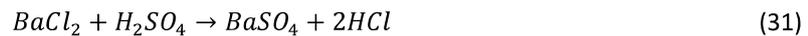
Fonte: SURTEC, 2009; ZAKI, 2009; SEBRAE-MG, 2005, apud FRANCO,2022.

3.5 Manutenção e Controle dos Eletrólitos

Os banhos de cromo são altamente estáveis durante o uso e sua composição pode ser monitorada com precisão por meio de análises químicas ou instrumentais. Apesar de estável podem ser bastante sensíveis a grandes variações, dessa forma, as concentrações dos componentes do banho e dos aditivos orgânicos devem ser controladas dentro da faixa para operar com regularidade (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Quando o banho é operado sem problemas, é inevitável a necessidade de correção contínua no controle da composição dos seus componentes adicionando produtos. Devido à sensibilidade da deposição de cromo, que é controlada por quantidades muito pequenas de catalisador. Manter a proporção correta do catalisador é de suma importância para o controle de operação (Schlesinger e Paunovic, 2010).

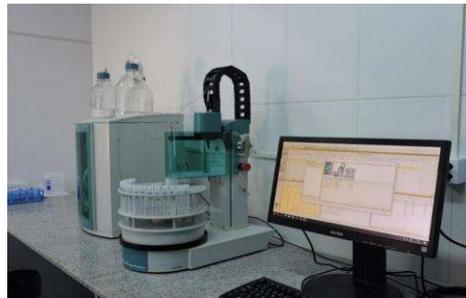
O método mais empregado na indústria para a determinação das concentrações de catalizados em banhos de cromagem é a centrifugação, devido à sua simplicidade e praticidade. Metodologia onde o excesso de sulfato é comumente precipitado pela adição de cloreto de bário ou carbonato de bário (Schlesinger e Paunovic, 2010). De acordo com a reação seguinte (31), onde o ácido sulfúrico, fonte de sulfato, é precipitado na forma de sulfato de bário em quantidades estequiométricas ao cloreto de bário:



Esse método é adequado para o controle rotineiro e, se necessário, pode ser ocasionalmente confirmado por meio do método gravimétrico clássico, mais detalhado, ou pelo método titulométrico simples, ambos encontrados facilmente na literatura (Schlesinger e Paunovic, 2010).

O método mais preciso, no entanto, é o cromatográfico de íons. Os procedimentos de teste analítico para outros radicais além do sulfato são bastante complicados, o que é uma das desvantagens destas soluções. No entanto, o cromatógrafo de íons apresenta a capacidade de analisar os teores de todos os componentes com precisão (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Figura 18 – Cromatógrafo de íons.



Fonte: CASAL, 2021.

A técnica de cromatografia é a técnica ideal não apenas para a medição dos teores de ânions orgânicos, mas também para os teores de cromo trivalente e dos ácidos alcenossulfônicos, os aditivos orgânicos constituintes dos modernos banhos de alta velocidade (Schlesinger e Paunovic, 2010).

A gravidade específica é uma boa indicação do teor de ácido crômico em banhos novos, mas pode apresentar desvios consideráveis à medida que o banho é utilizado e acumula impurezas

metálicas (Schlesinger e Paunovic, 2010). A figura (19) abaixo representa a medição da densidade de banhos de cromo utilizando o areômetro de Baume:

Figura 19 – Medição de concentração de ácido crômico pelo areômetro de Baume.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Contudo, uma grande diferença em comparação com as leituras de análise é inevitável. Infelizmente, este é o caso da maioria dos banhos que, com o tempo, acumulam cromo trivalente, impurezas metálicas e orgânicas, causando variações nas densidades do banho. Assim, verificações diárias ou pelo menos semanais baseados na gravidade específica, juntamente com uma determinação analítica periódica, constituirão um procedimento de controle aceitável e confiável para um banho de cromo, se feito com frequência suficiente (Schlesinger e Paunovic, 2010).

3.5.1 Determinação de Ácido Crômico (g/L)

A metodologia mais comum utilizada para a determinação de ácido crômico nas soluções eletrolíticas de eletrodeposição de cromo baseia-se na titulometria de precipitação por titulação com de tiosulfato de sódio. O procedimento será apresentado a seguir:

➤ **Procedimento para a determinação do teor de ácido crômico (g/L):**

1. Pipetar 10 mL da amostra para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada;
2. Pipetar 5 mL desta solução para um Erlenmeyer de 250 mL;
3. Adicionar 20 mL de ácido clorídrico 50% e 20 mL de iodeto de potássio 10%;
4. Titular com tiosulfato de sódio 0,1 N até coloração amarelo palha.

5. Adicionar 5 mL de amido 1% e continuar a titulação até coloração escura desaparecer.
6. Realizar o cálculo do teor de ácido crômico a partir da equação abaixo:

$$mL \text{ gastos de } Na_2S_2O_3 \text{ } 0,1N * 16,67 = \left(\frac{g}{L}\right) \text{ de trióxido de cromo (CrO}_3\text{)} \quad (29)$$

3.5.2 Determinação da Concentração de Sulfato (SO₄)

A seguir será apresentado o procedimento para a determinação sulfato nas soluções eletrolíticas de eletrodeposição de cromo baseando-se na metodologia da centrifuga, adicionando uma etapa de filtração. A metodologia baseia-se na técnica de gravimetria onde o princípio corresponde a adição de um reagente precipitante (Cloreto de Bário (BaCl₂)) que em determinado pH de solução reagirá com o componente a ser quantificado (H₂SO₄), em quantidades estequiométricas. A reação do cloreto de bário com o ácido sulfúrico presente nas amostras é representada a seguir:

O sólido precipitado no fundo dos tubos trata-se do sulfato de bário (BaSO₄), que devidamente filtrado e separado do sobrenadante, pode ser quantificado, e o valor da sua massa corresponde ao valor de sulfato (SO₄) presente na amostra analisada. O procedimento será apresentado a seguir:

➤ **Determinação do teor de sulfato (g/L) por centrifugação e filtragem:**

1. Pipetar 5 mL da amostra em tubos para centrifugação.
2. Adicionar 5 mL de ácido clorídrico 50% v/v em cada tubo.
3. Adicionar 5mL de Cloreto de Bário;
4. Centrifugar a 1.000 rpm por 4 minutos.
5. Fazer a remoção do excesso de sobrenadante nos tubos;
6. Filtrar as amostras dos tubos através de um papel de filtro previamente pesado;
7. Deixar o papel contendo o solido secar na estufa por alguns minutos, até a completa remoção da umidade;
8. Pesar os papeis secos, e realizar a subtração com o valor da massa dos papeis secos;
9. Realizar os seguintes cálculos para a concentração de sulfato presente na amostra:

$$m \text{ (g) de BaSO}_4 \text{ obtida} \cdot 84,05 = \text{Cocentração de SO}_4 \text{ em } \frac{g}{L}$$

4. METODOLOGIA

Para o cumprimento dos objetivos apontados no início desse trabalho, a metodologia utilizada foi o estudo de caso. Inicialmente foi feita a comparação dos dados de processo, para o sistema estudado, com as metodologias de cromagem eletrolítica encontradas na literatura. Os dados avaliados foram temperatura, densidade de corrente e composição. A partir disso, foi determinado a qual método de cromagem o sistema analisado se enquadra, e, em seguida, foram analisados os efeitos do controle de um desses parâmetros (a composição do banho), na qualidade dos cilindros cromados obtidos. Neste caso, manteve-se os demais parâmetros do sistema constantes, ou seja, de acordo com os dados do processo definido.

Foi, também, realizado o monitoramento químico da composição dos componentes do eletrólito da máquina durante sete meses - de setembro de 2023 a março de 2024 - utilizando os métodos analíticos estabelecidos. Para a determinação do teor de ácido crômico, foi utilizado o método de análise titulométricas de precipitação descrito no tópico (3.5.1) deste trabalho. Já para a determinação de sulfato, foi utilizado o método da filtração descrito em (3.5.2). As amostras foram coletadas uma vez por semana, e as análises eram realizadas no próprio laboratório localizado na empresa do processo estudado. Em suma, foram analisados os efeitos da composição dos componentes na qualidade das peças cromadas durante sete meses, mediante o conhecimento da faixa ideal de operação para a metodologia de cromagem utilizada e o mapeamento das possíveis falhas e defeitos no processo de cromagem.

5. ESTUDO DE CASO

Neste tópico do trabalho, os resultados dos objetivos definidos inicialmente serão apresentados e discutidos de acordo com a literatura apresentada. Será feito uma análise crítica dos dados apresentados permitindo uma compreensão mais profunda das descobertas e suas implicações no contexto da pesquisa.

5.1 Linha de Processamento de Embalagens Flexíveis Analisada

A planta de processamento de embalagens flexíveis correspondente à unidade objeto de estudo deste trabalho possui todas as etapas clássicas de processamento de filmes flexíveis demonstradas no tópico (3.1) do trabalho. Isso inclui as etapas de extrusão de filmes, laminação,

rebobinadeira e as duas técnicas de impressão, flexografia e rotogravura. Esta unidade é única entre todas do grupo por possuir a impressão por rotogravura, sendo também a única que possui uma etapa de preparação de cilindros e gravação eletromecânica. Sendo o carro-chefe da unidade a produção de embalagens flexíveis para a indústria de Pet Food, que é preferencialmente processada por impressão em rotogravura.

5.2 Preparação de Cilindros

Como visto anteriormente, por possuir também a técnica de impressão por rotogravura na planta, diversificando as produções entre ela e a técnica de flexografia, a unidade industrial investigada possui uma etapa adicional de preparação de cilindros. Esta possui as etapas explicitadas no tópico (3.1.2) deste trabalho, correspondentes as etapas de deposição de níquel, revestimento com as camadas de cobre base e camisa, preparação superficial, retífica e torneamento, polimento, gravação eletromecânica e o objeto de estudo principal deste trabalho, a etapa de cromagem.

O fluxo de processos apresentado na Figura (5) corresponde ao processo de preparação de um cilindro novo a partir da base de ferro crua ou de um cilindro que necessitou ser retrabalhado, com todas as camadas metálicas removidas por meio do torneamento, retornando à base crua de ferro. Nem sempre é necessário passar por todas essas etapas, pois os cilindros processados anteriormente e liberados para a impressão são armazenados em um arquivo de cilindros. Em caso de desgaste da imagem gravada, necessidade de uma nova arte a ser gravada, ou de desmontagem para gravação de outro produto a ser impresso, os cilindros, que são numerados e segregados por perímetros (a seleção do cilindro ocorre de acordo com o perímetro definido de acordo com a área a ser impressa), são retrabalhados. Isso significa que a camada de cobre camisa com a arte anterior é removida, e o cilindro passará novamente pelas etapas de aplicação de camisa, gravação e cromagem.

Falando em produtividade do setor, durante o período de 03/janeiro a 23/dezembro do ano de 2023 foram gravados cerca de 7461 cilindros, cromados 8306 e liberados para a impressão 9388, o que considerando que um jogo completo com 8 a 9 cores, corresponde a aproximadamente 1044 produtos plásticos flexíveis impressos.

5.3 Cromagem de Cilindros

A linha de cromagem investigada conta com duas máquinas de banho para eletrodeposição de cromo, sendo apenas uma delas, objeto de estudo desse trabalho. A metodologia de cromagem adotada para ambas é a cromagem hexavalente, tendo como constituintes dos banhos os determinados no tópico (3.7) desse trabalho, ou seja, ácido crômico, ácido sulfúrico como fonte de sulfato e um aditivo orgânico. A capacidade de cromagem mensal da linha é de cerca de 800 cilindros/mês o que corresponde a uma média diária de 29 cilindros/dia, o que significa em média 4 produtos liberados para a impressão/dia.

5.4 Máquina de Banho

Neste tópico serão explanadas as informações e os dados coletados durante a pesquisa sobre o objeto de estudo desse trabalho, a máquina de banho para eletrodeposição de cromo da unidade fabril investigada. Serão fornecidas informações sobre a estrutura física, as características dos depósitos, os parâmetros de controle e os dados coletados no monitoramento da composição do eletrólito.

5.4.1 Estrutura Física

O volume do tanque da máquina investigada possui capacidade para mil litros de solução eletrolítica e conta com uma estrutura devidamente isolada, formada por materiais resistentes à ação química do banho. Nele, a peça a ser revestida (o cilindro de rotogravura) é mantida em rotação em uma velocidade definida, sofrendo o efeito da corrente elétrica aplicada. A máquina de banho é representada pela figura (20):

Figura 20 – A Máquina de banho analisada.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Conforme observado no tópico (3.3.1) deste trabalho, o sistema de cromagem eletrolítica apresenta por característica uma baixa eficiência catódica, variando de 12% a 24%. Em contrapartida, possui uma eficiência anódica bastante elevada, variando de 85% a 100%. Desse modo, não há um equilíbrio entre o cromo direcionado para a solução e o cromo depositado no cátodo, resultando em um rápido aumento dos níveis de cromo solúveis no banho, caso os ânodos do sistema fossem do tipo solúveis do metal a revestir, ou seja, feitos de cromo. Desse modo, os ânodos utilizados no sistema em questão não são do tipo solúveis são de titânio platinizado, com características discutidas no tópico (3.3.3.1).

Esses ânodos possuem o formato circular, de acordo com o formato dos cilindros, e têm a capacidade de se adaptar à conformação do perímetro do cilindro programado. Isso significa que o operador programa na máquina o perímetro do cilindro que será revestido, e a máquina ajusta automaticamente a distância dos ânodos de acordo com ele. Esse ajuste é benéfico para o processo, uma vez que a distância dos ânodos para o cátodo é um parâmetro crucial para o sucesso da deposição. Apesar da capacidade de conformação ser um benefício, os ânodos de titânio possuem vida útil limitada. De acordo com o fabricante das peças de titânio fornecidas à empresa investigada, essa vida útil é de até 20 mil cilindros cromados.

5.4.2 Características dos Depósitos

Como mencionado anteriormente com base na espessura de cromo aplicada no substrato, o revestimento pode ser classificado como funcional (duro) ou decorativo. A cromagem é considerada funcional quando os depósitos apresentam espessura superior a 0,8 μm . Portanto, o tipo de depósito aplicado no revestimento de cromo na linha de galvanoplastia investigada pode ser considerado funcional. Devido ao fato de que são aplicadas camadas de cromo que variam de 6 a 12 μm , dependendo do tipo de produto que será impresso com os cilindros galvanizados, visto que uma camada mais espessa de cromo proporciona maior resistência à ação do desgaste na impressão.

5.4.3 Parâmetros de Controle do Processo

Como vimos durante esse trabalho existem alguns parâmetros de controle para um processo eletroquímico, são eles: composição, temperatura, agitação, configurações elétricas

do sistema e a disposição física dos eletrodos. O sistema investigado opera com as seguintes configurações:

Tabela 8 – Configurações do Banho Analisado.

Configurações do Banho Analisado	
Ácido Crômico (g/L)	200 a 350
Sulfato (g/L)	1 a 3,5
Temperatura (°C)	55
Velocidade de Rotação (rpm)	220
Densidade de Corrente (A/dm ²)	50
Voltagem (V)	7 a 9

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A composição, como vimos pode ser responsável por aprimorar a eficiência catódica, um aumento da composição aumenta a disponibilidade de íons disponíveis em solução, no entanto, existe um nível crítico onde seu excesso pode formar depósitos grosseiros, comprometendo a qualidade e necessitando de uma etapa adicional de polimento. A faixa estipulada para operação da máquina estudada corresponde a 200 a 350 g/L para ácido crômico e 1 a 3,5 g/L de ácido sulfúrico. Sendo 250 g/L de ácido sulfúrico o valor ideal. As condições de temperatura definidas para os eletrólitos variam na faixa de 40°C a 60°C. Sendo a temperatura padrão programada na máquina para o eletrólito de 55°C. Sabe-se que a operação em temperaturas mais elevadas, tem efeitos positivos, aumentando a velocidade de difusão, como vimos no tópico (3.2.3), no sistema eletrolítico existe mais de um tipo de transferência de massa, uma maior temperatura melhora ainda a solubilidade e a condutividade do banho. A agitação do eletrólito ou rotação do cátodo contribui na renovação da quantidade de cátions metálicos na superfície do catodo, evitando que seja criado um gradiente de concentração na área próximas as peças, facilitando o processo de deposição. A rotação utilizada é definida na faixa de 100 a 250 rpm, sendo a utilizada no sistema correspondente a 220 rpm. A densidade de corrente (J), afeta diretamente a taxa de deposição como demonstrado pela lei de Faraday, equação (18) explicitada no item (3.2.1.1)., uma maior densidade de corrente permite uma maior velocidade de deposição, ou seja, um revestimento mais espesso mais rapidamente. A densidade de corrente utilizada no sistema é de 50 A/dm², sendo o menor valor o de 25 A/dm². Por fim, a voltagem utilizada no processo é de 7 a 9 Voltz.

5.4.4 Dados do Monitoramento Químico

No tópico anterior, foram discutidos os efeitos de cada parâmetro de controle no sistema de eletrodeposição. Dessa forma, considerando que os demais parâmetros de processo - temperatura, densidade de corrente e agitação - foram mantidos constantes de acordo com os padrões estabelecidos na Tabela (8), definidos como padrões do processo. Durante o período de pesquisa, iniciado em setembro de 2023 e concluído em março de 2024, foi realizado o monitoramento das concentrações dos componentes do banho – ácido crômico e sulfato - por meio de análises químicas quantitativas apresentadas nos tópicos (3.5.1) para a determinação de ácido crômico e (3.5.2) para o teor de sulfato, a fim de investigar os efeitos da composição na qualidade dos depósitos galvanizados de acordo com as falhas e defeitos de processo mapeados no tópico (3.4). Os valores obtidos para as concentrações de ácido crômico, sulfato e as razões ácido crômico/sulfato são apresentados na Tabela (9):

Tabela 9 – Dados do Monitoramento da Composição dos Componentes do Banho.

Data	Ácido Crômico (g/L)	Sulfato (g/L)	Razão (CrO3/SO4)
08/09/2023	283,39	3,9	72,66410256
12/09/2023	233,38	0,1015	2299,310345
15/09/2023	216,71	0,322	673,0124224
25/09/2023	283,39	3,038	93,28176432
29/09/2023	150,03	0,7623	196,8122786
02/10/2023	333,4	1,2884	258,7705681
03/10/2023	244,4933333	0,7875	310,4677249
10/10/2023	316,73	0,4878	649,302993
17/10/2023	325,065	2,97	109,4494949
25/10/2023	283,39	1,37	206,8540146
01/11/2023	258,385	1,26	205,0674603
10/11/2023	283,39	1,3168	215,2111179
15/11/2023	250,05	0,3642	686,5733114
21/11/2023	278,389	1,12	248,5616071
22/11/2023	253,384	2,43	104,273251
01/12/2023	265,053	0,728	364,0837912
08/12/2023	258,385	1,512	170,8895503
13/12/2023	258,385	0,616	419,4561688
20/12/2023	283,39	1,1767	240,8345373
04/01/2023	255,051	3,13	81,48594249
09/01/2023	268,387	0,7845	342,1121734
17/01/2024	270,054	1,3728	196,7176573

24/01/2024	272	1,0926	248,9474648
30/01/2024	286,724	0,5883	487,3771885
26/02/2024	195,039	0,6724	290,06395
07/03/2024	193,372	0,336	575,5119048
18/03/2024	291,725	0,476	612,8676471

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Comparação das Condições de Operação

A metodologia aplicada para a eletrodeposição no sistema investigado é a cromagem hexavalente. A solução de banho eletrolítica é preparada de acordo com as formulações típicas utilizadas comercialmente (de 100 g/L a 400 g/L), utilizando uma concentração de ácido crômico que varia na faixa de 200 g/L a 350 g/L, abrangendo desde o que é definido como banho padrão ideal (250 g/L) até valores de banho considerados mais concentrados. A fonte de sulfato utilizada é o ácido sulfúrico a 98%, mantido em uma faixa de concentração de sulfato que varia entre 1,0 g/L e 3,5 g/L.

O tipo de catalização utilizado no sistema tem além do sulfato como catalisador primário, uma catalisação secundária, os aditivos orgânicos endurecedores de alta velocidade. Portanto, a metodologia definida no processo é a de cromagem hexavalente em banhos de alta eficiência, não utilizando catalização mista por fluoreto.

A partir dessa configuração química de banho, mantendo a proporção de CrO₃/SO₄ em 100:1, e com densidades de corrente suficientemente elevadas pode-se obter, como foi visto anteriormente eficiências catódicas (ϵ) de até 25%. Sendo a eficiência padrão programada na máquina de 24%.

Como explicitado anteriormente em (5.5.3) as condições dos parâmetros de operação (temperatura, velocidade de rotação do cilindro, densidade de corrente e voltagem) são mantidos padrões programados na máquina como dados de processo em faixas bem definidas. Desse modo, as condições de temperatura definidas para os eletrólitos variam na faixa de 40°C a 60°C. Sendo a temperatura padrão programada na máquina para o eletrólito de 55°C. A rotação utilizada é definida na faixa de 100 a 250 rpm, sendo a programada de 220 rpm. Já a densidade de corrente (J) utilizada é definida como sendo de 25 a 55 A/dm², sendo a programada de 50 A/dm². Por fim, a voltagem utilizada varia entre 7 a 9 volts. As configurações de operação definidas estão de acordo com as de banhos de alta eficiência, no tópico (3.3.2.3) deste trabalho.

Tabela 10 – Configurações de banhos de alta eficiência.

Configurações do Banho Analisado	
Ácido Crômico (g/L)	200 a 350
Sulfato (g/L)	1 a 3,5
Proporção	1:100

Temperatura (°C)	55
Velocidade de Rotação (rpm)	220
Densidade de Corrente (A/dm ²)	50
Voltagem (V)	7 a 9

Fonte: Elaborados pela autora (2024).

Como foi observado em (3.3.1.2) e demonstrado na figura (16), para produzir depósitos ditos brilhantes em uma solução com cerca de 250 g/L de ácido crômico numa proporção de 100:1 com sulfato, é necessário que o sistema opere a uma temperatura de 40 °C, além de uma densidade de corrente superior a 15 A/dm². No entanto, se for desejada uma cromagem mais rápida, as temperaturas para obtenção de depósitos brilhantes são aumentadas para 55 °C, mantendo as densidades de corrente acima de 30 A/dm², o que representaria uma velocidade de 25 µm de cromo/hora. Para essa velocidade, uma deposição de 8 µm (espessura aplicada pelo processo investigado para uma variedade de produtos) representaria um tempo de cromagem de 19,2 minutos.

Como também foi visto em (3.3.1.2), é possível alcançar velocidades ainda maiores aumentando ainda mais a densidade de corrente, como é o caso do processo investigado, que opera a 55 °C (a temperatura indicada como ideal para aumentar a velocidade do sistema) e uma densidade de corrente maior que a definida (30 A/dm²), de 50 A/dm². O tempo gasto para cromar a mesma espessura de 8 µm corresponde, no sistema, a 18 minutos. No entanto, como foi visto anteriormente, aumentar a densidade de corrente além de proporcionar maiores velocidades pode resultar na obtenção de depósitos mais grosseiros, caso a proporção não seja mantida em 100:1.

5.2 Efeitos da Concentração

Durante o período de pesquisa, iniciado em setembro de 2023 e concluído em março de 2024, foi realizado o monitoramento das concentrações dos componentes do banho por meio de análises químicas quantitativas. Como discutido anteriormente a metodologia de cromagem utilizada no processo estudado corresponde à cromagem "dura" por banhos de cromo hexavalente por meio de sistemas catalisados de alta eficiência.

Como vimos antes, o sistema de alta eficiência quimicamente é composto pela fonte de íons metálicos - ácido crômico em concentrações que variam de 250 g/L a 300 g/L - o catalisador primário - sulfato em uma faixa de concentração que varia entre 2,5 g/L a 3,0 g/L,

preferencialmente mantidos em uma razão de 100:1 com a concentração de ácido crômico - e o catalisador secundário – um aditivo orgânico.

Considerando que os demais parâmetros de processo - temperatura, densidade de corrente e agitação - correspondem à faixa de valores utilizados para o sistema de cromagem de alta velocidade, e que foram mantidos constantes de acordo com os padrões estabelecidos pela empresa, ao longo da pesquisa serão discutidos os valores obtidos para as composições de cada componente do banho e seus efeitos em relação à qualidade, decorrentes da operação fora da faixa ideal de processo.

5.2.1 Concentração de Ácido crômico

O teor de ácido crômico (g/L), como discutido anteriormente, deve ser mantido numa faixa de 250 g/L a 300 g/L para sistemas de cromagem de alta eficiência. Os valores definidos como padrões de operação na empresa, conforme tabela (8), estão entre 200 g/L e 350 g/L, sendo 250 g/L o valor considerado ideal.

A função principal do ácido crômico no banho de eletrodeposição é fornecer cátions metálicos à solução para que sejam depositados no cátodo. Portanto, valores inferiores não impediriam a ocorrência das deposições. Desse modo, para uma investigação mais detalhada dos efeitos do teor de ácido crômico no sistema, é necessário examinar seus efeitos na eficiência de corrente, já que, como visto anteriormente no trabalho, o teor de ácido crômico exerce forte influência nesse aspecto.

Para determinar a influência do teor de ácido crômico na presença de anomalias de qualidade como opacidade e queima, é necessário também analisar os efeitos do sulfato no mesmo período, as quantidades de cromo trivalente e outras impurezas, além da aditivação e dos parâmetros que influenciam na transferência de massa. Assim, torna-se inconclusivo definir seus efeitos na incidência de anomalias. Os valores obtidos para o teor de ácido crômico durante o intervalo de tempo analisado estão mostrados na Tabela (9) no tópico (5.5.4).

Figura 21 – Representação de cilindro de Impressão “Manchado”.



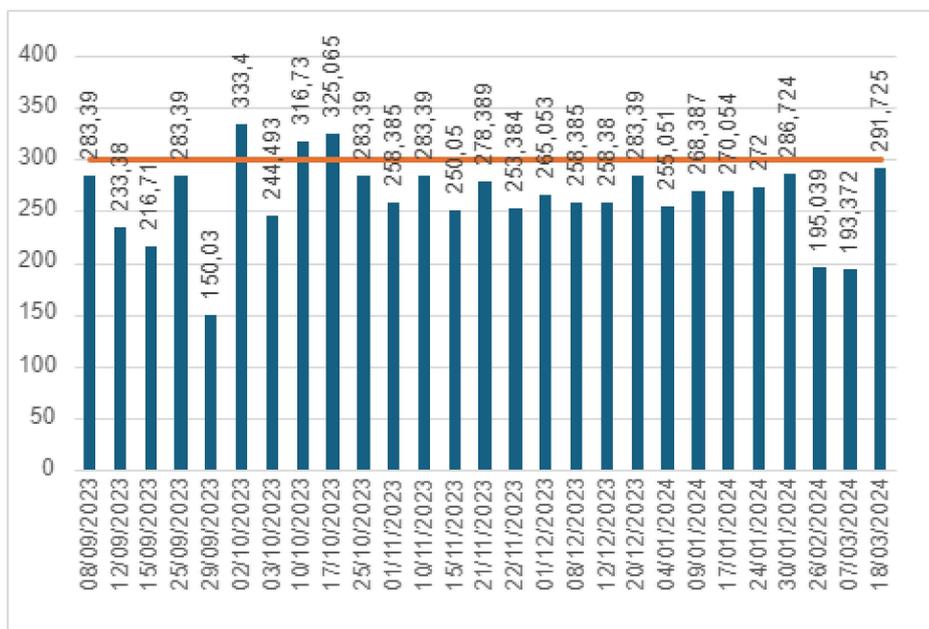
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os gráficos para as concentrações de ácido crômico durante o período investigado demonstram a manutenção dos teores dentro da faixa estipulada (200 a 350 g/L), obtendo uma média de valores de 262,03 g/L, exceto nos períodos de setembro de 2023 (150,03 g/L), fevereiro (195,03 g/L) e março de 2024 (193,3 g/L), quando foram registrados valores inferiores a 200 g/L. Como foi visto anteriormente em (3.7.2) é possível operar os sistemas muito concentrados, indo até a saturação (900 g/L) ou bastante diluídos (50 g/L). No entanto, banhos concentrados demais em ácido crômico (além de 300 g/L), apresentam diminuição na eficiência de corrente, requerendo tensões mais altas para uma densidade de corrente específica, apesar do relativo ganho em condutividade. No entanto, sabe-se que a relação concentração e condutividade pode se equilibrar realizando alterações na densidade de corrente para valores mais altos. Não foram observadas anomalias de qualidade durante esses períodos, justificadas em setembro de 2023 pela manutenção da razão de CrO_3/SO_4 dentro de limites aceitáveis (250:1).

Em fevereiro e março de 2024, as relações CrO_3/SO_4 foram elevadas; no entanto, não foram observadas anomalias. Podemos atribuir a não incidência de falhas à aditivação satisfatória, à baixa quantidade de impurezas no banho e ao perfeito funcionamento da agitação e dos fatores que influenciam na transferência de massa. Todos esses fatores, em conjunto com as altas razões, podem ocasionar defeitos de eletrodeposição, como pouca cobertura, baixa aderência e queima (opacidade) de cilindros.

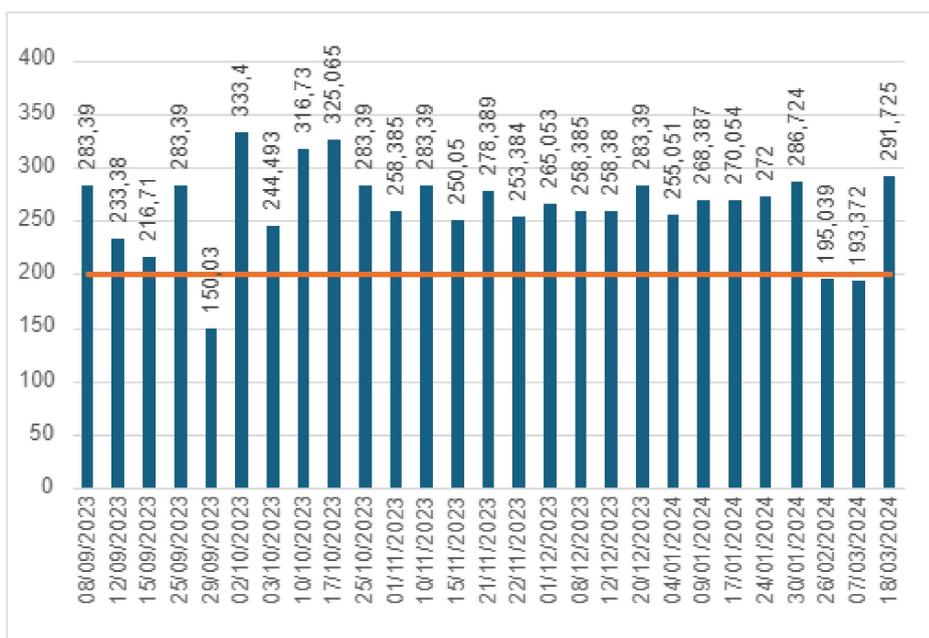
Portanto, para uma investigação completa e mais detalhada dos efeitos da composição na incidência de falhas de cromagem, é necessário examinar além das razões e composições. Os teores de aditivo e de cromo trivalente, além de outras impurezas, não foram obtidos neste trabalho devido à necessidade de um equipamento mais robusto, como a cromatografia de íons.

Gráfico 1 – Representação dos dados para ácido crômico relacionado com o valor máximo.



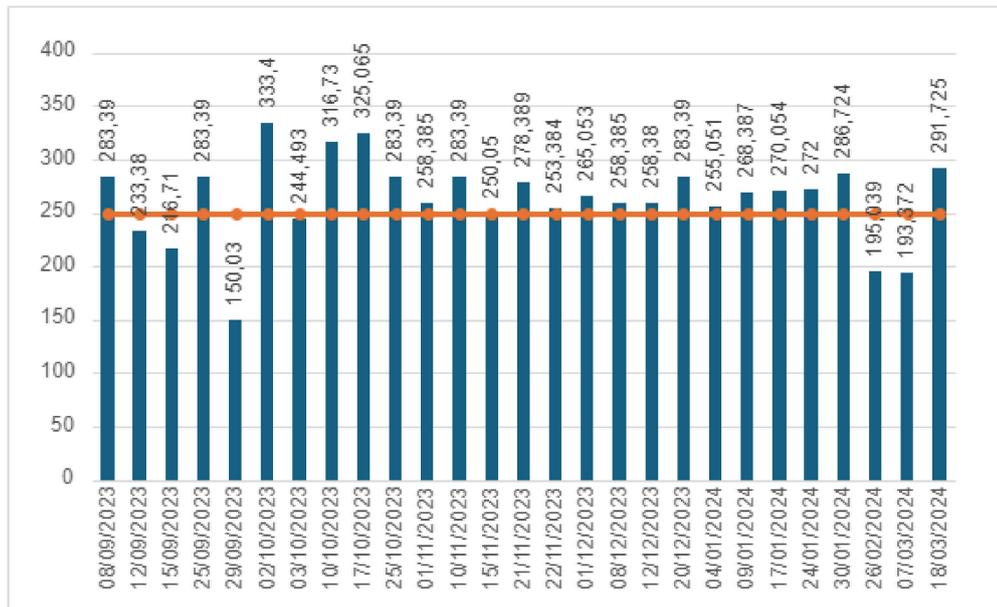
Fonte: Dados coletados pela autora.

Gráfico 2 – Representação dos dados para ácido crômico relacionado com o valor mínimo.



Fonte: Dados coletados pela autora.

Gráfico 3 – Representação dos dados para ácido crômico relacionado com o valor mínimo.



Fonte: Dados coletados pela autora.

5.2.2 Concentração de Sulfato: razão CrO₃/SO₄

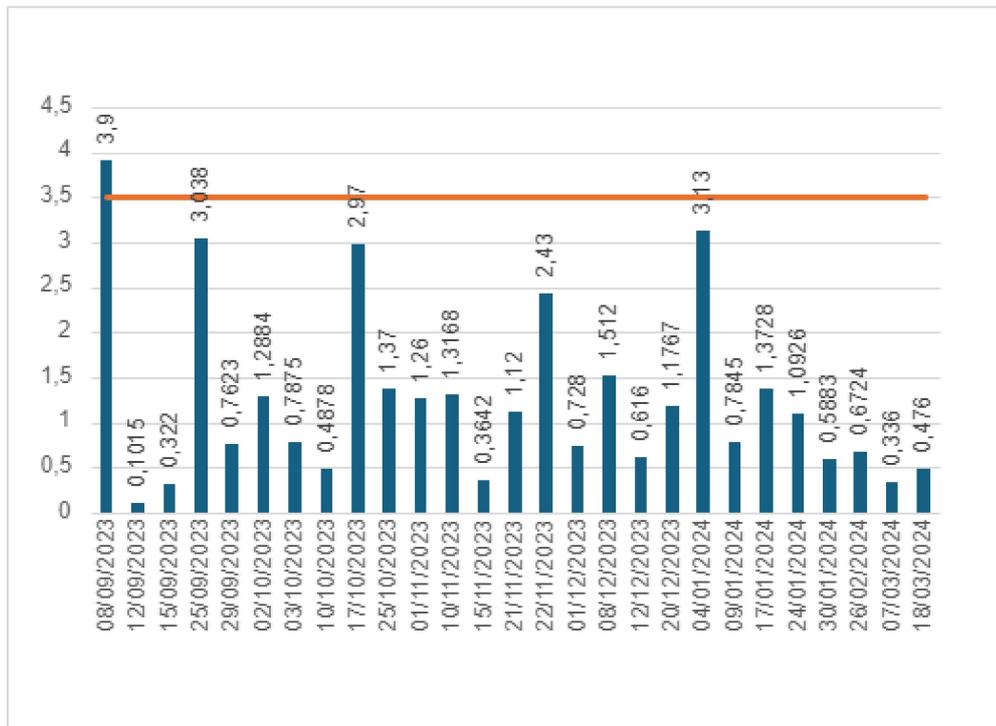
Como mencionado anteriormente, para que a deposição metálica ocorra, é necessário incluir um ânion catalisador, como no caso estudado o sulfato. Sua falta ou excesso podem ocasionar ausência de cobertura ou defeitos de qualidade, quando combinada com as outras configurações do sistema, como temperatura, densidade de corrente, concentração de ácido crômico e a transferência de massa. No entanto, apesar das variações de concentração de sulfato terem efeitos importantes, o principal requisito, como observado durante este trabalho, é a manutenção da sua proporção já mencionada, de 100:1 com o ácido crômico aliado as condições do processo. Ou seja, para valores de 250 g/L de ácido crômico, para uma operação ideal, deve existir preferencialmente na solução uma concentração de 2,5 g/L de sulfato. Caso contrário, se existir um alto desequilíbrio na relação e algum dos fatores de operação em desacordo, anomalias iram ocorrer. Os valores obtidos para as concentrações de sulfato na solução eletrolítica no período analisado, e as suas razões CrO₃/SO₄ são apresentados na tabela (9) no tópico (5.5.4).

O procedimento interno da empresa define que a concentração de ácido sulfúrico – fonte de sulfato no banho – seja mantida entre 1 g/L e 3,5 g/L., no entanto, observou-se que operar a

máquina com valores mais elevados de sulfato, como ocorreu, por exemplo, em setembro de 2023 (3,9 g/L), não ocasionou defeitos de qualidade nem paradas de máquina. Isso foi justificado pela baixa razão (CrO₃/SO₄) correspondente (72, 6:1). Ou seja, é possível operar com valores mais elevados de sulfato, ou até mesmo com valores mais baixos, desde que a proporção seja obedecida dentro de valores aceitáveis, e caso sejam obedecidas as condições do sistema dentro das ideais.

Como visto anteriormente no tópico (3.7.2): a proporção (CrO₃/SO₄) podem ser mantidas ser mantida dentro dos limites de 50:1 a 250:1, com uma preferência em torno de 100:1. Assim sendo, proporções comuns incluem 90:1, sendo também comuns proporções de 70:1 a 80:1 em banhos de cromo duro, especialmente em temperaturas mais elevadas. O gráfico (4) representa os maiores valores de sulfato obtidos de acordo com o teto máximo definido pela empresa de 3,5 g/L:

Gráfico 4 – Representação dos dados para ácido crômico relacionado com o valor máximo.

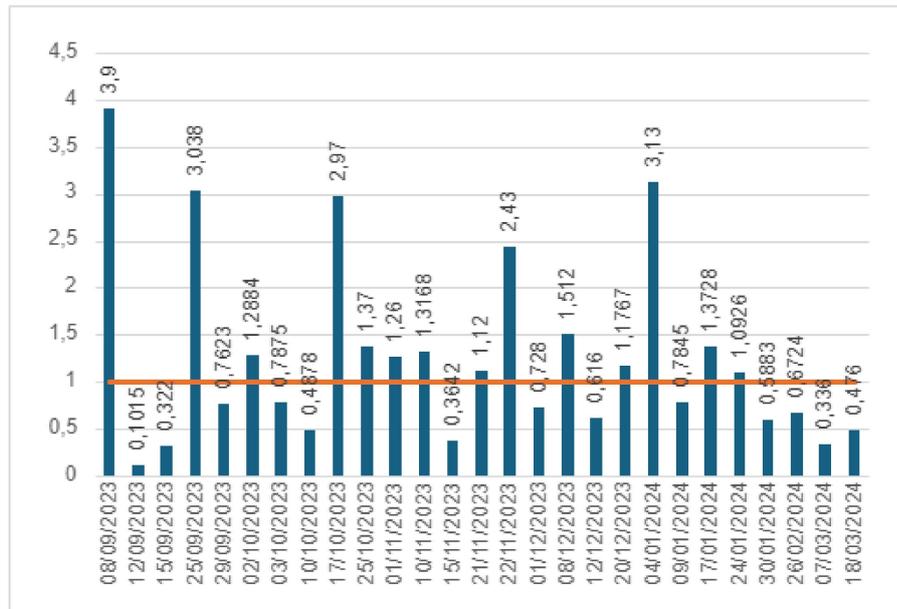


Fonte: Dados coletados pela autora.

Quantidades muito baixas de catalizador (altas proporções), como o ocorrido em 15/11/2023 exibidos na Tabela (9) e no gráfico (6) abaixo, resultaram em um fluxo de corrente insuficiente, medindo valores abaixo dos definidos para o processo. Justificado pela diminuição

da concentração de sulfato na solução, que diminui a sua condutividade, e a concentração maior de ácido crômico que aumenta a resistividade.

Gráfico 5 – Representação dos dados para ácido crômico relacionado com o valor mínimo.



Fonte: Dados coletados pela autora.

Baixos valores de catalizador podem ocasionar também ausência de deposição, manchas iridescentes e depósitos de cromo com aspecto queimado (opacos). Note que na maior parte do tempo, como representa o gráfico (4) a concentração de sulfato é inferior ao teto mínimo definido de 1g/L, representado pela linha amarela. Mas não foram obtidas anomalias de qualidade durante o período. A figura (22) abaixo representa um cilindro considerado queimado:

Figura 22 – Cilindro queimado.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Por outro lado, quantidades muito altas de catalisador (baixas proporções), como os resultam em cromagem parcial com baixa capacidade de cobertura, deixando áreas não cobertas ou sem cromagem alguma. O que resultaria na parada máquina de cromo, ocasionando interrupção da fila de produção da impressora e perdas de produtividade.

Esse último efeito, a ausência de cromagem, ocorre devido a ação de despolarização ou a formação facilitada da impureza, o cromo trivalente no cátodo. No entanto, variando a densidade corrente para valores maiores a cromagem pode ser realizada, com valores mais acentuados de sulfato, em proporções de até 10:1.

Durante o período investigado, não foram observadas paradas de máquina devido ao excesso/falta de sulfato na concentração do banho. Apesar do principal problema identificado que foi a dificuldade em manter o sulfato em níveis adequados, conforme definidos como ideais, como pode ser observado na Tabela (9) e no Gráfico (5) pela linha vermelha. Os valores da razão entre ácido crômico e sulfato foram, na maioria das vezes, elevados, não seguindo a proporção definida como 100:1, nem os valores aceitáveis de razão observados anteriormente, resultando numa média geral de 353,04.

A não incidência de anomalias como queimas de cilindros e pouca cobertura nos períodos, apesar das razões elevadas podem ser justificadas pela operação dos outros fatores que influenciam no sistema dentro das condições ideais. No entanto, operar com a química em desacordo pode ser arriscado, pois se um desses fatores como a agitação, por exemplo, não funcionar corretamente as anomalias podem ser mais factíveis.

Figura 23 – Exemplos de depósitos “brilhosos” e “opaco”.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O teor de sulfato existente no banho eletrolítico como visto anteriormente também pode influenciar na aderência da camada eletrodepositada no substrato, característica crucial para o pleno atendimento a rotogravura. Uma baixa força de adesão da camada de cromo podem resultar em desgaste acentuado mais rápido dos cilindros cromados devido a utilização nas máquinas de impressão, ocasionando em “caída de cromo” e riscos no cromo sendo impressos na imagem. Ocasionalmente em paradas de máquina para retrabalhar o acessório de impressão, depositando novamente uma camada de cromo. O principal defeito identificado durante o período investigado foi justamente a incidência de caída de cromo nas impressoras, desgaste acentuado e machas de oxidação.

Figura 24 – Cilindros com “cromo caindo”.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

No entanto, pouca aderência e excessivo desgaste da camada de cromo, podem também ser relacionadas a baixa dureza do depósito; parâmetro influenciado pela temperatura de operação e a densidade de corrente; e com uma preparação superficial ineficiente. Portanto, é insuficiente relacionar tais falhas apenas com a concentração de sulfato no banho necessitando a análise dos outros parâmetros de sistema, como temperatura, densidade de corrente e revisar o procedimento de preparação superficial. Um sistema para a medição das durezas dos depósitos torna-se também necessário para uma investigação completa.

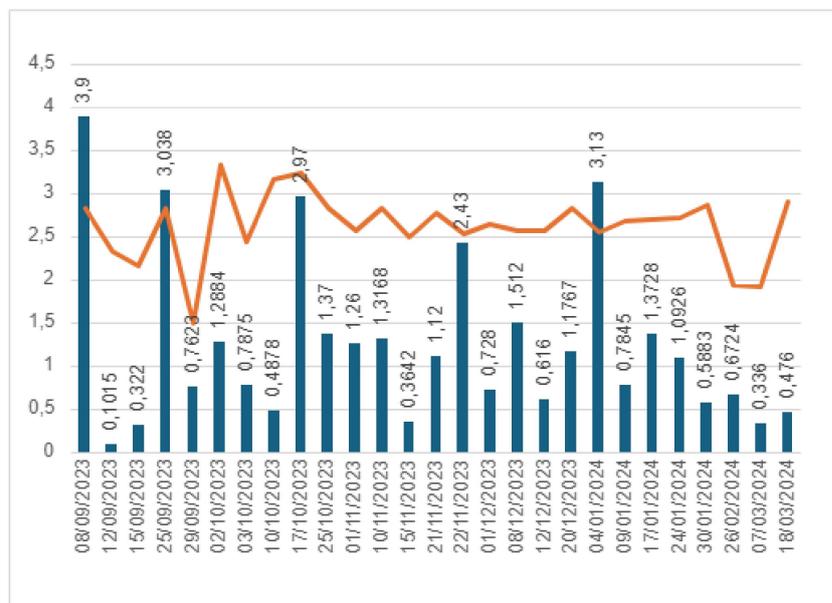
Figura 25 – Cilindros de cobre com machas de oxidação não retiradas na preparação superficial.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A concentração de sulfato se mostrou como o parâmetro mais difícil de ser controlado no sistema, devido à criticidade da adição de ácido sulfúrico 98% na solução eletrolítica, como evidenciado no Gráfico (6) abaixo, onde os valores obtidos estão distantes dos valores que deveriam ser obedecidos para manter uma proporção próxima a 100:1.

Gráfico 4 – Representação dos dados para sulfato relacionado com os valores ideais.



Fonte: Dados coletados pela autora.

Perceba que no gráfico (4) os valores de sulfato não acompanham os valores considerados ideais, ou seja os valores que fariam a relação com as concentrações de ácido crômico para o mesmo período alcançarem a razão de 100:1 representado pela linha laranja. No entanto, apesar

da obtenção de altas relações durante a maior parte do período, não foram observadas a incidência de anomalias como a queima. Necessitando a investigação dos outros fatores.

6. CONCLUSÃO

Este estudo proporcionou uma análise detalhada do processo de cromagem, abordando suas particularidades e explorando os efeitos dos diversos parâmetros de operação na técnica de eletrodeposição. Além disso, trouxe a evolução das metodologias de cromagem, contextualizando as práticas atuais no contexto histórico.

Identificaram-se minuciosamente as principais falhas na eletrodeposição de cromo, considerando uma variedade de fatores, desde a densidade de corrente até a temperatura do banho. Essa análise detalhada permitiu não apenas identificar as causas das falhas, mas também contribuir para a formulação de estratégias de prevenção e correção desses problemas, visando aprimorar a eficiência do processo, garantir a qualidade dos produtos finais e do processo de rotogravura.

Ao comparar as condições operacionais do processo de cromagem investigado neste estudo com os dados e metodologias encontrados na literatura, verificou-se que os parâmetros adotados estão em conformidade com as práticas da cromagem hexavalente de alta eficiência. Demonstrando estar de acordo com a faixa de operação para a obtenção de depósitos brilhantes de cromo em alta velocidade.

Destaca-se também a análise dos níveis de ácido crômico e sulfato durante o período de investigação. Embora tenham sido observadas variações ao longo do tempo, os resultados indicaram que tais variações não afetaram significativamente a qualidade do processo. Essa constatação é justificada pela operação de outros fatores como as condições de operação – agitação, densidade de corrente e temperatura – dentro das condições ótimas além do atendimento a razão CrO_3/SO_4 .

Portanto, apesar da aparente estabilidade do processo, reconhece-se a necessidade de uma análise mais aprofundada dos fatores que podem influenciar na qualidade da cromagem. Isso inclui não apenas os parâmetros diretamente relacionados à composição do banho, mas também outros aspectos, como a presença de contaminantes e a eficiência da preparação superficial.

Em suma, conclui-se que a garantia da qualidade da cromagem não se resume apenas à composição do banho, mas requer uma abordagem holística que leve em consideração todos os aspectos do processo. Somente dessa forma será possível assegurar um desempenho consistente e satisfatório, atendendo plenamente às exigências do processo de impressão por rotogravura e às expectativas dos clientes.

7.REFERENCIAS

- [1] ABRE - Associação Brasileira de Embalagem. Camargo Embalagens entra em operação nova impressora de rotogravura e aumenta sua capacidade produtiva em 25%. ABRE - Associação Brasileira de Embalagem, [s.d.]. Disponível em: <https://www.abre.org.br/tecnologia/camargo-embalagens-entra-em-operacao-nova-impressora-de-rotogravura-e-aumenta-sua-capacidade-produtiva-em-25/>. Acesso em: 24 mar. 2024.
- [2] CATAIA. Rotogravura. Disponível em: <https://cataia.com/rotogravura/>. Acesso em: 24 mar. 2024.
- [3] FRANCO, Pedro Fernandes. Projeto e dimensionamento de uma linha de galvanoplastia. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.
- [4] LIMA, Luiz Roberto de. DESIGN DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS PARA IMPRESSÃO EM ROTOGRAVURA. 2004. 94 páginas. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção - UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [5] OLIVEIRA, F. B. (2009). Aplicação da metodologia Seis Sigma em um processo de eletrodeposição de cromo duro em válvulas de admissão e escape (Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade de Taubaté
- [6] SULCROMO. Revestimento Cromo Duro. Disponível em: <https://www.sulcromo.com.br/processos/revestimento-cromo-duro/>. Acesso em: 11 mar. 2024.
- [7] SARANTOPOULOS, Claire I. G. L.; TEIXEIRA, Fábio Gomes. Embalagens Plásticas Flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. 2. ed. Campinas: Ital/cetea, 2017. 432 p
- [8] SLACK, N., CHAMBERS S., JOHNSTON R. Administração da Produção. São Paulo: Atlas, 2009.
- [9] SIQUEIRA, Daniella Cavalcante de. Impressão por rotogravura: origem, processo atual, aplicações e variantes de processo. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Produção Química) - Universidade de São Paulo, Lorena.
- [10] SCHLESINGER, M., & PAUNOVIC, M. (2010). Modern Electroplating (5^a ed., Capítulo 7, pp. 205-248). John Wiley & Sons, Inc.
- [11] TRAFICANTE, Mary C. Analytical Methods: Hexavalent Chromium Plating Solutions. Atotech USA Inc., Rock Hill, SC, 2002.

