



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INVESTIGAÇÃO DA CITOTOXICIDADE E RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE REVESTIMENTOS ELETRODEPOSITADOS DE COBRE, NÍQUEL
E BRONZE BRANCO, COM E SEM CAMADA DE OURO,
UTILIZADOS EM APLICAÇÕES DECORATIVAS**

WILMA AYAKO TAIRA DOS SANTOS

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:
Profa. Dra. Isolda Costa

São Paulo
2011

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer em primeiro lugar à Dra. Isolda Costa, pela sua força, energia e ânimo sempre transmitindo amizade, apoio e disposição para auxiliar nesta jornada nada fácil, mas tão cheia de grandes desafios e aprendizagem: Meu eterno reconhecimento.

Ao meu amado marido e companheiro Reis; aos meus preciosos filhos Thiago e Carolina; e estendo a toda minha grande família biológica e espiritual, que sempre caminharam comigo, me encorajando trocando experiências, me ensinando: Meu eterno amor e gratidão.

Aos doutores: Dr. Gerhard Ett, Dr.Sergio Luiz de Assis, Dra. Maysa Terada e Dra. Elki Cristina de Souza por tantas contribuições e por fazerem parte da minha banca na defesa.

Aos meus amigos, que ao longo da jornada da vida vão se tornando cada vez mais “irmãos”, são tantos que não quero cometer a injustiça de citar uns em detrimento de outros, portanto a você “minha amiga”, “meu amigo”: Meu eterno carinho e amizade.

Aos amigos do Labcorts, IPEN e POLI: Antonio Carlos, Daniel, Denilson, Fernanda, Galvão, Gonçalo, Dr. Jesualdo, Leandro, Letícia, Luciana, Luiz, Dra. Mara, Margarida, Olandir, Dr. Ramanathan, Dr.Renato, Rogério, Rosele, Dra. Sizue, Wagner. Com vocês aprendi o companheirismo, o auxílio nos ensaios, nas provas: Levarei saudades.

Às empresas Electrochemical, Umicore, Fênix, St James, Bijuterias Cassis, e aos amigos profissionais que as representam, pelo auxílio através de materiais e amostras.

À Maruja, que me deu o mais sábio dos conselhos: “Siga na tua área de conhecimento, só assim você irá destacar-se”...em um momento da minha vida que eu queria fazer pós-graduação em gestão

Quero agradecer a Deus, que é a razão de tudo, por me tornar quem sou, por muito me amar...Meu esforço contínuo para me tornar alguém melhor.

DEDICATÓRIA

*Ao Reis,
Meu amado, amigo e companheiro.
Ao Thiago e Carolina,
Filhos amados, a maior das dádivas.*

RESUMO

Devido ao alto custo do ouro, as espessuras das camadas usadas como revestimento vêm se tornando cada vez mais finas, tornando-se difícil evitar a exposição do substrato ao meio através dos defeitos destas camadas. A corrosão de substratos metálicos com revestimento de ouro de baixa espessura é muito comum, pois é difícil eliminar a presença de defeitos nestes revestimentos ocorrendo exposição do substrato a meios corrosivos. Este trabalho tem por objetivo investigar a resistência à corrosão e a citotoxicidade de materiais que são utilizados para confecção de bijuterias e que consistem de material base (substrato), camada intermediária e, camada de ouro como revestimento de acabamento. O material usado neste trabalho como substrato foi o latão. Chapas de latão foram recobertas com camada de cobre pelo processo de cobre ácido. Após revestimento com camada de cobre, as amostras foram divididas em três grupos. Um grupo permaneceu somente com camada de cobre; um segundo grupo foi revestido com camada de níquel brilhante comercial e, um terceiro grupo foi revestido com camada de bronze comercial. Algumas amostras de cada grupo, além da chapa de latão utilizada como substrato, foram ensaiadas sem revestimento de ouro, enquanto outras dos três grupos tiveram como camada final uma camada de 0,25 μm de ouro comercial liga Au/Ni. A investigação da resistência à corrosão foi efetuada por técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando como eletrólitos, uma solução tamponada de fosfato e uma solução de suor sintético. A citotoxicidade dos vários materiais estudados foi testada pelo método de incorporação do vermelho neutro, em meio de cultura celular. Os resultados do presente trabalho permitiram concluir que a camada de bronze apresenta as melhores propriedades de resistência à corrosão e citotoxicidade entre os materiais testados. A resistência à corrosão desta camada foi muito superior à da camada de níquel. A maior resistência à corrosão da camada de bronze em relação à de níquel foi também observada para amostras com camada de ouro, uma vez que este revestimento apresenta defeitos que expõem o substrato. A camada de níquel apresentou elevada tendência à corrosão nos meios de ensaio, e o ataque corrosivo desta foi favorecido pela formação de pilhas galvânicas entre substrato e camada de ouro, causando a liberação de íons do substrato para o meio corrosivo. Consequentemente, camadas intermediárias de níquel sob revestimentos finos de ouro, cerca de 0,25 μm , devem ser evitadas uma vez que íons de níquel causam efeitos alérgicos em grande número de usuários.

ABSTRACT

Due to the high cost of gold, the thickness of gold layers for coating metallic substrates is becoming increasingly thinner. Because of the difficulty in eliminating defects in thin coatings, the metallic substrate is exposed to corrosive environments, for instance, physiological ones. The main objective of this work is to investigate the corrosion resistance and the cytotoxicity of metallic materials used in the production of costume jewelry that consists of base material (substrate), intermediate layer coatings and finishing gold layer. The material used as substrate in this work was brass. Brass plates were coated with a copper layer obtained from an acid copper bath, due to its high leveling capacity. Subsequently, the copper coated samples were divided in three groups. The first group samples was coated with 0,25 μm of gold layer; the second was coated with a nickel layer, and the third, with a commercial bronze layer. Some of the samples from the second and the third groups were coated with a gold layer from an acid Au/Ni plating bath. The corrosion resistance and cytotoxicity of the various types of samples, either with gold coating or without it were evaluated. The corrosion resistance of the various types of samples was investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques, using as electrolytes a buffered phosphate solution and a solution that simulates sweat. The cytotoxicity of the various types of surface was evaluated by the neutral red incorporation method in a cell culture medium. The results of this work showed that the bronze layer presented the best corrosion resistance and cytotoxicity properties among the tested materials. Its superior corrosion resistance comparatively to the nickel layer was also observed with samples with 0,25 μm gold layer once this type of coating presents defects that expose the substrate to the environment. The corrosive attack of the nickel layer was favored by galvanic coupling between the gold layer and the substrate leading to leaching of nickel ions into the corrosive environment. Consequently, the use of nickel intermediate layers underneath thin gold coatings (around 0.25 μm), should be avoided taking into account that nickel ions have allergenic effects in a great number of people.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

DEDICATÓRIA

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 17 |
| 1.1 Introdução..... | 17 |
| 1.2 Objetivos..... | 21 |
| CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA | 23 |
| 2.1 Tratamentos de superfície..... | 23 |
| 2.1.1 Eletrodeposição de metais..... | 23 |
| 2.1.2 Níquel como camada intermediária..... | 28 |
| 2.1.3 Importância do substrato na durabilidade dos revestimentos de ouro..... | 28 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1.4 | Revestimentos de bronze..... | 30 |
| 2.1.5 | Importância da preparação da superfície para revestimentos..... | 31 |
| 2.2 | Corrosão eletroquímica dos metais..... | 32 |
| 2.3 | Efeito alergênico do níquel e outros metais..... | 33 |
| 2.4 | Dermatites de contato alérgico..... | 36 |
| 2.5 | Efeito citotóxico dos metais no nível celular | 37 |

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS **39**

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1 | Materiais..... | 39 |
| 3.2 | Camadas intermediárias e camadas de acabamento de ouro..... | 39 |
| 3.2.1 | Preparação e limpeza das amostras..... | 42 |
| 3.2.2 | Eletrólitos de cobre ácido brilhante..... | 42 |
| 3.2.3 | Eletrólitos de níquel brilhante tipo WATTS..... | 40 |
| 3.2.4 | Eletrólitos de bronze branco..... | 44 |
| 3.2.5 | Eletrólitos de ouro alcalino cianídrico 18K..... | 46 |
| 3.2.6 | Eletrólitos de ouro ácido 24K..... | 46 |
| 3.3 | Ensaio eletroquímicos..... | 47 |
| 3.3.1 | Soluções eletrolíticas e arranjo experimental..... | 47 |
| 3.3.2 | Monitoramento do potencial de circuito aberto em função do tempo..... | 49 |
| 3.3.3 | Espectroscopia de impedância eletroquímica..... | 49 |
| 3.3.4 | Ensaio de polarização potenciodinâmica..... | 49 |
| 3.4 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raios-X (EDX)..... | 50 |
| 3.5 | Ensaio de citotoxicidade..... | 51 |

| | |
|--|---|
| CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 53 |
| 4.1 | Caracterização eletroquímica dos materiais usados como substratos: latão, cobre, níquel e bronze branco..... 53 |
| 4.2 | Caracterização da superfície do latão, camada de cobre, camada de níquel e camada de bronze branco por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após ensaio de imersão e polarização..... 61 |
| 4.2.1 | Latão..... 61 |
| 4.2.2 | Cobre..... 64 |
| 4.2.3 | Níquel..... 66 |
| 4.2.4 | Bronze branco..... 68 |
| 4.2.5 | Observação das regiões expostas ao meio corrosivo por sete dias e submetidas a polarização anódica..... 72 |
| 4.3 | Caracterização eletroquímica dos materiais com camada de ouro. 73 |
| 4.3.1 | Comparação dos resultados eletroquímicos obtidos nas soluções PBS e suor sintético..... 73 |
| 4.3.2 | Comparação dos resultados eletroquímicos para amostras com revestimentos de ouro de 18K e 24 K sobre camadas de níquel e bronze..... 78 |
| 4.4 | Ensaio de Citotoxicidade..... 79 |
| 4.4.1 | Avaliação da citotoxicidade de camadas de bronze, cobre e níquel sem revestimento de ouro..... 79 |
| 4.4.2 | Avaliação da citotoxicidade do substrato de latão e das camadas cobre, níquel e bronze com revestimento de ouro 18K..... 81 |
| 4.4.3 | Avaliação da citotoxicidade das camadas cobre, níquel e bronze branco com revestimento de ouro 24K..... 83 |
| 4.5 | Caracterização eletroquímica de camadas de cobre, níquel e |

| | | |
|-------|--|------------|
| | bronze com camada de ouro 24K..... | 84 |
| 4.5.1 | Monitoramento do comportamento eletroquímico dos materiais com camada ouro 24K por espectroscopia de impedância eletroquímica..... | 84 |
| 4.5.2 | Caracterização do comportamento eletroquímico dos materiais com camada de ouro 24K por ensaios de polarização..... | 88 |
| 4.5.3 | Caracterização da superfície das camadas de níquel, cobre e bronze com revestimento de ouro 24K após polarização..... | 94 |
| 4.5.4 | Efeito do revestimento de ouro 24K no comportamento eletroquímico das bases cobre, níquel e bronze..... | 97 |
| 4.5.5 | Avaliação do efeito da camada de bronze sobre níquel e com camada de ouro 24K | 101 |
| | CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES..... | 103 |
| | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTOS..... | 104 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 105 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| FIGURA 1. | Painel de ouro no túmulo de Tutankamon. Museu do Cairo 1500 a.C..... | 18 |
| FIGURA 2. | Igreja de São Francisco – BA. Altar de madeira coberto de ouro..... | 18 |
| FIGURA 3. | Representação esquemática de processos de corrosão associados com substrato com revestimento mais nobre contendo defeitos os quais permitem o contato do substrato metálico com o meio corrosivo..... | 20 |
| FIGURA 4. | Exemplos de peças com revestimento de ouro aplicado por processos de eletrodeposição: a) componentes eletrônicos e (b) circuito; (c) maçaneta e fechadura e (d) bijuterias..... | 26 |
| FIGURA 5. | Tempo de vida útil de revestimento de ouro obtido por eletrodeposição sobre três metais base: (a) níquel, (b) cobre e (c) prata..... | 29 |
| FIGURA 6. | Alergia por contato com níquel (dermatite de contato) devido ao uso de peças com camada de níquel como substrato..... | 36 |
| FIGURA 7. | Representação das diferentes composições de camadas metálicas aplicadas na superfície de latão para compor uma bijuteria banhada a ouro..... | 41 |
| FIGURA 8. | Esquema de uma célula galvânica para eletrodeposição de ouro..... | 43 |
| FIGURA 9. | Ilustração de uma linha galvânica padrão. Foto cedida pelo SENAI – Suíço Brasileira – São Paulo..... | 45 |
| FIGURA 10. | Visão geral do arranjo experimental adotada para realização dos ensaios eletroquímicos..... | 48 |
| FIGURA 11. | Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos realizados no presente trabalho..... | 49 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| FIGURA 12. | Microscópio eletrônico de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizado..... | 50 |
| FIGURA 13. | Fotos ilustrativas do ensaio de citotoxicidade nas suas diversas etapas..... | 52 |
| FIGURA 14. | Variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS) para os materiais usados como substrato..... | 54 |
| FIGURA 15. | Curvas de polarização para o latão, cobre, bronze branco e níquel em meio de solução tamponada de fosfato (PBS)..... | 55 |
| FIGURA 16. | Curva de polarização cíclica para bronze branco, após sete dias de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS)..... | 56 |
| FIGURA 17. | Diagramas de módulo $ Z $ de ângulo de fase Bode para latão, cobre, níquel e bronze branco após imersão por 168 horas (7 dias) em solução tamponada de fosfato (PBS)..... | 57 |
| FIGURA 18. | Diagramas de Nyquist para o latão em vários períodos de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS)..... | 58 |
| FIGURA 19. | Diagramas de Nyquist para a camada de cobre sobre latão em vários períodos de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS)..... | 59 |
| FIGURA 20. | Diagramas de Nyquist para a camada de níquel sobre cobre sobre latão em vários períodos de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS)..... | 60 |
| FIGURA 21. | Diagramas de Nyquist para a camada de bronze sobre cobre sobre latão em vários períodos de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS)..... | 61 |
| FIGURA 22. | Micrografia da superfície do latão antes da imersão no meio corrosivo, mostrando pequenos defeitos . No inserto os pequenos defeitos são salientados..... | 62 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| FIGURA 23. | Micrografia da superfície do latão após ensaio de polarização anódica, mostrando intenso ataque da liga e formação de grande quantidade de produtos de corrosão. Idem no inserto com mais detalhes..... | 62 |
| FIGURA 24. | Espectro (EDX) dos produtos de corrosão da superfície do latão após polarização anódica..... | 63 |
| FIGURA 25. | Micrografia da superfície do cobre antes da imersão no meio corrosivo, mostrando pequenos defeitos . No inserto os pequenos defeitos são salientados..... | 64 |
| FIGURA 26. | Micrografia da superfície do cobre após ensaio de polarização anódica, mostrando intenso ataque da liga e formação de grande quantidade de produtos de corrosão. Idem no inserto com mais detalhes..... | 65 |
| FIGURA 27. | Espectro (EDX) dos produtos de corrosão da superfície de com revestimento de cobre após ensaio de polarização anódica..... | 65 |
| FIGURA 28. | Micrografia da superfície do níquel antes da imersão no meio corrosivo, mostrando pequenos defeitos . No inserto os pequenos defeitos são salientados..... | 67 |
| FIGURA 29. | Micrografia da superfície do cobre após ensaio de polarização anódica, mostrando ataque generalizado. Idem no inserto com mais detalhes..... | 67 |
| FIGURA 30. | Micrografia do revestimento de bronze branco sobre camada de cobre antes do ensaio de imersão. Pequenos defeitos são observados na superfície..... | 69 |
| FIGURA 31. | Micrografia da superfície de bronze sobre camada de cobre após ensaio de polarização anódica mostrando preservação do revestimento da liga e formação de produtos de corrosão protegendo a superfície. Idem no inserto com detalhes..... | 69 |
| FIGURA 32. | Espectro EDX dos produtos de corrosão da superfície com revestimento de bronze após sete dias de imersão e ensaio de polarização anódica..... | 70 |

- FIGURA 33.** Macrografia e micrografia da superfície do revestimento de bronze após 7 dias imersão e polarização anódica mostrando (a) área ensaiada com camada bem preservada e (b) regiões onde ocorreu ataque corrosivo e precipitação de produtos de corrosão..... 72
- FIGURA 34.** Macrografias das amostras de latão, cobre, níquel e bronze branco, mostrando a região exposta ao meio de ensaio (solução tamponada de fosfato (PBS)) por imersão durante sete dias, seguido por ensaio de polarização anódica..... 73
- FIGURA 35.** Curvas de polarização anódica para camada de níquel com revestimento de ouro após sete dias de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS) ou em suor sintético..... 74
- FIGURA 36.** Curvas de polarização anódica para camada de cobre com revestimento de ouro após sete dias de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS) e suor sintético..... 75
- FIGURA 37.** Curvas de polarização anódica para camada de bronze com revestimento de ouro após sete dias em solução tamponada de fosfato (PBS) e suor sintético..... 75
- FIGURA 38.** Curvas de polarização anódica para cobre, níquel e bronze branco com camada de ouro após sete dias de imersão em (a) suor sintético e (b) solução PBS..... 77
- FIGURA 39.** Curvas de polarização potenciodinâmica para níquel e bronze branco com revestimento de ouro 18K e 24K..... 78
- FIGURA 40.** Curvas de viabilidade celular obtidas do ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para placas de Ni, Cu e bronze branco..... 80
- FIGURA 41.** Amostras com camadas de (1) latão, (2) cobre, (3) níquel e (4) bronze sobre cobre e (5) bronze sobre níquel, sem revestimento, para obtenção do extrato usado no ensaio de citotoxicidade..... 81

| | | |
|-------------------|---|----|
| FIGURA 42. | Curvas de viabilidade celular obtidas do ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para o níquel, cobre, bronze e latão com revestimento de ouro 18K..... | 82 |
| FIGURA 43. | Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para placas de bronze, Cu e Ni recobertos com Au 24K..... | 84 |
| FIGURA 44. | Evolução do comportamento eletroquímico de camada de cobre com revestimento de ouro, durante sete dias de imersão em solução PBS. | 85 |
| FIGURA 45. | Evolução dos diagramas de Nyquist para a camada de níquel com revestimento de ouro, durante sete dias em solução PBS..... | 86 |
| FIGURA 46. | Evolução do diagrama de Nyquist para revestimento de ouro sobre bronze, durante sete dias em solução PBS..... | 87 |
| FIGURA 47. | Macrografias das amostras de cobre, níquel e bronze branco com camada de ouro após sete dias de imersão em solução PBS..... | 88 |
| FIGURA 48. | Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para cobre, níquel e bronze branco, com revestimento de ouro, após sete dias de imersão em solução PBS..... | 89 |
| FIGURA 49. | Macrografia da amostra de bronze com camada de ouro, mostrando área exposta ao meio corrosivo durante sete dias e então polarizada anodicamente | 90 |
| FIGURA 50. | Curva de polarização cíclica de bronze com camada de ouro obtida em solução PBS para limite de densidade de corrente correspondente a $0,1 \text{ mA/cm}^2$ | 91 |
| FIGURA 51. | Curva de polarização cíclica de bronze com camada de ouro obtida em solução PBS para limite de densidade de corrente correspondente a 1 mA/cm^2 | 91 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| FIGURA 52. | Curva de polarização cíclica de camada de bronze com camada de ouro obtida em solução PBS para limite de densidade de corrente de 10 mA/cm ² | 92 |
| FIGURA 53. | Curvas de polarização cíclica de bronze com camada de ouro obtidas para limites de densidade de corrente crescentes..... | 93 |
| FIGURA 54. | Macrografias dos corpos-de-prova de cobre, níquel e bronze branco com revestimento de ouro, após sete dias de imersão em solução PBS e ensaio de polarização anódica..... | 93 |
| FIGURA 55. | Micrografia da superfície de camada de cobre com revestimento de ouro após imersão por sete dias em solução tamponada de fosfato e polarização..... | 94 |
| FIGURA 56. | Micrografia da superfície de camada de níquel com revestimento de ouro após imersão por sete dias em solução tamponada de fosfato e polarização..... | 95 |
| FIGURA 57. | Micrografia da superfície de camada de bronze com revestimento de ouro após imersão por sete dias em solução tamponada de fosfato e polarização..... | 95 |
| FIGURA 58. | Espectro EDX na área de produtos de corrosão sobre camada de bronze branco com revestimento de ouro após sete dias de imersão e polarização anódica..... | 96 |
| FIGURA 59. | Comparação do comportamento eletroquímico da base cobre, sem e com revestimento, segundo os diagramas de Nyquist..... | 97 |
| FIGURA 60. | Comparação do comportamento eletroquímico da base cobre, sem e com revestimento, segundo curvas de polarização anódica..... | 98 |
| FIGURA 61. | Comparação do comportamento eletroquímico da base níquel, sem e com revestimento, segundo diagramas de Nyquist | 98 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| FIGURA 62. | Comparação do comportamento eletroquímico da base níquel, sem e com revestimento, segundo curvas de polarização anódica..... | 99 |
| FIGURA 63. | Comparação do comportamento eletroquímico da base bronze, sem e com revestimento, segundo (a) diagramas de Nyquist e (b) curvas de polarização anódica..... | 100 |
| FIGURA 64. | Superfície de amostra de bronze branco sobre níquel com camada de ouro após 7 dias de imersão em solução PBS e polarização..... | 101 |
| FIGURA 65. | Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDX) obtido em área de produtos de corrosão na superfície da camada de bronze branco sobre o níquel com camada de ouro, após sete dias de imersão e a polarização anódica..... | 102 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------------|---|----|
| TABELA 1. | Percentual mínimo de ouro empregado para denominação dos quilates (K) empregadas em joalheria..... | 21 |
| TABELA 2. | Metais nobres, por ordem de importância na indústria e variedades de aplicações galvânicas..... | 25 |
| TABELA 3. | Composição nominal da liga de latão utilizada como substrato para as várias camadas testadas..... | 39 |
| TABELA 4. | Processo adotado, camada eletrodepositada e faixa de espessura..... | 40 |
| TABELA 5. | Tipos de corpos-de-prova utilizados, indicando os vários tipos de combinação substrato-camadas avaliados..... | 41 |
| TABELA 6. | Composição química da solução solução tamponada de fosfato (pH =6,8)..... | 48 |
| TABELA 7. | Composição química da solução de suor sintético pH 5..... | 48 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| TABELA 8. | Análise da área corroída sobre latão, após polarização potenciodinâmica..... | 63 |
| TABELA 9. | Análise por EDX da região corroída na superfície de cobre sobre latão, após ensaio de polarização anódica..... | 66 |
| TABELA 10. | Análise semi-quantitativa da superfície revestimento de bronze branco após ensaio de imersão e de polarização anódica..... | 71 |
| TABELA 11. | Resultados do percentual de viabilidade celular do bronze, Cu e Ni obtidas pelo método de incorporação do vermelho neutro..... | 79 |
| TABELA 12. | Resultados do percentual de viabilidade celular do níquel, cobre, bronze e latão recobertos com camada de Au 18K obtidos no teste de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro..... | 82 |
| TABELA 13. | Resultados do percentual de viabilidade celular do níquel, cobre, bronze e latão recobertos com camada de Au 24K obtidos no teste de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro..... | 83 |
| TABELA 14. | Análise da área com produtos de corrosão sobre camada de bronze com revestimento de ouro, após sete dias de imersão em PBS e polarização anódica..... | 96 |
| TABELA 15. | Elementos nos produtos de corrosão sobre camada de bronze branco sobre camada de níquel, formados durante sete dias de imersão e polarização anódica..... | 102 |

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O ouro é conhecido desde a Antiguidade, sendo certamente um dos primeiros metais trabalhados pelo homem. É considerado como um dos metais mais preciosos, tendo o seu valor sido empregado como padrão para muitas moedas ao longo da história. Dentre todos os metais, o ouro e a prata são os que possuem na história a aplicação mais remota como revestimento, datada de períodos do antigo Egito, cerca de 3500-4000 a.C, como ilustrado na FIG. 1. O ouro é demasiadamente mole para ser usado e, por esta razão, geralmente é endurecido formando ligas com cobre e prata [1,2]. Na antiguidade, o ouro e a prata eram considerados metais sagrados, perfeitos e de uso extremamente restrito [2-4]. Por isso, foram muito utilizados no revestimento de utensílios decorativos e objetos sagrados, conforme mostra a FIG. 2. O uso destes metais de alto valor foi se consolidando nas arquiteturas, nos palácios, como moeda e em aplicações industriais, devido às suas características nobres, resistência à corrosão, boa condutividade elétrica, boa combinação de propriedades físicas e químicas, raridade, beleza e valor [3-5]. Tem sido considerado símbolo de riqueza e poder em qualquer época e lugar.

Com o objetivo de otimizar a aplicação do ouro e aumentar o efeito decorativo, devido seu custo elevado, a solução encontrada era o uso de finíssimas folhas do metal para recobrir os objetos. Para isto, duas técnicas eram utilizadas. A primeira destas consistia em colocar o ouro entre duas folhas resistentes de origem vegetal, sendo estas laminadas até as folhas adquirirem espessuras bem finas, que eram usadas para revestir as superfícies dos objetos [5]. A outra técnica consistia na utilização de ouro em forma de pó, misturado com mercúrio, formando assim uma pasta que era aplicada na superfície dos objetos; então, com o calor, o mercúrio era evaporado e o ouro impregnado. Após este procedimento, a superfície dourada recebia um polimento para dar o acabamento final.



FIGURA 1. Painel de ouro no túmulo de Tutankamon. Museu do Cairo 1500 a.C.[5].



FIGURA 2. Igreja de São Francisco – BA. Altar de madeira coberto de ouro [5].

A elevada condutividade elétrica e resistência à oxidação, tem permitido um amplo uso do ouro como revestimento, geralmente por

eletrodeposição. Recobrimentos na forma de camadas de ouro obtidos de meio eletrolítico têm sido usados para cobrir superfícies de conexões elétricas, assegurando uma conexão de baixa resistência elétrica e resistência ao ataque químico pelo meio. O mesmo processo pode ser utilizado para a douragem de peças, aumentando a sua beleza e valor; por exemplo, na indústria de objetos decorativos, de bijuterias e acessórios da moda, onde os revestimentos de ouro e de suas ligas são amplamente utilizados [6,7].

Modernas técnicas de fundição e estamparia possibilitaram a reprodução em massa de modelos de bijuterias, as quais utilizam metais de baixo valor, como o aço, latão e zamac (liga de zinco, alumínio, magnésio e cobre) com revestimentos de ouro, garantindo o acesso destes produtos à grande massa da população. Como as camadas de ouro depositadas galvanicamente são finas e refletem a condição de brilho e nivelamento do substrato, foram introduzidas camadas intermediárias de cobre e níquel, as quais melhoram a qualidade do substrato que irá receber o acabamento dourado, dando assim aparência similar à das jóias de ouro.

Devido ao alto custo do ouro, as espessuras das camadas usadas como revestimento vêm se tornando cada vez mais finas, tornando-se difícil evitar a exposição do substrato ao meio sob os defeitos destas camadas. A corrosão de substratos metálicos com revestimento de ouro de baixa espessura é muito comum, pois é difícil eliminar a presença de defeitos nestes revestimentos e, conseqüentemente, há exposição do substrato a meios corrosivos, como por exemplo, os meios fisiológicos. Na indústria de bijuterias e artigos decorativos são empregados diversos substratos como o latão, tombac, zamac, cobre, ferro, entre outros. As principais causas de defeitos nos revestimentos finos é a presença de irregularidades nos substratos usados como base e porosidade dos revestimentos usados como camadas intermediárias e finais [8,9]. Além disso, por mais que se busque aprimorar o acabamento da base, seja por processos mecânicos e/ou químicos, é muito improvável eliminar totalmente os defeitos da base. Os substratos que forem menos nobres que o revestimento, ao serem expostos ao meio corrosivo apresentam tendência a sofrer processo de corrosão localizada e, eventualmente, da peça toda [8]. A FIG. 3 ilustra processos de corrosão típicos de sistemas em que um metal mais nobre que o substrato é usado como

revestimento com o objetivo de proteger o metal substrato, mas o revestimento contém defeitos.

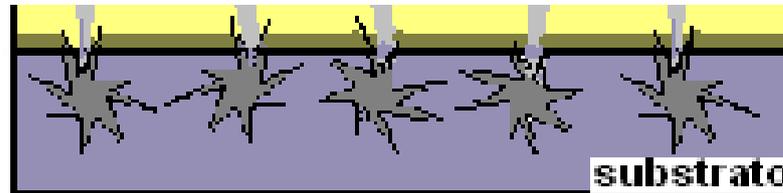


FIGURA 3. Representação esquemática de processos de corrosão associados com substrato com revestimento mais nobre contendo defeitos os quais permitem o contato do substrato metálico com o meio corrosivo.

As camadas de ouro aplicadas a partir de eletrólitos podem variar nas espessuras da camada e também nas ligas de ouro empregadas [10], outros metais co-depositados com ouro possibilitam a mudança de algumas características do depósito de ouro, como por exemplo o cobre aumenta consideravelmente a dureza do revestimento de ouro. A cor do ouro pode ser modificada com adição de um ou mais metais no eletrólito. O controle de sua co-deposição provoca a mudança na coloração das tonalidades do ouro, mudando para amarelo claro, rosado, pálido ou esverdeado dependendo do metal empregado para co-depositar com o ouro [11].

O emprego de ligas de ouro 18K, denominação oriunda da linguagem da joalheria, (a palavra Quilate tem origem na língua Árabe da palavra *Quirat*, que seria ou é uma medida de pureza para o ouro e as pedras preciosas). O quilate representa uma relação do ouro com outros metais, 24K representa na joalheria como o ouro 1000, ou seja, totalmente puro. Ouro 18K significa 18 partes de um total de 24, ou seja, 750 partes de 1000 [12,13]. A TAB.1 mostra as titulações mais comuns empregadas em joalheria. Portanto, a denominação de ouro 18K significa que um material tem 75% em massa de ouro os 25% restantes são compostos de outros metais, como o cobre, prata, paládio, entre outros.

TABELA 1. Percentual mínimo de ouro empregado para denominação dos quilates (K) empregadas em joalheria.

| Titulagem mínima em partes de ouro por mil | Tabela em (K) Quilates |
|--|------------------------|
| 375 | 9 K |
| 585 | 14K |
| 750 | 18K |
| 916 | 22K |

Um dos metais usados como camada intermediária em revestimentos é o níquel. Todavia, para evitar problemas de dermatite de contato causados pelo níquel [14-19], nos últimos anos, outros tipos de camadas intermediárias estão sendo propostos. Alguns produtores, contudo, têm decidido simplesmente pela eliminação do níquel, deixando a camada de cobre como camada intermediária para receber o ouro. Outros produtores buscam alternativas para a substituição do níquel. As melhores alternativas são os metais preciosos como o paládio e as ligas de paládio, mas estas são inviáveis economicamente. Dessa forma, alternativas, como o bronze amarelo e o bronze branco, têm sido consideradas. Todavia, o comportamento de resistência à corrosão desses materiais necessita ainda ser investigado [20]. Foi esta necessidade que justificou a proposta deste tema de estudo para investigação. A procura por alternativas de materiais para uso como substratos de bijuterias com revestimento de ouro é a principal razão e justificativa deste trabalho.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo investigar a resistência à corrosão e a citotoxicidade de materiais que são utilizados para confecção de bijuterias e que consistem de material base (substrato), camada intermediária de revestimento, e camada de ouro como revestimento de acabamento. O material que foi usado neste trabalho como base ou substrato foi o latão, e como camadas intermediárias foram utilizados cobre, níquel e bronze branco, e sobre estas camadas foi aplicada fina camada de ouro.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) Investigar o comportamento frente à corrosão de materiais usados como substrato, sob revestimentos finos de ouro, especificamente o cobre o níquel e o bronze branco.
- b) Caracterizar a citotoxicidade do cobre, níquel e bronze branco, usados como substrato para revestimentos de ouro.
- c) Avaliar o comportamento frente à corrosão do cobre, do níquel e do bronze branco com fina camada de ouro, seja de 18K ou 24 K.
- d) Caracterizar a citotoxicidade do cobre, do níquel e do bronze com fina camada de ouro de 18K ou 24K.
- e) Analisar a superfície dos materiais, antes e após ensaios de corrosão por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com análise por energia dispersiva (EDX) para identificação da morfologia do ataque e dos produtos de corrosão formados.
- f) Comparar o comportamento dos vários materiais testados e avaliar a potencialidade dos revestimentos ensaiados para uso como camadas intermediárias.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Tratamentos de superfície

Os tratamentos de superfície e a caracterização destes são áreas de grande interesse no desenvolvimento de materiais com propriedades adequadas para uso em grande número de aplicações. A maioria dos produtos industrializados, sobretudo os metais, requer algum tipo de tratamento de superfície, seja para melhorar sua funcionalidade ou simplesmente para dar acabamento decorativo.

Tratamentos de superfície permitem a obtenção de propriedades específicas no material, como aumento de resistência à corrosão química, condutividade elétrica, ou térmica do material. Dentre os atributos mais importantes na aplicação de revestimentos metálicos está a proteção contra a corrosão, e a aplicação de revestimentos metálicos e não metálicos são formas muito eficientes de proteção. Um dos métodos mais efetivos e utilizados para aplicação de revestimentos metálicos é a eletrodeposição, sendo este método muito utilizado para revestir superfícies com camadas de ouro [21].

2.1.1 Eletrodeposição de metais

O primeiro ensaio com eletrodeposição foi realizado em 1805 por Luigi Brugnatelli [6,7]. Este utilizou uma pilha voltaica e realizou o experimento através de uma ligação de uma pilha de medalhas de prata com fio de aço ligado ao pólo negativo e, mantendo o ouro ligado em uma solução amoniacal saturada, efetuou a eletrodeposição de ouro. A publicação do seu trabalho foi rejeitada na Academia de Ciências da França e por isso ele foi publicado no Jornal Belga de Física e Química. Entretanto, a primeira patente de eletrodeposição foi obtida pelos irmãos Elkington, no Reino Unido em 1840 [6,7]. A adequação deste processo foi realizada por John Wright, que descobriu que cianeto de potássio era adequado

para eletrodepositar ouro e prata através de corrente elétrica. Devido a esta patente, os Elkington tiveram o monopólio da galvanoplastia para produzir jóias por este processo durante muitos anos [6,7]. Ao médico Luigi Galvani, cujo nome originou o termo “galvanoplastia”, cabe o mérito de, em 1790, comprovar a existência de forças bioelétricas dentro de tecidos vivos ao provocar uma contração muscular causada ao tocar o nervo do músculo exposto de um sapo com diferentes metais [6].

A disseminação da técnica de eletrodeposição a partir de 1840, fez com que importantes núcleos da ciência e industrialização como França, Alemanha, Rússia e Estados Unidos fizessem uso desta técnica na manufatura de artigos dourados e prateados. Nomes como Christofle (importante produtora francesa de artigos de cutelaria) e Siemens iniciaram sua história neste período e, até hoje, perduram. Na Rússia, nos anos 1850 a utilização da técnica de eletrodeposição foi responsável por quantidades muito altas de consumo de ouro. Weisberg [7] relata que para a construção de um domo de igreja, foi consumido 498 kg de ouro na eletrodeposição de ouro em placas de cobre. Neste país, há também relato do uso de eletrólitos de ouro com volume de 5.000 litros para aplicar camadas de ouro em colunas e bases internas da igreja St Isaac em St Petersburg, com consumo de 280 kg de ouro neste projeto. Estes volumes e consumos de ouro jamais se repetiram na história da eletrodeposição de ouro, foram momentos áureos da eletrodeposição de ouro. A partir de 1860, não ocorreram novos desenvolvimentos em eletrodeposição de ouro e a demanda por estes produtos ficou restrita às oficinas de joalheria.

A era da niquelação na galvanoplastia começa em 1878 com a introdução de ácido bórico nos banhos de niquelação dando estabilidade a estes tipos de banhos. Em 1883, com o desenvolvimento de banhos de cromo brilhante, os rumos e aplicações dos revestimentos metálicos foram mudando da eletrodeposição de metais nobres como o ouro e prata para metais como o níquel e cromo. Entre 1916 e 1925, o americano O.P. Watts desenvolveu banhos de níquel brilhantes e rápidos, cujos eletrólitos são até hoje empregados com a designação do seu nome: banho de níquel WATTS. [6].

A utilização dos metais nobres em eletrodeposição, principalmente ouro e prata, ficou estagnada desde o fim do século XIX até meados de 1940. Após este

período voltou a ganhar impulso com a indústria eletroeletrônica, sobretudo com desenvolvimentos de computadores e eletrônicos em geral.

A eletrodeposição de metais nobres encontra grande aplicação, seja em componentes elétricos e eletrônicos, como também nas aplicações decorativas como jóias, bijuterias, armações de óculos, pulseiras de relógio, metais sanitários e artigos de decoração em geral. Segundo o *World Gold Council* [22], na indústria, o consumo de ouro de um total de 466 toneladas em 2010, foi distribuído em 70% para uso em eletrônicos e 30% para uso decorativo. Na TAB. 2 são apresentados os principais metais nobres, por ordem de importância, na indústria galvânica e algumas de suas propriedades.

TABELA 2. Metais nobres, por ordem de importância na indústria e variedades de aplicações galvânicas.

| Elementos | Símbolo | Número atômico | Massa atômica (u) | Massa específica (g cm⁻³) |
|------------------|----------------|-----------------------|--------------------------|---|
| Ouro | Au | 79 | 196,97 | 19,3 |
| Prata | Ag | 47 | 107,87 | 10,5 |
| Ródio | Rh | 45 | 102,90 | 12,4 |
| Paládio | Pd | 46 | 106,40 | 12,0 |
| Platina | Pt | 78 | 105,09 | 21,6 |
| Rutênio | Ru | 44 | 101,07 | 12,2 |

Os metais nobres em finas camadas superficiais, além do aspecto decorativo, aumentam a condutividade elétrica, melhoram a resistência à corrosão e durabilidade do material usado como substrato. A FIG. 4 mostra vários exemplos de materiais que utilizam camadas de ouro, com várias finalidades, tais como, aumentar condutividade elétrica, melhorar resistência à corrosão e decorativa.

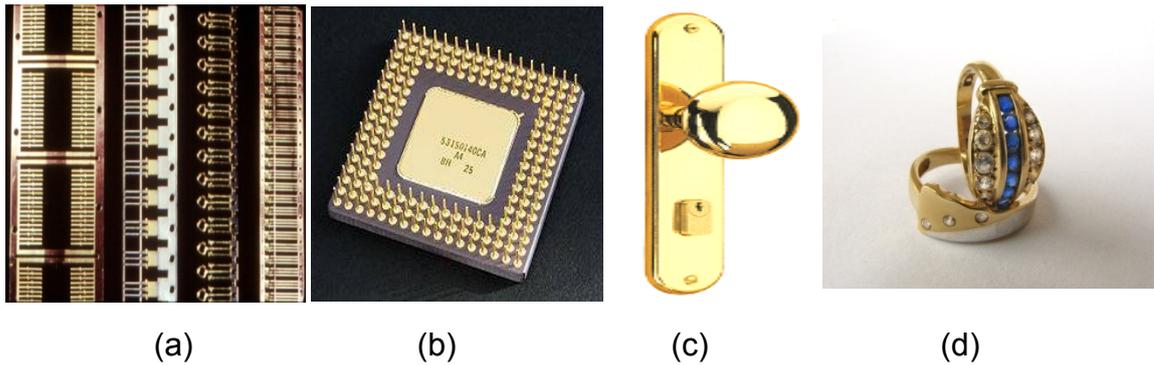


FIGURA 4. Exemplos de peças com revestimento de ouro aplicado por processos de eletrodeposição: a) componentes eletrônicos e (b) circuito; (c) maçaneta e fechadura e (d) bijuterias.

A boa soldabilidade do ouro é uma das características que fazem com que os revestimentos de ouro sejam usados em componentes eletroeletrônicos, mesmo que em finas camadas. Humpston e Jacobson, estudaram o efeito de diferentes espessuras de ouro na soldabilidade, sem a utilização de fluxos [23].

As eletrodeposições de ouro variam muito quanto ao tipo de eletrólito utilizado, liga de ouro aplicada e espessura das camadas. A norma MIL-G-45204C [24] é uma norma bastante empregada e especifica para as camadas de ouro eletrodepositadas quanto ao percentual de ouro aplicado, a dureza do revestimento e a espessura da camada. O Tipo I que corresponde a 99,7% mínimo de ouro em massa; o Tipo III corresponde ao percentual mínimo de 99,9% de ouro. O grau que corresponde à dureza da camada de ouro variando do Grau "A" que correspondente à dureza máxima 90 Knoop ao grau D que corresponde à dureza de 201 Knoop ou maior. Quanto à classe que corresponde a espessura mínima, a classificação varia 00 a 6, onde 00 corresponde à espessura mínima de 0,00002 polegadas, e a classe 6 que corresponde a 0,00150 polegadas. Outra norma que complementa esta norma militar é a ISO 4523 [25], que é mais abrangente e se destina a aplicações em engenharia. A norma que rege as camadas de bijuterias e artigos decorativos é a norma ISO 8654 [11] já citada anteriormente.

Reid [7] cita várias razões como a combinação entre as propriedades físicas, térmicas, elétricas e químicas para o uso do ouro como revestimento.

Aborda também as propriedades físicas e químicas destes revestimentos, além de mencionar a necessidade de processos específicos para cada tipo de aplicação e as influências das diferentes composições comumente usadas.

As boas propriedades dos metais preciosos de resistência à oxidação, condutividade, soldabilidade e aparência, faz com que esta seja utilizada em produtos de grande destaque na indústria de tratamentos de superfície. Entretanto, as eletrodeposições de ouro variam muito quanto ao tipo de banho utilizado, liga de ouro e espessura das camadas aplicadas.

Importante aplicação do ouro ocorreu devido ao alto custo dos metais nobres, o que incentivou o desenvolvimento de aplicações seletivas, ou seja, o ouro é aplicado somente nas áreas de interesse, como ilustrado na FIG.4(a). A redução do consumo de ouro e de custo se deveu à aplicação de ouro apenas nas áreas onde a função da peça exige a presença do metal. Dependendo do tipo da peça, a economia pode chegar a 95% do ouro utilizado com métodos convencionais.

A “deposição seletiva” [1] e as suas aplicações mais importantes estão na área de componentes eletrônicos, especificamente na fabricação de circuitos impressos, conectores, semicondutores e fitas que são posteriormente estampadas para montagem dos componentes eletrônicos. Uma das formas de deposição seletiva de ouro é feita por equipamentos especiais, conhecidos por “*reel-to-reel*” (bobina a bobina) que foram construídos e desenvolvidos para esta finalidade. Estes funcionam com sistema de imersão parcial controlada, ou isolamento através de máscaras nas regiões em que não se deseja revestimento de ouro. O sistema de isolamento e a máquina são ajustados ou desenvolvidos para cada aplicação. A fim de se tornarem produtivos, os processos devem ser de alta velocidade, havendo o máximo de deposição em um mínimo de tempo, e assim, as células galvânicas não devem ser muito longas. Para a obtenção do depósito seletivo, bobina a bobina, os revestimentos aplicados, as espessuras das camadas de cada metal, o comprimento de cada célula que compõe os eletrólitos da seqüência, e os dispositivos de mascaramento ou imersão, são estudados de forma criteriosa.

2.1.2 Níquel como camada intermediária

O níquel é um metal de grande importância na galvanoplastia [7]. A eletrodeposição do níquel, iniciada no século XIX, deu início à grande industrialização galvânica [8]. Camadas de níquel eram empregadas como camada final, mas sua característica de formação de uma película passiva de óxido e sulfato de níquel em presença de oxigênio e ambientes industriais exigiu a aplicação de fina camada de cromo brilhante [8]. Desta forma, o emprego do níquel como camada intermediária com objetivo de dar brilho e nivelamento foi transferido também para objetos decorativos dourados, onde a camada de ouro tem função somente decorativa de cor final. Na indústria de bijuterias, o níquel é utilizado para melhoria da qualidade das camadas de ouro aplicadas, pois forma uma barreira brilhante e dura que protege os diversos substratos e proporciona uma camada nivelada e lisa para receber o ouro. Todavia, a competitividade e conseqüente exigência de diminuição de custo dos produtos, têm levado ao uso de camadas de ouro cada vez mais finas. Estas camadas apresentam defeitos que expõem o substrato ao meio corrosivo e causam a lixiviação de íons de níquel no meio, que, no caso de materiais usados em contato com o corpo humano, corresponde a fluidos fisiológicos.

2.1.3 Importância do substrato na durabilidade dos revestimentos de ouro

A FIG. 5 ilustra como diferentes substratos podem interferir no tempo de vida dos revestimentos, sendo necessárias diferentes espessuras de camadas para a obtenção da mesma durabilidade, dependendo do tipo de substrato. Exemplificando, o revestimento de ouro sobre substrato de cobre necessita ter espessura quatro vezes maior para obtenção da mesma durabilidade quando comparado com a base de níquel. A camada de cobre através da porosidade do revestimento de ouro sofre oxidação migrando para a superfície dourada e provocando o escurecimento do revestimento de ouro. Prata e cobre sofrem oxidação e provocam o aparecimento de produtos de corrosão escuros na superfície do ouro. O níquel por sua vez também sofre uma dissolução da camada, provocando porém ao invés de produtos de corrosão escuros, soluções

iônicas que se ligam aos agentes do organismo provocando os processos alérgicos. A tabela proposta pelo autor leva em consideração somente o tempo necessário para o não escurecimento do revestimento de ouro e nesta condição quanto mais puro o revestimento de ouro maior será sua durabilidade.

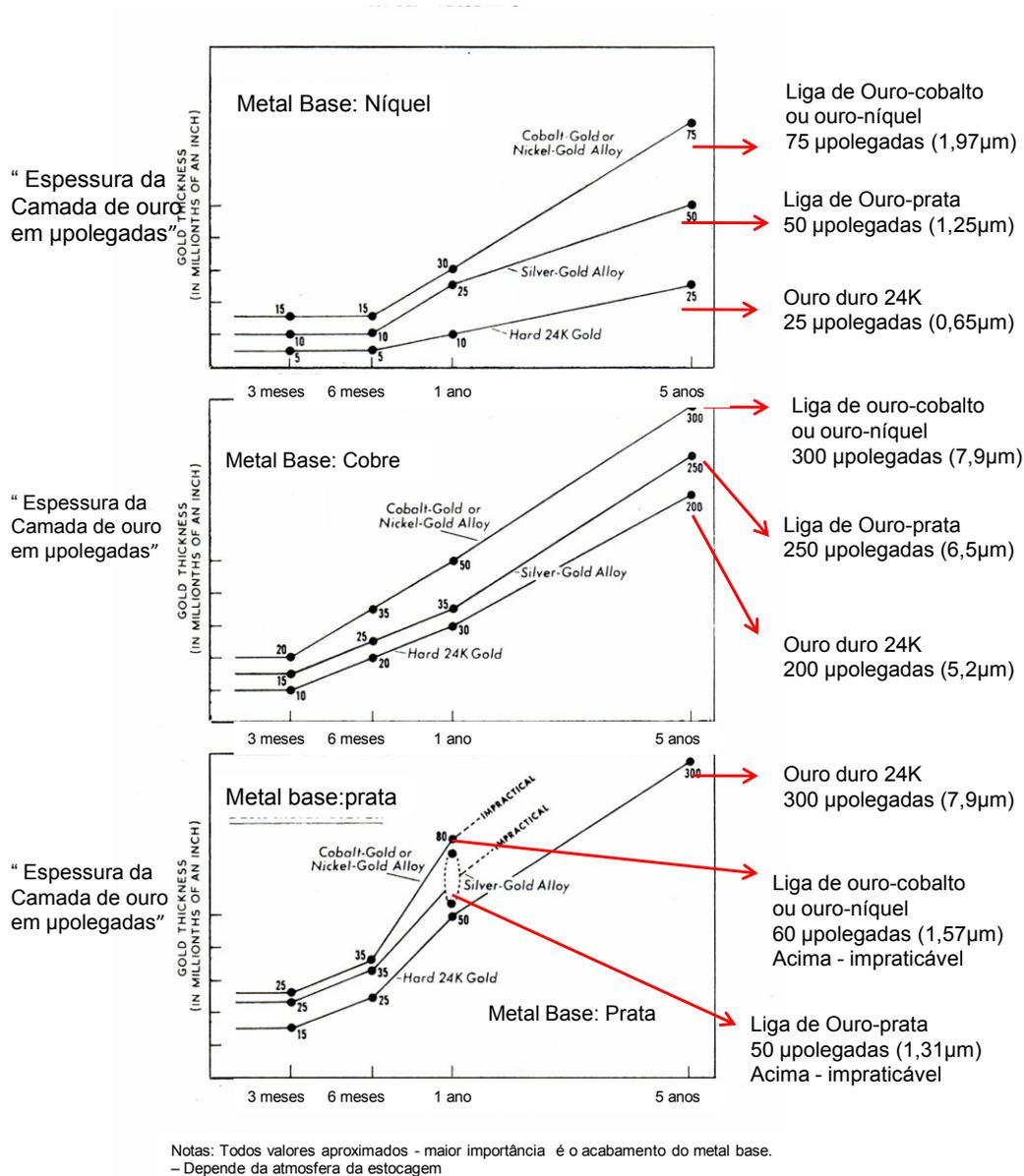


Figura – Guia do tempo de validade do ouro eletrodepositado para três metais bases

FIGURA 5. Tempo de vida útil de revestimento de ouro obtido por eletrodeposição sobre três metais base: (a) níquel, (b) cobre e (c) prata [7].

2.1.4 Revestimentos de bronze

Os revestimentos de bronze têm recebido grande atenção nos últimos anos [26-33], apesar de sua aplicação como liga ser muito antiga, datando de séculos antes de Cristo. Escavações arqueológicas mostraram muitos objetos produzidos nesta liga ainda bem preservados [34]. Estas observações incentivaram desenvolvimentos de deposição destas ligas com o intuito de avaliar se poderiam ser considerados para uso como camadas intermediárias sob camada de ouro.

Handy *et al* [29,30] estudaram o efeito das camadas de bronze branco, utilizando liga com 50% de cobre e 50% de estanho em substituição ao níquel em peças para produção de aparelhos celulares e outros, com fina camada de cromo. Foram realizados ensaios de colorimetria para avaliar a mudança de cor, sem diferença significativa entre os dois tipos de material, níquel e bronze branco, e polarização linear, para determinar a densidade de corrente (i_{corr}) dos diferentes revestimentos. Os resultados mostraram que o revestimento de bronze branco com camada de cromo mostrou menor taxa de corrosão, comparado com o revestimento de níquel com camada de cromo. Todavia, no ensaio de névoa salina conforme ASTM B117, o depósito de cromo sobre níquel mostrou melhor resultado que o revestimento de cromo sobre bronze. Na comparação entre as camadas de níquel e bronze, sem camada de cromo, observou que o níquel apresentou somente uma descoloração, enquanto que a camada de bronze apresentou pontos visíveis de corrosão. Os autores concluíram que o bronze branco não poderia substituir o níquel diretamente, para casos em que a resistência à corrosão fosse uma propriedade fundamental, porém poderia quando a exigência fosse somente aparência.

Simon [31], também fez diversos estudos com a liga de bronze e recomendou a utilização da liga para substituir o níquel. Em seu trabalho, sugeriu também a substituição das pequenas quantidades de níquel das ligas nos banhos de ouro por outros metais.

Schutte [32,33] investigou a aplicação do bronze como substituto do níquel em peças decorativas e peças de uso técnico, como eletrônicos. Utilizou ensaios de resistência ao desgaste de diversos materiais, como níquel e bronze, e os resultados mostraram que o revestimento de bronze foi o que teve menor

perda de massa após sofrer atrito, mostrando melhor resistência ao desgaste do que o níquel.

Afshar *et al* [27] realizaram estudos visando a melhoria da qualidade dos depósitos de ligas de bronze contendo 90% de cobre e 10% de estanho com incorporação de grafite em soluções alcalino cianídricas convencionais. A distribuição de partículas de grafite em baixas concentrações mostrou-se uniforme, porém, em altas concentrações, as partículas ocuparam a superfície. Nas micrografias foi observado que a superfície dos depósitos sem grafite, é lisa; enquanto os revestimentos com grafite mostraram crescimento dendrítico do bronze.

2.1.5 Importância da preparação da superfície para revestimentos

Todo material que recebe um tratamento galvânico necessita primeiramente ter a superfície a ser tratada preparada para o recobrimento que irá receber. Os tratamentos necessários dependem do metal empregado, do estado da superfície e do acabamento que se pretende aplicar. Geralmente, as peças que serão submetidas à galvanização recebem primeiramente tratamento mecânico, para eliminar os diversos contaminantes que podem causar defeitos nos revestimentos e que devem ser removidos nesta etapa de preparação. Em um substrato encontram-se defeitos como: irregularidades na composição superficial do substratos (ninhos de óxidos, segregações e inclusão de areia de fundição), porosidade, rugosidade inadequada, óleos, graxas e marcas de dedos, produtos de corrosão, entre outros, sem a sua remoção, certamente haverá interferência destes nas propriedades dos revestimentos. Cuidados devem ser tomados nesta etapa para não prejudicar as propriedades dos revestimentos que serão aplicados [35,36].

O tratamento químico e eletrolítico é necessário após o tratamento mecânico para remover massas de polimentos, sujidades e materiais estranhos da superfície das peças. Muitos substratos destinados a tratamento galvânico vêm impregnados de óleos que se destinam a proteger a superfície do metal, outros são fornecidos com lubrificantes, fluxos de soldas, e outros. O tratamento químico é realizado pelo uso de soluções conhecidas como desengraxantes (desengordurantes) e decapantes (quando necessário). Estas etapas de limpeza

permitem uma deposição eficiente de revestimentos sobre os substratos [35,37]. Entretanto, se os acabamentos não forem adequados, poderão ocorrer problemas, como defeitos nos recobrimentos e baixa aderência entre a camada metálica e a superfície do metal base empregado.

2.2 Corrosão eletroquímica nos metais

A corrosão é um fenômeno espontâneo frequentemente observado em metais e ligas e que, resulta em diminuição de propriedades desejáveis para a utilização destes. A corrosão geralmente ocorre em presença de agentes oxidantes e de uma solução corrosiva, que tem em geral a água como solvente [38-40].

De forma a evitar a corrosão ou diminuir sua velocidade são empregados métodos de proteção, entre os quais encontra-se o uso de revestimentos metálicos. Uma das técnicas de aplicação dos revestimentos metálicos é a eletrodeposição, muito usada para revestir substratos com camada de ouro. Uma vez que este metal tem elevado custo, é procurado utilizar espessuras de camadas cada vez mais finas.

Os processos de corrosão de uma superfície revestido com fina camada de ouro (menor que $0,5 \mu\text{m}$) são fortemente influenciados pelo tipo de base usada sob o revestimento de ouro. Nestes casos, a corrosão ocorre principalmente quando a fina camada de ouro não consegue cobrir toda a superfície do substrato, deixando áreas da camada intermediária usada como substrato, descobertas e expostas ao meio corrosivo ou, devido à penetração do meio externo e agressivo pelos poros/defeitos presentes no revestimento externo de baixa espessura [41]. Considerando-se que o ouro é um metal nobre e os materiais usados como substrato possuem potencial de redução inferior ao do ouro, a exposição do material base (substrato) na base das porosidades/defeitos das camadas finas, resulta em formação de pilhas galvânicas, em que o substrato atua como anodo (ver FIG. 3), e a camada de ouro como catodo.

Shores [9] mostrou que a porosidade de um revestimento de um metal nobre (Au) sobre um substrato de metal ativo (Ni) pode ser experimentalmente medida com ensaios eletroquímicos combinados com uma análise química

sensível aos produtos de corrosão, ou seja, é possível determinar as taxas de liberação do produto de corrosão do substrato através dos poros/defeitos do revestimento. Os ensaios eletroquímicos adotados por Shores consistiram em medidas de cronoamperometria, sendo estes testes realizados em ambos os tipos de amostras, com e sem revestimento de ouro. O acoplamento galvânico entre o revestimento de ouro e o substrato de níquel foi realizado para acelerar a taxa de corrosão do níquel por um fator de aproximadamente 10. A análise química da solução eletrolítica após o ensaio eletroquímico foi usada como método para determinar a taxa de corrosão do substrato através dos poros do revestimento. A taxa de corrosão de um dispositivo de níquel revestido com Au foi determinada e comparada com a taxa de corrosão do níquel sem revestimento e o resultado foi usado para estimar a porosidade do revestimento de Au, definida como a razão entre área do substrato exposto e a área do revestimento. Esta taxa de corrosão também pode ser usada para estimar a taxa de liberação de produtos de corrosão solúveis, no caso em estudo, íons de níquel.

2.3 Efeito alergênico do níquel e outros metais

Dentre os metais, o níquel é o que apresenta maior efeito alergênico aos usuários, havendo muitos os trabalhos que reportam seus efeitos [14-19]. Por este motivo, o seu emprego foi proibido inicialmente em países como a França e Dinamarca. Após a união da comunidade europeia passou a ter seu uso restrito em toda a Europa [42].

Muito antes da proibição do uso do níquel em produtos que tenham contato direto com a pele na Europa; *Alí et al* [43] em 1987, reportaram inúmeras evidências que este metal apresentava efeitos alergênicos e em inúmeras formas de absorção no organismo. Blaschko [44], em 1889, registrou na Alemanha problemas de dermatite em operários de galvanoplastia com banhos de níquel e recomendou o uso de luvas de borracha e cremes como proteção ao contato deste metal. Com o crescente uso de bijuterias com diversos tipos de camadas intermediárias, foi sendo observado que o contato de alguns metais com a pele ocasiona processos alérgicos. A partir destas observações, foram caracterizados os metais que mais causam processos alérgicos. Estudos revelaram que o níquel é o metal que causa este tipo de reação em maior número de usuários [45-52].

Desde 1990, a Dinamarca introduziu regulamentos para o uso de produtos que contêm níquel [50], quase dez anos antes da Diretiva Européia EN1811:1998 [42]. Thyssen *et al* [51] consideraram que a Diretiva da União Européia representa grande esforço para a proteção dos cidadãos contra a dermatite de contato ao níquel, porém insuficiente. A Diretiva estabeleceu que todos os produtos que tenham contato direto ou prolongado com a pele não podem desprender mais do que $0,5 \mu\text{g}$ níquel/cm²/semana. Entretanto, consideraram improvável que a alergia ao níquel pudesse desaparecer completamente com os teores definidos pela Diretiva Européia de níquel uma vez que alguns indivíduos apresentaram alergia mesmo por exposição a níveis abaixo do estabelecido pela Diretiva. Os autores propuseram uma revisão que limita ainda mais a liberação de níquel, pois, segundo o trabalho apresentado, com este nível ainda persistem casos de dermatite. A Diretiva Européia de Níquel iniciou um processo de mudança para proteger consumidores e trabalhadores uma vez que a alergia e processos de dermatite ainda permanecem freqüentes. No mesmo trabalho, eles relatam estudos recentes na Alemanha que revelam que cerca de 10% de algumas centenas de itens, como artigos de joalheria, *clips* e peças ornamentais, liberam níquel da ordem de 0,2 a $2 \mu\text{g}$ níquel/cm²/semana. Apesar disto, os produtos foram aceitos no mercado, devido a um fator de ajuste que a norma permite.

Thyssen *et al* [50], em trabalho realizado em 2010, estudaram um grupo de pacientes na Dinamarca para identificar as causas dos processos alérgicos e dermatite de contato ao níquel com o uso do teste de dimetilglioxima. O método é válido como teste de triagem para liberação de níquel e deve ser usado para identificar exposições relevantes em pacientes alérgicos ao níquel. Apesar de a Diretiva Européia já estar em vigor, a maioria dos pacientes adquiriram objetos que resultaram em alergia dentro da comunidade européia.

Dos metais, o níquel tem sido o mais veementemente atacado como produto alergênico e que causa dermatite. Walsh e Wilkinson [52] publicaram um trabalho onde reportam a existência de materiais alergênicos em armações de óculos. Neste trabalho, eles fazem um relatório de diversos materiais metálicos, plásticos e cosméticos que causam alergia ou dermatite em seus usuários. Por exemplo, o cobre e ligas de níquel são os materiais mais comuns nas armações

de óculos; segundo a Diretiva Européia estas superfícies não podem liberar níquel durante dois anos de uso. Segundo Walsh e Wilkinson [52], mesmo com as diretivas restringindo o uso do níquel, problemas de alergia continuam sendo relatados. Isto ocorre porque nas armações são muitos os materiais usados. Há partes contendo diversas ligas de metais, soldas, plásticos e aço inox, este último considerado hipoalergênico, mas que contém elementos como cromo e níquel que podem causar problemas. O cobalto, que muitas vezes tem substituído o níquel, tem tido seu uso crescente, porém também é considerado produto com alto poder de co-sensibilização. O trabalho daqueles autores [52], também cita outros produtos como o paládio, ouro, platina, soldas, plásticos, borrachas, acrilatos, resinas epóxi, poliamidas, poliuretanos, ftalatos, fosfatos, corantes plásticos, compósitos, cosméticos e outros materiais; todos com históricos de causar alergia em usuários. Anteriormente, a maioria das armações era de liga cobre-níquel ou liga de alumínio, todavia, o número de materiais e ligas que compõem uma armação de óculos tem se diversificado muito nos últimos trinta anos. Atualmente, a identificação do material que realmente causa alergia em armações de óculos, pode não ser totalmente correta.

Ehrlich *et al* [16] estudaram o efeito alergênico de ligas de níquel/cobalto e níquel/paládio em homens que utilizavam *piercing* ou não, com o objetivo de determinar as fontes de indução da alergia provocada pelo contato destes metais, separando os homens avaliados, em três categorias de homens: sem *piercing*; com um *piercing*; com vários *piercings*. O resultado mostrou uma incidência de 4% nos homens sem *piercing*; 11,1% nos homens que usavam um *piercing*, e 14,4% nos homens que faziam uso de diversos *piercings*. Concluíram que 66,6% dos casos constatados de alergia foram provenientes da liga níquel/cobalto e nenhum caso foi associado com a liga níquel/paládio. As fontes de indução dos processos alérgicos são primariamente bijuterias, das quais, cinco de seis foram com uso de níquel e dois de três com uso de peças douradas. No trabalho, aqueles autores [16] também discutem a dificuldade de eliminar o níquel de tantas aplicações, pois o níquel é parte integrante de ligas como o ouro branco, prata alemã, Monel (liga Ni/Pd) e banhos de níquel, soldas, banhos de ouro e aço inoxidável. Estes materiais fazem parte de produtos de consumo como bijuterias, botões, zipers, óculos e fivelas.



FIGURA 6. Alergia por contato com níquel (dermatite de contato) devido ao uso de peças com camada de níquel como substrato.

No Brasil, estudos de sensibilização por contato com metais foram também realizados [47], e os resultados mostraram que a prevalência de sensibilização a metais foi de 33,5% da população testada, sendo que 60% dos casos de dermatite foi relacionada com o níquel, seguido pelo cromo (13%) e, finalmente o cobalto (8,5%). Estes resultados mostram que as estatísticas do Brasil são semelhantes à de outras populações estudadas.

2.4 Dermatites de contato alérgico

As dermatites de contato [53] são muito semelhantes às dermatites causadas por agentes externos, porém a grande diferença é na maneira com que a doença se desenvolve. No caso das alergias, as lesões na pele só irão aparecer naquelas pessoas que são alérgicas a determinados agentes, os chamados alérgenos. Para que haja a reação alérgica, a pessoa primeiro entra em contato com a substância alérgica e se torna sensível àquele agente. O corpo então registra aquele agente como um agressor e, se a pessoa entrar em contato novamente com ele, começará a reação alérgica. Portanto, a dermatite só aparece depois de algum tempo. Às vezes, são necessárias várias exposições para que a pessoa se torne sensível. Quanto maior for a sensibilidade e quanto mais tempo a pessoa tiver contato com o agente agressor, maior será a reação alérgica. Várias substâncias podem desenvolver alergia de contato, como o níquel encontrado em bijuterias e mesmo jóias finas.

A alergia ao níquel é bastante comum, já que vários produtos contêm esse agente em sua fórmula. É o caso das bijuterias, as jóias mais finas, zíperes, moedas, tesouras, grampos, canetas, pinças, enfim, uma infinidade de produtos que utilizados no dia-a-dia. É comum se observar uma vermelhidão no pescoço daqueles que usam corrente feita com materiais que contêm níquel e alergia no lóbulo da orelha daqueles que usam brincos fabricados com materiais contendo níquel. Essas lesões provocam coceira, vermelhidão, e, às vezes, bolhas.

Além do problema das reações alérgicas, é importante se considerar o efeito citotóxico dos íons resultantes do processo de corrosão dos metais expostos aos fluidos fisiológicos.

2.5 Efeito citotóxico dos metais no nível celular

A avaliação da toxicidade de íons metálicos é de grande interesse para o desenvolvimento de materiais metálicos com biocompatibilidade. Citotoxicidade significa causar efeito tóxico no nível celular. O efeito tóxico pode ser morte celular, alterações na permeabilidade da membrana, inibição enzimática, etc. Os ensaios de citotoxicidade utilizam cultura celular e os resultados são obtidos por medidas quantitativas da lise das células (morte celular), inibição de crescimento celular e outros efeitos causados nas células pelos dispositivos, materiais e/ou seus extratos. A norma que rege este ensaio é a ISO 10993. Part 5 [54].

Rogero *et al* [55] realizaram ensaios de citotoxicidade de produtos de corrosão de ligas metálicas em meio de cultura celular. Materiais com potencialidade para uso como biomateriais foram analisados quanto à toxicidade visando a identificação dos elementos metálicos responsáveis pela toxicidade.

Embora os metais e ligas metálicas selecionadas para uso como biomateriais geralmente apresentem boa resistência à corrosão, todos os metais sofrem uma remoção lenta de íons da superfície, principalmente devido às variações locais e temporais na microestrutura e meio circunvizinho [56]. Este processo não é necessariamente contínuo e a taxa pode aumentar ou diminuir com o tempo. Mesmo com um metal fortemente apassivado, haverá uma taxa finita de difusão de íons através da camada de óxido e possivelmente uma dissolução da própria camada [57]. Estas observações demonstram a necessidade de se avaliar a citotoxicidade causada pelos produtos de corrosão de materiais usados em contato

com o corpo humano como os estudos realizados por Bastidas [58] onde relata tais comportamentos em pinos de brincos.

Em outro trabalho, Rogero *et al* [59] avaliaram a citotoxicidade de materiais utilizados para fabricação de *piercing* e de instrumentos cirúrgicos laboratoriais em uma cultura celular de mamíferos. O desempenho frente à corrosão desses materiais foi investigado por meio de medições de perda de massa e pela técnica de impedância eletroquímica. Os elementos lixiviados também foram investigados pela análise de ativação com nêutrons. Além disso, a superfície das peças foi examinada por microscopia eletrônica de varredura e análise por energia dispersiva de raios-X para identificar os produtos de reação na superfície, antes e após a sua exposição a um meio de cultura. O material que mostrou pior desempenho frente à corrosão apresentou também alta citotoxicidade. O titânio não apresentou citotoxicidade e mostrou alta resistência à corrosão, provando ser um material possível para a fabricação de *piercings* que entram em contato contínuo com fluidos fisiológicos. Os autores concluíram que ligas contendo elementos tóxicos não devem ser utilizadas como substrato para produção de *piercings* uma vez que não são comercialmente viáveis os revestimentos isentos de defeitos ou com espessura adequada para cobertura total do substrato.

Bociaga e Mitura [60] estudaram o efeito biomédico do contato de tecidos com materiais metálicos usado em *piercing*, sem e com revestimento DLC. Realizaram ensaios *in vivo* com ratos machos, fazendo implantação dos *piercings* por 24h, 1 semana, 4 semanas e 26 semanas. Após remoção dos *piercings*, os tecidos próximos à região foram analisados, chegando-se à conclusão que o revestimento DLC protege as regiões em volta dos implantes metálicos contra a penetração dos íons metálicos, a região ficou imune a reações pela presença dos *piercings*, enquanto forte reação foi observada nos tecidos próximos aos *piercings* sem revestimento.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Chapas de latão tipo tira LT 67/33 (268) com dimensões de 20 mm (largura) x 40mm (comprimento) x 3mm (espessura), cuja especificação técnica é mostrada na TAB. 2, foram utilizadas como substrato metálico. Sobre este substrato foram aplicadas camadas intermediárias. Especificamente neste trabalho, foram testadas camadas intermediárias de cobre, níquel e bronze branco. Estes dois últimos tipos de camada não foram aplicados diretamente sobre o latão, mas sobre camada de cobre. Foram testados os vários materiais nas duas condições, sem e com camada de ouro, sendo adotados dois tipos de camada de ouro, especificamente, ouro 18K e 24K. As chapas de latão receberam tratamentos galvânicos das camadas intermediárias e de ouro utilizando processos comerciais na seqüência e nas condições demonstradas na TAB.4.

TABELA 3. Composição nominal da liga de latão utilizada como substrato para as várias camadas intermediárias testadas.

| Metal | Unidade | Limite inferior | Limite superior |
|-------|---------|-----------------|-----------------|
| Cu | % | 64,00 | 68,50 |
| Pb | % | 0,000 | 0,090 |
| Fe | % | 0,000 | 0,050 |
| Zn | % | Restante | - |

3.2 Camadas intermediárias e camadas de acabamento de ouro

Camadas intermediárias de cobre e níquel em recobrimentos galvânicos têm sido muito utilizados principalmente na aplicação de finas camadas de cromo decorativo sobre camadas brilhantes de níquel, sobretudo quando utilizado metais menos nobres como ferro, zamac e latão. Estas camadas auxiliam no nivelamento

e abrilhantamento, além de reduzir várias etapas dos tratamentos mecânicos e, conseqüentemente, diminuem parte da mão de obra necessária.

Três tipos de camadas intermediárias foram avaliadas neste estudo, especificamente, de cobre, de níquel e de bronze branco. Foram também utilizados dois tipos de camada de acabamento de ouro, a saber, banho de ouro alcalino cianídrico 18K e banho de ouro ácido 24K. Alguns dos parâmetros dos processos adotados para produção das camadas intermediárias e de ouro, bem como os tipos de corpos-de-prova adotados neste estudo, e as espessuras das camadas aplicadas estão mostrados nas TAB. 4 e TAB. 5.

Foram também avaliados corpos-de-prova sem camada de ouro. O objetivo de testar amostras sem revestimento de ouro foi conhecer o comportamento eletroquímico do substrato metálico. Na TAB. 4 são também indicadas as especificações dos tipos de eletrólito utilizados, suas composições e espessuras de camada aplicadas.

TABELA 4. Processo adotado, camada eletrodepositada e faixa de espessura.

| Banho | Camada Eletrodepositada | Espessura da camada |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Cobre ácido (E) | Cu | 4 - 6 μm |
| Níquel Watts (E) | Ni | 4 - 6 μm |
| Bronze Miralloy (U) | Cu/Sn/Zn - 55/35/10 (%) | 1,5- 2,0 μm |
| Ouro alcalino – 18K (U) | Au/Cu/Cd 75/19/6 (%) | 0,20-0,30 μm |
| Ouro ácido – 23,7K (U) | Au/Ni - 99,7/0,3 (%) | 0,20-0,30 μm |

Os processos com referência (E) são correspondentes a produtos comerciais [61] e os (U) são correspondentes a produtos comerciais [62].

A FIG. 7 representa uma bijuteria com as várias camadas metálicas que compõem o tratamento superficial e as camadas metálicas estudadas neste trabalho. Uma bijuteria têm sua superfície tratada com diversas camadas metálicas para dar o acabamento final. Os pré-tratamentos básicos que um metal sofre, geralmente são banhos de cobre e níquel, com camada de ouro final.

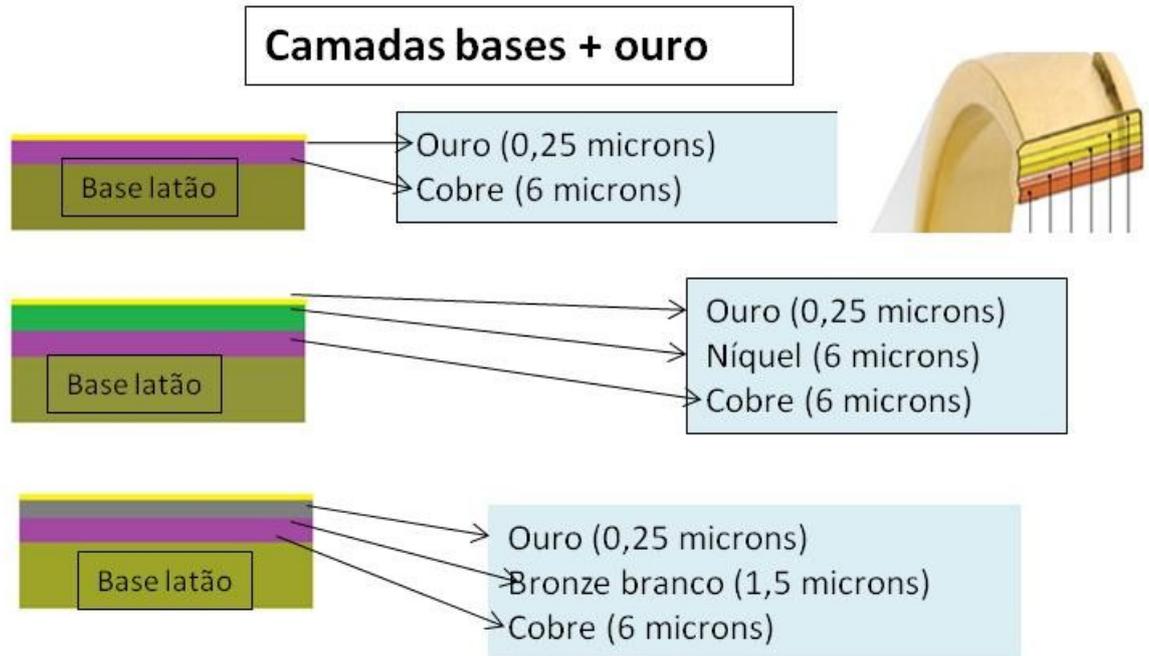


FIGURA 7. Representação das diferentes composições de camadas metálicas aplicadas na superfície de latão para compor uma bijuteria banhada a ouro.

TABELA 5. Tipos de corpos-de-prova utilizados neste estudo, indicando os vários tipos de combinação substrato-camadas avaliados.

| Tipos de corpos-de-prova testados | |
|-----------------------------------|---|
| 1 | Chapa de latão |
| 2 | Chapa de latão + Cobre |
| 3 | Chapa de latão + Cobre + Níquel |
| 4 | Chapa de latão + Cobre + Bronze branco |
| 5 | Chapa de latão + Cobre + Níquel + Ouro 18K |
| 6 | Chapa de latão + Cobre + Bronze branco + Ouro 18K |
| 7 | Chapa de latão + Cobre + Ouro 23,7K |
| 8 | Chapa de latão + Cobre + Níquel + Ouro 23,7K |
| 9 | Chapa de latão + Cobre + Bronze branco + Ouro 23,7K |

3.2.1 Preparação e limpeza das amostras

Antes de receber os revestimentos usados como camada intermediária, as chapas de latão receberam polimento mecânico, seguido por tratamento de limpeza, decapagem e processos de desengraxe alcalino por imersão e desengraxe catódico alcalino [4,6,35,36]. Os tratamentos mecânicos foram efetuados pela empresa que forneceu as chapas de latão, a limpeza e desengraxe da superfície foram realizados antes da aplicação dos revestimentos, através de limpeza com solventes orgânicos, soluções alcalinas desengraxantes químico e eletrolítico e limpeza ultrasônica com acetona. As condições adotadas para o procedimento de limpeza e desengraxe das chapas de latão foram:

Limpeza com solvente orgânico: temperatura 100°C em equipamento isolado, tempo de 3 minutos, em solução comercial a base de tri-cloretileno, para remoção de resíduos de massa de polimento.

Desengraxante químico: temperatura de 60°C, tempo de 1 minuto em solução comercial composto de mistura de sais alcalinos sem cianeto.

Desengraxante eletrolítico: temperatura ambiente, tensão 6 Volts, tempo de 30 segundos, em solução comercial composto de sais alcalinos sem cianeto. Como anodos foram utilizadas placas de aço inoxidável 304.

Limpeza ultrasônica: este procedimento foi efetuado na etapa antes dos ensaios eletroquímicos, no laboratório de corrosão do IPEN, nos corpos de prova com os diversos revestimentos, tempo de 5 minutos em acetona.

3.2.2 Eletrólitos de cobre ácido brilhante

As camadas obtidas a partir dos eletrólitos de cobre são depositadas para as mais diversas finalidades, devido às propriedades do cobre como ductilidade, portanto, facilidade de ser trabalhado, e estéticas. Os eletrólitos ácidos de cobre são empregados em grande escala para depósito de camadas que atuam como substrato para a niquelação. Estes eletrólitos resultam na formação de camadas altamente brilhantes e niveladoras, corrigindo em grande parte os defeitos de metais base como ferro, zamack e o latão. A FIG. 8 mostra o esquema típico de uma célula galvânica para eletrodeposição.

Galvanoplastia: Técnica de eletrodeposição de metais em superfícies metálicas a partir do fornecimento de diferença de potencial

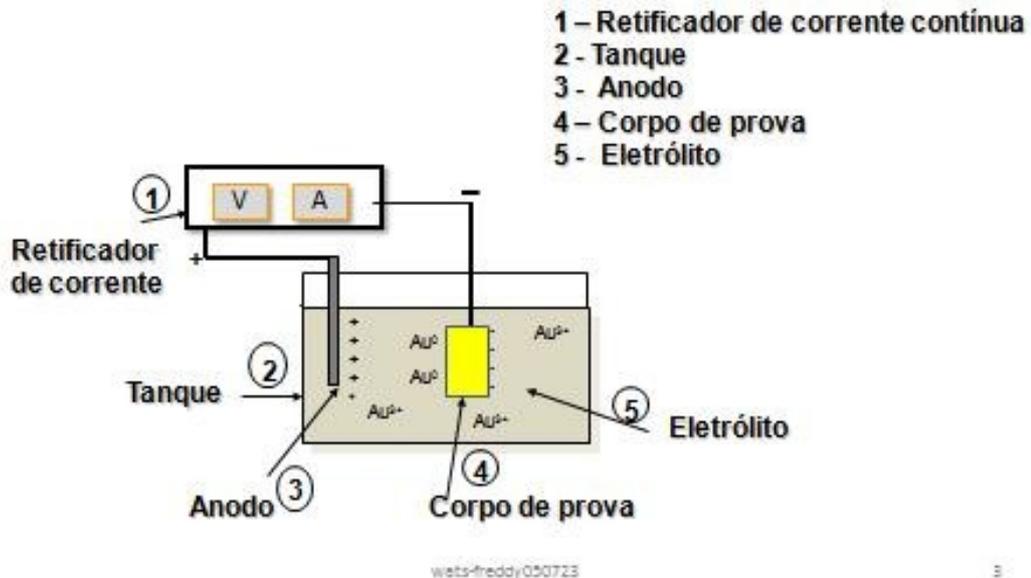


FIGURA 8. Esquema de uma célula galvânica para eletrodeposição de ouro.

Os processos eletrolíticos de cobre têm como composição básica sulfato de cobre, ácido sulfúrico, cloreto de sódio e aditivos abrillantadores e niveladores [4,6,63]. Os eletrólitos de cobre têm alta eficiência, em torno de 100%, facilitando os cálculos de camada e consumo do metal. As espessuras das camadas de cobre variam de acordo com a qualidade da superfície a ser tratada, quanto maior a rugosidade pior o acabamento da superfície do substrato, maior deve ser a espessura da camada de cobre que é altamente niveladora e brilhante. Neste estudo foram aplicadas camadas de cobre com espessura entre 4 e 6 micrômetros. A baixa espessura foi possível em função das chapas de latão terem recebido polimento mecânico de boa qualidade. As condições empregadas para a aplicação da espessura de 6 μm deste revestimento foram: temperatura ambiente, tensão 2 volts, corrente 4 A/dm^2 e tempo de 7 minutos. A agitação do eletrólito de cobre foi por aeração e os corpos –de- prova sofreram movimento através do barramento catódico no percurso de 5 cm, 30 vezes ao minuto. Como anodos foram utilizadas placas de cobre fosforoso.

3.2.3 Eletrólitos de níquel brilhante tipo WATTS

O níquel é um material protetor de grande importância, devido às suas propriedades físicas e químicas. O banho de níquel é o mais empregado nas indústrias de galvanização. A camada de níquel extremamente dura e relativamente resistente ao ataque químico, deu a este metal uma grande aplicabilidade nas indústrias de objetos decorativos. Camadas de níquel são usadas como base para o cromo duro, o que aumenta em muito a resistência à corrosão. Os eletrólitos de níquel brilhante têm como composição básica o sulfato de níquel, cloreto de níquel, ácido bórico e abrillantadores, que em geral são constituídos por substâncias orgânicas [6].

As camadas de níquel empregadas no presente estudo foram aplicadas com espessura entre 4 e 6 micrômetros. Estas foram eletrodepositadas sobre a camada de cobre, o que permite diminuir a rugosidade aumentando a qualidade e conseqüentemente o brilho. As condições empregadas para a aplicação da espessura de 6 μm deste revestimento foram: temperatura de 60°C, tensão de 4 volts, corrente de 4 A/dm^2 e tempo de 7 minutos. A agitação foi somente nos corpos- de- prova que sofreram movimento através do barramento catódico no percurso de 5 cm, 30 vezes ao minuto. O eletrólito de níquel é operado com sistema de exaustão porque este processo trabalha na temperatura de 60°C e nesta condição o eletrólito exala vapores que podem causar processos alérgicos a operadores sensíveis a este metal. Como anodos foram utilizadas placas de níquel puro.

3.2.4 Eletrólitos de bronze branco

Os eletrólitos de bronze branco são utilizados na sua grande maioria como substitutos do níquel, porém sua substituição é evitada devido ao processo necessitar para um bom desempenho, maior quantidade de mão de obra e controle. Ao comparar a eletrodeposição do bronze com a do níquel deve-se levar em conta que o bronze é uma liga de três metais Cu/Sn/Zn, portanto, controlar a co-deposição de três metais em uma solução eletrolítica é muito mais difícil que a de apenas um metal (Ni). Outro fator de desvantagem na eletrodeposição do bronze frente ao níquel é a velocidade de deposição do banho. Enquanto a

velocidade de deposição do níquel é de cerca de um micrômetro por minuto, a do bronze é seis vezes menor, é necessário cerca de, no mínimo, seis minutos para depositar um micrômetro.

A composição de um banho de bronze consiste geralmente de solução cianídrica com estanato de sódio ou potássio, cianeto de cobre, cianeto de zinco, hidróxido de potássio, cianeto de potássio, além dos brilhantadores [62]. As condições empregadas para a aplicação deste revestimento e obtenção da espessura de $1,5 \mu\text{m}$ foram: temperatura de 60°C , tensão de 3 volts, densidade de corrente de $0,5 \text{ A/dm}^2$ e tempo de 10 minutos. A agitação foi somente nos corpos-de-prova que sofreram movimento através do barramento catódico no percurso de 5 cm, 30 vezes ao minuto. O eletrólito de bronze é operado com sistema de exaustão porque este processo trabalha na temperatura de 60°C e nesta condição o eletrólito exala vapores e este eletrólito opera com altos teores de cianeto de potássio, cerca de 50 g/L que exige sistema de exaustão. Como anodos foram utilizadas placas de grafite. A FIG. 9 mostra uma linha galvânica padrão para eletrodeposição de metais, com sistema de exaustão, barra de proteção e controle de vazão.

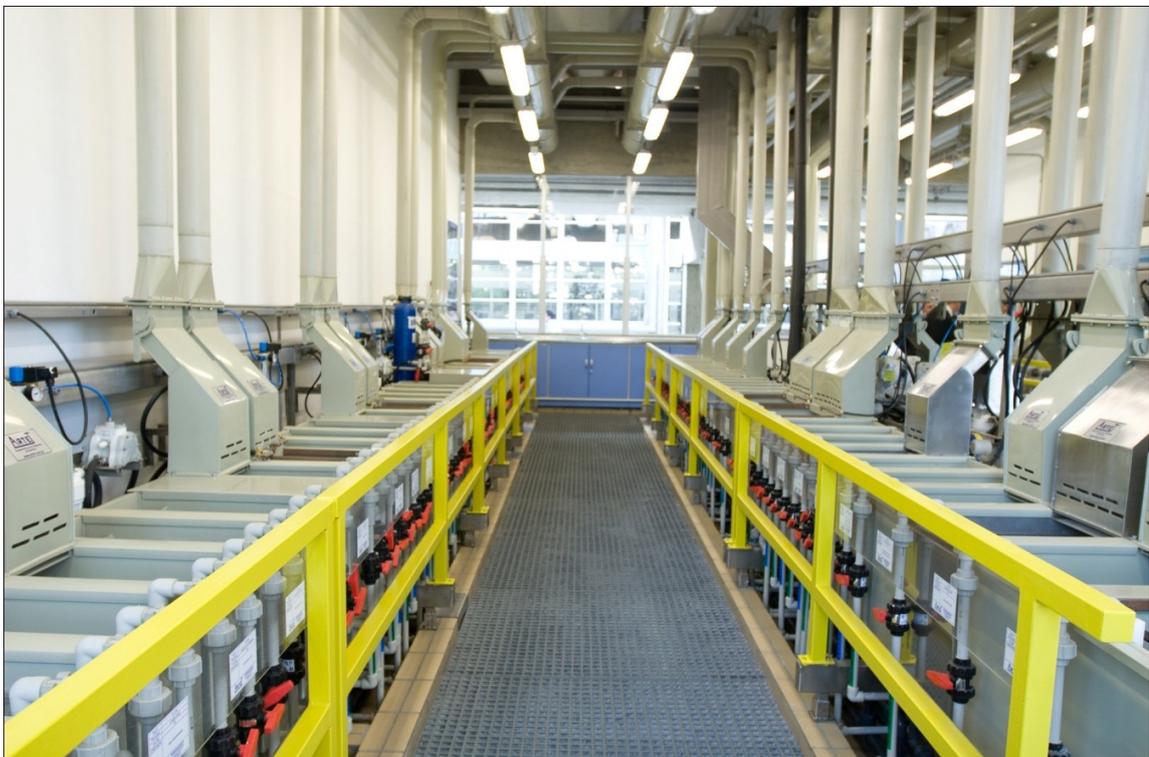


FIGURA 9. Ilustração de uma linha galvânica padrão. Foto cedida pelo SENAI – Suíço Brasileira – São Paulo.

3.2.5 Eletrólitos de ouro alcalino cianídrico 18K

Os banhos de ouro 18K são muito utilizados na indústria de objetos decorativos, devido à economia conseguida ao se depositar teor de ouro muito inferior (75%) quando comparado com o ouro 24K (99,7%). Entretanto, para um bom desempenho do processo 18K é necessário que os três metais presentes (Au/Cu/Cd) estejam equilibrados e controlados na solução eletrolítica. Tais processos operam com aurocianeto de potássio, cianeto de cobre, cianeto de potássio, além de abrillantadores orgânicos. Estes banhos não possuem capacidade de nivelamento e brilho, somente mantêm o brilho oferecido pelo pré-tratamento das peças [62]. As condições empregadas para a obtenção da espessura da camada de 0,25 μm deste revestimento foram: temperatura de 65°C, tensão de 2,2 volts, densidade de corrente de 1 A/dm^2 e tempo de 30 segundos. A agitação foi somente nos corpos-de-prova que sofreram movimento através do barramento catódico no percurso de 5 cm, 30 vezes ao minuto. O eletrólito de ouro 18K é operado com sistema de exaustão porque este processo trabalha na temperatura de 65°C e nesta condição o eletrólito exala vapores e este eletrólito opera com altos teores de cianeto de potássio, cerca de 28 g/L que exige sistema de exaustão. Como anodos foram utilizadas placas de aço inoxidável 304.

3.2.6 Eletrólitos de ouro ácido 24K

Os processos ácidos de ouro 24K são muito empregados na indústria eletro eletrônica e decorativa em geral. São eletrólitos muito fáceis de operar e seu desempenho é muito eficiente. Sua desvantagem em relação ao processo alcalino cianídrico é o custo elevado pela deposição de maiores teores de ouro em comparação ao ouro 18K. São processos que requerem pH levemente ácido, e operam com citratos, ftalatos, aurocianeto de potássio e aditivos abrillantadores. Apesar de ser um banho de pH levemente ácido são utilizados aurocianeto de potássio para compor e repor o ouro, porém o pH da solução eletrolítica deve ser controlado para não baixar além de pH 3,8. Estes eletrólitos não possuem capacidade de nivelamento e brilho, somente mantêm o brilho oferecido pelo pré-

tratamento das peças [62]. As condições empregadas para a obtenção da espessura da camada de 0,25 μm deste revestimento foram: temperatura ambiente, tensão de 2 volts, densidade de corrente de 0,8 A/dm^2 e tempo de 2 minutos. A agitação foi somente nos corpos-de-prova que sofreram movimento através do barramento catódico no percurso de 5 cm, 30 vezes ao minuto. O eletrólito de ouro 24K não necessita sistema de exaustão porque este processo trabalha na temperatura ambiente e este eletrólito não contém sais nocivos à saúde do operador. Como anodos foram utilizadas placas de titânio platinado.

Todos os revestimentos foram aplicados nas empresas comerciais que utilizam os eletrólitos e possuem condições adequadas para a perfeita execução destes procedimentos. As espessuras das camadas de ouro, bronze, níquel e cobre foram controladas e medidas através do equipamento de fluorescência de Raios-X.

3.3 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos adotados neste estudo consistiram no monitoramento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica anódica e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.3.1 Soluções eletrolíticas e arranjo experimental

Os ensaios foram realizados usando solução tamponada de fosfato (PBS), naturalmente aerada e à temperatura ambiente. A TAB. 6 apresenta a composição da solução PBS usada neste estudo [64]. Também foi utilizada solução de suor sintético [65] cuja composição está dada na TAB. 7.

O arranjo experimental adotado consistiu de célula de vidro com 100 mL de solução e três eletrodos, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), contra eletrodo de platina e corpo-de-prova. A FIG. 10 ilustra o arranjo experimental adotado no presente estudo, mostrando a célula com eletrodo de trabalho na parte inferior, eletrodo de referência de calomelano saturado e contra eletrodo de platina na forma de espiral (FIG. 11). Os ensaios foram realizados em triplicata para avaliação da reprodutibilidade dos resultados.

TABELA 6. Composição química da solução solução PBS (pH 6,8).

| Reagente | Concentração g.L ⁻¹ |
|--|-----------------------------------|
| Cloreto de sódio - NaCl | 8,77 |
| Fosfato de sódio bi-básico - Na ₂ HPO ₄ | 1,42 |
| Fosfato de potássio monobásico - KH ₂ PO ₄ | 2,72 |

TABELA 7. Composição química da solução de suor sintético (pH 5).

| Reagente | Concentração g.L ⁻¹ |
|---|-----------------------------------|
| Cloreto de sódio - NaCl | 20,00 |
| Cloreto de amônia - NH ₄ Cl | 17,50 |
| Ácido acético - H ₃ C-COOH | 2,00 |
| Ácido láctico - H ₃ C-OHOH-COOH | 15,00 |
| Ácido Pirúvico - H ₃ C-OO-COOH | 2,50 |
| Ácido butírico - H ₃ C-(CH) ₂ .COOH | 5,00 |
| Uréia - NH ₂ -CO-NH ₂ | 5,00 |

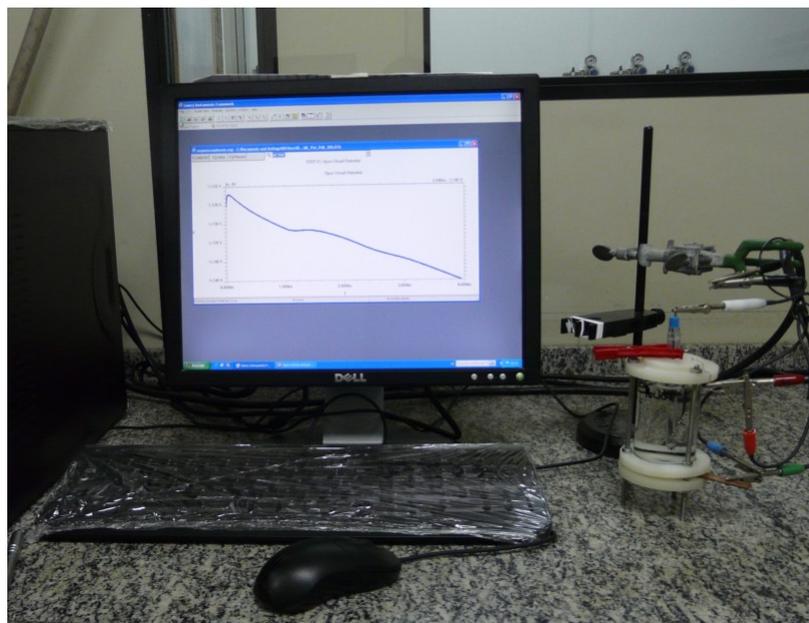


FIGURA 10. Visão geral do arranjo experimental adotado para realização dos ensaios eletroquímicos.

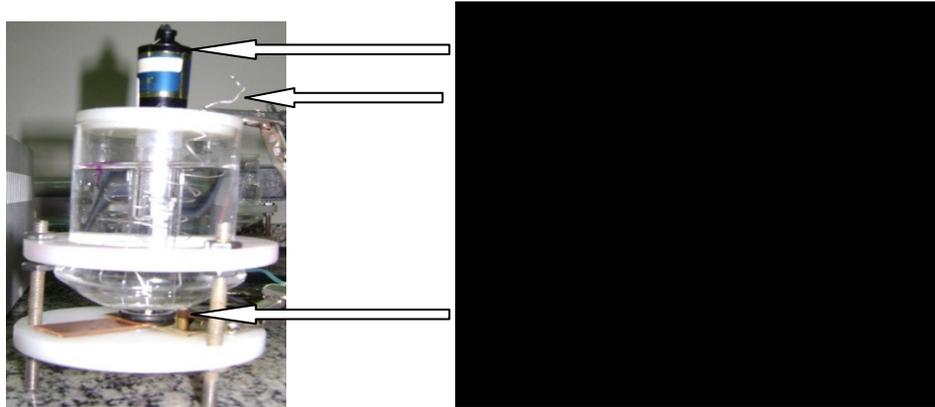


FIGURA 11. Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos realizados no presente trabalho.

3.3.2 Monitoramento do potencial de circuito aberto em função do tempo

Após imersão das várias amostras no meio de ensaio o potencial de circuito aberto foi monitorado por várias horas, até se estabelecer o tempo necessário para estabilização do mesmo em função do tempo. A estabilização do potencial é condição necessária para validação dos resultados do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados usando o frequencímetro da Gamry (EIS 300) acoplado a potenciostato Gamry modelo PCI4/300 e controlado pelo software Echem Analyser 135. As medições foram efetuadas diariamente até sete dias de imersão na solução PBS. Todos os diagramas foram obtidos no potencial de circuito aberto E_{ca} , em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com sinal de 10 mV de amplitude de perturbação e taxa de aquisição de 10 pontos por década.

3.3.4 Ensaio de polarização potenciodinâmica

Curvas de polarização foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto até o potencial de 1,5V vs. ECS, com uma taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Esta técnica permite investigar se o material está no estado ativo ou passivo no

meio de ensaio, avaliar as densidades de corrente de corrosão em vários potenciais e, portanto, indica o comportamento eletroquímico em condições distanciadas do equilíbrio representado pelo potencial de corrosão.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada em várias áreas do conhecimento. Acoplado a espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX), permite determinar a composição semi-quantitativa da região observada. A identificação dos elementos presentes é baseada na observação da energia específica dos picos de raios-X. A superfície dos vários materiais investigados neste estudo foi observada antes e após ensaios de imersão e polarização. Foi utilizado o microscópio Phillips XL30 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. A FIG. 12 mostra o equipamento utilizado neste tipo de análise.



FIGURA 12. Microscópio eletrônico de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizado.

A microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi utilizado para observação das superfícies e análise dos produtos de corrosão formados durante imersão e ensaio de polarização anódica.

3.5 Ensaios de citotoxicidade

Os ensaios de citotoxicidade consistem no contato do material, ou do seu extrato, com uma cultura de células de mamíferos. As alterações celulares são verificadas por diferentes mecanismos, tais como a incorporação de um corante vital ou a inibição da formação de colônias celulares. A viabilidade celular é um dos parâmetros mais utilizados para avaliar a toxicidade do material. As membranas celulares podem ser danificadas por muitas substâncias, resultando na diminuição da captura de um corante vital. Assim a quantificação das células vivas, danificadas ou mortas pode ser efetuada pela intensidade de cor final em um espectrofotômetro [54].

Este ensaio visa encontrar o grau de citotoxicidade dos materiais e que pode ser quantificado e expresso em índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$). O $IC_{50\%}$ é a concentração do extrato que causa dano em 50% da população de células.

Os ensaios de citotoxicidade foram realizados de acordo com Normas Internacionais [54], pelo método da incorporação do vermelho neutro. Extratos das amostras foram obtidos pela imersão das mesmas em meio de cultura celular MEM-uso (meio mínimo de Eagle com adição de 5% de soro fetal bovino), durante 10 dias em estufa à 37°C. Os extratos foram colocados em contato com a cultura de células de tecido conectivo de camundongo, da linhagem NCTC L929, oriundas da American Type Culture Collection, em microplacas de 96 poços, nas seguintes diluições: 100; 50; 25; 12,5 e 6,25%. Após incubação em estufa úmida com atmosfera contendo 5% CO_2 e temperatura de 37°C durante 24 h, o meio de cultura da microplaca foi substituído por solução de vermelho neutro em MEM e a placa incubada por 3 h para incorporação e fixação do vermelho neutro nas células íntegras. A etapa seguinte foi de lavagem da microplaca com tampão fosfato e tratamento das células com solução de ácido acético em etanol, para ruptura das células e liberação do corante vermelho neutro incorporado. A microplaca foi levada ao espectrofotômetro leitor de ELISA Sunrise da Tecan para leitura de densidade óptica em 540 nm. Com as DO obtidas foram calculadas as porcentagens de viabilidade celular das diluições dos extratos em relação ao controle de células (100%). O controle negativo utilizado foi uma placa de titânio que recebeu o mesmo tratamento de extração e diluição do extrato. O extrato do controle positivo, filme de látex de borracha natural, foi obtido após 24h em 37°C e

tendo sido diluído como as amostras. A FIG.13 ilustra alguns procedimentos adotados no ensaio de citotoxicidade por incorporação do vermelho neutro.

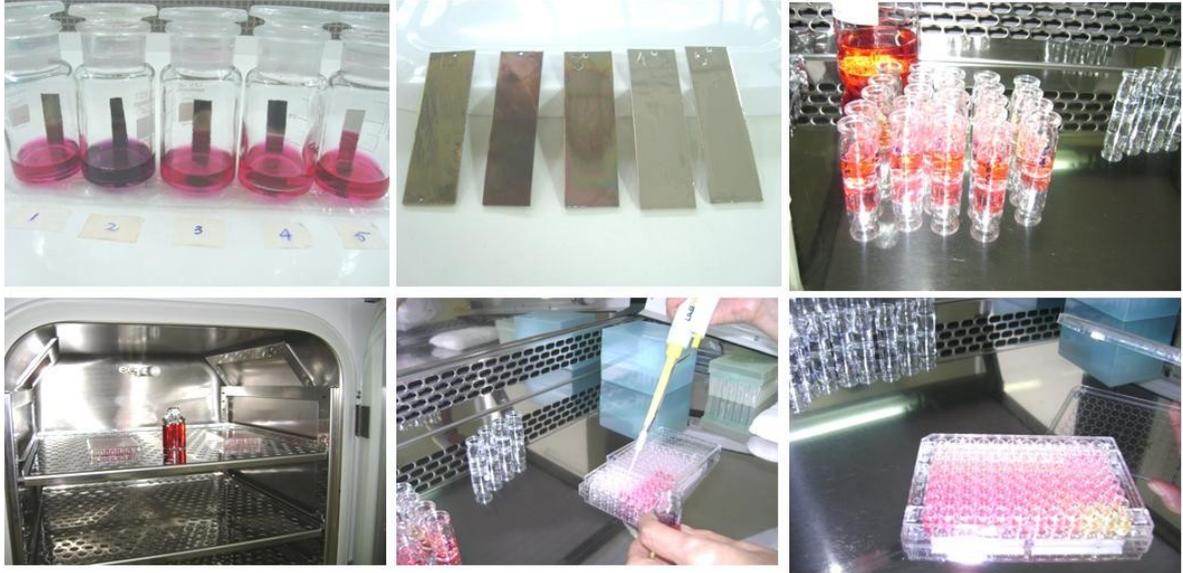


FIGURA 13. Fotos ilustrativas ensaio de citotoxicidade nas suas diversas etapas.

Os ensaios de citotoxicidade consistem no contato do material, ou do seu extrato, com uma cultura celular de mamíferos. As alterações celulares são verificadas por diferentes mecanismos, tais como a incorporação de um corante vital, ou a inibição da formação de colônias celulares. A viabilidade celular é o parâmetro mais utilizado para avaliar a toxicidade do material. As membranas celulares podem ser danificadas por muitas substâncias, resultando na diminuição da captura de um corante vital. Assim a quantificação das células vivas, danificadas ou mortas pode ser efetuada pela intensidade de cor da cultura celular em um espectrofotômetro [55].

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização do comportamento de citotoxicidade e resistência à corrosão dos materiais estudados. Inicialmente, efetuou-se a caracterização dos materiais utilizados como base para as camadas subseqüentes. O objetivo da caracterização dos materiais utilizados como substratos foi a de avaliar a contribuição destes nos resultados dos materiais com revestimentos.

4.1. Caracterização eletroquímica dos materiais usados como substratos: latão, cobre, níquel e bronze branco

O potencial a circuito aberto dos quatro materiais utilizados como substratos para subseqüente revestimento foi monitorado em função do tempo de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS) e os resultados são apresentados na FIG. 14. Observa-se nesta figura que os potenciais atingiram estabilidade após cerca de 5 horas de imersão para a maioria dos materiais testados, com exceção do latão. Para este último material, o potencial apresentou oscilações cíclicas, porém de baixa amplitude (inferiores a 20 mV) a partir de cerca de 6 horas de imersão, e estas diminuíram com o tempo, mostrando razoável estabilidade para tempo de imersão de aproximadamente 10 horas. Optou-se pela realização dos primeiros ensaios eletroquímicos após 1 dia (24h) de imersão sendo, então, realizados ensaios diários, até 7 dias, quando as amostras foram polarizadas e, em seguida, removidas da solução de ensaio.

Os potenciais de estabilização do latão, cobre e bronze na solução PBS ficaram próximos a -200 mV (ECS), sugerindo a influência do óxido de cobre nestes potenciais, enquanto que para o níquel, o potencial de estabilização foi de aproximadamente -470 mV. De maior importância do que o valor do potencial após estabilização é a variação do potencial ao longo do tempo de imersão, observando-se que para o latão, o cobre e o níquel, o potencial tendeu a diminuir durante certos períodos, o que sugere ataque com dissolução parcial do filme

óxido superficial nestes períodos, enquanto que para o bronze, ocorreu aumento contínuo de potencial ao longo do tempo, indicando que o filme superficial formado sobre este material é mais resistente em relação ao formado sobre os demais materiais testados.

A FIG.14 também mostra que para 24 horas de imersão, todas as amostras testadas apresentavam estabilidade de potencial suficiente e necessária para a validação dos resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

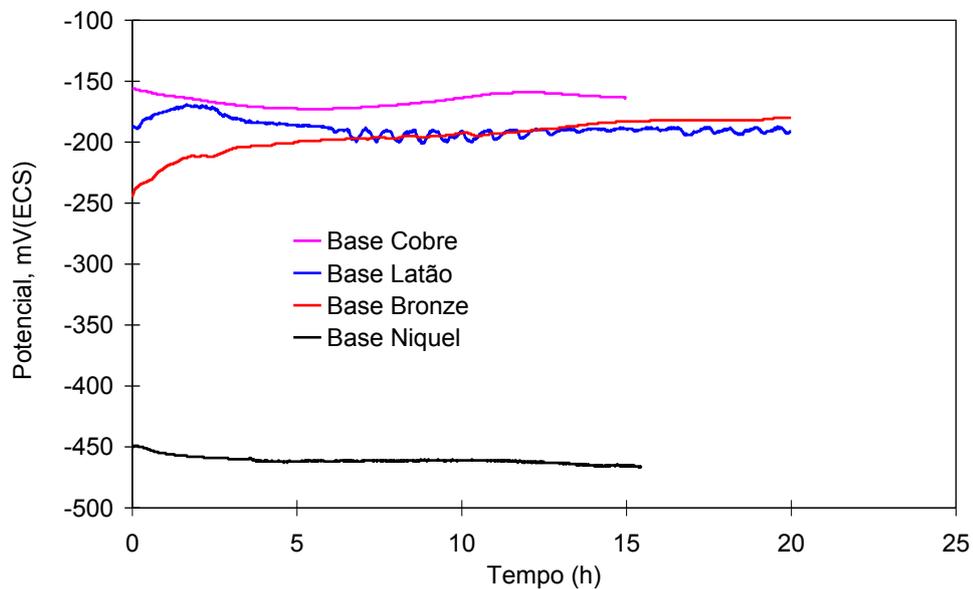


FIGURA 14. Variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão em solução PBS para os materiais usados como substrato.

Curvas de polarização potenciodinâmica anódica foram também obtidas para os vários tipos de material usados como substrato em solução PBS, com o objetivo de avaliar e comparar o comportamento eletroquímico destes materiais no meio de ensaio sob condições mais agressivas em relação ao potencial de circuito aberto. As curvas de polarização anódica obtidas para 168 h (7 dias) de imersão destes materiais em solução PBS são mostradas na FIG. 15. Os potenciais para o níquel no potencial de circuito aberto foram bem mais baixos que para o cobre e o latão, enquanto que estes dois últimos apresentaram valores muito próximos, bem como comportamento similar ao longo de toda faixa de polarização.

A corrente aumentou continuamente com o potencial de polarização, até que em densidades de corrente da ordem de 10^{-3} A/cm², atingiu-se uma densidade de corrente limite, que foi dependente do material, sem indicação de formação de filme passivo no meio de ensaio. Estes resultados mostram que a eventual exposição destes materiais usados como substratos nas regiões de defeitos do revestimento promove a oxidação dos mesmos com liberação de íons metálicos no meio corrosivo. Para o bronze branco, todavia, as densidades de corrente foram muito inferiores em toda a faixa de polarização, sendo da ordem de 10^{-6} A/cm², ou seja, típicas de materiais passivos. Além disso, estas foram cerca de 1000 vezes inferior à dos demais materiais ensaiados. Nota-se que mesmo em potenciais muito elevados de polarização, as densidades de corrente foram muito baixas, o que mostra a elevada resistência do filme superficial formado sobre este material. A observação da superfície das amostras após os ensaios de polarização confirmou as indicações de elevada resistência do filme superficial, notando-se que a camada de bronze não foi removida durante o ensaio de polarização. Os resultados indicam que o uso do bronze como camada intermediária pode ser considerado uma alternativa altamente recomendada ao uso de camada de níquel.

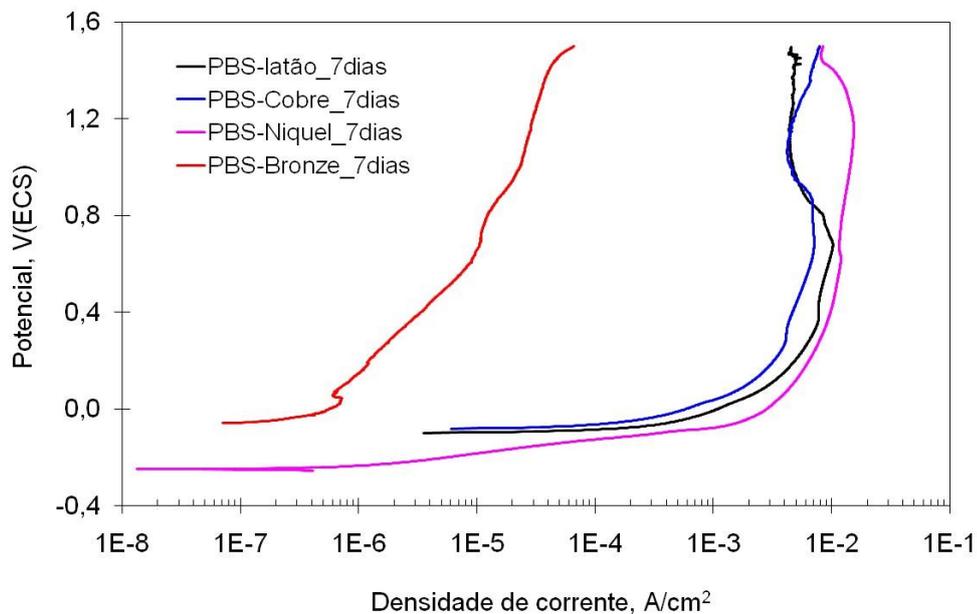


FIGURA 15. Curvas de polarização para o latão, cobre, bronze branco e níquel em meio de solução tamponada de fosfato (PBS).

Foram também obtidas curvas de polarização cíclica para o bronze branco após 7 dias de imersão. Uma destas curvas é mostrada na FIG. 16. Nota-se nesta curva, tendência a aumento de corrente em potenciais próximos a 1,2 V. Uma vez que este potencial está próximo ao potencial da reação de evolução do oxigênio, sendo possível que o aumento de corrente fosse causado por esta reação ou pela quebra do filme passivo. Curvas de polarização cíclica foram então obtidas para esclarecer qual o motivo do aumento da corrente em potenciais de cerca de 1,2 V. A curva de polarização cíclica do bronze mostra que após atingir densidades de corrente (i) da ordem de 10^{-4} A cm^{-2} , iniciou-se a varredura reversa e os valores de densidade de corrente (i) na varredura reversa foram inicialmente praticamente coincidentes. A curva praticamente não apresenta histerese e, os valores de densidade de corrente na varredura reversa são menores que os da varredura direta. Este resultado apóia a hipótese de que não ocorreu quebra do filme passivo em potenciais próximos a 1,2 V, mas que provavelmente o aumento de i ocorrido em potencial de 1,2V possa ser atribuído a reação de evolução de oxigênio.

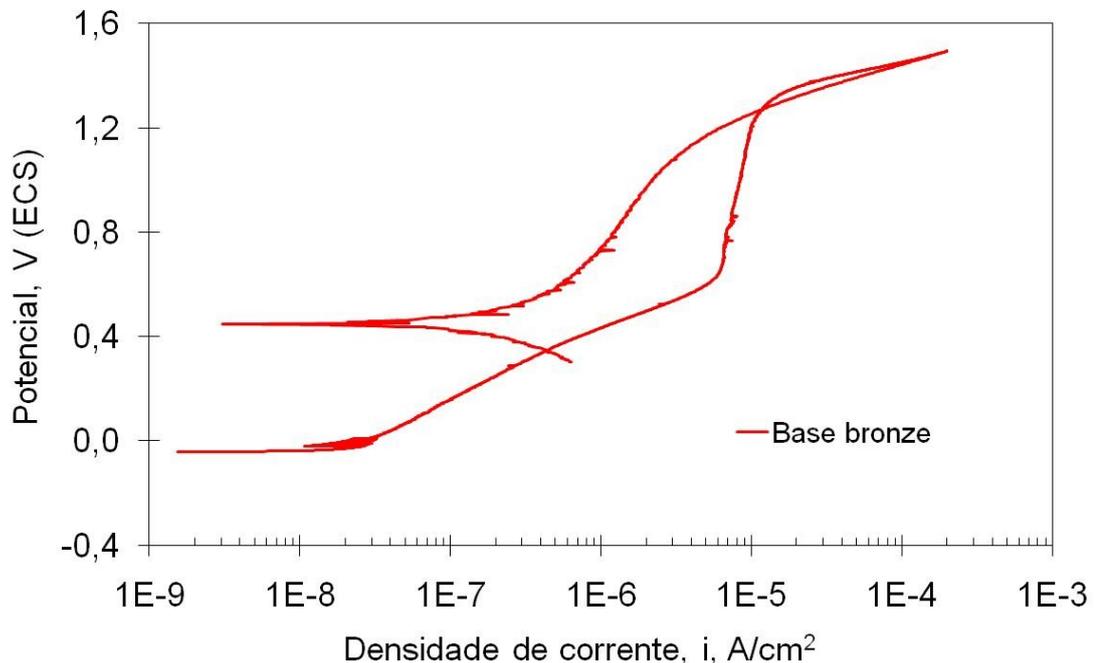


FIGURA 16. Curva de polarização cíclica para bronze branco, após sete dias de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS).

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os materiais usados como substratos são mostrados na FIG. 17 na forma de

diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z). Estes mostram impedâncias muito superiores em médias a baixas frequências para o bronze branco em comparação ao níquel, e este, maior impedância em comparação ao cobre e latão, apoiando os resultados das curvas de polarização, os quais mostraram que no potencial de corrosão, as densidades de corrente do níquel são bem inferiores às do cobre e do latão. Além disso, no diagrama de ângulo de fase de Bode para o bronze branco, nota-se nas médias frequências ângulos de fase mais elevados, próximos a -90° , indicando a presença de filme passivo.

Moretti *et al.* [26,28] também investigaram a resistência à corrosão do cobre com uma fina camada de bronze (0,3 a 0,04 μm) e a compararam com a do cobre puro por métodos eletroquímicos em solução alcalina. Os resultados destes autores corroboram o do presente estudo, mostrando resistência superior para o bronze branco frente ao cobre.

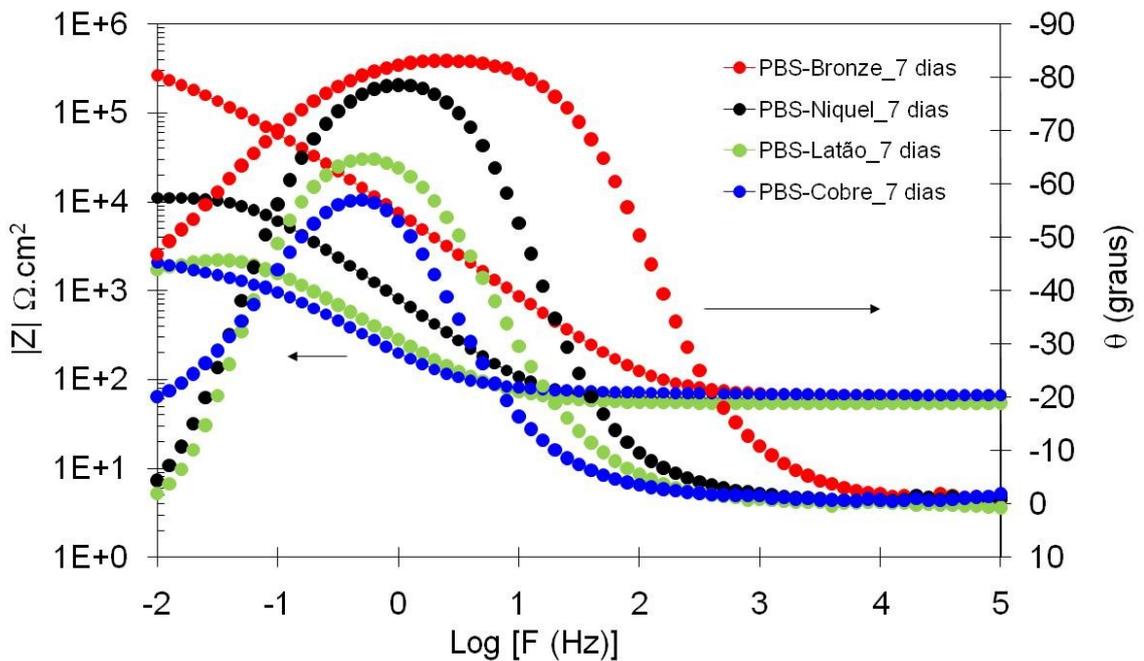


FIGURA 17. Diagramas de módulo de $|Z|$ de ângulo de fase Bode para latão, cobre, níquel e bronze branco após imersão por 168 horas (7 dias) em solução tamponada de fosfato (PBS).

A evolução do comportamento eletroquímico dos vários materiais testados como substrato em função do tempo de imersão no eletrólito (PBS) foi

investigada e os resultados são mostrados nas FIG. 18-21, na forma de diagramas de Nyquist. Nota-se para o latão (FIG. 18) um arco capacitivo achatado cujo diâmetro aumenta entre um e seis dias e diminui entre seis e sete dias de imersão. A indicação de um arco indutivo em baixas frequências para o latão pode ser resultado do ataque seletivo do zinco na liga. O enriquecimento da superfície em cobre, por sua vez, seria responsável pelo aumento de impedância da superfície entre um e sete dias. A deterioração da superfície entre seis e sete dias sugere comportamento instável da superfície, que pode ocorrer por dissolução preferencial de zinco e redeposição eventual de cobre.

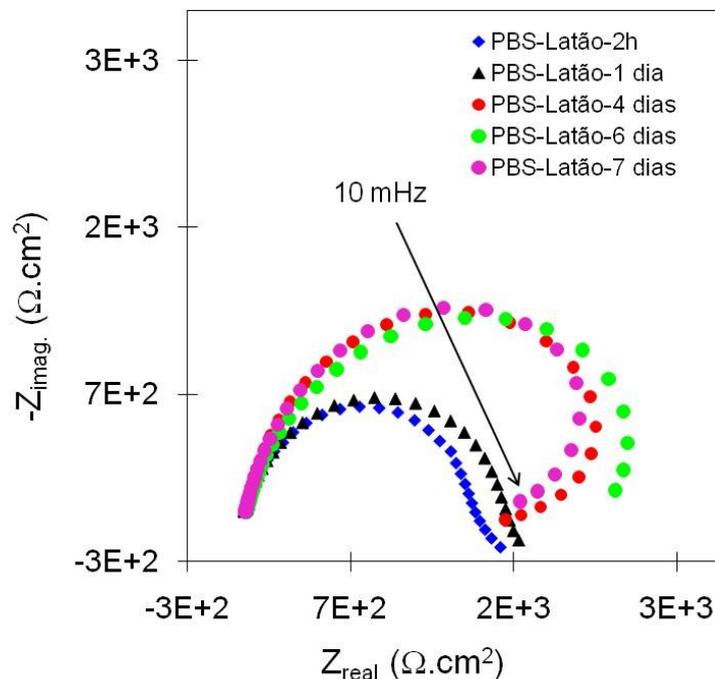


FIGURA 18. Diagramas de Nyquist para o latão em vários períodos de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS).

A evolução do comportamento eletroquímico do cobre com o tempo de imersão é mostrada na FIG. 19 na forma de diagramas de Nyquist. Para o cobre, os diagramas de Nyquist em tempos superiores a um dia de imersão sugerem a presença de processos difusivos nas baixas frequências, provavelmente associada a crescente influência das porosidades/defeitos na camada de cobre no processo de corrosão com o tempo de imersão. O controle deste processo pode passar a ser influenciado por difusão nos poros da camada de cobre, os quais expõem o substrato de latão, e que permitem a formação de pilhas

galvânicas nas quais este último atua como anodo. Os formatos dos diagramas do latão e do cobre sugerem mecanismos de corrosão diferentes para estes dois materiais. É esperado que no latão o mecanismo seja de ataque seletivo, enquanto no cobre, devido à formação de pilhas galvânicas entre o substrato (latão) e a camada de revestimento (cobre), o mecanismo provável é de corrosão galvânica.

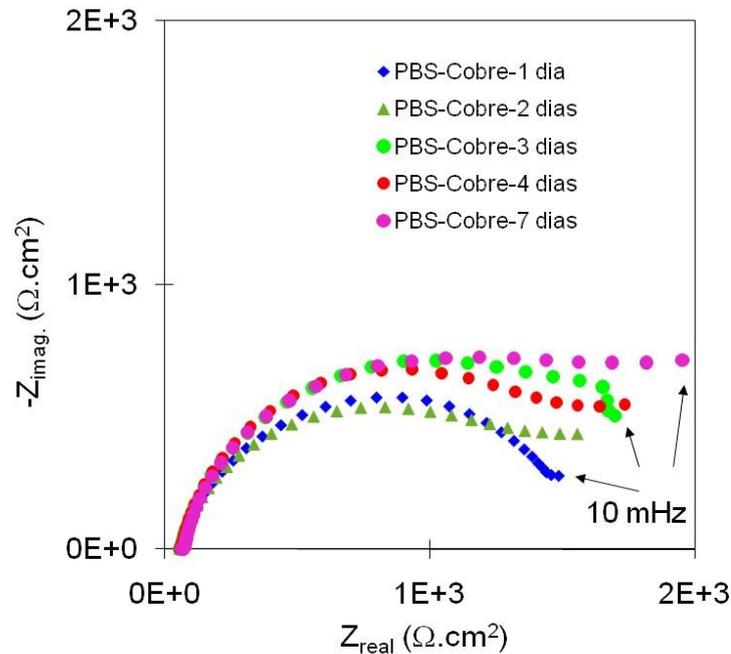


FIGURA 19. Diagramas de Nyquist para a camada de cobre sobre latão em vários períodos de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS).

A FIG. 20 mostra a evolução dos diagramas de Nyquist para a camada de níquel sobre camada de cobre. Os diagramas mostram um arco achatado e ausência de uma tendência definida no comportamento de impedância, observando-se aumento e diminuição da impedância ao longo do tempo de ensaio. Estes resultados sugerem instabilidade da superfície, sugerindo formação e precipitação de produtos não aderentes na superfície, indicações estas que são apoiadas pela observação da superfície após ensaio de polarização, cujos resultados são mostrados adiante.

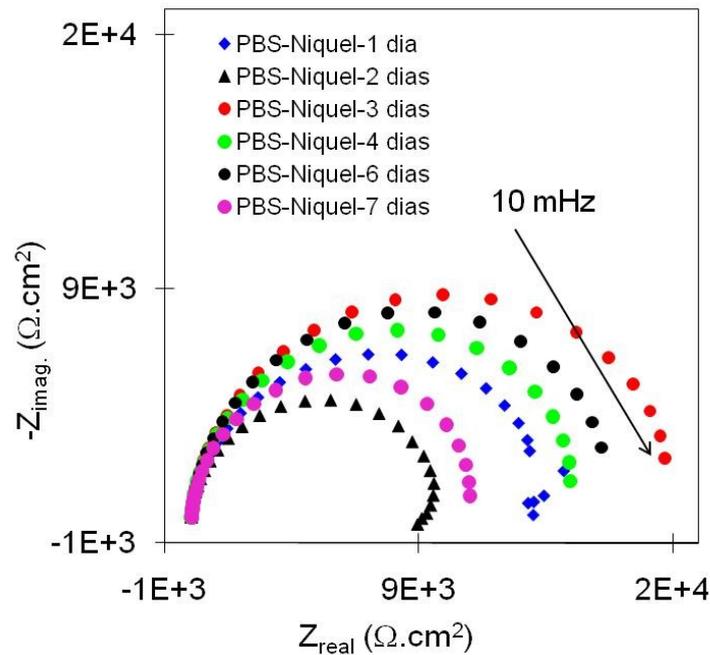


FIGURA 20. Diagramas de Nyquist para a camada de níquel sobre cobre sobre latão em vários períodos de imersão na solução tamponada de fosfato (PBS).

A FIG. 21 mostra a evolução dos diagramas de Nyquist para a camada de bronze sobre camada de cobre. Valores muito superiores de impedância em relação aos outros metais estudados são observados. Os gráficos demonstram uma tendência do aumento de impedância com o tempo, mostrando que a imersão no eletrólito resulta em melhoria na resistência à corrosão deste material, o que deve ocorrer pelo espessamento do filme passivo formado com o tempo de imersão. A comparação é destacada pela proposta de substituição das camadas de níquel por bronze branco, observando-se larga vantagem do ponto de vista de resistência à corrosão para este último metal.

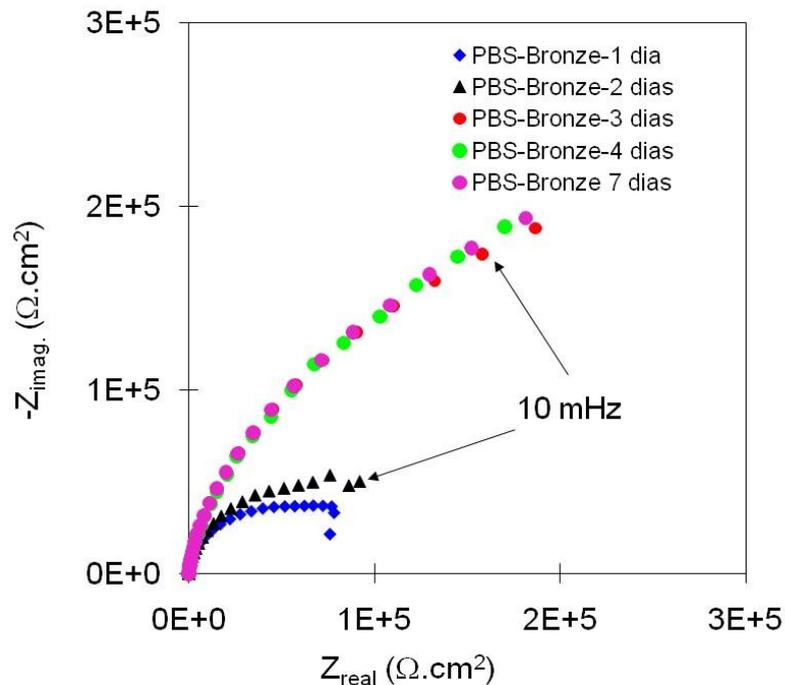


FIGURA 21. Diagramas de Nyquist para a camada de bronze sobre cobre sobre latão em vários períodos de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS)

4.2 Caracterização da superfície do latão, camada de cobre, camada de níquel e camada de bronze branco por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após ensaio de imersão e polarização.

Os vários tipos de superfícies estudados foram observados antes do ensaio de imersão e após ensaio de polarização potenciodinâmica para avaliar o efeito da corrosão nestas superfícies.

4.2.1 Latão

A superfície do latão antes da imersão é mostrada na FIG.22, Nota-se que o tratamento mecânico de preparação da superfície não elimina totalmente a presença de defeitos superficiais, conforme indica o inserto na FIG.22. Estes defeitos diminuem a resistência à corrosão do material. Após ensaio de polarização, FIG. 23, observa-se intenso ataque da superfície com formação de

grande quantidade de produtos de corrosão, provavelmente insolúvel e aderente que promoveu um aumento da impedância, conforme fica evidente na micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. Esta observação permite explicar o aumento de impedância com o tempo de imersão observado (FIG. 17) para este tipo de material.

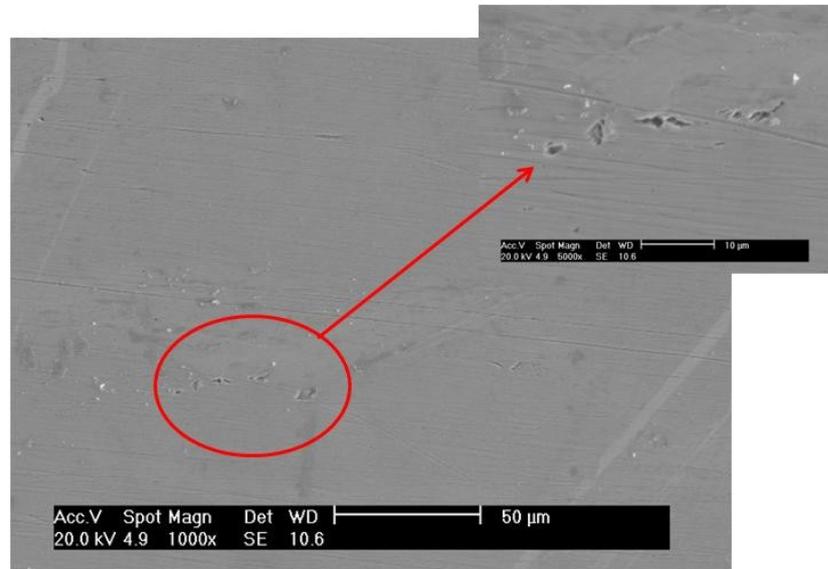


FIGURA 22. Micrografia da superfície do latão antes da imersão no meio corrosivo, mostrando pequenos defeitos . No inserto os pequenos defeitos são salientados.

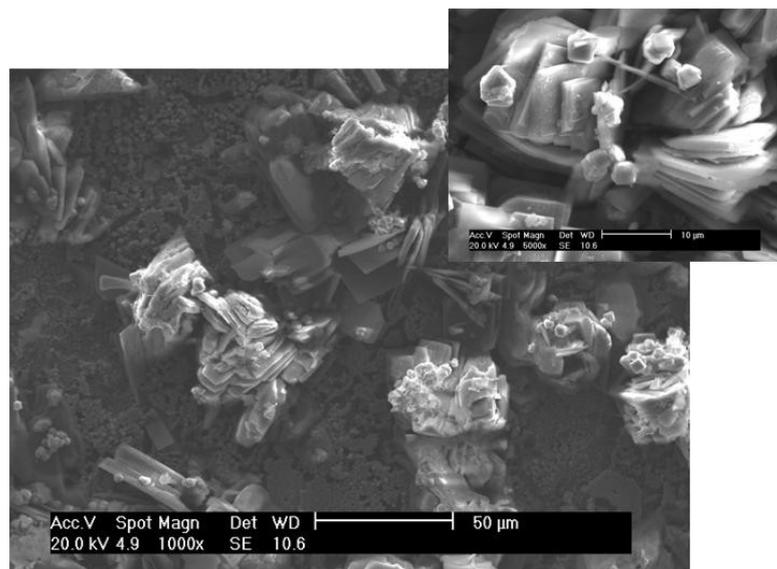


FIGURA 23. Micrografia da superfície do latão após ensaio de polarização anódica, mostrando intenso ataque da liga e formação de grande quantidade de produtos de corrosão. Idem no inserto com mais detalhes.

A análise semi-quantitativa dos produtos de corrosão por espectroscopia de energia dispersiva (EDX), FIG. 24 e TAB. 8, mostrou a presença de zinco e cobre nestes produto, e grande predominância de zinco no produto de corrosão, sugerindo o ataque seletivo deste metal na liga. O percentual em massa atribuído ao zinco foi 85%, enquanto a composição deste na liga de latão é de aproximadamente 32% em massa.

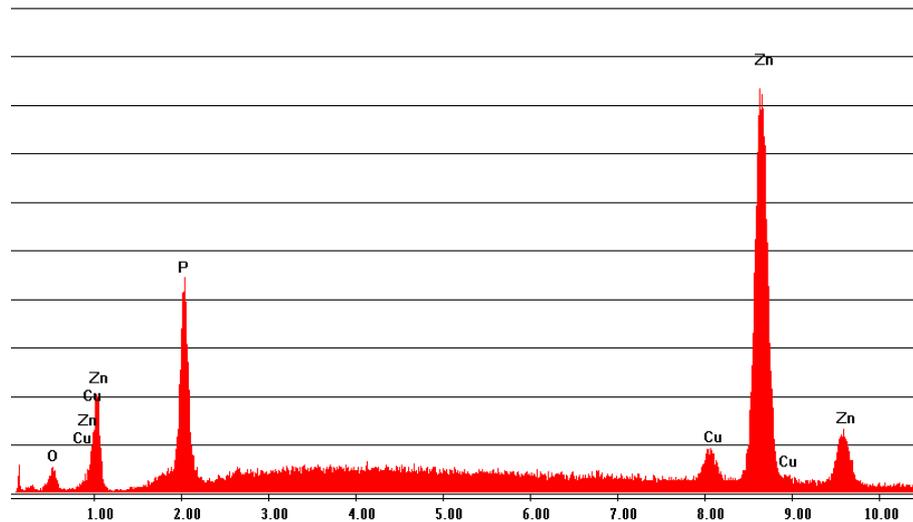


FIGURA 24. Espectro (EDX) dos produtos de corrosão da superfície de latão após ensaio de polarização anódica.

A TAB.8 mostra o resultado da análise do produto de corrosão formado durante polarização potenciodinâmica. A presença de altos teores de P indica a formação de fosfato de zinco na superfície da liga. Os resultados mostraram o ataque preferencial do zinco frente ao cobre, com formação de produtos insolúveis sobre a superfície da liga.

TABELA 8. Análise da área corroída sobre latão, após polarização potenciodinâmica.

| Elemento | % massa | % atômica |
|----------|---------|-----------|
| O K | 1,30 | 4,71 |
| P K | 7,96 | 14,86 |
| CuK | 5,72 | 5,20 |
| ZnK | 85,02 | 75,23 |

4.2.2 Cobre

A superfície mostrada na FIG. 25 corresponde à camada de cobre obtida por eletrodeposição sobre a base de latão, antes do ensaio de imersão seguido de polarização. Esta camada proporciona excelente cobertura, cobrindo e corrigindo grande parte das imperfeições, devido às suas características de nivelamento e de abrilhantamento da base, mas pequenos defeitos são observados nesta.

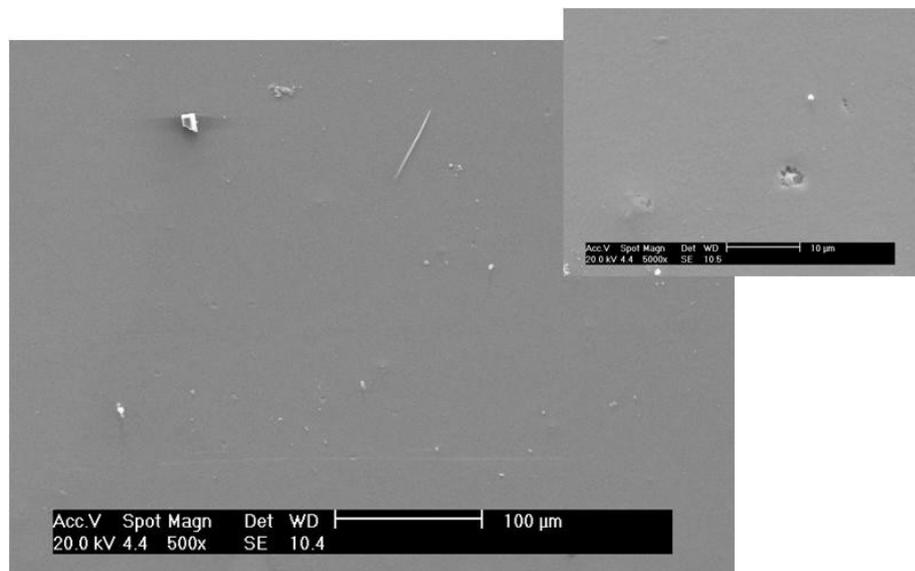


FIGURA 25. Micrografia da superfície do cobre antes da imersão no meio corrosivo, mostrando pequenos defeitos . No inserto os pequenos defeitos são salientados.

O ensaio de polarização anódica causou intenso ataque da camada de cobre, em várias áreas, provavelmente iniciado nas regiões de defeito/porosidades nesta camada e resultou na remoção de grandes áreas desta camada. O ataque corrosivo resultou na exposição de crescentes áreas do substrato (latão) ao meio corrosivo. Este último sofreu intenso ataque, resultando em uma superfície altamente porosa, conforme ilustrado na FIG. 26 e sugerido anteriormente na análise dos resultados de espectroscopia de impedância.

Comparando-se a superfície do latão após ensaio de polarização com a do latão exposto na base dos defeitos da camada de cobre, observa-se que o ataque corrosivo do latão como substrato foi mais profundo que no caso do latão como

chapa. Isto sugere a intensificação do processo de corrosão do latão pela formação de pilhas galvânicas entre o cobre e o latão exposto sob os defeitos da camada de cobre.

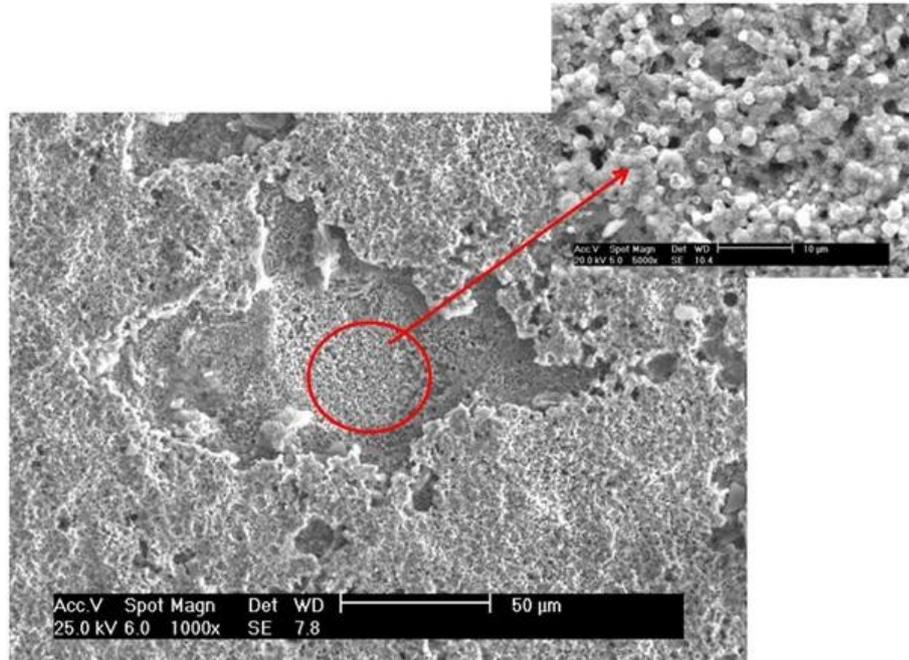


FIGURA 26. Micrografia da superfície do cobre após ensaio de polarização anódica, mostrando intenso ataque da liga e formação de grande quantidade de produtos de corrosão. Idem no inserto com mais detalhes.

A FIG. 27 mostra o espectro EDX da área corroída e a TAB. 9 indica os percentuais obtidos. A análise por EDX da região corroída mostrou além de cobre, também o zinco proveniente do substrato. Os altos teores de fósforo e oxigênio sugerem a presença de fosfatos precipitados na superfície do material corroído. A presença de altos teores de cloreto na área corroída mostra a forte influência deste na iniciação e propagação do processo corrosivo. O potássio é proveniente do meio.

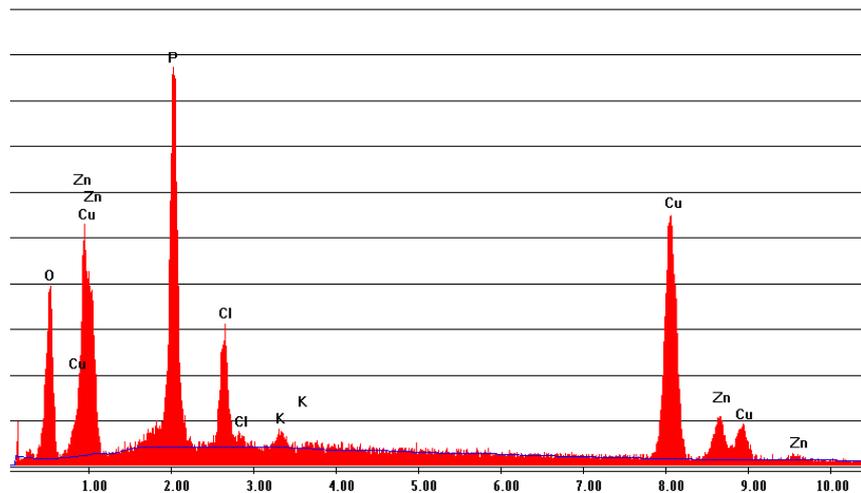


FIGURA 27. Espectro (EDX) dos produtos de corrosão da superfície de com revestimento de cobre após ensaio de polarização anódica

TABELA 9. Análise por EDX da região corroída na superfície da camada de cobre sobre latão, após ensaio de polarização anódica.

| Elemento | % massa | % atômica |
|----------|---------|-----------|
| O(K) | 13,59 | 33,50 |
| P(K) | 15,91 | 20,27 |
| Cl(K) | 4,83 | 5,37 |
| K (K) | 0,76 | 0,77 |
| Cu(K) | 53,42 | 33,16 |
| Zn(K) | 11,49 | 6,93 |

4.2.3 Níquel

É muito difícil a obtenção de revestimentos isentos de defeitos. A FIG. 28 mostra a superfície da camada de níquel eletrodepositada sobre camada de cobre. Em destaque são mostradas pequenas irregularidades/defeitos presentes no revestimento, as quais podem atuar como regiões de início do processo de corrosão. O níquel possui a desvantagem de, ao sofrer corrosão, gerar íons que, em contato com a pele, causam reações alérgicas (dermatite de contato). A camada de níquel ao ser corroída, pode resultar na exposição do metal substrato

(cobre) e, conseqüentemente, formação de pilhas galvânicas, as quais, por sua vez, aceleram o processo corrosivo.

Os processos de eletrodeposição do níquel têm grande aplicação prática, devido a este revestimento consistir em uma camada muito resistente, dura e que também, como o cobre, dá nivelamento à superfície, cobrindo imperfeições da base e proporcionando brilho ao revestimento. Comercialmente, é comum a aplicação das camadas de cobre e níquel na preparação das bijutérias com revestimento final de ouro. Tanto o revestimento de cobre quanto o de níquel têm propriedades de nivelamento e de abrilhantamento. A vantagem da aplicação da camada de cobre antes do revestimento de níquel é econômica, uma vez que o cobre chega a custar até cinco vezes menos que o níquel e seu revestimento possui uma capacidade niveladora maior que a do níquel.

Os resultados deste trabalho sugerem que o uso de camada níquel sobre cobre deveria ser evitado devido a possibilidade de ataque corrosivo da camada de níquel resultar na exposição do substrato de cobre com formação de pilhas galvânicas entre o substrato e o revestimento, favorecendo a continuação do processo corrosivo e liberação de quantidades significativas de íons de níquel, que são alergênicos. A FIG. 29 mostra a superfície da camada de níquel após ensaio de polarização anódica, notando-se formação de produtos de corrosão sobre toda a superfície

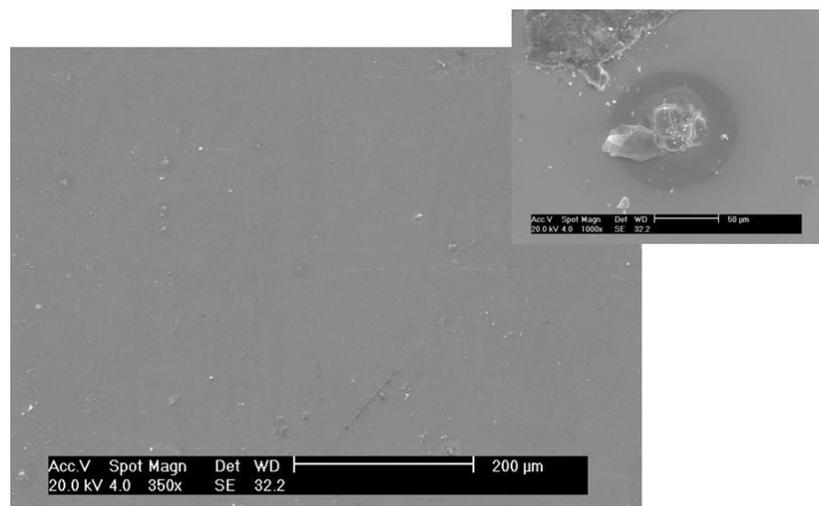


FIGURA 28. Micrografia da superfície do níquel antes da imersão no meio corrosivo, mostrando pequenos defeitos . No inserto os pequenos defeitos são salientados.

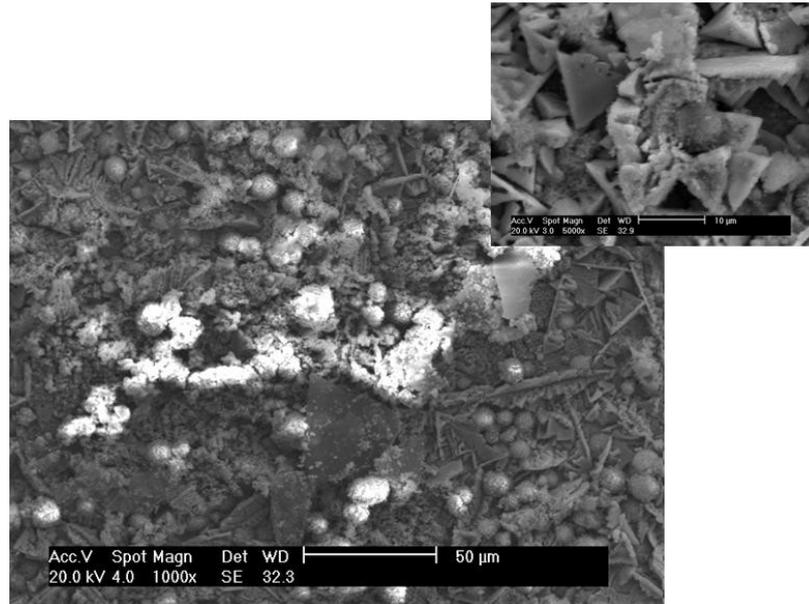


FIGURA 29. Micrografia da superfície do níquel após ensaio de polarização anódica, mostrando ataque generalizado. Idem no inserto com mais detalhes.

4.2.4 Bronze branco

A camada de bronze branco eletrodepositada sobre a camada de cobre foi estudada para avaliar seu potencial como revestimento substituto do níquel em objetos que têm contato com o corpo, devido ao níquel causar reações alérgicas em grande número de usuários. Entretanto, a viabilidade de aplicação da camada de bronze é limitada em função de algumas peculiaridades que devem ser analisadas antes da substituição do revestimento de bronze pelo níquel, a saber:

- (1) A espessura da camada de bronze é de três a quatro vezes menor que a de níquel (ordem de 1,5 a 2,0 μm contra 4 a 6 μm para níquel), porém o tempo necessário para aplicação desta espessura é bem maior, da ordem de 10-12 minutos, devido à velocidade de deposição dos banhos galvânicos de bronze branco ser geralmente lenta.
- (2) A manutenção do banho galvânico de bronze é muito mais complexa do que a do níquel, devido ao banho de níquel ter apenas um metal e o controle da manutenção deste ser muito simples, de forma que operadores experientes conseguem controlá-lo mesmo sem análise química. De maneira oposta, no banho de bronze é preciso controlar a co-deposição simultânea de três metais com proporcionalidade e manutenção de brilho. O

processo de deposição de bronze necessita do suporte contínuo de um laboratório químico com auxílio de instrumentos, como o de espectroscopia de absorção atômica (AAS).

- (3) Os processos galvânicos para aplicação do revestimento de bronze são alcalinos cianídricos, com alto teor de cianeto em suas composições, tendo a necessidade de grande controle dos efluentes gerados por este processo.

A FIG. 30 mostra a camada de bronze branco antes da imersão no meio de ensaio. É claramente observado que esta camada também contém pequenos defeitos que estão distribuídos sobre toda a superfície. Estes permitem a exposição do substrato (cobre) ao meio corrosivo e formação de micropilhas. Todavia, é esperado que a pilha galvânica entre cobre e bronze é menos eficiente que a formada entre cobre e níquel. A superfície da camada de bronze após ensaio de polarização é mostrada na FIG. 31.

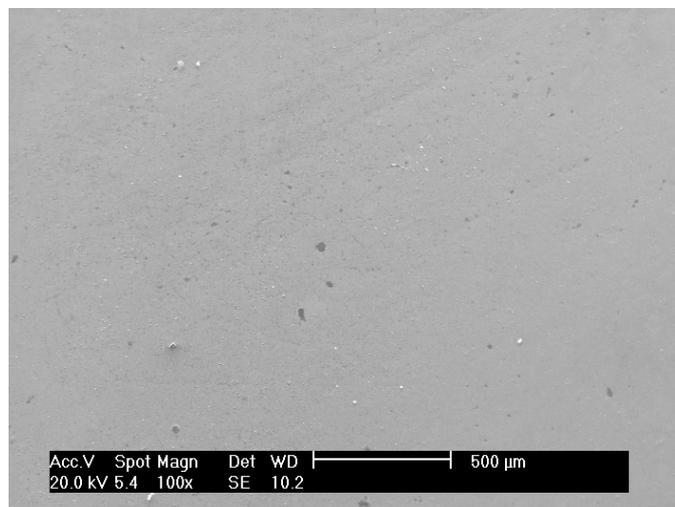


FIGURA 30. Micrografia do revestimento de bronze branco sobre camada de cobre antes do ensaio de imersão. Pequenos defeitos também são observados na superfície.

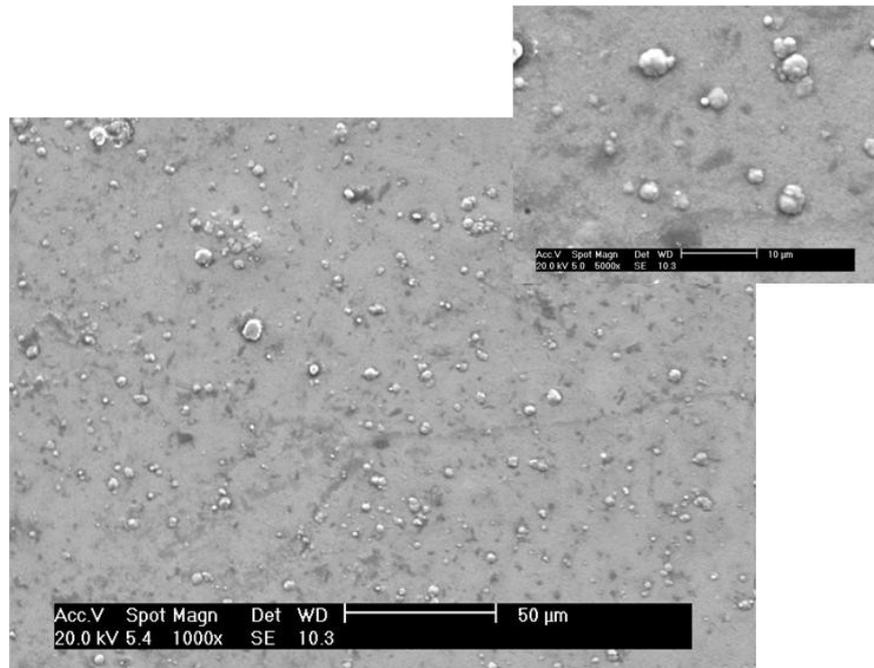


FIGURA 31. Micrografia da superfície de bronze após ensaio de polarização anódica, mostrando preservação do revestimento da liga e formação de produtos de corrosão protegendo a superfície. Idem no inserto com mais detalhes.

A FIG. 31 mostra a formação de produtos de corrosão precipitados sobre áreas localizadas, provavelmente as regiões de defeito no revestimento de bronze, com exposição do substrato. Considerando que o produto de solubilidade do fosfato de cobre $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ é $1,4 \times 10^{-37}$ [66] é muito provável que os precipitados observados após ensaio de imersão e polarização correspondam a este composto. O efeito da deposição de produtos insolúveis pode ser benéfico, retardando a corrosão ao causar o cobrimento do substrato, isto é, atuando como barreira entre o substrato e o meio corrosivo. Nota-se também que grande parte da superfície do revestimento de bronze foi preservada, mesmo após o ensaio de polarização.

O espectro de energia dispersiva (EDX) obtido sobre uma das regiões com depósito (FIG. 32) mostra predominância do cobre e estanho, isto é, dos principais elementos do bronze (liga Sn-Cu) e pequenas quantidades de Zn. Vale ressaltar que no espectro não foi observado pico referente a oxigênio, embora este tenha sido observado nos espectros dos produtos de corrosão obtidos para os demais materiais testados. Este resultado pode ser explicado pela pequena proporção de área com produtos precipitados, bem como pela dissolução de

pequenas quantidades de cobre, seguido por sua re-deposição sobre as regiões atacadas, vedando parcialmente as porosidades do revestimento. Os resultados da análise por EDX são mostrados na TAB. 9.

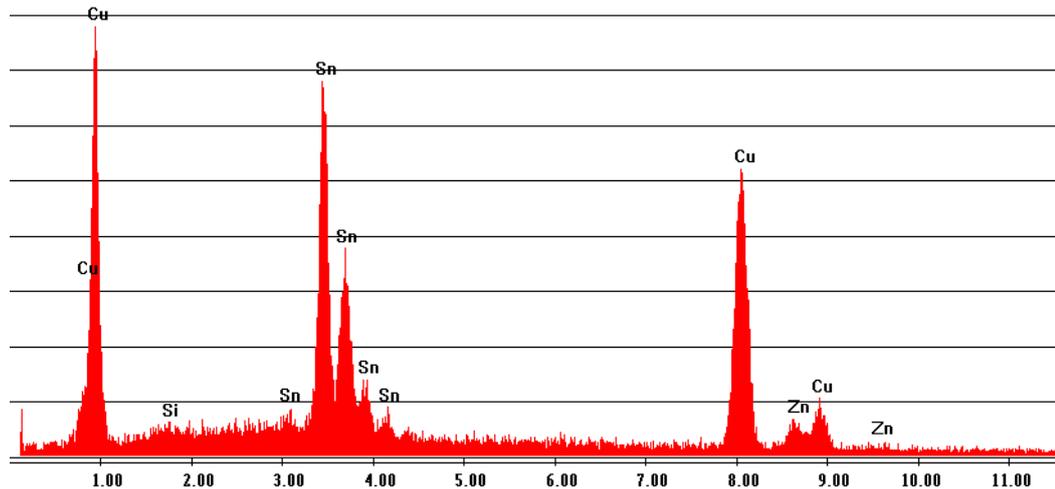


FIGURA 32. Espectro (EDX) dos produtos de corrosão da superfície com revestimento de bronze após ensaio de polarização anódica

Apesar do ataque corrosivo observado, não ocorreu remoção da camada de bronze. Deve-se salientar que a espessura da camada de bronze adotada neste trabalho foi bem inferior ($1,5 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$) às espessuras das camadas de cobre ou níquel (faixa de $4 \text{ a } 7 \mu\text{m}$) mas, apesar disso, esta foi preservada, enquanto aquelas foram intensamente atacadas. Considerando-se que a composição do bronze branco utilizado como camada eletrodepositada neste estudo foi de: 55% de cobre, 35% de Sn e 10% de Zn, porcentagens estas em massa, e observando-se que a análise da superfície após a polarização detectou presença de cerca de 55% de Cu, 37% de Sn, e 7% de Zn, TAB. 9, esta análise comprova que a liga foi preservada mesmo após a polarização anódica. O Si analisado é devido a contaminação, estando presente em baixos teores.

A FIG. 33(a) mostra a superfície de uma placa sobre a qual foi realizado ensaio de polarização anódica. A região ensaiada é indicada nesta figura por uma seta. Esta ficou bem preservada após o ensaio, apesar da ocorrência de ataque localizado. A micrografia de áreas corroídas, FIG. 33 (b), mostra a deposição de produtos de corrosão que dificultam o acesso do meio corrosivo ao substrato

TABELA 10. Análise semi-quantitativa da superfície do revestimento de bronze branco após ensaio de imersão e de polarização anódica.

| Elemento | % massa | % atômica |
|----------|---------|-----------|
| Si K | 0,62 | 1,67 |
| Sn L | 37,37 | 24,04 |
| Cu K | 54,75 | 65,79 |
| Zn K | 7,27 | 8,49 |

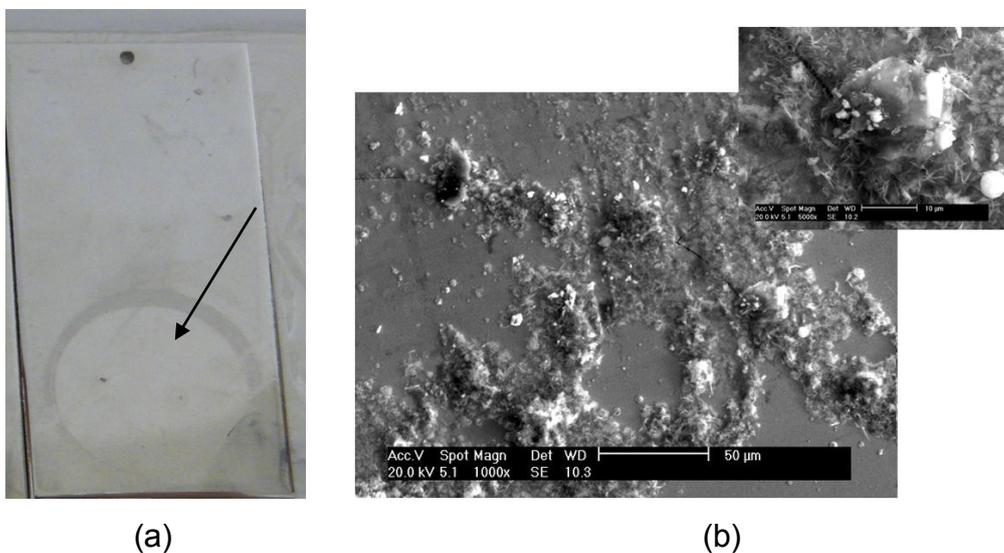


FIGURA 33. Macrografia e micrografia da superfície com revestimento de bronze após sete dias imersão e polarização anódica mostrando (a) área ensaiada com camada bem preservada e (b) regiões onde ocorreu ataque corrosivo e precipitação de produtos de corrosão.

4.2.5 Observação das regiões expostas ao meio corrosivo por sete dias e submetidas a polarização anódica

Na FIG. 34 são apresentadas as macrografias de amostras dos quatro metais estudados após sete dias de imersão na solução tamponada de fosfato (PBS) e polarização anódica. Nota-se grande modificação da área exposta ao meio corrosivo em comparação às demais áreas das placas de latão, cobre e níquel. Entretanto, a superfície ensaiada do bronze branco mostrou-se pouco

afetada. A superioridade do revestimento de bronze branco frente às demais superfícies fica evidenciada nesta Figura.

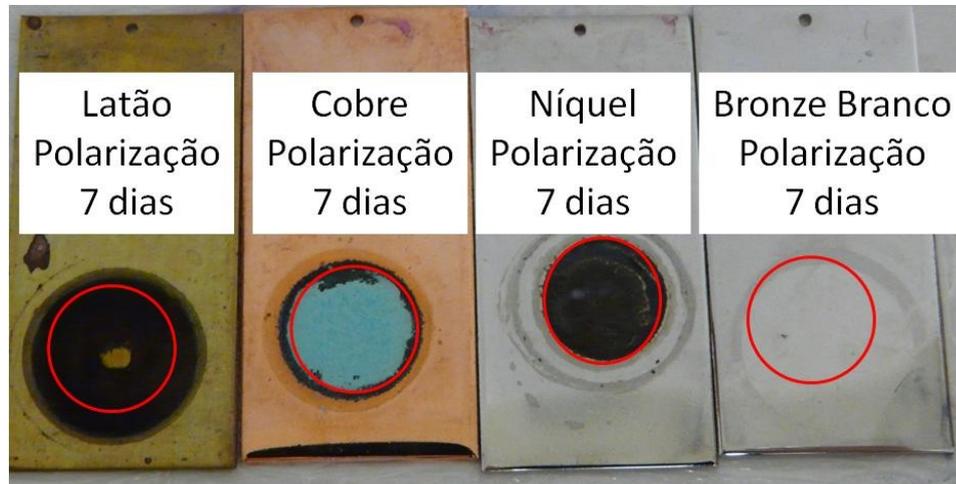


FIGURA 34. Macrografias das amostras de latão, cobre, níquel e bronze branco, mostrando a região exposta ao meio de ensaio (solução tamponada de fosfato (PBS)) por imersão durante sete dias, seguido por ensaio de polarização anódica.

4.3 Caracterização eletroquímica dos materiais com camada de ouro

O comportamento de resistência à corrosão dos materiais com revestimento de ouro foi avaliado em dois meios: uma solução tamponada de fosfato (PBS) que é utilizada para simular meios fisiológicos e uma solução que simula o suor humano (suor sintético) [65]. Este último meio foi usado, uma vez que os materiais investigados, são utilizados como revestimentos decorativos em bijuterias e, portanto, entram em contato com o suor, que é o meio corrosivo que causa a deterioração do material.

4.3.1 Comparação dos resultados eletroquímicos obtidos nas soluções PBS e suor sintético

As FIG. 35 a 37 comparam as curvas de polarização anódica obtidas após sete dias de imersão em solução PBS e suor sintético referentes às camadas de níquel, cobre e bronze branco, todas com revestimento de ouro. O

latão não foi testado como substrato para camada de ouro pois é sempre usado como base para revestimentos de cobre, níquel ou bronze branco.

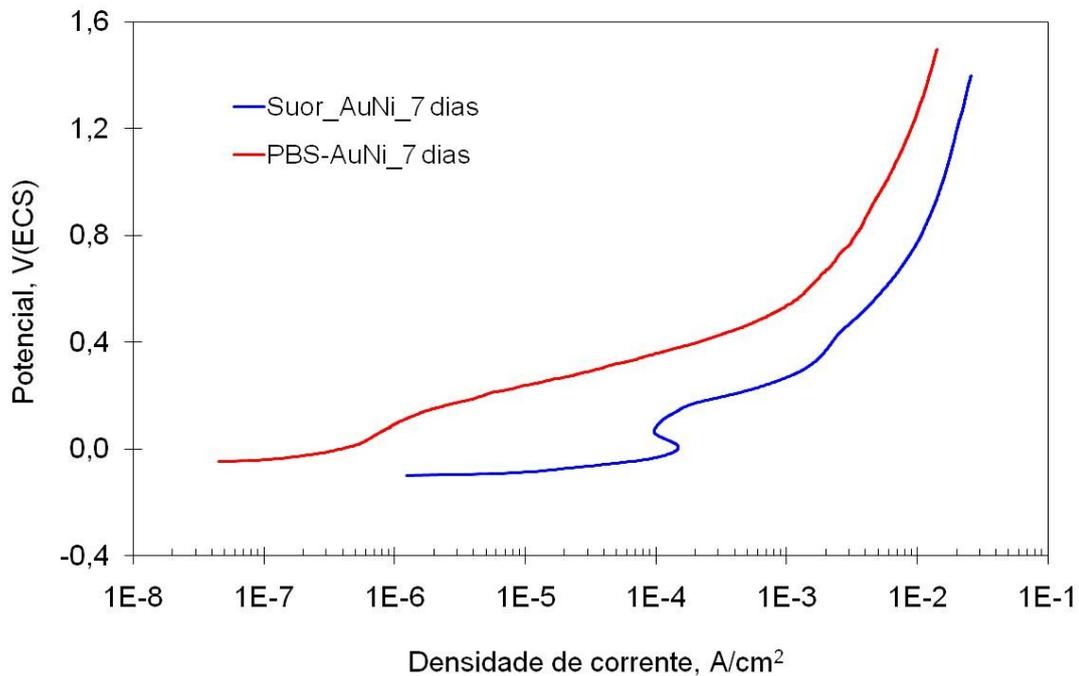


FIGURA 35. Curvas de polarização anódica para camada de níquel com revestimento de ouro após sete dias de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS) ou em suor sintético.

A densidade de corrente para a camada de níquel como substrato sob revestimento de ouro aumenta continuamente com o aumento do potencial indicando a presença de um filme superficial permeável, o qual possibilita a passagem de corrente através dele. As taxas no meio de suor sintético são muito superiores mas apresentam pequena diminuição em potenciais próximos a zero, provavelmente pela precipitação de produtos pouco solúveis que não causam proteção efetiva da superfície. A corrente em seguida aumenta, até atingir uma densidade de corrente limite, dependente do meio de ensaio.

Diferentemente do níquel, as curvas de polarização do cobre com revestimento de ouro (FIG. 36) indicaram a presença de uma região passiva, que, em solução PBS, resistiu à quebra até potenciais da ordem de 0,7 V. As densidades de corrente para a solução de suor sintético foram bem superiores à de PBS em toda a faixa de polarização estudada, o que mostra a menor resistência dos materiais com revestimento de ouro, neste meio. O aumento de

densidade de corrente observado em 0,8V no suor sintético não pode ser associado à quebra de filme passivo, uma vez que neste potencial as correntes já eram muito elevadas para serem típicas de filmes passivos.

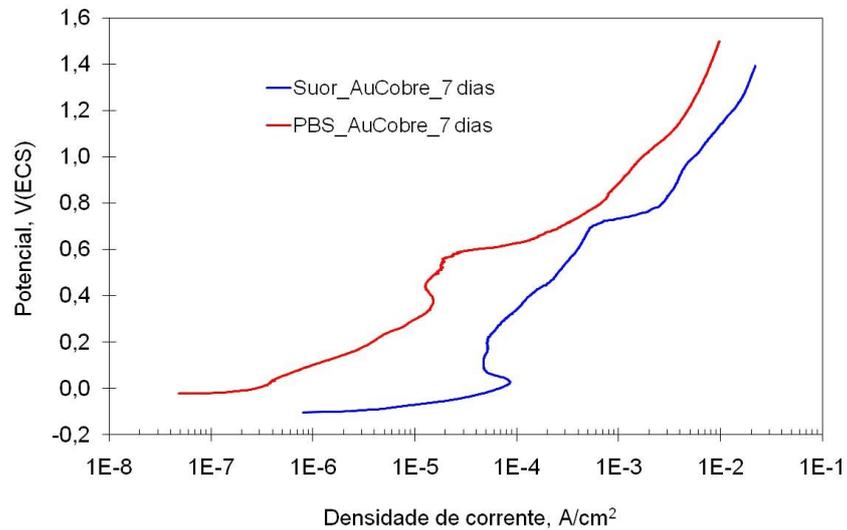


Figura 36. Curvas de polarização anódica para camada de cobre com revestimento de ouro após sete dias de imersão em solução tamponada de fosfato (PBS) e suor sintético.

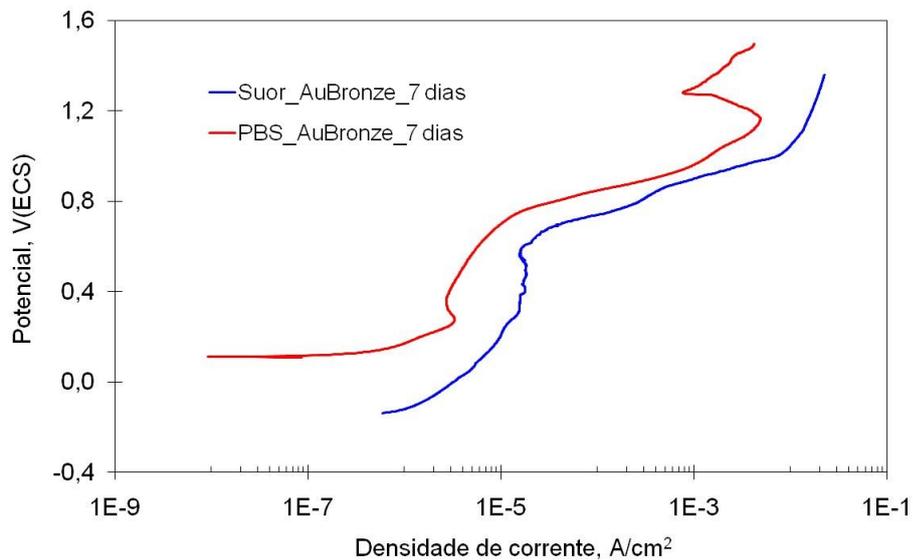


FIGURA 37. Curvas de polarização anódica para camada de bronze com revestimento de ouro após sete dias em solução tamponada de fosfato (PBS) e suor sintético.

As curvas de polarização para bronze branco com revestimento de ouro (FIG. 37) indicam uma faixa de potencial em que o material encontra-se passivo nas duas soluções, PBS e suor sintético. Esta passividade é quebrada em potenciais da ordem de 0,8 V para o meio de PBS e, da ordem de 0,7 V para o suor sintético. O filme passivo é mais permeável em presença de suor sintético, observando-se densidades de corrente na região passiva bem superiores para este último meio.

Os resultados mostraram densidades de corrente bem maiores para os três tipos de materiais em presença do suor sintético, o que mostra que este é significativamente mais corrosivo, que a solução PBS. Isto pode ser explicado pela maior corrosividade do suor sintético em relação à solução PBS, particularmente devido aos maiores teores de cloreto (cerca de três vezes maior), bem como a sua maior acidez (pH 5,0) em comparação com a solução PBS. Estes resultados mostram a necessidade de condições altamente oxidantes para possibilitar a quebra do filme passivo na superfície da bronze com revestimento de ouro, seja em meios neutros ou levemente ácido. Também indicam a influência do teor de cloreto na resistência do filme à quebra.

As FIG. 38 (a) e (b) permitem comparar os três materiais testados com revestimento de ouro nos dois meios de ensaio adotados. O material com maior resistência à corrosão foi o bronze branco e o de menor resistência entre os três, foi o níquel. Esta classificação foi similar à observada nos ensaios de polarização para os metais testados sem camada de ouro. Todavia, não corresponde à observada pelos ensaios de EIE e a densidade de corrente no potencial de corrosão. Isto sugere que a formação de produtos solúveis do níquel durante polarização é a causa de sua menor resistência em comparação aos demais substratos.

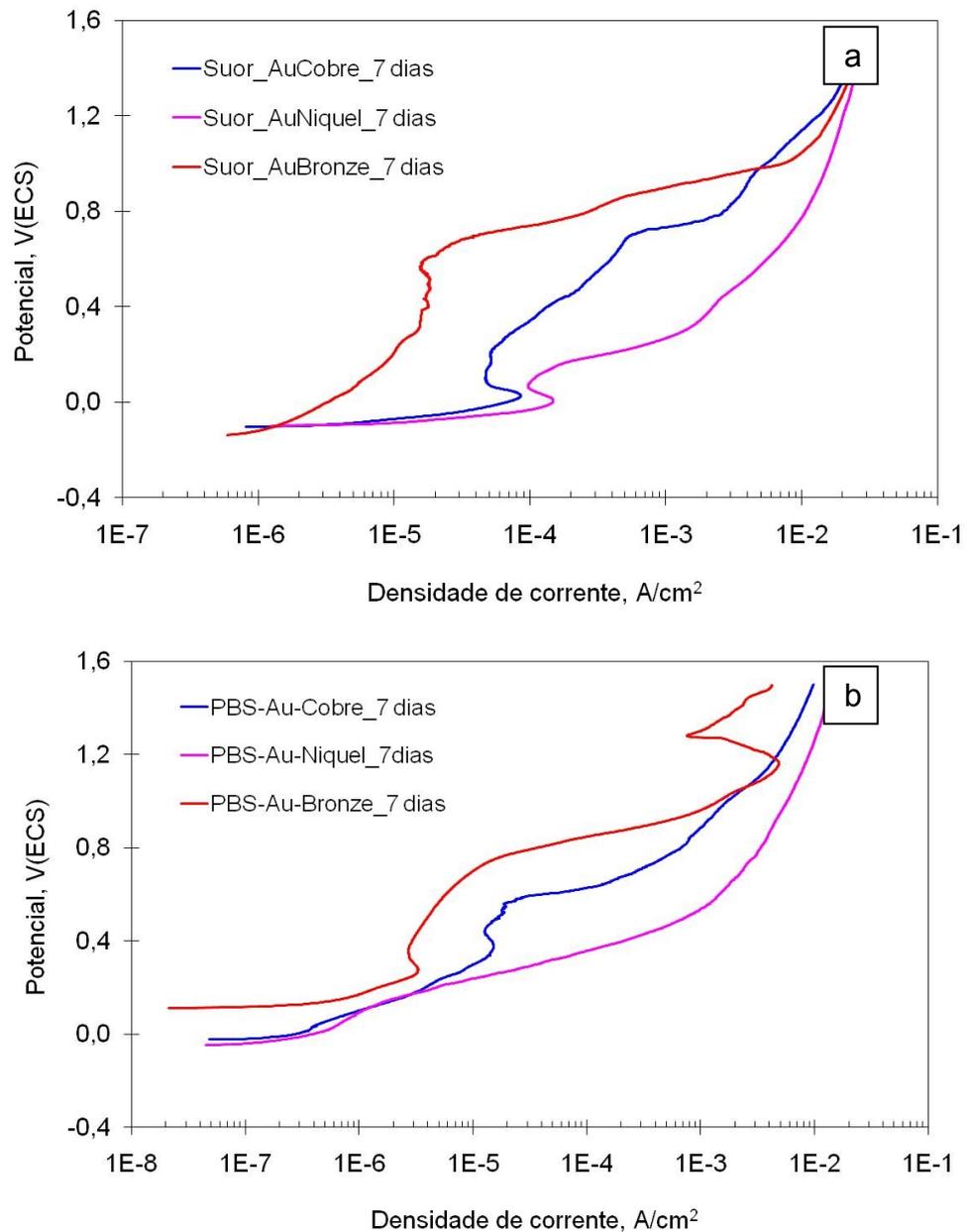


FIGURA 38. Curvas de polarização anódica para cobre, níquel e bronze branco com camada de ouro após sete dias de imersão em (a) suor sintético e (b) solução PBS.

Considerando-se que ambas as soluções de ensaios testadas resultaram na mesma classificação dos materiais testados, optou-se pelo uso da solução PBS devido à sua maior facilidade de preparação, a ser inodora, bem como ao fato de ser bastante utilizada para simulação de meios fisiológicos.

4.3.2. Comparação dos resultados eletroquímicos para amostras com revestimentos de ouro de 18K e 24 K sobre camadas de níquel e bronze.

Curvas de polarização potenciodinâmica para substratos de níquel ou bronze com revestimentos obtidos de dois tipos diferentes de banhos de ouro, 18K e 24K, sobre camadas de bronze e níquel, são mostradas na FIG. 39.

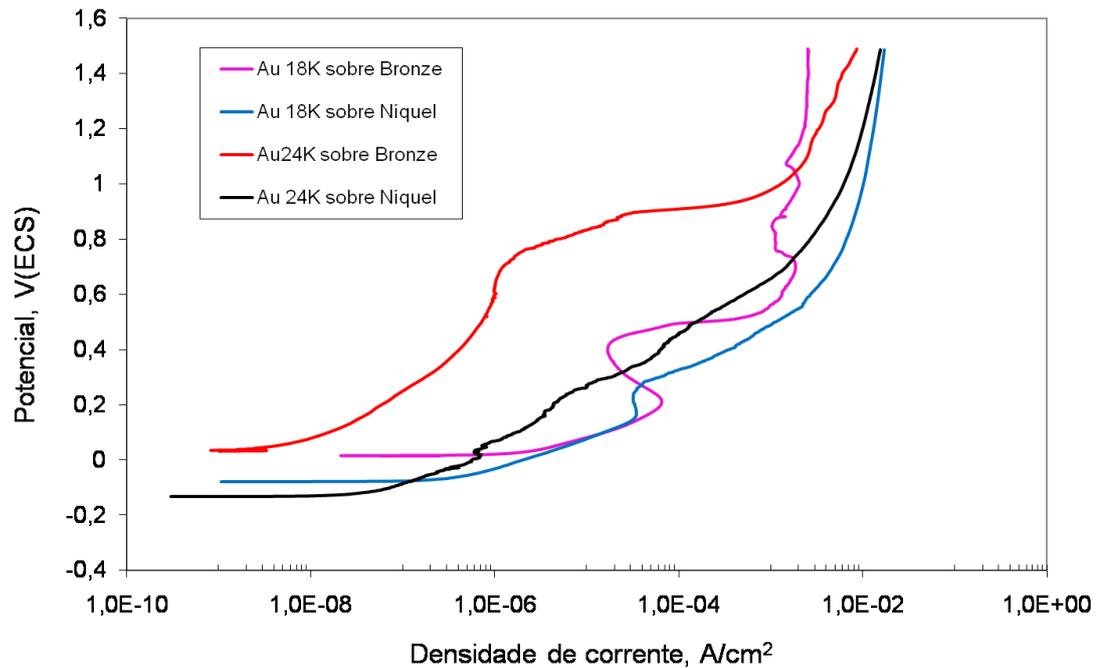


FIGURA 39. Curvas de polarização potenciodinâmica para níquel e bronze branco com revestimento de ouro 18K e 24K.

As curvas de polarização mostram que para a camada de ouro 18K não é observado de forma clara e distinta uma diferenciação entre o comportamento dos dois substratos, níquel e bronze branco, provavelmente devido às propriedades inferiores de proteção desta camada em comparação à de 24K. Para este último tipo de revestimento, observa-se uma clara distinção entre os comportamentos de resistência à corrosão dos dois substratos, níquel e bronze branco, com correntes de corrosão bem inferiores para este último substrato.

4.4. Ensaio de Citotoxicidade

Com os resultados de viabilidade celular projetados em gráfico, em relação à concentração do extrato das amostras em teste, foram obtidas as curvas de viabilidade celular.

Todo material que apresentar a curva de viabilidade celular acima da linha do IC_{50%} é considerado não tóxico, como o controle negativo. O material que apresentar a curva abaixo ou cruzar a linha do IC_{50%} é considerado citotóxico, como o controle positivo. O IC_{50%} é obtido na intersecção da curva de viabilidade celular com a linha de 50% de viabilidade celular (FIG.40).

4.4.1 Avaliação da citotoxicidade de camadas de bronze, cobre e níquel sem revestimento de ouro

Os materiais bronze, cobre e níquel usados como substrato, sem revestimento de ouro, foram avaliados quanto à citotoxicidade e os resultados são mostrados na TAB. 11 e FIG. 40.

TABELA 11. Resultados do percentual de viabilidade celular do bronze, Cu e Ni obtidas pelo método de incorporação do vermelho neutro

| Concentração Extrato (%) | % de Viabilidade Celular ± cv | | | | |
|-----------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | Controle negativo | Controle Positivo | Amostra Bronze | Amostra Cobre | Amostra Níquel |
| 100 | 98±15 | 8±7 | 93±12 | 16±5 | 10±1 |
| 50 | 104±7 | 99±6 | 91±4 | 12±9 | 74±8 |
| 25 | 106±5 | 101±7 | 96±5 | 8±11 | 84±5 |
| 12,5 | 107±3 | 107±12 | 100±5 | 10±3 | 109±12 |
| 6,25 | 103±4 | 60±4 | 63±19 | 58±11 | 101±1 |

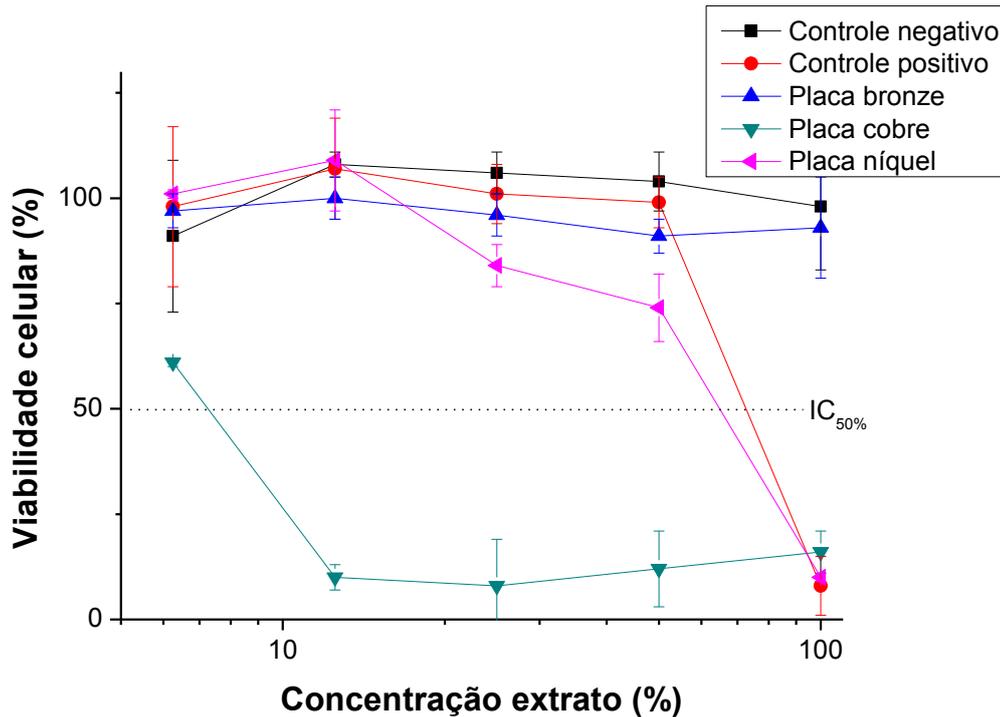


FIGURA 40. Curvas de viabilidade celular obtidas do ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para placas de Ni, Cu e bronze branco.

Na FIG. 40 estão apresentadas as curvas de viabilidade celular das placas de níquel, cobre e bronze branco, sem revestimento de ouro. Somente a curva do bronze branco está situada acima da linha do IC_{50%}, como o controle negativo, portanto não apresentou citotoxicidade, enquanto que o cobre e o níquel mostraram curvas cruzando a linha do índice de citotoxicidade, assim como o controle positivo. As placas de Cu e Ni apresentaram IC_{50%} correspondentes a 7% e a 69%, respectivamente. Portanto o Cu mostrou nível de toxicidade muito maior que o Ni, cerca de 10 vezes maior.

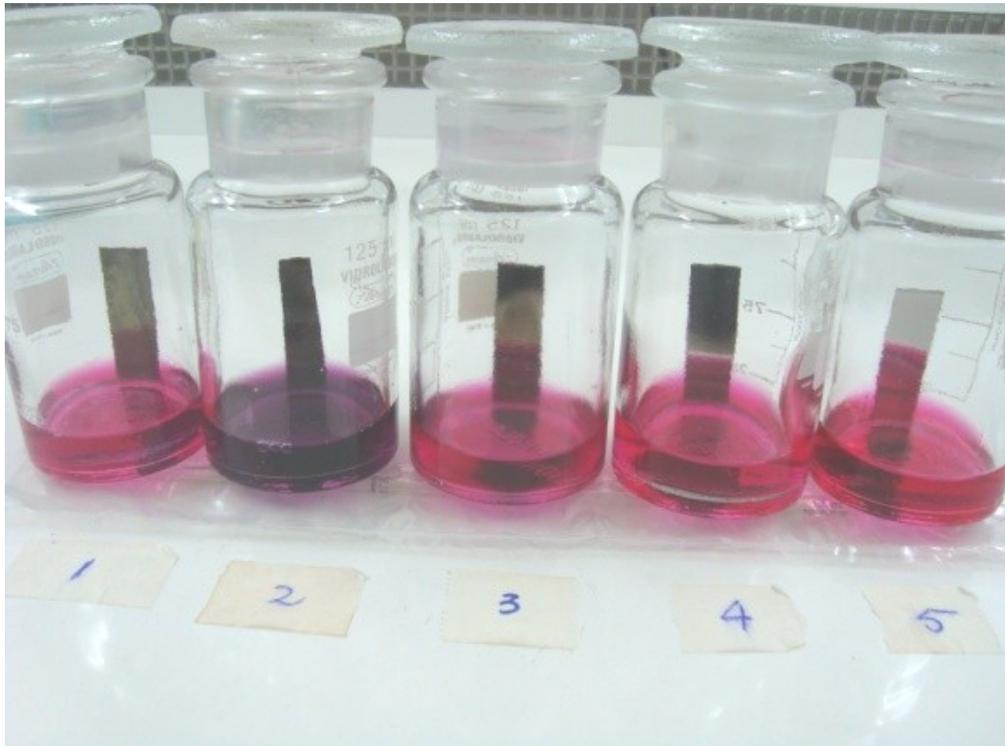


FIGURA 41. Amostras com camadas de (1) latão, (2) cobre, (3) níquel, e (4) bronze sobre cobre e (5) bronze sobre níquel, sem revestimento de ouro, para obtenção do extrato usado no ensaio de citotoxicidade.

4.4.2. Avaliação da citotoxicidade de camadas do substratos de latão, cobre, níquel e bronze branco com revestimento de ouro 18K

Foram testados quatro tipos de substratos com revestimentos de 18K. Todas as amostras mostraram grau de citotoxicidade elevados. A FIG. 41 ilustra como foram obtidos os extratos utilizados no ensaio de citotoxicidade.

Os resultados dos níveis de viabilidade celular dos substratos de Ni, Cu, bronze e latão, recobertos com camadas de ouro 18K no teste de citotoxicidade são mostrados na TAB.12 e FIG. 42.

TABELA 12. Resultados do percentual de viabilidade celular do níquel, cobre, bronze e latão recobertos com camada de Au 18K, obtidos no teste de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.

| Concentração Extrato (%) | % de Viabilidade Celular \pm cv | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------|----------------|-------------------|------------------|
| | Controle negativo | Controle Positivo | Amostra 1 (Ni) | Amostra 2 (Cu) | Amostra 3(Bronze) | Amostra 4(Latão) |
| 100 | 76 \pm 20 | 1 \pm 0 | 3 \pm 18 | 1 \pm 8 | 1 \pm 9 | 1 \pm 18 |
| 50 | 111 \pm 5 | 15 \pm 10 | 28 \pm 13 | 20 \pm 19 | 28 \pm 3 | 38 \pm 19 |
| 25 | 107 \pm 20 | 65 \pm 16 | 79 \pm 12 | 77 \pm 5 | 56 \pm 18 | 53 \pm 21 |
| 12,5 | 93 \pm 6 | 88 \pm 13 | 85 \pm 12 | 56 \pm 20 | 76 \pm 20 | 57 \pm 10 |
| 6,25 | 103 \pm 4 | 60 \pm 4 | 63 \pm 19 | 58 \pm 11 | 82 \pm 6 | 57 \pm 3 |

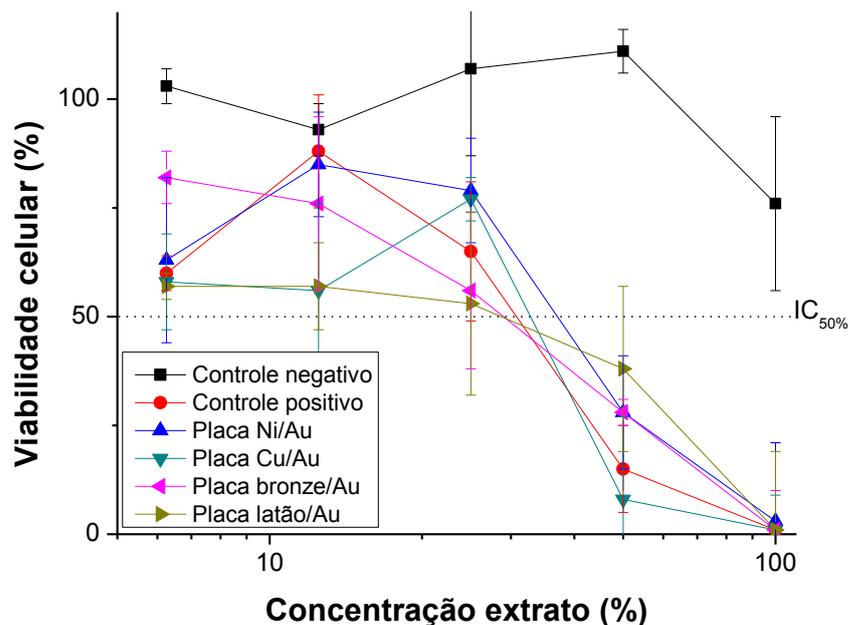


FIGURA 42. Curvas de viabilidade celular obtidas do ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para o níquel, cobre, bronze e latão com revestimento de ouro 18K.

Todos os substratos com este tipo de camada (Au 18K) apresentaram citotoxicidade, até mesmo o bronze branco que puro, sem revestimento, não se mostrou citotóxico. É interessante notar que todos os materiais utilizados como substratos e revestidos com Au 18K apresentaram as curvas de viabilidade

celular cruzando a linha do $IC_{50\%}$, indicando citotoxicidade. Estes resultados foram inesperados, particularmente para o bronze branco. Os índices de citotoxicidade com valores entre 35 a 40%, principalmente para o bronze, indica que a liga de ouro 18K empregada é a principal responsável pela citotoxicidade. Há necessidade de maior investigação deste revestimento, uma vez que o presente resultado sugere a não utilização do mesmo em aplicações que resultem em contato com o corpo humano. Como a liga de Au 18K é composta por Au, Cu e Cd e sabendo-se que tanto o Cu como o Cd são elementos que podem causar citotoxicidade, optou-se, a partir destes resultados, a utilização de revestimentos de ouro 24K nos estudos subsequentes.

4.4.3. Avaliação da citotoxicidade de camadas de cobre, níquel e bronze branco com revestimento de Au 24K

Outros ensaios de citotoxicidade foram realizados nos substratos de cobre, níquel e bronze branco com revestimento de ouro 24K. Os resultados obtidos estão apresentados na TAB. 13 e FIG. 43. Todas as amostras apresentaram as curvas de viabilidade celular acima da linha do $IC_{50\%}$, como o controle negativo, portanto são consideradas não citotóxicas. Somente o controle positivo cruzou a linha do índice de citotoxicidade, mostrando ser citotóxico.

TABELA 13. Resultados do percentual de viabilidade celular do níquel, cobre e bronze recobertos com camada de Au 24K, obtidos no teste de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.

| Concentração Extrato (%) | Viabilidade celular (%) \pm cv | | | | |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------|----------------|----------------|
| | Controle negativo | Controle positivo | Placa bronze/Au | Placa Cu/Au | Placa Ni/Au |
| 100 | 98 \pm 15 | 8 \pm 7 | 106 \pm 19 | 85 \pm 11 | 57 \pm 6 |
| 50 | 104 \pm 7 | 99 \pm 6 | 90 \pm 2 | 95 \pm 5 | 90 \pm 5 |
| 25 | 106 \pm 5 | 101 \pm 7 | 94 \pm 9 | 97 \pm 10 | 84 \pm 12 |
| 12,5 | 107 \pm 3 | 107 \pm 12 | 91 \pm 7 | 104 \pm 3 | 88 \pm 13 |
| 6,25 | 91 \pm 18 | 98 \pm 19 | 97 \pm 12 | 103 \pm 10 | 96 \pm 7 |

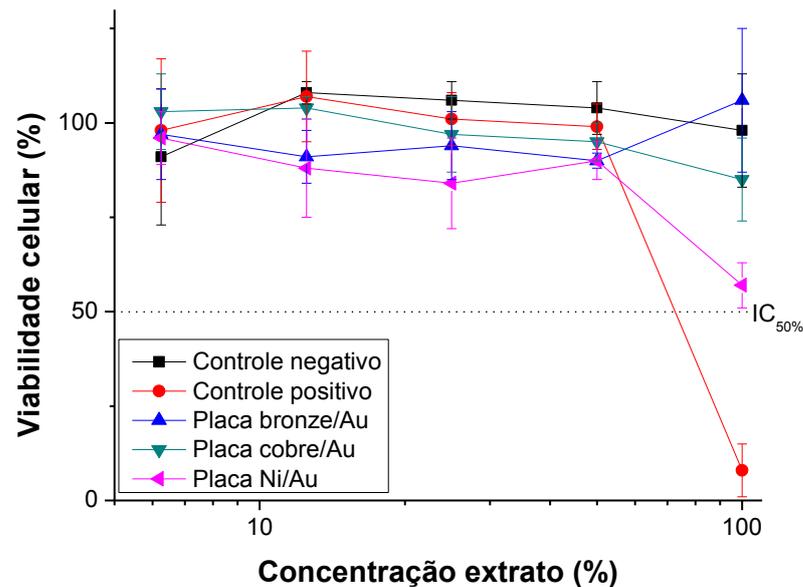


FIGURA 43. Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para placas de bronze, Cu e Ni recobertos com Au 24K.

4.5 Caracterização eletroquímica de camadas de cobre, níquel e bronze com camada de ouro 24K.

O comportamento eletroquímico das camadas de cobre, níquel e bronze branco revestidas com camada de ouro 24K, foi caracterizado por espectroscopia de impedância e monitorado ao longo do período de imersão, até sete dias de ensaio, quando foi realizado o ensaio de polarização anódica, sendo que em seguida as amostras foram removidas do meio corrosivo e guardadas para observação por microscopia eletrônica de varredura.

4.5.1 Monitoramento do comportamento eletroquímico dos materiais com camada ouro 24K por espectroscopia de impedância eletroquímica.

A camada de cobre com revestimento de ouro apresentou impedâncias bem superiores em relação ao cobre sem revestimento, conforme pode ser observado na FIG. 44 em comparação com a FIG.18. Os diagramas de Nyquist da Figura 44 mostram a evolução da impedância da camada de cobre com camada de ouro 24K, durante sete dias de imersão em solução PBS. A

impedância diminuiu gradativamente com o tempo de imersão, durante os sete dias de imersão. Tal comportamento mostra-se oposto ao do cobre, em que foi notado aumento de impedância com o tempo de ensaio. Estes resultados indicam o ataque contínuo do substrato sob os defeitos no revestimento, causando a remoção da camada de ouro de áreas cada vez maiores. A exposição do substrato e do revestimento, por sua vez, resulta na formação de pilhas galvânicas que favorecem o processo de corrosão, permitindo que esta se aprofunde pela camada do substrato. A separação evidente das áreas anódicas e catódicas, característica de corrosão localizada, impede a formação de produtos protetores sobre as áreas anódicas, favorecendo a continuação do processo de corrosão. Estes processos promovem a remoção de íons de cobre para o meio, os quais são citotóxicos.

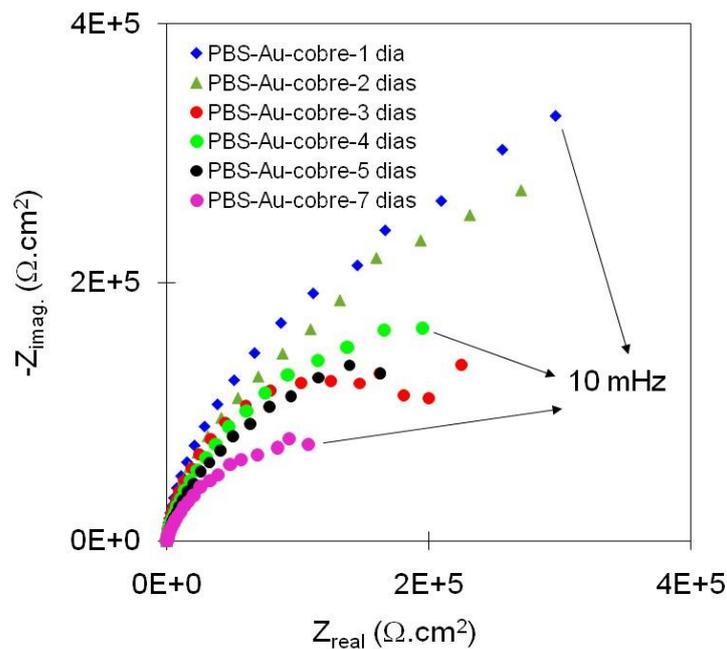


FIGURA 44. Evolução do comportamento eletroquímico de camada de cobre com revestimento de ouro, durante sete dias de imersão em solução PBS.

A FIG. 45 mostra evolução do comportamento eletroquímico da camada de níquel com revestimento de ouro. Os resultados mostram a diminuição contínua da impedância ao longo dos sete dias de imersão. Este resultado sugere a formação de produtos solúveis que não possuem efeito protetor sobre a área exposta do substrato ao meio corrosivo. Vale lembrar que nos ensaios de

polarização da camada de níquel, a corrente aumenta continuamente com o potencial, o que também sugere a formação de produtos solúveis no meio de ensaio. A exposição do substrato (camada de níquel) sob os defeitos do revestimento de ouro, particularmente devido à fina espessura deste, também resulta na formação de pilhas galvânicas e, conseqüentemente, intensificação do ataque do material que atua como anodo, no caso o níquel. É bem conhecido o fato de que quando metais dissimilares, são conectados eletricamente e eletroliticamente, há um fluxo de corrente entre eles. A taxa de corrosão do metal menos resistente aumenta, enquanto a do metal mais resistente diminui, comparativamente com aos seus comportamentos isolados, conforme relata Ramanathan [35].

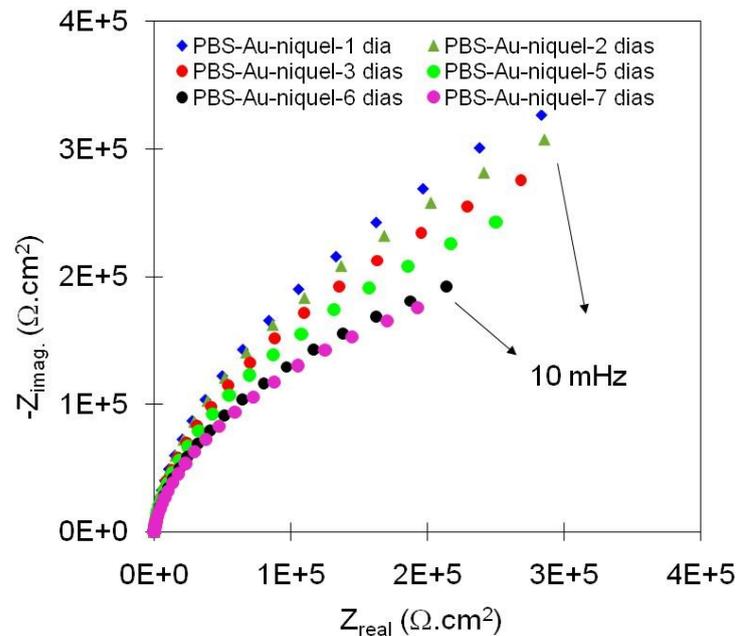


FIGURA 45. Evolução dos diagramas de Nyquist para a camada de níquel com revestimento de ouro, durante sete dias em solução PBS.

O monitoramento do comportamento eletroquímico por espectroscopia de impedância da camada de bronze branco com revestimento de ouro em função do tempo de ensaio é mostrado na FIG. 46. Observa-se um comportamento muito estável durante todo o período de imersão, verificando-se apenas uma pequena diminuição da impedância entre o sexto e o sétimo dia. Esta estabilidade foi comprovada pela observação da superfície após remoção do meio de ensaio,

notando-se que a superfície ainda apresentava-se brilhante e sem sinais de corrosão visíveis.

A superfície dos três tipos de camadas testadas com revestimento de ouro após sete dias de imersão em solução PBS é mostrada na FIG. 47. A maior estabilidade do bronze branco em relação às duas outras bases (níquel e cobre) é claramente comprovada. Isto se deve à maior resistência à corrosão do bronze branco, que mesmo sendo exposto ao meio corrosivo na base dos defeitos no revestimento e, apesar da formação das pilhas galvânicas com a camada de ouro, apresenta alta resistência ao ataque pelo meio. Ambas as camadas, níquel e cobre, apresentaram diminuição regular e contínua da impedância com o tempo de ensaio, mostrando degradação do material revestido com ouro ao longo do ensaio. Entre os dois tipos de base, cobre e níquel, o primeiro apresentou menor resistência à corrosão levemente inferior à do níquel. Estes resultados corroboram os obtidos por EIE para os mesmos materiais sem camada de ouro, apresentados anteriormente.

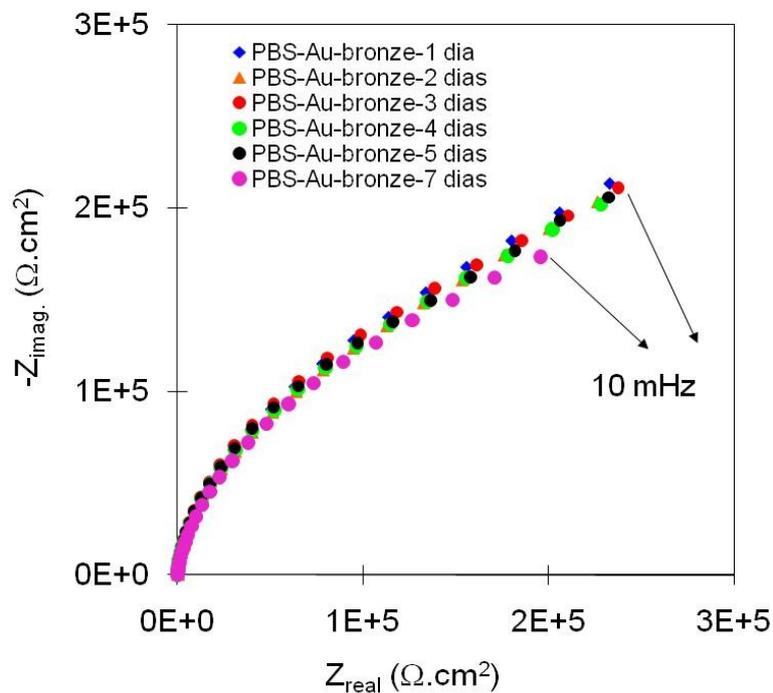


FIGURA 46. Evolução do diagrama de Nyquist para revestimento de ouro sobre bronze, durante sete dias em solução PBS.

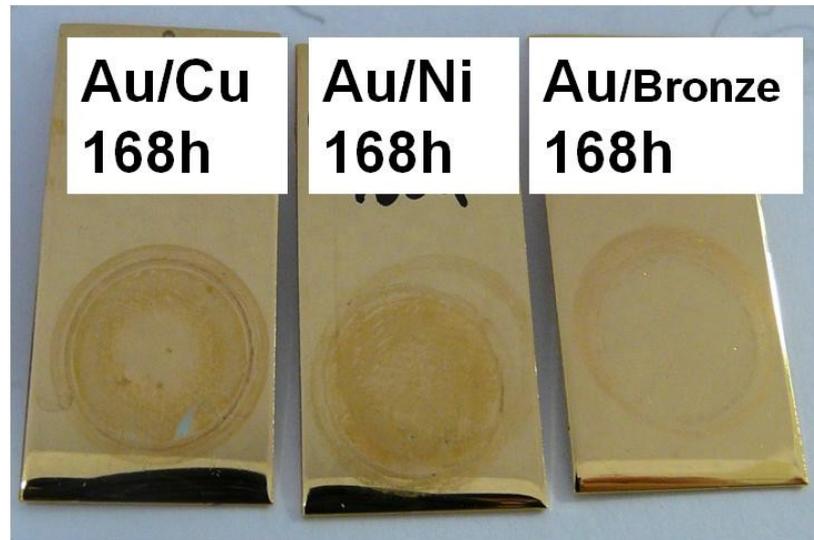


FIGURA 47. Macrografias das amostras de cobre, níquel e bronze branco com camada de ouro após sete dias de imersão em solução PBS.

4.5.2 Caracterização do comportamento eletroquímico dos materiais com camada ouro 24K por ensaios de polarização

Após imersão por sete dias na solução PBS, período em que o comportamento eletroquímico foi monitorado por EIE, realizou-se ensaio de polarização anódica. Os resultados obtidos são apresentados na FIG. 48. Os resultados desta figura mostram menores densidades de corrente para o bronze branco com revestimento de ouro. O efeito da camada de ouro, mesmo com fina espessura ($0,25 \mu\text{m}$), é evidenciado pela diminuição da diferença entre os três tipos de substrato, fazendo com que os resultados destes se aproximem, embora se mantenha a mesma classificação obtida pelos ensaios realizados sem o revestimento de ouro.

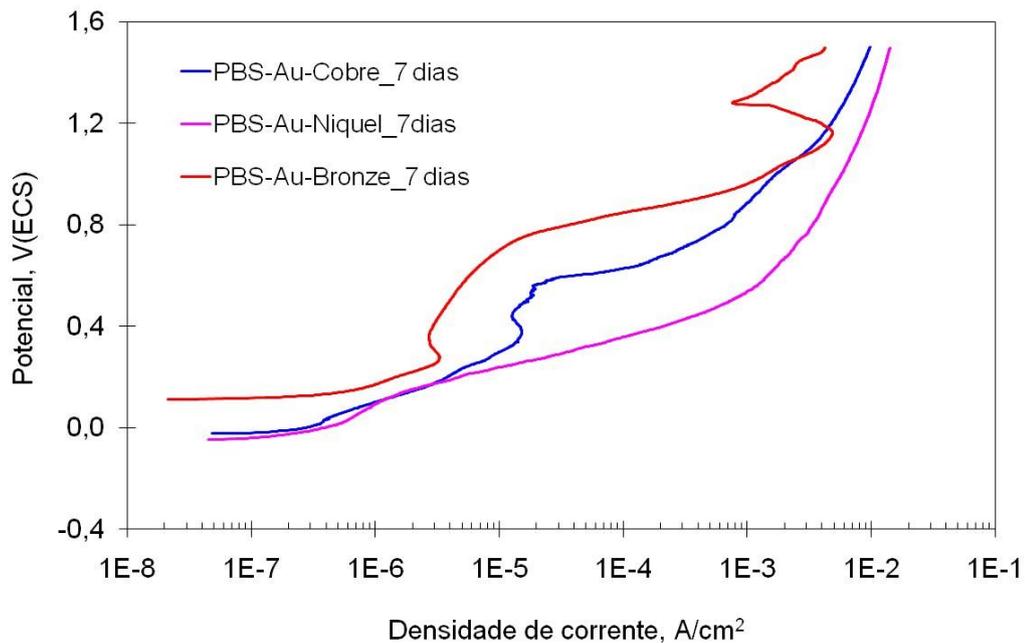


FIGURA 48. Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para cobre, níquel e bronze branco, com revestimento de ouro, após sete dias de imersão em solução PBS.

Observa-se para o bronze branco um grande aumento de corrente, característico de quebra de um filme protetor, em potenciais da ordem de 0,8 V. Para o cobre, todavia, o aumento de corrente se deu em potenciais entre 0,5 e 0,6 V. Acredita-se que a quebra da proteção ocorre pelo rompimento da camada de ouro nas regiões de menor resistência, correspondentes às áreas mais frágeis, que podem ser causadas por defeitos ou porosidades na camada. Esta quebra deve ocorrer em vários pontos, considerando a baixa espessura da camada de ouro e maior probabilidade de exposição do substrato. O níquel, de forma diferenciada, apresentou aumento contínuo de corrente, o que pode ser associado com a elevada solubilidade dos produtos de corrosão do níquel.

A curva de polarização do bronze branco mostra uma diminuição de corrente em potenciais próximos a 1,2 V, que poderia ser causada pela precipitação de produtos de corrosão insolúveis em consequência do elevado acúmulo de espécies resultantes da corrosão próximo à superfície metálica. Os produtos precipitados ao se exceder o limite de solubilidade geralmente são porosos e não protetores fornecendo um pequeno efeito de barreira parcial, o que levaria a pequena diminuição de corrente. O aumento de corrente em potenciais

de aproximadamente 1,3 V, pode ser explicado pela remoção dos produtos de corrosão da superfície do metal. Após o ensaio de polarização deste material, a área exposta ao meio ficou coberta por um produto de corrosão escuro, característico do óxido de cobre, conforme mostra a FIG. 49.

Ouro/bronze após sete dias



FIGURA 49. Macrografia da amostra de bronze com camada de ouro, mostrando área exposta ao meio corrosivo durante sete dias e então polarizada anodicamente.

O aparecimento de produto de corrosão escuro na superfície do bronze com camada de ouro não era esperado, pois não havia sido observado anteriormente após nenhum ensaio de imersão. Deve-se salientar que algumas vezes ocorre o escurecimento da superfície do bronze durante a vida útil do material, em alguns casos, mesmo durante a estocagem. Isto chamou a atenção para a necessidade de investigar melhor este fenômeno. Procurou-se, então, investigar em que potencial este produto se formaria. Com essa finalidade foram realizados ensaios de polarização cíclica com limites de corrente crescentes, especificamente com incrementos de 10, desde $0,1 \text{ mA/cm}^2$ até 10 mA/cm^2 . O aparecimento de produtos de corrosão escuros ocorreu apenas quando se atingiu o limite de 10 mA/cm^2 . As curvas de polarização obtidas para os diversos limites de corrente estabelecidos, são mostradas nas FIG. 50 a 53.

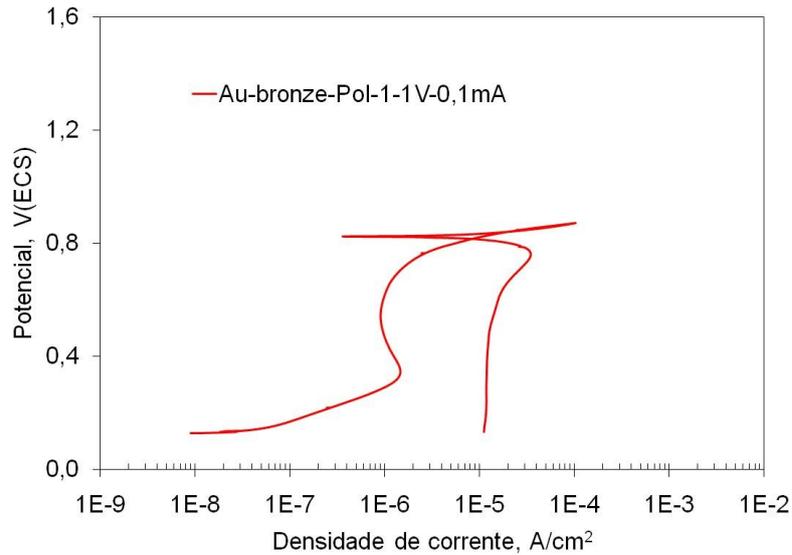


FIGURA 50. Curva de polarização cíclica de bronze com camada de ouro obtida em solução PBS para limite de densidade de corrente correspondente a 10^{-4} A/cm^2

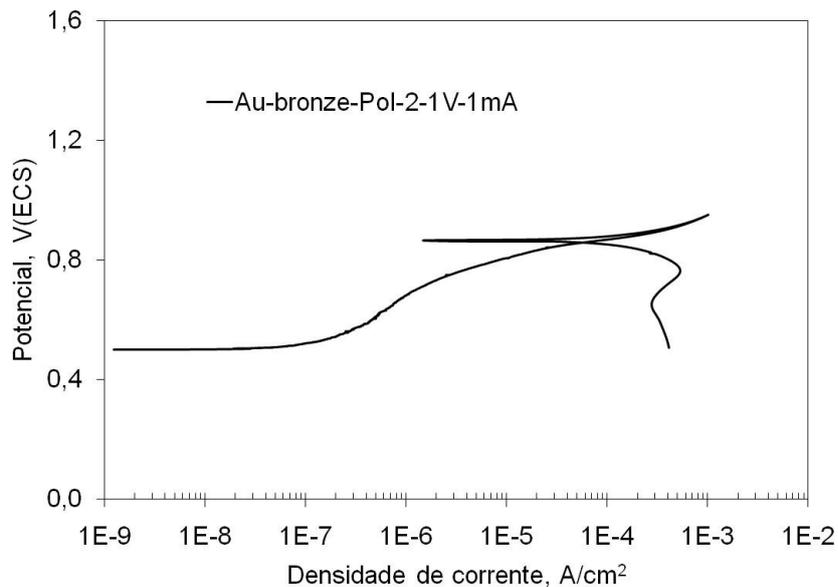


FIGURA 51. Curva de polarização cíclica de bronze com camada de ouro obtida em solução PBS para limite de densidade de corrente correspondente a 10^{-3} A/cm^2

A FIG. 51 mostra que em potenciais de aproximadamente 0,8 V a corrente apresenta tendência de aumento com o potencial, mas, o limite de corrente estabelecido não foi suficiente para permitir a quebra irreversível do filme

passivo. De fato, as densidades de corrente logo após a reversão do sentido de polarização foram coincidentes com as obtidas na direção direta, e um potencial de corrosão mais nobre em relação ao inicial, é indicado. Estes resultados mostram que a densidade de corrente obtida não foi suficiente para destruir o filme superficial. Isto foi comprovado por observação da superfície após polarização. Entretanto, quando o limite de densidade de corrente estabelecido como 10 mA/cm^2 , a curva de polarização da FIG. 52 foi obtida. Neste último caso, observou-se a presença de escurecimento da superfície da amostra. Observou-se também grande histerese, indicando baixa tendência à repassivação após se atingir densidades de corrente muito elevadas.

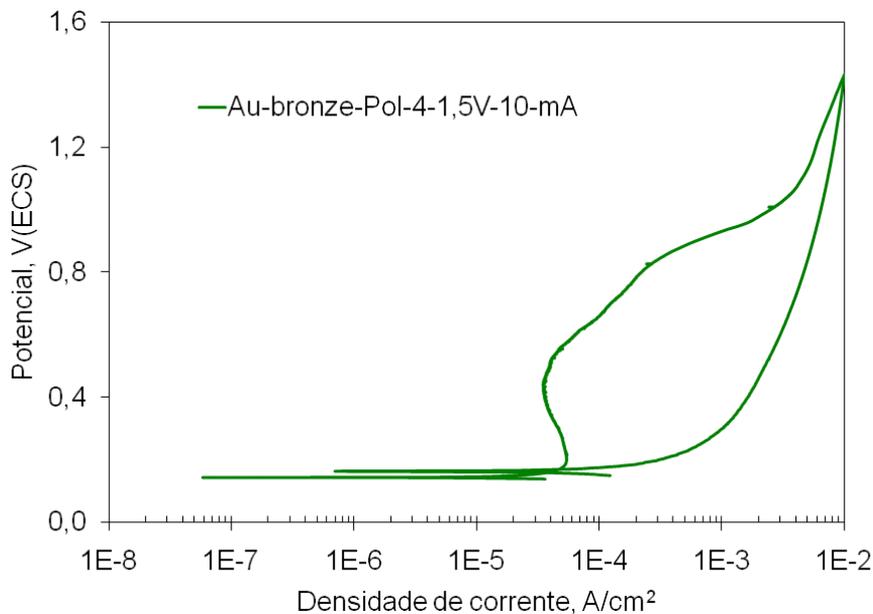


FIGURA 52. Curva de polarização cíclica de camada de bronze com camada de ouro obtida em solução PBS para limite de densidade de corrente de 10^{-2} A/cm^2 .

A comparação das três curvas anteriores é mostrada na FIG. 53. Os resultados indicam que potenciais de oxidação e correntes relativamente baixas, podem favorecer a formação de um filme superficial, o que é indicado pelo enobrecimento do potencial e diminuição da corrente entre a primeira e a segunda polarização. Todavia, apenas condições correspondentes a densidades de corrente

elevadas e potenciais muito oxidantes, podem levar à formação de produtos escuros, conforme ilustra a FIG. 54.

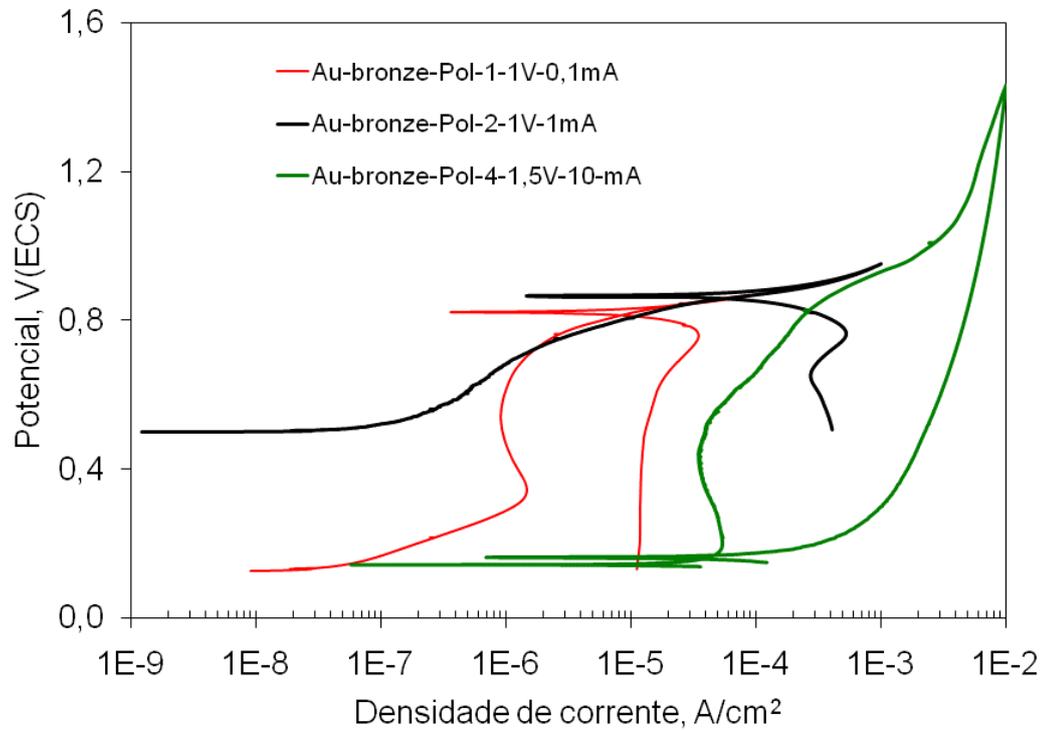


FIGURA 53. Curvas de polarização cíclica de bronze com camada de ouro obtidas para limites de densidade de corrente crescentes.

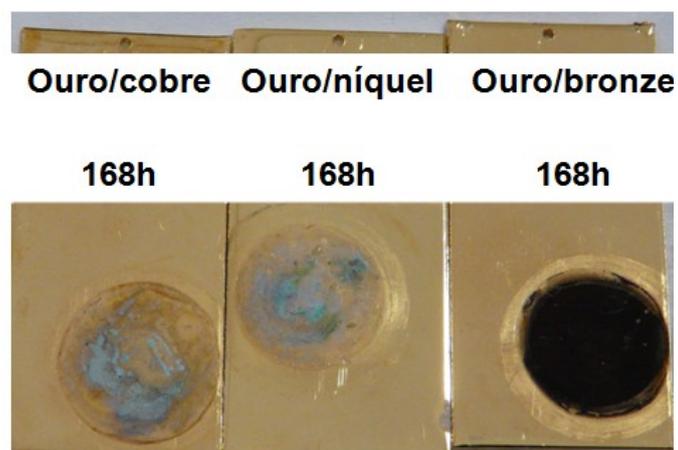


FIGURA 54. Macrografias dos corpos-de-prova de cobre, níquel e bronze branco com revestimento de ouro, após sete dias de imersão em solução PBS e ensaio de polarização anódica.

4.5.3 Caracterização da superfície das camadas de níquel, cobre e bronze com revestimento de ouro 24K após polarização.

Vale salientar que no caso das bases cobre e níquel, os produtos de corrosão apresentaram cor azul-esverdeada após polarização, e também regiões onde ainda se notava a presença da camada de ouro. Para o bronze os produtos de corrosão se apresentaram de forma uniforme sobre toda a superfície exposta ao meio. Estes resultados foram confirmados por observação das superfícies por MEV, após o ensaio de polarização, cujas micrografias são apresentadas nas FIG. 55 a 57. É claramente notado que há preservação da camada de ouro em alguns áreas da superfície, tanto sobre a camada de cobre quanto de níquel, enquanto que o ataque nas amostras com camada de bronze resultou em remoção generalizada desta camada. Apesar do ataque generalizado sobre toda a superfície deste último tipo de amostra, a FIG. 55 mostra pites em várias regiões, conforme indicado no detalhe desta Figura.

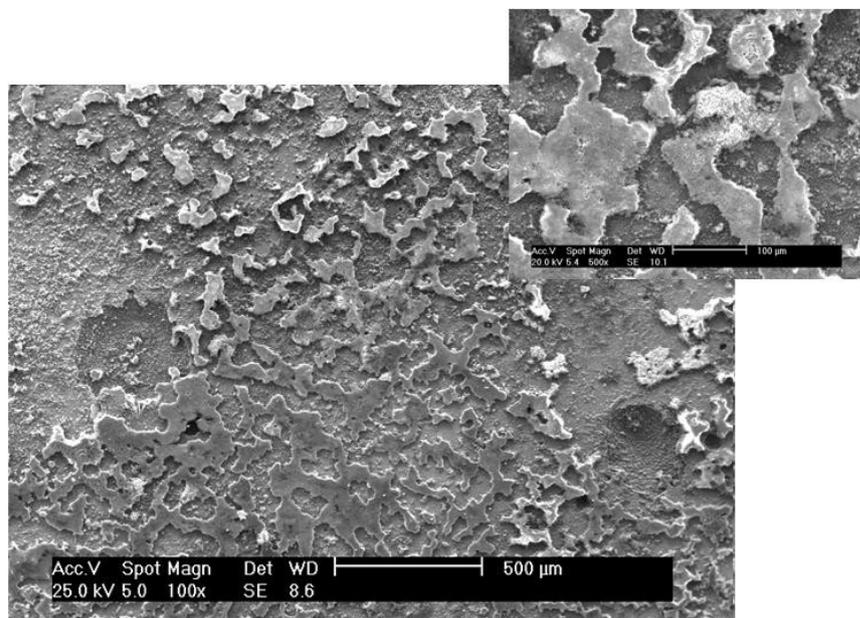


FIGURA 55. Micrografia da superfície de camada de cobre com revestimento de ouro após imersão por sete dias em solução tamponada de fosfato e polarização.

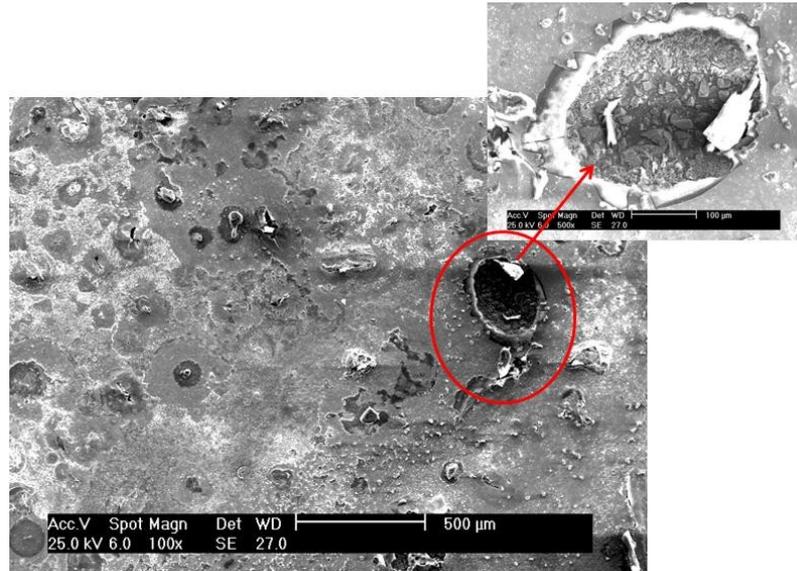


FIGURA 56. Micrografia da superfície de camada de níquel com revestimento de ouro após imersão por sete dias em solução tamponada de fosfato e polarização.

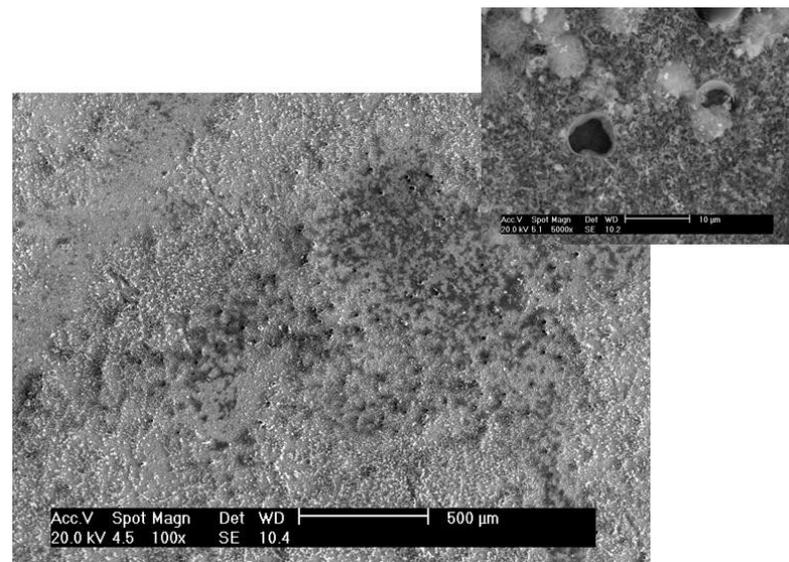


FIGURA 57. Micrografia da superfície de camada de bronze com revestimento de ouro após imersão por sete dias em solução tamponada de fosfato e polarização.

Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) na região de produtos de corrosão formados durante a polarização de camada de bronze com revestimento de ouro, cujo resultado é mostrado na FIG. 58 e na TAB.13, mostra a presença dos componentes principais da base (cobre e estanho), além da contribuição da camada de ouro e de componentes do meio (fósforo, cloreto). Considerando-se que na liga de bronze, o teor de cobre é cerca de 1,5 vezes maior do que o do estanho, e que no produto de corrosão tem-se

praticamente a mesma concentração destes dois elementos (cerca de 20% em massa), a exposição do substrato ao meio corrosivo causa o ataque seletivo do estanho, conforme seria esperado.

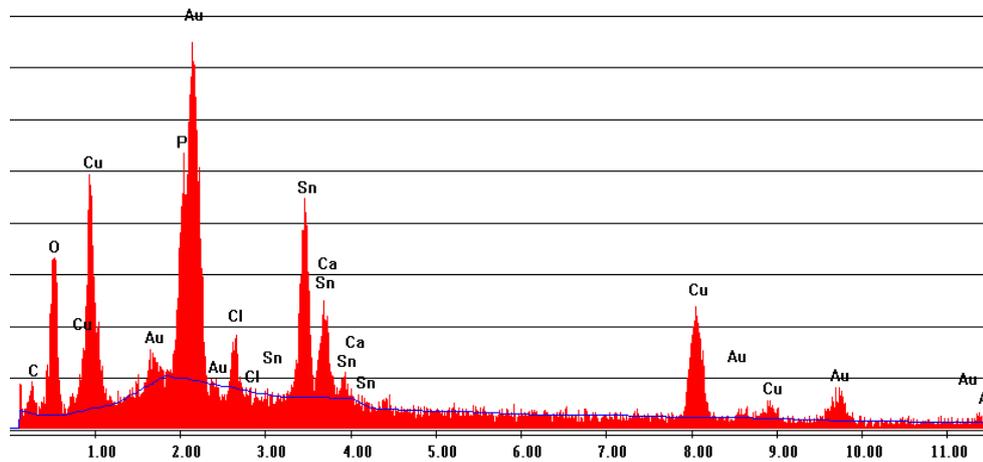


FIGURA 58. Espectro EDX na área de produtos de corrosão sobre camada de bronze branco com revestimento de ouro após sete dias de imersão e polarização anódica.

TABELA 14. Análise da área com produtos de corrosão sobre camada de bronze com revestimento de ouro, após sete dias de imersão em PBS e polarização anódica.

| Elemento | % massa | % atômica |
|----------|---------|-----------|
| C (K) | 6,21 | 21,65 |
| O (K) | 16,05 | 41,97 |
| P (K) | 5,41 | 7,31 |
| Cl(K) | 2,05 | 2,42 |
| Sn(L) | 21,05 | 7,42 |
| Ca(K) | 0,41 | 0,43 |
| Cu(K) | 18,92 | 12,46 |
| Au(L) | 29,90 | 6,35 |

Os óxidos de estanho em geral não apresentam coloração escura, enquanto que a cor mostrada na superfície do bronze com camada de ouro após polarização é típica do óxido de cobre. A literatura [67] relata que a oxidação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ para CuO , o qual apresenta coloração escura, pode ocorrer em meios aquosos, como é o caso deste trabalho. Nos altos potenciais e corrente aplicados durante a polarização, as condições para esta oxidação podem ocorrer.

4.5.4 Efeito do revestimento de ouro 24K no comportamento eletroquímico das bases cobre, níquel e bronze.

As FIG. 59 a 64 permitem avaliar o efeito das camadas de ouro no comportamento eletroquímico das camadas de cobre, níquel e bronze.

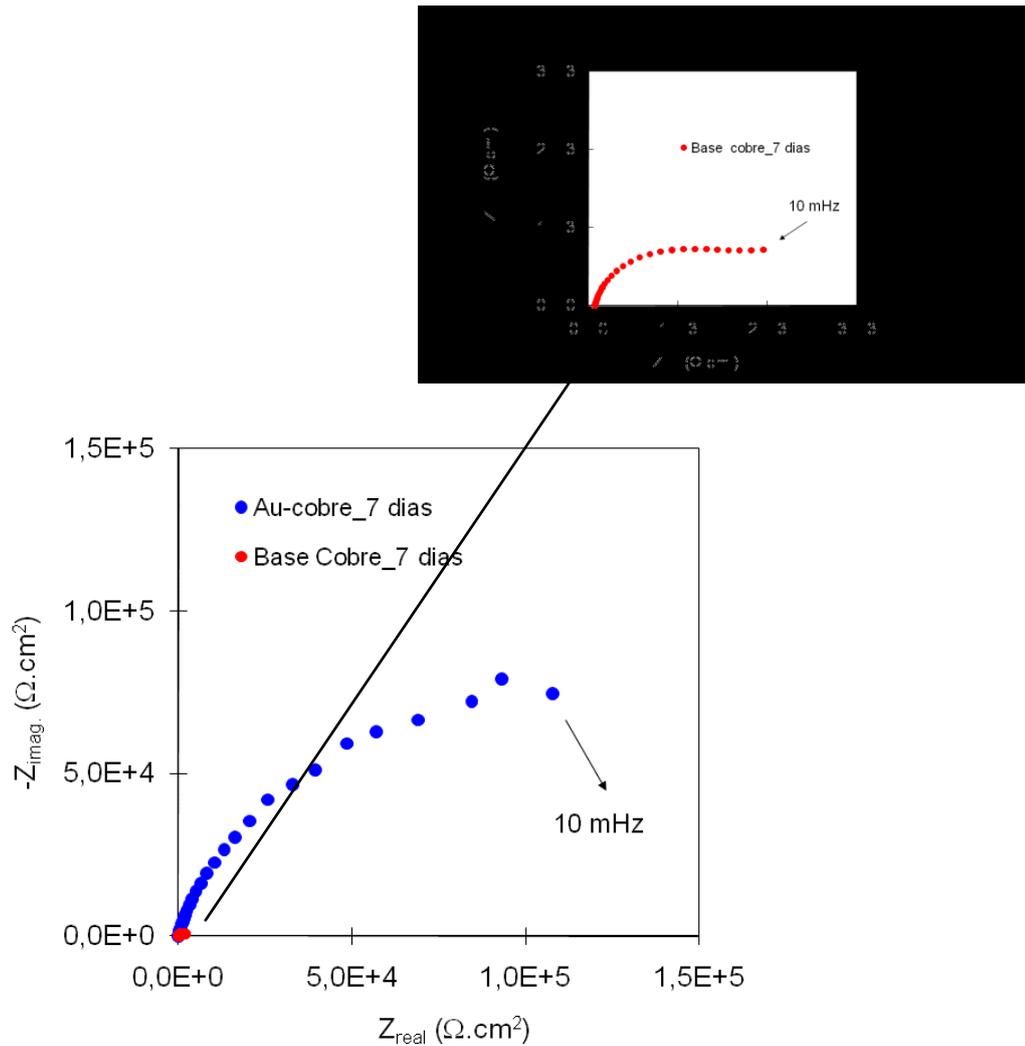


FIGURA 59. Comparação do comportamento eletroquímico da base cobre, sem e com revestimento, segundo os diagramas de Nyquist.

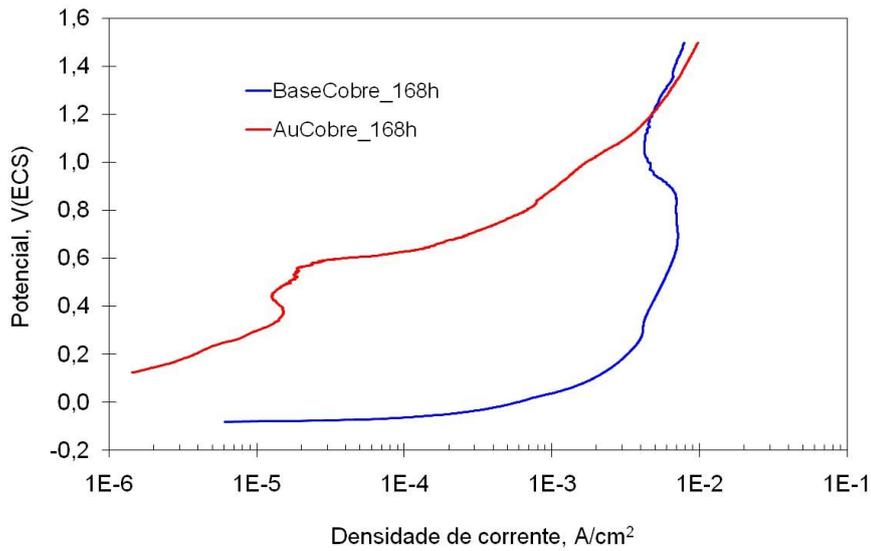


FIGURA 60. Comparação do comportamento eletroquímico da base cobre, sem e com revestimento, segundo curvas de polarização anódica.

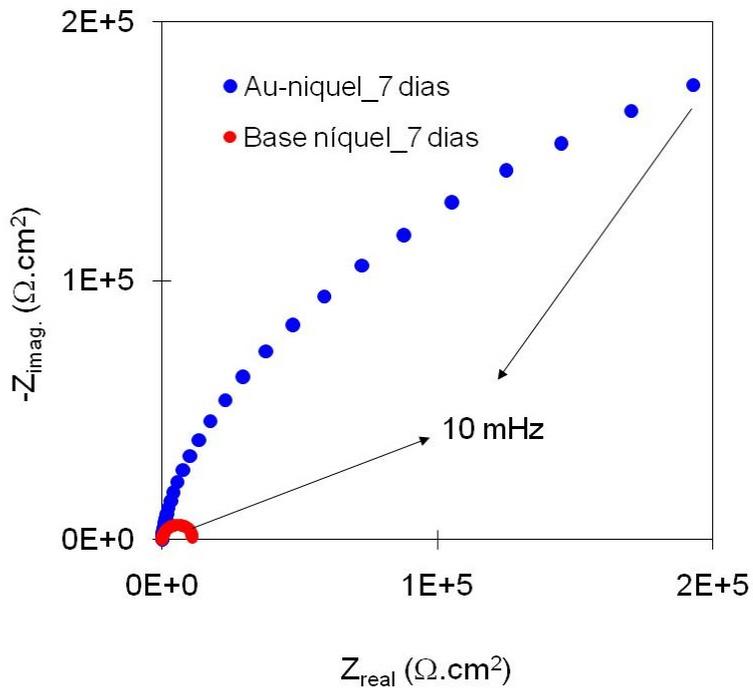


FIGURA 61. Comparação do comportamento eletroquímico da base níquel, sem e com revestimento, segundo diagramas de Nyquist

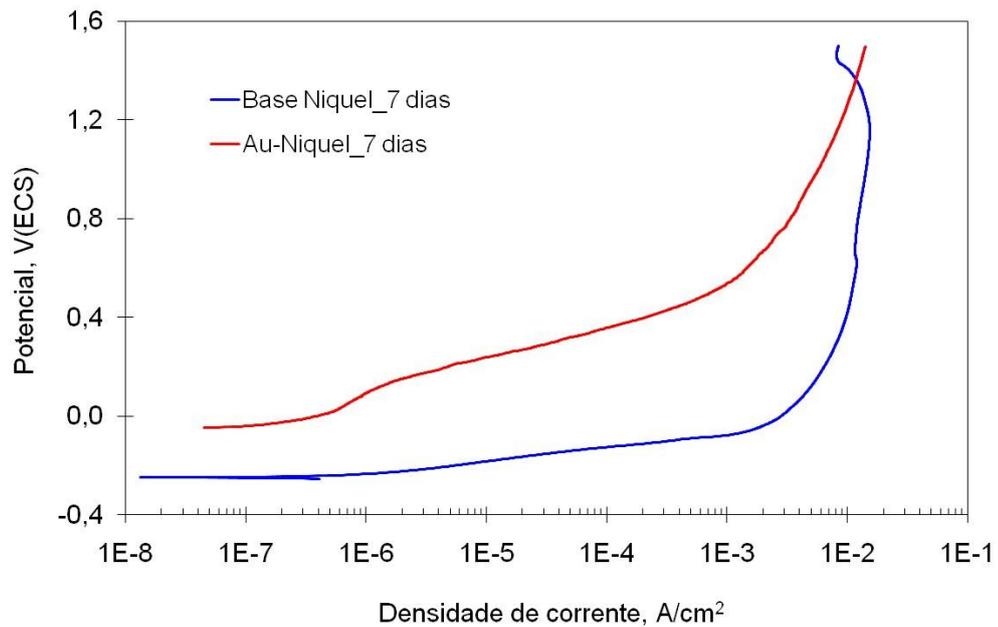
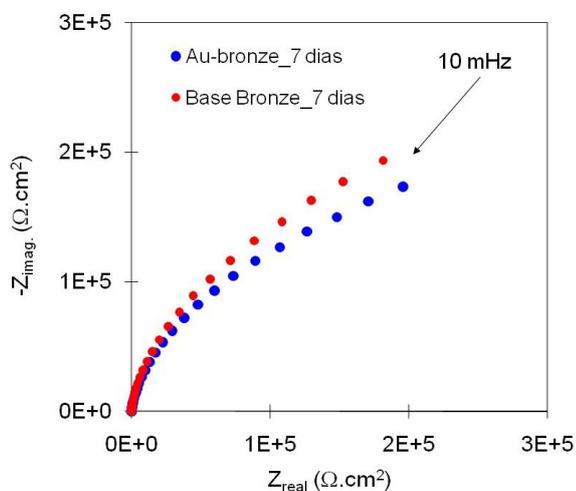


FIGURA 62. Comparação do comportamento eletroquímico da base níquel, sem e com revestimento, segundo curvas de polarização anódica.

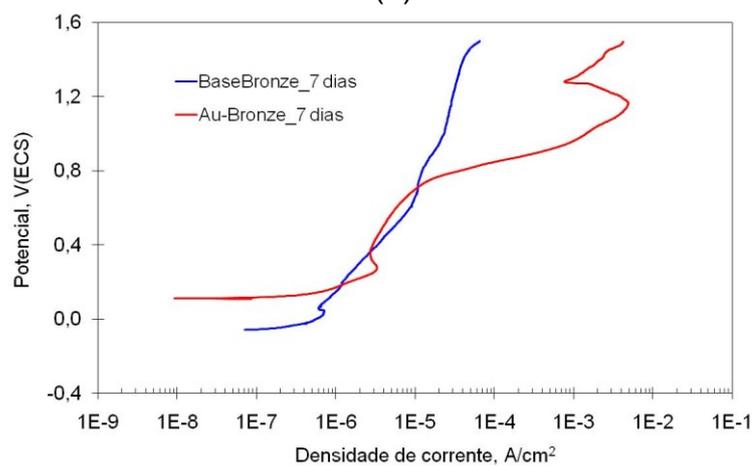
A camada de ouro é responsável por aumento de impedância e diminuição das taxas de corrosão, tanto para a base de cobre como a de níquel. No caso do cobre com revestimento de ouro, observa-se uma região passiva na faixa de 0,3-0,6V, seguida de um comportamento típico de quebra de passivação. Em potenciais de aproximadamente 1,4 V, as taxas de corrosão para os dois tipos de material, sem e com revestimento, todavia, são muito próximas, indicando a remoção da camada de ouro da maioria da superfície. Para o níquel, sem ou com camada de ouro, observa-se aumento contínuo de corrente, estas se aproximarem em potenciais em torno de 1,4 V. Neste potencial a camada de ouro sobre níquel já se encontrava bastante degradada e sem efeito de proteção.

A comparação dos resultados eletroquímicos para o bronze, sem ou com camada de ouro FIG. 63 mostra que, a camada de ouro sobre o bronze tem o efeito de diminuir a resistência à corrosão do bronze exposto sob os defeitos em condições altamente oxidantes, o que é indicado tanto pelos resultados de EIE, como pelas curvas de polarização. Estas indicam que a tendência à quebra de um filme superficial protetor, ocorre apenas quando se tem a camada de ouro em potenciais de cerca de 0,8V. Este resultado pode ser explicado pela exposição do

bronze na base dos defeitos da fina camada de ouro, que favorece o ataque localizado do bronze, e quebra do filme passivo submetido a elevadas tensões.



(a)



(b)

FIGURA 63. Comparação do comportamento eletroquímico da base bronze, sem e com revestimento, segundo (a) diagramas de Nyquist e (b) curvas de polarização anódica.

Uma maior atividade eletroquímica do bronze em presença da camada de ouro em comparação ao bronze sem revestimento, é indicada pelos diagramas de Nyquist para sete dias de imersão (FIG. 63 a).

4.5.5 Avaliação do efeito da camada de bronze sobre níquel e com camada de ouro 24K

Este tipo de revestimento, bronze sobre níquel com camada de ouro sobre bronze, foi estudado em função dos resultados obtidos terem indicado diminuição da resistência à corrosão do bronze sobre cobre no substrato de latão pela presença da camada ouro. Também foi avaliada esta composição pelo fato desta combinação de camadas ser utilizada na prática. Outra dúvida que procurou se esclarecer com este estudo foi se a diminuição da resistência à corrosão do bronze resultaria no ataque desta camada até exposição do substrato, neste caso, camada de níquel.

A micrografia da FIG. 64 mostra a superfície deste tipo de material após sete dias de imersão seguido por polarização anódica. Os resultados da análise semiquantitativa da superfície com produtos de corrosão são mostrados na FIG. 65 e TAB. 14.

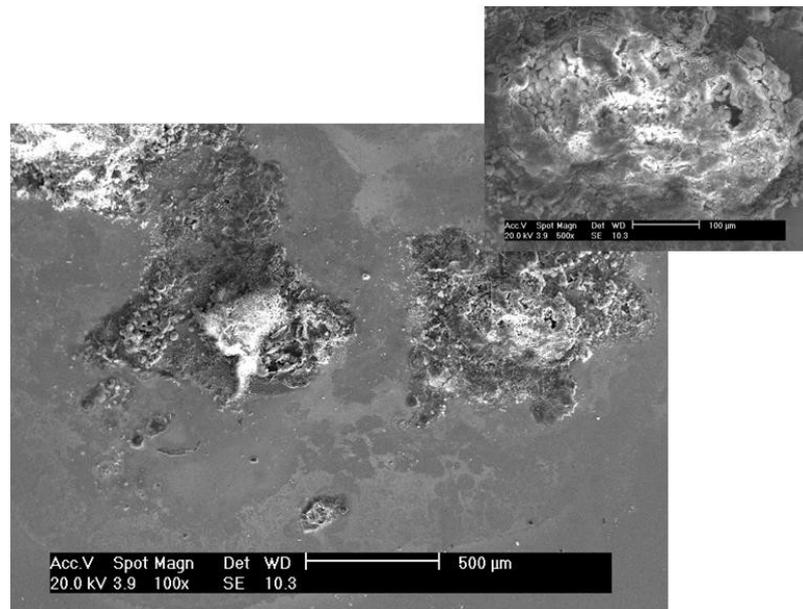


FIGURA 64. Superfície de amostra de bronze branco sobre níquel com camada de ouro após 7 dias de imersão em solução PBS e polarização.

Nota-se a predominância de ataque localizado neste material e maior preservação do revestimento de ouro em extensas áreas da superfície. Os produtos de corrosão indicam porosidades que devem expor o substrato metálico. O espectro EDX mostra predominância de níquel e oxigênio nos produtos de

corrosão, confirmando a exposição do substrato de níquel sob o bronze. Estes resultados apontam para a inconveniência no uso de níquel como substrato, também para a camada de bronze.

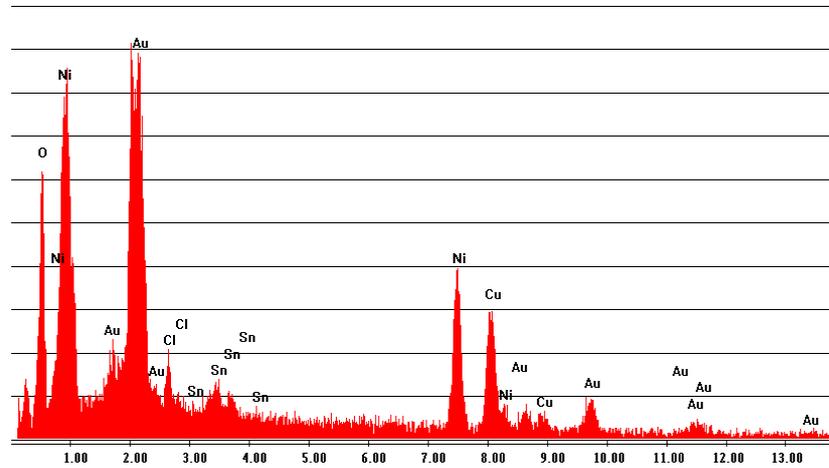


FIGURA 65. Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDX) obtido em área de produtos de corrosão na superfície da camada de bronze branco sobre o níquel com camada de ouro, após sete dias de imersão e a polarização anódica.

A presença de baixos teores de estanho nos produtos de corrosão, particularmente em comparação com os obtidos nos produtos do bronze com camada de ouro, indicam que a exposição do níquel sob o bronze causa a proteção catódica deste, e, por sua vez, intensifica o ataque da camada de níquel. Uma vez que a dissolução do níquel para os fluidos fisiológicos é indesejável por causar reações alérgicas, esta combinação de revestimentos deveria ser evitada.

TABELA 15. Elementos nos produtos de corrosão sobre camada de bronze branco sobre camada de níquel, formados durante sete dias de imersão e polarização anódica.

| Elemento | % massa | % atômica |
|----------|---------|-----------|
| O (K) | 18,31 | 55,27 |
| Cl(K) | 1,36 | 1,85 |
| Sn(L) | 3,51 | 1,43 |
| Ni(K) | 20,74 | 17,05 |
| Cu(K) | 20,71 | 15,73 |
| Au(L) | 35,37 | 8,67 |

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que a camada de bronze branco é, entre as testadas para uso como camada intermediária, a que apresenta maior resistência à corrosão, sendo indicada para uso em substituição ao níquel. Este último apresentou resistência à corrosão muito inferior à do bronze branco, salientando-se que a dissolução do níquel é favorecida em revestimentos de ouro de baixa espessura, podendo causar efeitos alérgicos nos usuários sensíveis ao metal. Além disso, o níquel apresentou efeito citotóxico provavelmente devido à liberação de íons de níquel pela corrosão. Estes fatos reforçam a importância de se evitar níquel, mesmo como camada intermediária. O bronze não mostrou efeitos citotóxicos, o que reforça a indicação do seu uso como alternativa viável e favorável em relação ao níquel.

Todos os materiais testados com revestimento de ouro 18K apresentaram citotoxicidade, mesmo o bronze branco que sem revestimento não mostrou efeito citotóxico. Acredita-se que a liga de ouro 18K seja parcialmente responsável por citotoxicidade devido a presença de cobre e cádmio na mesma. Para camadas de ouro 24K, não se observou citotoxicidade associada a qualquer das bases testadas, embora o níquel tenha apresentado percentagem de viabilidade celular bem próximo à linha do índice de citotoxicidade, na maior concentração do extrato.

O suor sintético e a solução tamponada de fosfato produziram a mesma classificação dos três tipos de camadas intermediárias, segundo a resistência à corrosão destas, porém a primeira solução foi bem mais agressiva aos materiais testados.

O uso de níquel sob camada de bronze com revestimento de ouro também mostrou ser não recomendável uma vez que, na eventualidade de exposição do níquel sob área da camada de bronze que tenha sido atacada, há formação de pilha galvânica entre o bronze e o níquel, com intensificação do ataque corrosivo

deste último, e liberação de íons de níquel para o meio, no caso de bijuterias, os fluidos corpóreos.

Foi observado o escurecimento da superfície das amostras de bronze com camada de ouro, porém apenas em condições altamente oxidantes, correspondentes a altas densidades de corrente e de potenciais. Condições muito agressivas podem eventualmente ocorrer durante uso e ser encontradas na prática, causando o escurecimento das peças com este tipo de camada.

A camada de ouro sobre bronze produz pilhas galvânicas nas áreas de exposição do substrato (bronze), intensificando a corrosão deste último, que atua como anodo na pilha bronze-ouro. Nessa condição, é recomendável utilizar-se cobre ao invés de níquel como substrato para o bronze, uma vez que a pilha galvânica cobre-bronze é menos eficiente que a de níquel-bronze. Além disso, o cobre com camada de ouro apresentou menor efeito citotóxico do que o níquel com camada de ouro, e os ensaios de polarização indicaram a presença de um filme passivo que, todavia, pode ser rompida em condições muito oxidantes. Deve-se sempre ter em mente que, camadas de ouro com espessuras da ordem das adotadas comercialmente, apresentam defeitos que expõem as bases e podem favorecer o ataque localizado.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a resistência ao desgaste das camadas investigadas.
- Estudar o efeito de outras camadas intermediárias alternativas ao níquel.
- Investigar o comportamento das várias camadas avaliadas sobre outros substratos, como o tombac, zamac e ferro, que são substratos muito empregados comercialmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTOS, W.A.T.; Deposição de Metais Preciosos; **Curso Tratamentos de Superfície**; ABTS SP; 2010.
- [2] SANTOS, W.A.T. Galvanoplastia de Metais Preciosos. **Minicursos - Conselho Regional de Química CRQ - IV Região (SP)**, 2010.
- [3] ROJAS, C.E.B.; MARTINS, A.H. Reciclagem de sucata de jóias para a recuperação de ouro e prata. REM: **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63(2), p. 315-323, abr. jun. 2010.
- [4] FOLDES, P.A. Galvanotécnica Prática. **Editores da USP - Editora Polígono S.A.**, 1973.
- [5] www.raulmendesilva.pro.br/pintura/; acesso 17/08/2009
- [6] BERTORELLE, Eugênio. Trattato di Galvanotecnica. **Editores Hoepli**, 2429 p., 1974.
- [7] REID, F.H.; GOLDIE, W. Gold Plating Technology, **Electrochemical Publications**, p 3-6, 1974.
- [8] PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, v. 2, **Imesp SP** p. 566-567, 1993.
- [9] SHORES, D.A. Corrosion and metal release rates of Ni substrates under a porous gold coating. **Corrosion Science**, v. 50, p. 372-383, 2008.
- [10] ISO 10.713, **Jewellery – Gold alloy coatings**, 1992
- [11] ISO 8654, **Colours of gold alloys – Definition, range of colours and designation**, 1987

- [12] NBR13703, ***Título de ligas de Metais Preciosos***
- [13] ISO 9202, ***Jewellery – Fineness of precious metal alloys***, 1991
- [14] SMITH-SIVERTSEN, DOTTERUD, LUND. Nickel allergy and its relationship with local nickel pollution, ear piercing, and atopic dermatitis: A population-based study from Norway. ***Journal of the American Academy of Dermatology***, v. 40(5), p. 726-735, 1999.
- [15] AZEVEDO, C.R.F. Characterisation of metallic piercings. ***Engineering Failure Analysis***, v. 10, p. 255–263, 2003.
- [16] EHRLICH, A.; KUCENIC, M.; BELSITO, D.V. Role of Body Piercing in the Induction of Metal Allergies. ***American Journal of Contact Dermatitis***, v. 12(3), p. 151-155, 2001.
- [17] PONKA, A.; EKMAN, A. Insensitivity of the routine dimethylglyoxime test for detecting release of nickel from earrings. ***The Science of the Total Environment***, v. 224, p. 161-165, 1998.
- [18] DRON, P.; LAFOURCADE, M.P.; LEPRINCE, F.; NONOTTE-VARLY, C.; VAN DER BREMPT, X.; BANOUN, L.; SULLEROT, I.; THIS-VAISSETTE, C.; PARISOT, L.; MONERET-VAUTRIN, D.A. Les allergies aux piercings et aux tatouages: enquête du réseau d'allergo-vigilance. ***Revue Française D'allergologie et D'immunologie Clinique***, v. 47, p. 398-401, 2007.
- [19] KEROSUO, H.; KULLAA, A.; KEROSUO, E.; KANERVA, L.; HENSTEN-PETTERSEN, A. Nickel allergy in adolescents in relation to orthodontic treatment and piercing of ears. ***American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics***, v. 109(2), p. 148-153, 1996.

- [20] BROOMAN, E.W. Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Nickel Coatings. ***Metal Finishing***, june, p. 100-106, 2001.
- [21] SUDARSHAN, T.S.; RONG, L; KRISHNAN, G; *Introduction to Surface Engineering and Practical Surface Analysis; Course Asia Pacific Interfinish* 2010.
- [22] GOLD DEMAND TRENDS ; WORLD GOLD COUNCIL – FRIST QUARTER 2011. http://www.gold.org/about_gold/story_of_gold/statistic/ acesso em 20/05/2011
- [23] HUMPSTON, D; JACOBSON, M; *Solder Spread: A criterion for evaluation of soldering; Metallurgical Technology Group GEC Hirst Research Centre Wembley UK*
- [24] STANDART MIL-G-45204C – ***Gold Plating Electrodeposited*** - 1983
- [25] ISO 4523, ***Metallic coatings – Electrodeposited gold and gold alloy coatings for engineering purposes, 1985***
- [26] MORETTI, G., et.al. Nickel Free alloys as final coatings: White bronze coatings on copper. ***The Royal Society of Chemistry***, v.II, p. 922-925, 2001.
- [27] AFSHAR, A; GHORBANI, M; MAZAHERI, M; e *Electrodeposition of graphite-bronze composite coatings and study of electroplating characteristics; Surface & Coatings Technology; 187* p 293-299; 2004
- [28] MORETTI, G; GUIDI.F; CAPOBIANCO, G; TONINI,R; Ni-free alloys as final coatings: white bronze coatings on copper ; ***J. Mater. Chem.***,11, 2001

- [29] HANDY, S.L.; ODUOZA, C.F.; Characterisation of White Bronze Plating as a Replacement for Nickel in Decorative Chromium Plating, **60th International Society of Electrochemistry Meeting**, Beijing, 2009
- [30] HANDY, S.L.; ODUOZA, C.F.; Evaluation of White Bronze as Substitute for Nickel Underlayer in Decorative Chromium Plating, **Electrochem 2009, Manchester**, 2009
- [31] SIMON, F. *Alternatives to nickel in galvanic separation process – Metall (Germany)* vol 49 n° 9 p 580-588 – 1995
- [32] SCHUTTE, A; PRINZ, A; White bronze as nickel substitute **Metalloberflache (Germany)** Vol. 55, no. 4, pp. 34-38. Apr. 2001
- [33] SCHUTTE, A; Einsatz von Weissbronzelegierungen als dekorativer und funktioneller nickelersatz – **Galvanotechnik – Oberflachen Polysurfaces** p 26-29 n3/2007
- [34] <http://www.bronzeandglass.com/bronze-history.html> - acesso 28/05/2011
- [35] ETT,B; ETT,G; ETT,V; Pré-tratamento mecânico; **Curso Tratamentos de Superfície**; ABTS SP; 2010.
- [36] REIMBERG, A; Pré-tratamento químico; **Curso Tratamentos de Superfície**; ABTS SP; 2010.
- [37] GRAHAM, A,K. Manual de Ingenieria de los recubrimientos eletrolíticos. Cia. **Editorial Continental S.A** – 860p. 1967
- [38] GENTIL, V. Corrosão **Editora Guanabara** 368p. 5ª Edição 2007.
- [39] WOLYNEC, S, Técnicas Eletroquímicas de Corrosão – São Paulo - **EDUSP** p-13-16, 2003.

- [40] RAMANATHAN, L.V., *Corrosão e seu controle*, São Paulo, **Hemus Editora**, pg.93-99, 1994.
- [41] SANTOS, W.A.T; ASSIS,S.L; ROGERO, S.O; TERADA, M; COSTA,I., Evaluation of the corrosion and cytotoxicity of electrodeposited gold on various types of intermediate layers, **Interfinish Ásia Pacific- Singapore**, 2010.
- [42] **EUROPEAN STANDARD-E1811- Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin**, 1998.
- [43] ALI, S. A.; GROTTI, A.; RISCALA, C, M; O níquel e suas ações sobre o organismo humano: revisão / The nickel and its effects on the human organism: review **An. bras. dermatologia**; 62(2):85-96, mar.-abr. 1987.
- [44] BLASCHKO,A; (V. Occupational dermatoses) **Deutschland Med. Wochenschr.** 15:925-27. 1899.
- [45] THYSSEN, J.P.; MAIBACH, H.I. Nickel release from earrings purchased in the United States: The San Francisco earring study. **American Academy of Dermatology**, v. 58(6), p. 1000-1005, 2008.
- [46] MARK, B.J.; SLAVIN, R.G. Allergic Contact Dermatitis. **The Medical Clinics of North America**, v. 90, p. 169-185, 2006.
- [47] DUARTE,I; AMORIM,J.R; PERÁZZIO, E.F; SCHMITZ JR.R, Dermatite de contato por metais: prevalência de sensibilização ao níquel, cobalto e cromo – **Anais Brasileiros de Dermatologia**, 80(2): p 137-42, 2005.
- [48] LIDÉN,C; MENNÉ,T; BURROWS,D; Nickel-containing alloys and platings and their ability to cause dermatitis; **Brittish Journal of Dermatology**; 134:p193-198; 1996.

- [49] GARNER, L. A.; Contact dermatitis to metals; ***Dermatologic Therapy***; vol 17 p 321-327, 2004
- [50] TYSSSEN, J.P.; *et al*; Identification of metallic items that caused nickel dermatitis in Danish patients– ***Contact Dermatitis***; 63:P 151-156; 2010
- [51] TYSSSEN, J.P.; *et al*; The EU Nickel Directive revisited – future steps towards better protection against nickel allergy – ***Contact Dermatitis***; P 121-125; 2011
- [52] WALSH, G; WILKINSON, M; *Materials and allergens within spectacle frames: a review*; ***Contact Dermatitis***; 55:p130-139; 2006
- [53] www.drashirleydecampos.com.br/noticia=7708&assunto=Alergia acesso (27/05/2011)
- [54] **ISO10.993-Part5**, Biological evaluation of medical devices Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity, 1992.
- [55] ROGERO, S. O; SAIKI, M; CRUZ, A. S.; SANTOS, R.P.; ROGERO, J.R.; COSTA, I. Estudo da Citotoxicidade de elementos de ligas Metálicas Utilizadas como Biomateriais, **17º CBECIMat**, 2006.
- [56] RECLARU, L.; ZIEGENHAGEN, R.; ESCHLER, P-Y.; BLATTER, A.; LEMAÎTRE, J. Comparative corrosion study of “Ni-free” austenitic stainless steels in view of medical applications. ***Acta Biomaterialia***, v. 2, p. 433-444, 2006.
- [57] COSTA,I.; MELO, H.G.; SAIKI, M.; CORREA, O.V.; ROGERO,S.O. Evaluation of the corrosion resistance of ear piercing studs in a culture medium by electrochemical impedance spectroscopy, ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 544, p. 113-120, 2003.
- [58] BASTIDAS, J.M.; SAIKI,M; ROGERO,S.O.; COSTA; POLO, J.L., An electrochemical study of the behavior of ear piercing studs immersed in a

- culture medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, p. 487-496, 2002.
- [59] ROGERO, S.O.; HIGA, O.Z.; SAIKI, M.; CORREA, O.V.; COSTA, I. Cytotoxicity due to corrosion of ear piercing studs. *Toxicology in Vitro*, v. 14, p. 497-504, 2000.
- [60] BOCIAGA, D.; MITURA, K. Biomedical effect of tissue contact with metallic material used for body piercing modified by DLC coatings. *Diamond & Related Materials*, v. 17, p. 1410-1415, 2008.
- [61] ELECTROCHEMICAL Ltda, *Ficha Técnica* (Cu-Alkalin; Cu-Cuprolux; Ni-EQ740, São Paulo, 2006.
- [62] UMICORE Ltda - *Ficha Técnica* (Bronze-Miralloy 2844; Au24K-Auruna 535, São Paulo, 2002.
- [63] SPIER, L,R; Eletrodeposição de cobre e suas ligas; *Curso Tratamentos de Superfície*; ABTS SP; 2010.
- [64] PAN,J.; KARLEN, C.; ULFVIN,C., .Electrochemical study of resistance to Localized Corrosion of Stainless Steels for Biomaterial Applications, *Journal of Electrochemical Society*, v. 147, p. 1021-1025, 2000.
- [65] BRAGUSSA LTDA. *Ficha de controle corrosão por suor sintético; Mauá, 1978*
- [66] <http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/kpt.html>, (acesso: 17/05/11)
- [67] CUDENNEC,Y; LECERF,A; The transformation of Cu(OH)₂ into CuO, revisited; *Solid State Sciences*; 5-1471-1474; 2003