

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DO ELETROPOLIMENTO GALVANOSTÁTICO DE  
AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 UTILIZANDO SOLUÇÕES  
ÁCIDAS CONCENTRADAS”**

**Alyne Bernardes Veroli**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr.Nerilso Bocchi**

**São Carlos - SP  
2011**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

V546ee

Veroli, Alyne Bernardes.

Estudo do eletropolimento galvanostático de aço  
inoxidável AISI 304 utilizando soluções ácidas concentradas  
/ Alyne Bernardes Veroli. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
83 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2011.

1. Química. 2. Planejamento experimental. 3. Otimização.  
I. Título.

CDD: 540 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata Alyne Bernardes Veroli, realizada em 09 de dezembro de 2011:*



---

Prof. Dr. Nerilso Bocchi



---

Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri



---

Profa. Dra. Elaine Kikuti

*Dedico este trabalho*

*Aos meus pais, Neide e Eduardo, e minha irmã  
Thais por todo apoio na minha formação acadêmica  
e moral, bem como nas dificuldades enfrentadas  
durante toda minha vida.*

*"Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito."*

Chico Xavier

## Agradecimentos

- A Deus e a todos os mentores espirituais por terem me dado força, confiança e retidão para concluir essa importante etapa da minha vida;
- Aos meus pais, Neide e Eduardo, minha irmã Thais e todos meus familiares, avô, tios (as), primos (as) e agregados, por sempre aceitarem, apoiarem e auxiliarem minhas escolhas, como também ao meu namorado, João Paulo, por todas palavras de carinho e conforto, e por sempre estar presente nos momentos que mais precisei;
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Nerilso Bocchi, pela orientação desde a iniciação científica até o mestrado, pela compreensão nas minhas escolhas profissionais e pela amizade;
- Aos Profs. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho e Dra. Sonia Regina Biaggio, do LaPE, pelo apoio científico e sugestões fornecidas durante o período que fiz parte do laboratório;
- A Prof<sup>a</sup>. Dra. Wania da Conceição Moreira por disponibilizar o espectrofotômetro para obtenção dos espectros de refletância e ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pelas imagens de MEV e AFM;
- Aos Profs. Dr. Renato Lajarim Carneiro e Dr. Edenir R. Pereira Filho pelas discussões e sugestões sobre a utilização da ferramenta estatística de planejamento experimental;
- Ao Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo por aceitar que eu fizesse alguns experimentos em seu laboratório e, juntamente com a chefia do DEQ-UFSCar, me conceder um período de afastamento para finalização deste trabalho de mestrado;
- Aos colegas do LaPE, com um abraço especial a Daiane, Pamela e Ricardo;
- Aos meus colegas e amigos do DEQ-UFSCar, Thaís, Renata, Tiago, Alexandra e Pedro, por todo incentivo em continuar fazendo meu melhor e apoio nos momentos mais críticos;
- A todos meus amigos que mesmo longe torceram por mim: Juliana, Thiago, Mariana, Natália, Jenniffer, Débora, Larissa, Rafaela, Dulce, Ana e Joana;
- E ao CNPQ pelo auxílio financeiro no período de Ago/2009 a Jan/2011.

---

## Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Alguns valores do parâmetro rotabilidade, $\alpha$ (RODRIGUES & IEMMA, 2005).....	23
TABELA 2.1: Níveis e codificações das variáveis para o processo de eletropolimento utilizando solução de $H_2SO_4$ .....	30
TABELA 2.2: Níveis e codificações das variáveis para o eletropolimento utilizando uma solução de $H_3PO_4$ e $H_2SO_4$ na proporção 2:1 contendo glicerol.....	30
TABELA 3.1: Níveis codificados, valores reais das variáveis e respostas obtidas para os valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm}$ %) para amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em $H_2SO_4$ .....	38
TABELA 3.2: Equações para construção da tabela ANOVA (BARROS NETO <i>et al.</i> , 1996).....	39
TABELA 3.3: Tabela ANOVA, contendo todas as variáveis estudadas, para as respostas $R_{norm}$ % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em $H_2SO_4$ .....	41
TABELA 3.4: Teste $p$ de significância dos coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, do modelo quadrático ajustado às respostas $R_{norm}$ % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em $H_2SO_4$ .....	43
TABELA 3.5: Tabela ANOVA, contendo somente os coeficientes significativos, para as respostas $R_{norm}$ % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em $H_2SO_4$ .....	44
TABELA 3.6: Coeficientes de regressão significativos, em termos das variáveis originais, além de seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas $R_{norm}$ % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em $H_2SO_4$ .....	46

---

TABELA 3.7: Níveis codificados, valores reais das variáveis e respostas obtidas para os valores de porcentagens de refletância normalizadas ( $R_{norm}$ %) para as amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em $H_3PO_4$ e $H_2SO_4$ 2:1 contendo glicerol.....	58
TABELA 3.8: Tabela ANOVA, contendo todas as variáveis estudadas, para as respostas $R_{norm}$ % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de $H_3PO_4$ e $H_2SO_4$ 2:1 contendo glicerol.....	60
TABELA 3.9: Teste $p$ de significância dos coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, do modelo quadrático ajustado às respostas $R_{norm}$ % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de $H_3PO_4$ e $H_2SO_4$ 2:1 contendo glicerol.....	61
TABELA 3.10: Tabela ANOVA, contendo somente os coeficientes significativos, para as respostas $R_{norm}$ % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de $H_3PO_4$ e $H_2SO_4$ 2:1 contendo glicerol.....	62
TABELA 3.11: Coeficientes de regressão significativos, em termos das variáveis originais, além de seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas $R_{norm}$ % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de $H_3PO_4$ / $H_2SO_4$ 2:1 contendo glicerol.....	64
TABELA A.1 – Algumas propriedades gerais (físicas, mecânicas, elétricas e térmicas) do aço inoxidável do tipo AISI 304 (MATWEB, 2011).....	82
TABELA B.1 – Propriedades físicas de alguns eletrólitos utilizados no processo de eletropolimento de aço inoxidável (DATTA <i>et al.</i> , 1998).....	83



---

## Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Arranjo experimental do processo de eletropolimento (a) e seu mecanismo (b) proposto por LEE (2000).....	07
FIGURA 1.2 – Diagrama esquemático do mecanismo de formação de filme salino bicamada (MATLOSZ <i>et al.</i> , 1995).....	08
FIGURA 1.3 – Diagrama esquemático do mecanismo de espécies aceptoras (MATLOSZ <i>et al.</i> , 1995).....	09
FIGURA 1.4 – Diagrama esquemático do mecanismo de eletropolimento proposto por LIN <i>et al.</i> (2008), onde as setas (1) e (2) indicam a direção de movimento das espécies aceptoras e dos íons metálicos, respectivamente.....	10
FIGURA 1.5 – Morfologia superficial do aço 304SS dominada pela microestrutura/recobrimento de moléculas bloqueantes adsorvidas com uma estrutura polimérica: (1) pequena/fraca e (2) grande/forte (LIN <i>et al.</i> , 2008).....	12
FIGURA 1.6 – Curva de polarização anódica obtida para um eletrodo rotatório de aço austenítico poroso AISI 316L em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2V:1V) nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C; velocidade de rotação do eletrodo de 3500 rpm (CHEN <i>et al.</i> , 2005).....	13
FIGURA 1.7 – Curvas de polarização anódica obtidas, a 0,1 V min <sup>-1</sup> e 70 °C, para o aço inoxidável tipo 304 em solução de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 65 % + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % + H <sub>2</sub> O 15 % (m/m) em distintas velocidades de rotação: (1) 100 rpm, (2) 400 rpm, (3) 1600 rpm, (4) 3600 rpm e (5) 4800 rpm (PONTO <i>et al.</i> , 1987).....	14
FIGURA 1.8 – Curva de polarização anódica obtida, a 0,1 V min <sup>-1</sup> , 1000 rpm e 25 °C, para um eletrodo rotatório de aço inoxidável tipo 420 em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2V:1V) na presença e ausência de glicerol; eletrodo de referência de Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (DATTA & ROMANKIW, 1998).....	15
FIGURA 1.9 – Estrutura molecular do glicerol (MERCK, 2011).....	18

---

FIGURA 1.10 – Influência da densidade de corrente e concentração de glicerol sobre a rugosidade média superficial de amostras de aço eletropolidas a temperatura ambiente em diferentes soluções eletrolítica. As designações de A a E correspondem aos eletrólitos contendo diferentes quantidades de glicerol em uma mistura de $H_3PO_4$ e $H_2SO_4$ 2:1 (V:V): A – 0 %, B – 10 %, C – 18 %, D – 25 % e E – 33 % (DATTA <i>et al.</i> , 1998).....	19
FIGURA 2.1: Diagrama esquemático (a) e foto (b) da célula eletroquímica e eletrodos usados para a produção de amostras de aço inoxidável eletropolidas.....	26
FIGURA 2.2: Sistema completo utilizado no processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável.....	27
FIGURA 3.1: Cronopotenciogramas obtidos para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento por 7,5 min em solução aquosa de $H_2SO_4$ 5 mol $L^{-1}$ , mantida na temperatura de 55 °C, em diferentes densidades de corrente: 0,2 A $cm^{-2}$ e 0,6 A $cm^{-2}$ .....	34
FIGURA 3.2: Espectros de refletância obtidos, na região do visível, para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ou não ao processo de eletropolimento em solução aquosa de $H_2SO_4$ .....	36
FIGURA 3.3: Gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm}$ %) previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas $R_{norm}$ % obtidas durante os experimentos realizados (planejamento $2^4$ ) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em $H_2SO_4$ .....	45
FIGURA 3.4: Gráfico de correlação entre os valores de porcentagem refletância normalizada ( $R_{norm}$ %) previstos pelo modelo quadrático e os valores de $R_{norm}$ % observados nos experimentos realizados (planejamento $2^4$ ) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em $H_2SO_4$ .....	46
FIGURA 3.5: Superfícies de respostas ( $R_{norm}$ %) de acordo com a equação 3.6, ajustada às respostas observadas durante os experimentos realizados com amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento em $H_2SO_4$ . $R_{norm}$ % vs.: (a) $[H_2SO_4]$ e $i$ ; (b) $[H_2SO_4]$ e $\theta$ ; (c) $[H_2SO_4]$ e $t$ ; (d) $i$ e $\theta$ ; (e) $i$ e $t$ ; (f) $\theta$ e $t$ .....	48

- 
- FIGURA 3.6: Fotografia de uma amostra de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em solução aquosa de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na condição pontual ótima prevista pelo modelo estatístico:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $i = 0,7 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $\theta = 39 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $t = 7 \text{ min}$ .....52
- FIGURA 3.7: Cronopotenciogramas obtidos para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento por 4 min em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo 15 % V/V de glicerol, mantida na temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , em diferentes densidades de corrente:  $0,3 \text{ A cm}^{-2}$  e  $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ .....54
- FIGURA 3.8: Espectros de refletância obtidos, na região do visível, para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ou não ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção 2:1 contendo glicerol.....56
- FIGURA 3.9: Gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{\text{norm}}$  % obtidas durante os experimentos realizados (planejamento  $2^3$ ) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 na presença de glicerol.....63
- FIGURA 3.10: Gráfico de correlação entre os valores de porcentagem refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) previstos pelo modelo quadrático e os valores de  $R_{\text{norm}}$  % observados nos experimentos realizados (planejamento  $2^3$ ) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 na presença de glicerol.....63
- FIGURA 3.11: Superfície de resposta para  $R_{\text{norm}}$  % em função de  $i$  e  $t$  obtida pela equação 3.12, ajustada às respostas observadas durante os experimentos realizados com amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 na presença de glicerol.....65
- FIGURA 3.12: Fotografia de uma amostra de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1, contendo 25 % de glicerol e mantida a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , na condição pontual ótima prevista pelo modelo estatístico:  $i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 8 \text{ min}$ .....67

- 
- FIGURA 3.13: Definição de rugosidade média superficial ( $R_a$ ), sendo  $l$  o comprimento do intervalo de medida na abcissa  $x$  e  $y(x)$  o parâmetro de altura (GADELMAWLA *et al.*, 2002).....69
- FIGURA 3.14: Topografia superficial típica obtida por AFM para uma amostra de aço inoxidável AISI 304 na forma como foi recebido.....70
- FIGURA 3.15: Topografias superficiais obtidas por AFM para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol a 30 °C e em diferentes condições experimentais: (a): teor de glicerol de 15 %,  $i = 1,1 A cm^{-2}$  e  $t = 4,0 min$  (experimento 3 da Tabela 3.7) e (b) teor de glicerol de 25 %,  $i = 0,7 A cm^{-2}$  e  $t = 7,0 min$  (experimento 17 da Tabela 3.7).....71
- FIGURA 3.16: Micrografia superficial obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma amostra de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo 15 % glicerol a 30 °C nas seguintes condições experimentais:  $i = 1,1 A cm^{-2}$  e  $t = 4,0 min$  (experimento 3 da Tabela 3.7).....72
- FIGURA 3.17: Micrografia superficial obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na interface eletropolida/não eletropolida de uma amostra de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo 15 % glicerol a 30 °C nas seguintes condições experimentais:  $i = 1,1 A cm^{-2}$  e  $t = 4,0 min$  (experimento 3 da Tabela 3.7).....73

## Resumo

ESTUDO DO ELETROPOLIMENTO GALVANOSTÁTICO DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 UTILIZANDO SOLUÇÕES ÁCIDAS CONCENTRADAS – O aço inoxidável tem sido objeto de inúmeros estudos devido à importância tecnológica e econômica. Características como durabilidade, resistência à corrosão e às temperaturas elevadas conferem ao aço importantes aplicações em diversos setores industriais. Dessa forma, o estudo de metodologias de polimento químico e eletroquímico, ao invés de polimento mecânico, vem aumentando devido à melhora da qualidade superficial desses aços por não introduzir contaminantes e/ou tensões nas camadas superficiais do metal, deixando-as microscopicamente lisas, passivas e anticorrosivas. Portanto, neste trabalho foi estudado, o processo de polimento eletroquímico do aço inoxidável AISI 304 em soluções de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$  – também utilizada na coloração destes aços) e formada pela mistura dos ácidos fosfórico e sulfúrico ( $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1) contendo glicerol, utilizando o método galvanostático (a corrente constante). O planejamento experimental foi utilizado para otimizar os principais parâmetros do processo como concentração da solução ácida, densidade de corrente, temperatura, tempo de eletrólise e teor de aditivo. A qualidade da superfície das amostras de aço foi avaliada por refletância espectral. Algumas amostras de aço eletropolidas ou não (amostra de aço como recebido) também foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A modelagem estatística gerada para o processo de eletropolimento do aço em solução de  $H_2SO_4$  não se ajustou bem ( $R^2 = 0,75$ ) aos resultados experimentais. Dentre todas as eletrólises, aquela que produziu uma superfície do aço com o maior valor de porcentagem de refletância ( $R = 71\%$ ) foi realizada nas seguintes condições experimentais:  $[H_2SO_4] = 9\text{ mol L}^{-1}$ ,  $i = 0,6\text{ A cm}^{-2}$ ,  $\theta = 55\text{ }^\circ\text{C}$  e  $t = 7,5\text{ min}$ . Nestas condições, a taxa de corrosão das amostras de aço foi de  $0,33\text{ mm h}^{-1}$  e o consumo energético do processo de  $3,0\text{ kW h m}^{-2}$  para um potencial de célula médio de  $4,0\text{ V}$ . Por outro lado, a modelagem estatística gerada para o processo de eletropolimento do aço em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol se ajustou razoavelmente bem ( $R^2 = 0,93$ ) aos resultados experimentais. As condições pontuais ótimas previstas foram:  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo  $25\%$  V/V de glicerol e mantida a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $i = 1,0\text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 8\text{ min}$ . Nestas condições, as superfícies das amostras de

---

aço apresentaram valores de  $R$  de 70 %. A taxa de corrosão foi de  $0,19 \text{ mm h}^{-1}$  e o consumo energético do processo de  $23 \text{ kW h m}^{-2}$  para um potencial de célula médio de 17 V. A partir de imagens de AFM, os valores calculados de fator de rugosidade média superficial ( $R_a$ ) foram de  $139 \pm 20 \text{ nm}$  para amostras de aço como recebido ( $R = 58 \%$ ) e entre 20 e 75 nm para amostras de aço eletropolidas. Imagens obtidas por MEV para estas últimas amostras revelaram as diferentes orientações cristalográficas do aço inoxidável austenítico AISI 304.

---

## Abstract

GALVANOSTATIC ELECTROPOLISHING OF AISI 304 STAINLESS STEEL USING CONCENTRATED ACID SOLUTIONS – Stainless steel has been the subject of numerous studies due to technological and economic importance. Features such as durability, corrosion and high temperatures resistances confer to the steel relevant applications in several industrial sectors. Thus, the study of methodologies for chemical and electrochemical polishing, instead of mechanical polishing, has been increasing due to improved surface quality of these steels by not introducing contaminants and/or tension in the superficial layers of the metal, making them microscopically smooth, passive and anticorrosive. Therefore, in this work, the process of electrochemical polishing of AISI 304 stainless steel in solutions of concentrated sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  – also used in the coloring process of these steels) and phosphoric-sulfuric mixed acids ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1) containing glycerol was studied using the galvanostatic method (constant current). Factorial design was used to optimize the main process parameters such as concentration of the acid solution, current density, temperature, electrolysis time and additive content. The surface quality of steel samples was evaluated by spectral reflectance. Some steel samples electropolished or not (steel samples as received) were also characterized by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The statistical model generated for the electropolishing process of steel in solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  did not fit well ( $R^2 = 0.75$ ) to the experimental results. Among all the electrolysis, the one that produced a steel surface with the highest percentage value of reflectance ( $R = 71\%$ ) was performed in the following experimental conditions:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 9 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $i = 0.6 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $\theta = 55^\circ \text{ C}$  and  $t = 7.5 \text{ min}$ . In these conditions the corrosion rate of steel samples was  $0.33 \text{ mm h}^{-1}$  and the process energy consumption was  $3.0 \text{ kW h m}^{-2}$  for an average cell potential of  $4.0 \text{ V}$ . On the other hand, the statistical model generated for the electropolishing process of steel in solution of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 containing glycerol fitted reasonable ( $R^2 = 0.93$ ) to the experimental results. The punctual optimal conditions were:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2:1 containing 25% glycerol and kept at  $30^\circ \text{ C}$ ,  $i = 1.0 \text{ A cm}^{-2}$  and  $t = 8 \text{ min}$ . In these conditions, the surfaces of the steel samples showed  $R$  values of 70 %. The corrosion rate of steel samples was  $0.19 \text{ mm h}^{-1}$  and the process energy consumption was  $23 \text{ kW h m}^{-2}$  for an average cell potential of  $17 \text{ V}$ . From AFM images, the calculated values of average surface

---

roughness factor ( $R_a$ ) were  $139 \pm 20$  nm for steel samples as received ( $R = 58\%$ ) and between 20 and 75 nm for steel samples electropolished. The SEM images for these latter samples revealed the different crystallographic orientations of the AISI 304 austenitic stainless steel.



---

## Sumário

<b>1 – Introdução</b> .....	01
1.1 – O aço inoxidável.....	01
1.1.1 – Processos de coloração.....	02
1.1.2 – Tipos de polimento.....	03
1.1.3 – O processo de eletropolimento.....	04
1.1.3.1 – Mecanismos de eletropolimento.....	06
1.1.3.2 – Características eletroquímicas do eletropolimento.....	12
1.2 – Revisão bibliográfica sobre eletropolimento de aços.....	15
1.3 – Planejamento Experimental.....	21
1.4 – Objetivos.....	23
<b>2 – Material e Métodos</b> .....	25
2.1 - Tratamento prévio do substrato de aço inoxidável.....	25
2.2 - Obtenção de amostras de aço inoxidável eletropolidas.....	25
2.3 – Planejamento Experimental.....	27
2.3.1 – Eletropolimento utilizando solução de somente H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	29
2.3.2 – Eletropolimento utilizando solução de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol.....	30
2.4 – Taxa de corrosão das amostras de aço eletropolidas.....	31
2.5 - Consumo energético do processo de eletropolimento.....	32

---

<b>3 – Resultados e Discussão.....</b>	<b>33</b>
3.1 – Avaliação do processo de eletropolimento utilizando solução aquosa de apenas H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	33
3.1.1 - Cronopotenciogramas obtidos para amostras de aço durante o processo de polimento eletroquímico.....	33
3.1.2 – Espectros de refletância de amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	35
3.1.3 - Estudo e otimização do processo eletropolimento do aço inoxidável em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> utilizando planejamento experimental.....	36
3.1.4 – Taxa de corrosão das amostras de aço e consumo energético do processo de eletropolimento em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	52
3.2 – Avaliação do processo de eletropolimento utilizando solução de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na proporção 2:1 contendo glicerol.....	53
3.2.1 – Cronopotenciogramas obtidos para amostras de aço durante o processo de polimento eletroquímico.....	53
3.2.2 – Espectros de refletância das amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na proporção 2:1 contendo glicerol.....	55
3.2.3 – Estudo e otimização do processo eletropolimento do aço inoxidável em solução de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol utilizando planejamento experimental.....	56
3.2.4 – Taxa de corrosão das amostras de aço e consumo energético do processo de eletropolimento em solução de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol.....	68

---

3.2.5 – Topografias de amostras de aço eletropolidas ou não em solução de $H_3PO_4$ e $H_2SO_4$ 2:1 contendo glicerol obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	68
<b>4 – Conclusões.....</b>	<b>74</b>
<b>5 – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>77</b>
<b>Anexo A.....</b>	<b>82</b>
<b>Anexo B.....</b>	<b>83</b>

---

# 1 – Introdução

## 1.1 – O aço inoxidável

Considerados como a espinha dorsal da indústria moderna, os aços inoxidáveis possuem uma grande importância tecnológica e econômica, pois são materiais com altas resistências mecânica e à corrosão, grande capacidade de conformação, facilidade de limpeza, baixo custo de manutenção, além de serem duráveis, 100 % recicláveis e ainda podendo ter grande apelo estético e visual. Dessa forma, são largamente utilizados nas indústrias química, petroquímica, de processos e energia (SEDRIKS, 1996, KHATAK, 2002 e ACESITA, 2011).

Os aços inoxidáveis podem ser divididos, principalmente, em quatro categorias, baseadas nas características macroestruturais cristalográficas (DAVIS, 1994): ferríticos, martensíticos, austeníticos e duplex (mistura de austeníticos e ferríticos). No presente trabalho será utilizado o aço inoxidável tipo austenítico (AISI 304 2B), sendo que essa categoria possui, em termos de números e utilizações, uma grande gama de aços e tem como característica geral o não endurecimento por tratamento térmico. Além disso, estes aços são materiais não magnéticos, de estrutura cúbica de face centrada e possuem excelente ductibilidade, formabilidade e resistência, mesmo em temperaturas criogênicas, ou seja, abaixo de  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (DAVIS, 1994). Assim, os aços inoxidáveis austeníticos têm sido muito utilizados em utensílios domésticos, equipamentos cirúrgicos, geradores de energia, ambientes de decoração e em projetos arquitetônicos como em fachadas de edifícios.

O aço inoxidável AISI 304 2B da ACESITA é constituído por: Cr 18 – 20 %, Fe 66 – 74 %, C  $\leq 0,080\text{ }%$ , Ni 8,0 – 10,5 %, Mn  $\leq 2,0\text{ }%$ , P  $\leq 0,045\text{ }%$ , Si  $\leq 1,0\text{ }%$  e S  $\leq 0,030\text{ }%$  (ACESITA, 2011). É interessante observar que o cromo (Cr) e o níquel (Ni) são importantes constituintes do aço, proporcionando resistência à corrosão e melhora das propriedades mecânicas do material, respectivamente. A especificação 2B está relacionada com o acabamento superficial do aço inoxidável, sendo neste caso uma chapa recozida e decapada com um passe final de cilindros brilhantes, conforme descrito no manual do fabricante (MATWEB, 2011 e ACESITA, 2011).

### 1.1.1 – Processos de coloração

A utilização dos aços inoxidáveis vem ao encontro da demanda cada vez mais crítica dos setores de design e arquitetura para materiais que agreguem versatilidade e alto desempenho em ambientes corrosivos. Procurando atender a exigência do mercado, diversos processos químicos e eletroquímicos de coloração de aços inoxidáveis têm sido propostos na literatura. Estes processos de coloração consistem no crescimento de filmes uniformes de óxido sobre a superfície do aço. As cores podem ser observadas devido ao fenômeno de interferência que é explicado pela óptica geométrica (NASSAU, 1983) e dependem das espessuras dos filmes. Estas cores são produzidas por superfícies planas, distintas e paralelas separadas por uma distância muito pequena. Estas superfícies refletem a luz de um modo especial, fazendo com que os raios luminosos interfiram uns nos outros (NASSAU, 1983).

Filmes de óxidos de diferentes espessuras podem ser formados sobre a superfície do aço inoxidável, usando três diferentes metodologias: oxidação química (EVANS *et al.*, 1972 e 1973 e EVANS, 1977); oxidação térmica (SYGEODA, 1979) e oxidação eletroquímica (FUJIMOTO *et al.*, 1993, 1995, 1998, 1999 e 2001; OGURA *et al.*, 1993, 1994 e 1996; LIN & DUH, 1994; WANG *et al.*, 1995; CONRRADO *et al.*, 2001 e VASCONCELOS *et al.*, 2005).

Para a realização do processo de coloração do aço inoxidável AISI 304 utilizando, por exemplo, o método de oxidação eletroquímica desenvolvido por VASCONCELOS *et al.* (2005), uma amostra de aço (40 mm x 100 mm x 1 mm) como recebida é mergulhada numa solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup>, mantida a 50 °C e imediatamente submetida a uma varredura triangular de corrente nas seguintes condições experimentais: densidade de corrente mínima ( $i_{min}$ ) de -0,81 mA cm<sup>-2</sup>, densidade de corrente máxima ( $i_{max}$ ) de 1,4 mA cm<sup>-2</sup>, intervalo de tempo entre os vértices da perturbação triangular ( $\tau$ ) de 2,5 s e tempo de eletrólise ( $t$ ) de 30 a 60 min. Dependendo deste último parâmetro, filmes uniformes de óxidos interferentes de diferentes espessuras e, portanto, de distintas cores são obtidos sobre a superfície da amostra de aço. Entretanto, é bem conhecido que a qualidade da coloração do aço inoxidável é fortemente dependente do estado inicial de sua superfície. Assim, antes de submeter o aço a um dado processo de coloração é

---

necessário polir sua superfície. Para tal, a escolha do método de polimento depende não somente do tipo de acabamento desejado, mas também do estado da superfície metálica.

### 1.1.2 – Tipos de polimentos

O polimento mecânico ou esmerilhamento é um bom método para polir metais, mas a superfície pode apresentar alguns problemas, tais como: tensões residuais, incorporação de óxidos, marcas ou riscos e camadas superficiais danificadas (LEE, 2000). Por outro lado, o polimento químico não induz tensões superficiais e remove as camadas superficiais por dissolução química, promovendo a remoção preferencial de rugosidades, porém com velocidades relativamente baixas. No polimento eletroquímico ou eletropolimento, a velocidade de dissolução das camadas superficiais é significativamente aumentada pela aplicação de uma corrente anódica (TEGART, 1959 e GABE *et al.*, 1994). O processo de eletropolimento é diferenciado devido à utilização de corrente/potencial positivo na dissolução e passivação do metal.

Nesse sentido, metodologias de polimento químico e eletroquímico, ao invés do polimento mecânico, vêm ganhando espaço nas pesquisas devido a não introdução de contaminantes na superfície metálica ou tensões nas camadas superficiais do metal (TEGART, 1959 e GABE *et al.*, 1994). TYTGAT *et al.* (1987) patentearam banhos para polimento químico de chapas de aço inoxidável austenítico ASTM classes 304L e 316L, contendo uma mistura dos ácidos clorídrico, fosfórico e nítrico em solução aquosa, além da presença de ferrocianeto de potássio e uréia. Os experimentos tiveram duração de 7 a 8 h, dependendo do tipo de aço e banho utilizado e produziram superfícies aparentemente polidas e brilhantes.

A escolha entre os métodos de polimento químico e eletroquímico normalmente é feita tendo em conta a qualidade do acabamento final desejado. Como os resultados obtidos com essas duas metodologias são próximos, outros aspectos são levados em consideração. Geralmente, a implantação e a operação do polimento químico possui menor custo em relação ao polimento eletroquímico por causa do requisito elétrico necessário. Entretanto, no polimento químico as soluções são muito corrosivas, principalmente porque o processo é realizado, frequentemente, a temperaturas maiores que a ambiente, ocorrendo liberação de vapores ácidos

---

corrosivos e gerando gastos adicionais. Ademais, a solução utilizada é de difícil tratamento (GABE *et al.*, 1994).

### 1.1.3 – O processo de eletropolimento

O primeiro estudo sistemático de eletropolimento foi realizado por H. FIGOUR e P. A. JACQUET e levou à publicação de uma patente francesa (nº 707526) em 1930 (LANDOLT, 1987). Conforme descrito neste artigo, tal patente atribuiu o efeito do eletropolimento à presença de uma “camada viscosa” no anodo, porém sua função não foi bem explicada. Grande parte dos estudos nesta área tem sido realizada sobre aço inoxidável, embora diversos outros metais como cobre, níquel e titânio também foram estudados. A maior parte das investigações sobre este processo ocorreu em meados de 1950 devido ao crescimento e sofisticação da tecnologia em galvanoplastia. O processo atual de eletropolimento em aço inoxidável é realizado a nível mundial, em escala comercial, utilizando-se misturas de ácidos concentrados (geralmente fosfórico e sulfúrico). (ABBOTT *et al.*, 2006 e ABLE<sup>®</sup> ELECTROPOLISHING WORKBOOK, 2008).

De acordo com a norma ASTM B374–06 (2011), o processo de eletropolimento é definido como o melhoramento do acabamento da superfície de um metal realizado pela imposição de um potencial/corrente positiva (anódica) em uma solução apropriada. Pode ser utilizado para os seguintes propósitos (TEGART, 1959; GABE *et al.*, 1994; FEDOT’EV *et al.*, 1959 e DURNEY, 1986):

- (i) remoção de deformações na superfície metálica como, por exemplo, inclusões não metálicas, sendo uma importante ferramenta na fabricação de equipamentos nucleares, recipientes de alta pressão e de palhetas de motores a jato;
- (ii) eletropolimento de reatores, tubos, instalações, válvulas, trocadores de calor, tornando estes materiais mais resistentes à corrosão e com superfície mais plana e facilmente limpáveis;
- (iii) remoção de rebarbas de máquinas metálicas após processos de corte ou fresamento, afiamento de ferramentas, controle das dimensões de instrumentos de medida e aplainamento de partes de peças sujeitas à fricção.

---

No processo de eletropolimento, realizado usualmente em soluções ácidas, correntes ou potenciais anódicos induzem a dissolução ou passivação do metal, promovendo o nivelamento, brilho e refletividade especular da superfície metálica devido ao decréscimo da rugosidade da mesma a nível micrométrico. Comparando-se com o polimento químico, essas condições permitem um melhor controle na execução do processo, além de um menor tempo de duração (GABE *et al.*, 1994; LANDOLT, 1987; VIDAL & WEST, 1995; PIOTROWSKI *et al.*, 1999; FAUST, 1984 e LEE, 2000). As características eletroquímicas do eletropolimento são tais que o metal não pode passivar, mas também que não pode sofrer acelerada dissolução (GABE *et al.*, 1994; LANDOLT, 1987 e FAUST, 1984).

As soluções utilizadas no eletropolimento do aço inoxidável contêm, geralmente, ácidos ou misturas de ácidos (como sulfúrico, fosfórico, crômico, perclórico, acético entre outros) (GABE *et al.*, 1994; LANDOLT, 1987 e MOHAN *et al.* 2001), além da possibilidade de adição de aditivos de forma a melhorar o acabamento superficial com condições operacionais mais brandas. Para atingir as características necessárias para o processo de polimento eletroquímico, estas soluções utilizadas devem cumprir três requisitos (GABE *et al.*, 1994):

- (a) serem capazes de dissolver o metal através de um filme superficial, suavizando qualquer dissolução preferencial a nível atômico;
- (b) atuarem de forma a controlar a espessura do filme de óxido – se muito espesso, o metal passiva e é polido extremamente devagar; se muito fino ou ausente, pode ocorrer dissolução preferencial;
- (c) favorecerem a formação de camada de difusão viscosa, a fim de promover um nivelamento macroscópico.

Entre as diversas vantagens do processo de eletropolimento, ELIAZ & NISSAN (2007) destacam as seguintes: remoção de material da superfície sem introduzir deformação plástica ou estresse residual; remoção de rebarbas das bordas e óxidos instáveis; possibilidade de uso de metais com baixa dureza, que são difíceis de polir; possibilidade de uso de peças de pequenas dimensões e geometrias complexas; melhora da aparência e refletividade; melhora da passivação e resistência à corrosão; diminuição da rugosidade superficial e, conseqüentemente, inibição do crescimento bacteriano; melhora da esterilização devido à remoção de contaminantes da superfície; melhora do controle da qualidade por expor os defeitos



---

nas soldas e do material base; produção reprodutível para processos otimizados e automatizados.

### 1.1.3.1 – Mecanismos de eletropolimento

O acabamento final de uma superfície metálica submetida a um processo de dissolução anódica depende das condições predominantes de distribuição de corrente e, portanto, de parâmetros geométricos, elétricos e hidrodinâmicos (CLERC *et al.*, 1984). De acordo com alguns pesquisadores, o eletropolimento de uma superfície metálica é a combinação de dois processos: nivelamento e abrilhantamento (LANDOLT, 1987; CLERC *et al.*, 1984 e MAGAINO *et al.*, 1993). Nivelamento ou macronivelamento consiste na remoção das imperfeições superficiais de altura maior que 1  $\mu\text{m}$  na superfície do metal, sendo resultado da dissolução preferencial dos picos presentes numa superfície rugosa; depende da distribuição de corrente e das condições de transporte de massa. Já o abrilhantamento ou micronivelamento consiste na remoção da rugosidade superficial menor que 1  $\mu\text{m}$ , sendo devido a eliminação da dissolução cristalográfica relacionada à microestrutura metálica; é controlado por transporte de massa. Dessa forma, a combinação dos processos de nivelamento e abrilhantamento produz superfícies polidas (maior brilho ou lustre) e alisadas (menor rugosidade).

LEE (2000), em seu trabalho, descreve um mecanismo de eletropolimento, deixando explícito que ainda não está totalmente elucidado. Segundo este autor, à medida que a corrente elétrica é aplicada entre o anodo e o catodo imersos numa solução eletrolítica (Figura 1.1a), no anodo ocorre, simultaneamente, desprendimento de oxigênio e dissolução do material deste eletrodo e no catodo ocorre desprendimento de hidrogênio. De acordo com o autor, o eletropolimento ocorre devido a um processo de dissolução diferencial. À medida que a corrente elétrica é aplicada, o filme de óxido que recobre os picos mais baixos da superfície e apresenta elevados valores de densidade específica, viscosidade e resistência elétrica impede a dissolução, enquanto que os picos mais altos (não recobertos com o filme de óxido) recebem maior corrente e dissolvem-se mais rapidamente (Figura 1.1b).

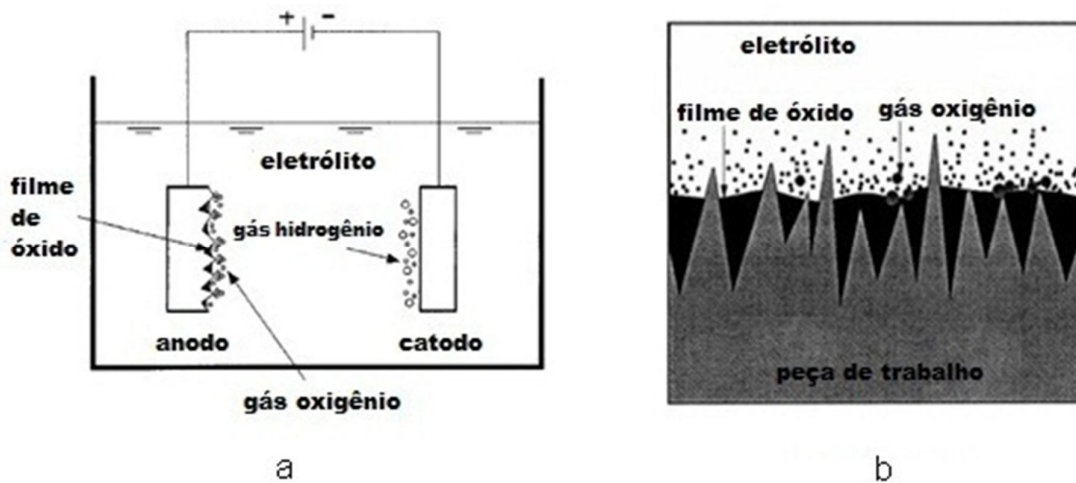


FIGURA 1.1 – Arranjo experimental do processo de eletropolimento (a) e seu mecanismo (b) proposto por LEE (2000).

Além dos mecanismos já descritos acima, existem outros tipos de mecanismos propostos na literatura, em função das observações realizadas para condições experimentais específicas, tais como:

Mecanismo de formação de filme salino (MATLOSZ *et al.*, 1995): um filme salino bicamada (filme interno compacto e isolante e filme externo poroso) é formado na superfície polarizada anodicamente durante o processo de polimento eletroquímico, como ilustrado na Figura 1.2. Por este mecanismo, o filme salino bicamada mantém saturada a concentração de cátions metálicos na interface filme/solução, limitando a velocidade de transporte de cátions através da camada difusa em direção à solução (dissolução do metal);

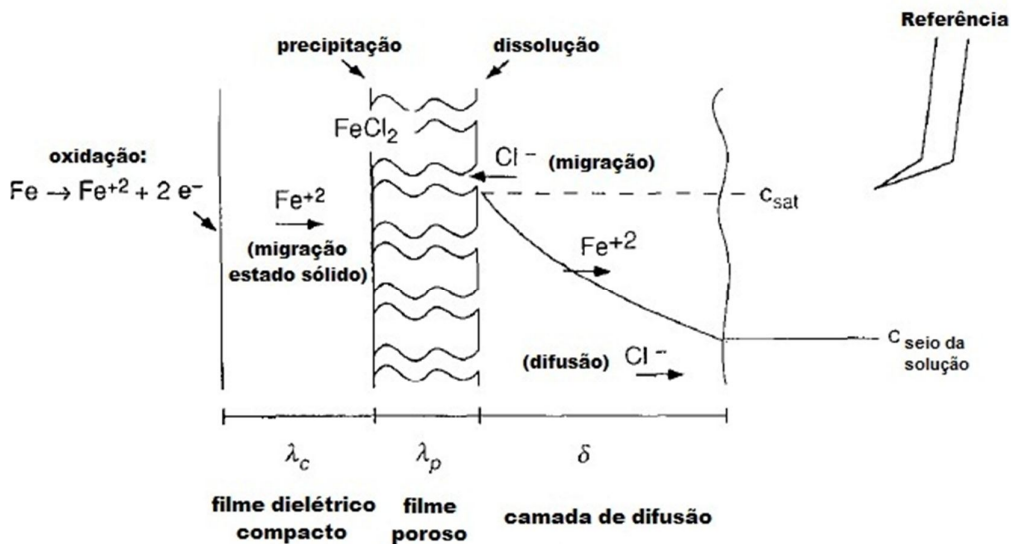


FIGURA 1.2 – Diagrama esquemático do mecanismo de formação de filme salino bicamada (MATLOSZ *et al.*, 1995).

Mecanismo de espéciesceptoras (MATLOSZ *et al.*, 1995): este mecanismo corresponde muito de perto ao que é observado numa eletrodeposição catódica tradicional, onde a corrente limite é atingida quando a concentração de espéciesceptoras na interface eletrodo/solução cai a zero. A Figura 1.3 ilustra a dissolução de um metal M em solução contendo uma pequena quantidade de espéciesceptoras A (a solução pode ser uma solução concentrada de ácidos sulfúrico e fosfórico e de espéciesceptoras como, por exemplo, moléculas de água ou outro solvente que solvatam os cátions metálicos). A dissolução metálica consiste na oxidação do metal seguida da sua adsorção e, posteriormente, solvatação pelas espéciesceptoras. Devido à ausência de filmes, o processo de transporte é limitado pela difusão das espéciesceptoras através da camada de difusão. Assim, o transporte de espéciesceptoras limita a velocidade de dissolução do metal.

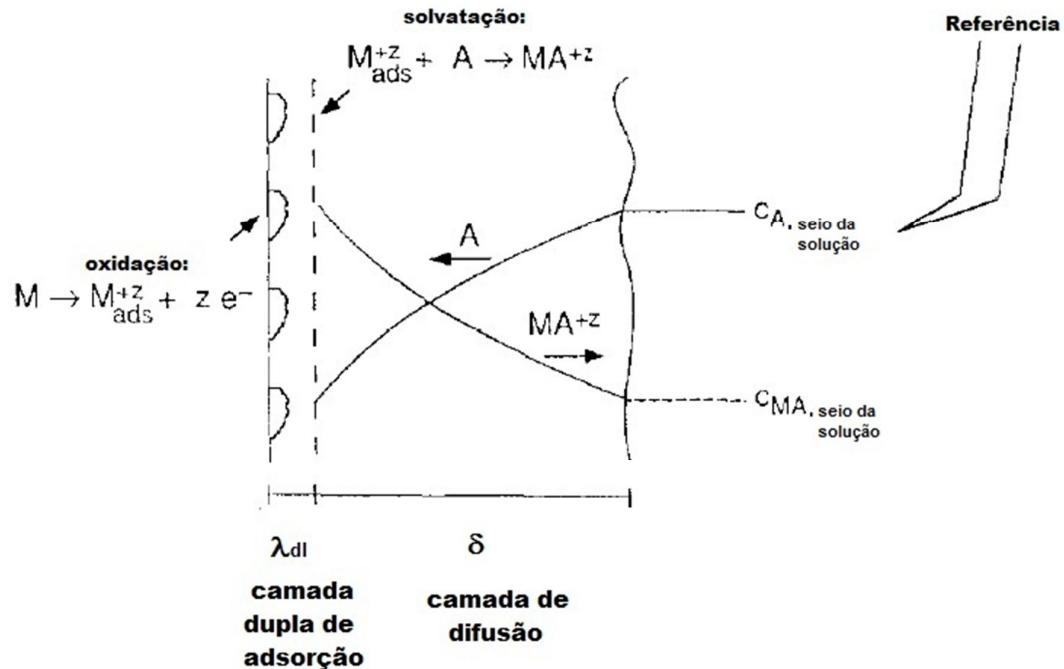


FIGURA 1.3 – Diagrama esquemático do mecanismo de espécies aceptoras (MATLOSZ *et al.*, 1995).

Mecanismo de adsorção preferencial de moléculas bloqueantes (LIN *et al.*, 2008): neste mecanismo ocorre adsorção preferencial de moléculas orgânicas não condutoras (adicionadas à solução eletrolítica como aditivo), provocando diferentes velocidades de dissolução do metal e, conseqüentemente, formação gradual de picos e vales.

LIN *et al.* (2008) destacam que nenhum dos três últimos mecanismos descreve, sozinho, os resultados obtidos nos experimentos de eletropolimento de aço inoxidável tipo 304 em solução concentrada dos ácidos sulfúrico e fosfórico contendo glicerol. Portanto, propuseram um mecanismo baseado na combinação daqueles mecanismos, considerando-se ainda a possibilidade de interações entre as moléculas fortemente adsorvidas na superfície do eletrodo. A Figura 1.4 mostra o diagrama esquemático do mecanismo proposto por estes autores. Nesta figura, a camada superior (A) representa a solução eletrolítica ácida contendo moléculas aceptoras (moléculas de água que podem coordenar com os íons metálicos). A camada B representa um filme relativamente compacto constituído, principalmente, por moléculas adsorvidas (mecanismo de adsorção preferencial de moléculas

bloqueantes), incluindo espécies aceptoras. A camada C representa uma solução salina formada pelo eletrólito e íons metálicos que difundiram das camadas B e D, respectivamente. A camada D corresponde à acumulação de íons metálicos gerados na dissolução do metal ou liga (camada E), podendo estar na forma precipitada como um filme compacto de sal metálico (mecanismo de formação de filme salino) ou óxido metálico. Os íons metálicos difundem da camada D para a camada A devido a um gradiente de concentração e a força de repulsão eletrostática. Além disso, um gradiente de concentração de moléculas de água (espécies aceptoras que hidratam os íons metálicos) pode ser encontrado na camada B devido ao contínuo consumo de moléculas de água na interface entre as camadas B e C. A dissolução do substrato e o transporte dos íons metálicos dissolvidos são influenciados pelas microestruturas das camadas B, C e D, que são determinadas principalmente pela solução empregada no processo de eletropolimento (LIN *et al.*, 2008).

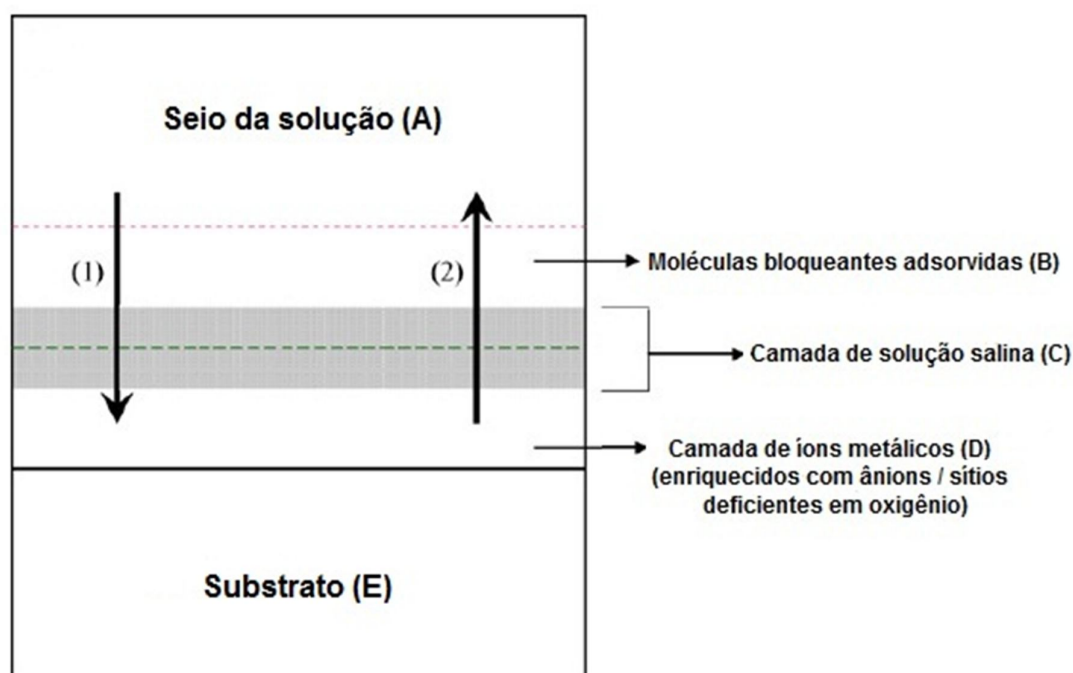


FIGURA 1.4 – Diagrama esquemático do mecanismo de eletropolimento proposto por LIN *et al.* (2008), onde as setas (1) e (2) indicam a direção de movimento das espécies aceptoras e dos íons metálicos, respectivamente.

Se o processo de eletropolimento obedece ao mecanismo de formação filme salino, a difusão de íons metálicos da superfície do anodo para a solução

(dissolução do metal/liga) será determinada pelas microestruturas das camadas C e D. Nessas condições, a influência da camada B no processo é menor e insignificante. Neste caso, a camada D é um filme compacto de sal metálico formado a partir da precipitação dos fosfatos e/ou sulfatos (contidos na solução), enquanto a camada C é uma camada líquida com uma concentração de sais metálicos próxima à de saturação. Por outro lado, se o processo de eletropolimento segue o mecanismo envolvendo espécies aceptoras, na camada B ocorrerá difusão simultânea de espécies aceptoras em direção ao anodo e de íons metálicos solvatados em direção à solução. Assim, a microestrutura da camada B determinará o transporte de massa do processo. Neste caso, a camada D desaparece e a camada C pode ser considerada uma camada líquida com uma concentração relativamente diluída de sais metálicos, recobrando parcialmente o substrato (camada E). Segundo os autores, isto ocorre predominantemente nos sistemas contendo uma pequena quantidade de moléculas aceptoras como é o caso dos eletrólitos constituídos por ácidos concentrados (pouca quantidade de água). Quando a solução de polimento contém moléculas grandes com funções especiais como o glicerol, que contem três grupos OH unidos fortemente por ligações de hidrogênio, pode ocorrer a formação de estruturas poliméricas ou agregados na camada B. Essa propriedade irá desfavorecer a difusão de moléculas aceptoras para o anodo e de íons metálicos para a solução. Além disso, a estrutura polimérica da camada B pode tornar-se mais compacta e densa, recobrando uma grande área principalmente se as interações entre as moléculas são fortes. Portanto, a formação de picos na superfície indica uma menor velocidade de dissolução do aço devido ao efeito bloqueante causado por uma grande, concentrada e compacta camada B (agregado de mais de uma molécula). Por outro lado, a formação de vales na superfície pode ser decorrente de uma camada B menos compacta e com menor efeito bloqueante devido ao movimento térmico das moléculas, o que favorece a difusão de moléculas aceptoras e de íons metálicos (LIN *et al.*, 2008).

A Figura 1.5 ilustra a formação de picos e vales decorrentes do recobrimento de moléculas bloqueantes adsorvidas e estruturas poliméricas pequenas/fracas e grandes/fortes, respectivamente. Portanto, a presença de picos e vales na superfície é decorrente de diferentes velocidades de dissolução metálica localizada. Dessa forma, quanto maior a diferença na velocidade de dissolução localizada, maior é a rugosidade superficial (LIN *et al.*, 2008).

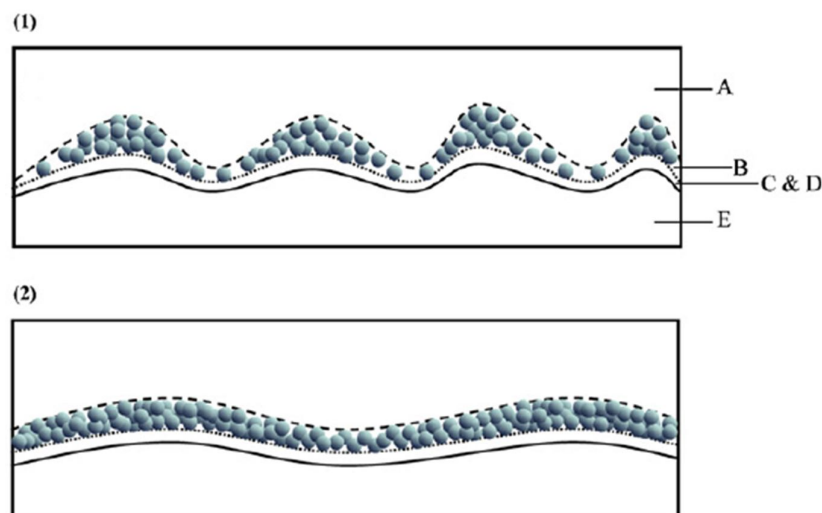


FIGURA 1.5 – Morfologia superficial do aço 304 dominada pela microestrutura/recobrimento de moléculas bloqueantes adsorvidas com uma estrutura polimérica: (1) pequena/fraca e (2) grande/forte (LIN *et al.*, 2008).

### 1.1.3.2 – Características eletroquímicas do eletropolimento

As características eletroquímicas do eletropolimento podem ser vistas por uma curva de polarização anódica (curva densidade de corrente vs. potencial) obtida para o metal na solução eletrolítica, em condições de estado estacionário (GABE *et al.*, 1994 e LANDOLT, 1987). Num processo de eletropolimento bem sucedido, a curva de polarização anódica apresenta um “patamar de polimento”, isto é, um intervalo de potencial (0,3 V – 1 V) para uma dada corrente constante, mas seu valor pode ser crítico. Se o valor dessa corrente é muito baixo, o metal é passivado; se o valor é excessivamente alto, o metal se dissolve sob controle difusional e em nenhum desses casos ocorre o efetivo eletropolimento (GABE *et al.*, 1994; FEDOT’EV & GRILIKHES, 1959 e LANDOLT, 1987).

CHEN *et al.* (2005) estudaram o polimento eletroquímico do aço inoxidável poroso AISI 316L numa solução formada pela mistura dos ácidos fosfóricos e sulfúricos em diferentes proporções e no intervalo de temperatura de 60 a 80 °C. A Figura 1.6 ilustra curvas de polarização anódicas obtidas para um eletrodo rotatório de aço na solução ácida de  $H_3PO_4 + H_2SO_4$  (2V:1V) em três valores de temperatura. Dado que cada uma dessas curvas apresenta um patamar de corrente limite no

intervalo de potencial entre 2,1 e 2,5 V vs. Ag/AgCl, os autores optaram em realizar o eletropolimento do aço no a um potencial constante de 2,3 V vs. Ag/AgCl.

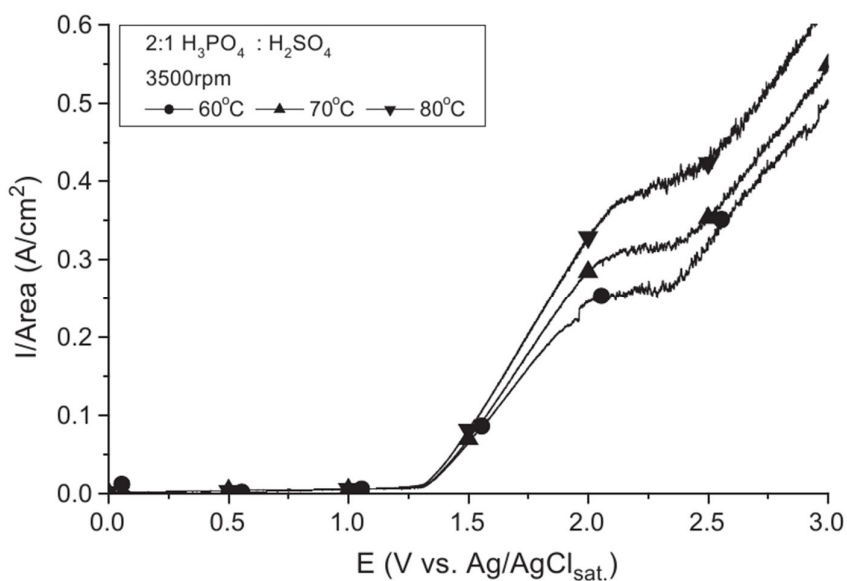


FIGURA 1.6 – Curva de polarização anódica obtida para um eletrodo rotatório de aço austenítico poroso AISI 316L em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2V:1V) nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C; velocidade de rotação do eletrodo de 3500 rpm (CHEN *et al.*,2005).

PONTO *et al.* (1987) investigaram o processo de eletropolimento de diferentes materiais como ferro, ligas ferríticas de ferro-cromo (Fe-13Cr e Fe-24Cr) e aço inoxidável austenítico tipo 304 em soluções eletrolíticas contendo a mistura dos ácidos H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando eletrodos rotatórios. Estes autores verificaram que o eletropolimento do aço inoxidável ocorre na região transpassiva e é controlado por transporte de massa. Além disso, foi observado que a curva de polarização anódica das ligas de Fe-Cr em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 65 % + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 % + H<sub>2</sub>O 15 % (*m/m*) é insensível à composição elementar das ligas, incluindo o aço inoxidável tipo 304. Também foi verificado que o eletropolimento das ligas ocorre, a 70 °C, para uma ampla faixa de concentração da mistura dos ácidos H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os autores ressaltam, entretanto, que a ausência de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> impede o estabelecimento das condições necessárias para o processo de eletropolimento devido ao fenômeno de passivação.

A Figura 1.7 mostra curvas de polarização anódica obtidas, a 0,1 V min<sup>-1</sup> e 70 °C, para o aço inoxidável tipo 304 em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 65 % + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 % + H<sub>2</sub>O 15 % (*m/m*) em distintas velocidades de rotação. Nas curvas apresentadas é



possível observar patamares bem definidos de corrente limite para cada uma das velocidades de rotação empregadas. Por exemplo, a uma velocidade de rotação de 1600 rpm (curva 3 da Figura 1.7), o patamar de corrente limite se encontra na faixa de potencial transpassivo entre 1,1 e 1,5 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

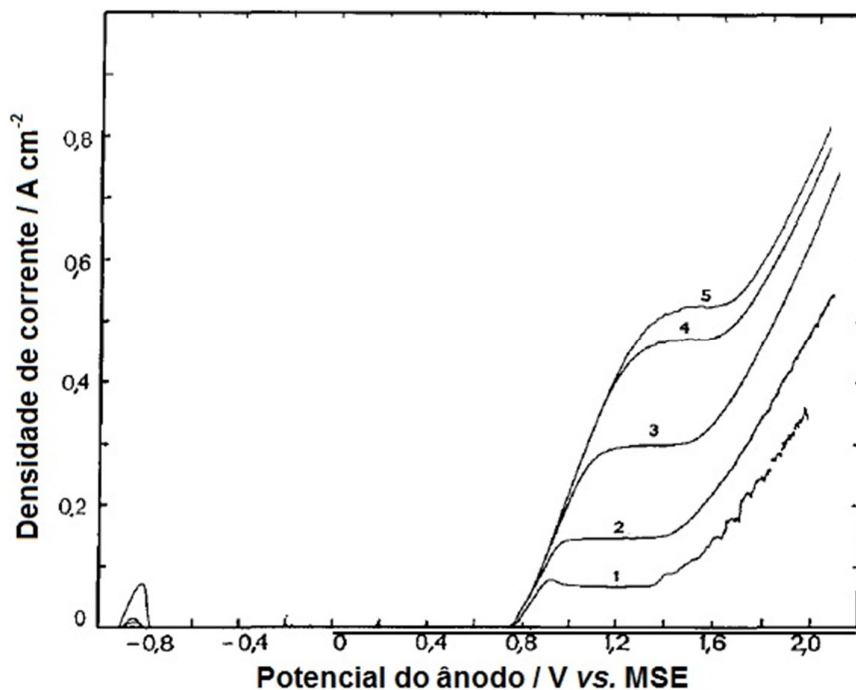


FIGURA 1.7 – Curvas de polarização anódica obtidas, a 0,1 V min<sup>-1</sup> e 70 °C, para o aço inoxidável tipo 304 em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 65 % + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 % + H<sub>2</sub>O 15 % (m/m) em distintas velocidades de rotação: (1) 100 rpm, (2) 400 rpm, (3) 1600 rpm, (4) 3600 rpm e (5) 4800 rpm (PONTO *et al.*, 1987).

DATTA & ROMANKIW (1998) obtiveram curvas de polarização anódica com eletrodos rotatórios com a finalidade de entender o processo de eletropolimento do aço inoxidável 420 em solução ácida de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2V:1 V) na presença ou não de glicerol (Figura 1.8). É possível observar um pico de dissolução ativa em -0,8 V seguido por uma região de passivação até 0,8 V. Na região de potencial transpassiva uma região de corrente limite pode ser observado na faixa de potencial entre 1,2 e 1,4 V. Em potenciais superiores a 1,4 V, a corrente anódica aumenta com o aumento do potencial e, então, há despreendimento de oxigênio nestas condições. Ainda observando a Figura 1.8, pode-se verificar que a adição de glicerol à mistura de ácidos levou a uma diminuição significativa da magnitude do pico de dissolução

ativa como também do patamar de corrente na região de potencial de transpassiva. Foi verificado que o processo de eletropolimento ocorreu para valores de corrente constante igual ou superior ao valor do patamar de corrente limite com a refletividade da superfície sendo fortemente dependente da quantidade de glicerol na solução eletrolítica.

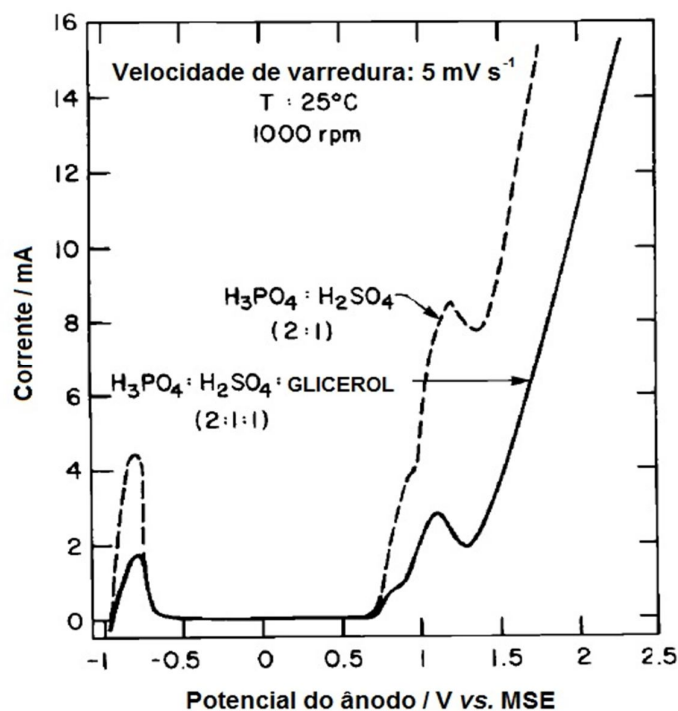


FIGURA 1.8 – Curva de polarização anódica obtida, a  $0,1 \text{ V min}^{-1}$ , 1000 rpm e  $25^\circ\text{C}$ , para um eletrodo rotatório de aço inoxidável tipo 420 em  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (2V:1V) na presença e ausência de glicerol; eletrodo de referência de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (DATTA & ROMANKIW, 1998).

## 1.2 – Revisão bibliográfica sobre eletropolimento de aços

Diferentes soluções eletrolíticas, geralmente compostas por ácidos concentrados, foram propostas a fim de produzir superfícies polidas (maior brilho ou lustre) e alisadas (menor rugosidade), além de não incluir nelas contaminantes ou tensões (LEE, 2000). Alguns trabalhos relatam que, no passado, foram utilizadas soluções eletrolíticas contendo a mistura de ácido perclórico e ácido acético ou anidrido acético, porém foram abandonadas por serem explosivas (DATTA *et al.*, 1998).

Como mencionado anteriormente, dentre as soluções mais utilizadas no processo de eletropolimento de aços inoxidáveis destaca-se a mistura de ácidos fosfórico e sulfúrico concentrados, podendo conter aditivos e empregada, mais freqüentemente, a elevadas temperaturas (DATTA *et al.*, 1998). Segundo LEE (2000), o ácido fosfórico garante uma lenta e uniforme dissolução do aço inoxidável, enquanto que o ácido sulfúrico promove uma rápida dissolução inicial das camadas superficiais do metal. MATLOSZ *et al.* (1989) e MAGAINO *et al.* (1993) empregaram eletrodos rotatórios imersos na solução eletrolítica formada por  $\text{H}_3\text{PO}_4$  65 % +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 % +  $\text{H}_2\text{O}$  15 % (*m/m*) em diferentes temperaturas para estudar o mecanismo de polimento eletroquímico de ligas de Fe-24Cr e Fe-13Cr, respectivamente. No primeiro trabalho, os autores observaram que o nivelamento anódico da liga Fe-24Cr é fortemente dependente da temperatura da solução eletrolítica; velocidade de nivelamento é muito maior a altas temperaturas que a baixas temperaturas. Este resultado foi explicado como sendo devido a uma mudança na etapa determinante da velocidade do processo de dissolução de controle por transporte de massa altas temperaturas para controle cinético a baixas temperaturas. No segundo trabalho, medidas de impedância eletroquímica indicaram que polimento superficial da liga Fe-13Cr depende da etapa de difusão no mecanismo global e varia continuamente em função da temperatura, potencial e concentração de água na solução.

Outros autores também utilizaram a mistura dos ácidos fosfórico e sulfúrico em diferentes proporções para investigar o eletropolimento dos seguintes aços inoxidáveis: austeníticos tipo 304 (PONTO *et al.*, 1987; BHUYAN *et al.*, 2005), tipo 316L (LEE, 2000; CHEN *et al.*, 2005 e BHUYAN *et al.*, 2005) e tipo 316LVM (SOJITRA *et al.*, 2010), bem como o duplex SAF2205 (HUANG *et al.*, 2007). PONTO *et al.*, (1987) investigaram o polimento eletroquímico do aço inoxidável tipo 304 em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  65 % +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 % +  $\text{H}_2\text{O}$  15 % (*m/m*) em diferentes temperaturas, extraindo curvas de polarização para um eletrodo rotatório, conforme já mostrado anteriormente (Figura 1.7). As principais conclusões foram: o eletropolimento do aço na solução ácida empregada ocorre na região transpassiva e é controlada por transporte de massa; as maiores temperaturas favorecem o estabelecimento das condições para o transporte de massa e, portanto, para o eletropolimento; a 70 °C e em solução ácida contendo 15% de água, o eletropolimento do aço pode ser obtido para um amplo intervalo de concentrações de  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Já BHUYAN *et al.* (2005) utilizaram uma solução comercial (EPS 4000 da Brown Deer, USA) baseada na mistura de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  para investigar o eletropolimento dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316L. Os seguintes parâmetros do processo foram otimizados: temperatura e concentração da solução eletrolítica, densidade de corrente, tempo de eletrólise e uso de corrente pulsada e agitação ultrassônica. A qualidade do eletropolimento foi avaliada pelo fator de rugosidade médio (medido em perfilômetro), diminuição da espessura das amostras de aço e aparência geral. Amostras de ambos os tipos de aço polidas em solução de EPS 30 % (V/V), mantida a 60 °C e em banho ultrassônico, com corrente pulsada de 50 Hz (densidade de corrente de 323 mA cm<sup>-2</sup> e tempo de eletrólise de 90 s) apresentaram superfícies com o menor fator de rugosidade e com pouco ou nenhum defeito.

LEE (2000) realizou experimentos de eletropolimento de aço inoxidável tipo 316L em uma solução contendo  $H_3PO_4$  50 % +  $H_2SO_4$  20 % +  $H_2O$  30 % (m/m), tendo como variáveis do processo a densidade de corrente, tempo de eletrólise, temperatura e distância entre os eletrodos. A rugosidade superficial foi avaliada usando testador de rugosidade superficial, microscopias óptica e metalográfica. Este autor conseguiu determinar as melhores condições para o processo de polimento: densidade de corrente de pelo menos 8 A cm<sup>-2</sup>, temperatura próxima a 68 °C, distância entre os eletrodos de 1 mm; maiores tempos de eletrólise diminuem a rugosidade superficial.

Alguns outros autores também utilizaram a solução ácida constituída pela mistura de ácidos fosfórico e sulfúrico para o eletropolimento de aços inoxidáveis, na mesma e/ou em diferentes proporções, porém contendo algum tipo de aditivo. JEYASHREE *et al.* (2000) estudaram o processo de eletropolimento de aços inoxidáveis tipo AISI 304, utilizando a mistura  $H_3PO_4$  50 % +  $H_2SO_4$  36 % +  $H_2O$  12 % (V/V) como eletrólito com a adição de 2 % (V/V) de cada uma dos seguintes aditivos: mono, di e trietanolamina; a temperatura foi mantida a 60 °C. Os autores estudaram a influência das densidades de corrente (155, 310 e 465 mA cm<sup>-2</sup>) na refletividade especular das superfícies das amostras de aço. As medidas de refletância e perda de massa revelaram que a solução contendo monoetanolamina produziu superfícies mais brilhantes quando comparada com as soluções contendo os demais aditivos utilizados.

Outros pesquisadores (DATTA *et al.*, 1998; LIN *et al.*, 2008 e LIN *et al.*, 2009) utilizaram o glicerol como aditivo na solução de polimento eletroquímico contendo ácidos fosfórico e sulfúrico. O glicerol é um triálcool com fórmula química  $C_3H_8O_3$ , líquido, incolor ou ligeiramente amarelado, viscoso e adocicado. Também é conhecido como glicerina ou 1,2,3 – propanotriol, o qual possui massa molar de  $92,1 \text{ g mol}^{-1}$ . Seu ponto normal de fusão é de  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  e seu ponto normal de ebulição é de  $290 \text{ }^\circ\text{C}$ . É muito solúvel em água e álcool e tem densidade igual a  $1,26 \text{ g cm}^{-3}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (MERCK, 2011). Em função de ser um triálcool, o glicerol interage com a água via ligações de hidrogênio, sendo conhecido, assim, por sua alta hidrofiliçidade; por outro lado, as moléculas de glicerol podem formar simultaneamente mais de uma ligação de hidrogênio entre si. A Figura 1.9 mostra sua estrutura molecular.

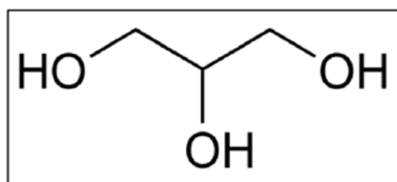


FIGURA 1.9 – Estrutura molecular do glicerol (MERCK, 2011).

DATTA *et al.* (1998) realizaram testes preliminares do processo de eletropolimento do aço inoxidável tipo 420 (Fe-13Cr) com adição de álcool butílico e álcool isopropílico como aditivos na mistura de ácidos fosfórico e sulfúrico e verificaram que não melhoraram o acabamento superficial. Dessa forma, os autores estudaram mais profundamente os seguintes eletrólitos: ácido fosfórico (85 %), mistura dos ácidos fosfórico e sulfúrico 2:1 (V:V) e mistura dos ácidos fosfórico e sulfúrico com diferentes proporções de glicerol. A Figura 1.10 apresenta resultados obtidos por estes autores, mostrando a influência da densidade de corrente e quantidade de glicerol na solução eletrolítica na rugosidade média superficial de amostras aço inoxidável tipo 420 eletropolidas a temperatura ambiente. Cada ponto de rugosidade média superficial, apresentado nesta figura, é uma média de pelo menos cinco medições, porém os autores não especificaram a técnica utilizada para tais medidas experimentais. Superfícies brilhantes com microacabamento corresponderam a um valor de rugosidade média de  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ .

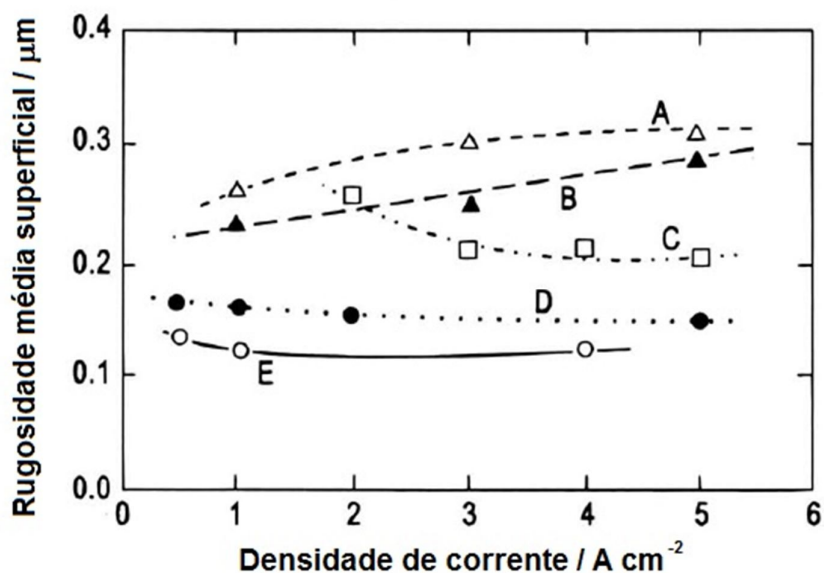


FIGURA 1.10 – Influência da densidade de corrente e concentração de glicerol sobre a rugosidade média superficial de amostras de aço eletropolidas a temperatura ambiente em diferentes soluções eletrolítica. As designações de A a E correspondem aos eletrólitos contendo diferentes quantidades de glicerol em uma mistura de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 (V:V): A – 0 %, B – 10 %, C – 18 %, D – 25 % e E – 33 % (DATTA *et al.*, 1998).

De acordo com DATTA *et al.* (1998), com o eletrólito B um microacabamento superficial não pode ser obtido com densidade de corrente superior a  $5 \text{ A cm}^{-2}$ , porém com o eletrólito E superfícies altamente microacabadas foram obtidas com densidades de corrente tão baixas quanto  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ . Eletrólitos contendo 25 % e 33 % de glicerol produziram superfícies eletropolidas brilhantes em uma ampla faixa de densidade de corrente. Além disso, os pesquisadores mostraram imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de amostras de aço eletropolidas revelando superfícies brilhantes e perfeitamente lisas, exceto pelo aparecimento de buracos distribuídos aleatoriamente.

Ainda segundo DATTA *et al.* (1998), a adição de glicerol na solução ácida promove uma diminuição da velocidade de dissolução do aço inoxidável na região transpassiva porque aumenta a viscosidade do eletrólito e, conseqüentemente, a espessura da camada de difusão também é aumentada e os coeficientes de difusão das espécies são reduzidos. Os autores também verificaram que a adição de glicerol

à solução ácida diminuiu significativamente sua condutividade e, portanto, o potencial de célula é aumentado. Um acréscimo de 25 % (V/V) de glicerol diminuiu a condutividade da mistura  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 em quase 3 vezes (de  $0,092 \text{ S cm}^{-1}$  para  $0,033 \text{ S cm}^{-1}$ ).

A ferramenta estatística de planejamento experimental ainda foi pouco utilizada para estudo das variáveis do processo de eletropolimento de aços inoxidáveis e suas possíveis interações. LIN & HU (2008) utilizaram o planejamento fatorial fracionário ( $2^{5-1}$ ) acoplado com a metodologia de superfície de resposta para investigar a influência de diversas variáveis (densidade de corrente, razão entre as quantidades de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , teor de glicerol, temperatura da solução e tempo de polimento) sobre o fator de rugosidade superficial ( $R_a$ ) do aço inoxidável tipo 304 submetido ao processo de eletropolimento numa solução contendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e glicerol. A temperatura da solução e o tempo de polimento foram as variáveis que mais afetaram os valores de  $R_a$ , valores estes encontrados por microscopia de força atômica (AFM), utilizando uma área de  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ . A quantidade de glicerol e a densidade de corrente apresentaram fortes interações com a temperatura da solução, porém ambos os fatores somente apresentaram efeitos significantes secundários. Os resultados mostraram que o fator de rugosidade ( $R_a$ ) é reduzido com a diminuição da temperatura do banho e o tempo de polimento, entretanto aumenta quando a temperatura é inferior a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os valores de  $R_a$  variaram entre 7,3 e 44,7 nm para todos experimentos realizados no planejamento experimental. O experimento que produziu o menor valor de  $R_a$  (7,3 nm) foi realizado nas seguintes condições:  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 (V:V) 75 % (V/V) e de glicerol 25 % (V/V), temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , densidade de corrente de  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  e tempo de eletrólise de 5 min.

Em outro trabalho, LIN *et al.* (2009) realizaram experimentos parecidos aos do trabalho anterior (LIN & HU, 2008), porém sem a utilização do planejamento fatorial. Estudaram os efeitos interativos da quantidade de glicerol, temperatura e densidade de corrente sobre o fator de rugosidade ( $R_a$ ) do aço inoxidável tipo 304. Utilizando o conceito de forças intermoleculares, forneceram possíveis explicações para a obtenção de diferentes morfologias e valores de fator de rugosidade em diferentes condições experimentais. De acordo com os autores, uma cobertura de aglomerados de moléculas bloqueantes, influenciada pelo teor de glicerol, temperatura e

densidade de corrente, determina a morfologia e o fator de rugosidade da superfície do aço.

Finalmente, é importante mencionar que há alguns anos também foi desenvolvido no LaPE – Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do DQ uma metodologia para eletropolimento de aços inoxidáveis tipo AISI 304, usando a mesma solução fortemente oxidante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  5,0 mol/L +  $\text{CrO}_3$  2,5 mol/L) utilizada nos processos de coloração daqueles aços (ANDRADE *et al.*, 2005). Os parâmetros empregados no processo de eletropolimento tais como temperatura, densidade de corrente e tempo de eletrólise foram otimizados de forma a se obter os melhores resultados possíveis de brilho superficial avaliado por espectros de refletância. As melhores condições obtidas para o processo de eletropolimento foram: temperatura de 45 °C, tempo de eletrólise de 10 min e densidade de corrente de cerca de 250 mA cm<sup>-2</sup>. Além disso, foi estabelecida uma correlação entre oscilações periódicas do potencial de célula e a ocorrência de eletropolimento do aço inoxidável.

### 1.3 – Planejamento Experimental

A necessidade crescente da otimização de processos, visando à minimização de custos e tempo de operação, além da maximização de rendimentos, produtividade, qualidade de produtos, dentre outros, tem feito com que profissionais de diversas formações procurem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

O planejamento experimental, baseado nos conceitos estatísticos, é uma excelente estratégia para se tentar alcançar as condições otimizadas de um processo, ou mesmo, avaliar efeitos e/ou impactos que os fatores estudados tem sobre as respostas desejadas (RODRIGUES & IEMMA, 2005). Esse objetivo maior pode ser dividido em outros, de acordo com o propósito dos ensaios: (a) determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados; (b) atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados; (c) atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a variabilidade dos resultados e; (d) atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontroláveis (BUTTON, 2005).

Planejar experimentos é, então, definir uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos pré-estabelecidos. Dentre os mais citados métodos de planejamento experimental na literatura, destaca-se o planejamento



---

fatorial quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS NETO *et al.*, 1996), ou seja, permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2005).

RODRIGUES & IEMMA (2005) e ALMEIDA (2008) destacaram diversas vantagens para utilização do planejamento experimental, dentre elas:

1. reduz o número de experimentos ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados. Ou seja, obtém-se uma diminuição do trabalho e, por consequência, do tempo e do custo final;
2. permite conhecer exatamente o número de experimentos necessários para a obtenção da informação de interesse (resposta);
3. analisa-se, simultaneamente, os fatores; sendo assim, é possível verificar e quantificar os efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores escolhidos, ou seja, permite estudar de forma independente o efeito individual de variáveis e o modo como elas interagem, usando um único conjunto de experimentos planejados;
4. permite calcular e avaliar o erro experimental, o que é fundamental para poder especificar o nível de confiança estatística com que se pode estimar a reprodutibilidade do resultado desejado;
5. permite realizar um mapeamento mais efetivo do experimento dentro dos limites das variáveis investigadas;
6. auxilia no desenvolvimento de um modelo empírico para previsão de qualquer experimento não realizado dentro da faixa estudada.

O planejamento fatorial é uma técnica muito utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores) no sistema, pois permite a combinação de todas as variáveis em todos os níveis. Assim, obtém-se uma análise de uma variável sujeita a todas as combinações das demais. Além disso, o planejamento fatorial é útil para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. Quando o planejamento é realizado com 2 níveis supõe-se uma linearidade nos efeitos dos fatores, porém se os termos de interação são adicionados, o modelo é capaz de representar alguma torção que haja no plano.

Dependendo da curvatura desse plano, um modelo quadrático deve ser proposto (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

De modo a estimar todos os parâmetros desse modelo, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de 2 níveis. Esses pontos correspondem a pontos centrais por não afetarem as estimativas dos efeitos, além de pontos axiais que são importantes para o modelo de segunda ordem por fornecerem previsões, da região de interesse, que tenham uma variância razoavelmente consistente e estável nos pontos de interesse das variáveis independentes, utilizando-se para isso o parâmetro chamado de rotabilidade,  $\pm\alpha$  (CALADO & MONTGOMERY, 2003). Este parâmetro é dado pela equação  $\alpha = (2^k)^{1/4}$ , sendo k igual ao número de variáveis independentes (RODRIGUES & IEMMA, 2005). A Tabela 1.1 mostra valores de  $\alpha$  para alguns valores de k.

TABELA 1.1 – Alguns valores do parâmetro rotabilidade,  $\alpha$  (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

k	2	3	4	5	6
$\alpha$	$\pm 1,4142$	$\pm 1,6818$	$\pm 2,0000$	$\pm 2,3784$	$\pm 2,8284$

Dessa forma, um planejamento ou delineamento composto central que tem pontos axiais é dito delineamento composto central rotacional (DCCR). De modo geral, num DCCR com 2 níveis originais, tem-se  $2^k$  pontos fatoriais +  $2k$  pontos axiais + um número arbitrário de pontos centrais (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

#### 1.4 – Objetivos

Como mencionado anteriormente, o processo de eletropolimento é eficaz para a produção de superfícies de aços inoxidáveis polidas (maior brilho ou lustre) e alisadas (menor rugosidade), além de não incluir nelas contaminantes ou tensões. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver metodologias para o eletropolimento galvanostático do aço inoxidável AISI 304 em solução aquosa ácida contendo somente  $H_2SO_4$  (solução também utilizada na coloração destes aços) e solução formada pela mistura dos ácidos  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  contendo glicerol, otimizando os principais parâmetros do processo, como: temperatura, densidade de

---

corrente, tempo de eletrólise, concentração da solução ácida e teor de glicerol com auxílio de planejamento fatorial composto central.

As superfícies das amostras de aço eletropolidas serão caracterizadas por refletância especular e, portanto, valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm}$  %) serão utilizados como respostas nos experimentos planejados. Além disso, algumas amostras também serão caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de se obter o fator de rugosidade média superficial ( $R_a$ ) e a morfologia das superfícies das amostras de aço, respectivamente.

É importante ressaltar que o presente trabalho emprega somente solução concentrada de ácidos  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$ , ao contrário da metodologia proposta anteriormente no LaPE – Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do DQ, que emprega uma solução fortemente ácida de dicromato que é altamente oxidante e tóxica por conter cromo na sua forma hexavalente,  $Cr^{6+}$  (ANDRADE *et al.*, 2005).

## 2 – Material e Métodos

### 2.1 - Tratamento prévio do substrato de aço inoxidável

Para realização do processo de eletropolimento utilizou-se como substrato o aço inoxidável austenítico AISI 304 na forma laminada da ACESITA Nº 2B com 1 mm de espessura. A composição química deste aço, determinada por CONRRADO *et al.* (1998) através do método de absorção atômica, é: Cr 17,7 %, Ni 7,4 %, Mn 1,2 %, Si 0,4 %, S 0,01 %, C 0,07 % e Fe em percentagem necessária para completar 100 %, sendo um pouco diferente da composição nominal informada pelo fabricante (item 1.1). As amostras de aço (5 cm × 10 cm ou 3 cm × 5 cm) foram, primeiramente, submetidas a um desengraxe com acetona sob agitação ultrassônica durante 20 min e, em seguida, secas com papel absorvente e armazenadas convenientemente.

### 2.2 - Obtenção de amostras de aço inoxidável eletropolidas

O estudo do processo de eletropolimento foi realizado em uma célula eletroquímica de vidro termostatzada, conforme ilustrado na Figura 2.1, contendo um ou dois contra eletrodo (CE) de grafite com área de aproximadamente 10 cm<sup>2</sup> e um eletrodo de trabalho (ET) de aço inoxidável AISI 304. Foi utilizado o método galvanostático com corrente constante para realização do eletropolimento das amostras. Dessa forma, no momento da realização do polimento eletroquímico, as amostras de aço inoxidável AISI 304 previamente pesadas foram imersas nas soluções de eletropolimento estudadas e imediatamente polarizadas a uma dada corrente constante. Após o processo, as amostras de aço foram pesadas novamente. A área do aço inoxidável destinada ao processo de eletropolimento foi delimitada através da aplicação de uma fita galvânica adesiva da 3M, de acordo com a área necessária para tal processo.

Primeiramente, foram realizados testes preliminares com as seguintes soluções: somente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mistura de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 3:2 com e sem adição de glicerol e mistura de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 2:1 também com e sem adição de glicerol. Dado que ambas as soluções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo glicerol produziram superfícies muito parecidas em relação ao eletropolimento,

optou-se em utilizar somente a solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção 2:1 com adição de glicerol. Os ácidos fosfórico e sulfúrico empregados eram da marca J. T. Baker e o glicerol da Synth.

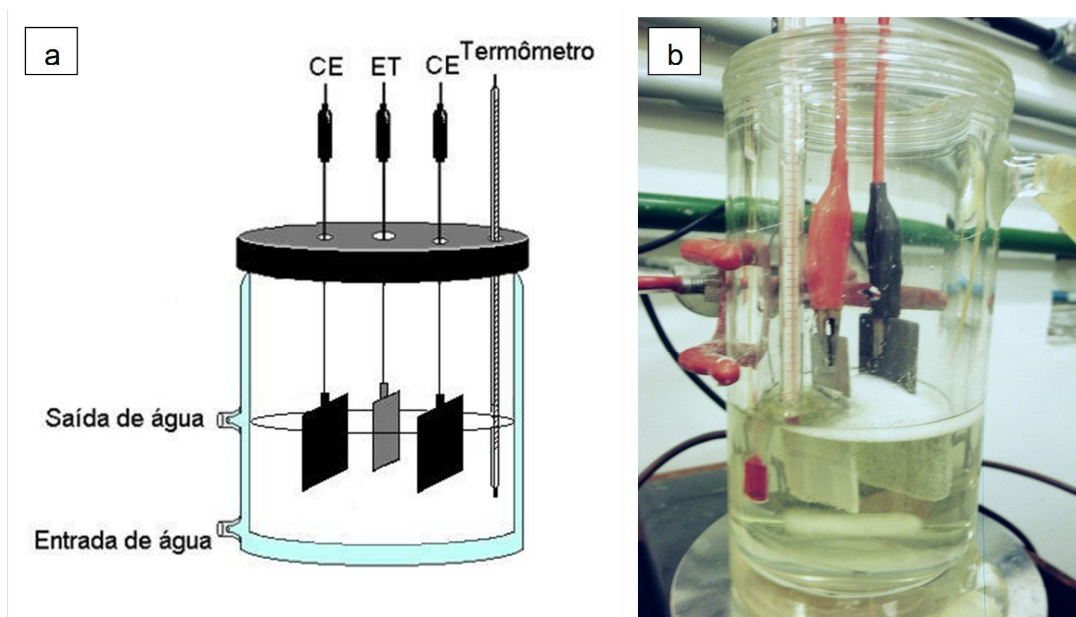


FIGURA 2.1: Diagrama esquemático (a) e foto (b) da célula eletroquímica e eletrodos usados para a produção de amostras de aço inoxidável eletropolidas.

As amostras de aço que passaram pelo processo de eletropolimento com solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram, depois de desengraxadas, submetidas a polarizações catódicas ( $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em solução de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 15 min, a fim de reduzir a camada de óxido existente nas suas superfícies (VASCONCELOS *et al.*, 2005). Em seguida, as amostras de aço foram lavadas abundantemente com água desionizada, secas com papel absorvente e imediatamente imersas na solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para serem eletropolidas. Para as amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento utilizando a solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com glicerol, não foi necessária a realização destas polarizações catódicas em  $\text{HNO}_3$ , seguindo os protocolos descritos por LIN *et al.* (2008) e ANDRADE *et al.* (2005).

Para aplicação de corrente, foi empregada uma fonte de corrente/tensão estabilizada da marca Tectrol modelo TCA 0 - 40 V / 0 - 10 A. Um multímetro Keithley modelo 2100, acoplado a um computador, também foi utilizado para monitorar o potencial de célula durante os experimentos. A Figura 2.2 ilustra o sistema completo utilizado durante o processo de eletropolimento. A avaliação da

qualidade das amostras de aço eletropolidas foi feita, inicialmente, por inspeção visual e, posteriormente, por refletância especular, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 alocado no Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos do DQ – UFSCar.

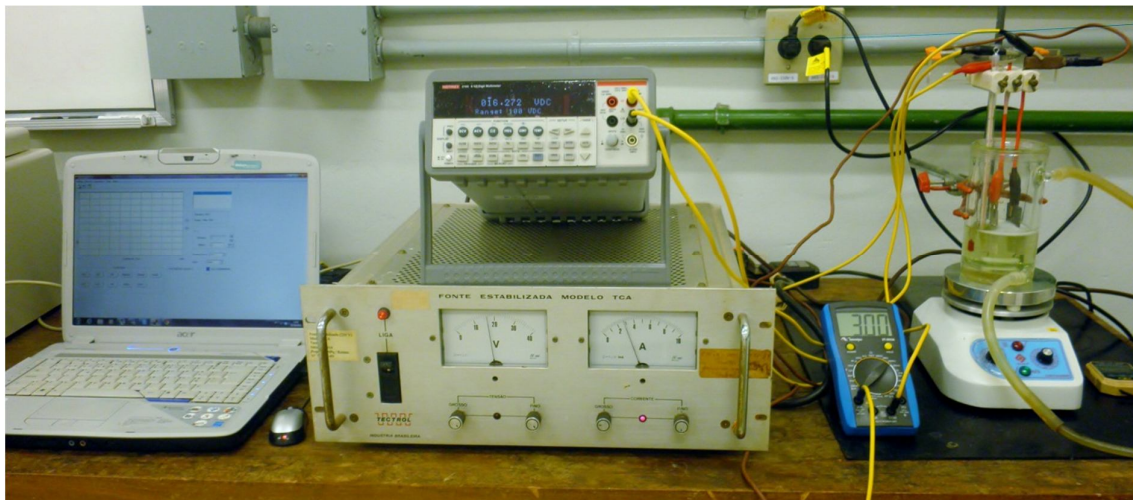


FIGURA 2.2: Sistema completo utilizado no processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável.

### 2.3 – Planejamento Experimental

A avaliação de algumas das principais variáveis do processo de eletropolimento galvonostático das amostras de aço inoxidável nas diferentes soluções empregadas foi realizada através de planejamento experimental, mais especificamente, planejamento fatorial composto central completo. Conforme descrito na seção 1.3, o planejamento experimental visa descrever o processo em estudo (como a resposta escolhida varia em função das variáveis), realizando o mínimo de experimentos possíveis e combinando-se os níveis escolhidos de cada uma das variáveis. Dessa forma, é possível obter as condições ótimas do processo na superfície definida pelos parâmetros e possíveis interações entre estes.

Neste trabalho, a resposta avaliada para todas as soluções eletrolíticas em estudo foi a refletância especular das amostras em relação a um espelho de referência fornecido pelo fabricante do espectrofotômetro utilizado, que será denominada como porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %). Para obter os valores de  $R_{\text{norm}}$  %, foi calculada a razão entre a área da porcentagem de refletância

obtida para uma dada amostra de aço eletropolida e a área da porcentagem de refletância obtida para o espelho de referência na região do visível (350 nm a 750 nm), isto é:

$$R_{\text{norm}} \% = \frac{\int_{\lambda=350\text{nm}}^{\lambda=750\text{nm}} R \%_{\text{amostra}}}{\int_{\lambda=350\text{nm}}^{\lambda=750\text{nm}} R \%_{\text{referência}}} \times 100 \quad (2.1)$$

A partir dos valores calculados de  $R_{\text{norm}} \%$  empregou-se a metodologia de superfície de resposta, a qual permite a construção de modelos matemáticos empíricos, geralmente funções polinomiais lineares ou quadráticas que descrevem o sistema proposto dentro dos intervalos estipulados para as variáveis estudadas. Segundo Téofilo e outros (2006) a estimativa de coeficientes para um modelo aproximado, por meio de um planejamento experimental, deve possuir alguns critérios, como: proporcionar boas estimativas para todos os coeficientes, com poucos experimentos e, além disso, fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste.

Um planejamento fatorial completo investiga as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e todas as combinações possíveis dos níveis destas variáveis. No caso de um planejamento fatorial com  $k$  variáveis e com cada variável investigada em  $n$  níveis, são necessários  $n^k$  ensaios na parte cúbica (TEÓFILO *et al.*, 2006). Geralmente, segundo os mesmos autores, os níveis dos fatores mensurados quantitativos devem ser denominados pelos sinais – (menos) e + (mais) para o nível mais baixo e para o nível mais alto, respectivamente, porém o mais importante é que seja mantida a relação entre o sinal escolhido e o efeito obtido.

Em muitos casos, a realização de repetições autênticas pode ser algo inconveniente por diversas razões. Para contornar esse infortúnio e obter uma boa estimativa de erro, um experimento é normalmente incluído no centro do planejamento, em que o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado. Deste modo, é possível avaliar a significância dos efeitos ou coeficientes, tanto em planejamentos de triagem (completos ou fracionários) como em metodologias de superfície de resposta (TEÓFILO *et al.*, 2006). Desta forma, neste trabalho foram realizadas de 2 a 3 repetições no ponto central. Além disso, foi utilizado o

planejamento composto central para verificar se há termos quadráticos na equação que descreve o sistema (CALADO *et al.*, 2003). Uma representação geral de uma modelagem quadrática é dada pela equação:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j b_{ij} x_i x_j + e \quad (2.2)$$

onde  $Y$  corresponde à resposta,  $b_0$  o valor populacional da média de todas as respostas obtidas,  $x_i$  e  $x_j$  os níveis codificados para as variáveis estudadas,  $k$  o número de variáveis,  $e$  o erro aleatório associado ao modelo e  $b_i$ ,  $b_{ii}$  e  $b_{ij}$  os coeficientes relacionados aos efeitos linear, quadrático e de interação, respectivamente.

Todo o tratamento estatístico apresentado neste trabalho foi realizado com o auxílio do programa computacional STATISTICA StatSoft v8.

### 2.3.1 – Eletropolimento utilizando solução de somente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

O estudo do polimento eletroquímico utilizando uma solução aquosa de somente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi realizado através de um planejamento fatorial composto central contendo 4 variáveis (2<sup>4</sup>), sendo estas:

- 1) Concentração da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] / mol L<sup>-1</sup>;
- 2) Densidade de corrente,  $i$  / A cm<sup>-2</sup>;
- 3) Temperatura,  $\theta$  / °C;
- 4) Tempo de eletropolimento,  $t$  / min.

A Tabela 2.1 mostra os níveis utilizados para cada variável no ponto central, parte cúbica e parte axial (rotação de 45° da parte cúbica), assim como as codificações dos níveis.

Os experimentos foram realizados sem qualquer tipo agitação em amostras de aço inoxidável com área de 8 cm<sup>2</sup> (parte cúbica) ou 9 cm<sup>2</sup> (parte axial e pontos centrais). As condições de cada um dos experimentos, bem como os valores de suas respectivas respostas ( $R_{\text{norm}}$  %) serão apresentadas no Capítulo 3.



TABELA 2.1: Níveis e codificações das variáveis para o processo de eletropolimento utilizando solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Ponto Central	Parte Cúbica		Parte Axial	
	0	-1	1	-2	2
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] / mol L <sup>-1</sup>	5	3	7	1	9
<i>i</i> / A cm <sup>-2</sup>	0,6	0,4	0,8	0,2	1
<i>θ</i> / °C	55	40	70	25	85
<i>t</i> / min	7,50	5,00	10,0	2,50	12,5

### 2.3.2 – Eletropolimento utilizando solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol

O estudo do polimento eletroquímico utilizando uma solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 2:1 contendo glicerol foi realizado a partir de um planejamento fatorial composto central contendo 3 variáveis (2<sup>3</sup>), sendo estas:

- 1) Fração percentual em volume de glicerol,  $\phi$  / %;
- 2) Densidade de corrente, *i* / A cm<sup>-2</sup>;
- 3) Tempo de eletropolimento, *t* / min.

A Tabela 2.2 mostra os níveis utilizados para cada variável no ponto central, parte cúbica e parte axial, assim como a suas respectivas codificações.

TABELA 2.2: Níveis e codificações das variáveis para o eletropolimento utilizando uma solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 2:1 contendo glicerol.

	Ponto Central	Parte Cúbica		Parte Axial	
	0	-1	1	-1,68	1,68
$\phi$ / %	25	15	35	8,2	42
<i>i</i> / A cm <sup>-2</sup>	0,70	0,30	1,1	0,028	1,4
<i>t</i> / min	7,0	4,0	10	2,0	12

Os experimentos foram realizados em amostras de aço inoxidável com área de 3 cm<sup>2</sup>, agitação de baixa rotação e temperatura constante de 30 °C, conforme relatado como condição ótima por LIN *et al.* (2008). As condições de cada um dos

experimentos, bem como os valores de suas respectivas respostas ( $R_{\text{norm}}$  %) serão apresentadas no Capítulo 3.

Algumas das amostras eletropolidas ou não nesta solução ácida foram caracterizadas por imagens de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregando-se os equipamentos Nanosurf EasyScan 2 e Inspect F50 – FEG-SEM, alocados no Laboratório de Nanocaracterização do DQ – UFSCar, respectivamente. As imagens obtidas por AFM foram analisadas numa área de 40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$  com resolução de 512 x 512 linhas em 2 s por linha, determinando-se também o fator de rugosidade média superficial ( $R_a$ ) das amostras de aço eletropolidas ou não. As imagens obtidas por MEV foram adquiridas com sinais de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons*).

#### 2.4 – Taxa de corrosão das amostras de aço eletropolidas

As amostras eletropolidas nas diferentes soluções ácidas empregadas também foram caracterizadas quanto à perda de material durante o processo de eletropolimento. Para isso, calculou-se a taxa de corrosão expressa em milésimos de polegada por ano (mpy), conforme descrito por CARDOSO *et al.* (2005) na norma ASTM G1-72 (equação 2.3).

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K \times W}{A \times t \times \rho} \quad (2.3)$$

onde  $W$  é a perda de massa em g,  $A$  a área exposta em  $\text{cm}^2$ ,  $t$  o tempo de exposição em h,  $\rho$  a densidade do material em  $\text{g cm}^{-3}$  e  $K$  uma constante ( $3,45 \times 10^6$ ) para converter  $\text{cm h}^{-1}$  em mpy. Neste trabalho a densidade do aço inoxidável AISI 304 foi considerada como sendo  $8,00 \text{ g cm}^{-3}$  (MATWEB, 2011). Além disso, a taxa de corrosão em  $\text{mm h}^{-1}$  pode ser obtida pela mesma equação 2.3, com a constante  $K$  igual a 10.

## 2.5 - Consumo energético do processo de eletropolimento

O consumo energético (CE) para o processo de eletropolimento pode ser definido como a energia gasta no polimento eletroquímico de uma superfície metálica em um dado tempo por unidade de área, sendo possível a comparação do processo de eletropolimento nas diferentes soluções em estudo ( $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4/H_2SO_4$  contendo glicerol). No presente trabalho, esta grandeza foi calculada utilizando a equação 2.4, em unidades de quilowatt-hora por metro quadrado ( $kW h m^{-2}$ ).

$$CE = \frac{E_{cel} \times I \times t}{A} \quad (2.4)$$

onde  $E_{cel}$  é o potencial de célula médio medido em V,  $I$  a corrente aplicada em A,  $t$  o tempo de eletrólise em h e  $A$  a área geométrica da porção eletropolida da amostra de aço inoxidável AISI 304 em  $m^2$ .

### 3 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para o processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável nas duas diferentes soluções estudadas (somente solução de  $H_2SO_4$  e solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  na proporção 2:1 com adição de glicerol). Conforme mencionado anteriormente, foi empregado o planejamento experimental para avaliar simultaneamente algumas das principais variáveis do processo de eletropolimento e, então, tentar descrever como estas variáveis escolhidas para o processo afetam a porcentagem de refletância das amostras de aço. Após a realização dos tratamentos estatísticos foi possível encontrar, matematicamente, as condições ótimas para o processo de eletropolimento nas diferentes soluções eletrolíticas estudadas. Além disso, algumas amostras de aço com maiores valores de porcentagem de refletância foram caracterizadas por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.

#### **3.1 – Avaliação do processo de eletropolimento utilizando solução aquosa de apenas $H_2SO_4$**

##### **3.1.1 - Cronopotenciogramas obtidos para amostras de aço durante o processo de polimento eletroquímico**

Durante o processo de polimento eletroquímico de amostras de aço inoxidável AISI 304 na solução aquosa de somente  $H_2SO_4$  foram registrados os valores de potencial de célula em função do tempo de eletrólise. A partir destes cronopotenciogramas obtidos, foi possível observar perfis típicos de processos de eletropolimento efetivos (superfícies brilhantes com maior refletividade em relação a amostra de aço como recebida), bem como de processos de passivação (superfícies opacas com menor refletividade da amostra em relação a amostra de aço como recebida).

A Figura 3.1 ilustra alguns cronopotenciogramas típicos obtidos, em diferentes densidades de corrente ( $0,2 A cm^{-2}$  e  $0,6 A cm^{-2}$ ), para amostras de aço inoxidável

AISI 304 em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  mantida na temperatura de 55 °C. No cronopotenciograma obtido no menor valor de densidade de corrente, observa-se que os valores de potencial de célula estabilizam em torno de 2,25 V, indicando a passivação da amostra de aço, ou seja, a amostra de aço não foi eletropolida e, conseqüentemente, nenhum brilho foi observado (amostra denominada como opaca). Por outro lado, no cronopotenciograma obtido no maior valor de densidade de corrente, observa-se que uma oscilação dos valores de potencial de célula em torno de ~3,25 V (amostra denominada brilhante), associada à ocorrência dos processos de formação do filme de óxido e dissolução do filme de óxido e substrato de aço, indicados pelo aumento e diminuição dos valores de potencial de célula, respectivamente. Portanto, um comportamento de potencial de célula oscilante é típico de um processo efetivo de eletropolimento. Este mesmo comportamento para o potencial de célula também já foi observado anteriormente por ANDRADE et al. (2005) para o eletropolimento de aço inoxidável em solução fortemente oxidante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  5,0 mol/L +  $\text{CrO}_3$  2,5 mol/L) utilizada nos processos de coloração do aço.

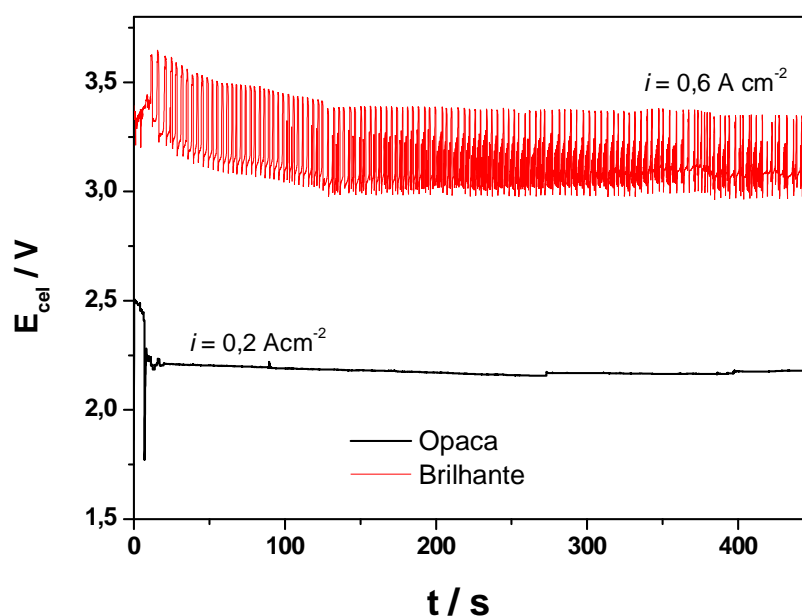


FIGURA 3.1: Cronopotenciogramas obtidos para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento por 7,5 min em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$ , mantida na temperatura de 55 °C, em diferentes densidades de corrente: 0,2  $\text{A cm}^{-2}$  e 0,6  $\text{A cm}^{-2}$ .

### 3.1.2 – Espectros de refletância de amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de $H_2SO_4$

Como mencionado anteriormente, a avaliação da qualidade das amostras de aço eletropolidas ou não foi feita, inicialmente, por inspeção visual e, posteriormente, por refletância especular. A partir dos resultados obtidos, foram elaborados gráficos de porcentagem de refletância em função do comprimento de onda, na região do visível (350 a 750 nm), para as amostras de aço submetidas ou não ao processo de eletropolimento em solução aquosa de  $H_2SO_4$  (Figura 3.2). Para comparação, utilizou-se uma amostra aço inoxidável AISI 304 como recebida, passando somente pelo processo de desengraxe com acetona com valores de porcentagem de refletância entre 45 e 55 % e um espelho de referência fornecido pelo fabricante do espectrofotômetro com valores de porcentagem de refletância de aproximadamente 98 % (Figura 3.2).

Conforme mostrado na Figura 3.2, nos espectros obtidos para as amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução aquosa de  $H_2SO_4$ , é possível observar diferenças significativas nos valores de porcentagem de refletância de acordo com a classificação visual da superfície das amostras (brilhante e opaca). É importante mencionar que a amostra de aço denominada como opaca foi submetida ao processo de eletropolimento nas seguintes condições experimentais: concentração de  $H_2SO_4$  de  $7 \text{ mol L}^{-1}$ , densidade de corrente de  $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ , temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de eletrólise de 5 min, produzindo uma superfície com porcentagem de refletância entre 45 e 57 % na região do visível. Já a amostra denominada como brilhante foi submetida ao mesmo processo nas seguintes condições experimentais: concentração de  $H_2SO_4$  de  $9 \text{ mol L}^{-1}$ , densidade de corrente de  $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ , temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de eletrólise de 7,5 min, gerando uma superfície eletropolida com porcentagem de refletância entre 60 e 75 % na região do visível (Figura 3.2).

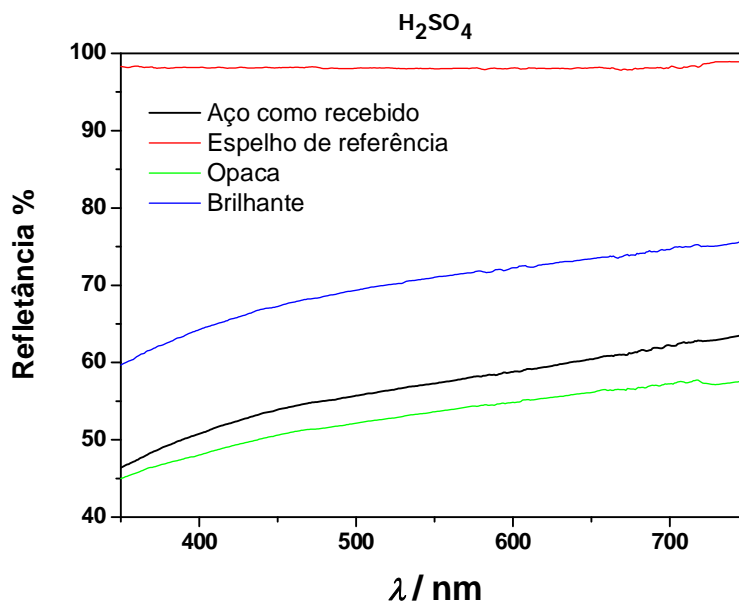


FIGURA 3.2: Espectros de refletância obtidos, na região do visível, para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ou não ao processo de eletropolimento em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 3.1.3 - Estudo e otimização do processo eletropolimento do aço inoxidável em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizando planejamento experimental

O estudo do processo de eletropolimento das amostras de aço inoxidável em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi realizado com auxílio do planejamento fatorial composto central. Assim, para o planejamento, foram investigadas quatro variáveis em 2 níveis, sendo necessário, então, a realização de 16 experimentos na parte cúbica. Quando submetido a uma rotação de 45°, mais 8 outros experimentos são necessários na parte axial, além de 2 experimentos no ponto central, totalizando 26 experimentos. As quatro variáveis investigadas foram:

- 1) Concentração da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] / mol L<sup>-1</sup>;
- 2) Densidade de corrente,  $i$  / A cm<sup>-2</sup>;
- 3) Temperatura,  $\theta$  / °C;
- 4) Tempo de eletropolimento,  $t$  / min.

A Tabela 3.1 mostra todos os 26 experimentos realizados, descrevendo os níveis codificados e os valores reais das variáveis investigadas para as amostras de

---

aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $H_2SO_4$ . Além disso, nesta tabela também se encontram as respostas obtidas, para cada um dos experimentos realizados, em termos dos valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm}$  %), calculados de acordo com a equação 2.1.

Os resultados obtidos para os experimentos realizados com as amostras de aço em solução de  $H_2SO_4$  foram, então, submetidos aos tratamentos estatísticos, empregando-se tanto um modelo linear quanto um modelo quadrático. O modelo linear não apresentou um ajuste adequado para o sistema estudado, pois o coeficiente de regressão ( $R^2$ ) encontrado foi de apenas 0,55. O valor máximo de  $R^2$  é 1, o que só ocorrerá se não houver resíduo. Portanto, quanto mais próximo o valor de  $R^2$  estiver de 1, melhor será o ajuste do modelo às respostas observadas (ALMEIDA, 2007). Assim, optou-se pelo modelo quadrático, já que apresentou um melhor ajuste ao sistema investigado, conforme mostrado mais adiante.

A validação numérica da qualidade de ajuste dos modelos foi realizada utilizando-se a análise de variância (ANOVA). Com o auxílio desta análise, é possível verificar quais efeitos foram estatisticamente significativos, além de avaliar a significância estatística da regressão e a qualidade de ajuste do modelo, no nível de confiança adotado (RUOTOLO, 2003). A Tabela 3.2, mostra as equações necessárias para obtenção da tabela ANOVA.



TABELA 3.1: Níveis codificados, valores reais das variáveis e respostas obtidas para os valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm}$  %) para amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $H_2SO_4$ .

Exps.	Níveis codificados (Valores Reais - VR)				Respostas $R_{norm}$ %
	$x_1^*$ (VR/mol L <sup>-1</sup> )	$x_2^*$ (VR/ A cm <sup>-2</sup> )	$x_3^*$ (VR/°C)	$x_4^*$ (VR/min)	
1	-1 (3)	-1 (0,4)	-1 (40)	-1 (5)	64,083
2	1 (7)	-1 (0,4)	-1 (40)	-1 (5)	64,431
3	-1 (3)	1(0,8)	-1 (40)	-1 (5)	63,354
4	1 (7)	1 (0,8)	-1 (40)	-1 (5)	65,828
5	-1 (3)	-1 (0,4)	1 (70)	-1 (5)	55,006
6	1 (7)	-1 (0,4)	1 (70)	-1 (5)	69,924
7	-1 (3)	1 (0,8)	1 (70)	-1 (5)	56,668
8	1 (7)	1 (0,8)	1 (70)	-1 (5)	66,847
9	-1 (3)	-1 (0,4)	-1 (40)	1 (10)	63,793
10	1 (7)	-1 (0,4)	-1 (40)	1 (10)	64,544
11	-1 (3)	1 (0,8)	-1 (40)	1 (10)	62,231
12	1 (7)	1 (0,8)	-1 (40)	1 (10)	65,534
13	-1 (3)	-1 (0,4)	1 (70)	1 (10)	54,017
14	1 (7)	-1 (0,4)	1 (70)	1 (10)	68,978
15	-1 (3)	1 (0,8)	1 (70)	1 (10)	57,241
16	1 (7)	1 (0,8)	1 (70)	1 (10)	66,186
17	-2 (1)	0 (0,6)	0 (55)	0 (7,5)	64,486
18	2 (9)	0 (0,6)	0 (55)	0 (7,5)	71,329
19	0 (5)	-2 (0,2)	0 (55)	0 (7,5)	54,414
20	0 (5)	2 (1)	0 (55)	0 (7,5)	67,951
21	0 (5)	0 (0,6)	-2 (25)	0 (7,5)	65,407
22	0 (5)	0 (0,6)	2 (85)	0 (7,5)	70,294
23	0 (5)	0 (0,6)	0 (55)	-2 (2,5)	65,639
24	0 (5)	0 (0,6)	0 (55)	2 (12,5)	55,094
25	0 (5)	0 (0,6)	0 (55)	0 (7,5)	67,683
26	0 (5)	0 (0,6)	0 (55)	0 (7,5)	67,721

\*  $x_1$  = concentração da solução aquosa de  $H_2SO_4$ ;  $x_2$  = densidade de corrente;  $x_3$  = temperatura;  $x_4$  = tempo de eletrólise.

TABELA 3.2: Equações para construção da tabela ANOVA (BARROS NETO *et al.*, 1996).

<b>TABELA ANOVA COMPLETA</b>			
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Nº de Graus de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática (MQ)</b>
<b>Regressão</b>	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p-1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$
<b>Resíduos</b>	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n-p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$
<b>Falta de Ajuste</b>	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m-p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$
<b>Erro Puro</b>	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n-m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$
<b>Total</b>	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n-1$	

$n_i$  = número de repetições no nível  $i$ ;  $m$  = número de níveis distintos da variável independente;  $n$  = número total de observações;  $p$  = número de parâmetros do modelo e  $y_i$  = respostas observadas ( $R_{norm}$  %).

O valor médio ( $\bar{y}$ ) das respostas observadas ( $y_i$ ) é obtido pela equação:

$$\bar{y} = \sum_i \frac{y_i}{n} \quad (3.1)$$

sendo  $n$  o número total de observações.

Como já citado, o coeficiente de regressão ( $R^2$ ) é um parâmetro útil para a avaliação da qualidade de ajuste de modelos e pode ser obtido pela equação 3.2 a seguir. Além disso, a qualificação deste ajuste do modelo também pode ser realizada pelo gráfico de resíduos, no qual uma distribuição aleatória dos resíduos ao redor da média dá uma indicação de um ajuste adequado ou não do mesmo; mesmo assim recomenda-se a realização de testes estatísticos mais rigorosos para tal interpretação (ALMEIDA, 2007).

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (3.2)$$

onde  $R^2$  é o coeficiente de regressão,  $SQ_R$  a soma quadrática da regressão e  $SQ_T$  a soma quadrática total.

A realização do teste de significância do modelo ajustado no nível de confiança escolhido, ou seja, se a porção de variabilidade explicada é muito maior que a não explicada, consiste na avaliação do modelo pelo teste  $F$  (distribuição de Fisher) que pode ser calculado pela equação:

$$F = \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (3.3)$$

onde  $F$  é teste de distribuição de Fisher,  $MQ_R$  a média quadrática da regressão e  $MQ_r$  a média quadrática dos resíduos.

Quando o valor de  $F$  for maior que o valor de  $F_{v_R, v_r}$  tabelado, o modelo é estatisticamente significativo, sendo que  $v_R$  e  $v_r$  são os graus de liberdade de  $MQ_R$  e  $MQ_r$ , respectivamente. Cabe ressaltar que, de acordo com BARROS NETO *et al.* (1996), este teste só é válido se há ausência de erros sistemáticos, ou seja, uma distribuição normal dos resíduos. Com o teste  $F$  também é possível verificar se os modelos estão bem ajustados ou não pela razão entre as médias quadráticas devido a falta de ajuste ( $MQ_{faj}$ ) e ao erro puro ( $MQ_{ep}$ ), como descrito por ALMEIDA (2007):

$$F \approx \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (3.4)$$

Quando  $F$  (da equação 3.4) for menor que  $F_{v_{faj}, v_{ep}}$  tabelado, não há indício de falta de ajuste do modelo no nível de confiança escolhido, sendo  $v_{faj}$  e  $v_{ep}$  os números de graus de liberdade de  $MQ_{faj}$  e  $MQ_{ep}$ , respectivamente.

A análise individual da significância de cada parâmetro do modelo foi realizada através do teste de probabilidade (teste  $p$ ). Dessa maneira, o coeficiente é estatisticamente significativo quando  $p$  calculado for menor que a significância escolhida. Por exemplo, para um nível de confiança de 95 %, os coeficientes estatisticamente significativos serão aqueles onde  $p < 0,05$ .

Realizado o tratamento estatístico dos dados pode-se, então, obter a equação que descreve a correlação entre as respostas obtidas e as quatro variáveis independentes estudadas, usando um modelo quadrático (método dos mínimos quadrados), conforme descrito por BARROS NETO *et al.* (1996):

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_{1^2}x_1^2 + b_2x_2 + b_{2^2}x_2^2 + b_3x_3 + b_{3^2}x_3^2 + b_4x_4 + b_{4^2}x_4^2 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{14}x_{14} + b_{23}x_{23} + b_{24}x_{24} + b_{34}x_{34} \quad (3.5)$$

sendo que  $Y$  correspondente à resposta,  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$  aos níveis codificados das variáveis estudadas,  $b_0$  ao valor populacional da média de todas as respostas obtidas,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  e  $b_4$  aos coeficientes relacionados com as variáveis  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$ , e  $b_{12}$  ao coeficiente para a interação  $x_1x_2$  e assim sucessivamente.

A tabela ANOVA (Tabela 3.2), bem como todo o tratamento estatístico dos dados foi feito utilizando o programa computacional STATISTICA StatSoft v8. Vale lembrar que as respostas obtidas correspondem aos valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) obtidos, na região do visível (350 – 750 nm), por refletância especular conforme elucidado no item 2.3. A Tabela 3.3 contém os resultados obtidos desses cálculos, levando em consideração todos os parâmetros escolhidos e também suas interações.

TABELA 3.3: Tabela ANOVA, contendo todas as variáveis estudadas, para as respostas  $R_{\text{norm}}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<b>TABELA ANOVA COMPLETA</b>			
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Nº de Graus de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática (MQ)</b>
<b>Regressão</b>	506,05	14	36,15
<b>Resíduos</b>	167,83	11	15,26
<b>Falta de Ajuste</b>	166,73	10	16,67
<b>Erro Puro</b>	0,0007	1	0,0007
<b>Total</b>	673,89	25	
<b><math>R^2</math></b>	0,75		

O teste  $F$ , para a significância estatística da regressão de todas as variáveis estudadas e suas interações, é dado pela divisão entre as médias quadráticas da regressão ( $MQ_R$ ) e resíduos ( $MQ_r$ ), conforme mostrado na equação 3.3. O valor obtido é de 2,37, que comparado ao valor tabelado ( $F_{14,11} = 2,74$  no nível de confiança de 95 %), mostrou-se inadequado. Segundo BARROS NETO *et al* (2007), é recomendado que o valor de  $F$  calculado seja pelo menos 10 vezes superior ao

---

tabelado, para que a regressão seja significativa. Já o teste  $F$  para verificar falta de ajuste é calculado pelo quociente entre as médias quadráticas da falta de ajuste e o erro puro (equação 3.4). O valor encontrado é de 23.814,30, enquanto que o tabelado ( $F_{10,1}$ ) é de 241,90 no nível de confiança de 95 %. Como o valor calculado é ao superior tabelado, isto indica que o modelo quadrático tem falta de ajuste. Portanto, o valor da média quadrática da falta de ajuste ( $MQ_{faj}$ ) deve ser usado como a variância, ou seja, o valor de 16,67 (Tabela 3.3). Ressaltando que todos os valores tabelados, aqui apresentados, para o teste  $F$  foram encontrados pelo programa computacional Microsoft Excel 2010.

Além disso, a aplicação do teste  $p$  (Tabela 3.4) para todos os coeficientes também indica que estes, em termos das variáveis escalonadas  $b_0, b_1, b_{1^2}, b_2, b_{2^2}, b_3, b_{3^2}, b_4, b_{4^2}, b_{12}, b_{13}$ , foram estatisticamente significativos para o nível de confiança 95 %. Ou seja, todos estes coeficientes possuem um valor de  $p$  inferior a 0,05, conforme indicado pela cor vermelha na Tabela 3.4. Dessa forma, verifica-se que todas as variáveis estudadas no processo de eletropolimento do aço inoxidável (concentração de  $H_2SO_4$ , densidade de corrente, temperatura e tempo de eletrólise) foram significativas, tanto nos termos lineares quanto nos quadráticos, além das interações entre concentração de  $H_2SO_4$  e densidade de corrente e concentração de  $H_2SO_4$  e temperatura.

TABELA 3.4: Teste  $p$  de significância dos coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, do modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{\text{norm}}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>variáveis escalonadas</b>	<b>Erro</b>	<b><math>p</math></b>	<b>Significância</b>
$b_0$	67,702	0,018581	0,000175	Sim
$b_1$	2,899	0,005364	0,001178	Sim
$b_{1^2}$	-0,163	0,006290	0,024578	Sim
$b_2$	1,091	0,005364	0,003130	Sim
$b_{2^2}$	-1,844	0,006290	0,002171	Sim
$b_3$	-0,382	0,005364	0,008948	Sim
$b_{3^2}$	-0,177	0,006290	0,022601	Sim
$b_4$	-1,030	0,005364	0,003317	Sim
$b_{4^2}$	-2,048	0,006290	0,001955	Sim
$b_{12}$	-0,380	0,006569	0,011010	Sim
$b_{13}$	2,633	0,006569	0,001588	Sim
$b_{14}$	0,003	0,006569	0,753115	Não
$b_{23}$	-0,067	0,006569	0,061824	Não
$b_{24}$	0,038	0,006569	0,109151	Não
$b_{34}$	-0,027	0,006569	0,152724	Não

Após a realização do teste de significância dos coeficientes do modelo quadrático, a tabela ANOVA (Tabela 3.2) foi refeita somente para os coeficientes que foram estatisticamente significativos, a fim de se fazer uma comparação dos modelos ajustados. A Tabela 3.5 mostra os resultados obtidos dos cálculos da tabela ANOVA, levando em consideração somente os parâmetros e as interações significativas.

TABELA 3.5: Tabela ANOVA, contendo somente os coeficientes significativos, para as respostas  $R_{\text{norm}}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<b>TABELA ANOVA COMPLETA</b>			
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Nº de Graus de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática (MQ)</b>
<b>Regressão</b>	505,94	10	50,59
<b>Resíduos</b>	167,95	15	11,20
<b>Falta de Ajuste</b>	166,84	14	11,92
<b>Erro Puro</b>	0,0007	1	0,0007
<b>Total</b>	673,89	25	
<b><math>R^2</math></b>	0,75		

O teste  $F$ , para a significância estatística da regressão para os coeficientes estatisticamente significativos, dado pela equação 3.3, continuou mostrando-se inadequado, pois apesar de o valor de  $F$  calculado ser de 4,52 e superior ao valor tabelado ( $F_{10,15} = 2,54$  no nível de confiança de 95 %), o valor de  $F$  calculado não é pelo menos 10 vezes superior ao tabelado para que a regressão seja significativa, conforme recomendado por BARROS NETO *et al* (2007). A verificação da falta de ajuste do modelo pelo teste  $F$  (equação 3.4), para os coeficientes significativos, mostrou que o modelo ainda continua com falta de ajuste, pois o valor calculado é de 17.028,57, enquanto que o tabelado ( $F_{14,1}$ ) é de 245,36 para o nível de confiança de 95 %, ou seja, o valor calculado é superior ao tabelado. Dessa forma, o valor da média quadrática da falta de ajuste ( $MQ_{\text{faj}}$ ) deve ser usado como a variância, ou seja, o valor de 11,92 (Tabela 3.5).

A Figura 3.3 ilustra o gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{\text{norm}}$  % obtidas durante os experimentos realizados (planejamento  $2^4$ ) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . É possível observar que os resíduos deixados pelo modelo quadrático estão distribuídos aleatoriamente em torno do valor zero e não seguem nenhuma tendência.

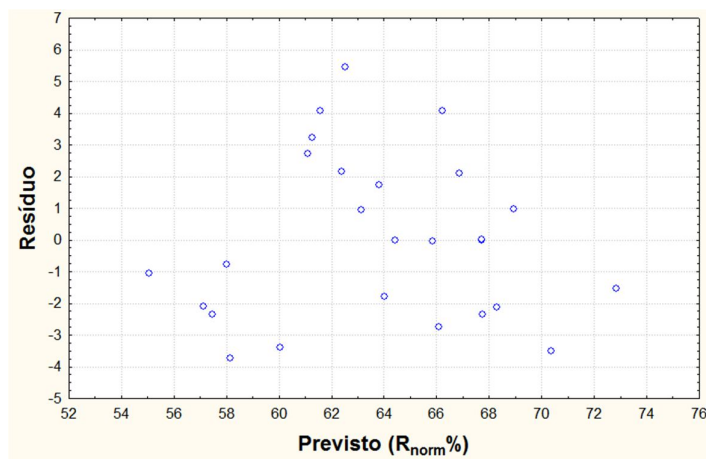


FIGURA 3.3: Gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm}$  %) previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{norm}$  % obtidas durante os experimentos realizados (planejamento  $2^4$ ) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $H_2SO_4$ .

Já a Figura 3.4 ilustra o gráfico de correlação entre os valores de porcentagem refletância normalizada ( $R_{norm}$  %) previstos pelo modelo quadrático, representados pela linha vermelha, e os valores de  $R_{norm}$  % observados nos experimentos realizados (planejamento  $2^4$ ), que são representados pelos pontos, das amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $H_2SO_4$ . Neste gráfico é possível verificar que alguns pontos dos valores de  $R_{norm}$  % observados nos experimentos realizados estão distantes da linha vermelha, ou seja, dos valores previstos pelo modelo, caracterizando que os valores de desvio padrão do sistema são elevados, levando então a falta de ajuste do modelo, como também já foi verificado pelo teste  $F$ .

A Tabela 3.6 apresenta os coeficientes de regressão que foram significativos, em termos das variáveis originais, e seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{norm}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $H_2SO_4$ . Esses coeficientes foram, então, utilizados para a construção das superfícies de respostas obtidas para  $R_{norm}$  % em função das variáveis significativas, duas a duas, de acordo com a equação 3.6 a seguir.



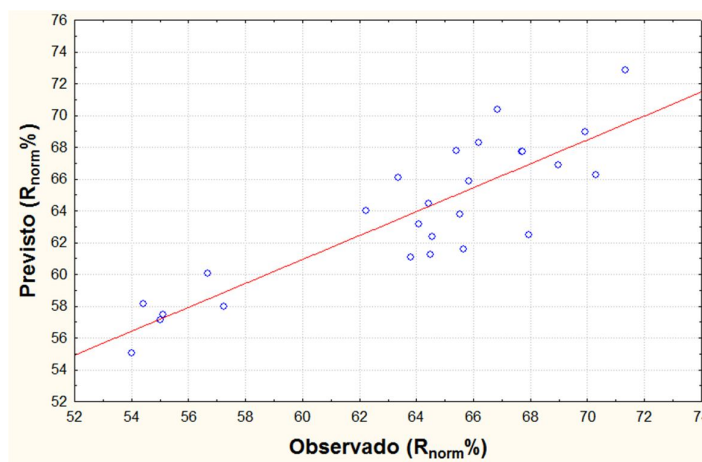


FIGURA 3.4: Gráfico de correlação entre os valores de porcentagem refletância normalizada ( $R_{norm}$  %) previstos pelo modelo quadrático e os valores de  $R_{norm}$  % observados nos experimentos realizados (planejamento  $2^4$ ) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $H_2SO_4$ .

TABELA 3.6: Coeficientes de regressão significativos, em termos das variáveis originais, além de seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{norm}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $H_2SO_4$ .

Coeficientes		Erro
(para as variáveis originais)		
$b_0$	44,529	0,186454
$b_1$	-2,401	0,022284
$b_{1^2}$	-0,041	0,001572
$b_2$	65,527	0,207524
$b_{2^2}$	-46,103	0,157241
$b_3$	-0,378	0,003284
$b_{3^2}$	-0,001	0,000028
$b_4$	4,503	0,015247
$b_{4^2}$	-0,328	0,001006
$b_{12}$	-0,950	0,016423
$b_{13}$	0,088	0,000219

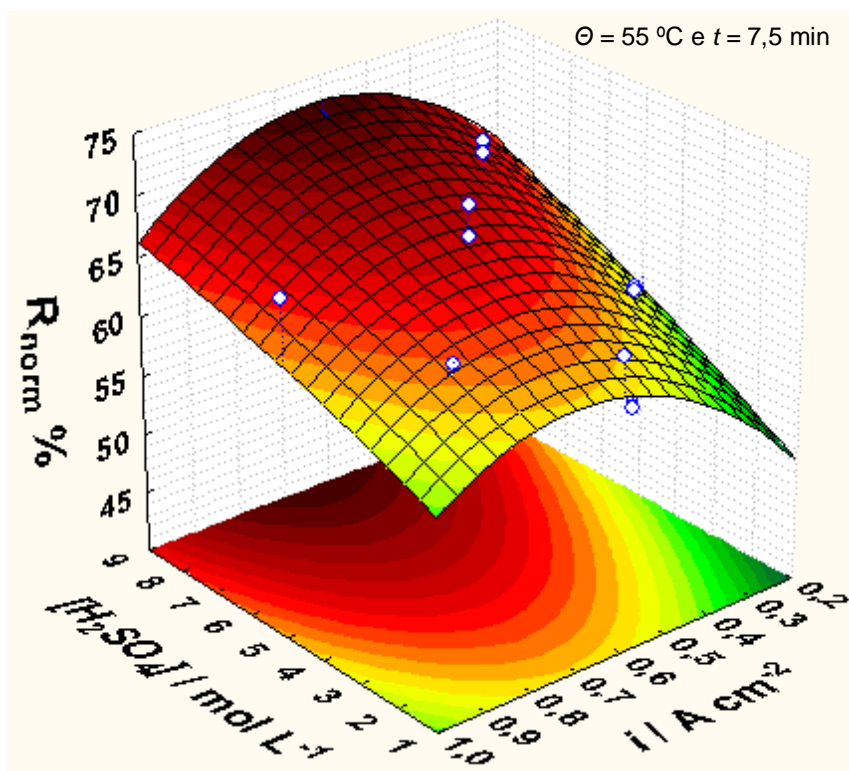
---

$$R_{\text{norm}} \% = 44,529 - 2,401.[\text{H}_2\text{SO}_4] - 0,041.[\text{H}_2\text{SO}_4]^2 + 65,527.i - 46,103.f^2 - 0,378.\theta - 0,001.\theta^2 + 4,503.t - 0,328.t^2 - 0,950.[\text{H}_2\text{SO}_4].i + 0,088.[\text{H}_2\text{SO}_4].\theta \quad (3.6)$$

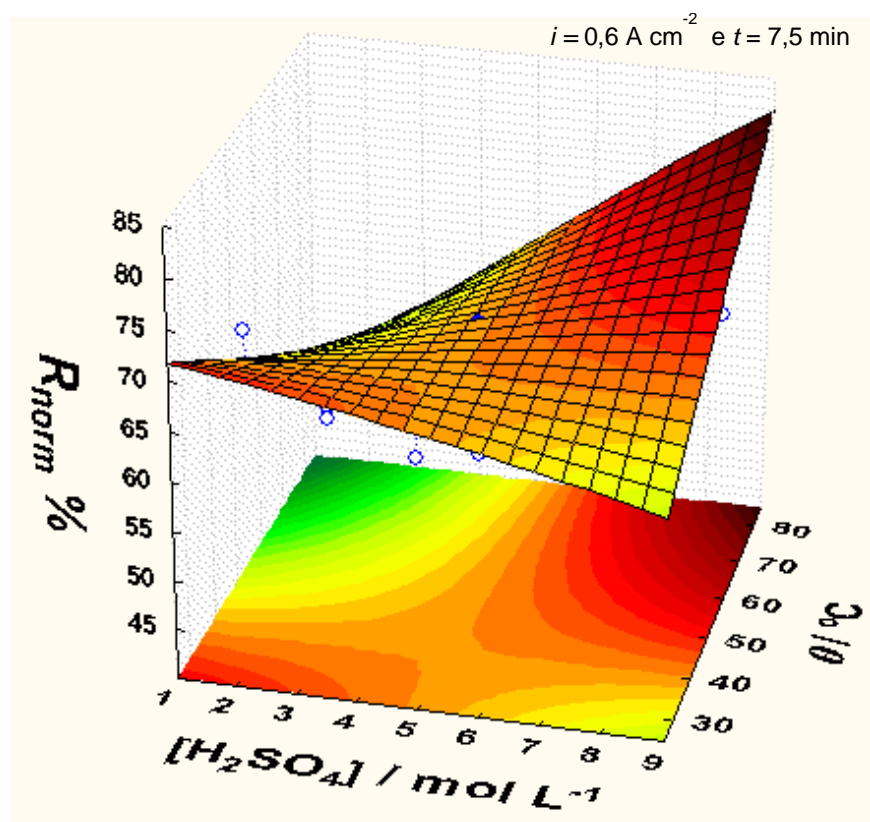
A Figura 3.5 mostra as superfícies de respostas ( $R_{\text{norm}} \%$ ) obtidas para as seis interações das quatro variáveis que foram significativas, duas em duas, de acordo com a equação 3.6 ajustada às respostas  $R_{\text{norm}} \%$  observadas durante os experimentos realizados (planejamento 2<sup>4</sup>) com amostras de aço inoxidável submetidas ao processo de eletropolimento em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os pontos de cor branca sob ou sobre as superfícies indicam as respostas dos experimentos que foram realizados (Tabela 3.1). É importante ressaltar que as duas variáveis que não são representadas foram fixadas no ponto central e estão destacadas no canto superior de cada uma das superfícies de respostas apresentadas.

A partir das superfícies de respostas da Figura 3.5 é possível prever as condições favoráveis ao processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , isto é, a obtenção de amostras de aço polidas e brilhantes com elevados valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}} \%$ ). Analisando estas superfícies, pode-se constatar que estas condições experimentais são: elevadas concentrações de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , intermediários tempos de eletrólise e densidades de corrente, além de uma ampla faixa de temperatura, considerando o intervalo de investigação para cada uma das variáveis (Tabela 2.1). Este tipo de resultado observando as regiões ótimas para um determinado processo, de acordo com as melhores respostas associadas a este, é bastante interessante, pois fornece informação sobre a “robustez” do processo nos intervalos estudados de cada uma das variáveis, ou seja, mesmo havendo pequenas variações nas condições do processo as respostas continuam sendo as melhores (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

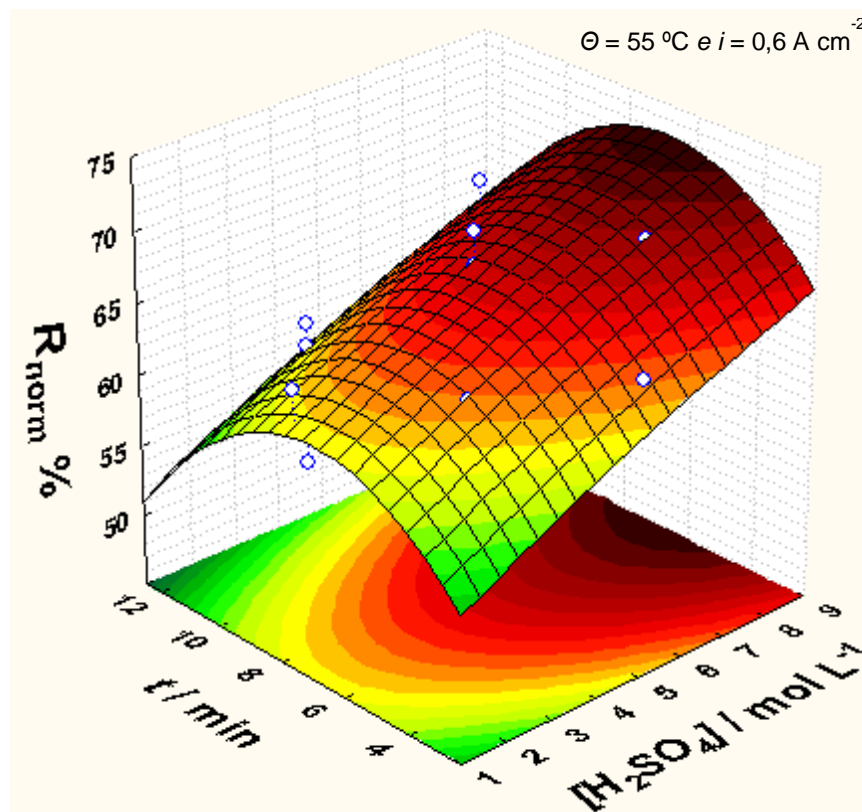
(a)



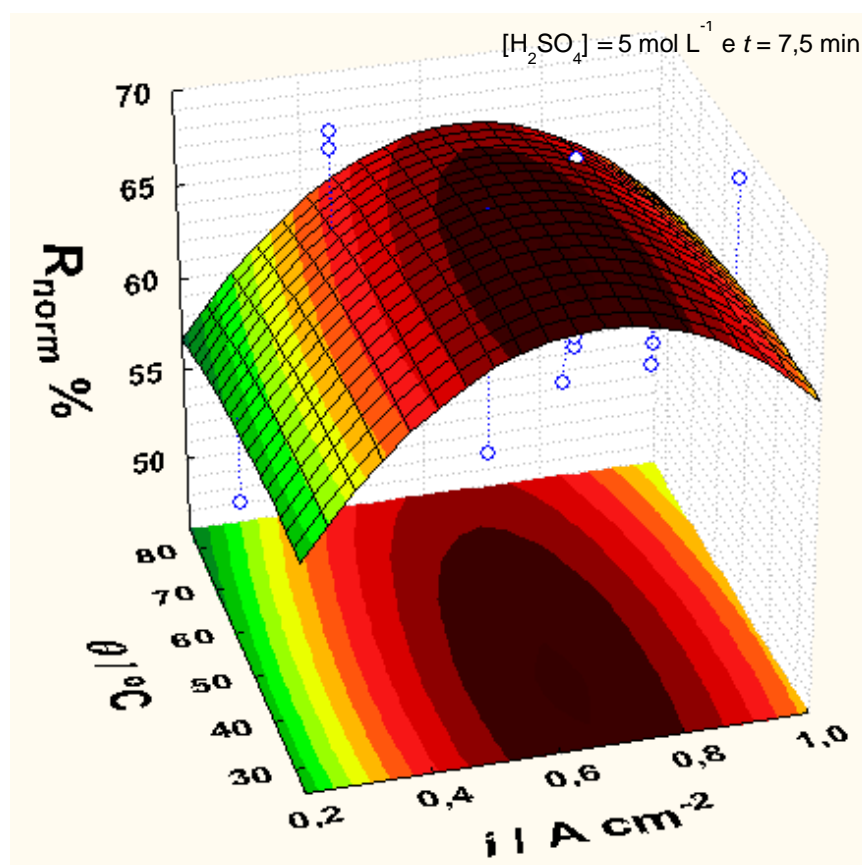
(b)



(c)



(d)



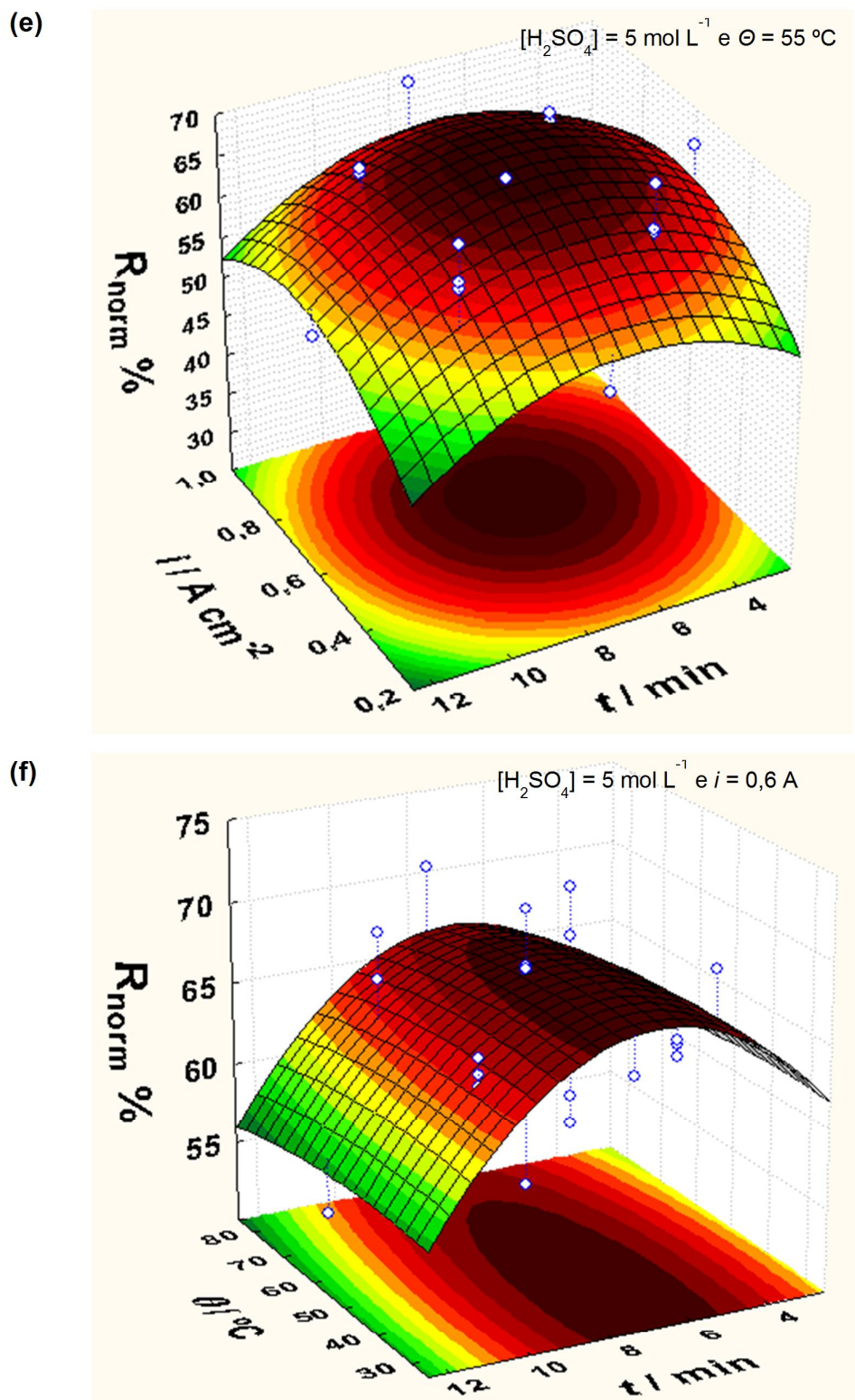


FIGURA 3.5: Superfícies de respostas ( $R_{\text{norm}} \%$ ) de acordo com a equação 3.6, ajustada às respostas observadas durante os experimentos realizados com amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento em  $H_2SO_4$ .

$R_{\text{norm}} \%$  vs.: (a)  $[H_2SO_4]$  e  $i$ ; (b)  $[H_2SO_4]$  e  $\theta$ ; (c)  $[H_2SO_4]$  e  $t$ ; (d)  $i$  e  $\theta$ ; (e)  $i$  e  $t$ ; (f)  $\theta$  e  $t$ .

As condições pontuais mais favoráveis ao processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável em  $H_2SO_4$  também podem ser obtidas através de cálculos dos pontos críticos ou estacionários ou de máximo. Estes cálculos foram realizados fazendo-se a derivada parcial de cada uma dos fatores significativos da equação 3.6 e, então, igualando a zero, isto é:

$$\left(\frac{\partial R_{norm} \%}{\partial [H_2SO_4]}\right) = 0 \quad (3.7)$$

$$\left(\frac{\partial R_{norm} \%}{\partial i}\right) = 0 \quad (3.8)$$

$$\left(\frac{\partial R_{norm} \%}{\partial \theta}\right) = 0 \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{\partial R_{norm} \%}{\partial t}\right) = 0 \quad (3.10)$$

Resolvendo-se o sistema de equações obtidas, foi possível obter a condição pontual ótima para o processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável em  $H_2SO_4$ . Assim, de acordo com o modelo proposto, as condições que levam ao valor máximo de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm} \%$ ) de 68 % são: concentração de  $H_2SO_4$  de  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , densidade de corrente de  $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ , temperatura de  $39 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de eletrólise de 7 min.

Ao se realizar experimentos em triplicata nesta condição ótima, verificou-se que as três amostras de aço inoxidável submetidas ao processo de eletropolimento apresentaram superfícies opacas com um valor médio de  $R_{norm} \%$  de 59 %, que é muito parecido ao valor obtido para a superfície do aço como recebido (58%). Possivelmente, a não significância do modelo proposto, bem como sua falta de ajuste fizeram com que o valor máximo previsto de  $R_{norm} \%$  de 68 % não fosse reproduzido experimentalmente.

É importante mencionar que durante a realização dos experimentos de eletropolimento de amostras de aço inoxidável em  $H_2SO_4$ , foi possível constatar alguns problemas operacionais tais como: violento desprendimento de gás oxigênio no anodo, aparecimento de estrias nas superfícies de algumas amostras de aço, além da pouca reprodutibilidade na qualidade superficial das amostras de aço. Tais problemas podem ter influenciado as respostas obtidas de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm} \%$ ) nos experimentos realizados de eletropolimento de

amostras de aço inoxidável em  $H_2SO_4$ , fazendo com que a modelagem estatística não se ajustasse bem aos resultados experimentais.

A Figura 3.6 ilustra uma das amostras de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em  $H_2SO_4$  na condição pontual ótima. Como já mencionado, observa-se que não houve um melhoramento superficial, ou seja, a amostra de aço apresenta um aspecto opaco sem brilho aparente, verificado pela má refletividade da caneta sobre a superfície da amostra.

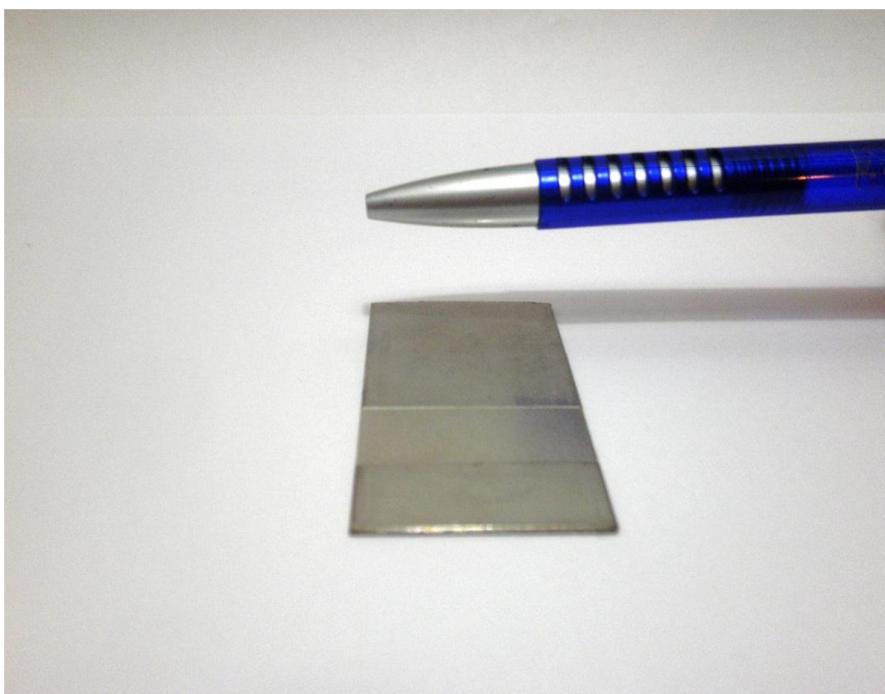


FIGURA 3.6: Fotografia de uma amostra de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em solução aquosa de somente  $H_2SO_4$  na condição pontual ótima prevista pelo modelo estatístico:  $[H_2SO_4] = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $i = 0,7 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $\theta = 39 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $t = 7 \text{ min}$ .

#### **3.1.4 – Taxa de corrosão das amostras de aço e consumo energético do processo de eletropolimento em $H_2SO_4$**

Para uma melhor caracterização do processo de eletropolimento utilizando solução de  $H_2SO_4$ , em relação à perda de material do substrato e energia requerida para o processo, calculou-se a taxa de corrosão da amostra de aço inoxidável e o

consumo energético do processo. Devido à falta ajuste do modelo proposto, evidenciado pela não reprodução experimental do valor máximo previsto de  $R_{\text{norm}} \%$  na condição pontual ótima, tais informações foram determinadas para a amostra de aço que apresentou o maior valor de  $R_{\text{norm}} \%$  (71,33 %), obtido no experimento 18 da Tabela 3.1 com as seguintes condições experimentais:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 9 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $i = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $\theta = 55 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $t = 7,5 \text{ min}$ . Nestas condições, a taxa de corrosão encontrada para a amostra de aço foi de  $1,2 \times 10^5 \text{ mpy}$  (milésimos de polegada por ano) ou, então,  $0,33 \text{ mm h}^{-1}$ . O consumo energético do processo foi de  $3,0 \text{ kW h m}^{-2}$ , considerando-se que a área geométrica da porção eletropolida da amostra de aço foi de  $9,0 \text{ cm}^2$  e o potencial de célula médio foi de  $4,0 \text{ V}$ .

Tendo em conta o elevado valor de taxa de corrosão do aço inoxidável em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante o processo de eletropolimento, bem como os problemas verificados durante sua operação, optou-se em estudar o processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção 2:1 com adição de glicerol como aditivo.

## **3.2 – Avaliação do processo de eletropolimento utilizando solução de $\text{H}_3\text{PO}_4$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$ na proporção 2:1 contendo glicerol**

### **3.2.1 - Cronopotenciogramas obtidos para amostras de aço durante o processo de polimento eletroquímico**

Da mesma forma como apresentado no item 3.1.1, durante o processo de polimento eletroquímico de amostras de aço inoxidável AISI 304 na solução formada pela mistura de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção 2:1 contendo glicerol também foram registrados os valores de potencial de célula em função do tempo de eletrólise. Com isso, pôde-se observar os perfis típicos de processos de eletropolimento efetivos produzindo superfícies brilhantes (com maior refletividade em relação à amostra de aço como recebida), bem como os de processos de passivação gerando superfícies opacas (com menor refletividade em relação à amostra de aço como recebida).

A Figura 3.7 ilustra alguns cronopotenciogramas obtidos para o processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável AISI 304 em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e



$\text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção 2:1 na presença de glicerol em distintas densidades de corrente ( $0,3 \text{ A cm}^{-2}$  e  $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ ). Em ambos os cronopotenciogramas ilustrados na Figura 3.7, tanto para o obtido no menor valor de densidade de corrente com valores de potencial de célula em torno de 10 V (amostra denominada como “opaca”) quanto para aquele obtido no maior valor de densidade de corrente com valores de potencial de célula em torno de 15 V (amostra denominada como brilhante), observa-se um comportamento de potencial de célula oscilante típico de um processo efetivo de eletropolimento, porém com distintas frequências de oscilação do potencial. Visualmente, observou-se que ambas as amostras de aço foram polidas durante o processo, porém a amostra eletropolida na maior densidade de corrente possui uma qualidade superior em relação ao brilho quando comparada com aquela eletropolida na menor densidade de corrente.

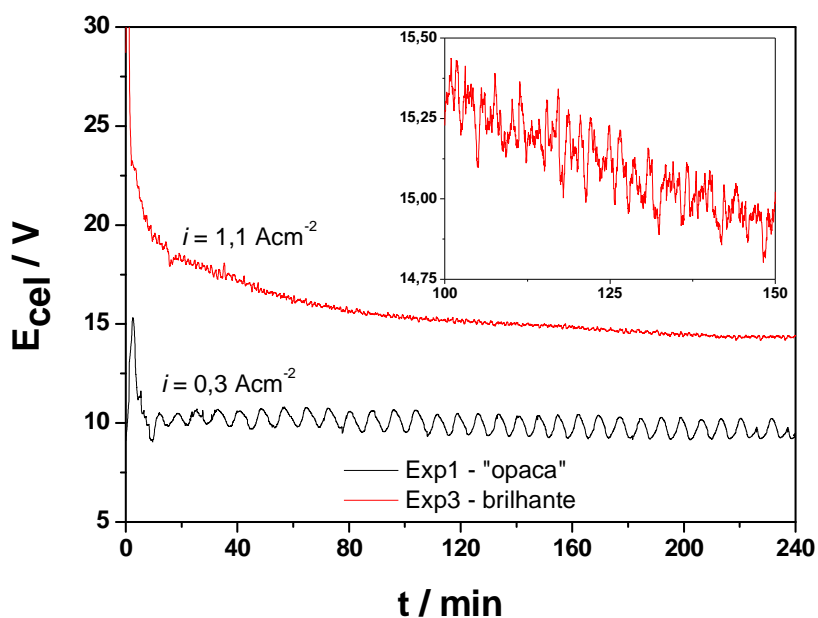


FIGURA 3.7: Cronopotenciogramas obtidos para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento por 4 min em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo 15 % V/V de glicerol, mantida na temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , em diferentes densidades de corrente:  $0,3 \text{ A cm}^{-2}$  e  $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ .

### 3.2.2 – Espectros de refletância das amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de $H_3PO_4$ e $H_2SO_4$ na proporção 2:1 contendo glicerol

As amostras submetidas ao processo de eletropolimento na mistura de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  na proporção 2:1 contendo glicerol também foram avaliadas quanto à qualidade superficial inicialmente por inspeção visual e posteriormente por refletância especular. A partir dos resultados obtidos, foram elaborados gráficos de porcentagem de refletância em função do comprimento de onda, na região do visível (350 a 750 nm), para as amostras de aço submetidas ou não a este processo, conforme ilustrado na Figura 3.8. Da mesma forma como mostrado no item 3.1.2, para efeito de comparação, utilizou-se uma amostra aço inoxidável AISI 304 como recebida, passando somente pelo processo de desengraxe com acetona com valores de porcentagem de refletância entre 45 e 55 % e um espelho de referência fornecido pelo fabricante do espectrofotômetro com valores de porcentagem de refletância de aproximadamente 98 % (Figura 3.8).

Conforme ilustrado na Figura 3.8, é possível observar diferenças significativas nos valores de porcentagem de refletância em relação à classificação visual da superfície das amostras (brilhante e opaca) nos espectros obtidos para as amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento na mistura de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  na proporção 2:1 contendo glicerol. Entretanto, diferentemente das amostras de aço eletropolidas em solução de somente  $H_2SO_4$ , não houve uma piora da qualidade superficial em relação à superfície do aço como recebido, ou seja, todos os experimentos realizados produziram superfícies com maior valor de porcentagem de refletância do que a superfície original. A amostra de aço denominada como “opaca” (pouco brilho aparente) foi eletropolida sob as seguintes condições experimentais: teor de glicerol de 25 % V/V, densidade de corrente de  $0,028 \text{ A cm}^{-2}$  e tempo de eletrólise de 7,0 min, produzindo uma superfície com porcentagem de refletância entre 58 – 70 % na região do visível. Já a amostra de aço denominada como brilhante foi submetida ao mesmo processo com as seguintes condições experimentais: teor de glicerol de 15 % V/V, densidade de corrente de  $1,1 \text{ A cm}^{-2}$  e tempo de eletrólise de 4,0 min, gerando uma superfície com porcentagem de refletância entre 60 – 77 % na região do visível (Figura 3.8).

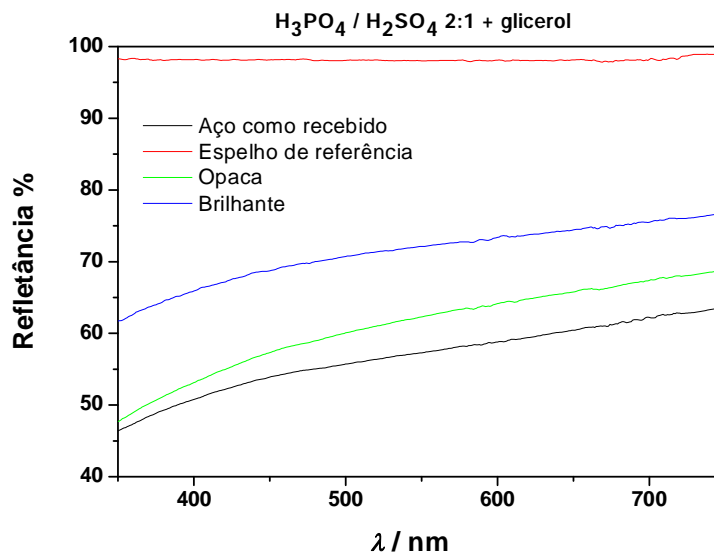


FIGURA 3.8: Espectros de refletância obtidos, na região do visível, para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ou não ao processo de eletropolimento em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 2:1 contendo glicerol.

### 3.2.3 – Estudo e otimização do processo eletropolimento do aço inoxidável em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol utilizando planejamento experimental

Como já mencionado anteriormente, inicialmente foram realizados testes preliminares com as seguintes soluções ácidas: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 3:2 e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 2:1, ambas contendo ou não glicerol. Dado que duas as soluções ácidas contendo glicerol produziram superfícies muito parecidas em relação ao eletropolimento, optou-se em utilizar somente a solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 2:1 com adição de glicerol.

O estudo do processo de eletropolimento das amostras de aço inoxidável em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol também foi realizado com auxílio do planejamento fatorial composto central. Dessa forma, para este planejamento, foram investigadas três variáveis em 2 níveis, sendo necessários, então, a realização de 8 experimentos na parte cúbica. Quando submetido a uma rotação de 45° foi necessária a realização de mais 6 outros experimentos na parte axial, além de 3

---

experimentos no ponto central, totalizando 17 experimentos. As três variáveis investigadas foram:

- 1) Fração percentual em volume de glicerol,  $\phi / \%$ ;
- 2) Densidade de corrente,  $i / A \text{ cm}^{-2}$ ;
- 3) Tempo de eletropolimento,  $t / \text{min}$ .

A Tabela 3.7 contem os 17 experimentos realizados, descrevendo os níveis codificados e os valores reais das variáveis investigadas para as amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol. Nesta mesma tabela encontram-se também as respostas obtidas, para cada um dos experimentos realizados, em termos dos valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}} \%$ ), calculados de acordo com a equação 2.1.

O tratamento estatístico, para o estudo do processo de eletropolimento das amostras de aço utilizando solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol, foi realizado empregando-se tanto para um modelo linear quanto para um modelo quadrático (da mesma forma como no item 3.1.3). O modelo linear não apresentou um ajuste adequado para o sistema investigado, pois o coeficiente de regressão ( $R^2$ ) encontrado foi de 0,71 enquanto que para o modelo quadrático foi de 0,95. Lembrando que quanto mais próximo o valor de  $R^2$  estiver de 1 melhor é o ajuste do modelo às respostas observadas (ALMEIDA, 2007), optou-se também pelo modelo quadrático, já que apresentou um melhor ajuste ao sistema investigado.

TABELA 3.7: Níveis codificados, valores reais das variáveis e respostas obtidas para os valores de porcentagens de refletância normalizadas ( $R_{norm}$  %) para as amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol.

Exps.	Níveis codificados (Valores Reais - VR)			Respostas $R_{norm}$ %
	$x_1^*$ (VR/%)	$x_2^*$ (VR/A $cm^{-2}$ )	$x_3^*$ (VR/min)	
1	-1 (15)	-1 (0,30)	-1 (4,0)	66,97
2	1 (35)	-1 (0,30)	-1 (4,0)	70,25
3	-1 (15)	1(1,1)	-1 (4,0)	72,63
4	1 (35)	1 (1,1)	-1 (4,0)	72,56
5	-1 (15)	-1 (0,30)	1 (10)	67,69
6	1 (35)	-1 (0,30)	1 (10)	67,98
7	-1 (15)	1(1,1)	1 (10)	72,10
8	1 (35)	1 (1,1)	1 (10)	72,15
9	-1,68 (8,2)	0 (0,70)	0 (7,0)	72,31
10	1,68 (42)	0 (0,70)	0 (7,0)	72,34
11	0 (25)	-1,68 (0,028)	0 (7,0)	65,03
12	0 (25)	1,68 (1,4)	0 (7,0)	72,31
13	0 (25)	0 (0,70)	-1,68 (2,0)	67,91
14	0 (25)	0 (0,70)	1,68 (12)	72,82
15	0 (25)	0 (0,70)	0 (7,0)	72,39
16	0 (25)	0 (0,70)	0 (7,0)	72,27
17	0 (25)	0 (0,70)	0 (7,0)	72,86

\*  $x_1$  = fração percentual em volume de glicerol;  $x_2$  = densidade de corrente;  $x_3$  = tempo.

Para um tratamento estatístico de um planejamento  $2^3$  é possível obter uma equação que descreve a correlação entre as respostas e as três variáveis independentes estudadas, usando um modelo quadrático (método dos mínimos quadrados), conforme descrito por BARROS NETO *et al.*, 1996:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_{1^2}x_1^2 + b_2x_2 + b_{2^2}x_2^2 + b_3x_3 + b_{3^2}x_3^2 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{23}x_{23} \quad (3.11)$$

sendo  $Y$  correspondente à resposta ( $R_{\text{norm}}$  %),  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  os níveis codificados das variáveis estudadas,  $b_0$  o valor populacional da média de todas as respostas obtidas,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  os coeficientes relacionados com as variáveis  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  e  $b_{12}$  o coeficiente para a interação  $x_1x_2$  e assim sucessivamente.

A validação numérica da qualidade de ajuste dos modelos foi realizada utilizando-se a análise de variância (ANOVA), descrita na Tabela 3.2. Dessa forma, a avaliação da modelagem quadrática do processo de eletropolimento, utilizando solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 na presença de glicerol, encontra-se na tabela ANOVA (Tabela 3.8), obtida com o programa computacional STATISTICA StatSoft v8. Sendo assim, com o auxílio desta análise, é possível verificar quais efeitos foram estatisticamente significativos, além de avaliar a significância estatística da regressão e a qualidade de ajuste do modelo, no nível de confiança adotado (RUOTOLO, 2003). Lembrando que os valores de respostas obtidas correspondem às porcentagens de refletância normalizadas na região do visível (350 – 750 nm).

O valor para o teste  $F$  da significância estatística da regressão foi obtido pela equação 3.3, contendo todas as variáveis estudadas para as respostas  $R_{\text{norm}}$  %, obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol. O valor obtido foi de 33,24, que quando comparado ao valor tabelado ( $F_{9,7} = 3,68$  no nível de confiança de 95 %), permite considerar que a regressão foi significativa. Isso porque a recomendação feita por BARROS NETO *et al* (2007), de que o valor de  $F$  calculado seja pelo menos 10 vezes superior ao tabelado, foi praticamente atingido. Já a falta de ajuste do modelo pode ser verificada pelo teste  $F$ , dado pela equação 3.4. O valor calculado foi de 10,29, enquanto que o tabelado ( $F_{5,2}$ ) é de 19,30 no nível de confiança de 95 %. Como o valor tabelado é superior ao calculado, isto indica que não há falta de ajuste no modelo quadrático. Portanto, o valor da média quadrática dos resíduos ( $MQ_r$ ) deve ser usado como a variância, ou seja, o valor de 0,34 (Tabela 3.8). Vale lembrar que todos os valores tabelados para o teste  $F$ , aqui apresentados, foram encontrados pelo programa computacional Microsoft Excel 2010.

TABELA 3.8: Tabela ANOVA, contendo todas as variáveis estudadas, para as respostas  $R_{norm}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol.

<b>TABELA ANOVA COMPLETA</b>			
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Nº de Graus de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática (MQ)</b>
<b>Regressão</b>	101,7	9	11,3
<b>Resíduos</b>	2,38	7	0,34
<b>Falta de Ajuste</b>	5,00	5	1,00
<b>Erro Puro</b>	0,19	2	0,10
<b>Total</b>	104,08	16	
<b><math>R^2</math></b>	0,95		

Para o teste de significância dos coeficientes de regressão da modelagem quadrática realizou-se o teste  $p$ . A Tabela 3.9 mostra todos os coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, bem como seus respectivos erros. Os termos  $b_0$ ,  $b_2$ ,  $b_{2^2}$ ,  $b_3$ ,  $b_{3^2}$  e  $b_{23}$ , foram estatisticamente significativos para o nível de confiança de 95 %, pois possuem valores de  $p$  inferiores a 0,05, conforme indicado pela cor vermelha na Tabela 3.9. Assim, é possível verificar que as variáveis densidade de corrente e tempo de eletrólise são significativas no processo de eletropolimento do aço inoxidável em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol, tanto nos termos lineares quanto nos quadráticos, bem como a interação entre elas. Consequentemente, a variável teor de glicerol não foi significativa para a modelagem quadrática no intervalo estudado. Vale ressaltar que o coeficiente de interação das variáveis densidade de corrente e tempo eletrólise foi considerado significativo, pois o valor de  $p$  foi muito próximo a 0,05, não comprometendo a continuação do tratamento estatístico com somente os coeficientes significativos.

TABELA 3.9: Teste  $p$  de significância dos coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, do modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{norm}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol.

	<b>Coeficientes</b>	<b>Erro</b>	<b><math>p</math></b>	<b>Significância</b>	
	(para as variáveis escalonadas)				
	$b_0$	72,509	0,1797	0,000006	Sim
	$b_1$	-0,179	0,0844	0,168469	Não
	$b_{1^2}$	-0,073	0,0929	0,516426	Não
	$b_2$	2,108	0,0844	0,001598	Sim
	$b_{2^2}$	-1,365	0,0929	0,004599	Sim
	$b_3$	0,865	0,0844	0,009391	Sim
	$b_{3^2}$	-0,766	0,0929	0,014401	Sim
	$b_{12}$	0,076	0,1102	0,560666	Não
	$b_{13}$	-0,359	0,1102	0,082867	Não
	$b_{23}$	-0,449	0,1102	0,055389	Sim

Após a realização do teste  $p$  de significância dos coeficientes do modelo quadrático, a tabela ANOVA (Tabela 3.8) foi refeita somente para estes coeficientes que foram estatisticamente significativos, a fim de se fazer uma avaliação da variação do novo ajuste do modelo. A Tabela 3.10 mostra os resultados obtidos dos cálculos da tabela ANOVA, levando em consideração somente os parâmetros e as interações significativas.

O teste  $F$ , para a significância estatística da regressão dos coeficientes estatisticamente significativos (equação 3.3), passou a ser mais significativo, já que o valor de  $F$  calculado (92,11) é mais de 10 vezes superior ao tabelado ( $F_{5,11} = 3,20$  no nível de confiança de 95 %), conforme recomendado por BARROS NETO *et al* (2007). A verificação da falta de ajuste do modelo pelo teste  $F$  (equação 3.4) para os coeficientes significativos mostrou que o modelo não possui falta de ajuste, pois o valor calculado foi de 7,51, enquanto que o tabelado ( $F_{9,2}$ ) é de 19,38 para o nível de confiança de 95 %, ou seja, o valor calculado foi inferior ao tabelado. Dessa forma, o valor da média quadrática dos resíduos ( $MQ_r$ ) deve ser usado como a variância, ou seja, o valor de 0,22 (Tabela 3.10). Também é possível observar na Tabela 3.10 uma pequena diminuição do coeficiente de regressão ( $R^2$ ) de 0,95 (Tabela 3.8) para 0,93, porém essa diferença não interferiu na significância da modelagem quadrática para o processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol.



TABELA 3.10: Tabela ANOVA, contendo somente os coeficientes significativos, para as respostas  $R_{\text{norm}}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol.

<b>TABELA ANOVA COMPLETA</b>			
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Nº de Graus de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática (MQ)</b>
<b>Regressão</b>	101,6	5	20,33
<b>Resíduos</b>	2,43	11	0,22
<b>Falta de Ajuste</b>	6,58	9	0,731
<b>Erro Puro</b>	0,19	2	0,10
<b>Total</b>	104,1	16	
<hr/>			
<b><math>R^2</math></b>	0,93		

A Figura 3.9 ilustra o gráfico de correlação dos resíduos e os valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{\text{norm}}$  % obtidas durante os experimentos realizados (planejamento 2<sup>3</sup>) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol. É possível observar que os resíduos deixados pelo modelo quadrático estão distribuídos aleatoriamente em torno do valor zero e não seguem nenhuma tendência.

Já a Figura 3.10 ilustra o gráfico de correlação entre os valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) previstos pelo modelo quadrático e representados pela linha vermelha e os valores de  $R_{\text{norm}}$  % observados (representados por pontos) nos experimentos realizados (planejamento 2<sup>3</sup>) para amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 na presença de glicerol. Neste gráfico é possível verificar que a maioria dos pontos correspondentes aos valores de  $R_{\text{norm}}$  % observados está próxima da linha vermelha, ou seja, aos valores de  $R_{\text{norm}}$  % previstos pelo modelo, caracterizando que o modelo consegue descrever bem o processo de eletropolimento de amostras de aço em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 na presença de glicerol.

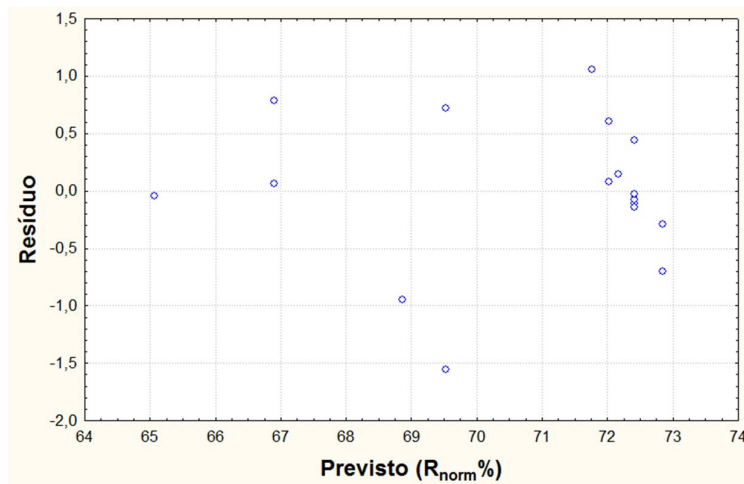


FIGURA 3.9: Gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm}$  %) previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{norm}$  % obtidas durante os experimentos realizados (planejamento  $2^3$ ) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 na presença de glicerol.

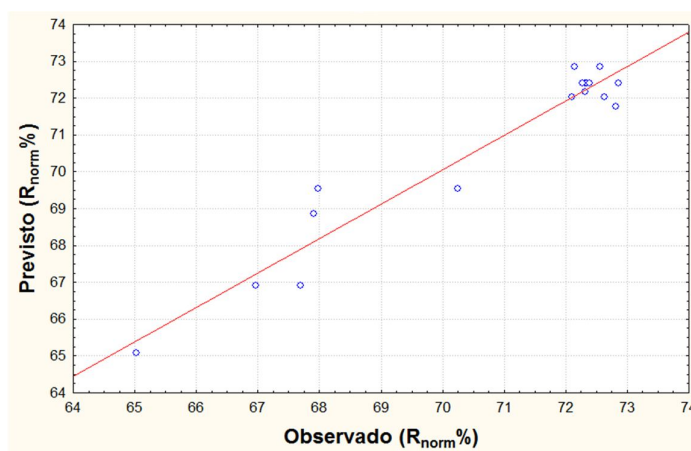


FIGURA 3.10: Gráfico de correlação entre os valores de porcentagem refletância normalizada ( $R_{norm}$  %) previstos pelo modelo quadrático e os valores de  $R_{norm}$  % observados nos experimentos realizados (planejamento  $2^3$ ) com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 na presença de glicerol.

Na Tabela 3.11 são apresentados os coeficientes de regressão que foram significativos, em termos das variáveis originais, e seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{\text{norm}}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol. Esses coeficientes foram utilizados, então, para a construção das superfícies de resposta obtidas para  $R_{\text{norm}}$  % em função das variáveis significativas, de acordo com a equação:

$$R_{\text{norm}} \% = 56,71 + 19,64.i - 8,396.i^2 + 1,707.t - 0,08268.t^2 - 0,3740.i.t \quad (3.12)$$

TABELA 3.11: Coeficientes de regressão significativos, em termos das variáveis originais, além de seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas  $R_{\text{norm}}$  % obtidas durante os experimentos realizados com amostras de aço submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol.

Coeficientes		Erro
(para as variáveis originais)		
$b_0$	56,71	0,7186
$b_2$	19,64	1,030
$b_{2^2}$	-8,396	0,5545
$b_3$	1,707	0,1548
$b_{3^2}$	-0,08268	0,009858
$b_{23}$	-0,3740	0,09187

A Figura 3.11 ilustra a superfície de resposta para  $R_{\text{norm}}$  % em função das variáveis que foram significativas (densidade de corrente e tempo de eletrólise), conforme a equação 3.12 ajustada às respostas  $R_{\text{norm}}$  % observadas durante os experimentos realizados (planejamento  $2^3$ ) com amostras de aço inoxidável submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 na presença de glicerol. Vale lembrar que a variável teor de glicerol, não representada, foi fixada no ponto central e está destacada no canto superior da superfície de resposta da Figura 3.11. Além disso, é importante apontar que os pontos de cor

branca sob ou sobre as superfícies indicam as respostas dos experimentos que foram realizados (Tabela 3.7).

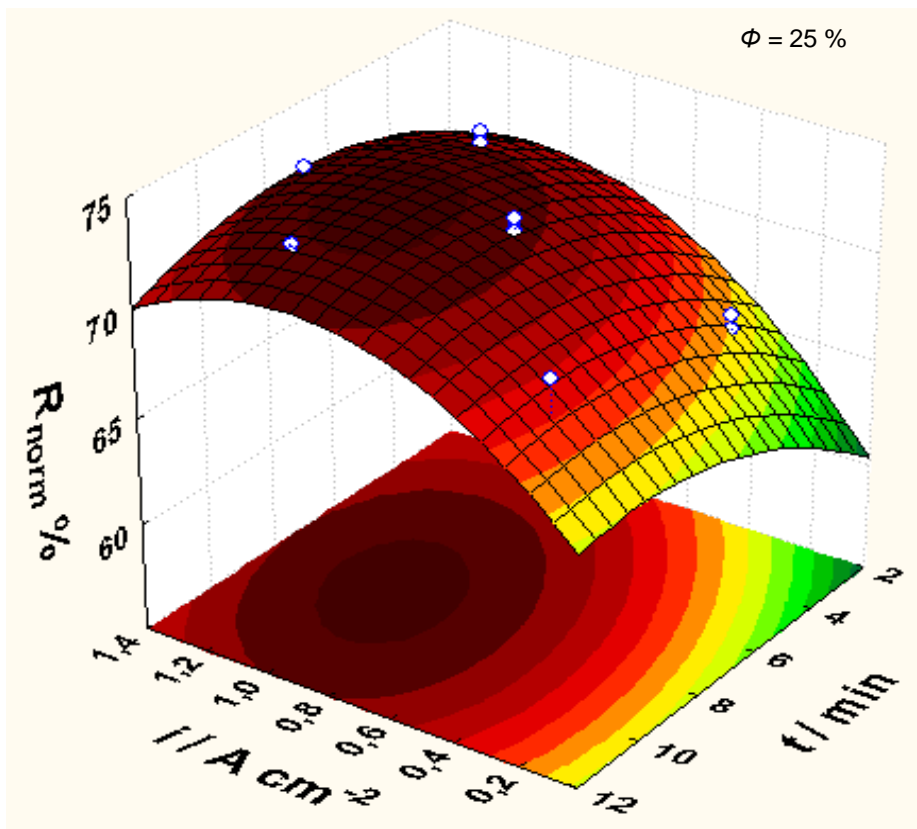


FIGURA 3.11: Superfície de resposta para  $R_{norm}$  % em função de  $i$  e  $t$  obtida pela equação 3.12, ajustada às respostas observadas durante os experimentos realizados com amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 na presença de glicerol.

A partir da superfície de resposta ilustrada na Figura 3.11, é possível observar as condições mais favoráveis para o processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol, de forma a se obter amostras de aço polidas e brilhantes (elevados valores de porcentagem de refletância normalizada,  $R_{norm}$  %). Dessa forma, as condições experimentais que levam aos melhores resultados são: valores de densidade de corrente no intervalo de 0,70 a 1,1 A cm<sup>-2</sup> valores de intermediários de tempo de eletrólise (7,0 a 11 min), considerando o intervalo de investigação para cada uma das variáveis (Tabela 2.2).

Da mesma forma que anteriormente, as condições pontuais mais favoráveis para o processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável em solução de

$\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 na presença de glicerol também podem ser obtidas através dos cálculos dos pontos críticos ou estacionários ou de máximo. Para isto, foram obtidas as derivadas parciais da equação 3.12 para cada um dos fatores significativos, igualando-se, então, os resultados a zero, isto é, fazendo-se:

$$\left(\frac{\partial R_{\text{norm}} \%}{\partial i}\right) = 0 \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial R_{\text{norm}} \%}{\partial t}\right) = 0 \quad (3.14)$$

Sendo assim, foram obtidas as condições que levam, matematicamente, a um valor máximo de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}} = 73$  %): densidade de corrente de  $1,0 \text{ A cm}^{-2}$  e tempo de eletrólise de 8 min. De acordo com o modelo estatístico proposto, a quantidade de glicerol na solução ácida não afeta a porcentagem de refletância normalizada, dentro do intervalo estudado, para a condição pontual ótima.

A boa significância do modelo proposto, além de seu ajuste aos dados experimentais, permitiu que o valor máximo de  $R_{\text{norm}}$  % previsto (73 %) fosse praticamente reproduzido experimentalmente para as condições pontuais ótimas ( $i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 8$  min), validando o modelo estatístico proposto. Isso porque, os experimentos realizados, nestas condições e em triplicata, geraram superfícies brilhantes com um valor médio de  $R_{\text{norm}}$  % de 70 %, pouco abaixo do valor do previsto pelo modelo. É importante mencionar que tais experimentos foram feitos em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo 25 % glicerol e mantida à temperatura constante de 30 °C.

Nos experimentos em que amostras de aço inoxidável AISI 304 foram submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 na presença de glicerol, não foram observados os problemas operacionais relatados quando o processo foi realizado em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , o que melhorou o acabamento superficial e contribuiu, conseqüentemente, para obtenção de um modelo estatístico bem mais ajustado aos dados experimentais. Isso ocorreu possivelmente porque, em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1, a presença de glicerol contribui, ainda mais, para um aumento da viscosidade da solução, levando a um aumento na espessura da camada de difusão de Nernst, uma diminuição do coeficiente de difusão das espécies e, conseqüentemente, uma diminuição da

velocidade de dissolução do aço na região transpassiva, tornando o processo mais controlável (DATTA *et al.*, 1998). Além disso, o desprendimento de gás oxigênio no anodo não foi violento também devido a maior viscosidade da solução ácida. Com isto, não houve aparecimento de estrias na superfície das amostras de aço eletropolidas, além de uma maior repetibilidade na qualidade superficial das amostras de aço, problemas estes detectados quando a solução aquosa de  $H_2SO_4$  foi utilizada para o eletropolimento das amostras de aço.

A Figura 3.12 ilustra uma das amostras de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol na condição pontual ótima. Pode-se verificar que houve uma melhora superficial significativa, ou seja, a amostra de aço apresenta um aspecto liso e brilhante, facilmente perceptível pela boa e nítida refletividade da caneta sobre a superfície da amostra.

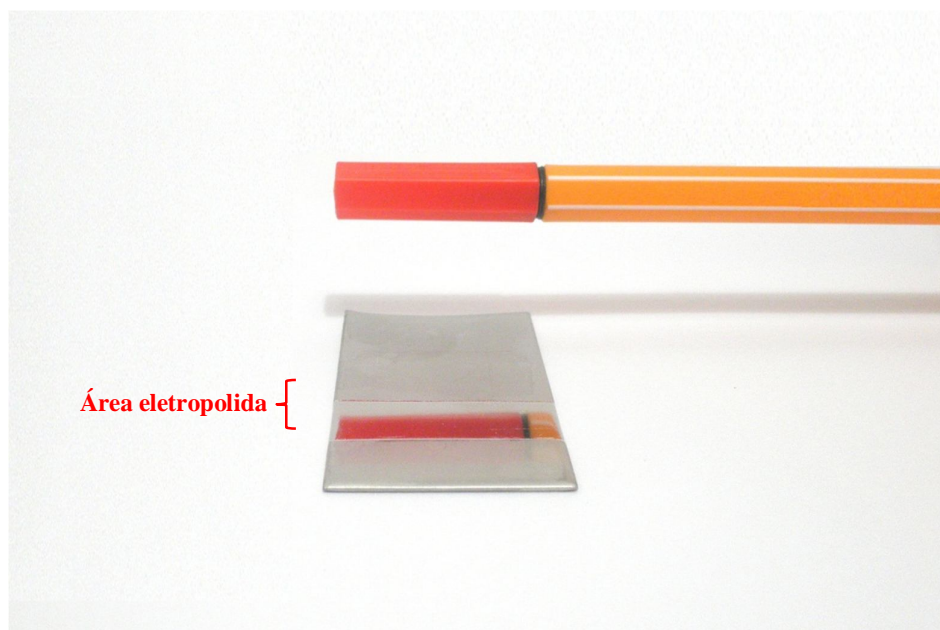


FIGURA 3.12: Fotografia de uma amostra de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1, contendo 25 % de glicerol e mantida a 30 °C, na condição pontual ótima prevista pelo modelo estatístico:  $i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 8 \text{ min}$ .

### **3.2.4 – Taxa de corrosão das amostras de aço e consumo energético do processo de eletropolimento em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol**

Da mesma forma como abordado no item 3.1.4, o processo de eletropolimento em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol, também foi caracterizado em relação à perda de material do substrato (aço inoxidável) e energia requerida para o processo, calculando-se a taxa de corrosão da amostra de aço e o consumo energético do processo. Devido ao bom ajuste do modelo estatístico proposto, tais informações do processo foram obtidas para as condições pontuais ótimas.

Dessa forma, nas condições experimentais previstas pelo modelo (solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1 contendo 25 % de glicerol e mantida a 30 °C;  $i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 8 \text{ min}$ ), a taxa de corrosão encontrada para a amostra de aço inoxidável foi de  $6,7 \times 10^4 \text{ mpy}$  (milésimos de polegada por ano) ou, então,  $0,19 \text{ mm h}^{-1}$ . Já o consumo energético do processo foi de  $23 \text{ kW h m}^{-2}$ , considerando que o potencial de célula médio foi de  $17,2 \text{ V}$  e a área geométrica da porção eletropolida da amostra de aço foi de  $3,0 \text{ cm}^2$ .

### **3.2.5 – Topografias de amostras de aço eletropolidas ou não em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Uma análise da topografia superficial das amostras de aço inoxidável AISI 304 eletropolidas ou não (amostra de aço como recebido) em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1 contendo glicerol pode ser realizada através de imagens obtidas pelas técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A partir de topografias obtidas por AFM é possível observar a rugosidade superficial da amostra de aço inoxidável, bem como obter o valor de fator de rugosidade média superficial ( $R_a$ ). Esta grandeza, também conhecida como uma média aritmética do parâmetro de altura, é a mais usada mundialmente para o controle de qualidade de superfícies polidas em geral. É definido como o desvio

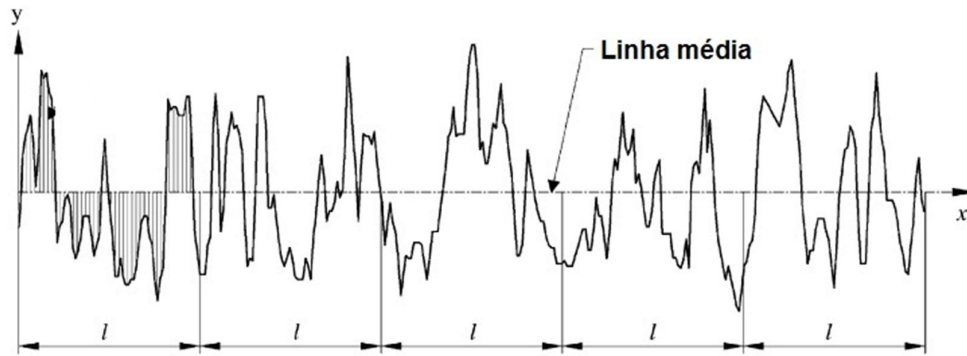


FIGURA 3.13: Definição de fator de rugosidade média superficial ( $R_a$ ), sendo  $l$  o comprimento do intervalo de medida na abscissa  $x$  e  $y(x)$  o parâmetro de altura (GADELMAWLA *et al.*, 2002).

absoluto médio das irregularidades de rugosidade medido em relação a uma linha média num dado intervalo de medida, como ilustrado na Figura 3.13 (GADELMAWLA *et al.*, 2002).

A fim de avaliar como o processo de polimento eletroquímico muda a rugosidade superficial, imagens de AFM foram obtidas para amostras de aço inoxidável AISI 304 como recebida e eletropolida em solução de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  2:1 contendo glicerol. A Figura 3.14 ilustra uma topografia superficial típica obtida por AFM para uma amostra do aço na forma como foi recebida, tendo sido somente desengraxado com acetona. Nesta imagem de AFM é possível observar o estado inicial da superfície com um elevado valor de fator de rugosidade média superficial ( $R_a$ ) de aproximadamente  $139 \pm 20$  nm; o valor da porcentagem de refletância normalizada ( $R_{norm}$  %) para esta amostra de aço é de 58 %.



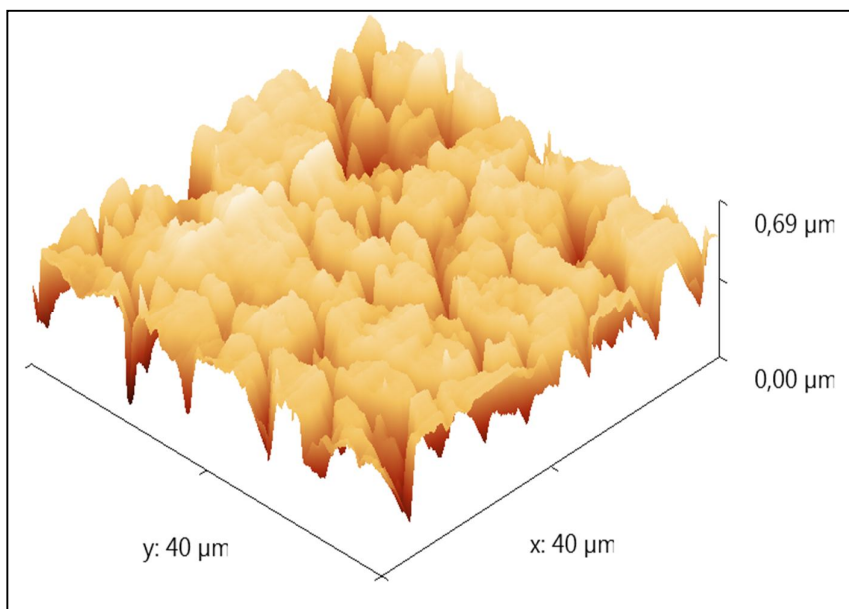


FIGURA 3.14: Topografia superficial típica obtida por AFM para uma amostra de aço inoxidável AISI 304 na forma como foi recebido.

A Figura 3.15 ilustra topografias superficiais de amostras de aço inoxidável AISI 304 que passaram pelo processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol em diferentes condições experimentais, porém com valores de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) praticamente iguais a 73%. Para a amostra de aço mostrada na Figura 3.15 (a), o valor encontrado de fator de rugosidade média superficial ( $R_a$ ) foi de  $21 \pm 2$  nm, enquanto que para a amostra de aço da Figura 3.15 (b) o valor desta grandeza foi de  $75 \pm 19$  nm. Embora as amostras de aço eletropolidas apresentem valores de  $R_a$  menores que a amostra de aço como recebida, observa-se uma grande diferença entre os valores encontrados de  $R_a$  para as amostra de aço eletropolidas. Dessa forma, não foi possível fazer uma correlação entre os valores de porcentagem de refletância e fator de rugosidade média superficial para as amostras de aço eletropolidas mostradas na Figura 3.15. Cabe ressaltar que os valores de  $R_a$  apresentados foram obtidos em três pontos diferentes e distantes um do outro nas imagens da Figura 3.15 ( $40 \times 40 \mu\text{m}$ ). Segundo o operador do equipamento os picos agudos que aparecem nas imagens da Figura 3.15 são possivelmente sujeiras carregadas pela ponta do AFM.

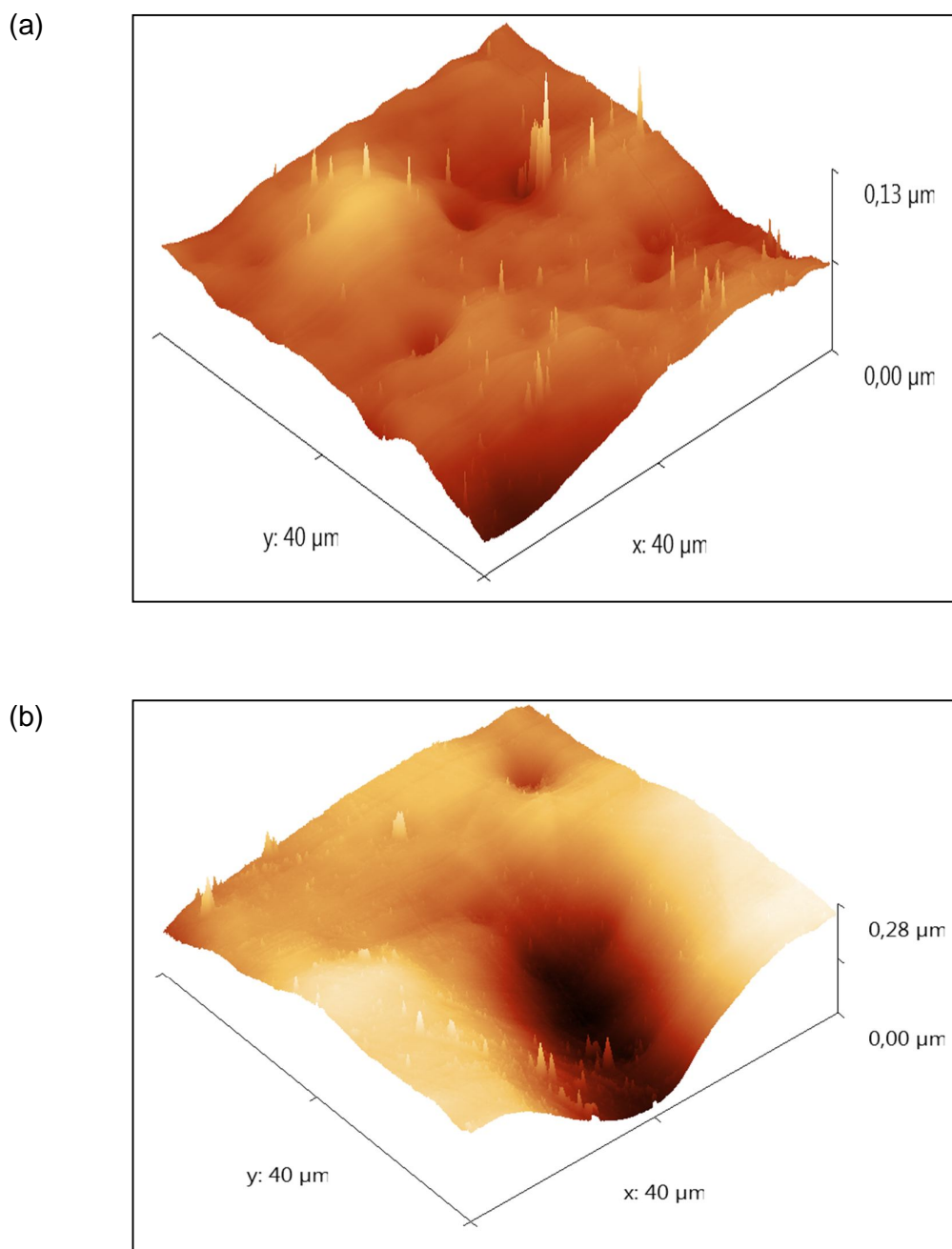


FIGURA 3.15: Topografias superficiais obtidas por AFM para amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol a 30 °C e em diferentes condições experimentais: (a): teor de glicerol de 15 %,  $i = 1,1 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 4,0 \text{ min}$  (experimento 3 da Tabela 3.7) e (b) teor de glicerol de 25 %,  $i = 0,7 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 7,0 \text{ min}$  (experimento 17 da Tabela 3.7).

A amostra de aço eletropolida nas condições experimentais do experimento 3 (Figura 3.15 a) também foi caracterizada por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando sinal de elétrons retroespalhados. Este tipo de técnica fornece imagens de contraste para as diferentes orientações cristalográficas da superfície do material. A Figura 3.16 ilustra uma micrografia superficial obtida para a amostra de aço eletropolida nas condições do experimento 3, onde os diferentes tons de cinza da imagem representam as diferentes orientações cristalográficas do aço inoxidável austenítico AISI 304.

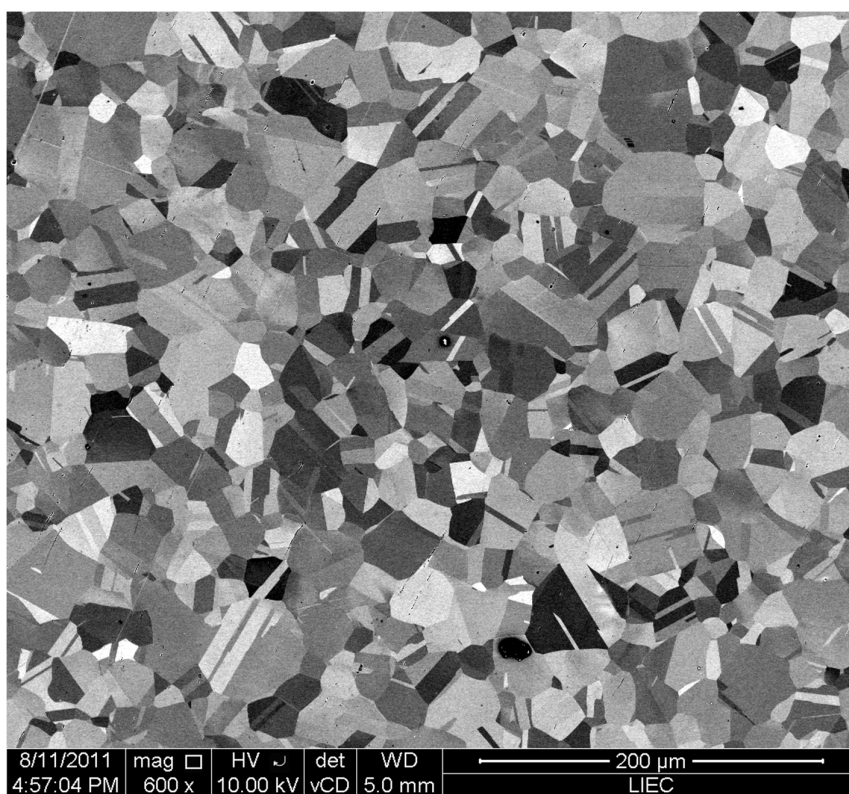


FIGURA 3.16: Micrografia superficial obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma amostra de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo 15 % glicerol a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  nas seguintes condições experimentais:  $i = 1,1\text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 4,0\text{ min}$  (experimento 3 da Tabela 3.7).

Já a Figura 3.17 ilustra uma micrografia superficial obtida por microscopia eletrônica de varredura para a mesma amostra de aço da Figura 3.16 em que é possível observar a região da interface onde ocorreu o processo de eletropolimento e onde a superfície foi isolada por uma fita galvânica da 3M e ainda contem as características da amostra de aço como recebida. A partir desta imagem fica bem nítido a diferença morfológica entre as regiões da superfície do aço inoxidável eletropolida e como recebida. O aspecto dos contornos de grãos na região superficial eletropolida já não são tão evidentes quanto na região superficial não polida.

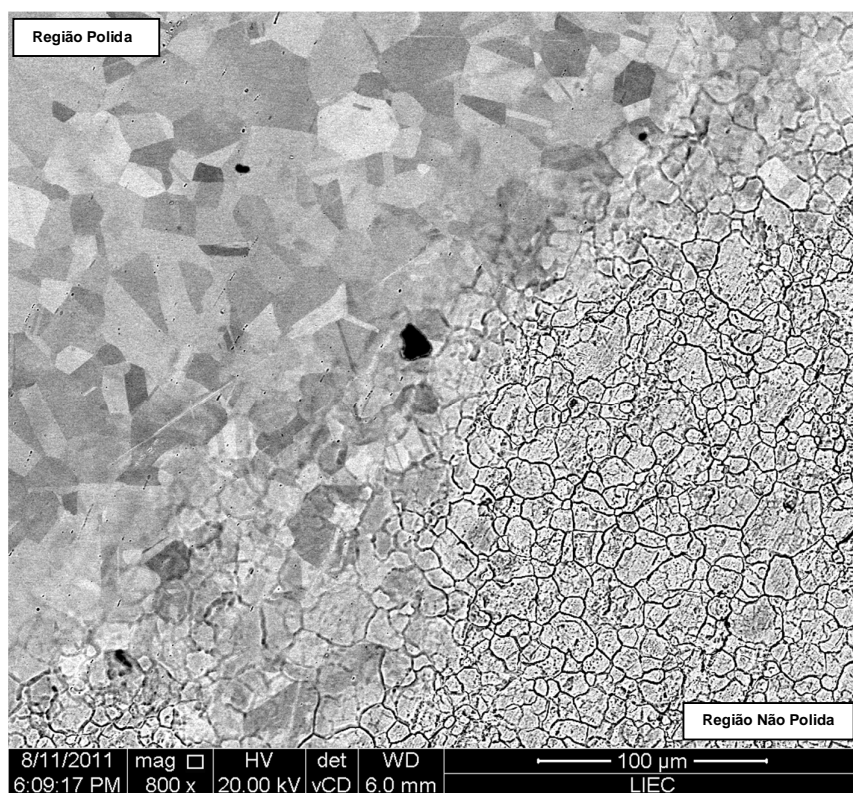


FIGURA 3.17: Micrografia superficial obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na interface eletropolida/não eletropolida de uma amostra de aço inoxidável AISI 304 submetida ao processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo 15 % glicerol a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  nas seguintes condições experimentais:  $i = 1,1\text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 4,0\text{ min}$  (experimento 3 da Tabela 3.7).

## 4 – Conclusões

As metodologias desenvolvidas neste trabalho para eletropolimento eletroquímico galvanostático do aço inoxidável AISI 304, utilizando solução aquosa de ácido sulfúrico concentrado e solução formada pela mistura dos ácidos fosfórico e sulfúrico contendo glicerol foram realizadas com sucesso, pois produziram superfícies polidas (maior brilho ou lustre) e alisadas (menor rugosidade) em determinadas condições experimentais.

A otimização dos parâmetros experimentais utilizando a ferramenta estatística de planejamento fatorial composto central não foi eficiente para o processo de eletropolimento do aço inoxidável AISI 304 em solução aquosa de ácido sulfúrico concentrado, mesmo tendo sido possível a obtenção de superfícies polidas e brilhantes. A modelagem estatística para o eletropolimento de amostras de aço neste eletrólito produziu uma regressão estatística não significativa, além de falta de ajuste na modelagem quadrática. Tais constatações foram confirmadas, pois as previsões do modelo estatístico não foram obtidas experimentalmente. Assim, quando amostras de aço foram submetidas ao processo de eletropolimento na condição pontual ótima prevista pelo modelo ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $i = 0,7 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $\theta = 39 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $t = 7 \text{ min}$ ), um valor de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) de 59 % foi obtido experimentalmente, enquanto o modelo estatístico previu um valor de 68 %.

Dentre todas as eletrólises realizadas do aço inoxidável AISI 304 em solução aquosa de ácido sulfúrico concentrado, aquela que produziu uma superfície com o maior valor de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}} = 71 \text{ }%$ ) foi realizada nas seguintes condições experimentais:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 9 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $i = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $\theta = 55 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $t = 7,5 \text{ min}$ . Nestas condições, a taxa de corrosão encontrada para amostras de aço foi de  $1,2 \times 10^5 \text{ mpy}$  (milésimos de polegada por ano) ou, então,  $0,33 \text{ mm h}^{-1}$ . O consumo energético do processo foi de  $3,0 \text{ kW h m}^{-2}$ , considerando-se que o potencial de célula médio foi de  $4,0 \text{ V}$ .

É importante frisar que não há relatos na literatura para o processo de eletropolimento de amostras de aço inoxidável AISI 304, utilizando solução aquosa de ácido sulfúrico concentrado. Assim, a metodologia desenvolvida empregando-se

esta solução ácida é uma alternativa viável e menos poluente para esse tipo de processo quando comparado às demais soluções ácidas propostas.

Por outro lado, a modelagem estatística para o processo de polimento eletroquímico de amostras de aço inoxidável AISI 304 utilizando a solução formada pela mistura dos ácidos fosfórico e sulfúrico contendo glicerol foi significativa e não houve falta de ajuste aos resultados experimentais. Diferentemente do caso anterior, as previsões do modelo quadrático encontrado foram praticamente reproduzidas experimentalmente. Dessa forma, quando amostras de aço foram submetidas ao processo de eletropolimento na condição pontual ótima prevista ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo 25 % de glicerol e mantida a 30 °C;  $i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 8 \text{ min}$ ), um valor de porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) de 70 % foi obtido experimentalmente, enquanto o modelo estatístico previu um valor de 73 %. Nas condições otimizadas, a taxa de corrosão encontrada para amostras de aço foi de  $6,7 \times 10^4 \text{ mpy}$  (milésimos de polegada por ano) ou, então,  $0,19 \text{ mm h}^{-1}$ . O consumo energético do processo foi de  $23 \text{ kW h m}^{-2}$ , considerando-se que o potencial de célula médio foi de 17 V.

A superfície de amostras de aço inoxidável AISI 304 eletropolidas ou não (amostra de aço como recebido) em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol também foram analisadas pelas técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir da imagem de AFM obtida para a amostra de aço como recebido foi determinado o valor de fator de rugosidade média superficial ( $R_a$ ) de  $139 \pm 20 \text{ nm}$ ; para esta amostra de aço o valor da porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) é de 58 %. Já para amostras de aço que passaram pelo processo de eletropolimento em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 contendo glicerol em duas diferentes condições experimentais, para as quais os valores porcentagem de refletância normalizada ( $R_{\text{norm}}$  %) resultaram praticamente iguais a 73%, distintos valores de fator de rugosidade média superficial ( $R_a$ ) foram calculados a partir das imagens de AFM. Tais observações foram feitas para a amostra de aço eletropolida em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 a 30 °C, o valor de  $R_a$  foi de  $21 \pm 2 \text{ nm}$  quando foram empregados 15 % de glicerol,  $i = 1,1 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 4 \text{ min}$  e de  $75 \pm 19 \text{ nm}$  quando foram utilizados 25 % de glicerol,  $i = 0,7 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 7 \text{ min}$ .

Imagens obtidas por MEV para a amostra de aço submetida ao processo de eletropolimento em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2:1 a 30 °C, empregando-se 15 % de glicerol,  $i = 1,1 \text{ A cm}^{-2}$  e  $t = 4 \text{ min}$  revelaram superfícies com contornos de grãos já não tão

aparentes em relação ao aço como recebido. Além disso, mostraram as diferentes orientações cristalográficas do aço inoxidável austenítico AISI 304.

## 5 - Referências Bibliográficas

- ABBOTT, A.P., CAPPER, G., MCKENZIE, K.J., GLIDLE, A. & RYDER, K.S. "Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**: 4214, 2006.
- ABLE<sup>®</sup> ELECTROPOLISHING WORKBOOK, *Looking for solutions to metal surface problems?*. Disponível em: <<http://www.ableelectropolishing.com/electrop.htm>>. Acesso em: jun. 2008.
- ACESITA. *Inox na Arquitetura*. Disponível em: <[www.acesita.com.br](http://www.acesita.com.br)>. Acesso em: 11 ago. 2011.
- ALMEIDA, L. C. *Utilização de Planejamento Fatorial no Estudo da Remoção Eletroquímica de Íons Pb(II) de Efluentes Simulados*. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- ANDRADE, L.S.; XAVIER, S.C.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S.R. Electropolishing of AISI-304 stainless steel using an oxidizing solution originally used for electrochemical coloration, *Electrochim. Acta*, **50**: 2623-2627, 2005.
- ASTM B374-06, *Standard terminology relating to electroplating*. Disponível em: <<http://www.astm.org/index.shtml>> Acesso em: 12 mai. 2011.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. 2ed. Campinas, Editora da UNICAMP, 1996.
- BHUYAN, A., GREGORY, B., LEI, H., YEE, S.Y. & GIANCHANDANI, Y.B. "Pulse and DC electropolishing of stainless steel for stents and other devices". *IEEE Sensors*. Irvine – CA, 2005. p. 314-317.
- BUTTON, S. T. *Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado*. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.html>>. Acesso em: mar. 2010.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. *Planejamento de Experimentos Usando o Statistica*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2003. p. 43, 104, 121.
- CARDOSO, S.P. *et al.* Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. *Quim. Nova*, **28 (5)**: 756-760, 2005.
- CHEN, S.C., TU, G.C. & HUANG, C.A. The electrochemical polishing behavior of porous austenitic stainless steel (AISI 316L) in phosphoric-sulfuric mixed acids. *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 2065-2071, 2005.
- CLERC, C., DATTA, M. & LANDOLT, D., On the theory of anodic levelling: model experiments with triangular nickel profiles in chloride solution. *Electrochim. Acta*, **29 (10)**: 1477-1486, 1984.



- CONRRADO, R. *Estudos da Coloração de Aço Inoxidável à Temperatura Ambiente e da sua Resistência à Corrosão*. 1998. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
- CONRRADO, R., ROCHA-FILHO, R.C., BIAGGIO, S.R. & BOCCHI, N. Proposição de um novo método para coloração de aço inoxidável. CD – Room do *XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Gramado (RS), 2001. p.804.
- DATTA, M. & ROMANKIW, L.T., Surface finishing of high speed print bands: II. An electrochemical process for microfinishing of hardened Fe-13Cr stainless steel. *J. Electrochem Soc.*, **145** (9): 3052 – 3057, 1998.
- DAVIS, J.R. & ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE *Stainless Steel: ASM Specialty Handbook*. Editora ASM International, 1994.
- DURNEY, L.J. *Electroplating Engineering Handbook*, 4<sup>th</sup> ed., Nova Iorque, Van Nostrand Reinhold, 1986.
- ELIAZ, N. & NISSAN, O., Innovative processes for electropolishing of medical devices made of stainless steels. *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **83A** (2): 546 – 557, 2007.
- EVANS, T.E. “Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulphuric acids”. *Corros. Sci.*, **17**: 105, 1977.
- EVANS, T.E., HART, A.C. & SKEDGELL, A.N. “The Nature of the Film on Coloured Stainless Steel”. *Trans. Inst. Met. Finish.*, **51**: 108, 1973.
- EVANS, T.E., HART, A.C., JAMES, H. & SMITH, V.A. “A New Process for Colouring Stainless Steel”. *Trans. Inst. Met. Finish.*, **50**: 77, 1972.
- FAUST, C.L. Analysis of electropolishing baths 1. and 2. *Met. Finish.*, **82**: 29, 1984.
- FEDOT’EV, N.P. & GRILIKHES, S.YA. *Electropolishing, Anodizing and Electrolytic Pickling of Metals*, Teddington, Robert Draper, 1959.
- FUJIMOTO, S & SHIBATA, T. “The Formation and properties of a Thick Passive on Fe-Cr Alloys with Square Wave Potential Pulse Polarization”. *Mat. Sci. Forum*, **185-188**: 741, 1995.
- FUJIMOTO, S., CHIHARA, O & SHIBATA, T. “Photo Electrochemical Response of Passive Films Formed on Pure Cr and Fe-Cr Alloys in Sulphuric Acid Solution”. *Mat. Sci. Forum*, **289-292**: 989, 1998.
- FUJIMOTO, S., KAWACHI, S., NISHIO T. & SHIBATA, T. “Impedance and Photoelectrochemical Properties of Porous Oxide on Type 304 Stainless Steel Formed Wave Potential Pulse Polarization” *J. Electroanal. Chem.* **473**: 265, 1999.
- FUJIMOTO, S., SHIBATA, T., WADA, K. & TSUTAE, T. “The electrochemical conditions for coloured film formation on type 304 stainless steel with square wave polarization”. *Corros. Sci.*, **35**: 147, 1993.
- FUJIMOTO, S., TSUJINO, K. & SHIBATA T. “Growth and Properties of Cr-Rich Thick and Porous Oxide Films on Type 304 Stainless Steel Formed by Square wave Potential Pulse Polarisation”. *Electrochim. Acta*, **47**: 543, 2001.

- 
- GABE, D.R., SHEIR, L.L., JARMAN, R.A. & BURSTEIN, G.T. (Eds.), *Corrosion*, vol. 2, Oxford, Butterworths–Heinemann, p. 11:24–11:39, 1994.
- GADELMAWLA, E.S., KOURA, M.M., MAKSOUD, T.M.A., ELEWA, I.M., SOLIMAN, H.H. Roughness parameters. *J. Mater. Process. Technol.*, **123**: 133-145, 2002.
- HUANG, C. A. & HSU, C.C. The electrochemical polishing behavior of duplex stainless steel (SAF 2205) in phosphoric-sulfuric mixed acids. *The Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **34**: 904-910, 2007.
- KHATAK, H.S. *Corrosion of Austenitic Stainless Steel: Mechanism, Mitigation and Monitoring*. Editora Woodhed Publishing, 2002.
- LANDOLT, D. "Review article: Fundamental aspects of electropolishing". *Electrochim. Acta*, **32** (1): 1-11, 1987.
- LEE, E.S. "Machining characteristics of the electropolishing of stainless steel (STS316L)". *J. Adv. Manuf. Technol.*, **16**: 591-599, 2000.
- LIN, C.-C. & HU, C.-C., Electropolishing of 304 stainless steel: surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model. *Electrochim. Acta*, **53**: 3356-3363, 2008.
- LIN, C.-C., HU, C.-C. & LEE, T.-C. Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology. *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 448-454, 2009.
- LIN, C.J. & DUH, J.G., "Elemental redistribution in coloured films on SUS304 stainless steel produced by current pulse method". *Surf. Coat. Technol.*, **85**: 175, 1996.
- MAGAINO, S., MATLOSZ, M. & LANDOLT, D., An impedance study of stainless steel electropolishing. *J. Electrochem. Soc.*, **140** (5): 1365-1373, 1993.
- MATLOSZ, M. & LANDOLT, D., Shape changes in electrochemical polishing: the effect of temperature on the anodic leveling of Fe-24Cr. *J. Electrochem. Soc.*, **136** (4): 919-929, 1989.
- MATLOSZ, M. Modeling of impedance mechanisms in electropolishing. *Electrochim. Acta*, **40** (4): 393-401, 1995.
- MATWEB. *304 Stainless steel*. Disponível em: <[www.matweb.com](http://www.matweb.com)>. Acesso em: 20 ago. 2011.
- MERCK. *Glicerol*. Disponível em: <<http://www.merck-chemicals.com/brazil>>. Acesso em: 09 set. 2011.
- MOHAN, S.; KANAGARAJ, D.; SINDHUJA, R.; VIJAYALAKSHMI, S. & RENAGATHAN, N.G., Electropolishing of stainless steel - a review. *Trans. Inst. Met. Finish.*, **79**: 140, 2001.
- NASSAU, K., *The Physics and Chemistry of Color*. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1983.

- OGURA, K., LOU, W. & NAKAYAMA, M. "Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method". *Electrochim. Acta*, **41**: 18, 1996.
- OGURA, K., SAKURAI, K. & UEHARA, S. "Room Temperature – Coloration of Stainless Steel by Alternating Potential Pulse Method". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 648, 1994.
- OGURA, K.M., TSUJIGO, M., SAKURAI, K. & YANO, J. "Electrochemical Coloration of Stainless Steel and Tunneling Microscopic Study". *J. Electrochem. Soc.* **140**: 1311, 1993.
- PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada?. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **10** (2): 106-110, 2005.
- PIOTROWSKI, O.; MADORE, C. & LANDOLT, D. Electropolishing of tantalum in sulfuric acid-methanol electrolytes. *Electrochim. Acta*, **44**: 3389, 1999.
- PONTO, L., DATTA, M. & LANDOLT, D., Electropolishing of iron-chromium alloys in phosphoric acid-sulphuric acid electrolytes. *Surf. Coat. Technol.*, **30** (3): 265-276, 1987.
- RODRIGUES, M.I. & IEMMA, A.F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. Campinas, Casa do Pão Editora, 2005. p. 1-5, 116-117.
- RUOTOLO, L.A. *Redução de cromo hexavalente utilizando-se filmes de polímeros condutores como materiais eletródicos*. 2003. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- SEDRIKS, A. J. *Corrosion of Stainless*. 2<sup>a</sup> ed., Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1996.
- SOJITRA, P., ENGINEER, C., KOTHWALA, D., RAVAL, A., KOTADIA, H. & MEHTA, G. Electropolishing of 316LVM stainless steel cardiovascular stents: an investigation of material removal, surface roughness and corrosion behaviour. *Trends Biomater. Artif. Organs*, **23** (3): 115-121, 2010.
- SYGEODA, S.A., *Belgium Patent*, 869-885, 1979.
- TEGART, W.J.MCG., *The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals*, 2<sup>nd</sup> ed., Londres, Pergamon Press, 1959.
- TEÓFILO, R.F. & FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quim. Nova*, **29** (2): 338-350, 2006.
- TYTGAT, D. & LEFÈVRE, P. Baths and process for chemical polishing of stainless steel surfaces., US Patent N<sup>o</sup> 4678541, 1987.
- VASCONCELOS, K.O., BOCCHI, N., ROCHA-FILHO, R.C. & BIAGGIO, S.R. "An environmentally friendly and practical method for obtaining color on stainless steel by interference". *J. Electrochem. Soc.*, **152**: B491, 2005.

VIDAL, R. & WEST, A.C. Copper electropolishing in concentrated phosphoric-acid .1. Experimental findings. *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 2682, 1995.

WANG, J.H & DUH, J.G. "Colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method". *Surf. Coat. Technol.*, **73**: 46, 1995.

## Anexo A

TABELA A.1 – Algumas propriedades gerais (físicas, mecânicas, elétricas e térmicas) do aço inoxidável do tipo AISI 304 (MATWEB, 2011).

<b>Propriedades gerais do aço inoxidável AISI 304</b>	
<b>Propriedades Físicas</b>	
Densidade	8,00 g cm <sup>-3</sup>
<b>Propriedades Mecânicas</b>	
Dureza, Brinell	123
Dureza, Knoop	138
Dureza, Rockwell B	70
Dureza, Vickers	129
Resistência à Tração (final)	505 MPa
Alongamento até a Ruptura	70,0 %
Módulos de Elasticidade	193 – 200 GPa
Módulo de Cisalhamento	86,0 GPa
<b>Propriedades Elétricas</b>	
Resistividade Elétrica	0,0000720 ohm cm (temperatura de 20,0 °C)
	0,000116 ohm cm (temperatura de 650 °C)
Permeabilidade Magnética	1,008
<b>Propriedades Térmicas</b>	
Coeficiente de Expansão Térmica	17,3 µm / m °C (temperatura 0,000 – 100°C)
	0,500 J / g °C (temperatura 0,000 – 100°C)
Capacidade Térmica Específica	0,500 J / g °C (temperatura 0,000 – 100°C)
Condutividade Térmica	16,2 W / m K (temperatura 0,000 – 100°C)
	1400 – 1455 °C
Ponto de Fusão	1400 – 1455 °C

## Anexo B

TABELA B.1 – Propriedades físicas de alguns eletrólitos utilizados no processo de eletropolimento de aço inoxidável (DATTA *et al.*, 1998).

Eletrólito	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\mu / \text{g (cm s)}^{-1}$	$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\kappa / \text{S cm}^{-1}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,69	0,445	$1,8 \times 10^{-7}$	0,095
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – glicerol (2:1)	1,55	1,703	$3,9 \times 10^{-8}$	0,024
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2:1)	1,75	0,338	$2,5 \times 10^{-7}$	0,092
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – glicerol (2:1:1)	1,63	1,116	$6,5 \times 10^{-8}$	0,033

Sendo:  $\rho$  a densidade do eletrólito,  $\mu$  a viscosidade dinâmica,  $D$  a viscosidade cinemática e  $\kappa$  a condutividade elétrica.