

# ALTERNATIVAS PARA A SUBSTITUIÇÃO DO BANHO DE NÍQUEL NO MERCADO DECORATIVO



**Bruno Chio**

Analista de desenvolvimento de negócios da Umicore  
[bruno.chio@am.umicore.com](mailto:bruno.chio@am.umicore.com)

Recentes pesquisas apontam os metais que substituem o banho de níquel com eficácia e resistência à corrosão. Conheça as melhores alternativas para substituir o alérgeno

## RESUMO

Este artigo apresenta alternativas de substituição ao níquel no mercado decorativo com ênfase no processo de bronze (liga Cu-Sn-Zn). O grande desafio é encontrar substitutos ao banho de níquel mantendo a mesma qualidade das peças, custo competitivo e grande parte de suas vantagens. O uso do banho de níquel no mercado decorativo é um processo bastante utilizado devido à sua facilidade de operação e manutenção, alto brilho e nivelamento das peças, sendo geralmente aplicado como camada intermediária e também como camada final em diversos segmentos. Além das propriedades mencionadas, o banho de níquel apresenta outras, como: soldabilidade, boa adesão, barreira contra a migração, propriedades magnéticas, além de resistência à corrosão. Dependendo de sua função e aplicabilidade, pode-se optar pelo depósito de níquel brilhante ou níquel opaco. Apesar de todas essas vantagens, novas regulamentações restringem o uso do níquel, principalmente, nos segmentos cujas peças banhadas estão em contato direto com a pele. O principal fator para essa restrição é que o níquel causa alergia, sendo um dos tipos mais comuns à dermatite de contato conforme casos relatados na literatura.

## ABSTRACT

*This paper presents alternatives to nickel substitution in the decorative market with emphasis on the bronze process (Cu-Sn-Zn alloy). The biggest challenge in the market is finding processes that can replace nickel plating while maintaining the same quality parts, competitive cost and most of its advantages. The use of nickel plating in the decorative market is a widely used process due to its ease of operation and maintenance, high gloss and leveling of the pieces, and is generally applied as an intermediate layer and also as a final layer in various market segments. In addition to the properties mentioned, nickel plating has other features such as weldability, good adhesion, barrier to migration, magnetic properties, and corrosion resistance. Depending on their function and applicability one can opt for the deposit of shiny nickel or opaque nickel. Despite all these advantages, new regulations restrict the use of nickel in various market segments, especially those where plated parts are in direct contact with the skin. The main factor for this restriction is that nickel in contact with the skin causes allergy, being one of the most common types of contact dermatitis as reported in the literature.*

O banho de níquel é um dos processos mais utilizados no meio galvânico por diversos motivos, como a simplicidade de operação e pouca manutenção, além de poder ser utilizado tanto em sistema de gancheira como em tambor rotativo. O sistema de trabalho do banho, assim como os possíveis problemas e soluções são bem conhecidos, a metodologia analítica do eletrólito é bastante simples e tem baixo custo. Apresenta como característica um depósito com bom nivelamento, alta resistência à abrasão, alta dureza, boa resistência à corrosão, cor do depósito final bastante aceitável no mercado e excelente barreira à difusão.

No intuito de substituir o banho de níquel, a fim de evitar que as peças decorativas provoquem alergia na pele, algumas alternativas surgiram, tanto como camada final como quanto camada intermediária. No mercado decorativo, as duas alternativas mais utilizadas são o banho de paládio e o banho de bronze, este, por sua vez, também conhecido como 'Níquel Free'. Apesar de o paládio ser uma boa alternativa para o níquel, principalmente no caso do mercado de semijoias e folheados, o custo, muitas vezes, pode inviabilizar sua utilização, devido ao fato de ser um metal precioso. Dessa forma, os processos de bronze têm sido utilizados como excelente alternativa para substituição aos banhos de níquel, tanto pelo custo competitivo como por suas boas características: dureza, barreira à difusão, resistência à corrosão e oxidação.

### ALERGIA AO NÍQUEL

A alergia ou dermatite de contato ao níquel é um dos tipos mais comuns de alergia dérmica, sendo o níquel considerado como o mais alergênico entre os metais decorativos. Em muitos países, a eletrodeposição do metal foi substituída por outros processos cujas aplicações envolvem contato direto ou prolongado com a pele. A alergia também pode ocorrer mesmo após a sobreposição de outras camadas protetivas em cima do níquel, como ouro, cromo duro, prata e verniz orgânico. A razão para esse fato é que alguns pequenos poros, arranhões nas peças ou outros defeitos na camada protetiva podem ocasionar o contato do níquel com a pele por meio da corrosão.

Na Europa, aproximadamente, de 15 a 20% das mulheres e 5% dos homens têm sensibilidade ao níquel, sendo que cerca de 40% de mulheres com menos de 30 anos são afetadas por esse fato. Uma vez que a sensi-

bilidade foi adquirida, o contato constante ou repetitivo com o alergênico (níquel) causa uma inflamação gerando dermatite de contato.

O mecanismo para entender a alergia ao níquel é bastante complexo, mas, basicamente, o processo ocorre inicialmente com a sensibilização do sistema imunológico tendo o primeiro contato com o alérgeno (níquel). Os sais metálicos entram em contato com os componentes do sangue e os chamados 'haptenes' são formados. Essas substâncias estranhas fazem com que o sistema imunológico crie um sistema de defesa. A pele e mucosas inflamam após entrar em contato com o 'haptene' novamente. O sistema imunológico 'lembra' dessa substância e reage formando uma defesa e, conseqüentemente, revelando-se como alergia.

Na tentativa de reduzir o risco à sensibilização de níquel, a utilização de itens contendo esse metal tem sido regulada pelo 'European Nickel Act', de 1990 (substituído mais tarde pelo Rec. (EC) No 1907/2006. Essa regulamentação estipulou o limite máximo de níquel permitido que poderia ser liberado na pele por meio do contato direto ou prolongado. O máximo estabelecido foi de 0,5 µg/cm<sup>2</sup>/semana por um período de dois anos sob uso normal. O termo 'uso prolongado em contato com a pele' não tinha sido introduzido nessa resolução.

Para regularizar quanto tempo seria o termo 'contato direto ou prolongado com a pele' a ECHA (Agência Química Europeia) desenvolveu uma interpretação científica em relação ao limite liberado de níquel (entrada 27, anexo XVII do REACH). Essa interpretação foi introduzida em 2014 e publicada no site da ECHA.

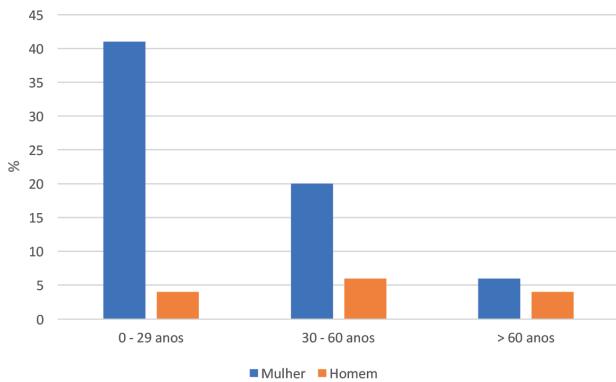
Por essa definição o termo 'uso prolongado' de peças que contenham níquel foi definido como:

- 10 minutos para três ou mais ocasiões em duas semanas ou
- 30 minutos para uma ou mais ocasiões em duas semanas

Essa definição de termos resultou em muitos objetos utilizados pelo consumidor que anteriormente não foram afetados pelo limite de níquel, agora coberto pelo limite máximo de 0,5µg /cm<sup>2</sup>/semana, entre eles: bijuterias, acessórios de moda, ferramentas artesanais, canetas, armações de óculos, ferramentas, fivelas, alças e volantes, ferramentas de higiene pessoal, boquilhas, utensílios de cozinha e dispositivos eletrônicos e muito mais.

É possível ver na Figura 1 a sensibilização pelo níquel em diferentes faixas etárias.

Figura 1. Sensibilização ao níquel por idade e gênero



Fonte: *Dermatosen 41, Heft 2 (1193)*

Na Figura 2 observa-se em qual tipo de peça a incidência alérgica é maior devido do contato com o níquel. Essa pesquisa foi realizada em diversas pessoas e os números referem-se à quantidade de pessoas entrevistadas.

Figura 2. Fontes de alergia ao níquel

Brincos	76
Relógios	67
Botões	49
Colares	42
Aneis	41
Zipper	41
Bracelete	28
Armação de óculos	12

Fonte: *British Journal of Dermatology (1996) 134*

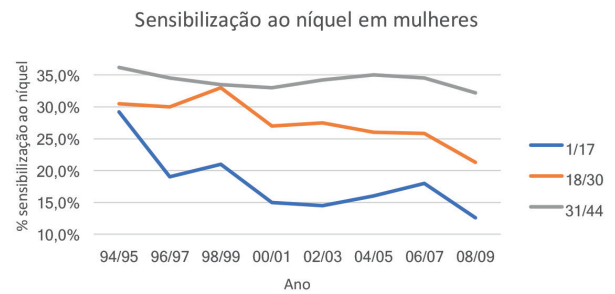
Na Figura 3 observam-se alguns sintomas da alergia causada pelo níquel.

Figura 3. Sintomas de alergia ao níquel



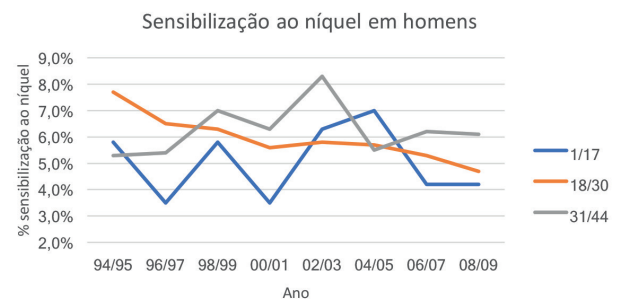
Fonte: *University Erlangen, Department of Dermatology*

Figura 4. Sensibilização ao níquel em mulheres por ano e variando a idade



Fonte: *Network of Department of Dermatology 1994-2009*

Figura 5. Sensibilização ao níquel em homens por ano e variando a idade



Fonte: *Network of Department of Dermatology 1994-2009*

## ALTERNATIVAS AO NÍQUEL

Para fornecer processos livres de níquel é importante que alguns requisitos sejam levados em consideração. Para um sistema completo ser considerado 'Níquel Free' é importante que tanto o substrato, como a camada intermediária e a camada final utilizados sejam isentos do metal. O quadro resumido (Figura 6 na próxima página) mostra alguns processos potenciais e suas características:

### BANHO DE BRONZE COMO ALTERNATIVA AO NÍQUEL

Encontrar revestimentos alternativos para o banho de níquel em situações nas quais supõem que pode haver o contato prolongado com a pele é claramente um desafio. As ligas de cobre/estanho/zinco eletrodepositadas estão entre os poucos revestimentos propostos que podem ter aplicação aceitável. Os revestimentos de bronze têm-se mostrado como ótima alternativa aos processos contendo níquel e são, provavelmente, uma boa solução do ponto de vista da ciência de materiais, uma vez que eles possuem várias propriedades interessantes, além da, já conhecida, resistência à corrosão. A seguir, algumas dessas propriedades serão discutidas e revisadas em mais detalhes.

Figura 6. Comparativo entre diferentes processos como alternativa ao níquel

	Não alérgico	Nivelamento	Brilho	Dureza	Proteção corrosão	Cor	Barreira difusão	Preço	Gancheira tambor	Banho Posterior
Níquel	-	++	++	++	+	++	++	++	++	++
Sn	++	++	++	-	+	++	-	++	++	-
Sn/Pb	++	+	+	-	+	+	-	++	+	-
Co	-	+	+	++	++	++	++	-	++	++
Pd	++	++	++	-	++	++	++	-	++	++
Zn	++	++	++	-	+	+	-	++	++	-
Cu ácido	++	++	++	-	-	-	-	++	++	++
Bronze (branco)	++	+	++	++	++	++	++	+	++	++
Bronze (amarelo)	++	++	++	+	+	++	++	+	++	++

Fonte: Leyendecker, K. EBRATS 2012

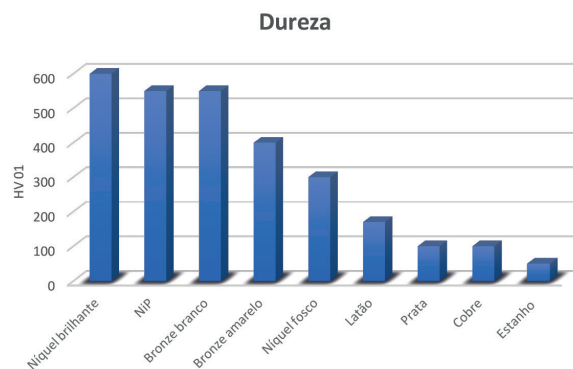
A eletrodeposição de bronze é uma técnica relativamente recente, nascida da necessidade de substituir o níquel em aplicações decorativas em contato com a pele para fins hipoalérgicos. Como o níquel, o bronze atua como uma camada de barreira, impedindo ou limitando a difusão da base cobre para o exterior. Os banhos de bronze são basicamente divididos em duas categorias: o bronze amarelo e o bronze branco. Como pode ser deduzido dos nomes, o primeiro tem uma tonalidade amarelada enquanto o último exibe um tom 'prateado'; essa característica é atribuível à porcentagem de cobre presente na liga em comparação com o estanho (e a parte mínima em zinco). Apesar da diferença no depósito, não é obrigatório que a proporção de metais na composição do banho seja a mesma: de fato, os banhos de bronze amarelo e branco podem ter aproximadamente a mesma quantidade de metais, mas, variando a quantidade de cianeto de potássio, varia a deposição dos componentes e, conseqüentemente, sua cor final.

A manutenção do banho de bronze amarelo e do de bronze branco é a mesma. Como mencionado, ambos são banhos de caráter alcalino contendo cianeto, nos quais existem dois metais principais (cobre e estanho) suportados por pelo menos um terço (1/3) de zinco, mas também pode haver outros metais (paládio, índio, etc.) para conferir características físico-químicas específicas ao revestimento. Esse tipo de banho requer manutenção contínua para não desequilibrar a liga e manter inalterada a quantidade de cianeto (que provoca a diminuição da deposição de cobre em favor do estanho) e hidróxido de potássio (que retarda a deposição de estanho favorecendo o cobre). Além disso, o pH deve ser mantido fortemente alcalino (pH > 12) para evitar a precipitação do estanho (anfotérico) na forma de hidróxido.

A temperatura de operação é alta entre 55 °C – 70 °C, os anodos utilizados são de óxidos mistos (MMO) ou anodos de grafite. A densidade de corrente (d.d.c) requerida é de aproximadamente 1 A/dm<sup>2</sup> e depósitos de 2 a 7 microns são obtidos por tempos de deposição de 10 – 20 min. Mesmo que a galvanoplastia de bronze seja um processo estudado há mais de vinte anos, pesquisas nesse campo ainda são muito ativas e visam contribuir para aumentar a estabilidade do banho e a resistência ao desgaste do revestimento final.

Novas formulações, variando a proporção entre Cu, Zn, Sn e outros metais nobres, estão em estudo, incluindo o processo sem cianeto. Nessas soluções alcalinas, o estanho está presente na sua forma estável de Sn<sup>4+</sup> e cobre como o íon monovalente Cu<sup>+</sup>. Outros tipos de banhos sem cianeto foram estudados, explorando Cu<sup>2+</sup> e Sn<sup>2+</sup>, estáveis de em eletrólitos ácidos, também fornecendo melhorias na eficiência elétrica.

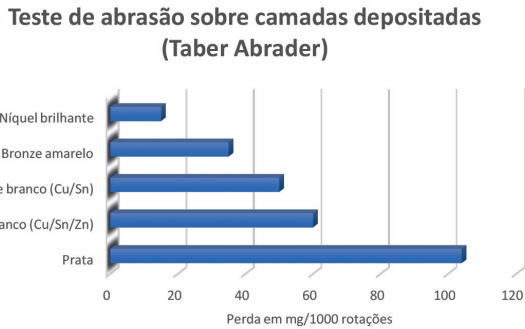
A Figura 7 mostra o comparativo de dureza entre diferentes processos. Observa-se que o depósito de bronze branco tem uma dureza similar ao processo de níquel. Figura 7. Comparativo de dureza entre o processo de níquel e de outros acabamentos



Fonte: Leyendecker, K. EBRATS 2012

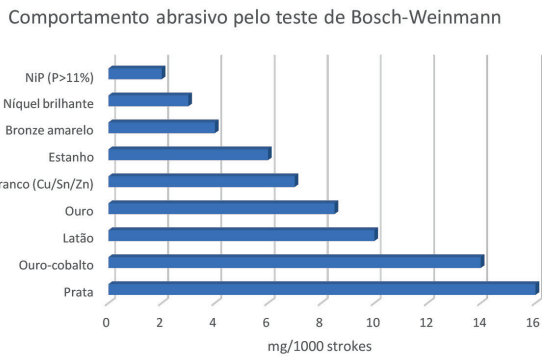
A seguir (Figuras 8 e 9) apresentam-se o comparativo do teste de abrasão realizado entre diferentes acabamentos. Apesar de o níquel ter uma resistência à abrasão superior a outros processos, o banho de bronze tem o comportamento mais próximo em termos de abrasão em relação ao processo de níquel.

Figura 8. Teste de abrasão comparando níquel e outros acabamentos



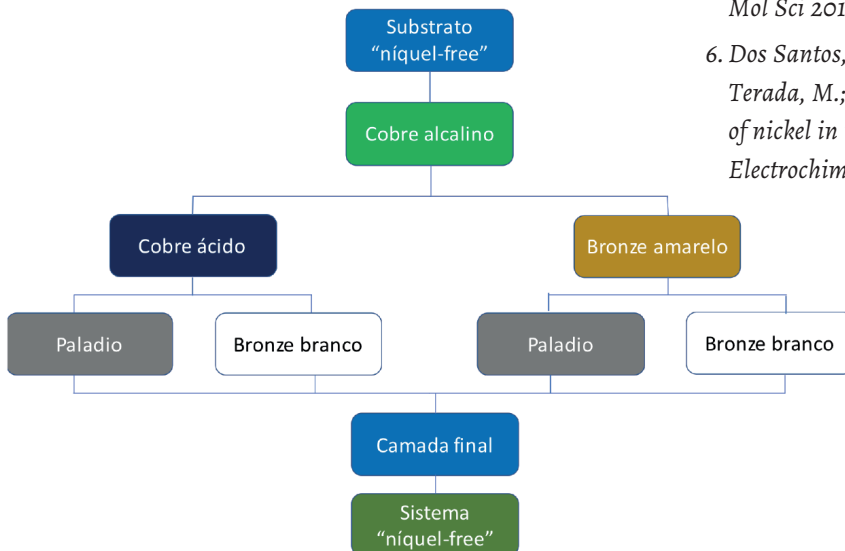
Fonte: Leyendecker, K. EBRATS 2012

Figura 9. Teste de abrasão de diferentes acabamentos pelo Teste Bosch-Weinmann



Fonte: Leyendecker, K. EBRATS 2012

Figura 10. Exemplo de possibilidade de um sistema 'Níquel Free'



Na Figura 10 observa-se a possibilidade de como seria um sistema 'Níquel Free' pela utilização de processos de bronze e de paládio como alternativas ao níquel.

**CONCLUSÃO**

Conclui-se que o banho de bronze (amarelo ou branco) é uma alternativa viável e eficiente em substituição ao banho de níquel no mercado decorativo, visto o potencial alergênico do níquel em diversos produtos presentes nesse mercado.

Os processos de bronze apresentam vantagens, como dureza, abrasão, resistência à corrosão, brilho entre outras. Novos desenvolvimentos devem ocorrer nos processos de bronze para tornar-se cada vez mais um processo usual e conseqüentemente melhorando as características como facilidade de operação, estabilidade e custo mais competitivo.

**REFERÊNCIAS**

1. Leyendecker, K. *Alternatives to Electroplated Nickel: Examples and Requirements from Practical Experience*. EBRATS 2012.
2. Giurlani, W; Zangari, G; Gambinossi, F; Passaponti, M; Salvietti E; Benedetto, F; Caporali, S; Innocenti, M. *Electroplating for Decorative Application: Recent Trends in Research and Development*. MDPI 2018.
3. Moller, P; Rasmussen, J.B; Kohler, S; Nielsen, L.P. *Electroplated Tin-Nickel Coatings as a Replacement for Nickel to Eliminate Nickel Dermatitis*. NASF SUR/FIN 2013.
4. <http://www.apotheken-umschau.de/allergie/nickelallergie>
5. Saito, M; Arakaki, R; Yamada, A; Tsunematsu, T; Kudo, Y; Ishimaru. *Molecular Mechanisms of Nickel Allergy*. Int J Mol Sci 2016 Feb 2; 17(2).
6. Dos Santos, W.A.T.; Dos Santos, W.I.A.; De Assis, S.L.; Terada, M.; Costa, I. *Bronze as alternative for replacement of nickel in intermediate layers underneath gold coatings*. *Electrochim. Acta* 2013, 114, 799–804 .