

Estudo de camadas eletrodepositadas a partir de soluções livres de cianeto

(Study of coatings electrodeposited from free cyanide solutions)

Delci Fátima M.
Casagrande

Mestre em Qualidade Ambiental -
Centro Universitário Feevale
E-mail: delci@obispa.com.br

Cláudia Trindade Oliveira

Professora, Dra., Instituto de Ciências
Exatas e Tecnológicas - Centro
Universitário Feevale
E-mail: cto@feevale.br

Célia F. Malfatti

Professora, Dra., Departamento de
Engenharia Metalúrgica - UFRGS
E-mail: malfattimc@gmail.com

Hugo M. Veit

Professor, Dr., Departamento de
Engenharia de Materiais - UFRGS
E-mail: hugo.veit@ufrgs.br

Resumo

As indústrias galvânicas utilizam, durante o seu processo produtivo, vários tipos de soluções químicas, além de água, que, após o seu ciclo de vida, devem ser descartadas. Entre esses insumos, está o cianeto cúprico, que é tóxico ao ser humano e ao meio ambiente e que está presente em vários tipos de revestimentos nos quais uma camada de cobre é necessária. Esse estudo tem a finalidade de comparar revestimentos eletrodepositados a partir de soluções com cianetos e livres de cianetos, avaliando a qualidade do tratamento superficial de peças. Dessa forma, buscou-se produzir um revestimento com as mesmas qualidades de peças produzidas pelo processo tradicional. Nesse trabalho, foram utilizadas soluções tradicionais com 25 g.L⁻¹ de cianeto e uma solução alternativa isenta de cianeto. As peças revestidas eram de zamak (liga de zinco com alumínio).

Para avaliar a qualidade do revestimento obtido foram realizados ensaios acelerados de corrosão, dureza, comparação de espessura e morfologia da camada eletrodepositada. Os primeiros vestígios de corrosão foram verificados após 432 horas nos corpos de prova tradicionais e 1032 horas nos corpos-de-prova produzidos sem cianeto. Nos ensaios de dureza, obteve-se um pequeno ganho de dureza nas peças sem cianeto. A espessura da camada eletrodepositada, assim como a morfologia, foi similar para os dois tipos de processos. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade técnica da utilização de soluções livres de cianeto na galvanoplastia.

Palavras-chave: Galvanoplastia, soluções livres de cianeto, meio ambiente.

Abstract

The electroplating industries use in their productive process several types of chemical solutions, besides water, which after their life cycle must be discarded. Among them, there is cupric cyanide, which is highly toxic for humans and the environment, and it is present in many coatings where the copper layer is necessary. This study aims to compare coatings electrodeposited from solutions with cyanide and free cyanide, with those produced by the traditional process. This comparison involved parts and components of the same quality. In this study,

traditional solutions with 25 g.L⁻¹ of cyanide and an alternative solution with 0,015 mg.L⁻¹ of cyanide were used. The parts were produced with Zamak (alloy of Zinc and Aluminum).

In order to evaluate the quality of the coating, tests of accelerated corrosion, hardness, comparison of thickness and morphology of the electroplated layer were carried out. The first corrosion traces were detected after 432 hours in the traditional samples and 1032 hours in the free cyanide samples. In hardness tests, there was a better result for the free cyanide samples. The electroplated layer thickness and morphology was similar in both processes. The study results showed that there is technical feasibility in using free cyanide solutions in the electroplating sector.

Keywords: *Electroplating, free cyanide solutions, environmental.*

1. Introdução

O atual momento histórico aponta, sem dúvida, para a importância da reflexão a respeito das sociedades industriais contemporâneas e seus impactos sobre a saúde e o meio ambiente nos diversos círculos sociais (Franco, 1998).

Dentro desse contexto, pode-se citar as indústrias metalúrgicas, que atuam no setor de galvanoplastia, ou seja, que atuam no tratamento superficial de peças, geralmente metálicas, utilizando soluções químicas contendo, entre outros insumos, os cianetos. Essas soluções contendo cianetos, após o seu ciclo de uso, devem ser descartadas, o que causa sérios danos ao meio ambiente, principalmente ao corpo hídrico, onde serão despejadas, caso não haja um correto tratamento desse efluente industrial.

A galvanoplastia é um ramo da indústria que vem sendo usada desde a antiguidade com o objetivo de revestir a superfície de objetos, conferindo-lhes maior resistência e beleza, protegendo-os contra a corrosão e alterando suas dimensões [Sesi, 2007].

As matérias-primas empregadas nos processos galvanotécnicos resultam, com poucas exceções, em resíduos extremamente venenosos. Esses resíduos são representados, principalmente, por metais pesados, que apresentam forte tendência à bioacumulação, e por solventes e ácidos utilizados nas etapas de desengraxe e decapagem. O cianeto, por sua vez, é um dos principais agentes poluidores dos recursos hídricos e que está presente no setor de galvanoplastia [Dutra, 2002]. Entretanto, apesar dos riscos de acidentes envolvidos no manejo da solução cianídrica e dos imensos danos ambientais causados pelos resíduos industriais produzidos [Winand, 1994], ainda é muito comum a utilização destes nas indústrias galvânicas, motivada, principalmente, pelo baixo custo operacional, quando comparado aos processos isentos de cianetos, além de elevada taxa de reposição metálica, pré-tratamento simples do metal-base, utilização de equipamentos pouco sofisticados, uniformidade e ductilidade do depósito [Dini, 2000; Mackey, 1974].

Assim, o grande desafio atual, nesse campo, consiste na substituição do eletrólito cianídrico por processos preferencialmente alcalinos, competitivos em custo e qualidade, uma vez que os processos ácidos à base de cloretos e sulfatos são mais sensíveis às contaminações orgânicas e metálicas, são mais corrosivos e requerem instalações mais sofisticadas [McGraw, 1974].

Dentro desse contexto, já existem alguns estudos para substituir o cianeto nos eletrólitos de galvanoplastia. Caporali et. al. estudaram uma solução alternativa para a eletrodeposição de prata sem usar cianeto e solventes tóxicos voláteis [Caporali, 2007]. Em outro estudo, Carlos et. al. estudaram a utilização de uma solução alcalina para a eletrodeposição de cobre, à base de Sorbitol como agente complexante [Carlos, 2005]. Uma solução alcalina livre de cianeto também foi utilizada por Lima Neto et. al. para estudar a eletrodeposição de zinco [Lima Neto, 2006].

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi substituir soluções de cobre contendo cianetos usualmente empregados no processo de revestimento de peças de zamak utilizadas pela indústria de móveis e acessórios de moda por soluções livres de cianetos. Para atingir esse objetivo, foi realizado um estudo comparativo entre peças revestidas com soluções contendo cianetos e em soluções livres de cianeto, avaliando o comportamento frente a ensaios de corrosão, dureza, espessura de camada e morfologia, a fim de verificar a qualidade do revestimento.

2. Materiais e métodos

Esse trabalho consiste no tratamento superficial, através da eletrodeposição de uma camada de cobre, seguida de uma camada de níquel e após uma camada de cromo, sobre uma peça de zamak (liga de Zn - 95% e Al, Mg e Cu). Essa liga de zamak é largamente utilizada na confecção de acessórios para móveis e para moda.

A parte inicial do trabalho foi a buscar, junto aos fornecedores de insumos para a galvanoplastia, uma solução de cobre alternativa, ou seja, livre de cianeto para ser empregada como o eletrólito. As soluções de níquel e cromo, empregadas na eletrodeposição subsequente, não possuem cianeto na sua composição, permitindo, dessa forma, a utilização de soluções convencionais facilmente encontradas junto aos fornecedores de insumos. Dessa forma, encontrou-se a solução de cobre E-Brite™ Ultra Cu da IKG Química.

Após a escolha da solução a ser testada nesse trabalho, foi realizada uma análise química da solução, a fim de se comprovar que a mesma não possuía cianeto em sua composição. Além do teor de cianeto, também foi determinado o teor de cobre, sódio, potássio e a alcalinidade da solução.

Nos ensaios de eletrodeposição, foi utilizado cobre, como ânodo, e, como cátodo, foi utilizada a peça de zamak a ser revestida. O eletrólito utilizado foi

a solução chamada de E-Brite™ Ultra Cu da IKG Química, a qual não possui cianeto em sua composição, conforme o fabricante. A Tabela 1 apresenta as condições operacionais utilizadas para realizar as eletrodeposições.

A Figura 1 (a) apresenta um modelo de peça virgem, ou seja, sem qualquer tratamento superficial, utilizada nesse trabalho. A Figura 1 (b) apresenta as peças revestidas com a primeira camada eletrodepositada (camada de cobre) para o revestimento tradicional, enquanto a Figura 1 (c) apresenta a primeira camada de cobre para o revestimento alternativo, sem cianeto.

Após as peças terem sido revestidas de cobre, utilizando a solução alternativa, livre de cianeto, e solução tradicional, contendo cianeto, foram realizadas as etapas restantes do tratamento convencional, ou seja, aplicação de uma camada de níquel seguida de uma camada de cromo (Figura 2). Essas soluções são isentas de cianeto.

Para avaliar a qualidade dos depósitos realizados, foram feitos alguns tipos de ensaios usualmente utilizados em testes de peças tratadas superficialmente. Em todos os ensaios, foram comparadas peças tratadas superficialmente pelo método convencional, ou seja, utilizando soluções de cobre com cianeto e peças tratadas pelo método alternativo, livre de cianeto.

O primeiro ensaio realizado foi de corrosão, o qual tem como objetivo avaliar a exposição das peças expostas a ambiente agressivo. Para isso foi

Tabela 1 - Condições operacionais utilizadas nos ensaios de eletrodeposição da solução alternativa e da solução tradicional.

	Alternativa	Tradicional
Cátodo	Peça de Zamak	Peça de Zamak
Ânodo	Cobre	Cobre
Densidade de Corrente (A/dm²)	0,2	1 - 1,5
Tempo (min)	15	12 - 20
Temperatura (°C)	50	40 - 50
Agitação	Sim	Sim

utilizado o ensaio de névoa salina de acordo com a NBR 8094 [ABNT, 1990] e ASTM B 117 - Salt Spray. Para avaliar a resistência à penetração na camada eletrodepositada foi utilizado o ensaio de microdureza Vickers, norma ISO 6507 [ABNT, 2008].

Além de corrosão e dureza, foram estudadas a morfologia e a espessura da camada eletrodepositada. Esses itens devem ser avaliados, a fim de realizar a comparação entre as camadas obtidas com soluções contendo cianeto e soluções livres de cianeto e verificar se existe alguma influência da presença ou não de cianetos. A morfologia pode ser importante para verificar a presença ou não de poros, defeitos e inclusões que podem diminuir a qualidade da peça galvanizada. A espessura da camada é importante, pois pode influenciar diretamente em outros aspectos, como resistência à corrosão, aderência e dureza da camada.

A morfologia e a espessura de camada não possuem normas documentadas para sua avaliação. A avaliação, desta forma, decorre de imagens realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para a morfologia, foi utilizada uma imagem de topo e, para a espessura, um imagem de um corte transversal.

3. Resultados e discussão

A seguir estão apresentados os resultados dos ensaios realizados nas peças revestidas com soluções livres de cianeto comparando com peças produzidas pelo sistema convencional, ou seja, utilizando cianeto na solução de cobre.

O primeiro resultado apresentado é a análise química do teor de cianeto e demais parâmetros na solução alternativa, a fim de verificar se, efetivamente,



Figura 1 - Peça virgem, sem qualquer revestimento (a), com a primeira camada de revestimento de cobre com cianeto (b) e revestimento de cobre isento de cianeto (c).

essa solução não possuía cianetos em sua composição. A Tabela 2 apresenta o resultado obtido.

Conforme já era esperado, o teor de cianeto presente na solução alternativa utilizada apresentou-se extremamente baixo, podendo a referida solução ser considerada como uma solução livre de cianeto, pois as soluções comerciais apresentam em torno de 25 g.L⁻¹ de cianeto.

3.1 Ensaio de corrosão

Os ensaios acelerados de corrosão foram realizados em câmara de névoa salina de acordo com a NBR 8094 e ASTM B 117. As amostras utilizadas, nesse ensaio, foram corpos-de-prova produzidos de forma convencional, ou seja, utilizando eletrólitos de cobre contendo cianeto e corpos-de-prova produzidos com o eletrólito alternativo livre de cianeto, sendo, a seguir, a eles incorporados revestimentos de níquel e cromo (Figura 2).

O objetivo do ensaio foi comparar a resistência à corrosão dos dois tipos de corpos-de-prova. O ensaio foi realizado com tempo ilimitado, ou seja, o ensaio só foi encerrado quando os corpos-de-prova apresentaram vestígios de corrosão de forma generalizada nas peças.

Os primeiros vestígios localizados de corrosão branca apareceram na amostra preparada através do processo tradicional, com cianeto, após 432 horas de ensaio, conforme apresentado na Fi-

gura 3 (a). Para esse tempo de 432 horas, não se observou corrosão na amostra preparada pelo processo alternativo. A Figura 3 (b) apresenta a foto dos corpos-de-prova alternativos após 1032 horas de

Tabela 2 - Análise química da solução alternativa.

Elemento	Teor	Método
Cianeto	0,015 mg.L ⁻¹	Destilação
Cobre	7,64 g.L ⁻¹	Absorção Atômica
Sódio	0,85 mg.L ⁻¹	Fotometria de Chama
Potássio	59,75 mg.L ⁻¹	Fotometria de Chama
Alcalinidade	34879,5 mg CaCO ₃ L ⁻¹	Titulação

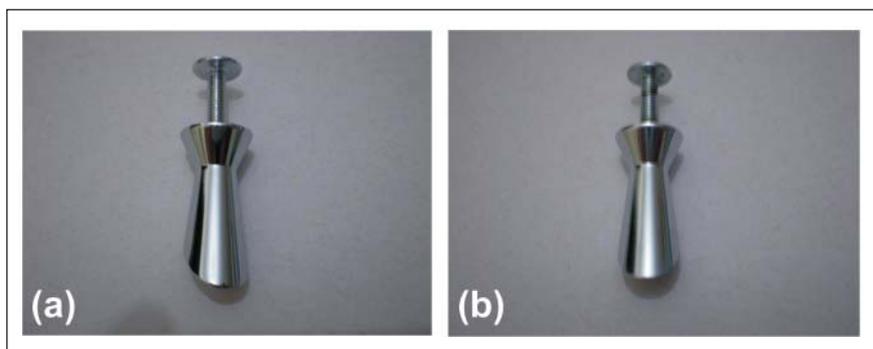


Figura 2 - Corpos-de-prova antes do início do ensaio de corrosão. Peça produzida pelo processo convencional, com cianeto (a) e peça produzida pelo processo alternativo, sem cianeto (b).

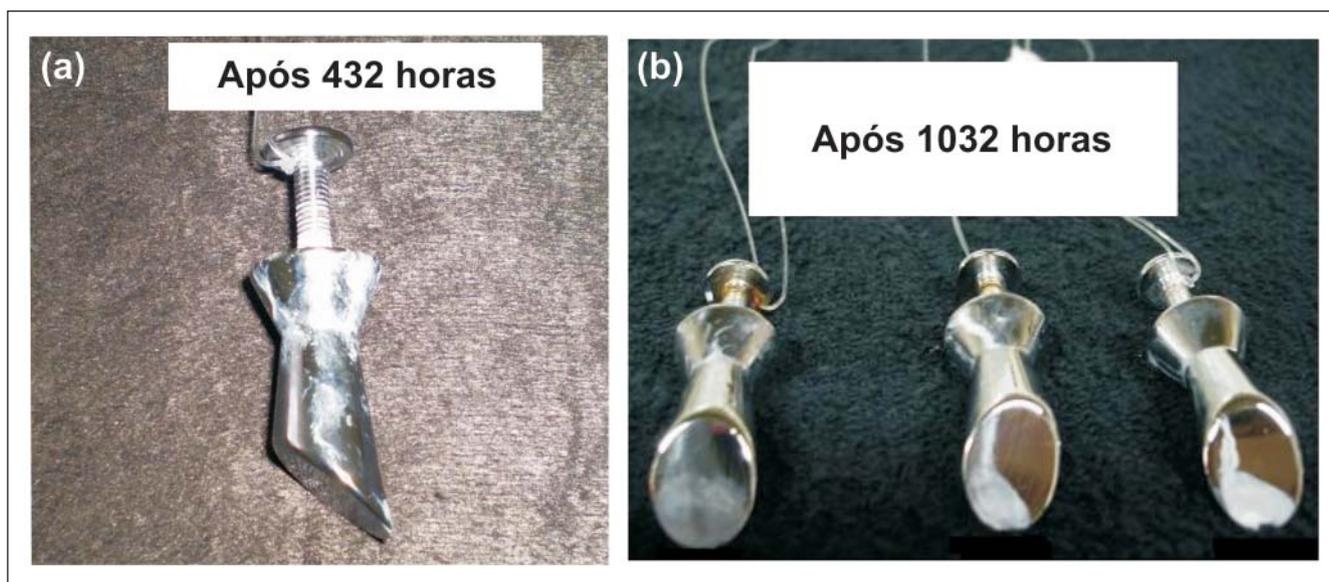


Figura 3 - Vestígios de corrosão presentes no corpo-de-prova produzido através do processo tradicional, com cianeto, após 432 horas (a) e no corpo-de-prova produzido através do processo alternativo, sem cianeto, após 1032 horas (b).

ensaio de corrosão, mostrando sinais de corrosão branca na região inferior dos corpos-de-prova.

3.2 Ensaio de dureza

Para realização do ensaio de microdureza, foi usado um durômetro Pantec HVS 1000. As microdurezas obtidas, nas camadas eletrodepositadas, estão apresentadas na Tabela 3, assim como a dureza medida na peça virgem de zamak, sem qualquer revestimento. Em cada peça foram realizadas cinco medidas.

De acordo com a Tabela 3, verificou-se que a dureza da camada eletrodepositada, a partir da solução alternativa, isenta de cianeto, foi de 601 e 640 HV, superior a dureza da camada obtida pelo método contendo cianeto, 549,8 e 576,6 HV. Esse aumento de cerca de 10%, na dureza, pode ter ocorrido devido à diminuição da quantidade de cianeto no pré-tratamento.

Além disso, observa-se que a dureza das camadas eletrodepositadas é muito superior à dureza da peça virgem, aproximadamente 6 vezes maior.

Uma provável explicação, para o aumento de dureza das amostras tratadas sem cianeto, seria a de que o cianeto apresenta elevada afinidade com os metais, formando complexos, e a de que a reação de redução ocorre na superfície

do cátodo. Dessa forma, parte do cianeto liberado na solução estaria novamente reagindo com o cobre eletrodepositado retirando cobre da camada.

Tudo isso faria com que a camada final apresentasse, provavelmente, um recobrimento menos espesso ou, então, mais irregular, quando comparada com a camada formada pelo processo isento de cianeto. Além disso, esse resultado estaria de acordo com o teste de corrosão, em que se observou que as camadas tratadas com cianeto apresentaram menor resistência à corrosão.

3.3 Morfologia e espessura de camada

A comparação entre as camadas eletrodepositadas produzidas através de soluções com e sem cianeto também foi realizada através da visualização da morfologia da camada e da sua espessura, a fim de acrescentar mais parâmetros de comparação entre cada um dos processos.

Para visualizar a morfologia das camadas eletrodepositadas, foram realizadas fotografias de topo em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), em diferentes aumentos, nas peças produzidas com solução contendo cianeto e com solução isenta de cianeto.

A Figura 4 apresenta as micrografias obtidas no MEV, para os aumentos de 300, 1000 e 5000X, no corpo-de-prova produzido com solução contendo cianetos.

A Figura 5 apresenta as micrografias obtidas no MEV, em vista de topo, para os aumentos de 500, 1000 e 4000X no corpo-de-prova produzido pelo processo alternativo, sem cianeto.

Como pode ser visto na Figura 4 e na Figura 5, a morfologia das camadas apresentou ranhuras e riscos provenientes, provavelmente, dos processos de lixamento e polimento anteriores ao tratamento por eletrodeposição. No entanto, não se observaram diferenças significativas na morfologia entre as camadas com e sem cianeto.

Para visualizar a espessura da camada eletrodepositada, também foi utilizada microscopia eletrônica de varredura, em que a amostra foi analisada na seção transversal.

A Figura 6 (a) apresenta a micrografia da camada eletrodepositada para o corpo-de-prova produzido pelo método alternativo, isento de cianeto, e a Figura 6 (b) mostra a micrografia da camada produzida pelo método tradicional.

De acordo com dados da literatura [Kwon, 2002; Dibari, 2007], verifica-se que a espessura da camada eletrodepositada pelo método tradicional, incluindo a camada de cobre, níquel e cromo,

Tabela 3 - Microdureza obtida na camada eletrodepositada pelo método tradicional e pelo método alternativo.

	Método Tradicional		Método Alternativo		Peça Zamak
	HV 0,1 (100 gramas)	HV 0,2 (200 gramas)	HV 0,1 (100 gramas)	HV 0,2 (200 gramas)	HV 0,2 (200 gramas)
Medida 1	576	561	618	632	99,1
Medida 2	536	564	631	661	95,8
Medida 3	526	570	570	637	93,6
Medida 4	541	582	590	649	93,8
Medida 5	570	606	596	623	87,4
Média	549,8	576,6	601	640,4	93,9

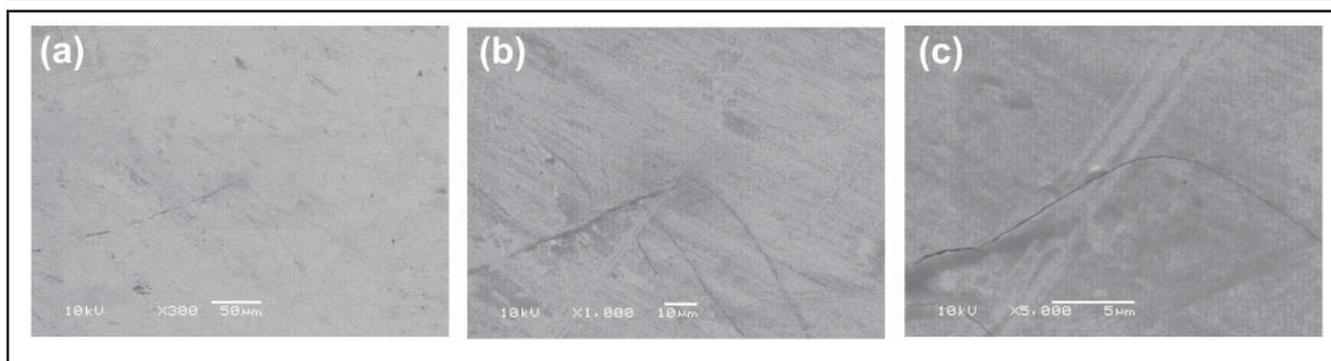


Figura 4 - Morfologia de topo obtida por MEV das peças produzidas de forma tradicional, com cianeto, nos aumentos de 300X (a), 1000X (b) e 5000X (c).

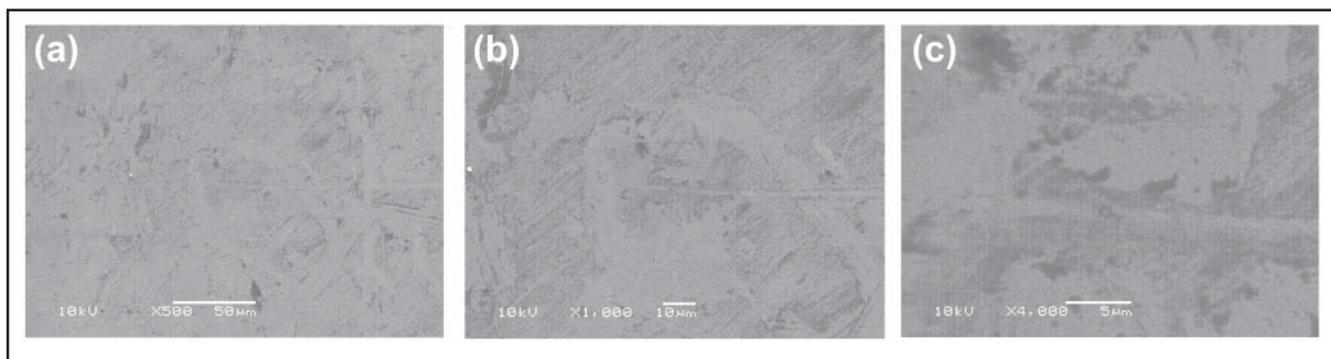


Figura 5 - Morfologia de topo obtida por MEV das peças produzidas de forma alternativa, sem cianeto, nos aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 4000X (c).

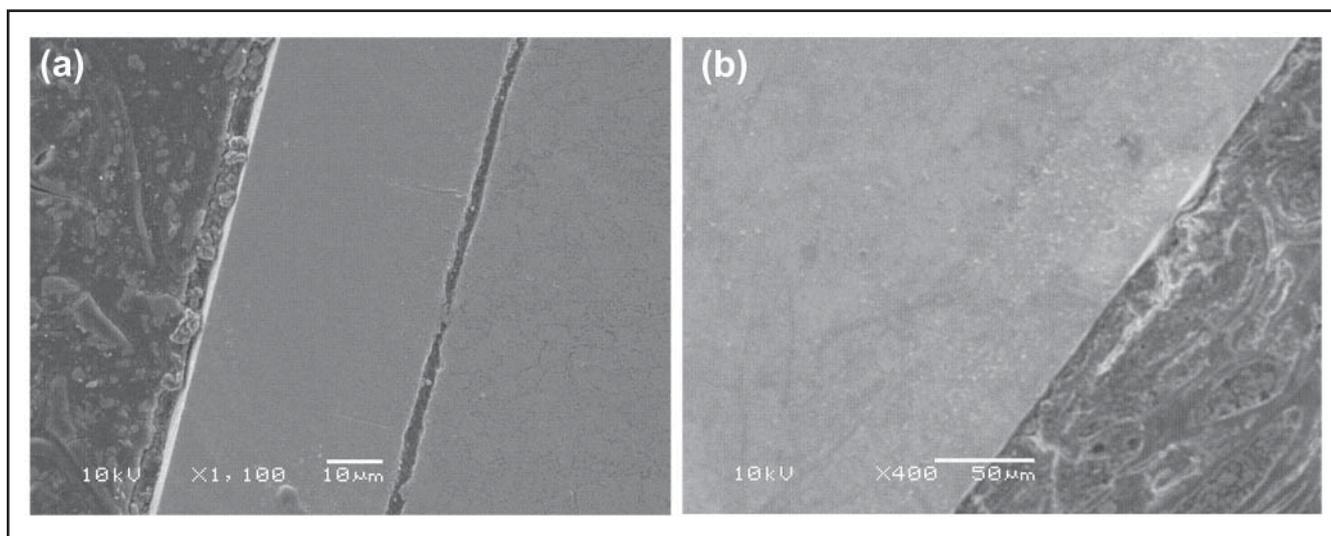


Figura 6 - Micrografia em seção transversal da espessura da camada eletrodepositada pelo processo alternativo, sem cianeto (a) e pelo método tradicional (b).

pode variar de 40 - 100 µm, em função, principalmente, da densidade de corrente e do tempo de deposição. De acordo com a Figura 6 (b), pode-se verificar que a espessura da camada foi de, aproximadamente, 65 µm. Já a camada eletrodepositada pelo processo alternativo, Figura 6 (a), tem, aproximadamente, 55 µm de espessura. Novamente pode-se constatar que o processo alternativo, isento de cianeto, não alterou, significativamente, a espessura do revestimento realizado na peça de zamak.

4. Conclusão

O presente trabalho pesquisou uma solução alternativa para o uso do cianeto para as indústrias metal-mecânicas que trabalham com processos de galvanoplastia, para verificar a viabilidade

técnica da utilização de uma solução isenta de cianeto no revestimento de peças de zamak. Dessa forma pode-se concluir que:

1. A substituição de uma solução de cobre tradicional, contendo cianeto, por outra isenta de cianeto não altera, significativamente, os parâmetros operacionais utilizados no processo de eletrodeposição, ou seja, ânodos, densidade de corrente, temperatura da solução e outros parâmetros podem ser idênticos ou similares aos tradicionalmente utilizados pela indústria.
2. A qualidade do revestimento final utilizando uma solução de cobre isenta de cianeto, no revestimento-base de uma peça de zamak, com posterior revestimento de níquel e cromo não foi alterada, quando comparada com a qualidade do revestimento obtida através de soluções tradicionais com cianeto.
3. Através dos ensaios de corrosão, a que foram submetidos os corpos-de-prova, foi possível verificar que as peças produzidas com soluções livres de cianeto obtiveram um comportamento, significativamente, melhor que as peças produzidas pelo método tradicional.
4. No ensaio de dureza, observou-se um pequeno aumento na dureza superficial das peças produzidas pelo método alternativo, ou seja, isento de cianeto, comprovando mais uma vez que a qualidade das peças não sofre alteração.
5. A espessura e a morfologia do revestimento produzido pela solução livre de cianeto mantiveram-se nos mesmos parâmetros da solução tradicional, com cianeto.

6. A substituição de soluções contendo cianeto por soluções livres de cianeto, nos processos galvânicos, é viável tecnicamente e pode contribuir, significativamente, para minimização de impactos ambientais gerados por esse setor industrial, assim como minimizar riscos à saúde dos trabalhadores envolvidos no processo, sem alterar ou diminuir a qualidade das peças produzidas.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a CAPES e ao CNPq pelo apoio na realização desse trabalho.

6. Referências bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 8094: material metálico revestido e não revestido - corrosão por exposição à névoa salina*. Rio de Janeiro, 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR NM ISO 6507-1: materiais metálicos - ensaio de dureza vickers*. Rio de Janeiro, 2008.
- CAPORALI, S., BOMPAROLA, R., LAVACCHI, A., BARDI, U. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid, an environmentally friendly alternative to cyanide baths. *Surface & Coatings Technology*, Amsterdam, v. 201, n. 22, p. 9485-9490, 2007.
- CARLOS, I. A. et al. Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film. *Surface & Coatings Technology*, Amsterdam, v. 192, n. 2, p. 145-153, 2005.
- DIBARI, G. A. Nickel plating. *Metal Finishing*, New York, v. 105, n. 10, p. 224-241, 2007.

- DINI, J. W. Electrodeposition of Copper. In: SCHLESINGER, M., PAUNOVIC, M. (Org.). *Modern Electroplating*. (4. ed.). New York: Wiley-Interscience Publication, 2000. cap. 2, p. 61-138.
- DUTRA, A. J. B., SOBRAL, L. G. S., LEMOS, F. A. O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos. *REM - Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, outubro/dezembro, p. 267-272, 2002.
- FRANCO, T., DRUCK, G. Padrões de industrialização, riscos e meio ambiente. *Ciência & Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, p. 61-72, 1998.
- KWON, H. S., KIM, S. B., KIM, K. T., PARK, C. J. Electrochemical nucleation and growth of copper on chromium-plated electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, New York, v. 32, p. 1247-1255, 2002.
- LIMA-NETO, P. et al. Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianeto. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 15-19, 2006.
- MACKEY, R. W. Zinc: cyanide zinc plating. In: LOWENHEIM, F. A. (Org.). *Modern Electroplating*. 3. ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 1974. cap. 16, p. 418-460.
- MCGRAW, L. D. Zinc: acid zinc. In: LOWENHEIM, F. A. (Org.). *Modern Electroplating*. (3. ed.). New York: Wiley-Interscience Publication, 1974. cap. 16. p. 418-460.
- SERVIÇO SOCIAL DA INDÚSTRIA. Diretoria de Assistência Médica e Odontológica - DAM. Gerência de Segurança e Saúde no Trabalho - GSST. *Manual de Segurança e Saúde no Trabalho: indústria galvânica*. São Paulo. 2007. 133 p. Disponível em: <<http://www.sesisp.org.br/home/2006/saude/manual.asp#galvanica>>. Acesso em: 16 jul. 2009.
- WINAND, R. Electrodeposition of metals and alloys - new results and perspectives. *Electrochimica Acta*, Amsterdam, v. 39, n. 8, p. 1091-1105, 1994.
- Artigo recebido em 08/05/2009 e aprovado em 07/10/2009.**

FUNDAÇÃO GORCEIX - REM
Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57 - Vila Itacolomy
35400-000 - Ouro Preto - MG - (31) 3551-4730
www.rem.com.br