



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Julyana Ribeiro Garcia


**Eletrodeposição de ligas Zn-Co por corrente contínua e pulsada  
simples, a partir de banhos ambientalmente não agressivos**

Rio de Janeiro

2013

Julyana Ribeiro Garcia

**Eletrodeposição de ligas Zn-Co por corrente contínua e pulsada simples, a partir de banhos ambientalmente não agressivos**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof. Dr. Lilian Ferreira de Senna  
Prof. Dr. Dalva Cristina Baptista do Lago

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

G216 Garcia, Julyana Ribeiro Garcia.  
Eletrodeposição de ligas Zn-Co por corrente contínua e pulsada simples, a partir de banhos ambientalmente não agressivos. / Julyana Ribeiro Garcia. - 2013.  
125 f.

Orientador: Lilian Ferreira de Senna.  
Orientador: Dalva Cristina Baptista do Lago

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Eletrodeposição - Teses. 2. Correntes contínuas – Teses. 3. Ligas de zinco - Teses 4. Ligas de cobalto - Teses. I. Senna, Lilian Ferreira de II. Lago, Dalva Cristina Baptista do III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 621.357

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

---

Assinatura

---

Data

Julyana Ribeiro Garcia

**Eletrodeposição de ligas Zn-Co por corrente contínua e pulsada simples, a partir de banhos ambientalmente não agressivos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 8 de março de 2013.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Lilian Ferreira de Senna (Orientadora)

Instituto de Química - UERJ

---

Prof. Dr. Dalva Cristina Baptista do Lago (Orientadora)

Instituto de Química - UERJ

---

Prof. Dr. Deborah Vargas Cesar

Instituto de Química - UERJ

---

Prof. Dr. Eliane D'Elia

Escola de Química - UFRJ

---

Prof. Dr. Simone Louise Delarue C. Brasil

Escola de Química - UFRJ

Rio de Janeiro

2013

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Romildo e Jurema, e ao Ostend, meus grandes e principais incentivadores.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu a vida, saúde e pessoas que sempre me incentivam e me fazem seguir em frente.

Aos meus pais, que me deram muito mais do que a vida. Meus maiores incentivadores pela busca dos meus objetivos. Muito obrigada pelo apoio, pelos inúmeros finais de semana ausente e por nem sempre conseguir estar presente nos momentos de necessidade.

Ao Ostend, meu maior companheiro em todos os momentos da vida. Obrigada por abraçar e transformar meus planos e sonhos, em nossos.

À minha orientadora prof. Dra. Lilian Ferreira de Senna, por estimular meu crescimento intelectual, por toda a orientação pessoal e profissional nos últimos 6 anos.

À minha co-orientadora prof. Dra. Dalva Cristina Baptista do Lago, por ser verdadeiramente uma orientadora.

Ao vovô Dil, pelas palavras de apoio, pelo orgulho que sempre teve por eu ter escolhido este caminho. Obrigada por ter me feito seguir em frente.

À minha família, por sempre acreditarem em mim.

Aos amigos Bruna Ferreira e Felipe Linhares. Mil vezes obrigada pelas madrugadas dos dias da semana, tardes de sábado e domingos dedicadas aos fluxogramas. Sem vocês não haveria projetos.

Aos companheiros e amigos de faculdade e mestrado João Carlos e Thaís Guimarães, pelas divisões das nossas aflições, nervosismos, inseguranças, alegrias e tantos outros sentimentos que compartilhamos nestes últimos anos.

À família Pinel da Meia Noite: Carlinhos, Diogo, Hugo e Mona por continuarem me fazer gargalhar. Obrigada pelo apoio de sempre, pelas lágrimas secadas, por me acalmarem, por transformar mau humor em piada, por estarem sempre por perto e pelas intermináveis conversas da madrugada.

Às amigas de Teresópolis: Bruna Câmara, Luana Gullo, Michelle Campos, Renata Maciel e Otavia Struch pela compreensão (ou não) das constantes ausências.

Aos amigos da UERJ: Caroline Oliveira, Diego Lopes, Jéssica Pinho e Susana Lorena, pela constante presença e preocupação.

À professora Dra. Deborah Vargas, pelas constantes ajudas nas análises de DRX.

Ao Prof. Pedro Lopes, pelo valioso empréstimo do seu novíssimo osciloscópio. Obrigada pela confiança, colaboração, pelas conversas e histórias divertidas durante os almoços.

Aos colegas do LEC: Ádyla, Antônio, Bárbara, Darlan, Jeremias, Paulo Fernando, Renata, Tássia e Willian por fazerem desta jornada um caminho mais divertido.

Aos técnicos Alan Moraes (IBRAG/UERJ), Diego Barros (LEAM-DQA/UERJ), Camila Barros (LEAM-DQA/UERJ), Márcio Franklin (FGEO/UERJ), Isabelle Mesquita (DQA-IQ/UERJ) pelas análises, paciência e disponibilidade.

A todos os que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aquilo que não mata só nos faz fortalecer  
Vivendo aprendi que é só fazer por merecer  
Que passo a passo um dia a gente chega lá

Pois não existe mal que não possa acabar  
Não perca a fé em Deus, fé em Deus  
Que tudo irá se acertar

*Diogo Nogueira*



## RESUMO

GARCIA, Julyana Ribeiro. *Eletrodeposição de ligas Zn-Co por corrente contínua e pulsada simples, a partir de banhos ambientalmente não agressivos*. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Revestimentos produzidos a partir de ligas de Zn-Co são comumente utilizados em indústrias (aeronáutica, de isoladores elétricos e automobilística, por exemplo) devido à sua ótima resistência à corrosão, principalmente quando comparados aos tradicionais revestimentos de Zn puro. Na co-deposição de zinco com metais, como o ferro, cobalto e níquel, ocorre o que se chama de deposição anômala, onde o metal menos nobre (zinco) é preferencialmente depositado, independente do modo de corrente aplicada (contínua ou pulsada). Recentemente, diversos trabalhos relacionam a produção de eletrodépósitos de liga Zn-Co a partir de banhos ambientalmente não agressivos, a fim de substituir os banhos alcalinos extremamente tóxicos, a base de cianeto. Na presente dissertação foram produzidos revestimentos de ligas de Zn-Co sobre substrato de aço carbono, empregando corrente contínua ou corrente pulsada simples, a partir de banhos contendo diferentes concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  (0,05 mol/L e 0,10 mol/L), 0,05 mol/l de  $\text{Zn}^{2+}$  e citrato de sódio (0,10 mol/L) como agente complexante, sob condições agitadas. Quatro diferentes valores de densidade de corrente (10 A/m<sup>2</sup>, 20 A/m<sup>2</sup>, 40 A/m<sup>2</sup> e 80 A/m<sup>2</sup>) e de frequência de pulso (100 Hz, 500 Hz, 1000 Hz, 2000 Hz) foram aplicados para a produção da liga a partir dos dois banhos, tendo como objetivo avaliar a influência dos parâmetros de deposição (concentração de Co (II), densidade de corrente aplicada e, no caso de deposição por corrente pulsada simples, também da frequência de pulso), nas variáveis eficiência de corrente catódica, composição da liga, densidade de corrente de corrosão, microestrutura e morfologia dos depósitos de liga Zn-Co. As cores das camadas obtidas variaram do cinza claro ao escuro, quase sempre sem brilho, independente do modo de corrente empregado. Foi verificado que o processo normal de eletrodeposição foi prevalente na produção de revestimentos por corrente contínua, enquanto que apenas deposição anômala foi observada quando do uso de corrente pulsada. A maior eficiência de corrente catódica (60%) foi obtida, para corrente contínua, nas condições de menor concentração de  $\text{Co}^{2+}$  (0,05 mol/L) e maior densidade de corrente (80 A/m<sup>2</sup>). Nestas

mesmas condições foi determinada uma eficiência de corrente catódica de 98% para corrente pulsada simples na frequência de 2000 Hz. Maiores teores do metal mais nobre (cobalto) foram alcançados em maiores densidades de corrente para todas as condições empregadas. Os revestimentos assim obtidos apresentavam os menores valores de tamanho de grão, para cada uma das soluções estudadas. Os demais parâmetros estudados também influenciaram na granulometria e na morfologia das ligas obtidas. Revestimentos com melhor resistência à corrosão, contendo teores de cobalto entre aproximadamente 8 e 10% m/m, foram produzidos a partir do banho com maior concentração de  $\text{Co}^{2+}$ , sob corrente pulsada simples.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Corrente contínua. Corrente pulsada. Ligas de Zn-Co. Citrato de sódio.

## ABSTRACT

GARCIA, Julyana Ribeiro. *Electrodeposition of Zn-Co alloys by direct and simple pulse current from environmentally non-aggressive baths*. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Zn-Co alloys coatings are commonly used in the industry (aerospace, automotive and electrical insulators, for example) due to their great corrosion resistance, mainly when compared to pure zinc coatings. In the zinc co-deposition with different metals, such as iron, cobalt or nickel, it is observed an anomalous deposition, in which the less noble metal (zinc) is preferably deposited, regardless the current type applied (direct or pulsed). Recently, several studies relate the production of electrodeposited Zn-Co alloys from environmentally non-aggressive baths to substitute the extremely toxic cyanide-based alkaline baths. In this dissertation, Zn-Co alloy coatings were produced on carbon steel substrate using direct or simple pulsed currents, from baths with different  $\text{Co}^{2+}$  concentrations (0.05 mol/L and 0.10 mol/L), 0.10 mol/L of  $\text{Zn}^{2+}$  and sodium citrate (0.10 mol/L) as a complexing agent, under stirring. Four different current densities values ( $10 \text{ A/m}^2$ ,  $20 \text{ A/m}^2$ ,  $40 \text{ A/m}^2$  and  $80 \text{ A/m}^2$ ) and four different pulse frequencies values (100 Hz, 500 Hz, 1000 Hz and 2000 Hz) were applied in order to obtain the alloys from both baths, aiming to assess the influence of the deposition parameters (Co (II) concentration, current density applied, and also pulse frequency, for the simple pulsed current process) in the variables cathodic current efficiency, alloy composition, current corrosion density, and Zn-Co alloy deposit microstructure and morphology. The obtained layers colours varied from light to dark grey, normally dull, regardless the current type used. Normal electrodeposition process was predominant when direct current was used, whereas only anomalous deposition was observed when using pulsed current. The highest cathodic current efficiency (60%) was obtained in direct current for the lowest  $\text{Co}^{2+}$  concentration (0.05 mol / L). Under these same conditions it was determined a cathodic current efficiency of 98% for single pulsed current, employing the frequency of 2000 Hz. Higher content of the noblest metal (cobalt) were achieved for higher current densities for all conditions studied. These coatings presented the smallest grain sizes, for each of the evaluated solutions. The other

studied parameters have also influenced in the granulometry and the morphology of the obtained alloys. Coatings presenting the best corrosion resistance, showing the cobalt content between 8 and 10% m/m, were obtained from the highest  $\text{Co}^{2+}$  concentration bath, using simple pulsed current.

Keywords: Electrodeposition. Direct current. Pulsed current. Zn-Co alloys. Sodium citrate.

## LISTA DE FIGURAS

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Figura 1-  | Representação da Dupla Camada de Helmholtz.....   | 23 |
| Figura 2-  | Variação da diferença de potencial.....   | 24 |
| Figura 3-  | Disposição dos eletrodos em uma célula eletroquímica em forma de triângulo.....   | 30 |
| Figura 4-  | Cronopotenciograma típico para sistemas reversíveis.....  | 32 |
| Figura 5-  | Alguns pulsos utilizados para eletrodeposição por corrente pulsada.....   | 33 |
| Figura 6-  | Algumas das etapas do processo de eletrodeposição.....  | 36 |
| Figura 7-  | Esquema representativo do fenômeno da oscilação do hidróxido de zinco.....  | 46 |
| Figura 8-  | Variação da porcentagem de zinco na liga eletrodepositada de Zn-Co, a partir de um banho à base de sulfatos.....  | 47 |
| Figura 9-  | Exemplo de sinal de excitação e corrente resultante para uma varredura linear.....  | 55 |
| Figura 10- | Esquema da análise de raios-X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....   | 58 |
| Figura 11- | Esquema da difração de Bragg.....   | 59 |
| Figura 12- | Sistema utilizado para os ensaios de polarização galvanostática e eletrodeposição no potenciostato/galvanostato PT-05.....  | 64 |
| Figura 13- | Curvas de voltametria linear da grafita nas soluções da Tabela 1..  | 70 |
| Figura 14- | Curvas de voltametria linear da grafita nas soluções da Tabela 1: (A) 0,05M Co (II); (B) 0,10M Co (II).....   | 72 |
| Figura 15- | Curvas de polarização catódica do aço carbono nos banhos da Tabela 1.....   | 74 |
| Figura 16- | Valores médios (ANEXO 1) de eficiência de corrente catódica da liga depositada sobre aço carbono a partir de corrente contínua das soluções 1 (0,05M Co <sup>2+</sup> ) e 2 (0,10M Co <sup>2+</sup> ) da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada..... | 76 |
| Figura 17- | Valores médios (ANEXO 2) dos teores dos elementos na liga depositada, em corrente contínua, a partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada.....   | 77 |

|            |  |     |
|------------|--|-----|
| Figura 18- | Transientes galvanostáticos referentes aos banhos 1 e 2 da Tabela 1: (A) $I = 10,0 \text{ A/m}^2$ ; (B) $I = 40,0 \text{ A/m}^2$ .....   | 81  |
| Figura 19- | Curvas de polarização parciais (A): Solução 1, (B): Solução 2 da Tabela 1.....   | 83  |
| Figura 20- | Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga, produzidos a partir dos experimentos 1, 4 e 6 da Tabela 2, e imersos em solução de $0,5 \text{ mol/L}$ de NaCl; $v = 1 \text{ mV/s}$ ..... | 85  |
| Figura 21- | EDS de amostras de liga Co-Zn para os ensaios selecionados das condições da Tabela 2.....  | 87  |
| Figura 22- | Difratogramas das amostras de liga Co-Zn produzidas a partir de corrente contínua, nas condições dos ensaios 1, 4 e 6 da Tabela 2.....   | 89  |
| Figura 23- | Micrografias dos depósitos das amostras selecionadas de liga Zn-Co, produzidas a partir de corrente contínua nas condições dos ensaios 1, 4 e 6 da Tabela 2.....                                       | 90  |
| Figura 24- | Valores médios (ANEXO 3) da $E_f$ da liga Zn-Co depositada sobre aço carbono, empregando CP. (A): Solução 1 (B): Solução 2 da Tabela 1, em função de $I$ .....   | 92  |
| Figura 25- | Teor dos elementos na liga depositada (ANEXO 4), em corrente pulsada, a partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada. (A) solução 1 e (B) solução 2.....                 | 94  |
| Figura 26- | Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga, produzidos, na solução 1, a partir dos experimentos selecionados da Tabela 3, e imersos em solução de $0,5 \text{ mol/L}$ de NaCl.....     | 98  |
| Figura 27- | Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga, produzidos, na solução 2, a partir dos experimentos selecionados da Tabela 3, e imersos em solução de $0,5 \text{ mol/L}$ de NaCl.....     | 100 |
| Figura 28- | DRX de amostras de liga Co-Zn produzidas a partir de corrente pulsada para solução 1: (A) ensaios selecionados; (B) ombro.....   | 102 |
| Figura 29- | DRX de amostras de liga Co-Zn produzidas a partir de corrente pulsada para solução 2: (A) ensaios selecionados; (B) ombro.....   | 104 |
| Figura 30- | Micrografias dos depósitos de liga Zn-Co, produzidas a partir de corrente pulsada e da solução 1, das condições selecionadas da  |     |

|            |   |     |
|------------|---|-----|
|            | Tabela 3.....   | 106 |
| Figura 31- | Micrografias dos depósitos de liga Zn-Co, produzidas a partir de corrente pulsada e da solução 2, das condições selecionadas da Tabela 3..... | 107 |

## LISTA DE TABELAS

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| Tabela 1-  | Composição química dos eletrólitos estudados.....   | 62  |
| Tabela 2-  | Condições para a produção de revestimentos de Zn-Co com corrente contínua.....  | 64  |
| Tabela 3-  | Condições para a produção de revestimentos de Zn-Co com corrente pulsada.....   | 65  |
| Tabela 4-  | Dados de $I_{corr}$ , $E_{corr}$ e da taxa de corrosão, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel em corrente contínua.....   | 85  |
| Tabela 5-  | Valores de referentes às variáveis $d_p$ ao diâmetro aparente da partícula a partir da linha de difração mais intensa ( $2\theta \approx 43.2^\circ$ ) dos revestimentos, correspondente à fase $\gamma$ -Zn <sub>21</sub> Co <sub>5</sub> (330).....     | 90  |
| Tabela 6-  | Dados de $I_{corr}$ , $E_{corr}$ e da taxa de corrosão, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel, para a solução 1, em corrente pulsada.....   | 97  |
| Tabela 7-  | Dados de $I_{corr}$ , $E_{corr}$ e da taxa de corrosão, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel, para a solução 2, em corrente pulsada.....   | 99  |
| Tabela 8-  | Resultados referentes ao diâmetro aparente da partícula, $d_p$ , a partir da linha de difração mais intensa ( $2\theta \approx 43.2^\circ$ ) dos revestimentos, correspondente à fase $\gamma$ -Zn <sub>21</sub> Co <sub>5</sub> (330).....               | 105 |
| Tabela 9-  | Valores médios de eficiência de corrente catódica da liga depositada sobre aço carbono a partir de corrente contínua das soluções 1 (0,05M Co <sup>2+</sup> ) e 2 (0,10M Co <sup>2+</sup> ) da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada..... | 122 |
| Tabela 10- | Valores médios dos teores dos elementos na liga depositada, em corrente contínua, a partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada.....   | 123 |
| Tabela 11- | Valores médios da eficiência de corrente catódica da liga Zn-Co depositada sobre aço carbono, empregando corrente pulsada simples.....  | 124 |
| Tabela 12- | Teor dos elementos na liga depositada, em corrente pulsada, a   |     |



partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada..... 125

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|   |  |
|---|--|
| %m/m  | Teores, em massa, de elementos depositados na liga     |
| %m/m  | Teor de cobalto depositado na liga                     |
| Co  |  |
| %m/m  | Teor de zinco depositado na liga                       |
| Zn  |  |
| $C_i v$   | Contribuição do transporte de massa devido à convecção |
| $D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$                   | Contribuição do transporte de massa devido à difusão   |
| $z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x}$ | Contribuição do transporte de massa devido à migração  |
| [Co <sup>2+</sup> ]                                     | Concentração de cobalto na solução                     |
| [Zn <sup>2+</sup> ]                                     | Concentração de zinco na solução                       |
| $\partial^2 c / \partial x^2$                           | Variação da concentração com a distância               |
| A   | área do eletrodo                                       |
| C   | Concentração ou concentração das espécies oxidadas     |
| CC  | Corrente contínua                                      |
| CP  | Corrente pulsada                                       |
| D   | Coeficiente de difusão                                 |
| D   | Coeficiente de difusão das espécies oxidadas           |
| d <sub>p</sub>  | Diâmetro do cristalito                                 |
| DRX   | Difração de raios-X                                    |
| E <sub>corr</sub>                                       | Potencial de corrosão                                  |
| EDS   | Espectrometria de energia dispersiva de raios-X        |
| F   | Constante de Faraday                                   |
| F   | Frequência de pulsos                                   |
| I   | Densidade de corrente                                  |
| I <sub>a</sub>  | Densidade de corrente de pulso anódica                 |
| I <sub>c</sub>  | Densidade de corrente de pulso catódica                |
| I <sub>cc</sub>   | Corrente Capacitiva                                    |
| I <sub>Co</sub>   | Densidade de corrente parcial relativa ao cobalto      |
| I <sub>corr</sub>                                       | Densidade de corrente de corrosão                      |

|           |  |
|-----------|--|
| $I_F$     | Corrente faradaica                                   |
| $I_H$     | Densidade de corrente parcial relativa ao hidrogênio |
| $I_m$     | Densidade de corrente média                          |
| $I_t$     | corrente a um tempo $t$                              |
| $I_{Zn}$  | Densidade de corrente parcial relativa ao zinco      |
| $K_f$     | Constante de formação                                |
| MEV       | Microscopia eletrônica de varredura                  |
| $N$       | número de elétrons                                   |
| PRC       | Pulsos de corrente anódica                           |
| $T$       | tempo ou tempo para o início da eletrólise           |
| $t_{off}$ | Tempo anódico  |
| $t_{on}$  | Tempo catódico                                       |
| $\gamma$  | Ciclo de trabalho ( <i>dutycycle</i> )               |

## SUMÁRIO

|         |   |    |
|---------|---|----|
|         | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 19 |
| 1       | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                                | 22 |
| 1.1     | <b>Processos de eletrodeposição</b> .....                         | 22 |
| 1.2     | <b>Processos de eletrodo</b> .....                                | 23 |
| 1.2.1   | <u>Dupla Camada elétrica</u> .....                                | 23 |
| 1.2.2   | <u>Transporte de Massa</u> .....                                  | 25 |
| 1.3     | <b>Tipos de Deposição</b> .....                                   | 28 |
| 1.3.1   | <u>Deposição Espontânea – Electroless</u> .....                   | 28 |
| 1.3.2   | <u>Eletrodeposição Potenciostática – Cronoamperometria</u> .....  | 29 |
| 1.3.3   | <u>Eletrodeposição Galvanostática – Cronopotenciometria</u> ..... | 31 |
| 1.3.3.1 | Eletrodeposição Galvanostática por Corrente Contínua.....         | 31 |
| 1.3.3.2 | Eletrodeposição Galvanostática por Corrente Pulsada.....          | 32 |
| 1.4     | <b>Etapas do processo de eletrodeposição</b> .....                | 36 |
| 1.5     | <b>Parâmetros que afetam a eletrodeposição</b> .....              | 37 |
| 1.5.1   | <u>Densidade de Corrente</u> .....                                | 37 |
| 1.5.2   | <u>Ph</u> .....   | 38 |
| 1.5.3   | <u>Temperatura</u> .....  | 38 |
| 1.5.4   | <u>Composição do banho</u> .....                                  | 39 |
| 1.5.5   | <u>Agitação do eletrólito</u> .....                               | 39 |
| 1.6     | <b>Tipos de Codeposição</b> .....                                 | 40 |
| 1.6.1   | <u>Codeposição regular</u> .....                                  | 40 |
| 1.6.2   | <u>Codeposição irregular</u> .....                                | 41 |
| 1.6.3   | <u>Codeposição de equilíbrio</u> .....                            | 41 |
| 1.6.4   | <u>Codeposição induzida</u> .....                                 | 41 |
| 1.6.5   | <u>Codeposição anômala</u> .....                                  | 42 |
| 1.7     | <b>Ligas de Zinco</b> .....                                       | 42 |
| 1.7.1   | <u>Revestimentos de Zinco</u> .....                               | 42 |
| 1.7.2   | <u>Revestimentos de ligas de Zinco</u> .....                      | 43 |
| 1.7.3   | <u>Revestimentos de Zn-Co</u> .....                               | 45 |
| 1.7.4   | <u>Uso de agente complexante</u> .....                            | 52 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 1.8    | <b>Técnicas de varredura</b> .....  | 54 |
| 1.8.1  | <u>Voltametria Linear</u> .....   | 55 |
| 1.9    | <b>Caracterização dos revestimentos produzidos</b> .....  | 56 |
| 1.9.1  | <u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u> .....  | 56 |
| 1.9.2  | <u>Espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS)</u> .....                                | 57 |
| 1.9.3  | <u>Difração de raios-X (DRX)</u> .....  | 58 |
| 2      | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 60 |
| 2.1    | <b>Eletrodos de trabalho</b> .....  | 60 |
| 2.1.1  | <u>Eletrodo de grafita</u> .....  | 60 |
| 2.1.2  | <u>Eletrodo de aço-carbono</u> .....  | 60 |
| 2.2    | <b>Contra eletrodo</b> .....  | 61 |
| 2.3    | <b>Eletrodo de referência</b> .....   | 61 |
| 2.4    | Célula Eletroquímica.....   | 61 |
| 2.5    | Soluções eletrolíticas utilizadas.....  | 62 |
| 2.6    | Técnicas utilizadas.....  | 62 |
| 2.6.1  | <u>Voltametria Linear</u> .....   | 62 |
| 2.6.2  | <u>Curvas de Polarização Galvanostática</u> .....   | 63 |
| 2.6.3  | <u>Ensaio de Eletrodeposição por Corrente Contínua</u> .....                                      | 63 |
| 2.6.4  | <u>Ensaio de Eletrodeposição por Corrente Pulsada</u> .....                                       | 64 |
| 2.6.5  | <u>Teor dos elementos na liga</u> .....   | 66 |
| 2.6.6  | <u>Transientes galvanostáticos</u> .....  | 66 |
| 2.6.7  | <u>Curvas parciais</u> .....  | 67 |
| 2.6.8  | <u>Ensaio de corrosão</u> .....   | 67 |
| 2.6.9  | <u>Caracterização morfológica dos revestimentos por microscopia eletrônica de varredura</u> ..... | 67 |
| 2.6.10 | <u>Análise dos revestimentos por Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS)</u> .....  | 68 |
| 2.6.11 | <u>Análise dos revestimentos produzidos por Difração de Raios-X (DRX)</u> .....                   | 68 |
| 3      | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 70 |
| 3.1    | <b>Voltametria Linear</b> .....   | 70 |
| 3.2    | <b>Curvas de Polarização Catódica</b> .....   | 73 |
| 3.3    | <b>Ensaio de Eletrodeposição – Corrente Contínua</b> .....  | 75 |
| 3.3.1  | <u>Eficiência de Corrente Catódica (Ef)</u> .....   | 75 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 3.3.2   | <u>Teor dos Elementos na liga</u> .....  | 77  |
| 3.3.3   | <u>Transientes Galvanostáticos</u> .....   | 80  |
| 3.3.4   | <u>Curvas de polarização Parciais</u> .....  | 82  |
| 3.3.5   | <u>Caracterização dos revestimentos</u> .....  | 84  |
| 3.3.5.1 | Ensaio de corrosão   | 84  |
| 3.3.5.2 | Caracterização microestrutural e morfológica   | 88  |
| 3.4     | <b>Ensaio de Eletrodeposição – Corrente Pulsada Simples</b>                            | 91  |
| 3.4.1   | ?  | ?   |
| 3.4.2   | ?  | ?   |
| 3.4.3   | ?  | ?   |
| 3.4.4   | <u>Eficiência de Corrente Catódica (Ef)</u> .....                                      | 92  |
| 3.4.5   | <u>Teor dos elementos na liga</u> .....  | 93  |
| 3.4.6   | <u>Caracterização dos revestimentos</u> .....  | 96  |
| 3.4.6.1 | Ensaio de Corrosão.....  | 96  |
| 3.4.6.2 | Caracterização microestrutural e morfológica.....                                      | 101 |
|         | <b>CONCLUSÃO</b> .....   | 109 |
|         | <b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b> .....  | 111 |
|         | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | 112 |
|         | <b>ANEXO 1 - Eficiência de corrente catódica: Corrente Contínua</b> .....              | 122 |
|         | <b>ANEXO 2 - Teores dos elementos na liga depositado: Corrente Contínua</b> .....      | 123 |
|         | <b>ANEXO 3 - Eficiência de Corrente Catódica: Corrente Pulsada Simples</b> .....       | 124 |
|         | <b>ANEXO 4 - Teor dos elementos na liga depositada: Corrente Pulsada Simples</b> ..... | 125 |

## INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que permite a produção de revestimentos sobre superfícies de materiais condutores, permitindo a modificação das mesmas. Neste processo ocorre a redução de íons metálicos, através da transferência de elétrons oriundos de uma solução contendo sal(is) do(s) elemento(s) dissociado(s), em uma superfície geralmente metálica, utilizando para isso corrente elétrica (SANTANA, 2007).

Muito mais complexo que a deposição de um único metal, a produção de revestimentos de ligas metálicas por eletrodeposição torna necessário que a redução de todos os metais formadores da liga ocorra simultaneamente no catodo. Para isso, são geralmente empregados agentes complexantes, os quais diminuem a atividade dos íons que se depositam mais facilmente em um determinado sistema, a fim de que sejam obtidas camadas com as características desejadas. O agente complexante mais empregado é o cianeto, apesar de sua notória toxicidade (SENNA, DÍAZ, SATHLER, 2003). Contudo, ligantes alternativos e ambientalmente não agressivos têm sido estudados como substitutos ao cianeto em banhos eletrolíticos. Entre eles, destaca-se o banho à base de citrato de sódio (Silva *et al.*, 2008). É válido ressaltar que aditivos niveladores, abrillantadores e aliviadores de tensão também podem ser adicionados, a fim de melhorar a qualidade destes revestimentos (VAGRAMYAN, 1970).

Um dos empregos da eletrodeposição de ligas metálicas é a produção de camadas com elevada resistência à corrosão. Revestimentos produzidos a partir de ligas de Zn com metais como cobre, cádmio, ferro, cobalto ou níquel, por exemplo, encontram grande aplicação, em função de sua elevada resistência à corrosão, principalmente quando comparados aos tradicionais revestimentos de Zn puro (CHEN e SUN, 2001). É interessante notar que na co-deposição de ligas de zinco com metais do grupo do ferro (Zn-Fe, Zn-Co e Zn-Ni), o metal menos nobre (Zn) é preferencialmente depositado, ocorrendo o fenômeno chamado de deposição anômala (BRENNER, 1963). O bom desempenho anticorrosivo destes revestimentos sobre substratos de aço, contudo, depende do comportamento do sistema camada/substrato.

A liga Zn-Co com teor de cobalto até 0,8-1,0%*m/m* é muito utilizada na indústria automobilística (SHARPLES, 1988 *apud* SANTOS, 1998) com o principal objetivo de aumentar a resistência à corrosão de partes mecânicas. Contudo, a produção destas ligas enriquecidas em cobalto também parece ter uma aplicação promissora em outras áreas de atuação, como por exemplo, em indústria aeroespacial (SPERB, 2001). Estas ligas podem ser produzidas pela aplicação de corrente contínua ou corrente pulsada. O uso de corrente pulsada apresenta uma grande vantagem por promover a formação de revestimentos com propriedades superiores às obtidas por camadas depositadas por corrente contínua, tais como melhor aderência, porosidade, resistência à corrosão, resistividade, ductibilidade, controle de dureza, além da obtenção de grãos mais refinados (PUIPPE, LEAMAN, 1986).

Nesta dissertação foram produzidos revestimentos de liga de Zn-Co a partir de banhos contendo citrato de sódio como agente complexante, empregando corrente contínua e corrente pulsada simples. Desse modo, a dissertação foi dividida em cinco capítulos, os quais são aqui brevemente descritos.

No capítulo “Revisão Bibliográfica” será apresentado um estudo bibliográfico sobre a utilização de ligas de zinco, e mais especificamente, a liga Zn-Co além de detalhar o processo de eletrodeposição desta liga, os fatores que influenciam o processo, além das diferenças da utilização de corrente contínua e corrente pulsada simples sobre as propriedades do depósito. No capítulo “Materiais e Métodos”, as metodologias utilizadas para a produção e caracterização dos revestimentos serão apresentadas, enquanto que no capítulo “Resultados e Discussão” serão descritos os resultados alcançados através dos experimentos realizados, bem como a discussão dos mesmos. Posteriormente, as conclusões obtidas a partir da análise e discussão dos resultados serão apresentadas, assim como as referências bibliográficas utilizadas na dissertação.



## OBJETIVO GERAL

A presente dissertação tem como objetivo a produção de revestimentos de Zn-Co com citrato de sódio a partir de eletrodeposição, utilizando corrente contínua e pulsada simples.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir revestimentos de liga de Zn-Co;
- Avaliar a influência dos parâmetros: densidade de corrente (**I**), concentração de cobalto na solução (**[Co<sup>2+</sup>]**) e frequência de pulsos (**F**) utilizados sobre a eficiência do revestimento (**E<sub>f</sub>**) e sobre os teores de elementos depositados na liga (**%m/m**) e resistência à corrosão;
- Caracterizar estas ligas quanto à microestrutura e morfologia dos depósitos de liga Zn-Co.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Processos de eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica eletroquímica que objetiva modificar a superfície de um substrato através da produção de um revestimento. A camada de revestimento produzida pode ter várias funções, como por exemplo, aumentar a dureza superficial de partes ou componentes mecânicos revestidos, evitar ataques ao metal base, proteção contra corrosão, melhorar a condutibilidade elétrica e/ou térmica, e resistência mecânica, além de poder ser utilizada para fins decorativos. A eletrodeposição é um processo muito comum nas indústrias para a obtenção de revestimentos metálicos que, em geral, são aderentes.

A eletrodeposição consiste na redução de íons metálicos através da transferência de elétrons da superfície de um eletrodo para os íons em questão com o objetivo de produzir um filme metálico (SIQUEIRA, 2007). A redução de íons metálicos  $M^{Z+}$  em solução aquosa, é representado na Equação (1) (LEE, 2006):



Esta redução pode ser realizada através de dois diferentes processos: um processo de eletrodeposição em que “z” elétrons ( $e^{-}$ ) são fornecidos por uma fonte de alimentação externa e, um processo de deposição química em que um agente redutor é a fonte de elétrons (sem fonte de energia externa envolvido). Estes dois processos, são denominados, eletrodeposição e deposição *electroless*, respectivamente (LEE, 2006).

A Equação (1) trata de uma reação de redução que ocorre na interface do eletrodo metálico sólido e uma solução aquosa. O íon do metal  $M^{Z+}$  e o elétron  $Ze^{-}$ , podem atravessar esta interface (LEE, 2006).

Quando se fala em deposição simultânea de dois ou mais metais a partir de uma solução aquosa refere-se à eletrodeposição de ligas. Liga pode ser entendida

como o produto resultante da incorporação de um ou mais elementos metálicos a um metal, com o objetivo de modificar alguma de suas propriedades ou atribuir-lhe propriedades novas (SANTANA; PRASAD; SANTANA, 2003). A produção de revestimentos de ligas metálicas por eletrodeposição permite a obtenção de camadas que, comparativamente aos depósitos de metais isolados, apresentam propriedades com faixas de atuação mais amplas, podendo, dessa forma, satisfazer melhor as características mecânicas, físicas, elétricas, magnéticas e eletroquímicas para uma determinada faixa de composição química (SILVA, 2008).

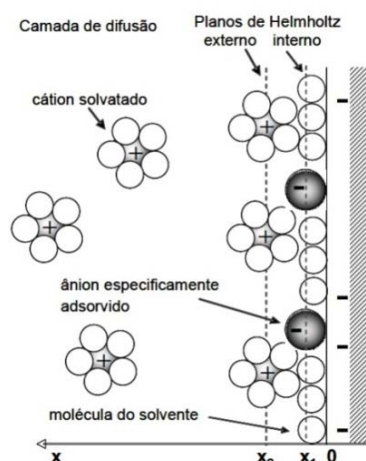
## **1.2. Processos de eletrodo**

### **1.2.1. Dupla Camada elétrica**

Após atingir o equilíbrio entre as reações de redução (reação catódica) e de oxidação (reação anódica), a ação das forças anisotrópicas existentes na interface eletrodo/solução cria uma estrutura iônica, próxima ao eletrodo chamada de dupla camada elétrica.

Neste momento de equilíbrio observam-se os dipolos (moléculas de água) adsorvidos na superfície do metal além de ânions especificamente adsorvidos, ou seja, atraídos por interações químicas não elétricas, além dos cátions metálicos cercados por uma camada de solvatação. O primeiro plano que passa pelo centro de carga destes íons é definido como Plano Interno de Helmholtz (PIH) ou Stern e um segundo plano é definido pelos íons solvatados distanciados do metal. E finalmente, a região compreendida entre o Plano Externo de Helmholtz (PEH) e o seio da solução é denominada Camada Difusa, conforme ilustra a Figura 1 (PONTES, 2003; GUIMARÃES, 2006).

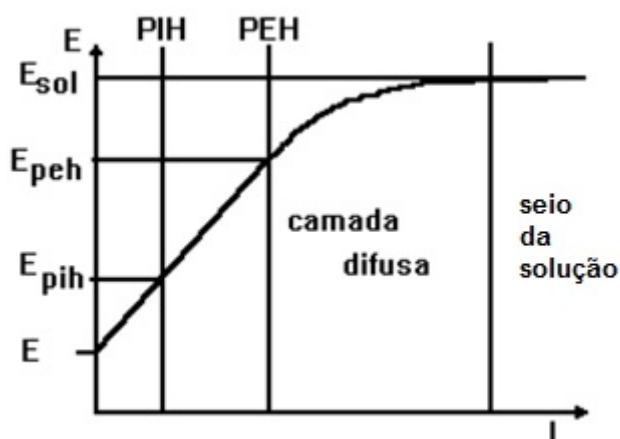
Figura 1 – Representação da Dupla Camada de Helmholtz



Fonte: GUIMARÃES, 2006.

Observa-se que se forma uma estrutura semelhante a um capacitor de placas paralelas com uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução com uma variação conforme mostra a Figura 2:

Figura 2 – Variação da diferença de potencial



Fonte: PONTES, 2003.

Os processos de adsorção e dessorção de espécies químicas sobre o catodo, na eletrodeposição pulsada, tem um mecanismo de difusão na dupla camada elétrica diferente do mecanismo de difusão ocorrido na dupla camada elétrica para os processos de deposição por corrente contínua (SILVA, 2009).

A corrente aplicada ( $I$ ) ao sistema galvanostático se decompõe em duas partes: capacitiva ( $I_{cc}$ ), correlacionada ao carregamento da dupla camada elétrica, e faradaica ( $I_F$ ) correlacionada ao transporte de carga, como mostrado em (2):

$$I = I_{cc} + I_F \quad (2)$$

Na eletrodeposição por corrente pulsada, o carregamento e o descarregamento da dupla camada elétrica são função de alguns parâmetros elétricos, como densidade de corrente, capacitância e densidade de corrente do pulso. Apenas os pulsos galvanostáticos com período de corrente zero são considerados para o estudo de dupla camada elétrica na corrente pulsada (PUIPPE, LEAMAN, 1986).

No início do pulso, a corrente faradaica é pequena, pois a corrente aplicada contribui para o carregamento da dupla camada elétrica. Contudo, o carregamento da dupla camada elétrica requer um determinado tempo para que a corrente faradaica seja igual a corrente fornecida. Caso a duração do pulso seja próxima ao tempo de carregamento da dupla camada, o pulso de corrente é muito distorcido. Se o tempo de carga é maior do que o tempo de pulso, o potencial correspondente à densidade de corrente de pulso nunca é atingido e a corrente faradaica parece menor do que a corrente capacitiva durante a totalidade do pulso. Efeitos semelhantes ocorrem no final de um pulso. A dupla camada elétrica precisa ser descarregada e é necessário algum tempo para que o potencial caia para o valor correspondente a corrente zero. Se este tempo de descarga for maior do que o período entre dois pulsos, a dupla camada elétrica não é completamente descarregada e a corrente faradaica nunca diminui para zero. (PUIPPE, LEAMAN, 1986)

A seleção dos parâmetros de aplicação de corrente pulsada está relacionada a alguns fatores, tais como: o tempo catódico ( $t_{on}$ ) - tempo no qual se aplica uma corrente - deve ser maior do que o tempo de carregamento da dupla camada elétrica e o tempo anódico ( $t_{off}$ ) - tempo no qual a corrente aplicada é interrompida - entre dois pulsos, o qual deve ser maior que o tempo de descarregamento da dupla camada elétrica. Caso alguns desses parâmetros não sejam cumpridos, o sistema se comportará como um sistema de corrente contínua (PUIPPE, LEAMAN, 1986).

### 1.2.2. Transporte de Massa

Transferência de massa é o fenômeno elucidado como o transporte de um componente de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006). O mecanismo da transferência de massa depende da dinâmica da superfície e do fluido ou dos dois fluidos no qual ocorre; se for a partir de movimento randômico de um fluido em repouso, a transferência de massa é denominada transferência de massa molecular; já se a transferência ocorrer em uma superfície de um fluido em movimento é denominada transferência de massa convectiva (TANNOUS; PERNA, 2011).

Na eletrodeposição por corrente contínua considera-se três modos de transporte de massa, sendo eles:

Difusão: o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de concentração e ocorre sempre que houver uma alteração química de uma superfície. Uma reação no eletrodo converte reagente (R) em produto (P) ( $R \rightarrow P$ ). Portanto, próximo à superfície do eletrodo, há sempre uma camada limite na qual as concentrações de R e P são uma função da distância a partir da superfície do eletrodo (GREEF *et al.*, 1985).

Migração: o movimento de espécies é influenciado pelo gradiente de potencial. A corrente de elétrons, através do circuito externo, deve ser equilibrada com a passagem de íons, através da solução entre os eletrodos. Este fenômeno não é uma importante forma de transporte de massa para a espécie eletroativa. As forças que levam à migração são eletrostáticas, conseqüentemente, a carga pode ser efetuada por qualquer das espécies iônicas na solução. Como resultado, se a eletrólise é levada a cabo com um grande excesso de um eletrólito inerte na solução, este transporta a maior parte da carga, e pouco da espécie eletroativa é transportada pela migração (GREEF *et al.*, 1985).

Convecção: o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de forças mecânicas. Na indústria, comumente, coloca-se o eletrólito para agitar ou agita-se

através dele, produzindo convecção forçada. A convecção forçada exerce uma grande influência sobre a densidade de corrente (GREEF *et al.*, 1985).

O fluxo total ( $J_i$ ) de espécies é dado pelo soma dos três modos de transporte (3):

$$J_i = -D_i \frac{\delta C_i}{\delta x} - z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{\delta \phi}{\delta x} + C_i v \quad (3)$$

Onde:

$$D_i \frac{\delta C_i}{\delta x} = \text{Contribuição devido à difusão}$$

$$z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{\delta \phi}{\delta x} U_i = \text{Contribuição devido à migração}$$

$$C_i v = \text{Contribuição devido à convecção}$$

Os dois últimos termos de (3) podem ser desconsiderados, pois, uma vez que na Camada Interna o campo é constante, o efeito da migração pode ser desprezado porque a quantidade de íons em solução em um banho para eletrodeposição é suficientemente grande para não limitar a transferência de massa por este processo. Desse modo, o gradiente de potencial  $z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{\delta \phi}{\delta x}$  é zero, enquanto que no termo  $C_i v$ , a velocidade do fluido (eletrólito) na superfície do eletrodo é zero, podendo este termo também ser desprezado. Entretanto, a convecção se torna importante na manutenção da concentração constante dos íons metálicos entre a camada difusa e o seio da solução. Uma maior agitação da solução diminui a espessura da camada difusa (PONTES, 2003).

Já o termo  $D_i \frac{\delta C_i}{\delta x}$  é definido pela Lei de Fick (4), que relaciona o fluxo de corrente com a variação da concentração das espécies com a distância a partir da superfície do eletrodo. (PONTES, 2003).

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (4)$$

Onde:

D = coeficiente de difusão;

C = concentração;

$\partial^2 c / \partial x^2$  = variação da concentração com a distância;

t = tempo

No caso unidimensional, a equação pode ser simplificada como mostrado em (5):

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (5)$$

Em termos práticos, na eletrodeposição por corrente contínua o transporte de massa pode ser caracterizado somente pelo processo difusional. A principal diferença do efeito do transporte de massa da eletrodeposição por corrente contínua para a corrente pulsada é que nesta última não há o alcance do estado estacionário, pois a cada pulso a camada de crescimento do filme é renovada.

Durante a formação do pulso há a formação de duas camadas de difusão catódica. A primeira camada é a camada de difusão pulsante, que está próxima ao catodo e depende da frequência dos pulsos. Se o pulso é curto, a camada de difusão não tem tempo hábil para se expandir e o metal depositado no pulso é transportado da solução para a camada de difusão pulsante através da difusão. A segunda camada é estacionária e igual a que se tem na eletrodeposição por corrente contínua, sendo limitada pelas condições hidrodinâmicas do sistema. É através desta segunda camada que há a supressão dos cátions em direção ao catodo no  $t_{\text{off}}$ . (IBL, PUIPPE e ANGERER, 1978).

Entretanto, este tipo de processo tem algumas limitações, como por exemplo o esgotamento de reagentes, que ocorre na camada de difusão interna durante o  $t_{\text{on}}$ , desenvolvendo um gradiente de concentração íngreme, limitando a densidade de corrente catódica. Durante o  $t_{\text{off}}$  o material continuará a fluir da camada externa para a interna e o gradiente de concentração gerado durante o  $t_{\text{on}}$  irá relaxar, limitando assim a densidade de corrente média, que é a carga total aplicada durante o pulso. Logo, o tempo do pulso não deve exceder o tempo de transição, enquanto que a densidade de corrente média não pode exceder a densidade de corrente limite da corrente contínua (PUIPPE, LEAMAN, 1986).



### 1.3. Tipos de Deposição

Existem diferentes tipos de processos de deposição que dependem do sistema eletroquímico. Entre as principais técnicas estão a deposição galvanostática, potenciostática e deposição *electroless*. Em todas estas técnicas, o parâmetro que controla a espessura do depósito é o tempo de deposição (LISBOA e BARIN, 2009).

#### 1.3.1. Deposição Espontânea - *Electroless*

Na deposição espontânea também conhecida como deposição *electroless*, há a deposição de um metal sobre um substrato, decorrente apenas das reações espontâneas de oxirredução, sem aplicação de tensão ou corrente elétrica externa. A ausência da aplicação de tensão ou corrente elétrica é considerado uma vantagem para esta técnica, pois torna a deposição *electroless* um processo simples, utilizando equipamentos simples, além de possibilitar a formação de filmes com uniformidade, boa aderência a maior parte dos substratos (BYEON *et al.*, 2008) e possibilitar o revestimento de superfícies não condutoras (LEE, 2006). Contudo esta técnica possui algumas desvantagens, como por exemplo, não há nenhum controle direto sobre banho utilizado, ou seja, o tamanho de grão e taxa de deposição são controladas pela temperatura e aditivos presentes no banho e há formação de lacunas durante o processo de revestimento (BHANSALI *et al.*, 1997).

Muitos metais podem ser depositados através deste método, tais como Pd, Cu, Ni, Ag. Entretanto, os mais comumente utilizados são Ni e Cu. Para cada um desses metais há vantagens e desvantagens particulares para o uso da deposição *electroless*.

#### 1.3.2. Eletrodeposição Potenciostática - Cronoamperometria

Em uma eletrodeposição potenciostática há a aplicação de uma tensão constante, aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, mantido por um potenciostato, tendo como resultado um sinal de corrente. A curva dada como

resposta ( $I \times t$ ), chamada transientes de corrente, fornece algumas informações a respeito do mecanismo de crescimento das camadas depositadas, além de determinar a quantidade de carga elétrica envolvida (MUNFORD *et al.*, 2002). Esta quantidade está diretamente relacionada com a espessura da camada depositada. A relação entre corrente e tempo (GREEF *et al.*, 1985) é mostrada na Equação de Cottrell (6):

$$I_t = nFAD^{1/2}C\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (6)$$

onde:  $I_t$  = corrente a um tempo  $t$

$n$  = número de elétrons

$F$  = constante de Faraday

$A$  = área do eletrodo

$D$  = coeficiente de difusão das espécies oxidadas

$C$  = concentração das espécies oxidadas

$t$  = tempo para o início da eletrólise

Fonte: GREEF *et al.*, 1985.

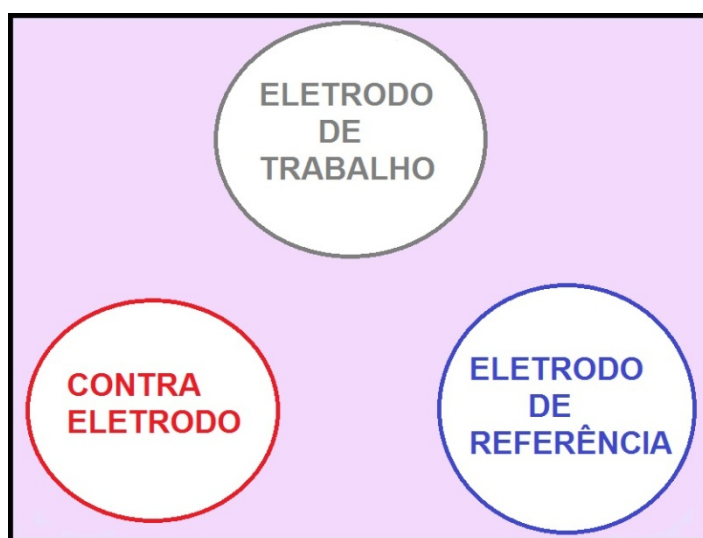
A corrente representada na Equação de Cottrell é faradaica, referente à transferência de elétrons. A corrente faradaica é correspondente à corrente limitada pelo transporte de massa calculada para o sistema. A reação abaixo representa a transferência de elétrons descrita acima. Inicialmente, apenas estão presentes espécies oxidadas (O) ou reduzidas (R):



O sistema eletroquímico para uma eletrodeposição potencioestática deve ser constituído por três eletrodos, sendo dois deles separados por um eletrólito, meio condutor. Os eletrodos são nomeados de acordo com a sua função. O eletrodo no qual ocorre a reação de eletrodeposição é chamado de eletrodo de trabalho, e o eletrodo no qual ocorre a reação oposta é o contra eletrodo. O terceiro eletrodo é o eletrodo de referência que tem a função de permitir que o potencial elétrico do eletrodo de trabalho seja monitorado, além de um equipamento para a aplicação e

controle do potencial do eletrodo denominado potenciostato. Dependendo da geometria do eletrodo e da célula, o ideal é que estes três eletrodos sejam dispostos na célula eletroquímica na forma de triângulo, contribuindo para a uniformidade dos campos de corrente, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Disposição dos eletrodos em uma célula eletroquímica em forma de triângulo.



Fonte:

### 1.3.3. Eletrodeposição Galvanostática - Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é a técnica eletroquímica onde se aplica uma corrente constante, entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo por um determinado tempo, através de uma fonte de corrente e se obtêm os valores de potencial medidos entre o eletrodo de trabalho e o de referência. A corrente aplicada nesta técnica por ser de dois tipos: contínua e pulsada.

No caso da eletrodeposição galvanostática, o sistema eletroquímico deve ser constituído por pelo menos dois eletrodos, pois este sistema não é necessário o eletrodo de referência. Contudo, geralmente, se utiliza o eletrodo de referência para que haja medida da variação do potencial do eletrodo de trabalho, que fornece dados interessantes sobre o processo de eletrodeposição.

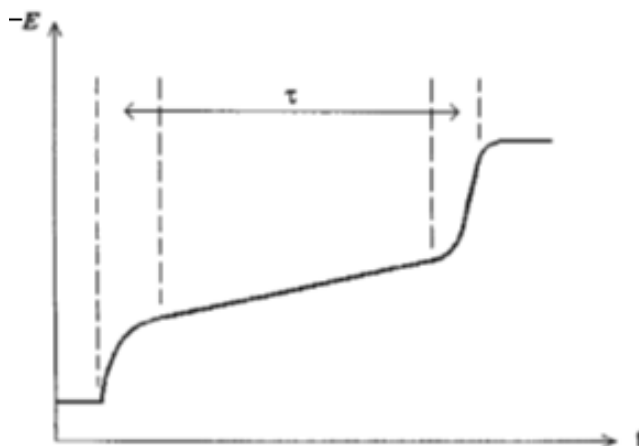
### 1.3.3.1. Eletrodeposição Galvanostática por Corrente Contínua

Na eletrodeposição por corrente contínua (CC), a corrente exerce a função de uma fonte de energia sob a forma de uma bateria ou retificador, que converte eletricidade em corrente alternada regulada para corrente contínua de baixa voltagem (LEE, 2006).

Na eletrodeposição por corrente contínua um único parâmetro elétrico pode ser variado, potencial ou corrente, para cronoamperometria e cronopotenciometria, respectivamente. No caso da eletrodeposição galvanostática por corrente contínua, o parâmetro a ser variado deve ser a corrente.

No instante inicial no qual a corrente é aplicada, o potencial varia rapidamente em uma direção negativa. Essa variação ocorre devido à carga induzida na dupla camada elétrica e a capacitância na superfície do eletrodo formando ad-átomos. O potencial varia gradativamente até que se atinja um potencial onde a redução da espécie eletroativa ocorra e a corrente seja consumida pelo crescimento de núcleos estáveis. Quando a concentração das espécies eletroativas está próxima de zero, a difusão é insuficiente para suprir a demanda necessária e a partir deste momento uma nova reação tem início. O potencial do eletrodo se altera bruscamente para potenciais mais negativos e uma parte da corrente carrega a dupla camada elétrica novamente iniciando um novo processo de redução com outras espécies iônicas, com o objetivo de manter o potencial constante (CANTÃO, 1993 e MANHABOSCO, 2005). A Figura 4 ilustra essa mudança do potencial ao longo do tempo.

Figura 4 – Cronopotenciograma típico para sistemas reversíveis



Fonte: adaptado de CANTÃO, 1993.

A forma dessa curva de potencial é dependente da cinética das reações envolvidas.

$\tau$  é chamado de tempo de transição e pode ser definido como o intervalo de tempo gasto para o consumo de uma espécie eletroativa e é inversamente proporcional ao quadrado da densidade de corrente. No instante  $\tau$ , uma parte da corrente carrega a dupla camada elétrica e o potencial sofre brusca alteração de forma que as reações catódicas possam ocorrer.

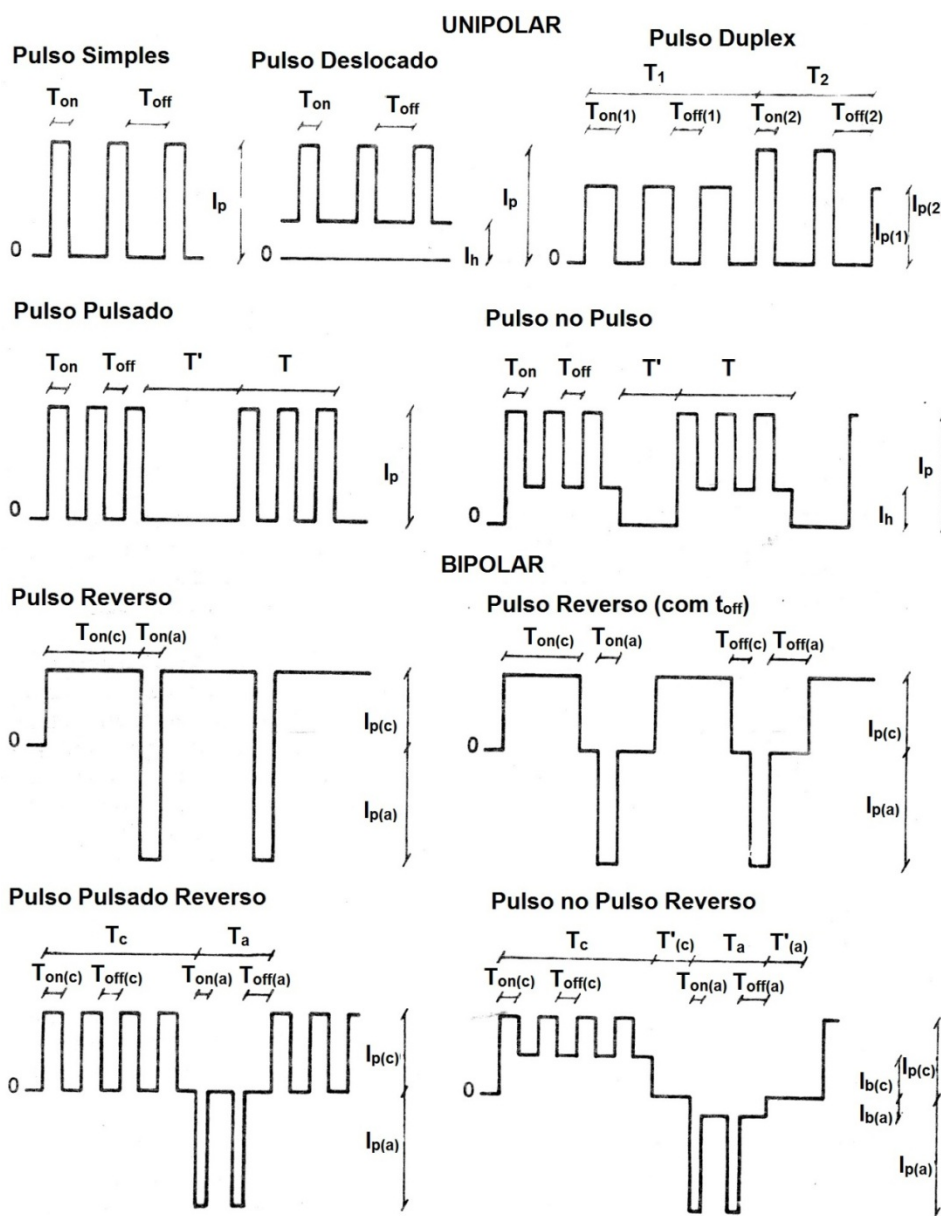
A principal desvantagem da eletrodeposição galvanostática por corrente contínua é a intensidade do efeito da dupla camada, pois ele ocorre durante todo processo, não sendo simples a correção deste efeito (GUIMARÃES, 2006). O efeito da dupla camada foi explicado no item 1.2.1.

#### 1.3.3.2. Eletrodeposição Galvanostática por Corrente Pulsada

A corrente pulsada (CP) é uma técnica de interrupção de uma corrente contínua. Porém, a gama de frequências de pulsos para eletrodeposição é muito menor do que as correntes elétricas em um condutor simples (PUIPPE, LEAMAN, 1986).

Há uma grande variação nos tipos de pulsos que podem ser utilizados, sendo alguns deles representados na Figura 5. Em algumas formas de onda há pulso catódico seguido por um período sem corrente ou um pulso anódico; de corrente contínua (CC), com sobreposição de modulações; pulso duplex; pulso no pulso; catódica seguido por pulsos reverso, pulsos de corrente anódica (PRC), pulso deslocado inverso de alta frequência; pulsos senóidicos modificados e de onda quadrada.

Figura 5 – Alguns pulsos utilizados para eletrodeposição por corrente pulsada



Fonte: adaptado de PUIPPE; LEAMAN, 1986.

Dentre estes, os pulsos de onda quadrada têm a vantagem de uma extensa gama ciclo de funcionamento (CHANDRASEKAR; PUSHPAVANAM, 2008) sendo o mais utilizado na produção de revestimentos (DEVARAJ, GURUVIAH, SESHADRI, 1990). Na presente dissertação optou-se por utilizar apenas o pulso simples.

Enquanto que na eletrodeposição por corrente contínua apenas um único parâmetro elétrico pode ser variado (corrente ou potencial), na eletrodeposição por corrente pulsante quatro parâmetros podem ser variados: Densidade de Corrente de

Pulso Catódico ( $I_c$ ); Densidade de Corrente de Pulso Anódico ( $I_a$ ); Duração do pulso catódico ( $t_{on}$ ); Duração do pulso anódico ( $t_{off}$ ). Logo, as situações de transporte de massa e os fenômenos de superfície podem ocorrer com uma enorme variedade de condições (PUIPPE; LEAMAN, 1986 e LAGO, 1993). Porém, no caso do pulso simples há aplicação de um pulso catódico seguido de um período sem corrente, não havendo, portanto, o pulso anódico. Os três parâmetros variados neste caso ( $I_c$ ,  $I_a$  e  $t_{on}/t_{off}$ ) podem ser relacionados com a densidade de corrente média ( $I_m$ ) descrita em (7):

$$I_m = \frac{I_c \times t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (7)$$

O tempo de pulso catódico ou tempo “on” ( $t_{on}$ ) é o tempo no qual se aplica a corrente. Nesse período ocorre a deposição do metal sobre o catodo e há a formação da camada cristalina, responsável pela rugosidade e estrutura do revestimento a ser produzido. A camada difusa fica empobrecida de íons metálicos formando uma camada de íons não-metálicos nessa região. O aumento do  $t_{on}$  aumenta diretamente a relação entre a massa de metal depositado e substâncias adsorvidas, tais como impurezas. Durante o período de  $t_{off}$  as impurezas adsorvidas sobre a superfície sofrem um processo de dessorção (OLSON, 1981; PERGER, ROBINSON, 1979).

É importante ressaltar que o aumento excessivo de  $t_{on}$  e/ou um  $t_{off}$  muito curto, pode acabar por simular um ensaio por corrente contínua (OLSON, 1981). Estes dois parâmetros compõem um período e o inverso deste período é a frequência (SILVA, 2009). A relação entre o  $t_{on}$  e  $t_{off}$  é denominada ciclo de trabalho ( $\gamma$ ) (*dutycycle*) (OSLON, 1981) e pode ser determinado em (8):

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100\% \quad (8)$$

O ciclo de trabalho ( $\gamma$ ) pode variar de 0 a 100%, sendo 100% correspondente a corrente contínua, logo é interessante que seja utilizado o menor ( $\gamma$ ) possível para corrente pulsada. Segundo Santos (1998), os valores comumente utilizados estão na faixa entre 33% e 50%, exceto para metais preciosos, onde o ciclo de trabalho varia

de 10% a 40% e para os metais base (Ni e Cu) onde se utiliza ciclo de trabalho igual ou superior a 50%.

A utilização da corrente pulsada ou pulsante (CP) em relação à corrente contínua é considerada muito vantajosa devido à obtenção de melhores propriedades nos revestimentos produzidos, tais como resistência à corrosão, resistividade, ductibilidade e controle de dureza do revestimento produzido (PERGER; ROBINSON, 1979). As mudanças morfológicas são muito significativas o que torna esta técnica muito interessante para a indústria. Além disso, a utilização da corrente pulsada possibilita a redução do consumo de aditivos e redução do consumo de energia elétrica (AOKI, 1998).

Pulsar a corrente aplicada melhora a distribuição dessa corrente, diminuindo as regiões de alta densidade de corrente, contribuindo no poder de penetração do banho e na formação de filmes de óxidos sobre o anodo (OSERO, 1986).

Os revestimentos obtidos por corrente pulsada possuem grãos mais finos e compactos, diminuindo a porosidade do revestimento, além da melhor aderência ao substrato (PUIPPE; LEAMAN, 1986; CHENG; CHEH, 1971, BERÇOT, 2008).

A diminuição da porosidade está relacionada ao refinamento do grão, que por sua vez está relacionado à maior velocidade de nucleação. A melhor uniformidade dos depósitos está relacionada com o fato que em corrente pulsada não há deposição preferencial em determinadas regiões, pois na corrente pulsada não há favorecimento de maior deposição em altas densidades de corrente. Como a tensão máxima de cada pulso é maior, há um rompimento do filme passivo que normalmente é formado na superfície catódica, melhorando a aderência do revestimento depositado (PERGER; ROBINSON, 1979).

#### **1.4. Etapas do processo de eletrodeposição**

O processo de codeposição de metais, através de corrente contínua consiste das seguintes etapas até que a liga seja formada (GREEF, 1985):

- I – Difusão dos íons do seio da solução para a superfície do eletrodo;
- II – Transferência de elétrons;



III – Perda completa ou parcial da camada de solvatação, resultando na formação de ad-átomos;

IV – Difusão superficial dos ad-átomos;

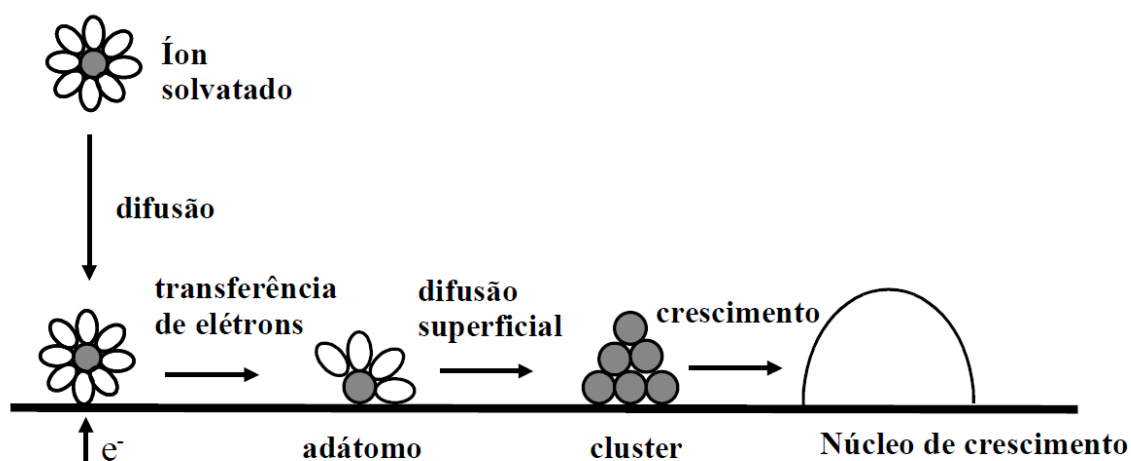
V – Aglomeração dos ad-átomos para formar um núcleo crítico (*cluster*) sobre uma superfície perfeitamente plana ou sobre uma impureza;

VI – Incorporação dos ad-átomos aos sítios da rede;

VII – Desenvolvimento de características cristalográficas e morfológicas do depósito.

A Figura 6 apresenta um esquema que mostra algumas etapas do processo de eletrodeposição.

Figura 6 – Algumas das etapas do processo de eletrodeposição



Fonte: adaptado de GREEF *et al.*, 1985.

### 1.5. Parâmetros que afetam a eletrodeposição

Alguns parâmetros como densidade de corrente, pH, temperatura, composição do banho e agitação influenciam nas características do revestimento obtido. Qualquer pequena mudança nestas variáveis independentes, pode ocasionar uma mudança grande e notável de uma outra variável ou de uma combinação de variáveis.

A seguir são apresentados alguns dos parâmetros que influenciam nas características dos revestimentos produzidos por eletrodeposição.

#### 1.5.1. Densidade de Corrente

Densidade de corrente é definida pela razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo.

O aumento da densidade de corrente torna o potencial do catodo mais negativo, o que dependendo do meio e do pH, pode ocasionar a ocorrência de outras reações, como por exemplo, a reação de redução do hidrogênio (ERH), principal reação paralela verificada em processos de eletrodeposição. Assim, pode-se afirmar que a eficiência de corrente catódica (porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição catódica do metal) é inversamente proporcional à quantidade de hidrogênio reduzido. A produção de hidrogênio no catodo possui inúmeras desvantagens, como formação de corrosão localizada (pite) e depósito quebradiço, irregular, esponjoso e pouco aderente. As moléculas de hidrogênio formadas na superfície do catodo se desprenderiam do eletrodo de trabalho, difundindo para a solução, e por fim liberadas para a atmosfera. Caso a tensão interfacial metal/banho seja alta as bolhas de hidrogênio ficam presas na superfície do catodo e a deposição ocorre ao redor destas bolhas. O resultado são revestimentos com pites circulares. A presença de substâncias tensoativas no banho é uma opção para que esta situação seja evitada (PRADAD, 1996 *apud* SANTANA, 2007).

No caso da deposição de mais de um íon metálico (codeposição), o aumento da densidade de corrente também pode ser benéfico, aproximando os potenciais dos metais mais e menos nobre e aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito, pois o aumento na densidade de corrente torna o potencial do catodo mais negativo. Em uma determinada densidade de corrente, a taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próximo do seu valor limite do que aquele do metal menos nobre, logo, o uso de altos valores de densidade de corrente, em geral, diminui a deposição do metal mais nobre da liga (SANTANA *et al.*, 2007; MARINHO *et al.*, 2002).

### 1.5.2. pH

O pH da solução eletrolítica utilizada para a obtenção de revestimentos é um importante parâmetro, pois este influencia as reações eletroquímicas concernentes ao processo de deposição, bem como a composição dos complexos em solução, o grau de adsorção dos aditivos metálicos e aditivos, a precipitação das inclusões básicas no resíduo e o potencial da reação de redução do hidrogênio (MARINHO *et al.*, 2002).

Em soluções ácidas ocorre grande desprendimento de hidrogênio, o que como já foi mencionado altera a estrutura do depósito e diminui a taxa de deposição, e conseqüentemente, a eficiência de corrente catódica. Por outro lado, em soluções alcalinas é comum ocorrer a precipitação, por exemplo, o hidróxido do íon metálico, tendo como conseqüência a fragilização dos depósitos (SIQUEIRA, 2007).

O intervalo de pH para a obtenção de uma boa eletrodeposição depende dos limites operacionais, como por exemplo, tempo de tratamento, agitação e temperatura da solução, envolvidos e do grau de uniformidade desejado como resultado. Por isso o controle deste parâmetro – adição de ácidos ou bases - é necessário (EPPENSTEINER; JENKINS, 1999).

### 1.5.3. Temperatura

O aumento da temperatura influencia na velocidade de difusão dos íons do eletrólito, assim como na difusão dos átomos já reduzidos na superfície do substrato. Como conseqüência, aumenta a concentração dos metais na camada de difusão do catodo (SILVA, 2011). Esse fato causa uma despolarização do eletrodo, isto é, deslocamento dos potenciais para valores menos negativos. Em codeposições regulares, isto significa uma deposição preferencial do metal mais nobre. Entretanto, não há como prever sempre o efeito que isso pode causar, pois os efeitos são específicos e cada sistema reage de forma diferente (LAGO, 1993).

Em geral, para as codeposições anômalas – como, por exemplo, Zn-Co–o efeito da temperatura sobre a composição das ligas depositadas não é consistente (SANTANA, 2007).

#### 1.5.4. Composição do banho

O aumento na concentração do metal no banho de eletrodeposição, em geral, aumenta o teor do metal no revestimento obtido; o oposto também ocorre, e verifica-se o decréscimo do teor do metal no revestimento em banhos mais diluídos.

Comumente faz-se uso de agentes complexantes para viabilizar o processo de eletrodeposição. Estes agentes tendem a alterar a intensidade da sobrepotencial das curvas de polarização correspondentes (DIAS, 1994). Os aditivos também modificam o sobrepotencial de deposição e a cinética de nucleação, permitindo a produção de revestimentos com estrutura particular e características químicas, como por exemplo, a resistência à corrosão (CHANDRASEKAR, SHANMUGASIGAMANI, PUSHPAVANAM, 2010). Esses aditivos são comumente utilizados como inibidores de corrosão.

Caso o banho utilizado seja pouco condutor é necessário a utilização de um eletrólito suporte que possui espécies químicas que não reagem com outras espécies presentes na solução, não sendo oxidado nem reduzido eletroliticamente em toda a faixa de potencial de interesse a que as interfaces em estudo forem submetidas. O eletrólito suporte possui múltiplas funções, como manter os coeficientes de atividade das espécies eletroativas praticamente constantes, tornar o número de transporte da espécie eletroativa praticamente igual a zero, diminuir a espessura da dupla camada elétrica, manter a viscosidade da solução constante, manter o coeficiente de difusão da espécie eletroativa constante, entre outras (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

#### 1.5.5. Agitação do eletrólito

A velocidade de agitação do eletrólito é responsável pela colisão das partículas do metal sobre o catodo e o tempo que as partículas ficarão em contato com o catodo (MASCLAU, 1988 *apud* BATTISTI, 2011). Além disso, a agitação favorece a difusão de íons, a fim de que o pH seja mantido na interface eletrólito/substrato (SILVA, 2011).

Uma maior agitação possibilita uma maior deposição do metal mais nobre, compensando o efeito inverso que é causado pela densidade de corrente. Isso

significa que uma maior velocidade de agitação permite o uso de valores de densidades de correntes mais altas (MARINHO *et al.*, 2002).

Geralmente, o aumento da agitação mecânica do eletrólito causa uma despolarização nas curvas de polarização, o que indica que este parâmetro influencia diretamente na produção de revestimentos de ligas. Em uma pequena proporção, foi observado que o aumento da velocidade de agitação aumenta o transporte de  $\text{Co}^{2+}$  à superfície do substrato, deslocando o regime de limite de corrente para os valores mais elevados de densidade de corrente. Isto causa um aumento no alcance da densidade de corrente controlada por transferência de carga (SILVA *et al.*, 2008).

## 1.6. Tipos de Codeposição

Entende-se como codeposição a deposição conjunta de dois ou mais metais. A produção de revestimentos a partir da codeposição eletroquímica é muito utilizada devido às propriedades das ligas obtidas serem superiores as dos metais sozinhos.

Brenner(1963) subdividiu os processos de eletrodeposição em cinco tipos: codeposição regular, irregular, de equilíbrio, anômala e induzida. Os três primeiros são classificados como um tipo normal de codeposição e os dois últimos são classificados como anormais.

### 1.6.1. Codeposição regular

A codeposição regular é controlada por um processo de difusão. A partir da teoria da difusão é possível prever qual será o efeito das variáveis sobre a composição do banho.

Neste caso, o aumento do teor do metal mais nobre na solução, aumenta a concentração total de íons na solução, diminui a densidade de corrente, com a elevação a temperatura e agitação. A codeposição regular usualmente ocorre quando os potenciais dos metais são distantes e quando os metais não formam soluções sólidas. São exemplos de codeposição regular as ligas de bronze (Cu-Sn) e latão (Cu-Zn)(POPOV, DJOKIĆ, GRGUR, 2002).

### 1.6.2. Codeposição irregular

A codeposição irregular é caracterizada pelo fenômeno da difusão ser menor que o potencial de ativação, conseqüentemente, os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição do depósito são muito menores do que sobre os sistemas de deposição regular de ligas (SIQUEIRA, 2007). Nesse sistema o controle ocorre através das oscilações do potencial do metal em solução. Este tipo de codeposição ocorre com metais que formam soluções sólidas e quando os potenciais dos metais depositados estão próximos. São exemplos de codeposição irregular as ligas de em Cu-Zn e Cu-Sn em solução de cianeto (POPOV, DJOKIĆ, GRGUR, 2002).

### 1.6.3. Codeposição de equilíbrio

A codeposição de equilíbrio é caracterizada pela deposição obtida a partir de uma solução que está em equilíbrio químico com ambos os metais depositáveis, ou seja, a razão molar dos íons metálicos é equivalente à razão dos metais que serão depositados (BRENNER, 1963). O sistema de liga em equilíbrio é único, devido à relação das concentrações dos metais no depósito serem a mesma a existente no banho (PRASAD, 1996 *apud* SANTANA, 2007).

### 1.6.4. Codeposição induzida

Este tipo de codeposição ocorre quando o íon metálico não consegue depositar sozinho, em solução aquosa, e necessita ser codepositado com outro metal (BRENNER, 1963). Um exemplo de codeposição induzida são as ligas de W com os elementos Ni, Co, e Fe (SANTANA *et al.*, 2006). Além destas, as ligas contendo fósforo, boro e molibdênio só podem ser codepositadas desta forma (BRENNER, 1963).

### 1.6.5. Codeposição anômala

A codeposição anômala, também descrita por Brenner *et al.* (1963), caracteriza-se pela deposição preferencial do metal menos nobre ao metal mais nobre. A codeposição anômala ocorre sob certas condições de concentração iônica e das variáveis de deposição. Este tipo de codeposição pode ser observada em eletrólitos contendo sais simples ou íons metálicos complexos. Não ocorre frequentemente, sendo associada à eletrodeposição de ligas que contenham pelo menos um metal do grupo do Fe (Fe, Ni e Co).

Há muitos estudos que buscam elucidar o fenômeno que causa esta anomalia os quais serão melhores discutidos posteriormente neste texto.

## **1.7. Ligas de Zinco**

### 1.7.1. Revestimentos de Zinco

Apesar de pouco nobre, o zinco é um metal econômico, despertando o interesse para os revestimentos de zinco. Estes são comumente utilizados como protetores do aço contra a corrosão, sendo utilizados em chapas, tubos, porcas, arames, arruelas, parafusos, pregos, rebites, ferramentas eletrotécnicas para a indústria aérea e equipamentos isoladores (BATTISTI, 2011), além de indústria automobilística (SHARPLES, 1988 e LAY; ECKLES, 1990 *apud* SANTOS, 1998). A utilização do zinco é uma opção em substituição ao cromo e cádmio, metais muito agressivos ao meio ambiente (ORTIZ *et al.*, 2009).

Os revestimentos de zinco são classificados como camada de sacrifício, de forma a impedir a corrosão do material de base (GENTIL, 2007). Ou seja, a camada do metal formada pelo zinco, torna-se anódica em relação ao metal base (aço), acarretando que, enquanto houver zinco no revestimento, haverá proteção contra a corrosão para o metal de base (SANTOS, 1998). Quando o revestimento de zinco entra em contato com a atmosfera, há inibição do processo de corrosão devido à formação de camadas uniformes e aderentes com propriedades protetoras,

compostas de óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos e cloretos de zinco (BERTAZOLLI, 1987 *apud* SANTOS, 1998).

No entanto, os depósitos de zinco puro possuem menor resistência à corrosão do que os revestimentos obtidos a partir de codepósitos de zinco, quando comparados a proteção corrosiva do material base (SZCZYGIEL, LASZCZYNSKA, TYLUS, 2010; ORTIZ *et al.*, 2009; CHEN, SUN, 2001).

### 1.7.2. Revestimentos de ligas de Zinco

As ligas eletrodepositadas apresentam propriedades superiores a dos revestimentos de elementos individuais. Já foi verificado por vários autores que a adição de elementos na liga aumenta a dureza, a resistência à abrasão, torna a granulação mais refinada, melhora a resistência à corrosão, propriedades ópticas, elétricas e magnéticas (VAGRAMYAN, 1970; FERREIRA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2008; FERNANDES *et al.*, 2004).

A codeposição do zinco com os metais da família do ferro (Co, Ni, Fe, Mn e Cr) são exaustivamente estudados devido ao aumento da proteção anti-corrosiva e a sua aplicação na indústria automobilística (BATAJ *et al.*, 2002; KARAHAN, KARABULUT, ALVER, 2009; SZCZYGIEL, LASZCZYNSKA, TYLUS, 2010; PANAGOPOULOS, LAGARIS, VATISTA, 2011).

De acordo com Brenner (1963), nas condições de eletrodeposição das ligas de Zn com os elementos da família do ferro, a deposição é considerada do tipo anômala, ou seja, o zinco, que é o metal menos nobre tem sua deposição favorecida no catodo. Isto, porém, pode variar de acordo com determinadas condições experimentais aplicadas (KIRILOVA, IVANOV, RASHKOV, 1997; CHEN, SUN, 2001; CARPENTER, FARR, 2007; CHANDRASEKAR, SHANMUGASUGAMANI, PUSHPAVANAM, 2009). Concentração do componente na solução, pH, aditivos orgânicos, temperaturas elevadas são condições que alteram a cinética da eletrodeposição, assim como a composição e morfologia dos revestimentos obtidos. Estas condições podem tanto tornar a deposição normal, como aumentar o conteúdo do metal mais nobre no revestimento (FRATESI, 1997).

São várias as explicações para a ocorrência da deposição anômala. A precipitação e adsorção preferencial de hidróxidos do componente menos nobre



(DAHMS, CROLL, 1965), o efeito dos parâmetros cinéticos das reações catódicas dos metais envolvidos (FELLONI *et al.*, 1987) e formação de fase metálicas em estado metaestável (GLASSTONE, SYMS, 1928) são alguns exemplos de teorias para a explicação desse fenômeno.

Dahms e Croll (1965) estudaram a eletrodeposição de Fe-Ni sobre eletrodo rotatório, com o objetivo de investigar a influência do pH da superfície do catodo sobre o processo de codeposição. Concluíram que a deposição do níquel sobre o substrato seria dificultada pela formação de hidróxido de ferro na superfície do eletrodo de trabalho, causada pelo aumento do pH local, em função da evolução do hidrogênio. Essa teoria foi confirmada por Hall *et al.* (1983) e Grigoryan *et al.* (1989).

Contudo, outros autores mostraram novas evidências, sugerindo outras explicações para a ocorrência da codeposição anômala. Fratesi *et al.* (1997) mostraram que em ligas de Zn-Co obtidas a partir de diferentes temperaturas (25°, 40° e 55°C), sobre condições galvanostáticas e potencioestáticas, usando banhos com a seguinte composição: 31,1-70,0 g/dm<sup>3</sup> ZnCl<sub>2</sub>, 90,7 - 15,2 g/dm<sup>3</sup>CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 26 g/dm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 220 g/dm<sup>3</sup>KCl (pH 4,3; 4,2 e 3,9 para banhos com 10, 30 e 60%Co, respectivamente). A mudança da codeposição normal para a codeposição anômala está relacionada com a mudança de UPD<sup>1</sup> (*under potential deposition* – UPD) para condições termodinâmicas. Em uma faixa de potencial (a partir de -700mV) onde o zinco reduz em condições de UPD, a deposição de ligas de Zn-Co é sempre normal. Esses experimentos corroboraram a suposição de Nicol *et al.* (1976) *apud* Fratesi *et al.* (1997) os quais sugeriram que em produção de revestimentos de Ni-Fe exista um processo de UPD de um metal menos nobre na superfície catódica impedindo a codeposição de um metal mais nobre. Swathirajan *et al.*(1987) *apud* Fratesi *et al.* (1997) sugeriram que em ligas de Zn-Ni há a formação de uma subcamada de zinco depositado antes da camada da liga, indicando que o metal se deposita em potenciais menos negativos que aqueles observados (UPD).

A importância dos parâmetros cinéticos na reação catódica da codeposição anômala de ligas de Zn-Ni também foi destacada. Além do potencial de equilíbrio, a razão entre as densidades de corrente onde dois metais são reduzidos depende da natureza dos metais, além disso, a diferença de potencial que existe na interface, as

---

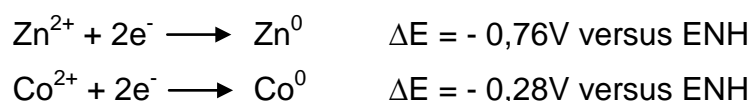
<sup>1</sup>Eletrodeposição do tipo UPD: deposição de metais em substrato metálico à potenciais mais positivos do que o potencial de equilíbrio da Equação de Nernst (KOLB, GERISCHER, TOBIAS, 1978).

suas respectivas densidades de corrente de troca e dos coeficientes de transferência devem ser levados em consideração (FRATESI, ROVENTI, 1989). Para Felloni *et al.* (1987) a codeposição anômala também é explicada pelo desfavorecimento dos parâmetros cinéticos da reação catódica do grupo ferro-metais, que destroem a nobreza termodinâmica desses metais em relação ao zinco. Embora seja possível supor que o bloqueio dos sítios catódicos, e a presença de reações paralelas, por exemplo, possam alterar o processo de transferência de elétrons para a deposição dessas ligas, os autores não especificam quais nem o que alteraria os parâmetros cinéticos da reação catódica.

### 1.7.3. Revestimentos de Zn-Co

O uso de codepósitos de Zn-Co desperta interesse devido à formação de um revestimento com propriedades anticorrosivas e a substituição do revestimento de sacrifício do Zn puro. A adição de cobalto em uma liga de zinco tem como objetivo modificar o potencial de corrosão do depósito, pois a liga se torna um pouco mais nobre do que o zinco puro, tendo como consequência uma taxa de corrosão mais lenta (SPERB, 2001). Revestimentos com baixo teor de cobalto são menos nobres do que o aço e atuam como revestimento de sacrifício. Já os revestimentos com elevado teor de cobalto são mais nobres do que o aço e fornecem uma barreira de proteção a esse substrato (KIRILOVA; IVANOV; RASHKOV, 1997).

Na eletrodeposição de ligas de Zn-Co, o cobalto possui potencial mais positivo, ou seja, é o elemento mais nobre e o esperado é que sua deposição seja preferencial:

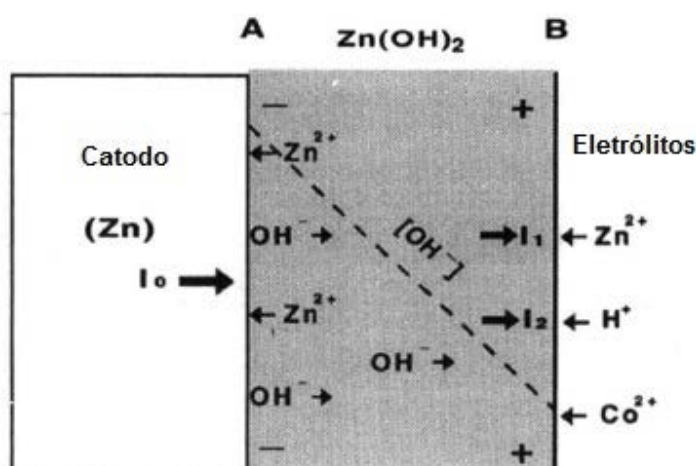


Entretanto, o cobalto é um metal do mesmo grupo do que o ferro e a liga de Zn-Co produzida também é anômala. Fratesi *et al.*(1997) e Kirilova; Ivanov; Rashkov (1997) mostraram que em determinadas condições- como por exemplo, em faixas de densidade de corrente aplicadas e proporções de  $[\text{Zn}^{2+}]$  e  $[\text{Co}^{2+}]$  -a codeposição de

ligas de Zn-Co pode tornar o processo anômalo em normal e revestimentos obtidos possuem uma maior porcentagem do metal mais nobre, respectivamente.

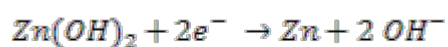
A codeposição anômala de Zn-Co pode ser explicada segundo Higashi *et al.* (1981), pela deposição de hidróxido de zinco, formando um filme na superfície do eletrodo, causada pelo aumento do pH local em função da evolução de hidrogênio. O cobalto se mantém na forma iônica, pois o pH crítico (pH = 6,8) para a precipitação de hidróxido desse metal não é alcançado no catodo (FUKUSHIMA *et al.*, 1983). Yan *et al.* (1997) observaram que a camada de hidróxido de zinco era transitória. Em um potencial crítico, o processo de eletrodeposição se dá em um meio que muda ciclicamente, formando e decompondo a camada de hidróxido de zinco próxima à superfície catódica. Este modelo é sustentado devido às medidas eletroquímicas e observações em microscópios eletrônicos de transmissão. A Figura 7 ilustra as reações que ocorrem no fenômeno da oscilação do hidróxido de zinco.

Figura 7 – Esquema representativo do fenômeno da oscilação do hidróxido de zinco

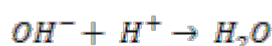
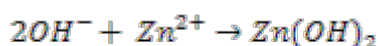


Fonte: adaptada de YAN *et al.*, 1997.

Na Figura 7 é possível notar que a deposição do Zn ocorre na interface A (cátodo/hidróxido), segundo a reação representada abaixo:



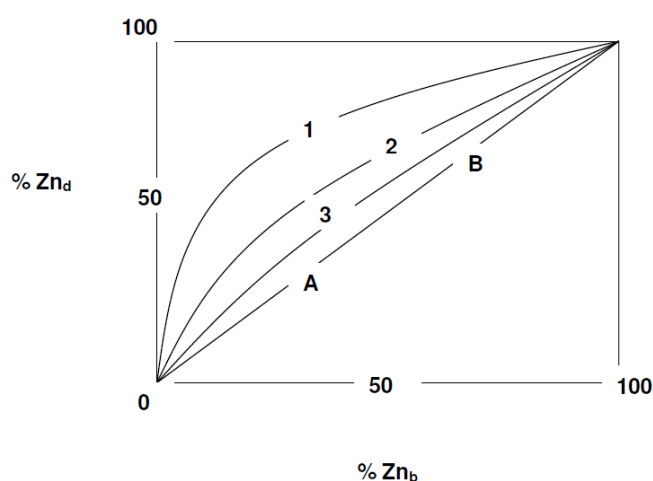
Esta reação ocorre de acordo com uma determinada densidade de corrente, há a migração do  $\text{OH}^-$  até que a camada de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  atinja a interface B (hidróxido/eletrólitos), onde ocorrem as reações:



A partir da reação de formação do  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  é possível notar que a camada do hidróxido pode ser esgotada após um determinado período, mudando de deposição anômala à deposição normal. O  $\text{H}^+$  e  $\text{Co}^{2+}$  seria preferencialmente depositado durante o período em que o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  está esgotado, de acordo com a prioridade de redução, conforme dada por  $\text{H}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . A rápida redução do  $\text{H}^+$  aumenta o pH local novamente e isso provoca uma reformulação do  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  da camada. O processo de deposição normal chega ao fim rapidamente e uma situação anteriormente retratada da redução de  $\text{Zn}^{2+}$  volta a ocorrer (YAN *et al.*, 1997).

A Figura 8 mostra as curvas de composição do codepósito para o caso da liga Zn-Co citada por Brenner (1963).

Figura 8 – Variação da porcentagem de zinco na liga eletrodepositada de Zn-Co, a partir de um banho à base de sulfatos



Fonte: ROQUE, 2010.

A linha AB é a linha de composição referencial (LCR) que indica a condição em que a concentração de zinco no banho ( $\text{Zn}_b$ ) é igual a porcentagem de zinco no

depósito ( $Zn_d$ ). As linhas situadas acima da linha AB indicam deposição preferencial do zinco, isto é deposição anômala (ROQUE, 2010).

Alguns tipos de banhos de eletrodeposição de zinco são comumente citados na literatura.

Banho alcalino: comumente usado em soluções cianídricas. Devido a formação de um complexo Co-Cianeto estável ( $K_f^{Co} = 1,23 \times 10^{19}$ ) (LURIE, 1978), a deposição do cobalto é dificultada e ligas com baixo teor de Co são obtidas (SANTOS, 1998).

Banho alcalino isento de cianeto: para que os íons cobalto sejam mantidos em solução em meio alcalino, é necessário que a solução contenha agentes complexantes. O complexante mais utilizado é o cianeto, porém, vários autores vem testando outros agentes complexantes em meio alcalino, como por exemplo: trietilamina (CHANDRASEKAR; SHANMUGASIGANAMI; PUSHPAVANAM, 2009) glicinato, tartarato, zincato, ácido tartárico, oxalato, glicerol, tiosulfato, carbonatos, pirofosfato, etildiamina (RASHWAN, 2007; GHARAHCHESMEH; SOHI, 2012), entre outros.

Os banhos alcalinos são conhecidos devido a sua ótima distribuição do revestimento. Em comparação com os banhos ácidos, possuem baixa eficiência catódica, excelente poder de penetração e seu custo é baixo (CROTTY, GRIFFIN, 1997 *apud* SPERB, 2001). O poder de penetração pode ser definido como a habilidade da solução de deposição minimizar os efeitos da distância entre anodo e catodo.

Santos (1998) afirmou que as propriedades dos revestimentos obtidos em banhos alcalinos isento de cianeto apresentam boa resistência à corrosão.

Banho ácido: O processo ácido possibilita a aplicação de uma ampla faixa de densidade de corrente, maior eficiência catódica (KIRILOVA, IVANOV, RASHKOV, 1997; CHANDRASEKAR, SHANMUGASIGAMANI, PUSHPAVANAM, 2009), sendo muito utilizado na deposição sobre aços endurecidos e ferro fundido. (SPERB, 2001)

Os banhos ácidos à base de cloreto são utilizados na produção de revestimentos de Zn-Ni como uma opção às ligas tóxicas de cádmio e cádmio-titânio. Seus depósitos possuem estrutura contínua, nivelada, homogênea, com

grãos refinados, sem defeitos ou inclusão e são considerados equivalentes ou superiores às ligas tóxicas de Cd e Cd-Ti em termos de corrosão e baixa fragilização.

Banhos ácidos de zinco, à base de sulfatos, sem agente refinadores de grãos produzem revestimentos de maior dureza em altos valores de densidade de corrente, alterações de pH causam pouco efeito na dureza do revestimento obtido (SPERB, 2001). Estes banhos ácidos à base de sulfatos possuem um pequeno poder de penetração, não sendo geralmente utilizados pela indústria automobilística para revestimento de peças complexas (SANTOS, 1998).

Kirilova; Ivanov; Rashkov (1997) obtiveram depósitos de Zn-Co com teores de cobalto entre 1 - 6,5%*m/m* a partir de um banho de Zn-Co à base de sulfatos e cloretos e em corrente contínua. Os depósitos obtidos foram mais resistentes à corrosão que aqueles de zinco puro.

A codeposição anômala de ligas de Zn-Co em substratos de carbono vítreo, cobre e níquel em um banho de cloreto foi estudada por Gómez, Alcobe, Vallés (2001). A partir da voltametria de redissolução foram observados três picos de oxidação, sendo dois em potenciais mais negativos, referentes à oxidação do zinco na liga, e um mais positivo correlacionado com a do cobalto poroso. Os resultados mostraram que, independentemente do substrato, o processo de deposição se inicia com a deposição de cobalto e em seguida há o favorecimento da deposição de Zn, tornando a deposição anômala.

Ramanauskas *et al.* (2004) estudaram o efeito do tratamento térmico sobre revestimentos de Zn, Zn-Co, Zn-Fe e Zn-Ni em substrato de aço carbono, obtidos a partir de soluções alcalinas, livre de cianeto, contendo 10 g/L ZnO, 100 g/L NaOH, aditivos orgânicos e os íons dos elementos formadores da liga, em uma faixa de temperatura de 200°C a 300°C. Foi observado que o tratamento térmico não surtiu um efeito significativo sobre a morfologia dos depósitos de Zn e da liga Zn-Co, porém originou a formação de compostos intermetálicos de Zn-Fe, causada pela interdifusão na interface substrato/revestimento.

A caracterização de revestimentos de Zn-Co e Zn-Co-Fe a partir de banhos de ácido clorídrico (pH=3,6) foram produzidos em corrente contínua, por Lodhi *et al.* (2008), que demonstraram que a morfologia dos depósitos é muito influenciada pela variação do teor de Co na liga, pois o aumento do teor deste elemento aumenta o tamanho do grão obtido. Os revestimentos produzidos que continham até 3,0%*m/m*

Co apresentaram grãos de forma angular/plaquetas. O aumento do %m/m Co para 10% resultou na mudança de grãos de forma angular para nodular. Entre 10%m/m Co e 29%m/m Co os grãos dos depósitos obtidos corresponderam dois tipos de grãos: angular e nodular.

Panagopoulos, Lagaris e Vatista (2011) estudaram ligas de Zn-Co em aço empregando banhos de sulfato, em corrente contínua, e encontraram a presença de fase  $\gamma_2$  intermetálica  $Zn_{13}Co$ . Concluíram, após avaliação em solução de NaCl(0,1M) com valores de pH iguais a 3, 7 e 13, que a resistência à corrosão dos depósitos produzidos em banhos alcalinos e ácidos é menor do que a dos produzidos em banhos neutros. Tal comportamento foi explicado pela formação de um filme passivo estável na superfície do revestimento, constituído de  $Zn(OH)_2$ , ZnO, ou ambos. Os revestimentos de Zn-Co atuaram como camada de sacrifício para o substrato aumentando a resistência à corrosão.

Já Tomachuk *et al.* (1999) produziram revestimentos de Zn-Co em meio de cloreto (pH = 4,0) empregando corrente pulsada simples e reversa. Os depósitos produzidos por corrente pulsada apresentaram melhor aderência, homogeneidade, com uma porosidade mais baixa do que aqueles obtidos com corrente contínua.

Fei e Wilcox (2005) utilizaram banhos de Zn-Co à base de sulfatos, livres de aditivos e afirmam que a utilização de técnicas de pulso com corrente reversa é uma outra alternativa para a obtenção de depósitos onde o teor de cobalto possa variar entre 10% e 90%, dependendo da densidade de corrente. Obteve-se depósito com tamanho de grão, aparência da superfície e tensões internas melhoradas quando comparados aos obtidos pulso simples.

A eletrodeposição de Zn-Co, a partir de corrente pulsada, com uma solução contendo 9–12 g/L ZnO, 0,95–32 g/L  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ , 90–120 g/L NaOH, 15–30 ml/L trietilamina, foi testada por Chandrasekar, Shanmigasiganami, Pushpavanam (2009). Os parâmetros estudados foram:  $t_{off} = 6-60,7ms$ ,  $t_{on} = 6-15ms$  e  $I_p = 2-13A/dm^2$ , além de outros ensaios com os seguintes parâmetros fixos:  $t_{off} = 21ms$ ,  $t_{on} = 6ms$  e  $I_p = 5A/dm^2$ . Os depósitos obtidos a partir de eletrólitos sem aditivos e com o aditivo álcoolpolivinílico (PVA) e piperonal (PIP) também se apresentaram mais refinados aderentes e brilhantes. O aumento da densidade de corrente de pico ( $I_p$ ) apresentou relação direta com o refinamento dos grãos e foi suficiente para obter depósito de alta qualidade, em comparação com CC.

Gharahcheshmeh e Sohi (2012) produziram revestimentos, a partir de corrente pulsada, de ligas Zn-Co sobre substrato de aço em um banho livre de cianeto alcalino, contendo glicina (2M) como agente complexante. Os resultados mostraram que a densidade de corrente de pico ( $I_p$ ) e o tempo de pulso catódico ( $t_{on}$ ) tiveram efeito significativo sobre a composição da liga e morfologia dos depósitos. Enquanto que o tempo de pulso anódico ( $t_a$  ou  $t_{off}$ ) apresentou um efeito pequeno sobre os mesmos aspectos. O aumento da densidade de corrente de 110 para 220 mA/cm<sup>2</sup>, diminuiu o tamanho do grão. Valores acima deste fizeram com que o tamanho de grão do depósito fosse aumentado. A resistência à corrosão dos depósitos, em um meio 3,5% m/m de NaCl, também sofreu influência destes parâmetros e o revestimento contendo 2,35% m/m Co foi aquele que apresentou a maior resistência à corrosão devido à sua estrutura de única fase  $\eta$ -Zn<sub>13</sub>Co e sua boa morfologia. Resultando em aceleração da formação de um filme protetor estável e passivo

Lichušina *et al.* (2008) compararam revestimentos produzidos em corrente contínua e corrente pulsada, a partir de eletrólito alcalino, em solução de CoSO<sub>4</sub>, ZnO, NaOH e uma amina como agente complexante. Foram obtidos revestimentos de Zn-Co ricos em cobalto (15% m/m), para ambos os tipos de corrente aplicadas. Os revestimentos eletrodepositados apresentaram boa aparência e uma elevada resistência à corrosão, em um meio 1,5% m/m NaCl, a qual é relacionada com a presença de uma única fase gama Zn<sub>21</sub>Co<sub>5</sub> ( $2\theta \approx 43^\circ$ ) obtida em ensaios de corrente contínua, confirmada por análises de difração de raios x (DRX). Nos ensaios de corrente pulsada também observou-se a presença desta fase. Porém, esses ensaios conduziram a uma estrutura mais policristalina, enquanto que para os ensaios empregando corrente contínua, foi observada uma estrutura uniforme.

Stankevičiūtė *et al.* (1998) também compararam revestimentos de Zn-Co produzidos a partir corrente contínua e corrente pulsada sobre ouro, utilizando uma microbalança de cristal de quartzo, em um banho contendo: 70g/dm<sup>3</sup> de ZnSO<sub>4</sub>, 30g/dm<sup>3</sup> de CoSO<sub>4</sub>, 150g/dm<sup>3</sup> de KCl, 20g/dm<sup>3</sup> de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 4g/dm<sup>3</sup> de benzidilacetona, 6g/dm<sup>3</sup> benzoato de sódio, 6g/dm<sup>3</sup> acetato de zinco e 6g/dm<sup>3</sup> polietileno glicol, em pH ácido (5,0). Os revestimentos obtidos foram anômalos para ambas as formas de aplicação da corrente. Obteve-se revestimentos com maior teor de Co II maior do que os revestimentos obtidos por corrente contínua. A obtenção de



revestimentos anômalo é explicada pelos autores pela oscilação do hidróxido de zinco.

#### 1.7.4. Uso de agente complexante

Para que haja a produção de revestimentos de ligas metálicas é necessário que os potenciais de redução dos íons metálicos componentes da liga sejam aproximados (SENNA; DIAZ; SATHLER, 2003). Isto pode ser feito através do emprego de agentes complexantes, que atuam na redução da atividade do cátion mais nobre em solução (VAGRAMYAN, 1970). Além disso, em meios alcalinos, os agentes complexantes são necessários para manter os cátions com características não anfipróticas em solução, como é o caso do  $\text{Co}^{2+}$ .

O agente complexante mais comumente utilizado é o cianeto, um banho com elevada taxa de toxicidade comprovada. Por isso, muitos estudos são desenvolvidos na busca de uma opção para a não utilização de banhos contendo cianeto. Os banhos à base de citrato de sódio tem demonstrado ser muito interessantes para essa finalidade produzindo depósitos de várias ligas com boa qualidade, mesmo em elevados valores de densidade de corrente, além do fato de tais banhos apresentarem baixa toxicidade e elevada estabilidade (FERREIRA *et al.*, 2007).

Trabalhos do nosso grupo de pesquisa mostraram resultados satisfatórios usando citrato de sódio como agente complexante. Silva *et al.* (2008) obtiveram revestimentos de liga Cu-Co a partir de banhos de citrato de sódio (1M) com elevada resistência à corrosão em meio 0,5M de NaCl. Banhos à base de citrato de sódio foram utilizados também para a obtenção de revestimentos de liga de Cu-Zn com e sem aditivos (FERREIRA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2010 e GARCIA *et al.*, 2013).

Ferreira *et al.* (2007) utilizaram banhos contendo 0,02 mol/L de  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,20 mol/L de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e diferentes concentrações de citrato de sódio (0,05; 0,10; 0,50; 1,00 mol/L) em diferentes agitações para o banho (0 a 400 rpm). Entretanto, os banhos contendo menores concentrações do agente complexante se mostraram instáveis, impedindo a reprodutibilidade dos resultados. Tendo em vista este fato, utilizaram apenas os banhos com as duas maiores concentrações de citrato de sódio, em um planejamento fatorial  $2^2$ . Observando que na solução contendo elevada quantidade de citrato há influência positiva quadrática e da

densidade de corrente de cobre, provavelmente devido à melhora na redução de Cu-citrato complexos diretamente incluídos no depósito.

Silva *et al.* (2010) compararam banhos contendo 0,02 mol/L de  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,20 mol/L de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 1,0 mol/L de citrato de sódio sem aditivos e banhos contendo os aditivos cisteína (0,001 mol/L) e benzotriazol (0,001 mol/L), em diferentes banhos e observaram que os revestimentos produzidos com cisteína apresentaram o melhor desempenho anticorrosivo dentre todas as condições estudadas. Estudos similares foram produzidos por Garcia *et al.* (2013), utilizando as mesmas concentrações de  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e de citrato de sódio. Entretanto, utilizaram como aditivos cisteína (0,001 mol/L) e álcool alílico (0,07 mol/L). Os depósitos obtidos a partir de banhos contendo cisteína obtiveram baixa proteção anticorrosiva em comparação ao banho sem aditivos, este resultado foi relacionado com a grande quantidade de rachaduras observadas. Já os depósitos obtidos a partir de banhos contendo álcool alílico apresentaram proteção anticorrosiva similar a do banho sem aditivos, porém apresentaram maior brilho, superfície com grãos pequenos, sem rachaduras ou poros.

Belevskii, Yshchenlo e Dikusar (2012) utilizaram banhos à base de citrato para a obtenção de revestimentos de Co-W, com banhos compostos por 0,2 mol/L  $\text{CoSO}_4$ , 0,2 mol/L  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 0,65 mol/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,04 mol/L ácido cítrico, e 0,25 mol/L citrato de sódio, com pH entre 5 e 8. Observaram que a eletrodeposição da liga de Co-W acontece a partir do complexo de citrato  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$  o que pode sugerir que a composição do revestimento é dada pelo complexo heteropolinuclear.

Os banhos cianídricos têm sido substituídos por banhos ácidos aditivados (FERNANDES, 2004) ou banhos alcalinos isentos de CN<sup>-</sup> (SANTOS, 1998).

Mouanga *et al.* (2006) utilizaram cumarina como aditivo em um banho composto por: 65g/L de  $\text{ZnCl}_2$ , 200g/L de KCl, 20g/L de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 1g/L de cumarina, e obtiveram ligas de Zn-Co com excelentes estruturas e grãos refinados. Além disso, verificaram que a cumarina afeta apenas a redução do Zn, sendo responsável pelo refinamento dos grãos e aumento da eficiência de corrente catódica.

Segundo Karahan, Çetinkara e Guder (2008), o uso de banhos de citrato (25g/L) para a obtenção de ligas de Zn-Fe e Zn-Fe-Ni com presença e ausência de gelatina permitiu obter um incremento na resistência à corrosão, em um meio 3,5% m/m NaCl, dos eletrodepósitos de Zn e das referidas ligas. Revestimentos de Zn-Co com teores de Co de 2,5% m/m e 4,3% m/m na liga foram obtidos sobre aço, a

partir de banhos contendo 0,1M sulfato de cobalto, 0,5M sulfato de zinco, 0,5 g/L sulfato de sódio, 25 g/L citrato de sódio e diferentes concentrações de ácido bórico (0, 20, 40, 60 e 80 g/L). Os revestimentos obtidos eram brilhosos, compactos e após serem testados em meio de NaCl (3%*m/m*) foram considerados aptos para serem utilizados como camada de sacrifício para o aço contra a corrosão(KARAHAN; ÇETINKARA, 2011).

Michael e Radhakrishna (1998) utilizaram em substratos de aço carbono, banhos de citrato (6g/L) para a obtenção de ligas depositadas de Zn-15%Ni e Zn-0,8%Co em meio de sulfato, com tratamento térmico, com o objetivo de aplicar estas em peças automobilísticas. Os revestimentos obtidos apresentaram menor teor do metal mais nobre, o Co. A análise de DRX confirmou a obtenção de uma liga de única fase ( $\gamma$ ) relacionada com proteção à corrosão em meio de 0,5M de NaCl. O tratamento térmico diminuiu ligeiramente a proteção galvânica dos depósitos de ligas, porém aumentaram a estabilidade do produto de passivação resultante da oscilação do hidróxido de zinco.

Banhos de citrato de sódio foram utilizados para estudar os efeitos da introdução do molibdênio como componente de liga para revestimentos de ligas de Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Ni-Mo e Zn-Co-Mo, comprovando que há alteração da morfologia dos revestimentos com a presença de Mo. Verifica-se, também um aumento na proteção à corrosão em meio de 0,5M de NaCl, sendo os revestimentos de ligas ternárias caracterizados por apresentarem superfícies com grãos mais refinados (SZCZGIEL,LASZCZYNSKA, TYLUS, 2010).

### **1.8. Técnicas de varredura**

As técnicas de varredura são as mais utilizadas para estudar os processos do eletrodo. A principal utilização para as técnicas de varredura de potencial é para a determinação dos mecanismos de reações eletroquímicas, com o objetivo de identificar espécies presentes em solução e análise semi-quantitativa de velocidades de reações.

Estas técnicas consistem na variação de um potencial em relação ao tempo, ao eletrodo de trabalho, enquanto são feitas leituras de corrente. Ocorrem reações

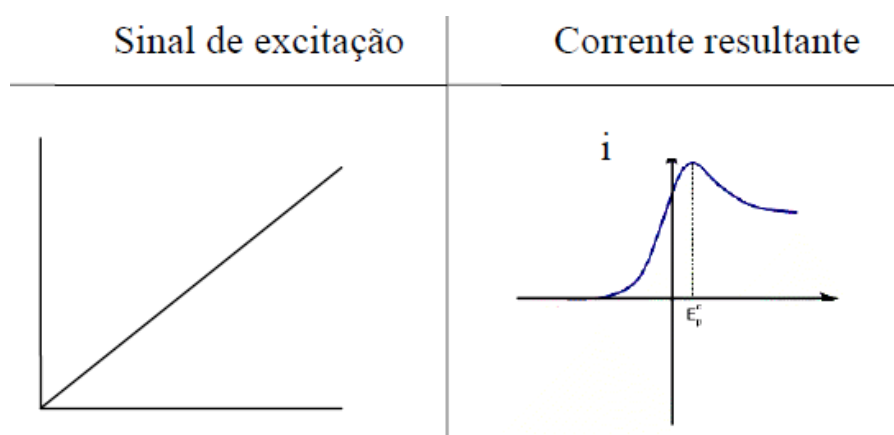
de oxidação ou de redução de espécies eletroativas na solução, chamadas de reações faradaicas. Tais reações são provavelmente causadas pela adsorção de espécies, relacionadas com o potencial e com uma corrente capacitiva devido à dupla camada (BRETT; BRETT, 1993).

### 1.8.1. Voltametria Linear

Na voltametria linear a varredura de potencial é feita em uma única direção, terminando em um potencial final,  $E_f$ . A técnica permite a utilização de altos valores para a varredura, entretanto não é uma técnica com grande sensibilidade.

Este é um método antigo e simples onde a resposta é dada em um voltamograma ( $I \times E$ ), a transferência de massa do processo ocorre por difusão e a Figura 9 demonstra um exemplo do sinal de excitação e da resposta obtida.

Figura 9 - Exemplo de sinal de excitação e corrente resultante para uma varredura linear.



Fonte: PACHECO, 2004.

A baixa sensibilidade da técnica é devido à corrente residual, pois o valor da corrente faradaica residual ( $I_F$ ) diminui mais lentamente do que a da corrente capacitiva ( $I_{CC}$ ), permitindo uma medição discriminatória entre elas. Como a  $I_F$  ocorre devido à presença de impurezas e o oxigênio dissolvido, esta pode ser eliminada ou reduzida com a utilização de reagentes mais puros e remoção do oxigênio. Assim, a

corrente capacitiva é a principal componente da corrente residual que limita a sensibilidade da voltametria linear.

### **1.9. Caracterização dos revestimentos produzidos**

Os revestimentos produzidos através da eletrodeposição são, geralmente, caracterizados pelas seguintes técnicas:

#### **1.9.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito importante para a caracterização dos materiais metálicos devido à possível observação da morfologia, constituição e distribuição das fases, trincas, discordâncias, espessura e profundidade de foco para as camadas superficiais.

Seu uso é aconselhado devido a sua aparência tridimensional da imagem das amostras. Este é um resultado direto da grande profundidade de campo o qual permite a análise com pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste na emissão de elétrons, através de um filamento de tungstênio (W) aquecido, mediante a aplicação de uma diferença de potencial. A variação de tensão provoca o aquecimento do filamento, criando uma alta tensão entre filamento e anodo que acelera o feixe, que é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um ponto (do inglês, *spot*) de cerca de 4nm. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

Como a imagem é resultado da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra, ela pode apresentar diferentes características. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons

secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

### 1.9.2. Espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS)

A análise a partir da espectrometria de energia dispersiva de raios-x é uma ferramenta complementar do MEV que desperta muito interesse para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, possibilitando a identificação qualitativa da composição da amostra, em pontos específicos da imagem (CRUZ *et al.*, 2006).

Esta técnica utiliza o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ), dada pela relação (9):

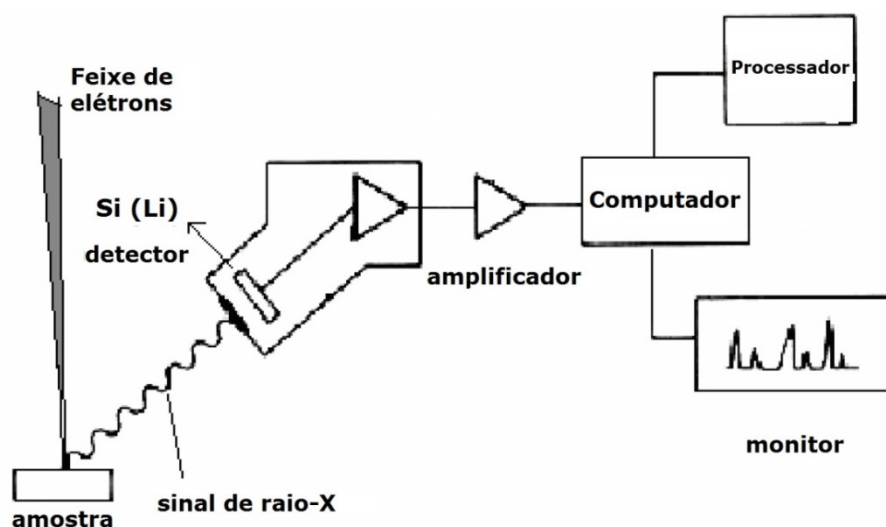
$$E = h \nu \quad (9)$$

Onde: “h” = constante de Planck.

Fótons com energias que correspondem ao espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, quando voltam para o estado fundamental, emitem fótons indicando as energias características do átomo. Assim os fótons são identificados de acordo com a sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo (MORA, 2010).

O conjunto *hardware* e *software* do sistema adquire e gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra. A Figura 10 exemplifica o sistema de funcionamento de EDS.

Figura 10 – Esquema da análise de raios-X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS).



Fonte: Adaptado de KESTENBACH, 1994 *apud* DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007.

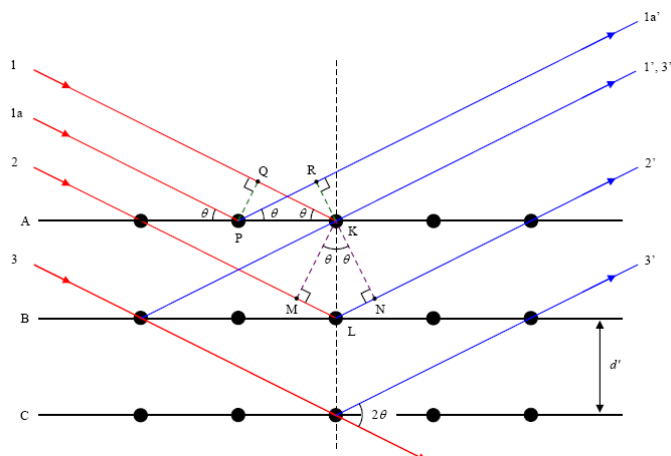
### 1.9.3. Difração de raios-X (DRX)

Após o conhecimento da composição química do revestimento obtido, determina-se a natureza da estrutura deste composto cristalino a partir do DRX. O uso do DRX é indicado para a determinação da cristalinidade, da estrutura do material, do tamanho do cristalito, além da identificação das fases presentes na amostra. É possível comparar o difratograma de uma fase à uma impressão digital.

Existe uma coleção de dados de difração de raios-x publicada e revisada anualmente que utiliza um sistema de classificação padrão. Cada padrão de difração é caracterizado por um conjunto de distâncias interplanares e suas correspondentes intensidades relativas.

Quando um feixe de raios X de um comprimento de onda específico incide em um material, os raios X se espalham em todas as direções. Grande parte de tal radiação espalhada por um átomo é anulada por outro átomo. Porém, alguns raios X incidem em determinados planos cristalográficos e estes são reforçados, formando uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal (CULLITY, 1978). A Figura 11 representa a difração de raios x.

Figura 11 - Esquema da difração de Bragg.



Fonte: Disponível em:

<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:8rWi7dty5psJ:lucasmximoalves.files.wordpress.com/2010/03/1a-aula-teorica-difracao-de-raios.doc+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 06 jan. 2013.

Quando a diferença de fase entre os raios difratados for um número inteiro de comprimento de onda haverá interferência construtiva, definida pela lei de Bragg e demonstrada em (10) (CULLITY, 1978):

$$n\lambda = d \sin \theta \quad (10)$$

Onde:  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X (Å)

$d$  = distância interplanar

$\theta$  = ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente.



## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Eletrodos de trabalho

Em processos galvânicos, a superfície do material passa por um processo de limpeza da superfície do material, que tem por finalidade remover as sujeiras ou materiais estranhos à superfície. Esse processo pode ser de três tipos: físico/mecânico, químico ou eletroquímico. Entre os processos mecânicos, temos o lixamento e o polimento em máquinas politrizes, vibroacabamento e tamboreamento (LISBOA; BARIN, 2009).

#### 2.1.1. Eletrodo de grafita

Para os ensaios de voltametria foram utilizados como eletrodo de trabalho um eletrodo de grafita embutido em vidro e resina, com área exposta de  $0,28 \text{ cm}^2$ . Estes eletrodos foram mecanicamente polidos em lixas d'água com granulometria de 600 mesh, sendo em seguida lavados com água deionizada, álcool etílico e secos antes da imersão em cada uma das soluções analisadas.

#### 2.1.2. Eletrodo de aço-carbono

Para as curvas de polarização e para os ensaios de eletrodeposição foram utilizados discos de aço carbono AISI 1020, com área exposta de  $4,9 \text{ cm}^2$ . Estes eletrodos também foram previamente polidos de forma mecânica em lixas d'água com granulometria de 100 a 600 mesh. Após o polimento, os discos de aço carbono foram desengordurados em solução contendo 40 g/L de NaOH e 0,5 g/L de lauril sulfato de sódio, a  $80^\circ\text{C}$  por 10 minutos, sendo posteriormente lavados com água deionizada, álcool etílico e por fim secos.

Os eletrodos de trabalho foram pesados anteriormente aos ensaios de eletrodeposição e, após, os mesmos foram lavados com água deionizada, álcool etílico, secos e novamente pesados.

## 2.2. Contra eletrodo

Em todos os ensaios eletroquímicos foram utilizados um contra eletrodo de platina. Para os voltamogramas cíclicos, ensaios de polarização, ensaios de eletrodeposição em corrente contínua e ensaios de polarização, foi utilizada uma rede cilíndrica de platina. Para os ensaios de eletrodeposição em corrente pulsada foi utilizado um fio de platina em forma espiral.

O contra eletrodo foi decapado por 1 minuto em solução contendo 20% v/v de  $\text{HNO}_3$  sendo em seguida lavados com água deionizada, álcool etílico e por fim secos.

## 2.3. Eletrodo de referência

Exceto para os ensaios de corrosão, onde se utilizou eletrodo de calomelano saturado (ECS)<sup>2</sup>, o eletrodo de referência utilizado nos ensaios foi o sulfato mercurioso saturado (ESS)<sup>3</sup>.

## 2.4. Célula Eletroquímica

Para os ensaios de voltametria cíclica e para as curvas de polarização potenciodinâmicas foi utilizada uma célula de vidro de Pyrex, com capacidade de 400mL, com uma tampa contendo três orifícios para a entrada dos respectivos eletrodos.

Para as curvas de polarização catódica galvanostática e ensaios de eletrodeposição foram utilizada uma cuba retangular com tampa, de capacidade de 500mL, contendo um cachimbo para o encaixe do eletrodo de trabalho e orifícios para a entrada dos eletrodos.

Os ensaios de corrosão utilizaram uma cuba similar àquela para os ensaios de eletrodeposição, porém com capacidade de 250 mL.

---

<sup>2</sup> ECS - DDP para o eletrodo de hidrogênio (ENH) = 0,242V

<sup>3</sup> ESS - DDP para o eletrodo de hidrogênio (ENH) = 0,656V

Em todos os ensaios realizados, se utilizou um sistema de três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e o eletrodo de referência.

## 2.5. Soluções eletrolíticas utilizadas

Os ensaios de voltametria foram realizados com todas as soluções descritas na Tabela 1.

**Tabela 1**– Composição química dos eletrólitos estudados

| Solução | Composição (mol/L)                   |                                      |  | pH   |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|------|
|         | CoSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O | ZnSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O | Na <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> |      |
| 1       | 0,05                                 | 0,05                                 | 0,10   | 6,23 |
| 2       | 0,10                                 | 0,05                                 | 0,10   | 5,63 |
| 3       | 0,05                                 | -                                    | 0,10   | 6,50 |
| 4       | 0,10                                 | -                                    | 0,10   | 5,52 |
| 5       | -                                    | 0,05                                 | 0,10   | 6,45 |

Os pHs das soluções foram obtidos por medidas diretas e não foram ajustados.

Para as voltametrias, todas as soluções foram utilizadas, enquanto que para as curvas de polarização galvanostáticas e para os ensaios de eletrodeposição foram utilizadas as soluções 1 e 2 da Tabela 1 descrita anteriormente.

Baseado em dados da literatura, para os ensaios de corrosão, o sistema aço carbono/revestimento foi imerso em uma solução de NaCl 0,5 mol/L (pH = 7,06).

## 2.6. Técnicas utilizadas

### 2.6.1. Voltametria Linear

A voltametria linear foi realizada no mesmo sistema que as voltametrias cíclicas. Com velocidade de varredura de 1mV/s, variando-se o potencial de 0  $V_{ESS}$  a -1,6  $V_{ESS}$ .

### 2.6.2. Curvas de Polarização Galvanostática

As curvas de polarização galvanostática foram levantadas em temperatura ambiente, sob agitação constante de um agitador magnético (intensa, mas não turbulenta), com um intervalo de densidade de corrente de 0,1 a 120  $A/m^2$  em um potenciostato/galvanostato PT-05, desenvolvido especialmente para esse estudo.

Estes experimentos tiveram como objetivo selecionar os valores de densidade de corrente para os ensaios de eletrodeposição, além de verificar o efeito da composição do banho no processo de eletrodeposição da liga Zn-Co.

### 2.6.3. Ensaio de Eletrodeposição por Corrente Contínua

A partir da curva de polarização galvanostática, foram selecionadas quatro valores de densidades de corrente com as quais foram realizados os ensaios de eletrodeposição por corrente contínua e pulsada. Os valores de densidade de corrente ( $I$ ) utilizados nos ensaios de eletrodeposição foram: 10,0  $A/m^2$ ; 20,0  $A/m^2$ ; 40,0  $A/m^2$ ; e 80,0  $A/m^2$ . Os ensaios foram realizados nas condições descritas na Tabela 2, em triplicata, empregando-se os eletrólitos apresentados na Tabela 1.

O tempo de cada deposição, para ambas as correntes utilizadas, foi determinado pela Lei de Faraday descrita por (11):

$$m = \frac{M \times i \times t}{z \times F} \quad (11)$$

Onde:  $m$  = massa teórica desejada (g)  $\rightarrow$  10 mg

$M$  = massa atômica proporcional (50% Zn 50% Co) aos elementos da liga

$i$  = corrente aplicada (A)

$t$  = tempo de cada eletrodeposição (s)

$z$  = número de elétrons envolvidos

$F$  = constante de Faraday  $\approx 96500C$

Tabela 2 – Condições para a produção de revestimentos de Zn-Co com corrente contínua

| Ensaio | [Co <sup>2+</sup> ] (mol/L) | I (A/m <sup>2</sup> ) |
|--------|-----------------------------|-----------------------|
| 1      | 0,050                       | 10,0                  |
| 2      | 0,050                       | 20,0                  |
| 3      | 0,050                       | 40,0                  |
| 4      | 0,050                       | 80,0                  |
| 5      | 0,100                       | 10,0                  |
| 6      | 0,100                       | 20,0                  |
| 7      | 0,100                       | 40,0                  |
| 8      | 0,100                       | 80,0                  |

Fonte:

Estes ensaios foram realizados no mesmo equipamento utilizado para as curvas de polarização galvanostática, em temperatura ambiente e sob agitação constante. A Figura 12 representa os sistemas utilizados no potenciostato/galvanostato PT-05.

Figura 12 – Sistema utilizado para os ensaios de polarização galvanostática e eletrodeposição no potenciostato/galvanostato PT-05.



Fonte:

#### 2.6.4. Ensaio de Eletrodeposição por Corrente Pulsada

Os ensaios de eletrodeposição por corrente pulsada simples, na forma de onda quadrada, foram realizados sob agitação constante e em temperatura ambiente, empregando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302. A forma da onda foi verificada com o auxílio de um osciloscópio digital TEKTRONIC TDS1001B.

As densidades de corrente aplicadas foram as mesmas utilizadas para os ensaios em corrente contínua e, assim como foi definido para estes ensaios, os experimentos em corrente alternada foram realizados em triplicata. Foram selecionadas quatro valores de frequências (**F**) para o pulso: 100, 500, 1000 e 2000 Hz. Os ensaios foram realizados nas condições descritas na Tabela 3, empregando-se as soluções 1 e 2 apresentadas na Tabela 1.

Tabela 3 – Condições para a produção de revestimentos de Zn-Co com corrente pulsada

| Ensaio | F (Hz) | $I_m$ (A) | $I_o$ (A/m <sup>2</sup> ) | $t_{total}$ (ms) | $t_{on}$ (ms) | $I_c$ (A) | $t_{off}$ (ms) | $I_a$ (A) |
|--------|--------|-----------|---------------------------|------------------|---------------|-----------|----------------|-----------|
| A      | 100    | 0,0049    | 10                        | 10               | 3             | 0,01633   | 7              | 0         |
| B      |        | 0,0098    | 20                        | 10               | 3             | 0,03267   | 7              | 0         |
| C      |        | 0,0196    | 40                        | 10               | 3             | 0,06533   | 7              | 0         |
| D      |        | 0,0392    | 80                        | 10               | 3             | 0,13067   | 7              | 0         |
| E      | 500    | 0,0049    | 10                        | 2                | 0,6           | 0,01633   | 1,4            | 0         |
| F      |        | 0,0098    | 20                        | 2                | 0,6           | 0,03267   | 1,4            | 0         |
| G      |        | 0,0196    | 40                        | 2                | 0,6           | 0,06533   | 1,4            | 0         |
| H      |        | 0,0392    | 80                        | 2                | 0,6           | 0,13067   | 1,4            | 0         |
| I      | 1000   | 0,0049    | 10                        | 1                | 0,3           | 0,01633   | 0,7            | 0         |
| J      |        | 0,0098    | 20                        | 1                | 0,3           | 0,03267   | 0,7            | 0         |
| L      |        | 0,0196    | 40                        | 1                | 0,3           | 0,06533   | 0,7            | 0         |
| M      |        | 0,0392    | 80                        | 1                | 0,3           | 0,13067   | 0,7            | 0         |
| N      | 2000   | 0,0049    | 10                        | 0,5              | 0,15          | 0,01633   | 0,35           | 0         |
| O      |        | 0,0098    | 20                        | 0,5              | 0,15          | 0,03267   | 0,35           | 0         |
| P      |        | 0,0196    | 40                        | 0,5              | 0,15          | 0,06533   | 0,35           | 0         |
| Q      |        | 0,0392    | 80                        | 0,5              | 0,15          | 0,13067   | 0,35           | 0         |

Fonte:

A densidade de corrente média ( $I_m$ ) e a densidade de corrente catódica ( $I_c$ ) foram calculadas a partir das equações (7) e (8) descritas anteriormente. Como no presente trabalho optou-se por utilizar corrente pulsante simples, ou seja, pulsos catódicos seguidos de um período de corrente nula, a densidade de corrente anódica ( $I_a$ ) foi sempre nula.

Baseando-se em dados de Chandrasekar e Pushpavanam (2008) e Lago (1993) adotou-se como ciclo de trabalho ( $\gamma$ ) um valor fixo de 30%.

#### 2.6.5. Teor dos elementos na liga

Os teores dos elementos formadores da liga foram obtidos, após dissolução dos revestimentos obtidos em ácido nítrico 20%v/v, e determinados por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS)(Perkin-Elmer AAnalyst 300).

Estas análises tiveram como objetivo avaliar a influência dos parâmetros de deposição variados ( $I$ ,  $[Co^{2+}]$  e  $F$ ) sobre as variáveis estudadas, isto é, eficiência de corrente catódica ( $E_f$ ) e teores dos metais na liga (**%m/m Zn** e **%m/m Co**).

A  $E_f$  foi obtida pela divisão da massa total dos elementos obtida a partir da espectrometria de absorção atômica por chama e a massa teórica (10mg), como demonstrado em (12):

$$E_f = \frac{m_{Co} + m_{Zn}}{10} \times 100\% \quad (12)$$

O teor de cada metal (**%m/m Co** e **%m/m Zn**) no revestimento foi calculado a partir das equações (13) e (14), respectivamente.

$$\%m/mCo = \frac{m_{Co}}{m_{Co} + m_{Zn}} \quad (13)$$

$$\%m/mZn = \frac{m_{Zn}}{m_{Co} + m_{Zn}} \quad (14)$$

### 2.6.6. Transientes galvanostáticos

A partir dos experimentos de eletrodeposição por corrente contínua, foram obtidos os transientes galvanostáticos, utilizando a média dos potenciais lidos nas triplicatas para cada tempo de deposição empregado. Estes transientes não foram levantados para as eletrodeposições realizadas em corrente alternada porque o tempo sem aplicação de corrente ( $t_{off}$ ) seria contabilizado nas curvas.

### 2.6.7. Curvas parciais

A partir dos cálculos de eficiência de corrente e do teor dos elementos da liga, obtidos por espectroscopia de absorção atômica por chama, foi possível calcular para cada eletrodeposição efetuada a contribuição efetiva em densidade de corrente de cada um dos metais, comparando-as com a densidade de corrente total aplicada. Em cada caso, as correntes parciais foram associadas ao valor médio do potencial do eletrodo de trabalho mensurado para as densidades de corrente total aplicada. As densidades de corrente parciais para a reação de redução do hidrogênio foram obtidas através da diminuição entre a corrente ( $I$ ) aplicada e a soma das densidades de corrente parciais do cobalto e do zinco.

### 2.6.8. Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão para ambos os tipos de revestimentos (por corrente contínua ou pulsada) foram realizados através do levantamento de curvas de polarização anódica e catódica do sistema aço/revestimento em um meio de NaCl. Assim, em um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT 302N, curvas de polarização de sistemas selecionados foram levantadas para os ensaios de corrosão. O sistema foi imerso em solução de NaCl 0,5mol/L, variando-se o potencial, linearmente, entre  $-2,0 V_{ESS}$  a  $+1,0 V_{ESS}$  com velocidade de varredura de 1 mV/s. Os valores da densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) foram obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel. A taxa de corrosão foi calculada a partir dos dados de  $I_{corr}$ .



### 2.6.9. Caracterização morfológica dos revestimentos por microscopia eletrônica de varredura

As análises morfológicas das camadas produzidas a partir de corrente contínua foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS EVO MA-10 (FGEO/UERJ). As análises morfológicas das camadas produzidas a partir de corrente pulsada simples foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) VP- SEM LEO 1450 (IBRAG/UERJ).

As amostras foram adaptadas ao suporte com fita condutora. Em ambos os casos, as análises foram realizadas em alto vácuo ( $10^{-5}$  Pa), em modo de elétrons secundários, usando tensões de 20kV.

### 2.6.10. Análise dos revestimentos por Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS)

Um sistema de espectrometria de energia dispersiva de raios-X, EDS (EDS IFRX), acoplado ao microscópio ZEISS EVO MA-10 (FGEO/UERJ), foi utilizado para as determinações qualitativas de regiões selecionadas das amostras produzidas em corrente contínua. No entanto, não havia sistema semelhante disponível no microscópio VP- SEM LEO 1450 (IBRAG/UERJ), não sendo possível realizar os mesmos experimentos para as amostras produzidas por corrente pulsada simples.

### 2.6.11. Análise dos revestimentos produzidos por Difração de Raios-X (DRX)

Para a caracterização microestrutural dos revestimentos foi utilizado um difratômetro de raios X RIGAKU MINIFLEX II (DQA-IQ/UERJ) usando uma fonte de cobre de 40kV de tensão e 25 mA de corrente. A varredura foi feita em faixa de  $2\theta$  variando de  $10^\circ$  a  $120^\circ$ , com velocidade de varredura de  $0,050^\circ/\text{s}$ .

A largura da linha de difração de raio X está relacionada com o tamanho aparente da partícula (CULLITY, 1978). Logo, a determinação da largura dos picos de difração foi empregada para avaliar a dimensão dos cristalitos.

A determinação dos valores corretos de  $2\theta$ , do valor da largura máxima da meia altura da linha de difração (FWHM<sup>4</sup>) e da altura da linha de difração mais proeminente dos difratogramas da liga Zn-Co depositada, foi feito através do ajuste gaussiano da linha, utilizando o programa Microcal Origin ®, versão 8.0. O tamanho dos grãos foi avaliado em termos do tamanho da partícula, empregando (15).

$$L(d_p) = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

Onde  $d_p$  é o tamanho do cristalito,  $k$  é uma constante relacionada com o tipo de estrutura do cristal e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (nm).  $\beta$  é o alargamento da linha de difração e pode ser calculado a partir de(16) (CULLITY, 1978).

$$\beta = \sqrt{(B_M)^2 - (B_P)^2} \quad (16)$$

Onde  $B_M$  é o valor de FWHM medido e  $B_P$  é o valor de FWHM de um padrão. Como aproximação, nesta dissertação, o valor de  $\beta$  será considerado o valor de  $B_M$ . Os dados obtidos serão comparados com as micrografias produzidas por microscopia eletrônica de varredura.

---

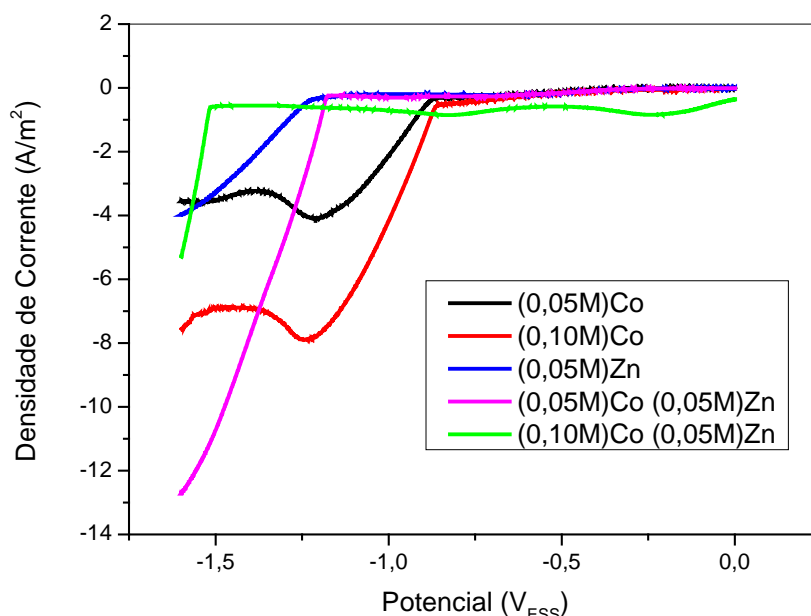
<sup>4</sup>Largura máxima da meia altura da linha de difração (FWHM): do inglês *full with at half maximum*)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Voltametria Linear

Os ensaios de voltametria tiveram como objetivo estudar o efeito do agente complexante citrato no processo de deposição dos íons de  $[Zn^{2+}]$  e  $[Co^{2+}]$ . Geralmente, o citrato está presente nos banhos como um ligante, o que pode influenciar o processo de deposição da liga. As Figura 13 e Figura 14 mostram as curvas de voltametria linear da grafita nas soluções citadas na Tabela 1.

Figura 13 - Curvas de voltametria linear da grafita nas soluções da Tabela 1.



Fonte:

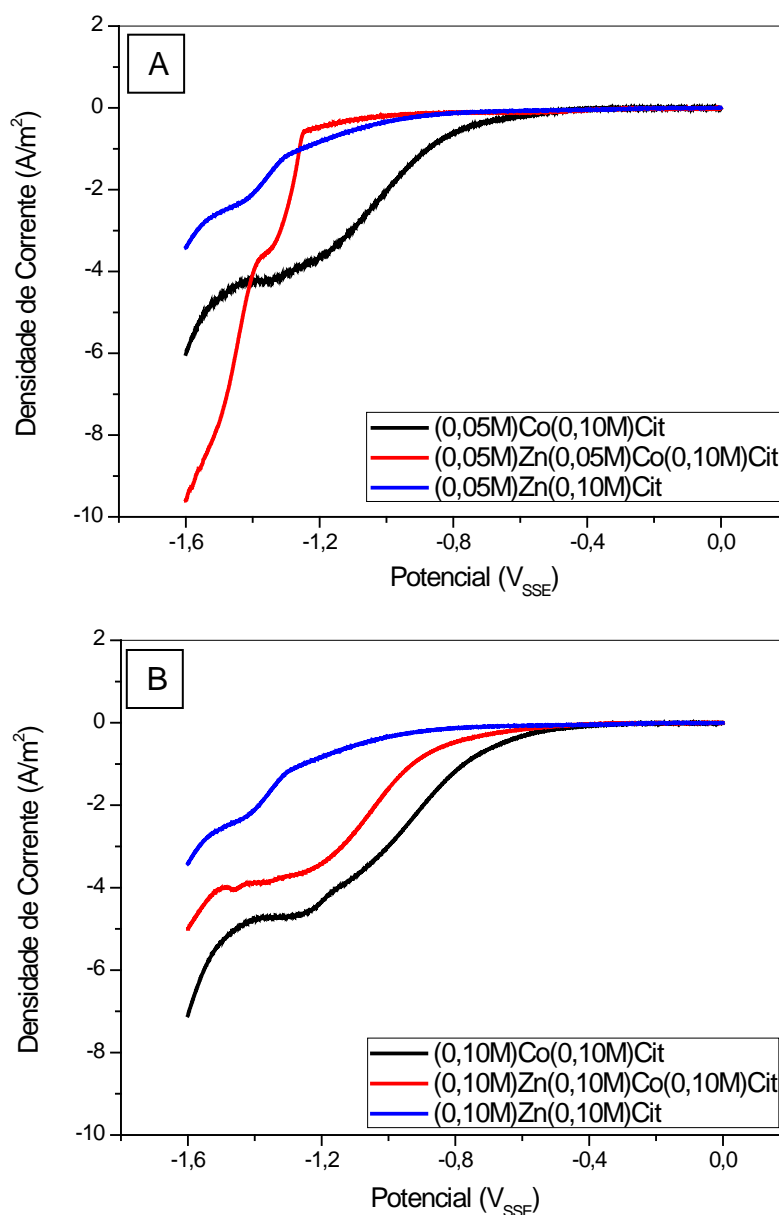
Na Figura 13 é possível notar que a densidade de corrente da curva referente à redução do íon  $Co^{2+}$  sem complexantes desloca-se para valores mais negativos a partir do potencial aproximado de  $-0,90$  V vs ESS, independente da concentração do íon. Os valores de densidade de corrente para a solução mais concentrada é mais negativo. Após esse valor de potencial, a camada depositada aumenta gradualmente e se desloca para potenciais mais negativos. Depois de um pequeno decréscimo, há nova tendência ao aumento da densidade de corrente em função da redução do íon hidrogênio da água.

Para a solução contendo 0,05 mol/L  $[\text{Co}^{2+}]$  + 0,05 mol/L  $[\text{Zn}^{2+}]$ , observa-se o início da formação da liga em aproximadamente -1,20V vs ESS, valor aproximado do início da deposição do íon  $\text{Zn}^{2+}$  isoladamente, indicando que o processo de deposição da liga é anômalo. Neste valor de  $[\text{Co}^{2+}]$ , nota-se que a deposição só começa a ocorrer neste potencial, gerando apenas um pico de corrente catódica, correspondente à codeposição de ambos os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . Este único pico é uma característica de eletrodeposição destas ligas, que estão relacionadas ao fenômeno da deposição anômala, ou seja, a presença do zinco inibe a eletrodeposição do cobalto (ABOU-KRISHA, ABUSHOFFA, 2007). Assim como foi verificado para os íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , há o crescimento da camada depositada quando o potencial muda para valores ainda mais negativos.

O aumento da  $[\text{Co}^{2+}]$  fez com que uma pequena variação de densidade de corrente surgisse em potenciais menos negativos até do que aqueles verificados para a redução de  $\text{Co}^{2+}$  isoladamente, nas mesmas condições de concentração. Por outro lado, a deposição da liga é deslocada para potenciais mais negativos, indicando que, provavelmente, o aumento da  $[\text{Co}^{2+}]$  desfavorece a deposição do zinco, podendo gerar condições para camadas com maiores teores de cobalto (GÓMEZ, VALLÉS, 1997).

Comparando com os resultados obtidos em presença de citrato de sódio 0,10 mol/L (Figura 14), é possível verificar ainda que, independente da  $[\text{Co}^{2+}]$  utilizada, há uma despolarização do eletrodo de grafita na descarga individual desse íon na sua superfície, provavelmente devido à formação de complexo Co-citrato. O mesmo pode ser verificado, em menor extensão, na curva obtida em meio contendo Zn-citrato. Provavelmente, a deposição dos íons isoladamente pode ter sido acelerada pela incorporação direta dos complexos de metal-citrato. Contudo, novos experimentos ainda são necessários para uma conclusão final sobre este tópico.

Figura 14 - Curvas de voltametria linear da grafita nas soluções da Tabela 1: (A) 0,05M Co (II); (B) 0,10M Co (II).



Fonte:

Nas curvas da Figura 14A é possível observar ainda, que em valores menos negativos de densidades de corrente, a curva correspondente à deposição da liga (solução 1 da Tabela 1) está mais próxima da curva referente à redução de íons  $Zn^{2+}$  com citrato, sugerindo que nestas condições, em menores densidades de corrente, haverá deposição preferencial de Zn. Para valores mais positivos de densidade de corrente ocorre uma forte polarização do eletrodo, sendo mais provável a deposição de Co. Por outro lado, na Figura 14B é possível observar que a curva referente à

deposição da liga localiza-se entre as curvas do  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , para qualquer densidade de corrente. Neste caso, a deposição do  $\text{Co}^{2+}$  deverá ocorrer preferencialmente à do Zn para qualquer uma das condições de densidade de corrente.

Os potenciais para a redução de íons  $\text{Co}^{2+}$  em uma solução de citrato, em baixos valores de densidade de corrente, são consideravelmente mais positivos do que aqueles para o zinco nas mesmas condições, para ambas as  $[\text{Co}^{2+}]$ . Este resultado indica que o cobalto é o metal mais nobre no presente sistema, e sugere que se um banho contendo ambos os íons metálicos e citrato de sódio for utilizado, o processo de deposição da liga seria normal e haveria redução preferencial do Co (II).

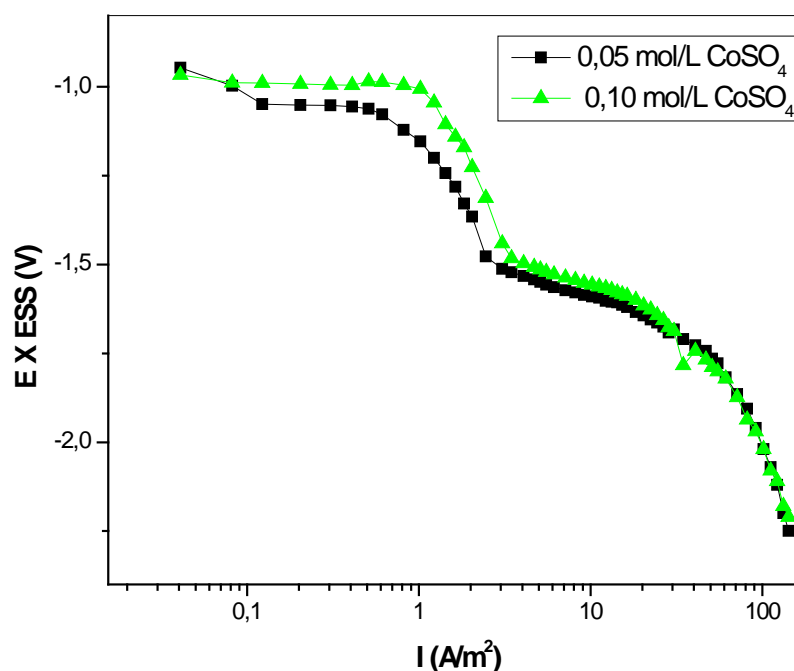
### 3.2. Curvas de Polarização Catódica

A Figura 15 apresenta as curvas de polarização catódica galvanostática do aço nos banhos 1 e 2 descritos na Tabela 1. Baseado nestas curvas é possível verificar que os parâmetros estudados (densidade de corrente,  $I$  e concentração de cobalto no banho,  $[\text{Co}^{2+}]$ ) afetaram as curvas de polarização em maior ou menor grau, dependendo das condições estipuladas. A partir destas curvas e considerando as limitações operacionais foram selecionados quatro valores de densidade de corrente ( $I$ ) para serem utilizados na eletrodeposição da liga ( $10 \text{ A/m}^2$ ,  $20 \text{ A/m}^2$ ,  $40 \text{ A/m}^2$ ,  $80 \text{ A/m}^2$ ).

Ao final dos ensaios de polarização, os depósitos apresentavam coloração que variava do cinza claro ao cinza, sem brilho e em alguns casos, com manchas.

Apesar dos potenciais em todas as curvas estarem muito próximos, observou-se que no banho contendo a maior  $[\text{Co}^{2+}]$  (Banho 2 da Tabela 1) houve uma pequena despolarização do aço, em regiões de menores valores de densidade de corrente catódica (entre  $0,1 \text{ A/m}^2$  e aproximadamente  $2,0 \text{ A/m}^2$ ). Este resultado concorda com os resultados obtidos por Karahan, Karabulut Alver (2009) para deposições de ligas Zn-Co a partir de banhos contendo  $25 \text{ g/L}$  citrato de sódio, os quais relatam que  $[\text{Co}^{2+}] = 0,010 \text{ mol/L}$  no banho causou uma despolarização do substrato de Pt.

Figura 15 – Curvas de polarização catódica do aço carbono nos banhos da Tabela 1.



Fonte:

Na faixa de densidade de corrente entre  $0,1 \text{ A/m}^2$  e  $2,0 \text{ A/m}^2$ , a deposição de Zn em uma liga Zn-Co é geralmente preferencial, em função do fenômeno conhecido como oscilação do hidróxido de zinco (CHEN, SUN, 2001; KARAHAN, KARABULUT, ALVER, 2009; SZCZYGIEL, LASZCZYNSKA, TYLUS, 2010). Quando há aumento de  $I$ , a deposição tende a se tornar normal, isto é, deposição do metal mais nobre (Co), como mostrado por Kirilova, Ivanov, e Kashokov (1997). Entretanto, é importante notar que a maioria dos estudos utilizaram  $[\text{Co}^{2+}] < [\text{Zn}^{2+}]$  (LODHI *et al.* 2007; KARAHAN, ÇETINARA, 2011; ORTIZ-APARICIO *et al.*, 2007), enquanto que nesta dissertação as relações foram utilizadas concentrações de íons  $\text{Co}^{2+}$  iguais ou superiores as de íons  $\text{Zn}^{2+}$ , na razão  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{Co}^{2+}] = 1:1$  ou  $2:1$ .

Gómez e Vallés (1997) mostraram que, em eletrólitos sem complexantes e em superfície de carbono vítreo, uma fina camada de cobalto é produzida inicialmente, sendo a deposição de zinco um processo posterior, para condições onde  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{Co}^{2+}] = 1:9$ . Um processo semelhante pode ter ocorrido no presente trabalho. Possivelmente, um aumento da  $[\text{Co}^{2+}]$  no meio poderia aumentar a espessura desta camada inicial de cobalto, causando a despolarização observada.

Paralelamente, não é possível desprezar a ação do citrato como ligante, bem como no processo de modificação da superfície. Sabe-se, por exemplo, que o citrato forma complexos estáveis com os dois metais formadores da liga, principalmente com o zinco ( $K_f^{Co} = 6,76 \times 10^4$  e  $K_f^{Zn} = 4,45 \times 10^7$ ), para os complexos de Co-citrato e Zn-citrato, respectivamente (LURIE, 1978). Além disso, pela sua capacidade tamponante, é possível também que a redução inicial de íons  $H^+$ , que dá origem ao processo de oscilação do hidróxido de zinco, seja compensada, o que pode permitir a deposição preferencial de cobalto, mesmo em menores valores de  $I$ .

Para potenciais mais negativos que  $-1,5 V_{ESS}$ , porém, não houve diferença entre as curvas obtidas em diferentes  $[Co^{2+}]$ . Dessa forma, o parâmetro  $[Co^{2+}]$  parece influenciar na composição da liga depositada apenas em menores valores de  $I$ . Para melhor avaliação do processo de deposição das ligas Zn-Co em banhos de citrato de sódio, foram selecionados, a partir das curvas de polarização, quatro valores de  $I$ ,  $10 A/m^2$ ,  $20 A/m^2$ ,  $40 A/m^2$ ,  $80 A/m^2$ , anteriormente descritos na seção 2.6.3 para esta finalidade. Assim, a eletrodeposição da liga sobre aço carbono foi realizada a partir dos banhos descritos na Tabela 1, tanto por corrente contínua, quanto por corrente pulsada.

### 3.3. Ensaio de Eletrodeposição – Corrente Contínua

Os revestimentos produzidos a partir dos ensaios de eletrodeposição por corrente contínua possuíam coloração acinzentada que variava em intensidade em função dos valores de  $I$  aplicados. Apresentaram-se sem brilho, em menores  $[Co^{2+}]$ , e brilhantes com o aumento deste parâmetro. Alguns depósitos mostraram-se manchados.

#### 3.3.1. Eficiência de Corrente Catódica ( $E_f$ )

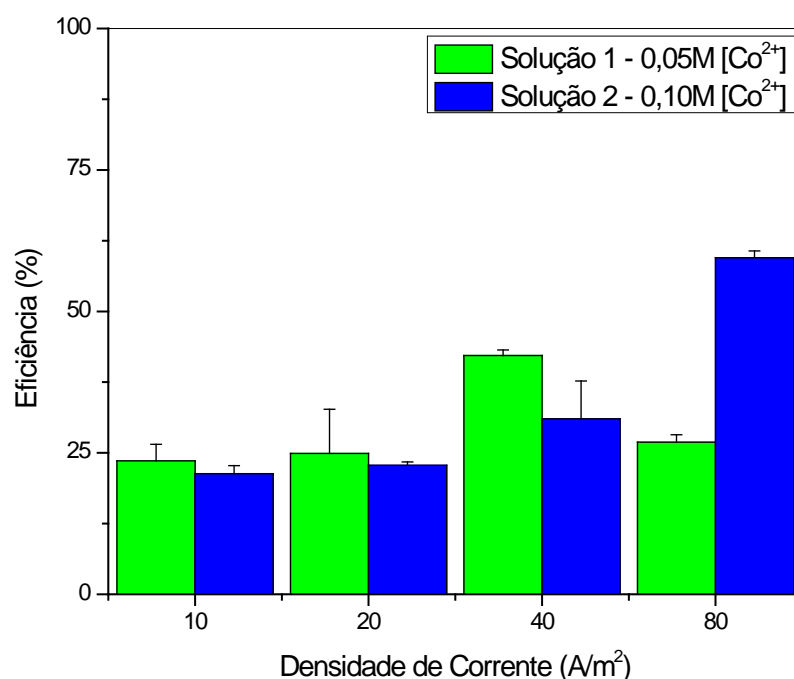
Os valores de  $E_f$  foram sempre baixos, variando de 25 a 60%. O valor de  $E_f$  máximo foi obtido para os mais altos valores de  $[Co^{2+}]$  e  $I$ , conforme mostra a Figura 16.



Bahrololoom, Gabe e Wilcox (2003) também obtiveram maiores  $E_f$  (60-65%) em maiores valores de  $I$  na obtenção de revestimentos de multicamadas da liga de Zn-Co, na ausência de citrato. Hegde e Thangaraj (2009), observaram em um banho contendo 100 g/L de  $ZnCl_2$ , 5 g/L  $CoCl_2$ , 50 g/L KCl, 100 g/L glicina e 5 g/L gelatina, que maiores valores de  $E_f$  foram obtidos para 5,0 A/dm<sup>2</sup>. Após estes valores, houve diminuição de  $E_f$  devido à excessiva redução de hidrogênio no cátodo.

Mouanga, Rick e Berçot (2008) obtiveram  $E_f$  inferiores a 60% ao produzir revestimentos de Zn-Co utilizando ureia e tioureia como aditivos.

Figura 16 – Valores médios (ANEXO 1) de eficiência de corrente catódica da liga depositada sobre aço carbono a partir de corrente contínua das soluções 1 (0,05M  $Co^{2+}$ ) e 2 (0,10M  $Co^{2+}$ ) da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada.



**Fonte:**

Estes resultados indicaram que outras reações paralelas podem ter ocorrido, competindo com as principais reações de redução dos íons metálicos, diminuindo os valores de  $E_f$ . A reação paralela mais provável é a reação de redução de hidrogênio, que consome parte da densidade de corrente aplicada ( $I$ ) resultando em baixos valores de  $E_f$ . Em processo de eletrodeposição de ligas de Zn-Co em banhos de glicinato (1,33–1,86 M), Rashwan *et al.* (2003) relacionaram o aumento dos valores

de  $E_f$ , em maiores valores de  $I$ , como resultado do aumento da polarização catódica, considerada auxiliar à descarga de íons de cobalto.

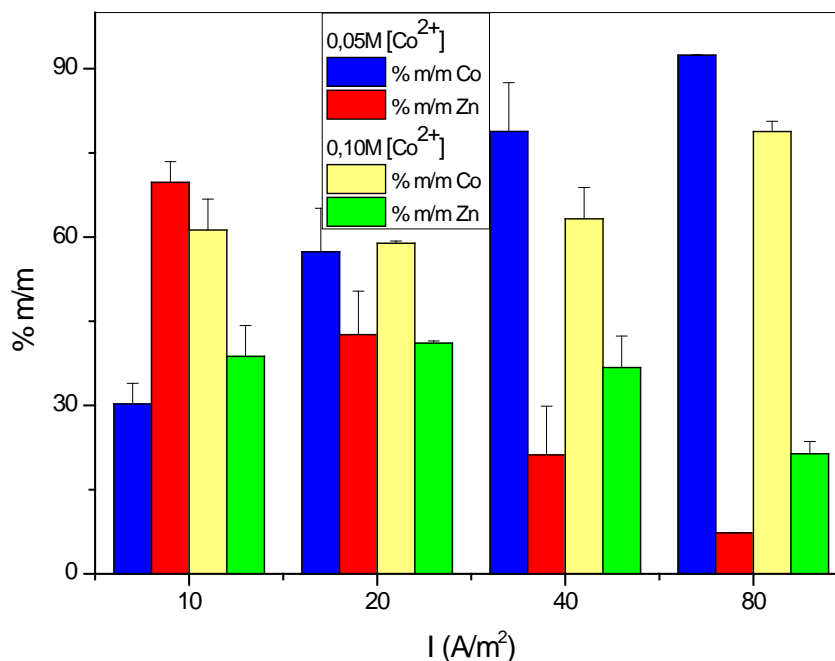
Observou-se ainda que o aumento simultâneo dos dois parâmetros ( $[Co^{2+}]$  e  $I$ ) ocasionou maiores valores de  $E_f$ . Estes resultados concordam com a suposição de que o aumento em  $[Co^{2+}]$  pode favorecer a velocidade de deposição da liga (RASHWAN *et al.*, 2003). O efeito de  $I$  sobre a variável  $E_f$  foi mais significativo para a solução contendo 0,10 mol/L de  $[Co^{2+}]$ . Para 0,05 mol/L de  $[Co^{2+}]$ , observa-se pouca variação de  $E_f$  com  $I$ , exceto para um valor intermediário de  $I$  (40A/m<sup>2</sup>).

O aumento de  $E_f$  está ligado à deposição dos metais formadores da liga. Os resultados da Figura 16 indicam, portanto, que maiores %m/m Zn e/ou %m/m Co na liga devem também ocorrer nestas condições.

### 3.3.2. Teor dos Elementos na liga

A Figura 17 apresenta os resultados referentes aos %m/m Zn e %m/m Co para cada  $I$  e  $[Co^{2+}]$  estudadas. Observa-se que o %m/m Co foi sempre superior ao %m/m Zn para todos os valores de  $I$  e  $[Co^{2+}]$  utilizados, exceto para a condição de  $I = 10 \text{ A/m}^2$  e  $[Co^{2+}] = 0,05 \text{ mol/L}$ .

Figura 17 – Valores médios (ANEXO 2) dos teores dos elementos na liga depositada, em corrente contínua, a partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada.



Fonte:

Para a condição de menor valor de  $Co^{2+}$  verifica-se uma tendência de aumento de %m/m Co e decréscimo de %m/m Zn com o aumento de I. Para as condições da solução 2 (maior valor de  $Co^{2+}$ ), apenas deposições normais foram observadas. Nota-se ainda que maiores valores de %m/m Zn foram obtidos em maiores valores de I, quando comparados com aqueles quantificados para as condições da solução 1. Alguns estudos demonstraram um aumento do %m/m Co com o aumento de  $Co^{2+}$  e I, ainda que não tenha sido observada deposição normal (KIRILOVA, IVANOV e RASHKOV, 1997; ROVENTI, BELLEZZE e FRATESI, 2006). Cao (2000) demonstrou que, quando  $Co^{2+} = Zn^{2+}$ , a deposição de cobalto foi significativamente inibida, ocorrendo deposição anômala. Todos estes estudos referidos, no entanto, foram realizados em banhos sem complexantes ou aditivos.

A presença de um agente complexante pode interferir neste processo de deposição, caso um dos íons em solução seja complexado de forma mais intensa do que o outro. No presente trabalho, as soluções de eletrodeposição possuem pH ligeiramente ácido e não contêm excesso de ligante. Considerando-se as  $K_f$ 's já citadas anteriormente, possivelmente, há maior complexação dos íons  $Zn^{2+}$  na forma

de complexo de Zn-Citrato em solução, enquanto que a maior parte dos íons  $\text{Co}^{2+}$ , provavelmente, seriam diretamente reduzidos a partir de aquocomplexos. Resultados semelhantes foram encontrados por Survila, Mockus e Kanapeckaitė (2000) para a deposição de Sn-Co em banhos contendo citrato em condições semelhantes.

Gharahcheshmeh e Sohi (2009) relataram a dependência do **%m/m Co** em **I** em banhos alcalinos de glicina, tendo encontrado maiores teores de **%m/m Co**, em maiores **I**. Enquanto Lodhi *et al.*(2007) mostraram que em processos realizados a  $35^{\circ}\text{C}$ , o aumento de  $[\text{Co}^{2+}]$  aumenta o **%m/mCo** nos revestimentos produzidos.

É frequentemente encontrado na literatura que o processo de eletrodeposição de ligas Zn-Co ocorre de modo anômalo, como previsto por Brenner (1963), na ausência ou presença de ligantes e/ou aditivos (PRASAD *et al.*, 2001; GÓMEZ E VALLÉS, 1997; RASHWANET AL., 2003; ORTIZ-APARICIOET AL., 2007; SZCZYGIEŁ, LASCZYNSKA E TYLUS, 2010). Gómez e Vallés (1997) e Cao (2000) demonstraram, no entanto, que este fato era dependente da  $[\text{Co}^{2+}]$  e do potencial catódico ou da densidade corrente aplicada.

O trabalho de Trejo *et al.* (2003) é uma exceção, onde há deposição normal de ligas Zn-Co, em presença de benzidilacetona. Os autores afirmam que este aditivo inibe a formação de hidróxido de zinco, favorecendo a deposição de cobalto. Barcelos *et al.* (2010) mostraram que o potencial de redução do zinco em meio de citrato de sódio (1,00 mol/L) é deslocado cerca de 0,20  $V_{\text{ESS}}$  para valores mais negativos, se comparado ao potencial de redução do zinco a partir de uma solução de 0,20 mol/L  $\text{ZnSO}_4$ . Em função dos valores de  $K_f$  já mencionados, é possível que a complexação do  $\text{Zn}^{2+}$  ocorra com maior intensidade que a do  $\text{Co}^{2+}$ , dificultando a deposição do primeiro e favorecendo a deposição do último. Além disso, a presença de citrato pode favorecer o tamponamento do banho, dificultando a alcalinização das camadas próximas à superfície do eletrodo, dificultando assim a formação de hidróxido de zinco, responsável pelo início do processo de oscilação do hidróxido de zinco (Gharahcheshmeh e Sohi, 2009). Logo, os resultados indicam que a presença de citrato pode, como a benzidilacetona, modificar o processo de eletrodeposição da liga, dificultando a deposição de zinco e favorecendo a redução de cobalto.

Szczygieł, Lasczynnska e Tylus (2010) utilizaram citrato de sódio como agente complexante e não observaram deposição normal de ligas Zn-Co, mesmo em altos valores de **I**, o que poderia ser justificado pelo uso de  $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}](0,2$

mol/dm<sup>3</sup>), sem excesso de citrato de sódio. Entretanto, a concentração de agente complexante utilizada por estes autores (0,2 mol/dm<sup>3</sup>) foi insuficiente para que ocorresse a complexação dos íons Zn<sup>2+</sup> da solução.

Para esta dissertação, é possível supor que em menores [Co<sup>2+</sup>] o citrato complexa totalmente Co<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, e em maiores [Co<sup>2+</sup>], embora parte do Co<sup>2+</sup> seja complexado, há íons Co<sup>2+</sup> em solução para serem reduzidos. Desse modo, acredita-se que a [Co<sup>2+</sup>] não foi suficiente para dificultar eficientemente a deposição preferencial de zinco, em menores valores de *I*, mesmo em presença de citrato de sódio. Novos experimentos, porém, ainda são necessários para uma conclusão definitiva sobre este tópico.

Contudo, dois fatos ainda precisam ser explicados: a deposição anômala da liga apenas em menores [Co<sup>2+</sup>] e *I*, e o aumento do %m/m Zn para a maior [Co<sup>2+</sup>] estudada nas densidades de corrente de 40 A/m<sup>2</sup> e 80 A/m<sup>2</sup>. O primeiro caso poderia, aparentemente, estar relacionado com a despolarização do substrato em baixos valores de *I* e maiores valores de [Co<sup>2+</sup>], mostrada na Figura 15, sendo possível supor que esta [Co<sup>2+</sup>] não seria suficiente para evitar a deposição anômala. Contudo, a menor *I* usada para os ensaios de eletrodeposição é 10 A/m<sup>2</sup>, que está a valores de potenciais mais negativos que àqueles onde a despolarização foi observada. Este fato também é sugerido na Figura 14A, na qual em menores densidades de corrente haverá deposição preferencial de Zn ao Co, devido à curva do Zn com Citrato estar mais despolarizada do que as outras curvas.

Para as condições similares à solução 1 (Tabela 1), porém sem excesso de ligante citrato, Szczygieł, Laszczynska e Tylus (2010) mostraram que para baixos valores de *I*, a condição de produção de liga anômala é favorecida.

Roventi, Bellezze e Fratesi (2006) e Gómez e Vallés (1997), através de ensaios de voltametria cíclica, mostraram que, em soluções onde [Co<sup>2+</sup>] < [Zn<sup>2+</sup>] na ausência de citrato, a deposição anômala foi sempre obtida. Além disso, se a varredura direta fosse interrompida em valores mais positivos de potencial e revertida a partir deste ponto, apenas o pico anódico referente à deposição de zinco puro seria obtido (GÓMEZ e VALLÉS, 1997). Com o aumento da [Co<sup>2+</sup>] e o decréscimo do potencial, porém, a produção da liga (ainda anômala) ocorria obtendo-se maiores valores de %m/m Co.

O segundo resultado referenciado (o aumento do %m/m Zn para a maior [Co<sup>2+</sup>] estudada) poderia ser explicado, provavelmente, pela maior competição entre

os íons metálicos e o ligante, desestabilizando o complexo Zn-Citrato, quando em presença de elevada concentração de  $\text{Co}^{2+}$ . Além disso, tem-se a premissa de que a redução na concentração de  $\text{Co}^{2+}$  favoreça a redução de  $\text{H}^+$  e, conseqüentemente, promova a alcalinização da superfície. Havendo mais íon  $\text{Co}^{2+}$  inicialmente para ser reduzido, provavelmente estimulará a deposição de zinco (ORTIZ-APARICIO *et al.*, 2007). Associado a isso, a concentração de citrato livre para atuar como agente tamponante nas regiões próximas à superfície do eletrodo diminui, favorecendo também que mais zinco seja depositado, provavelmente como hidróxido.

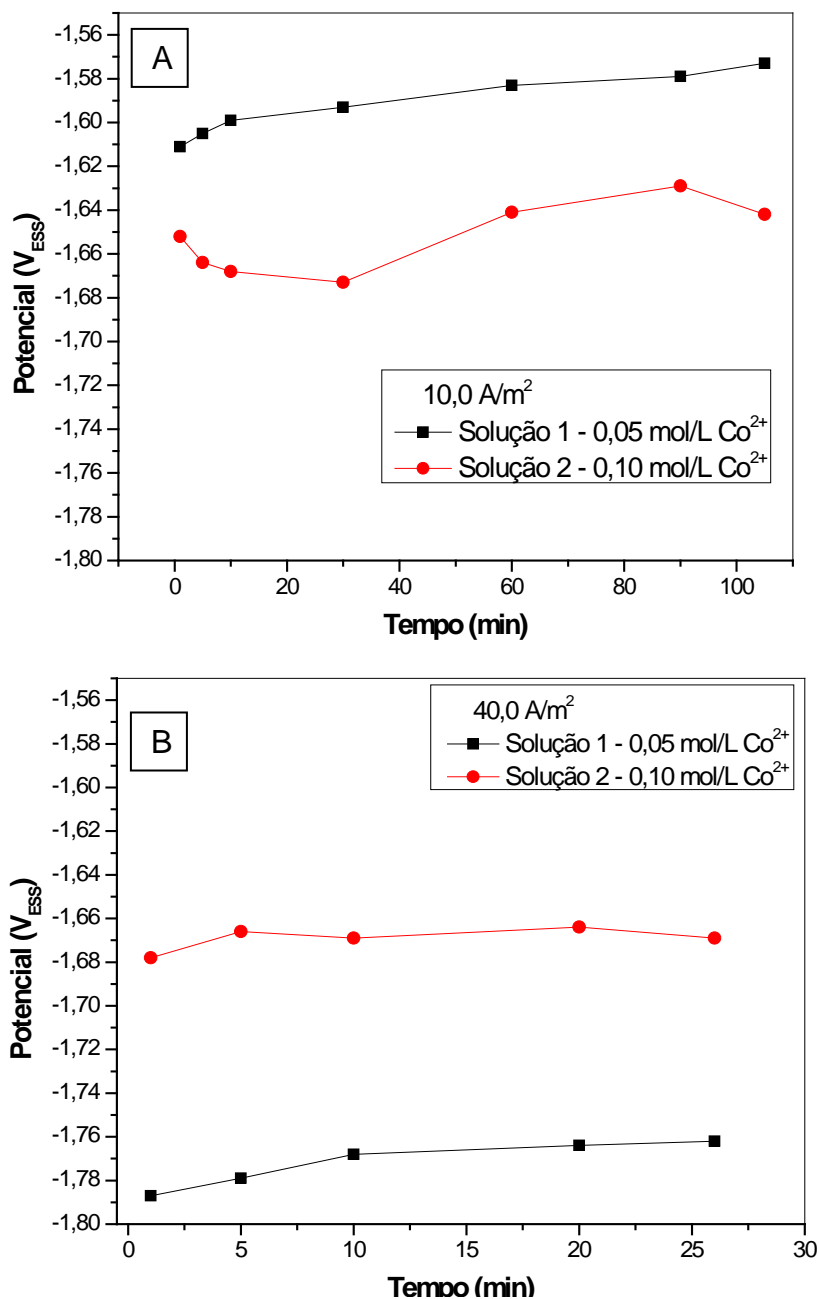
El Rehim *et al.* (1999), utilizaram um banho de citrato de sódio, em meio ácido (pH = 5,0), obtendo revestimentos com elevados teores de zinco, ainda que utilizando uma solução que continha  $[\text{Co}^{2+}] > [\text{Zn}^{2+}]$ . O pHs das soluções utilizadas na presente dissertação foi maior, e embora a concentração de citrato no banho tenha sido a mesma, nunca foram observadas deposições anômalas para esta condição.

### 3.3.3. Transientes Galvanostáticos

Os transientes galvanostáticos para os processos de deposição da liga sobre aço, a partir das soluções 1 e 2 da Tabela 1 são apresentados na Figura 18, para  $I = 10 \text{ A/m}^2$  e  $I = 40 \text{ A/m}^2$ , como exemplos. Os transientes mostram claramente o efeito dos parâmetros de deposição:  $[\text{Co}^{2+}]$  e  $I$  sobre os potenciais de deposição da liga.

Em concordância com os resultados dos %m/m Co e %m/m Zn, os transientes galvanostáticos obtidos em  $10 \text{ A/m}^2$  (Figura 18A) mostram uma despolarização e um pequeno aumento do valor de potencial com o tempo de eletrodeposição para  $[\text{Co}^{2+}] = 0,05 \text{ mol/L}$ , enquanto que os valores mais negativos de potencial foram verificados para  $[\text{Co}^{2+}] = 0,10 \text{ mol/L}$ . Isso também poderia estar relacionado com maiores valores de %m/m Zn nestas condições.

Figura 18 - Transientes galvanostáticos referentes aos banhos 1 e 2 da Tabela 1: (A)  $I = 10,0 \text{ A/m}^2$ ; (B)  $I = 40,0 \text{ A/m}^2$



Fonte:

Em nenhum dos casos observa-se, de forma definida, regiões de nucleação e de crescimento dos grãos do depósito. Valores mais positivos de potencial são observados para o experimento a  $10 \text{ A/m}^2$  (Figura 18A), se comparados com aqueles realizados a  $40 \text{ A/m}^2$  (Figura 18B), o que era esperado em menores valores de  $I$ .

Para o menor valor de  $I$  (Figura 18A), nota-se um aumento do potencial com o tempo para a solução 1 em todo intervalo de tempo, e para a solução 2, após 30 minutos, o que pode estar relacionado com deposições ocorrendo em outra superfície que não o aço original (por ex: Zn, Co ou a liga) (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006). Nestas condições, potenciais mais negativos podem ser verificados em maiores valores de  $[Co^{2+}]$ . Como mostrado nos resultados das Figura 17 e Figura 18, esta região, representada por  $I = 10 A/m^2$ , pode estar relacionada ainda com a faixa de  $I$  preferencial para a deposição de zinco. Desse modo, o aumento da  $[Co^{2+}]$  poderia polarizar o eletrodo, dificultando a deposição de zinco a partir da solução 1.

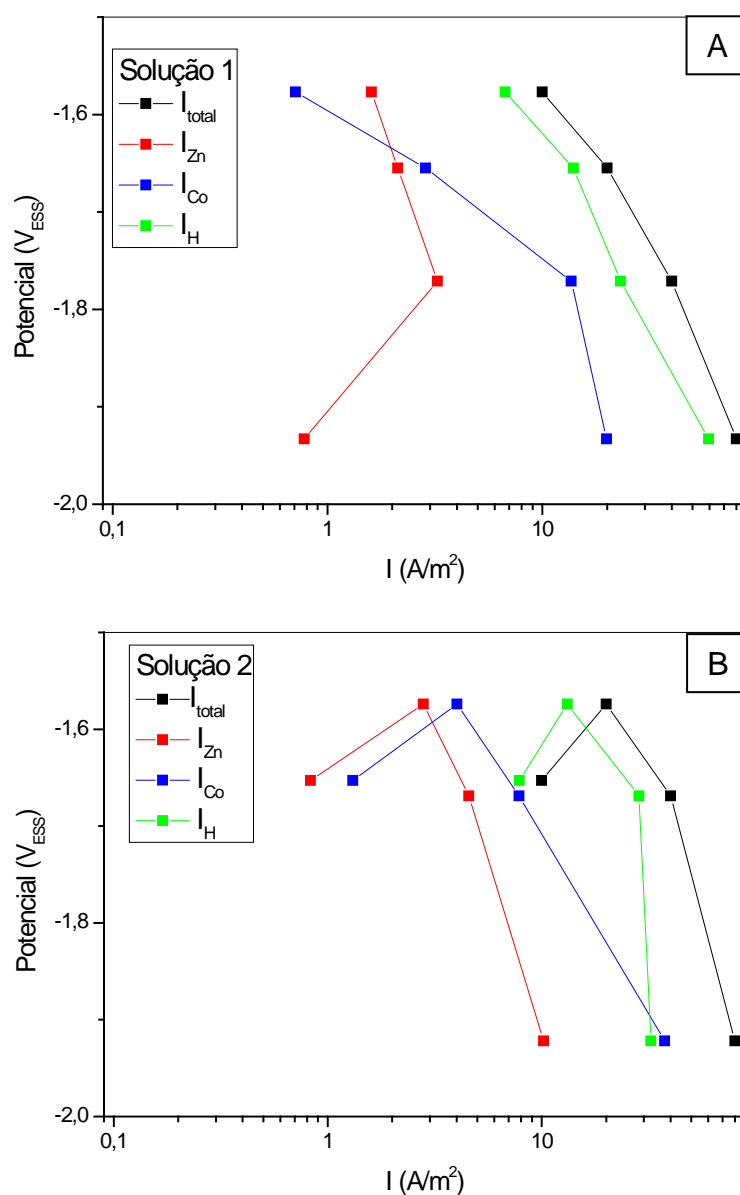
Com o aumento de  $I$  (Figura 18B) verifica-se comportamento inverso e a maior polarização do substrato pode ser notada para  $[Co^{2+}] = 0,05 mol/L$ . Nestas condições, o aumento de  $I$  desfavorece a deposição de zinco e favorece a deposição de cobalto, mesmo em menores valores de  $[Co^{2+}]$ . Já a despolarização observada em maiores  $[Co^{2+}]$  poderia ser explicada em termos de maior facilidade para redução deste íon metálico, bem como de íons  $H^+$  e, assim, da deposição de zinco e/ou cobalto como hidróxido. Por conseguinte, um aumento em ambos os parâmetros poderia ter aumentado a deposição de cobalto, assim como a  $E_f$ . Esse comportamento apresentado para  $40 A/m^2$  foi semelhante àqueles obtidos para valores de  $I$  iguais a  $20 A/m^2$  e  $80 A/m^2$ .

#### 3.3.4. Curvas de polarização Parciais

Utilizando os dados de eficiência de corrente e do teor dos elementos da liga, obtido por espectroscopia de absorção atômica por chama, foi possível calcular, para cada eletrodeposição efetuada, a contribuição efetiva em densidade de corrente de cada um dos metais ( $I_{Zn}$ ,  $I_{Co}$ ) e do hidrogênio ( $I_H$ ) comparando-as com  $I$ . Considerou-se que a principal reação paralela foi a reação de redução do íons  $H^+$  da água. Desse modo, a  $I_H$  também é apresentada, sendo obtida pela diferença entre  $I$  e  $(I_{Zn} + I_{Co})$ . Tais resultados são apresentados na Figura 19, na forma das curvas de polarização parciais para as soluções 1 e 2 da Tabela 1.



Figura 19 - Curvas de polarização parciais (A): Solução 1, (B) Solução 2 da Tabela 1.



Fonte:

Na Figura 19A é possível observar a transição do modo de deposição anômalo para normal com o aumento da densidade de corrente, confirmando o que foi verificado na Figura 17. Além disso, observa-se que o aumento de  $I$  realmente favorece a contribuição do cobalto na deposição da liga. Já para a curva representada na Figura 19B, todas as deposições ocorrem de modo normal, havendo sempre maior polarização do zinco para o mesmo valor de  $I$ . É interessante notar a que a curva referente ao  $I_H$  está sempre mais próxima da curva de  $I$  do que

as curvas de  $I_{Zn}$  e  $I_{Co}$  justificando os baixos valores de  $E_f$  encontrados (Figura 16). Isso significa que a  $I$  aplicada foi mais utilizada para a reação de redução de íons  $H^+$  da água do que para a redução dos metais. Isso corrobora com o que já foi verificado anteriormente por outros autores (FRATESI, ROVENTI, 1989; RASWAN *et al.*, 2003; BATAJ, *et al.*, 2010). O aumento da  $[Co^{2+}]$  e de  $I$ , simultaneamente, contudo, parece favorecer a deposição de ambos os metais (Figura 19B). Entretanto, é preciso lembrar que os metais podem ter sido depositados nestas condições também como hidróxidos. Além disso, o modo como  $I_H$  foi obtida, pode ter seu valor influenciado por esta forma de deposição, não sendo totalmente conclusiva.

### 3.3.5. Caracterização dos revestimentos

A partir da análise dos resultados obtidos para os teores (**%m/m Co** e **%m/m Zn**), foram selecionados ensaios **%m/m Zn > %m/m Co**, **%m/m Zn < %m/m Co** e **%m/m Zn  $\approx$  %m/m Co**. Os ensaios selecionados foram 1, 4 e 6, os quais apresentavam, respectivamente, os seguintes teores dos metais na liga: 69,75%m/m Zn e 30,25%m/m Co; 7,32%m/m Zn e 92,38%m/m Co e 41,10%m/m Zn e 58,90%m/m Co. Estes revestimentos foram, então, submetidos aos ensaios de caracterização descritos no item 3.3.5.2 desta dissertação.

#### 3.3.5.1. Ensaio de corrosão

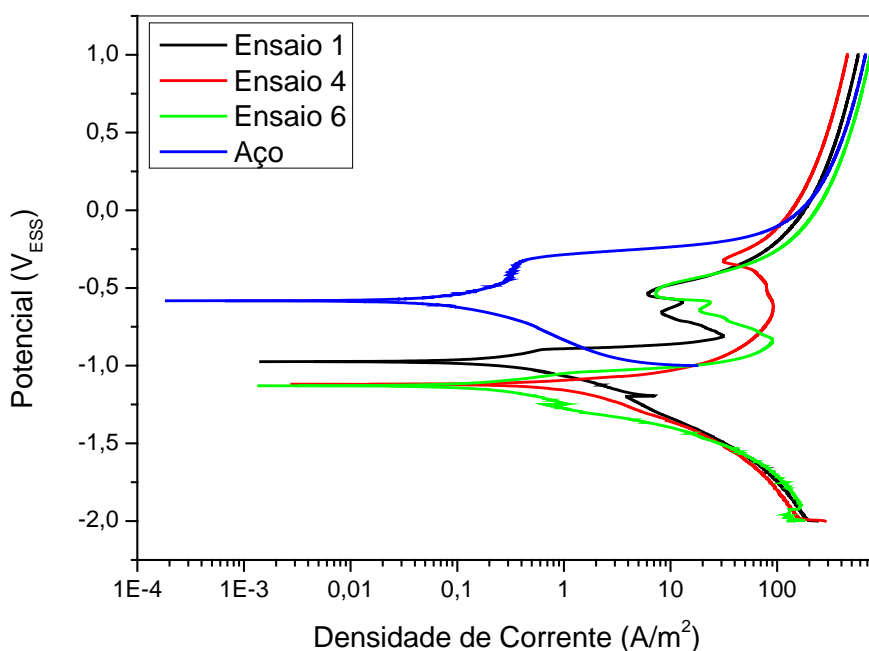
Os ensaios de corrosão dos sistemas aço carbono/revestimento selecionados foram realizados a partir do levantamento de curvas de polarização (Figura 20) em solução 0,5 mol/L de NaCl, comparando com o substrato (aço) sem nenhum tipo de revestimento.

As curvas de polarização obtidas a partir do revestimento produzido sob o substrato de aço mostram valores de potencial ( $E_{corr}$ ) mais negativos do que para o substrato de aço puro, indicando que os depósitos de Zn-Co atuam como camada de sacrifício.

É possível perceber que não existe uma diferença acentuada no ramo catódico na forma das curvas de polarização obtidas a partir do substrato de aço

revestido com as camadas produzidas nas condições 1, 4 e 6 da Tabela 2. Já para o ramo anódico é possível notar que os revestimentos produzidos sofrem pelo menos uma passivação.

Figura 20 - Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga, produzidos a partir dos experimentos 1, 4 e 6 da Tabela 2, e imersos em solução de 0,5 mol/L de NaCl;  $v = 1 \text{ mV/s}$



Fonte:

O ensaio 4 apresenta um comportamento diferentes dos ensaios 1 e 6 e esse resultado é refletido nos valores de  $I_{\text{corr}}$  e de taxa de corrosão, apresentados na Tabela 4. Ainda assim, é possível notar um decréscimo de quase uma ordem de grandeza em  $I_{\text{corr}}$  quando a **%m/m Co** na liga foi bem maior que **%m/m Zn** (ensaio 4), indicando que os revestimentos com elevado teor deste elemento na liga podem prejudicar a resistência à corrosão do sistema revestimento/substrato.

Tabela 4 – Dados de  $I_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  e da taxa de corrosão, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel em corrente contínua

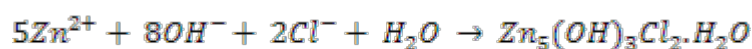
| Ensaio | $I_{\text{corr}}$ (A/m <sup>2</sup> ) | Taxa de corrosão (mm/ano) | $E_{\text{corr}}$ (V) |
|--------|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Aço    | $1,539 \times 10^{-2}$                | $3,587 \times 10^{-2}$    | -0,583                |
| 1      | $2,389 \times 10^{-2}$                | $4,873 \times 10^{-2}$    | -0,974                |
| 4      | $7,018 \times 10^{-2}$                | $1,431 \times 10^{-1}$    | -1,119                |
| 6      | $2,122 \times 10^{-2}$                | $4,327 \times 10^{-2}$    | -1,129                |

Fonte:

Todos os ensaios apresentaram valores de  $I_{\text{corr}}$  superiores ao do aço, este resultado indica que o revestimento produzido é uma camada de sacrifício. O ensaio 6 (%m/m Co ≈ %m/m Zn) possui resultados que indicam uma melhor proteção anticorrosiva. O revestimento produzido a partir do ensaio 4 (maior %m/m Co), apresentou o pior desempenho anticorrosivo, com maior valor de  $I_{\text{corr}}$ .

Lichušina *et al.* (2008) demonstraram que o aumento de %m/m Co produz revestimentos de ligas de Zn-Co com proteção anticorrosiva três vezes maior do que revestimentos com baixo %m/m Co. Nossos resultados indicam que deve haver um valor ótimo de %m/m Co no revestimento, para aumentar a sua resistência à corrosão.

Guarahchesmeh e Sohi (2012) observam que a presença de cobalto no revestimento aumenta a dissolução do zinco em solução de NaCl (3,5% m/m), o que provoca reações deste íon metálico com os íons Cl<sup>-</sup>, formando o hidróxido cloreto de zinco (ZHC) conforme a reação:

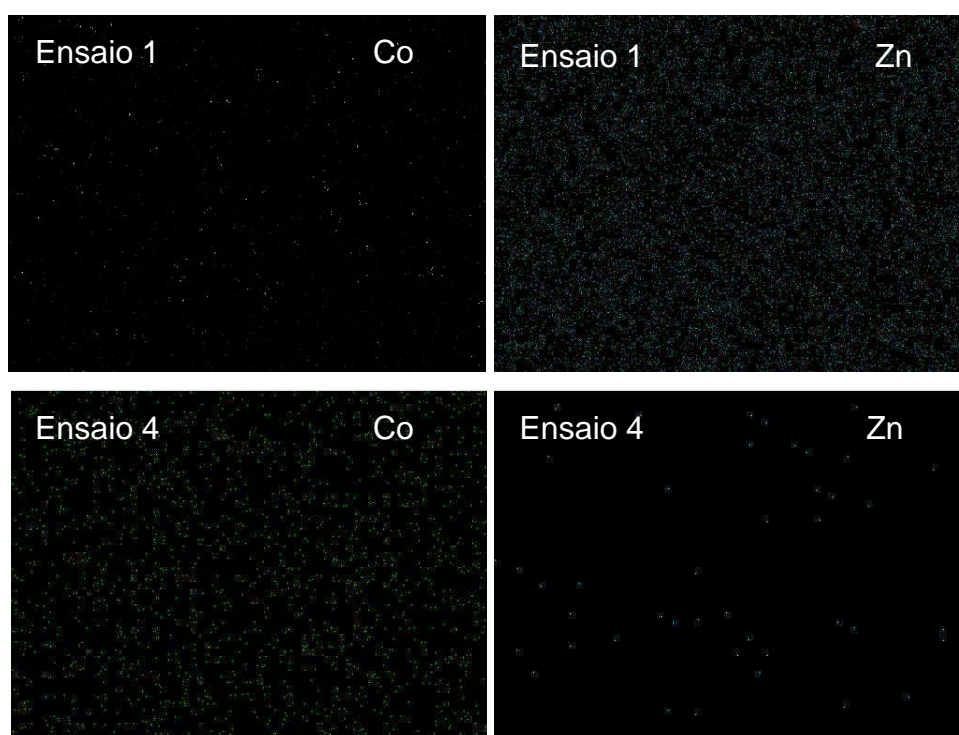


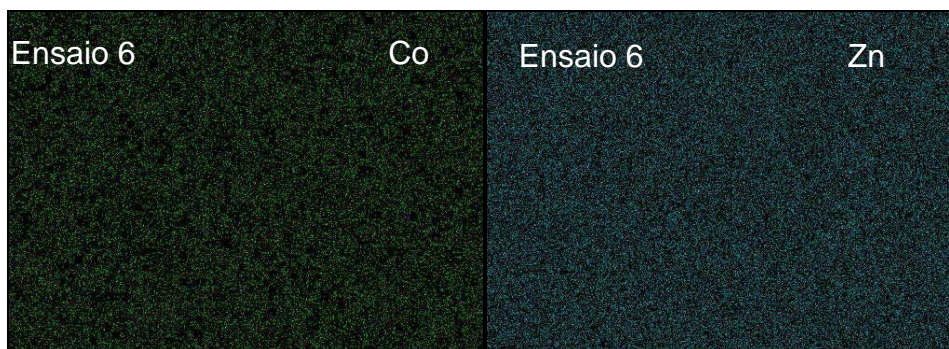
O ZHC assegura uma maior capacidade de proteção para os revestimentos de Zn-Co. Entretanto, parece haver um valor ótimo de %m/m Co para que ZHC aumente a capacidade de proteção, pois no estudo relatado, revestimentos com maiores %m/m Co apresentaram a menor resistência à corrosão. Este resultado é similar ao obtido na presente dissertação, pois o revestimento com maior %m/m Co (ensaio 4) apresentou resistência a corrosão inferior a do revestimento em que %m/m Co ≈ %m/m Zn (ensaio 6) e daquele onde %m/m Co < %m/m Zn (ensaio 1).

Uma diferença interessante se faz notar no fato de que revestimentos de zinco são utilizados para proteger componentes de aço contra corrosão agindo como camada de sacrifício e diminuindo a corrosão do material de base (GENTIL, 2007). A codeposição do cobalto com o zinco faz com que o revestimento deixe de ser um revestimento de sacrifício e se torne um revestimento de proteção, conseqüentemente, aumentando a proteção corrosiva do material base (CHEN, SUN, 2001). Este fato também pode ter causado o pequeno deslocamento de potenciais de corrosão para valores mais negativos (Figura 20 e Tabela 4).

Embora os valores de  $I_{corr}$  e de taxa de corrosão dos ensaios com maiores %m/m Co (ensaios 4 e 6) sejam próximos, é possível notar que para o ensaio 4 houve um decréscimo da densidade de corrente, provavelmente em decorrência de uma passivação do filme no potencial, o que indicaria uma maior proteção ao revestimento. Este resultado pode estar relacionado com a composição do depósito (58,90%m/m Co e 41,10%m/m Zn) e pela sua melhor distribuição superficial dos elementos, como corroborado pelos resultados da análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), mostrados na Figura 21.

Figura 21 - EDS de amostras de liga Co-Zn para os ensaios selecionados das condições da Tabela 2.





Fonte:

Os resultados da análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) (Figura 21) indicam que deve haver uma faixa de valores de %m/m Co no revestimento, na qual sua resistência à corrosão é maior. O uso de um tratamento estatístico pode ser interessante para encontrar esses valores.

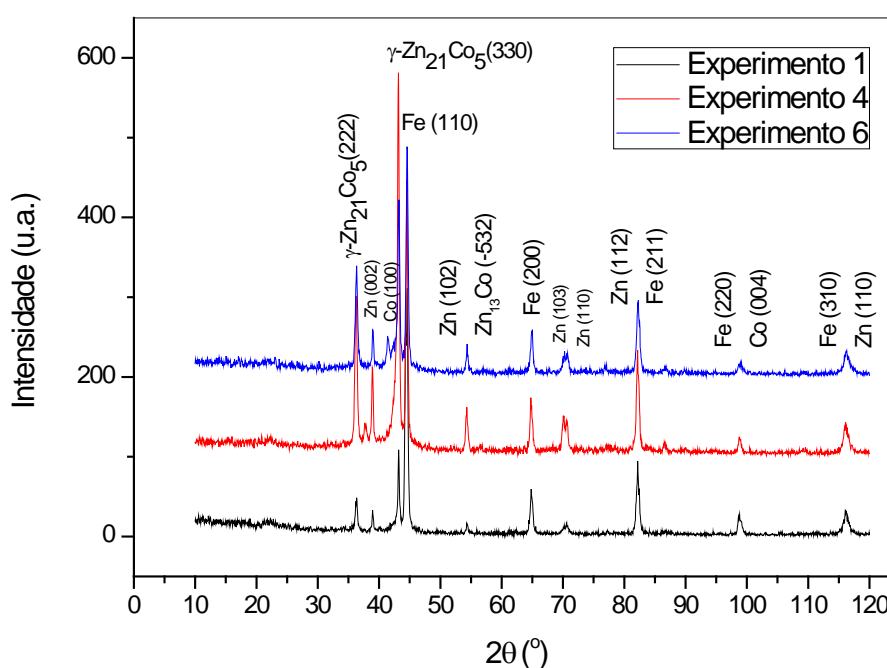
#### 3.3.5.2. Caracterização microestrutural e morfológica

A caracterização microestrutural dos revestimentos de liga Zn-Co produzidos por corrente contínua a partir das condições dos ensaios 1, 4 e 6 da Tabela 2 foi realizada por difração de raios-x (DRX). A Figura 22 mostra o difratograma destas camadas.

Antes de tudo, é importante ressaltar que na maioria das ligas eletrolíticas, os depósitos consistem de cristais finos, com composição não uniforme e caracterizada por distorção da rede cristalina, originada durante a formação, no catodo, de fases fora de equilíbrio, que ocorrem em altos valores de potencial. Os revestimentos aqui selecionados foram produzidos em temperatura ambiente e a incompatibilidade térmica também pode contribuir para a tensão residual macroscópica, assim como para microdureza das camadas eletrodepositadas. Consequentemente, a análise de depósitos de ligas leves a partir de DRX se torna difícil e em alguns casos pode ocorrer que apenas algumas fases do depósito sejam reveladas. Senna *et al.* (2005), em estudos para a produção de ligas Cu-Zn sobre aço carbono, encontraram distorção na rede cristalina associada à produção de fases fora de equilíbrio, para camadas produzidas em altos valores de densidade de corrente. Em outros casos, fases cristalinas não catalogadas foram obtidas (LODHI *et al.*, 2008).

Os difratogramas da Figura 22 mostram linhas de difração intensas e bem definidas, o que indica boa cristalinidade dos revestimentos produzidos. Há poucas diferenças nos difratogramas, quando os três ensaios selecionados são comparados. As linhas de difração de maior intensidade estão associadas ao substrato de Fe ( $2\theta \approx 44.6^\circ$ - PDF#06-0696) e da fase  $\gamma$ -Zn<sub>21</sub>Co<sub>5</sub> ( $2\theta \approx 43.2^\circ$ -Chen e Sun (2001), Rashwan *et al.* (2003)), além de ser possível observar as linhas de difração do Zn, Co e, possivelmente, da fase Zn<sub>13</sub>Co (PDF#29-0523).

Figura 22 – Difratogramas das amostras de liga Co-Zn produzidas a partir de corrente contínua, nas condições dos ensaios 1, 4 e 6 da Tabela 2.



Fonte:

Chen e Sun (2001) relataram a presença da fase  $\gamma$ -Zn<sub>21</sub>Co<sub>5</sub> em revestimentos obtidos por corrente contínua, quando o potencial de deposição se torna mais negativo. Já Rashwan *et al.* (2003) observaram que em baixas densidades de corrente, o depósito era composto de uma estrutura cúbica de Zn<sub>21</sub>Co<sub>5</sub>, enquanto que em altos valores de densidade de corrente, o revestimento era composto por uma fase cúbica de Zn<sub>21</sub>Co<sub>5</sub> e outra fase de Zn<sub>13</sub>Co com estrutura monoclinica.

Hansen (1958) *apud* Santos (1998) afirmou que depósitos com %m/m Co acima de 3% apresentam um pico de difração, que devido a pequena

solubilidade do cobalto no zinco (menos de 1%*m/m*) foi associado à formação de fase  $\gamma_2\text{Zn}_{13}\text{Co}$  ( $2\theta \approx 42,5^\circ$ ). Ortiz-Aparicio *et al.* (2007) e Guarahchesmeh e Sohi (2012) relatam a presença deste pico de difração em altas densidades de corrente, em corrente contínua e pulsada, respectivamente.

A Tabela 5 apresenta os resultados referentes ao tamanho do cristalito,  $d_p$ , calculado de acordo com a equação (15) (Seção 2.6.11 do Capítulo Materiais e Métodos) para o pico de difração mais intensa ( $2\theta \approx 43.2^\circ$ ) dos revestimentos produzidos sob as condições selecionadas. Para todas as respostas, os valores de  $R^2$  ajustados foram superiores a 92%.

Tabela 5 – Valores referentes às variáveis  $d_p$  ao diâmetro aparente da partícula a partir da linha de difração mais intensa ( $2\theta \approx 43.2^\circ$ ) dos revestimentos, correspondente à fase  $\gamma\text{-Zn}_{21}\text{Co}_5$  (330)

| Ensaio     | 1  | 4  | 6  |
|------------|----|----|----|
| $d_p$ (nm) | 26 | 22 | 31 |

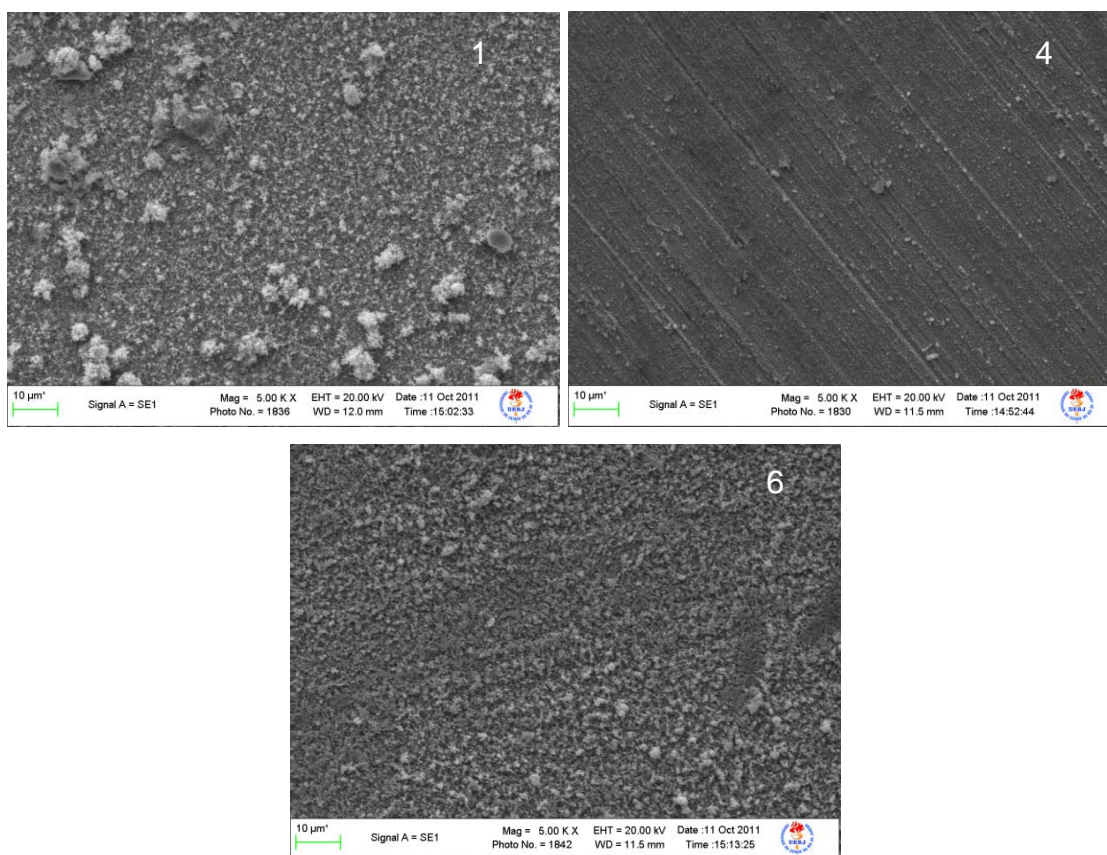
Fonte:

Embora não haja precisão nas medidas, é possível observar que a amostra contendo maior %*m/m* **Co** (amostra 4) apresentou menor tamanho de grão. Não foi possível, contudo, verificar uma ordem (crescente ou decrescente) relacionada a este parâmetro.

Os resultados da Tabela 5 corroboram as imagens morfológicas apresentadas na Figura 23, onde a amostra com menor valor de %*m/m* **Co** possui uma morfologia mais refinada.



Figura 23 - Micrografias dos depósitos das amostras selecionadas de liga Zn-Co, produzidas a partir de corrente contínua nas condições dos ensaios 1, 4 e 6 da Tabela 2.



Fonte:

Embora não haja uma relação direta, as micrografias da Figura 23 mostram que o aumento da **%m/m Co** na liga resulta em um refinamento dos revestimentos. As amostras obtidas nas condições 4 e 6 da Tabela 2 apresentaram maior homogeneidade superficial, com pequenos poros. A amostra 4 (maior **%m/m Co**) apresentou apenas algumas aglomerações e grãos pequenos. A morfologia da amostra variou com o aumento da densidade de corrente aplicada, conforme pode ser verificado na comparação entre as morfologias das superfícies dos revestimentos obtidos nas condições 1 e 4, em que o mesmo banho foi utilizado. Em menores densidades de corrente foram obtidas superfícies heterogêneas, com aglomerações e grãos irregulares. É válido ressaltar que o **%m/m Co** também aumentou com **I** para o Banho 1 da Tabela 2, mostrando que esta variável interferiu tanto na composição quanto na morfologia das camadas depositadas.

Em maiores valores de  $I$  há aumento da energia livre para formar novos núcleos, logo há maior velocidade de nucleação resultando na diminuição no tamanho do grão (GUARASCHEHMEH, SOHI, 2012).

### 3.4. Ensaio de Eletrodeposição – Corrente Pulsada Simples

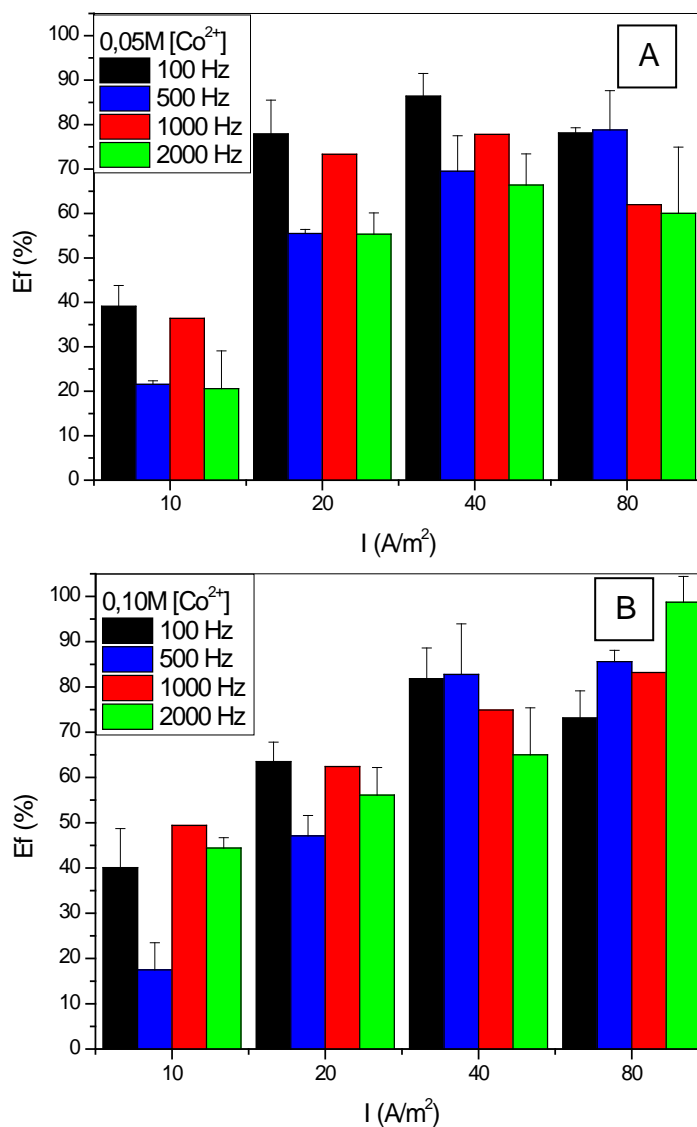
Para os ensaios de eletrodeposição por corrente pulsada utilizou-se sempre o mesmo  $\gamma$ , como mostrado em (8), logo, a variação de  $t_{on}$  e  $t_{off}$  está diretamente relacionada com a frequência de pulsos aplicadas ( $F$ ). Conforme demonstrado anteriormente na Tabela 3, com o aumento da  $F$ , o tempo total de pulso diminui e, conseqüentemente,  $t_{on}$  e  $t_{off}$  diminuem.

Os revestimentos produzidos a partir dos ensaios de eletrodeposição por corrente pulsada possuíam coloração mais clara do que aqueles obtidos a partir de corrente contínua, variando do cinza claro ao cinza escuro. Apresentaram-se com pouco brilho em menores  $F$  e sem brilho em maiores  $F$ . Grande parte dos depósitos mostraram-se manchados.

#### 3.4.4. Eficiência de Corrente Catódica ( $E_f$ )

Os valores de eficiência ( $E_f$ ) variam de 17% ( $10A/m^2$ ,  $0,10$  mol/L, 500 Hz) a 98% ( $80 A/m^2$ ,  $0,10$  mol/L, 2000 Hz). Em geral, os valores de  $E_f$  obtidos a partir da eletrodeposição por corrente pulsada foram maiores do que as  $E_f$  obtidas a partir da eletrodeposição por corrente contínua. O valor  $E_f$  de máximo foi obtido para o maior valor de  $[Co^{2+}]$ ,  $I$  e maior frequência de pulso ( $F$ ), conforme mostra a Figura 24. A mesma figura mostra que o menor valor de  $E_f$  também foi encontrado para a maior  $F$ , porém em menores valores de  $I$  e  $[Co^{2+}]$ .

Figura 24 – Valores médios (ANEXO 3) da  $E_f$  da liga Zn-Co depositada sobre aço carbono, empregando CP. (A): Solução 1, (B): Solução 2 da Tabela 1, em função de  $I$ .



Fonte:

Nesta dissertação, foi utilizada uma relação constante entre  $t_{on}$  e  $t_{off}$ , significando que ambos decresciam com o aumento de  $F$ . Logo, seria esperado que o aumento de  $F$  causasse menor adsorção de  $H^+$ , elevando os valores de  $E_f$  encontrados. Contudo, este comportamento só foi verificado para maiores valores de  $I$  e  $[Co^{2+}]$ . Para outras condições de  $I$ , nota-se que o valor de  $E_f$  em menores  $F$  é sempre superior aos demais resultados obtidos, provavelmente em função do fato de que maiores valores de  $t_{on}$  permitem a formação de menor quantidade de

$\text{Zn(OH)}_2$  (GUARAHCHESMEH e SOHI, 2012), devido a maior redução de  $\text{H}^+$  (teoria da oscilação do  $\text{Zn(OH)}_2$ ).

Ainda assim, a ação conjunta de  $t_{\text{on}}$ ,  $t_{\text{off}}$ ,  $I$ ,  $[\text{Co}^{2+}]$  precisa ser melhor esclarecida para que se tenha uma conclusão definitiva dos efeitos destes parâmetros sobre  $E_f$ .

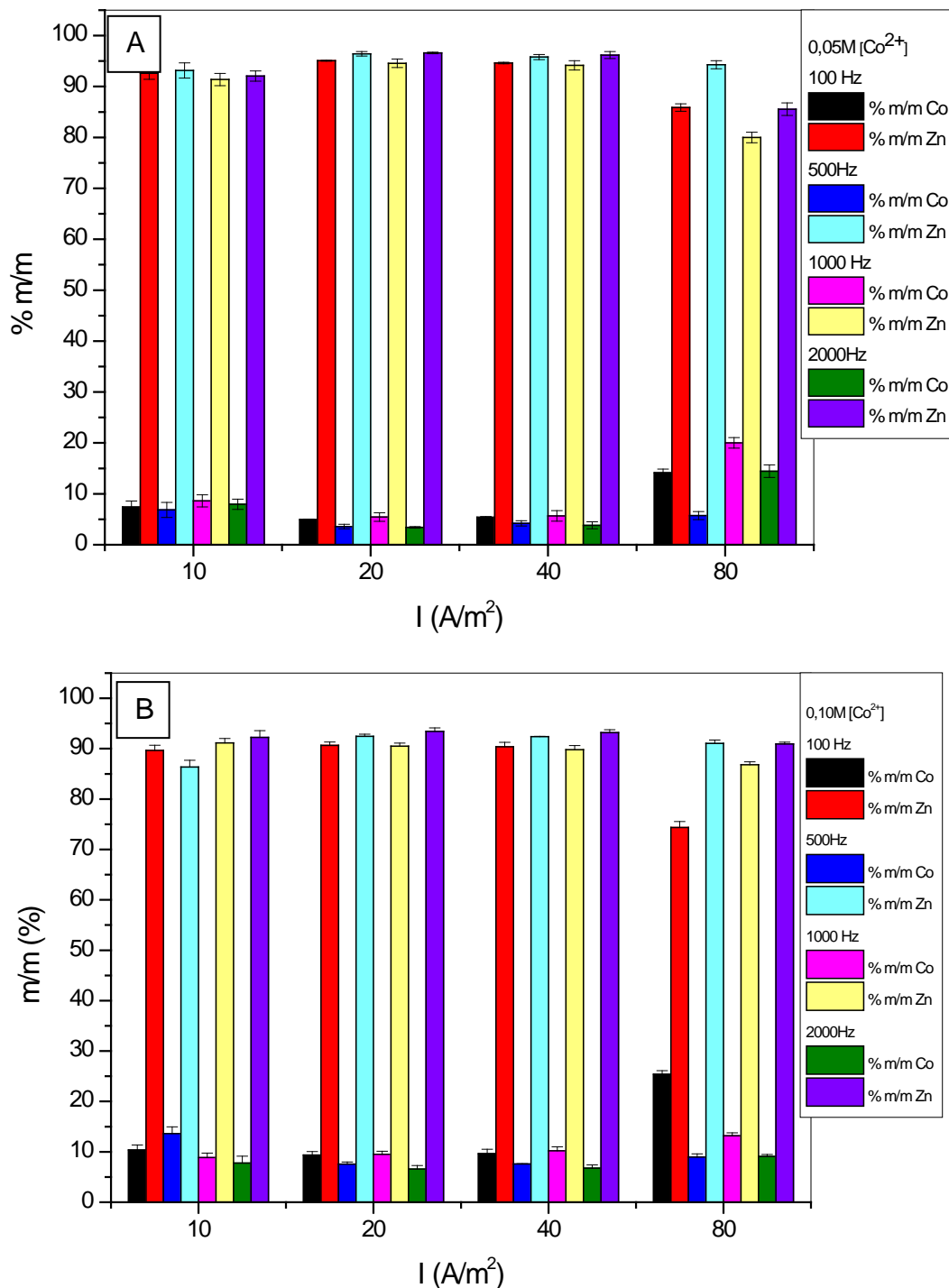
#### 3.4.5. Teor dos elementos na liga

A Figura 25 apresenta os resultados referentes aos **% m/m Zn** e **% m/m Co** para cada  $I$ ,  $[\text{Co}^{2+}]$  e  $F$ . Observa-se que em todos os casos as deposições foram anômalas, ou seja, o **%m/m Zn** no depósito foi sempre superior ao de **%m/m Co**, independente dos parâmetros variados.

Os maiores valores de **%m/m Co** foram obtidos em revestimentos produzidos a partir da solução 2 (maior  $[\text{Co}^{2+}]$ ). Semelhante ao que foi encontrado em corrente contínua, maiores **%m/m Co** foram obtidos em maiores  $I$  independente da  $[\text{Co}^{2+}]$ .

Contudo, o efeito da  $F$  é diferente para cada  $[\text{Co}^{2+}]$ . Para os revestimentos produzidos em  $80 \text{ A/m}^2$  na solução 1 (menor  $[\text{Co}^{2+}]$ ), maior **%m/m Co** foi obtido em  $F= 1000 \text{ Hz}$ , embora elevados valores também tenham sido obtidos para  $F= 100\text{Hz}$  e  $2000 \text{ Hz}$ . Por outro lado, nas condições de maior  $[\text{Co}^{2+}]$  (solução 2), o maior **%m/m Co** é encontrado em  $F= 100\text{Hz}$ , em  $80 \text{ A/m}^2$ , mas altos valores também são observados em  $F= 1000 \text{ Hz}$ . É interessante notar, ainda, que para os outros valores de  $I$ , não houve diferenças significativas entre os valores de **%m/m Co** para as diferentes  $F$  usadas. Nestas condições, também são verificados os maiores **%m/m Zn** para ambas as  $[\text{Co}^{2+}]$ . Não se observou, porém, nenhuma relação direta do teor dos metais com  $E_f$  (Figura 24).

Figura 25 - Teor dos elementos na liga depositada (ANEXO 4), em corrente pulsada, a partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada. (A) solução 1 e (B) solução 2.



Fonte:

O aumento do **%m/m Co** em maiores **I** pode ser explicado pelo fato de que como os íons **Zn<sup>2+</sup>** se reduzem mais facilmente, a deposição de **Zn<sup>2+</sup>** é acelerada.

Como resultado, a solução que está próxima ao catodo se esgota de íons  $Zn^{2+}$  e a deposição de  $Co^{2+}$  é facilitada (GUARAHCHESMEH, SOHI, 2012). Este esgotamento dos íons  $Zn^{2+}$  pode também justificar um maior **%m/m Co**, em menor **F**, nos maiores valores de **I** e **[Co<sup>2+</sup>]** utilizados. Em baixas **F** o tempo de relaxação (**t<sub>off</sub>**) é muito elevado, fazendo com que o metal mais prontamente depositável (Zn) fique empobrecido. Em maiores **F**, o tempo de relaxamento diminuiu, assim como a depleção dos íons  $Zn^{2+}$ , conseqüentemente, depositando menor quantidade de Co (THANGARAJ, UDAYASHANKAR, HEGDE, 2008).

Entretanto, esse mesmo comportamento não foi verificado para a solução de menor **[Co<sup>2+</sup>]**, indicando que possivelmente um efeito sinérgico deve ocorrer entre os parâmetros **[Co<sup>2+</sup>]**, **F** e **I** convergindo na obtenção de ligas com maiores **%m/m Co**. Novos experimentos são necessários, provavelmente empregando um planejamento de experimentos, para a obtenção de um resultado mais conclusivo.

Com parâmetros variáveis **t<sub>off</sub>**= 6–60,7ms, **t<sub>on</sub>** = 6-15ms e **I<sub>p</sub>** = 2-13A/dm<sup>2</sup>, e parâmetros fixos: **t<sub>off</sub>**= 21ms, **t<sub>on</sub>**= 6ms e **I<sub>p</sub>**= 5A/dm<sup>2</sup>, Chandrasekar, Shanmugasiganami e Pushpavanam (2009), também observaram que o aumento do teor de **[Co<sup>2+</sup>]** na solução estava relacionado com a produção de revestimentos com maior **%m/m Co** na liga. Além disso, verificaram, para os parâmetros fixos, que **%m/m Co** aumentava com **I**. Esta relação também ocorria para os ensaios de parâmetros variáveis quando **t<sub>off</sub>** era maior que 11 ms, independente da presença de aditivos no banho. Guarahchesmeh e Sohi (2012), em **t<sub>off</sub>**= 20 ms e **I<sub>p</sub>**= 165 mA/cm<sup>2</sup>, observaram que em maiores **t<sub>on</sub>** e menores **F**, houve diminuição em **%m/m Co**, que poderia estar relacionada com a despolarização da superfície do eletrodo. Esse efeito da despolarização da superfície do eletrodo também foi observado em estudos de curvas de polarização de Ashassi-Sorkhabiet *al.* (2001) para ligas de Zn-Ni em banhos de cloreto composto por 0,6 M ZnCl<sub>2</sub>, 0,9 M NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 2,3 M NH<sub>4</sub>Cl, 0,2 g/l lauril sulfato de sódio, 5 g/l gelatina, 10 g/l sacarose com pH = 3,5.

Ao contrário do que foi observado em corrente contínua, os revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada, foram todos anômalos (**%m/m Zn > %m/m Co**). Este fato pode estar relacionado com a não estabilização da região faradaica, ou seja, a corrente aplicada é utilizada para carregar a dupla camada e consumir os íons que estão nela através da deposição. Em menores **t<sub>off</sub>**, não há reestabelecimento do equilíbrio e não se consegue que retorne à situação inicial para o carregamento da dupla camada (SANTOS, 1998).

Stankevičiūtė et al. (1998) também obtiveram revestimentos anômalos com maiores valores de **%m/m Co** em maiores valores de corrente de deposição ( $I = 15 \text{ mA/cm}^2$ ), empregando microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM), para a deposição de Zn-Co a partir de corrente pulsada. Foram produzidos revestimentos anômalos devido a um aumento na massa no início da eletrólise, maior do que a prevista pela lei de Faraday. Este aumento anormal de massa indicaria a formação de uma camada de compostos dificilmente solúveis. A formação dessa camada durante o pulso poderia ser explicada pela redução de hidrogênio e consequente aumento do pH nas vizinhanças do catodo, causando a oscilação do hidróxido de zinco ou a formação desta camada no intervalo entre os pulsos (durante o  $t_{\text{off}}$ ).

É possível concluir que **I** e **F** para maiores  $[\text{Co}^{2+}]$  são parâmetros importantes para a otimização de dados a partir de um planejamento.

#### 3.4.6. Caracterização dos revestimentos

Devido a pouca diferença entre os **%m/m Co** e **%m/m Zn** nos diferentes ensaios obtidos para os revestimentos produzidos por corrente pulsada simples, ensaios de corrosão foram realizados em todos os revestimentos produzidos, com o objetivo de selecionar as melhores condições para dar continuidade aos ensaios de caracterização.

##### 3.4.6.1. Ensaios de Corrosão

A Tabela 6 mostra os resultados de  $I_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  e da taxa de corrosão para os revestimentos produzidos com a solução de menor  $[\text{Co}^{2+}]$  (Solução 1), obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel, com base nas curvas de polarização era apresentam, em sua maioria a mesma ordem de grandeza do  $I_{\text{corr}}$  ( $2,122 \times 10^{-2}$ ) obtido no ensaio 6 (**%m/m Co**  $\approx$  **%m/m Zn**) da corrente contínua (Tabela 4).

Esses resultados não apresentam uma relação entre **I** ou **F** e  $I_{\text{corr}}$  ou taxa de corrosão. A princípio, percebe-se uma tendência entre a combinação dos efeitos para a obtenção de camadas com melhor resistência anticorrosiva. A partir dos

resultados da Tabela 6, selecionaram-se os ensaios com os valores intermediários e menores de  $I_{corr}$  (A1, E1, G1, I1, J1) além do ensaio em que foi obtido o maior %m/m Co (M1) para serem caracterizados por MEV e DRX.

Tabela 6 – Dados de  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e da taxa de corrosão, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel, para a solução 1, em corrente pulsada

| Ensaio | F (Hz)                    | $I_{corr}$ (A/m <sup>2</sup> ) | Taxa de corrosão (mm/ano) | $E_{corr}$ (V) |
|--------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------|
|        | <b>10A/m<sup>2</sup></b>  |                                |                           |                |
| A1     | 100                       | $2,78 \times 10^{-2}$          | $4,271 \times 10^{-2}$    | -0,912         |
| E1     | 500                       | $8,53 \times 10^{-2}$          | $1,74 \times 10^{-1}$     | -1,049         |
| I1     | 1000                      | $1,93 \times 10^{-2}$          | $3,939 \times 10^{-2}$    | -0,717         |
| N1     | 2000                      | $3,26 \times 10^{-2}$          | $6,646 \times 10^{-2}$    | -0,919         |
|        | <b>20 A/m<sup>2</sup></b> |                                |                           |                |
| B1     | 100                       | $7,76 \times 10^{-2}$          | $1,582 \times 10^{-1}$    | -1,286         |
| F1     | 500                       | $2,67 \times 10^{-1}$          | $5,493 \times 10^{-1}$    | -1,115         |
| J1     | 1000                      | $7,06 \times 10^{-2}$          | $1,441 \times 10^{-1}$    | -1,036         |
| O1     | 2000                      | $1,29 \times 10^{-1}$          | $2,625 \times 10^{-1}$    | -1,278         |
|        | <b>40 A/m<sup>2</sup></b> |                                |                           |                |
| C1     | 100                       | $7,38 \times 10^{-2}$          | $1,504 \times 10^{-1}$    | -0,930         |
| G1     | 500                       | $3,20 \times 10^{-2}$          | $6,533 \times 10^{-2}$    | -1,268         |
| L1     | 1000                      | $1,23 \times 10^{-1}$          | $2,503 \times 10^{-1}$    | -0,994         |
| P1     | 2000                      | $4,82 \times 10^{-2}$          | $9,835 \times 10^{-2}$    | -1,113         |
|        | <b>80 A/m<sup>2</sup></b> |                                |                           |                |
| D1     | 100                       | $1,70 \times 10^{-1}$          | $3,47 \times 10^{-1}$     | -1,083         |
| H1     | 500                       | $1,10 \times 10^{-1}$          | $2,248 \times 10^{-1}$    | -1,11          |
| M1     | 1000                      | $6,78 \times 10^{-2}$          | $1,382 \times 10^{-1}$    | -0,925         |
| Q1     | 2000                      | $3,30 \times 10^{-1}$          | $6,727 \times 10^{-1}$    | -1,117         |
| Aço    |                           | $1,539 \times 10^{-2}$         | $3,587 \times 10^{-2}$    | -0,583         |

Fonte:

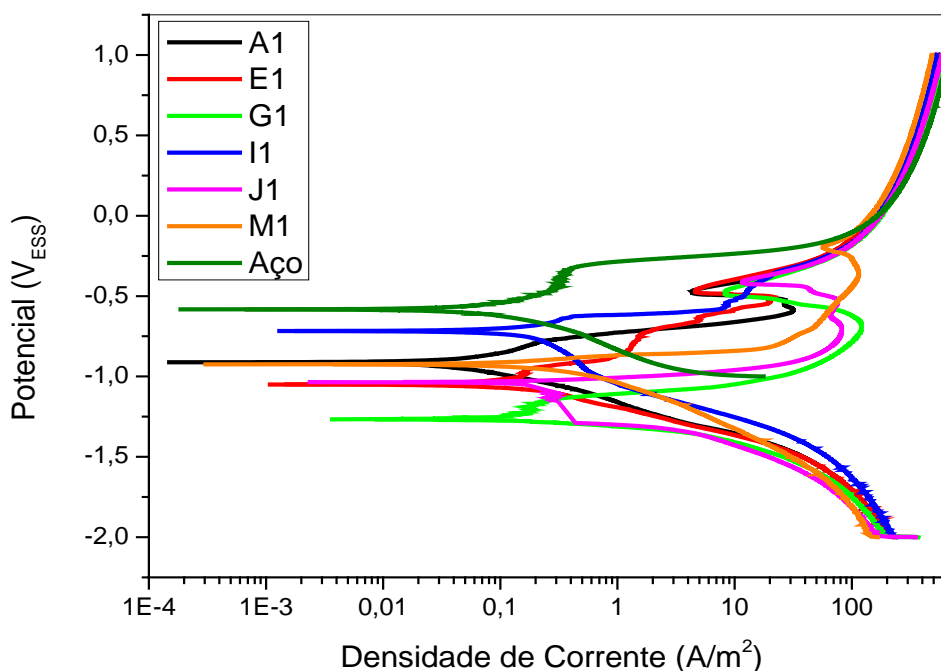
Qualitativamente, observa-se que a aplicação de diferentes frequências de pulsos não representou melhorias significativas para o aumento da resistência à corrosão dos revestimentos, se comparados com aqueles produzidos por corrente contínua. Ramanauskas *et al.* (2008) também não observaram melhorias na resistência à corrosão para este tipo de liga quando produzida por corrente pulsada simples. Por outro lado, esses autores verificaram que para o Zn puro uma redução de 4 vezes em  $I_{corr}$  foi observada, quando comparado aos revestimentos produzidos por corrente contínua.



A Figura 26 mostra as curvas de corrosão dos ensaios selecionados a partir da produção de revestimentos por corrente pulsada simples realizadas com a solução de menor  $[Co^{2+}]$  (solução 1), comparando com o substrato (aço) sem nenhum tipo de revestimento.

A partir da Figura 26 nota-se que os revestimentos produzidos em substrato de aço a partir de corrente pulsada dos ensaios selecionados obtiveram potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) mais negativos do que o aço puro, indicando que os depósitos de Zn-Co atuam como camada sacrifício. Este resultado foi similar ao encontrado na corrente contínua. Há uma pequena diferença entre os valores de  $I_{corr}$  dos revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada, e maioria dos revestimentos apresentam  $I_{corr}$  na mesma ordem de grandeza do aço puro.

Figura 26 - Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga, produzidos, na solução 1, a partir dos experimentos selecionados da Tabela 3, e imersos em solução de 0,5 mol/L de NaCl



Fonte:

A Tabela 7 mostra os resultados de  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e da taxa de corrosão para os revestimentos produzidos com a solução de maior  $[Co^{2+}]$  (Solução 2), obtidos a partir das curvas de polarização realizadas em meio de NaCl 0,5 mol/L. É possível notar, que os  $I_{corr}$  obtidos são, em sua maioria, próximos ao  $I_{corr}$  obtidos nos ensaios

selecionados da corrente contínua e para deposição pulsada nas condições de menor  $[Co^{2+}]$ . Entretanto, em algumas condições específicas, como N2 ( $F= 2000Hz$ ,  $I= 10A/m^2$ ) e M2 ( $F= 1000Hz$ ,  $I= 80A/m^2$ ), os valores de  $I_{corr}$  encontrados foram muito menores.

Tabela 7 - Dados de  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e da taxa de corrosão, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel, para a solução 2, em corrente pulsada

| Ensaio | F (Hz)                    | $I_{corr}(A/m^2)$      | Taxa de corrosão(mm/ano) | $E_{corr}(V)$ |
|--------|---------------------------|------------------------|--------------------------|---------------|
|        | $10A/m^2$                 |                        |                          |               |
| A2     | 100                       | $1,01 \times 10^{-1}$  | $2,520 \times 10^{-1}$   | -0,962        |
| E2     | 500                       | $3,38 \times 10^{-2}$  | $1,652 \times 10^{-2}$   | -1,067        |
| I2     | 1000                      | $1,73 \times 10^{-1}$  | $3,523 \times 10^{-1}$   | -0,916        |
| N2     | 2000                      | $7,98 \times 10^{-4}$  | $1,627 \times 10^{-3}$   | -0,254        |
|        | <b>20 A/m<sup>2</sup></b> |                        |                          |               |
| B2     | 100                       | $3,22 \times 10^{-1}$  | $6,576 \times 10^{-1}$   | -0,938        |
| F2     | 500                       | 1,368                  | 2,74                     | -1,081        |
| J2     | 1000                      | $3,27 \times 10^{-1}$  | $6,66 \times 10^{-1}$    | -0,961        |
| O2     | 2000                      | 1,00                   | 2,049                    | -1,077        |
|        | <b>40 A/m<sup>2</sup></b> |                        |                          |               |
| C2     | 100                       | $1,62 \times 10^{-1}$  | $3,309 \times 10^{-1}$   | -1,089        |
| G2     | 500                       | $2,72 \times 10^{-1}$  | $5,555 \times 10^{-1}$   | -1,119        |
| L2     | 1000                      | $1,34 \times 10^{-1}$  | $2,787 \times 10^{-1}$   | -0,922        |
| P2     | 2000                      | 1,066                  | 2,174                    | -1,095        |
|        | <b>80 A/m<sup>2</sup></b> |                        |                          |               |
| D2     | 100                       | $2,00 \times 10^{-1}$  | $4,087 \times 10^{-1}$   | -0,965        |
| H2     | 500                       | 0,1474                 | 3,006                    | -1,084        |
| M2     | 1000                      | $4,31 \times 10^{-3}$  | $8,795 \times 10^{-3}$   | -0,545        |
| Q2     | 2000                      | $8,71 \times 10^{-1}$  | 1,776                    | -1,095        |
| Aço    |                           | $1,539 \times 10^{-2}$ | $3,587 \times 10^{-2}$   | -0,583        |

Fonte:

É possível observar que os revestimentos, produzidos sobre substrato de aço a partir de corrente pulsada simples empregando a Solução 2, apresentaram, em sua maioria, potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) mais negativos do que o aço puro. Este resultado foi similar ao encontrado para os revestimentos produzidos por corrente contínua e por corrente pulsada, com a solução de menor  $[Co^{2+}]$ (Solução 1). Porém, os ensaios com os revestimentos M2 e N2 ( $80 A/m^2 / 1000 Hz$  e  $10 A/m^2 / 2000 Hz$ ) resultaram em potenciais mais positivos do que aço. Além disso, estes revestimentos apresentaram os menores valores de  $I_{corr}$  e de taxa de corrosão com diferença de uma (M2) e duas (N2) ordens de grandezas em relação aos demais.

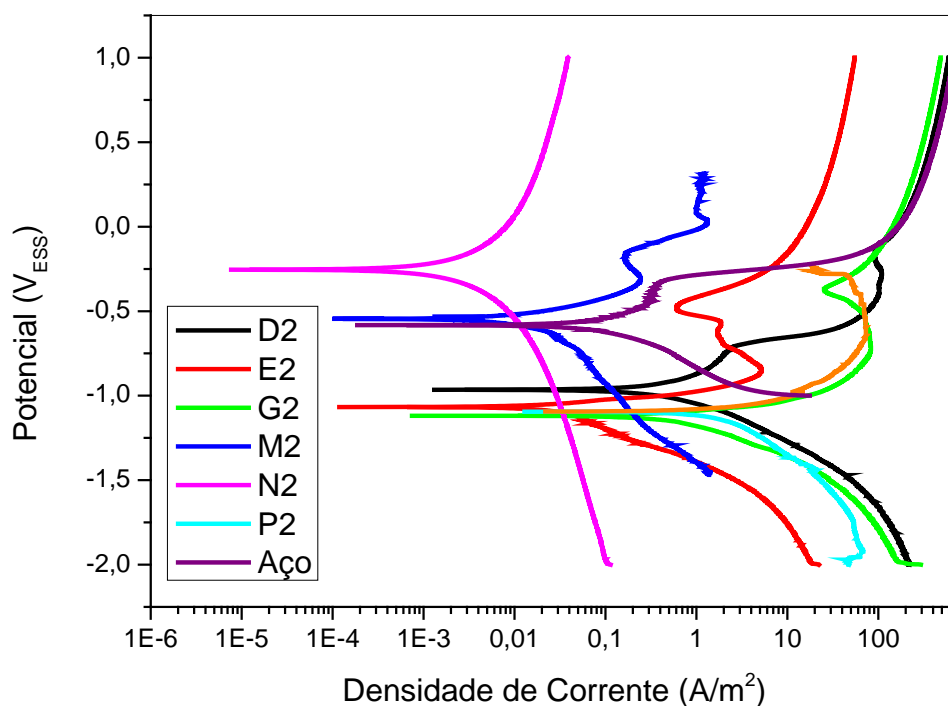
Pode-se supor que os revestimentos formados a partir dos ensaios M2 e N2 forneçam uma barreira protetora à corrosão.

A partir destes resultados, selecionaram-se os ensaios com os intermediários e menores valores de  $I_{corr}$  (E2, G2 M2, N2, P2), além do ensaio que resultou no revestimento com maior %m/m Co (D2) para serem caracterizados morfológica e microestruturalmente.

A Figura 27 mostra as curvas de polarização dos revestimentos selecionados, produzidos por corrente contínua a partir da solução com maior  $[Co^{2+}]$  (solução 2), comparando com o substrato (aço) sem revestimento. É possível perceber que as curvas referentes aos revestimentos M2 ( $80 A/m^2$ , 1000 Hz) e principalmente N2 ( $10 A/m^2$ , 2000 Hz), estão deslocadas para valores de densidade de corrente bem menores do que as curvas para os demais revestimentos selecionados.

Os ramos catódicos das curvas apresentam comportamentos semelhantes, enquanto que nos ramos anódicos são observadas diferenças. Para os ensaios que apresentaram potenciais mais negativos do que o aço sem revestimento e para o ensaio M2, as curvas anódicas mostram a formação de um filme passivantes, comportamento que não é observado para o ensaio N2.

Figura 27 - Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga, produzidos, na solução 2, a partir dos experimentos selecionados da Tabela 3, e imersos em solução de 0,5 mol/L de NaCl.



Fonte:

Comparando as duas soluções estudadas, os melhores resultados de resistência à corrosão foram encontrados em revestimentos produzidos com a solução de maior teor de  $[\text{Co}^{2+}]$  (solução 2), na condição de corrente pulsada simples. Além disso, os ensaios com maior %m/m Co (ensaio M1 e D2) apresentaram resistência à corrosão inferior quando comparados a ensaios com menores teores de %m/m Co, como por exemplo, M2 e N2 (%m/m Co  $\approx$  10%mm).

Comparando os resultados obtidos em revestimentos produzidos por corrente pulsada simples, os ensaios com maiores valores de %m/m Co (ensaio M1 e D2, para as soluções 1 e 2, respectivamente) apresentaram resistência à corrosão inferior quando comparados a ensaios com menores teores de %m/m Co, como por exemplo M2 e N2. Esses resultados concordam com o que foi verificado por Guarahchesmeh e Sohi (2012) de que um valor ótimo de %m/m Co deve ser encontrado para que uma boa resistência à corrosão seja obtida para o revestimento de liga Zn-Co.

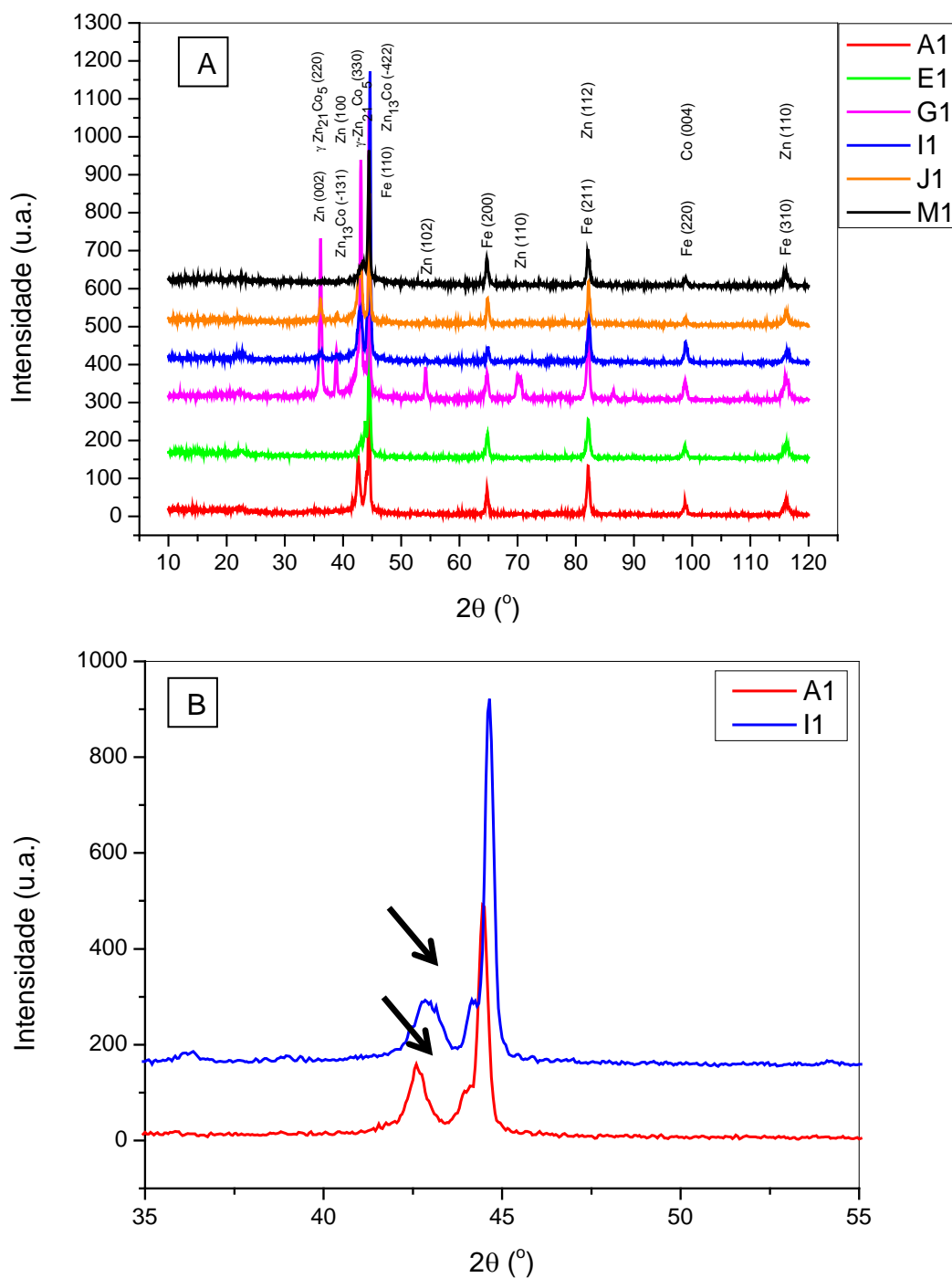
É importante ressaltar que %m/m Co presente na liga não é o único fator responsável para uma boa resistência à corrosão. A morfologia e a microestruturados depósitos também são parâmetros muito importantes e devem ser considerados.

#### 3.4.6.2. Caracterização microestrutural e morfológica

A caracterização microestrutural dos revestimentos de liga Zn-Co selecionados (A1, E1, G1, I1, J1, M1) produzidos a partir da Solução 1 e D2, E2, G2 M2, N2, P2, produzidos a partir da Solução 2) foi realizada por difração de raios-x (DRX) e os difratogramas referentes a estes experimentos são apresentados, respectivamente, nas Figura 28 e Figura 29. Os difratogramas mostram picos de difração intensas e bem definidas, o que indica boa cristalinidade dos revestimentos produzidos.

Há poucas diferenças entre os difratogramas dos revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada, em ambas as  $[\text{Co}^{2+}]$ , bem como entre estes e aqueles produzidos por corrente contínua. Assim como obtido para corrente contínua, os picos de difração de maior intensidade estão associadas ao substrato de Fe ( $2\theta \approx 44.6^\circ$ -PDF#06-0696) e da fase  $\gamma\text{-Zn}_{21}\text{Co}_5$  ( $2\theta \approx 43.2^\circ$ - Lichušina *et al.* (2008)), além de ser possível observar as linhas de difração do Zn, Co e, possivelmente, da fase  $\text{Zn}_{13}\text{Co}$  (PDF#29-0523).

Figura 28 – DRX de amostras de liga Co-Zn produzidas a partir de corrente pulsada para solução 1: (A) ensaios selecionados; (B) ombro.



Fonte:

É possível notar que a amostra G1 (Figura 28) apresenta linhas de difração diferentes, relativas ao Zn ( $2\theta \approx 54,336$ ) e um pico em  $2\theta \approx 36^\circ$  relativo à liga

$Zn_{21}Co_5$ . O ombro próximo a  $2\theta \approx 44,5^\circ$ , presente em alguns dos difratogramas, pode significar uma provável contribuição do Co (111) ou da liga  $Zn_{13}Co$  (-422).

O difratograma referente aos ensaios E2, G2 (Figura 29) mostra picos diferentes dos difratogramas dos demais ensaios. No pico  $2\theta \approx 43^\circ$ , também presente em alguns dos difratogramas da Figura 29, foi observado a presença de um ombro. No caso do ensaio D2, este pico foi mais largo e de menor intensidade do que os de outros ensaios, isto pode estar relacionado com a colaboração das duas fases  $Zn_{13}Co$  e  $\gamma-Zn_{21}Co_5$ .

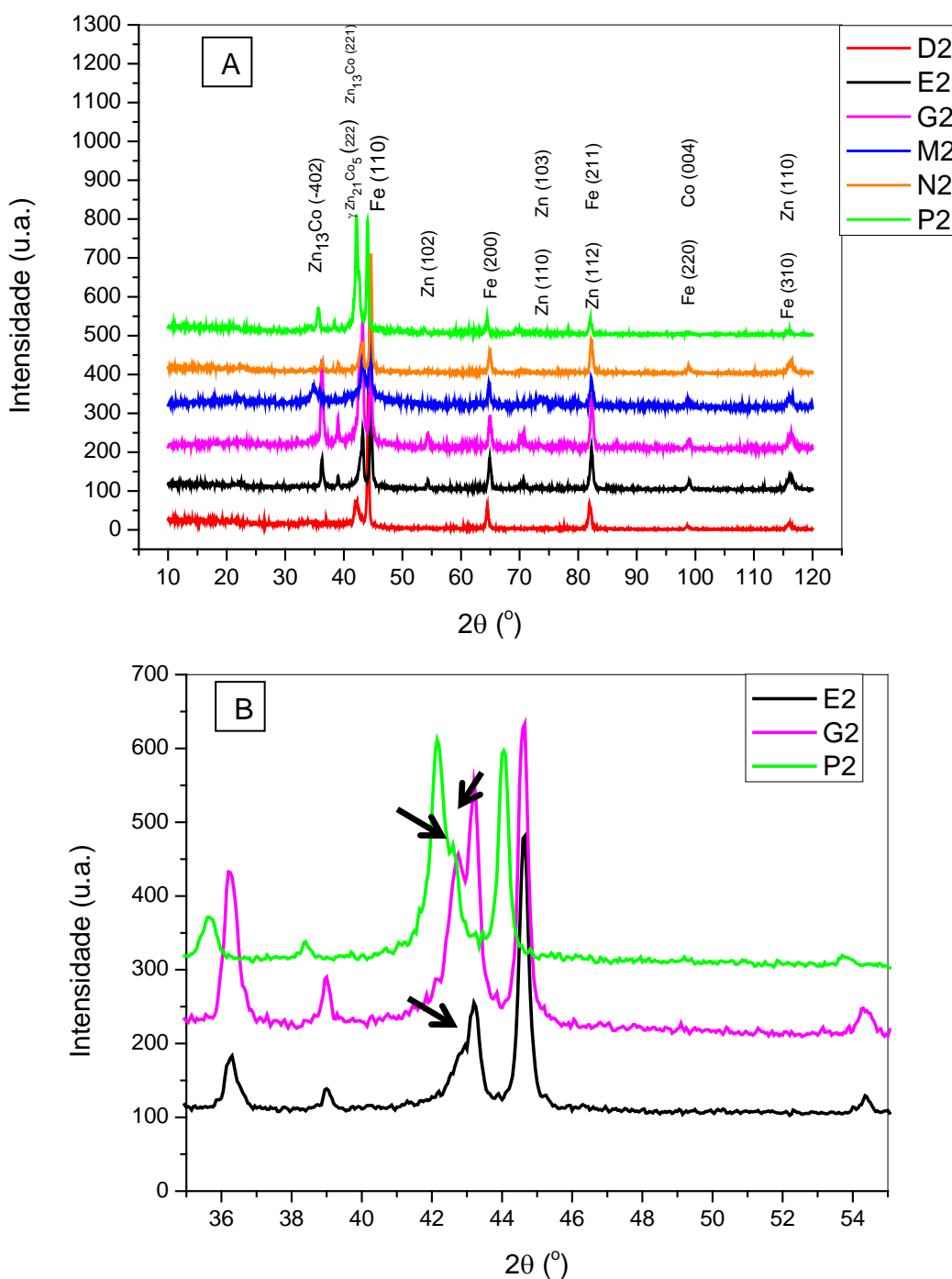
Lichušina *et al.* (2008) afirmaram que a boa resistência à corrosão de camadas ricas em cobalto (15% m/m) estaria relacionada com as propriedades estruturais da fase  $\gamma-Zn_{21}Co_5$ , característica da fase  $\gamma$ . Este fato concordaria com a melhor característica de proteção anticorrosiva encontrada nos ensaios M2 e N2. Porém, outros ensaios obtiveram composição (% m/m) semelhante, indicando que apenas o teor de cobalto na liga não justifica a melhor resistência à corrosão.

Na presente dissertação, diversos revestimentos obtiveram composição semelhante à citada por Lichušina *et al.* (2008) indicando que apenas o teor de cobalto na liga não justificaria a melhor resistência à corrosão. Entretanto, estes outros ensaios apresentaram picos com ombros, exceto os ensaios M2 e N2.

Os ensaios M2 e N2 apresentaram picos bem definidos, sem a presença de ombros, o que pode indicar que não há presença de fase segregada. Logo, os melhores resultados de resistência à corrosão destes ensaios pode ser justificado pelas propriedades estruturais da fase  $\gamma-Zn_{21}Co_5$ , também observada por Lichušina *et al.* (2008).

Assim como observado para os ensaios de corrente contínua, é válido ressaltar que os depósitos consistem de cristais finos e a análise de depósitos de ligas leves a partir de DRX se torna difícil, e em alguns casos pode ocorrer que apenas algumas fases do depósito sejam reveladas (SENNA *et al.*, 2005 e LODHI *et al.*, 2008).

Figura 29 - DRX de amostras de liga Co-Zn produzidas a partir de corrente pulsada para solução 2: (A) ensaios selecionados; (B) ombro.



Fonte:

A Tabela 8 apresenta os resultados referentes a variável  $d_p$ , calculada de acordo com a (15 - Seção 2.6.11 do Capítulo Materiais e Métodos), para



o pico de difração mais intensa ( $2\theta \approx 43.2^\circ$ ) dos revestimentos produzidos sob as condições selecionadas. Para todas as respostas, os valores de  $R^2$  ajustados foram, superiores a 93%.

Tabela 8 - Resultados referentes ao diâmetro aparente da partícula,  $d_p$ , a partir da linha de difração mais intensa ( $2\theta \approx 43.2^\circ$ ) dos revestimentos, correspondente à fase  $\gamma\text{-Zn}_{21}\text{Co}_5$  (330)

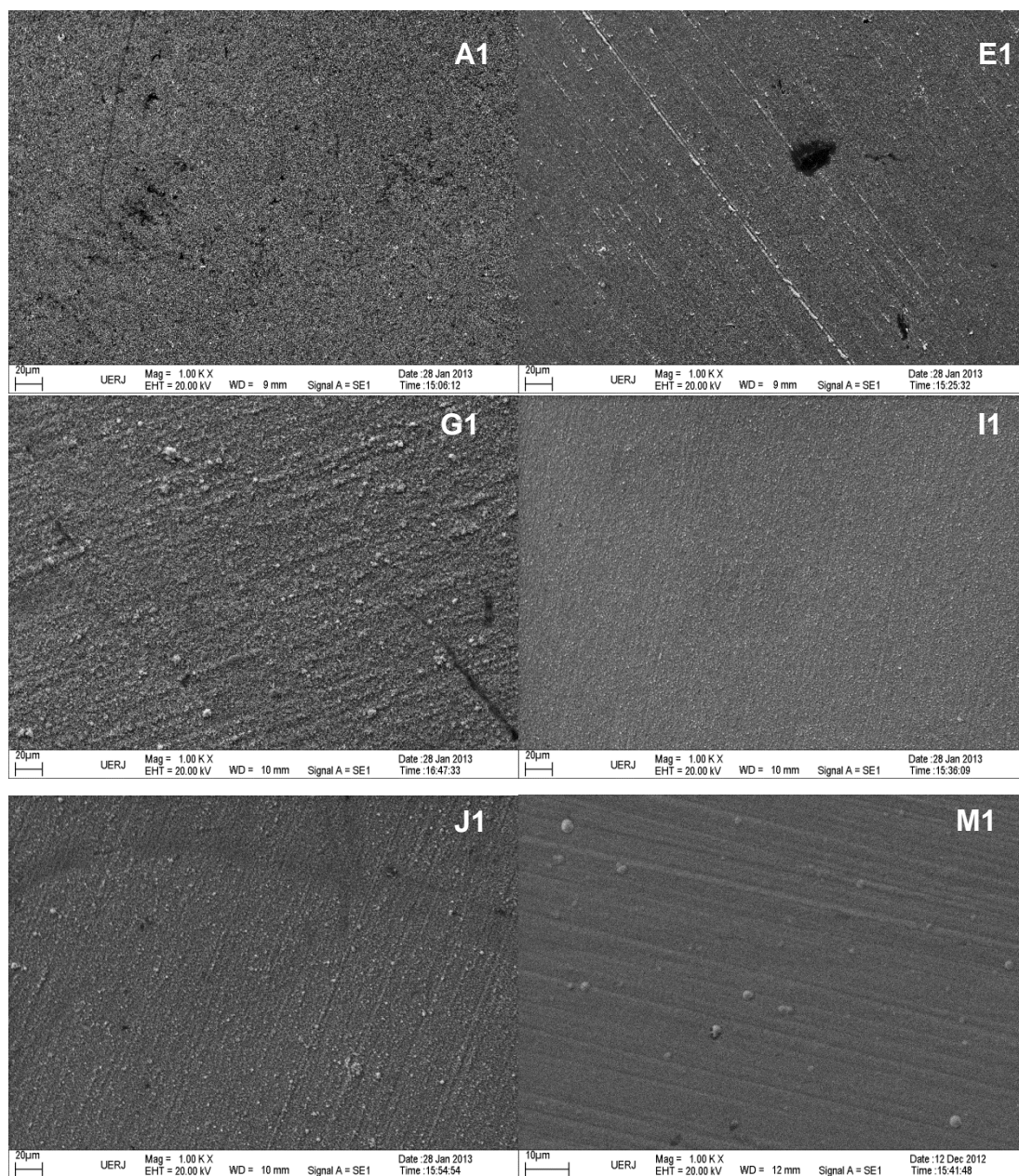
| Ensaio           | A1   | E1   | G1    | I1  | J1    | M1   | D2   | E2   | G2   | M2   | N2   | P2    |
|------------------|------|------|-------|-----|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $d_p(\text{nm})$ | 8,94 | 8,21 | 16,68 | 9,7 | 12,54 | 3,23 | 7,03 | 8,03 | 8,23 | 4,28 | 8,45 | 11,25 |

Fonte:

Os resultados da Tabela 8 mostram que tamanhos de grão menores do que aqueles obtidos em revestimentos produzidos por corrente contínua. Além disso, foram observados menores tamanho de grãos em maiores **F**, principalmente em **F**= 1000Hz (M1, M2). Estes dados corroboram estudos que afirmam que os revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada simples e em altas frequências possuem grãos mais refinados (PUIPPE, LEAMAN, 1986; OSERO, 1986; DEVARAJ, GURUVIAH, 1990; GHARAHCHESHMEH, SOHI, 2012).

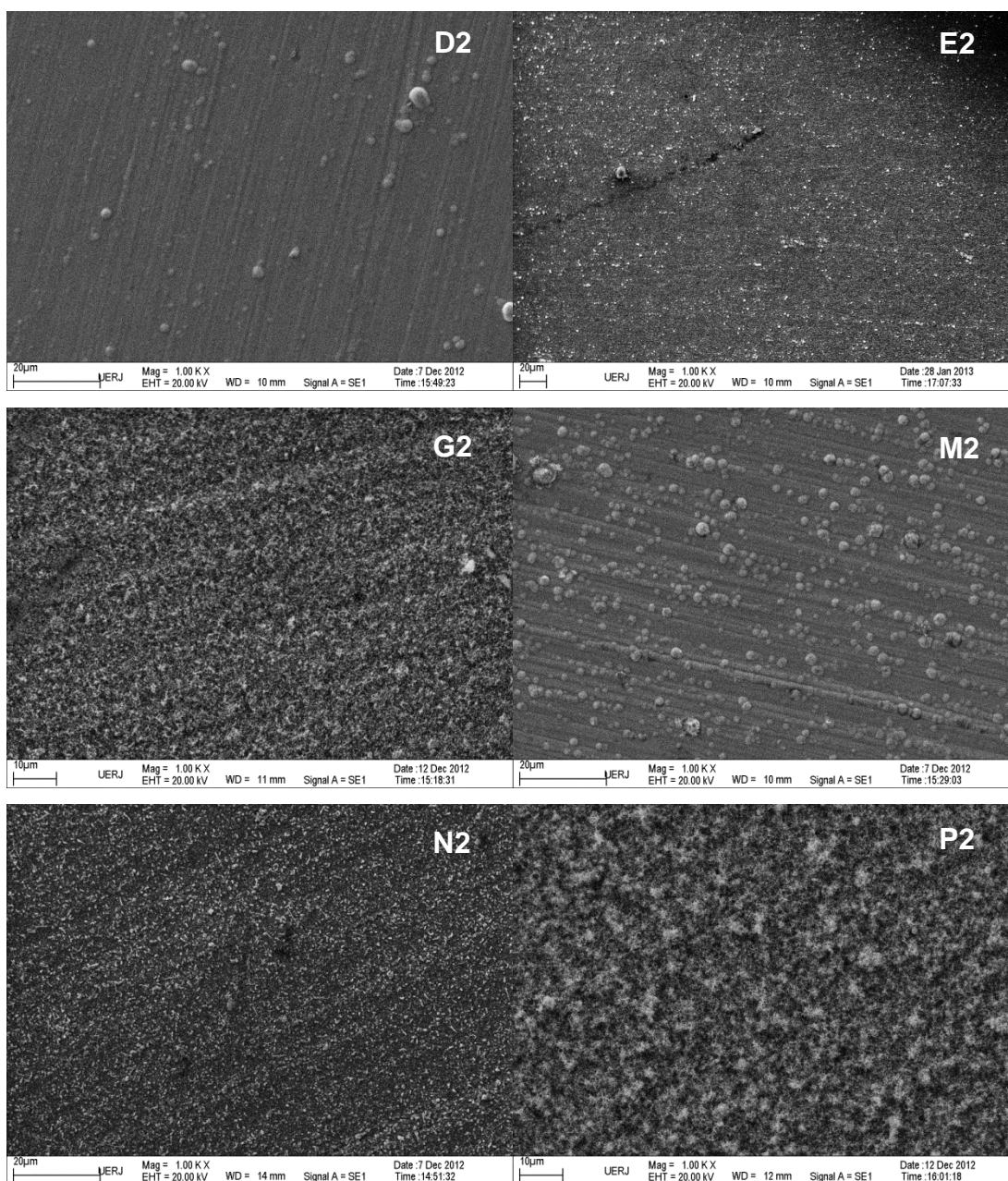
O revestimento produzido a partir da solução de menor **[Co<sup>2+</sup>]**, em maior **I** e com maior **%m/m Co** (M1) possui o menor tamanho grão, corroborando o resultado encontrado para revestimentos produzidos em corrente contínua, onde o maior valor de **% m/m Co** na liga resulta resultou em um revestimento com menor tamanho dos grãos. Os resultados da Tabela 8 corroboram as imagens morfológicas apresentadas nas Figura 30 e Figura 31, que mostram menor tamanho de grão para os revestimentos que possuem maiores **% m/m Co** (M1 e D2, para as soluções 1 e 2, respectivamente).

Figura 30 - Micrografias dos depósitos de liga Zn-Co, produzidas a partir de corrente pulsada e da solução 1, das condições selecionadas da Tabela 3.



Fonte:

Figura 31 - Micrografias dos depósitos de liga Zn-Co, produzidas a partir de corrente pulsada e da solução 2, das condições selecionadas da Tabela 3.



Fonte:

Observa-se um decréscimo no tamanho do grão em maiores %m/m Co. A maioria das amostras selecionadas apresentou homogeneidade superficial, exceto G2 e P2 que apresentaram pequenas aglomerações. A morfologia da amostra pareceu, também, variar com o aumento da densidade de corrente aplicada. Para uma mesma **F** e em maiores **I** foram produzidas superfícies mais grosseiras e com

grãos irregulares. É válido ressaltar que o %m/m Co também aumentou com I para os banhos 1 e 2 da Tabela 2, mostrando que as variáveis I e  $[Co^{2+}]$  realmente interferem na composição e na morfologia das camadas depositadas. Estes resultados concordam com os resultados obtidos em corrente contínua.

A principal diferença entre as micrografias de revestimentos de ligas de Zn-Co obtidos por corrente contínua e pulsada está relacionada com o tamanho dos grãos, aglomerados e cristalitos. Os revestimentos obtidos por corrente pulsada apresentaram estruturas mais homogêneas e menores tamanhos de grãos, corroborando os resultados de Ramanauskas *et al.* (2008).

A partir da visualização das micrografias, não foi verificada nenhuma tendência entre o aumento do tamanho do grão e a alteração da frequência do pulso. O efeito de  $F$ ,  $t_{on}$  e  $t_{off}$  não pode ser previsto pelos experimentos realizados, pois a cristalização é influenciada pela composição do banho e os fenômenos de adsorção e dessorção (RAMANAUSKAS *et al.*, 2008 e CHANDRASEKAR; SHANMUGASIGANAMI; PUSHPAVANAM, 2009)

## CONCLUSÕES

Nos ensaios de eletrodeposição, tanto por corrente contínua quanto por corrente pulsada, a presença de citrato de sódio como ligante e a combinação dos parâmetros de deposição densidade de corrente ( $I$ ) e concentração ( $[Co^{2+}]$ ), além da frequência ( $F$ ) (para deposição por corrente pulsada) permitiu a obtenção de ligas Zn-Co com diversas composições químicas. Os revestimentos produzidos apresentaram coloração que variava de cinza claro a escuro, dependendo das condições de deposição.

A eficiência de corrente catódica ( $E_f$ ) foi baixa para todos os depósitos produzidos por corrente contínua, embora um aumento de densidade de corrente ( $I$ ) e concentração ( $[Co^{2+}]$ ) tenha favorecido a elevação desta variável de resposta. Os valores de  $I_H$  corroboram estes resultados, mostrando que a reação de redução de  $H^+$  foi sempre prioritária, em relação à deposição dos metais. Por outro lado, a eficiência de corrente catódica ( $E_f$ ) dos revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada foi na maior parte dos ensaios produzidos, superior aos valores obtidos por corrente contínua, em função da menor adsorção de  $H^+$  nestas condições. Notou-se ainda que, similar ao que foi verificado para os revestimentos produzidos por corrente contínua, um aumento da densidade de corrente ( $I$ ) e concentração ( $[Co^{2+}]$ ) tendem a favorecer a elevação da eficiência de corrente catódica ( $E_f$ ). Enquanto que a variação na frequência ( $F$ ) não produziu uma tendência uniforme em nenhuma das condições de densidade de corrente ( $I$ ) e concentração ( $[Co^{2+}]$ ) estudadas.

Nos depósitos produzidos por corrente contínua, a combinação de baixos valores de densidade de corrente ( $I$ ) e concentração ( $[Co^{2+}]$ ) estimulou a produção de revestimentos com maior %m/m Zn, como resultado de um processo de deposição anômalo. Por outro lado, o aumento da densidade de corrente ( $I$ ) favoreceu uma deposição normal, para qualquer valor da concentração ( $[Co^{2+}]$ ) utilizada. A complexação das espécies, a ação tamponante do citrato e a associação dos parâmetros utilizados, podem ter contribuído para os resultados obtidos.

Os revestimentos produzidos em substrato de aço a partir de corrente contínua apresentaram potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) mais negativos e densidades de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) maiores do que o aço puro, indicando que os depósitos de Zn-Co produzidos nestas condições atuam como camada sacrifício.

Para os ensaios de corrente pulsada foram sempre obtidos depósitos com **%m/m Zn > %m/m Co**, encontrando-se maiores valores de **%m/m Co** em maiores densidade de corrente (**I**), para qualquer valor de concentração (**[Co<sup>2+</sup>]**) estudado. Não se observou uma relação direta entre o aumento desta variável e da frequência de pulsos (**F**), embora este parâmetro, juntamente com a concentração (**[Co<sup>2+</sup>]**) tenham afetado **%m/m Co**. A obtenção de depósitos anômalos em todos os ensaios parece estar relacionada com os curtos do tempo anódico (**t<sub>off</sub>**), o que não permitiria o completo descarregamento da dupla camada.

Os revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada apresentaram grãos mais refinados e foram mais uniformes que aqueles obtidos em corrente contínua. Em ambos os casos a fase predominante foi a  $\gamma$ -Zn<sub>21</sub>Co<sub>5</sub>, conforme verificado pelos ensaios de DRX.

Embora não tenha havido muita diferença em relação aos valores dos **I<sub>corr</sub>**, em geral os revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada, onde **%m/m Zn > %m/m Co**, apresentaram maior capacidade anticorrosiva do que àqueles produzidos por corrente contínua.

Para a condição de maior concentração (**[Co<sup>2+</sup>]**), e deposição por corrente pulsada simples, dois revestimentos (M2 – 80 A/m<sup>2</sup>, 1000 Hz e N2 – 10 A/m<sup>2</sup>, 2000 Hz) produziram os melhores resultados em relação à **I<sub>corr</sub>**, além de apresentarem uma superfície homogênea e menores grãos. Estes revestimentos não apresentaram outras fases segregadas, o que pode provavelmente explicar seu melhor comportamento frente aos outros depósitos.

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilização de aditivos com o objetivo de diminuir os efeitos da tensão interfacial, facilitar o desprendimento das bolhas de hidrogênio, visando favorecer um aumento da eficiência de corrente catódica.
- Utilização de um planejamento fatorial para uma otimização dos parâmetros utilizados.
- Realização de ensaios com micro balança (EQCM), que podem fornecer informações interessantes sobre a transferência de massa que ocorre *in-situ* durante a eletrodeposição da liga.
- Realizar ensaios de DRX em baixo ângulo com o objetivo de confirmar as fases obtidas.
- Aplicação de outros tipos de pulsos e de outros valores de ciclo de trabalho para que se possa avaliar a influência destes na produção do revestimento.

## REFERÊNCIAS

ABOU-KRISHA, M.M.; ABUSHOFFA, A.M. Stripping Voltammetric, Conductance and Anodic Linear Polarization Analysis on Dissolution of Electrodeposited Zinc-Cobalt Alloy. *International Journal of Electrochemical Science*. v.2, p. 418-432, 2007.

AGOSTINHO, S.M.L.; VILLAMIL, R.F.V.; NETE, A.A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química Nova*. v. 27, n° 5, p. 813-817, 2004

ALEIXO, L.M. Voltametria: Conceitos e técnicas. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>> Acesso em: 08 jan. 2013.

ASHASSI - SORKHABI, H., HAGRAH, A.; PARVINI-AHMADI, N.; MANZOORI, J. Zinc - nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current. *Surface and Coatings Technology*. v. 140, n° 3, p. 278 -283. 2001.

AOKI, C.S.C.; FREIRE, C.M.A.; BALLESTER, M. Pulsed current Ni-P coatings. *IBEROMAT*. 1998.

BAHROLOLOOM, M. E.; GABE, D. R.; WILCOX, G.D. Development of a Bath for Electrodeposition of Zinc-Cobalt Compositionally Modulated Alloy Multilayered Coatings. *Journal Electrochemistry Society*. v. 150, n° 3, p. C144-C151. 2003.

BARCELOS, A. M.; BRAGA, A. V. C.; D'ELIA, E.; do LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Estudos voltamétricos sobre a influência de ligantes e aditivos na eletrodeposição de ligas cobre-zinco. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ). Foz do Iguaçu, 2010. p. 1-10.

BATAJ, J.B.; MIŠKONIV-STANKOVIĆ, V.B.; MAKSIMOVIĆ, M.D.; DRAŽIĆ, D.M.; ZEC, S. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy. *Electrochimica Acta*. v. 47, p. 4101-4112. 2002.

BAJAT, J.B.; STANKOVIĆ, S.; JOKIĆ, B.M.; STEVANOVIĆ, S.I. Corrosion stability of Zn-Co alloys deposited from baths with high and low Co content — The influence of deposition current density. *Surface & Coatings Technology*. v. 204, p. 2745–2753. 2010.

BATTISTI, Lintha da Costa. Influencia do pH e da velocidade agitação do banho de eletrodeposição no desempenho de revestimentos de zinco e zinco-nanocompósitos. 80p. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharel (Engenharia Industrial Química) - Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS. 2011.

BHANSALI, S.; SOOD, D.K.; EVANS, P.J.; BROWN, I.G. Ion implantation for nucleation of electroless Ni films on (100) Si. *Sensors and Actuators*. v. 62, p. 705-710. 1997.



BELEVSKII, S.S.; YSHCHENLO, S.P.; DIKUSAR, A.I. Anomalous Electrodeposition of Co–W Coatings from a Citrate Electrolyte due to the Formation of Multinuclear Heterometallic Complexes in the Solution. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. v, 48, n. 1, p.97-98. 2012.

BERÇOT, P. Basic Analysis of Transient Curve on Electroplating Phenomena. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. v. 86, n. 6 p. 337 – 341. 2008.

BERTAZZOLI, R. Tratamentos Superficiais dos Metais. Apostila de pós graduação, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1987 *apud* SANTOS, C.R.T. Codepósitos de Zn-Co – estudo do processo de eletrodeposição por corrente pulsada. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1998.

BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys. v. 2. New York: Academic Press.. 1963.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. Electroquímica: princípios, métodos e aplicações. Livraria Almedina. Coimbra: Portugal. p. 191, 220.1996.

BYEON, J.H.; YOON, H.S.; YOOH, K.Y.; RYU, S.K.; HWANG, J. Electroless copper deposition on a pitch-based activated carbon fiber and an application for NO removal. *Surface and Coatings Technology*. v. 202, n. 15, p. 3571–3578. April, 2008.

CANTÃO, M.P. Eletro-inserção de  $\text{Li}^+$  em filmes de óxido de titânio: relação entre eletrocromismo e propriedades físico química do material. 130p. Tese (Doutorado Física). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1993.

CAO, Y. Cobalt electrocrystallization and codeposition with zinc. Tese de doutorado. Columbia University. 2000.

CARPENTER, D.E.O.S.; FARR.J.P.G. Kinetics of electrodeposition of Zn–Co alloy using mild steel rotating disc electrode. *Institute of Metal Finishing*. v. 85, n. 6, p. 298-305. 2007.

CHANDRASEKAR, M.S.; PUSHPAVANAM, M. Pulse and pulse reverse plating: Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*.v. 53, p. 3313–3322. 2008.

CHANDRASEKAR, M. S.; SHANMUGASIGANAMI, S.; PUSHPAVANAM, M. Morphology and texture of pulse plated zinc–cobalt alloy. *Materials Chemistry and Physics*. n. 115, p. 603–611. 2009.

CHANDRASEKAR, M. S.; SHANMUGASIGANAMI, S.; PUSHPAVANAM, M. Structural and textural study of electrodeposited zinc from alkaline non-cyanide electrolyte. *Journal of Materials Science*. v. 45, 1160 – 1169. 2010.

CHEN, P.Y; SUN, I,W. Electrodeposition of cobalt and zinc-cobalt alloys from a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt. *Electrochimica Acta*. Tainan, Taiwan. v. 46,n. 8,p. 1169-1177. January, 2001.

CHENG, T.; CHEH, H.Y. Pulsed Electroplating of Alloys. AES Technology Conference. p. 74-83. 1971.

CROTTY, D.; GRIFFIN, R. Performance Characteristics of Zinc Alloys. Plating and Surface Finishing Magazine. v. 84, n° 4, 1997 *apud* SPERB, A.L.F. Caracterização de ligas de Zn-Ni eletrodepositadas a partir de banhos de cloreto. 88p. Dissertação (Mestrado em engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2001.

CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ A.; HERRERA, M.; JUAREZ J. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method. Journal of Materials Processing Technology. v 178, n 1-3, p. 128-134, 2006.

CULLITY, B. D. Elements of X-rays diffraction. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company: Inc. London. 1978.

DAHMS, H; CROLL, I.M. The anomalous codeposition of iron-nickel alloys. Journal Electrochemical Society. v. 112, n. 8, p. 771-775. Agosto, 1965.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS. Porto Alegre - RS. p. 42.2007.

DEVARAJ, G.; GURUVIAH, S.; SESHADRI, S. K. Pulse Plating. Materials Chemistry and Physics. V. 25, p. 439-461. 1990.

DIAS, J.A.F. Estudo da codeposição de Ni-Fe e suas aplicações. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1994.

EL REHIM, S.S.A.; IBRAHIM, M.A.M.; EL WAHAAB, S.M.A.; DANKERIA, M.M. Effect of some plating parameters on the electrodeposition of Zn-Co alloys from aqueous citrate baths. Transactions of the Institute of Metal Finishing. v. 77, p.31-36. 1999.

EPPENSTEINER, F.W.; JENKINS, M.R. Chromate Conversion Coatings. Metal Finishing. v. 97, n° 1, p. 494-506. 1999.

FARIAS, L.T.; LUNA, A.S.; LAGO, D.C.B; SENNA, L.F. Influence of Cathodic Current Density and Mechanical Stirring on the Electrodeposition of Cu-Co Alloys in Citrate Bath. Materials Research. v. 11, n. 1,p. 1-9. 2008.

FEI, Jin-Yin; WILCOX, G.D. Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current. Electrochimica Acta. v. 50, p. 2693-2698. 2005

FELLONI, L.; FRATESI, R.; QUADRINI, E.; ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc nickel alloys from chloride solution. Journal of Applied Electrochemistry. v. 17, n. 3, p.574-582. 1987.

FERNANDES, N.M. Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades do revestimento de liga Zinco – Cobalto. 45p. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2004.

FERREIRA, F. B. A.; SILVA, F. L. G.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 37, p. 473-481, 2007.

FRATESI, R.; ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc alloy in chloride baths containing cobalt ions. *Materials Chemistry and Physics*. v. 23, p. 529-540. 1989.

FRATESI, R.; ROVENTI, G.; GIULIANI, G.; TOMACHUK, C. R. Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. *Journal of applied Electrochemistry*. v. 2, n° 9, p. 1088-1094.1997.

FUKUSHIMA, H.; AKIYAMA, T.; LEE, J.; YAMAGUCHI, M; HIGASHI, K. Mechanism of the Electrodeposition of Zinc with Iron-Group Metals from Sulfate Baths. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. v. 24, n. 3, p. 125 – 131. 1983

GAIOTTO, P.B.C. Ensaios no processo de eletrodeposição da liga magnética supermalloy. 71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade do Pará, Curitiba, PR. 2007.

GARCIA, J.R.; LAGO, D.C.B.; SILVA, F.L.G.; D'ELIA, E.; LUNA, A.S.; SENNA, L.F. Statistic Evaluation of Cysteine and Allyl Alcohol as Additives for Cu-Zn Coatings from Citrate Baths. *Material Research*. v. 15, n° 6, p. 1-12.2013.

GHARAHCHESHMEH, M. Heydari; SOHI, M. Heydarzadeh. Study of the corrosion behavior of zinc and Zn–Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current. *Materials Chemistry and Physics*. v. 117, p. 414–421. 2009.

GHARAHCHESHMEH, M. Heydari; SOHI, M. Heydarzadeh. Pulse electrodeposition of Zn-Co alloy coatings obtained from an alkaline bath. *Materials Chemistry and Physics*. v. 134, p. 1146-1152. 2012.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos S. A., 2007.

GLASSTONE, S.; SYMS, T.E. The electro-deposition of iron-nickel alloys. *Transactions of Faraday Society*. v. 24, p.370-378. 1928.

GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: initiations and development of anomalous co-deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 421, p. 157-163. 1997.

GÓMEZ, E.; ALCOBE, X.; VALLÉS, E. Characterisation of zinc+cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. V. 505, p. 54–61. 2001.

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. Instrumental Methods in Electrochemistry. Ellis Horwood Limited. p. 31, 373.1985.

GUIMARÃES, L.M. Eletrodeposição galvanostática de telureto de cádmio sobre silício monocristalino (111). 58p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2006.

HANSEN, M. Constitution of Binary Alloys. Mc Graw Hill. 1958 *apud* SANTOS, C.R.T. Codepósitos de Zn-Co – estudo do processo de eletrodeposição por corrente pulsada. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1998.

HEGDE, A.C.; THANGARAJ, V. Electrodeposition and Characterization Zn–Co Alloy. Russian Journal of Electrochemistry. v. 45, n. 7, p. 756–761. 2009.

HIGASHI, K.; FUKUSHIMA, H.; URUKAWA, T.; ADNIYA, T.; MATSUDO, K. Mechanism of electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt. Journal Electrochemical Society. v. 128, n. 10, p. 2081-2085.1981.

IBL, N.; PUIPPE, J. C.; ANGERER, H. Electrocrystallization In Pulse Electrolysis. Surface Technology. v. 6, n. 4, p. 287 – 300. 1978.

KARAHAN, I.H.; ÇETINKARA, H.A.; GUDER, H.S. Electrodeposition and characterization of Zn, Zn-Fe, Zn-Ni-Fe coatings in presence of gelatina as additive. Transactions of the Institute of Metal Finishing. v. 86, n. 3, p. 157-161.2008.

KARAHAN, I.H.; ÇETINKARA, H.A. Study of effect of boric acid on Zn–Co alloy electrodeposition from acid baths and on composition, morphology and structure of deposit. Transactions of the Institute of Metal Finishing. v. 89, n. 2, p. 99-103. 2011.

KARAHAN, I.H.; KARABULUT, O.; ALVER, U.A. Study on electrodeposited Zn–Co alloys. Physica Scripta. v. 79. 2009.

KARVAS, C.; HEPPEL, T. Morphology and Composition of Electrodeposited Cobalt-Zinc Alloys and the Influence of Boric Acid. Journal Electrochemical Society. v.136, n. 6, p. 1672-1678. 1989.

KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. Microscopia eletrônica transmissão e varredura. São Paulo: ABM, 1994 *apud* DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS. Porto Alegre - RS. p2007.

KIRILOVA, I., IVANOV, I., RASHKOV, ST. Electrodeposition of Zn–Co alloy coatings from sulfate–chloride electrolytes. Journal Applied Electrochemistry. Sofia, Bulgária. v. 27, n. 12, p. 1380 – 1384. December, 1997.

KOLB, D. M.; GERISCHER, H.; TOBIAS, C.W. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. John Wiley Interscience. v. 11, p. 125, 1978.

LAGO, D.C.B. Estudo de parâmetros de eletrodeposição de cobre em eletrólito de pirofosfato com o uso de formas moduladas de corrente. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 1993.

LEE, S. Encyclopedia of Chemical Processing. Taylor & Francis. v. 2, 2ª ed. 2006.

LICHUŠINA, S.; SUDAVIČIUS, A.; JUŠKĖNAS, R.; BUČINSKIENĖ, D. Deposition of cobalt rich Zn-Co alloy coatings of high corrosion resistance. Transactions of the Institute of Metal Finishing. v. 86, n. 3, p. 141- 147. 2008.

LISBOA, A.; BARIN, C. S. Eletrodeposição de Ligas Metálicas Nobres para Fabricação de Jóias e Jóias Folheadas. UNOPAR Científica Exatas Tecnologia. V. 8, Nº1, p. 27-33. Novembro, 2009. Disponível em: <<http://www12.unopar.br/unopar/pesquisa/rcExatas.action>>. Acesso em: 14 dez. 2012.

LODHI, Z.F.; TICHELAAR, F.D.; KWAKERNAAK, C.; MOL, J.M.C.; TERRYN, H.; WIT, J.H.W. A combined composition and morphology study of electrodeposited Zn-Co and Zn-Co-Fe alloy coatings. Surface & Coatings Technology. v. 202 p. 2755-2764, 2008.

LODHI, Z.F.; MOL, J.M.C.; HOVESTAD, H.; TERRYN, H.; WIT, J.H.W. Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acid chloride electrolytes. Surface & Coatings Technology. v. 202, p. 84-90, 2007.

LURIE, Ju. Handbook of analytical chemistry, Moscow: Mir Publishers. 1978.

MAFALTTI, C.F. Elaboração e Caracterização de Nanocompósitos Ni-P-SiC Eletrodepositados. 147p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2004.

MANHABOSCO, T.M. Eletrodeposição de Co sobre n-Si(100) e caracterização dos depósitos formados. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2005.

MASCLAU, B. Electrodeposition de revetements composites ZnNi/SiC. Diplome d'études superieur especialisees, Universite Paul Sabatier, France. 1988. *apud* BATTISTI, Lintha da Costa. Influencia do pH e da velocidade agitação do banho de eletrodeposição no desempenho de revestimentos de zinco e zinco-nanocompósitos. 80p. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharel (Engenharia Industrial Química) - Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS. 2011.

MARINHO, F.A.; SANTANA, F.S.M.; VASCONCELOS, A.L.S.; SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition Ni-Mo-B amorphous alloys. Journal Brazilian Electrochemistry Society. v. 13, n. 4, p. 522-528, 2002.

MICHAEL, M. Siluvai. RADHAKRISHNA, S. Effect of heat treatment on the corrosion performance of electrodeposited zinc alloy coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. v. 45, n. 2, p. 113 – 119, 1998.

MORA, N.D. Apostila de materiais elétricos. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Foz do Iguaçu, PR. p. 99, 2010.

MOUANGA, M.; RICQ, G.; DOUGLADE, J.; BERÇOT, P. Influence of coumarin on zinc electrodeposition. *Surface & Coatings Technology*. v. 201, p. 762–767, 2006.

MOUANGA, M.; RICQ, L.; BERÇOT, P. Effects of thiourea and urea on zinc–cobalt electrodeposition under continuous current. *Journal Applied Electrochemistry*. v. 38, p. 231–238, 2008.

MUNFORD, M. L.; SARTORELLI, M. L.; SELIGMAN, L.; PASA, A. A. Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si. *Journal Electrochemical Society*. v. 149, p. C274 – C279, 2002.

NICOL, M. I.; PHILIP, H. I. Underpotential Deposition And Its Relation To Anomalous Deposition Of Metals In Alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 70, p. 233. 1976 *apud* FRATESI, R.; ROVENTI, G.; GIULIANI, G.; TOMACHUK, C. R. Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. *Journal of applied Electrochemistry*. v. 2, n. 9, p. 1088-1094. 1997.

OLSON, R. Applications of pulse plating. *Plating and Surface Finish*. v. 68, p. 38-39. 1981.

ORTIZ-APARICIO, J.L.; MEAS, Y.; TREJO G.; ORTEGA, R.; CHAPMAN, T.W.; CHAINET E.; OZIL, P.; Electrodeposition of zinc–cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. *Electrochimica Acta*. v. 52, p. 4742–4751, 2007.

ORTIZ, Z.I.; DÍAZ – ARISTA, P.; MEAS, Y.; ORTEJA-BORGES R.; TREJO, G. Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings. *Corrosion Science*. v. 51, p. 2703–2715, 2009.

OSERO, N.M. An overview of pulse plating. *Plating and Surface Finish*. p. 20-22. 1986.

PACHECO, W.F. Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina. Dissertação (Mestrado em Química) – PUC, Rio de Janeiro, RJ. 2004.

PANAGOPOULOS, C.N.; LAGARIS, D.A.; VATISTA P.C. Adhesion and corrosion behavior of Zn–Co electrodeposits on mild steel. *Materials Chemistry and Physics*. v. 126, p. 398–403, 2011.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. Fundamentals of electrochemical deposition. John Wiley & Sons, INC Publication. 2<sup>a</sup> ed., p. 206, 2006.

PERGER, G.; ROBINSON, P.M. Pulse plating – retrospects and prospects. *Metal Finishing*. v. 77, p. 17-19, 1979.

PONTES, H.A. Fundamentos da eletrodeposição - Introdução. Apostila da disciplina de Eletroquímica Aplicada e Corrosão. Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR. p. 9-10, 23-25. 2003.

POPOV, K.I.; DJOKIĆ, S.S.; GRGUR, B.N. Fundamental Aspects of Elletrometallurgy. Kluwer Academic Publishers. p. 201-202. 2002

PRASAD, K. A.; GIRIDHAR, P.; RAVINDRAN, V.; MURALIDHARAN, V. S. Zinc-cobalt alloy: electrodeposition and characterization. *Journal of Solid State Electrochemistry*. v. 6, p. 63-68, 2001.

PRASAD, S. Otimização e controle de banhos para a eletrodeposição de ligas. Tese do concurso para professor titular. Departamento de engenharia química, A Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 1996. *Apud* SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. *Ecletica Química*. v. 28, n° 1, p. 69-76. 2003.

PUIPPE, J.C.; LEAMAN, F. Theory and Practice of Pulse Plating. 1. ed. Orlando: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.

RAMANAUSKAS, R.; JUŠKENAS, E.R.; KALINIČENKO E.A.; GARFIAS-MESIAS, L.F. Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited zinc alloy coatings. *Journal of Solid State Electrochemistry*. v. 8, p. 416–421, 2004.

RAMANAUSKAS, R.; GUDAVIČIŪTĖ, L.; JUŠKĖNAS, R.; ŠČIT, O. Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn–Co and Zn–Fe alloy coatings. *CHEMIJA*. v. 19, n° 1, p. 7-13, 2008.

RASHWAN, S.M. Electrodeposition of Zn-Cu coatings from alkaline sulphate bath containing glycine. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. v. 85, p. 217 – 223, 2007.

RASHWAN, S.M.; MOHAMED, A.E.; ABDEL-WAHAAB, S.M.; KAMEL, M.M. Electrodeposition and characterization of thin layers of Zn–Co alloys obtained from glycinate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 33, p. 1035–1042, 2003.

ROQUE, J.M.F. Estudo da eletrodeposição da liga Zn-Co sobre aço carbono e sua resistência a sua corrosão. Dissertação do mestrado de Engenharia Química. Universidade de São Paulo. São Paulo – SP. 2010.

ROVENTI, G.; BELLEZZE, T.; FRATESI, R. Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of Zn–Co alloy electrodeposition. *Electrochimica Acta*. Ancona, Italy. v. 51, n° 13, p. 2691-2697, 2006.

SANTANA, R.A.C. Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão. 87p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, MS. 2007.

SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. *Ecletica Química*. v. 28, n. 1, p. 69-76. 2003.

SANTANA, R.A.C.; OLIVEIRA, A.L.M.; MEDEIROS, E.A.; PRASAD, S. Estudo do comportamento da corrosão da liga de Ni-W-B depositada sobre aço API 5L utilizado na indústria de petróleo. 29ª reunião anual SBQ. EQ-033. 2006.

SANTOS, C.R.T. Codepósitos de Zn-Co – estudo do processo de eletrodeposição por corrente pulsada. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1998.

SENNA, L. F. de; DÍAZ, S. L.; SATHLER, L. Electrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 33, n. 12, p. 1155-1161. 2003.

SENNA, L.F.; ACHETE, C.A.; HIRSCH, T.; MATOS, O.R. Characterization of PVD TiCN layers by physical and electrochemical methods. *Surface Engineering*. Bremen, Germany. v. 21. n. 2. p. 144-150, 2005.

SHARPLES, T.E. Zn-Co: Fighting corrosion in the 90's. *Products Finishing*. V. 54 1990 *apud* SANTOS, C.R.T. Codepósitos de Zn-Co – estudo do processo de eletrodeposição por corrente pulsada. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1998.

SILVA, B.G. Dinâmica da Magnetização em Nanoestruturas Cilíndricas eletrodepositadas. 86p. Dissertação (Mestrado) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. 2011.

SILVA, E.M. Estudo das propriedades de ligas Co-Ni obtidas por eletrodeposição. 118p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2009.

SILVA, F.L.G.; GARCIA, J.R.; CRUZ, V.G.M.; LUNA, A.S.; LAGO, D.C.B.; SENNA, F.L. Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu–Co alloys in citrate medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. v.38, n. 12, p. 1763-1769, 2008.

SILVA, F.L.G.; LAGO, D.C.B.; D'ELIA E.; SENNA, F.L. Electrodeposition of Cu–Zn alloy coatings from citrate baths containing benzotriazole and cysteine as additives. *Journal of Applied Electrochemistry*. v.40, p. 2013-2022, 2010.



SIQUEIRA, J.L.P. Desenvolvimento de banhos alcalinos para eletrodeposição de Pb-Sn e Pb-Cu, na presença de aditivo orgânico. 138p. Caracterização do processo de eletrodeposição e dos filmes. Tese (Doutorado em Química) UFSCar, São Carlos, SP. 2007.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. Principles of Instrumental Analysis. Thomson Brooks Cole. 6. ed, 1998.

SPERB, A.L.F. Caracterização de ligas de Zn-Ni eletrodepositadas a partir de banhos de cloreto. 88p. Dissertação (Mestrado em engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2001.

STANKEVIČIŪTĖ, A.; LEINARTAS, K.; BIKULČIUS, G.; VIRBALYTE, D.; SUDAVIČIUS, A.; JUŠKĖNAS, E.. Deposition of Zn-Co by constant and pulsed current. Journal of applied electrochemistry. v. 28, p. 89-95, 1998.

SURVILA, A.; MOCKUS, Z.; KANAPECKAITĖ, S. Electrochimica Acta. v. 46, p.571–577, 2000.

SWATHIRAJAN, S. Electrodeposition Of Zinc + Nickel-Alloy Phases And Electrochemical Stripping Studies Of The Anomalous Codeposition Of Zinc. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 221, n° 1-2, p. 211-228. 1987 *apud* FRATESI, R.; ROVENTI, G.; GIULIANI, G.; TOMACHUK, C. R. Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. Journal of applied Electrochemistry. v. 2, n° 9, p. 1088-1094.1997.

SZCZYGIEL, B.; LASZCZYNSKA, A.; TYLUS, W. Influence of molybdenum on properties of Zn–Ni and Zn–Co alloy coatings. Surface & Coatings Technology. v. 204. p. 1438–1444, 2010.

THANGARAJ, V.; UDAYASHANKAR, N.K.; HEGDE, A.C. Development of Zn-Co alloy coatings by pulsed current from chloride bath. Indian Journal of Chemical Technology. v. 15, p. 581-587, 2008.

TANNOUS, K.; PERNA, R.F. Capítulo I - Fundamentos da Transferência de Massa. Apostila de Fenômenos de Transporte III. UNICAMP. 2011. Disponível em: <[http://www.ocw.unicamp.br/fileadmin/user\\_upload/cursos/EQ741/cap1\\_partel.pdf](http://www.ocw.unicamp.br/fileadmin/user_upload/cursos/EQ741/cap1_partel.pdf)> Acesso em: 3 jan. 2013.

TOMACHUK, C.R.; FREIRE, C.M. de A.; BALLESTER, M.; FRATESI, R.; ROVENTI, G. Pulse electroplated Zn-Co alloys. Surface and Coatings Technology. v. 122, p. 6–9, 1999.

TREJO, G.; ORTEGA, R.; MEAS, Y.; CHAINET, E.; OZIL, P. Effect of benzylideneacetone on the electrodeposition mechanism of Zn–Co alloy. Journal of Applied Electrochemistry. v. 33, p. 373–379, 2003.

VAGRAMYAN T. A.; Electrodeposition of alloys: mechanism of simultaneous reaction of metal ions. Jerusalem: Israel Program of Scientific Translation Ltd. 1970.

VALMIR, F.J. Construção de equipamento para eletroquímica e caracterização de filmes de polipirrol. 175p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1991.

YAN, H.; DOWNES, J.; BADEN, P.J.; HARRIS, S.J.A model for Nanolaminated growth patterns in Zn and Zn-Co electrodeposits. *Journal Electrochemical Society*. v. 143, n. 5, p.1577-1583, 1996.

**ANEXO 1 – Eficiência de corrente catódica: Corrente Contínua**

**Tabela 9** - Valores médios de eficiência de corrente catódica da liga depositada sobre aço carbono a partir de corrente contínua das soluções 1 (0,05M Co<sup>2+</sup>) e 2 (0,10M Co<sup>2+</sup>) da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada.

| <b>I (A/m<sup>2</sup>)</b> | <b>Solução 1</b> | <b>Solução 2</b> |
|----------------------------|------------------|------------------|
| 10                         | 23,60 ± 2,90     | 21,30 ± 1,40     |
| 20                         | 24,90 ± 7,80     | 34,10 ± 19,70    |
| 40                         | 41,83 ± 0,95     | 31,00 ± 6,70     |
| 80                         | 26,90 ± 1,30     | 59,50 ± 1,20     |

**ANEXO 2 - Teores dos elementos na liga depositado: Corrente Contínua**

**Tabela 10** - Valores médios dos teores dos elementos na liga depositada, em corrente contínua, a partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada.

| <b>I (A/m<sup>2</sup>)</b> | <b>Solução 1</b> |                | <b>Solução 2</b> |                |
|----------------------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
|                            | <b>%m/m Zn</b>   | <b>%m/m Co</b> | <b>%m/m Zn</b>   | <b>%m/m Co</b> |
| <b>10</b>                  | 69,75 ± 3,70     | 30,25 ± 3,70   | 18,61 ± 3,35     | 81,39 ± 3,35   |
| <b>20</b>                  | 42,62 ± 7,75     | 57,38 ± 7,75   | 20,3 ± 1,25      | 78,8 ± 1,25    |
| <b>40</b>                  | 21,19 ± 8,69     | 78,81 ± 8,69   | 20,52 ± 5,36     | 79,48 ± 5,36   |
| <b>80</b>                  | 7,3 ± 0,04       | 92,38 ± 0,11   | 16,62 ± 1,28     | 83,38 ± 1,28   |

**ANEXO 3 – Eficiência de Corrente Catódica: Corrente Pulsada Simples**
**Tabela 11** - Valores médios da eficiência de corrente catódica da liga Zn-Co depositada sobre aço carbono, empregando corrente pulsada simples.

| <b>I (A/m<sup>2</sup>)</b> | <b>Frequência (Hz)</b> | <b>Solução 1</b> | <b>Solução 2</b> |
|----------------------------|------------------------|------------------|------------------|
| <b>10</b>                  | 100                    | 39,1 ± 4,70      | 40,1 ± 8,62      |
|                            | 500                    | 77,90 ± 7,60     | 63,5 ± 15,40     |
|                            | 1000                   | 86,40 ± 5,10     | 81,80 ± 4,30     |
|                            | 2000                   | 78,10 ± 1,20     | 73,13 ± 6,80     |
| <b>20</b>                  | 100                    | 21,56 ± 0,80     | 17,50 ± 6,00     |
|                            | 500                    | 55,50 ± 0,90     | 47,10 ± 4,50     |
|                            | 1000                   | 69,50 ± 8,00     | 82,75 ± 11,20    |
|                            | 2000                   | 78,81 ± 8,84     | 85,6 ± 2,50      |
| <b>40</b>                  | 100                    | 36,40 ± 2,70     | 49,40 ± 6,50     |
|                            | 500                    | 73,32 ± 11,97    | 62,4 ± 13,8      |
|                            | 1000                   | 77,80 ± 16,10    | 74,9 ± 4,30      |
|                            | 2000                   | 61,99 ± 4,19     | 83,20 ± 5,60     |
| <b>80</b>                  | 100                    | 20,60 ± 8,50     | 44,40 ± 2,30     |
|                            | 500                    | 55,34 ± 4,78     | 56,1 ± 6,1       |
|                            | 1000                   | 66,40 ± 7,01     | 65,0 ± 10,4      |
|                            | 2000                   | 60,02 ± 14,91    | 98,73 ± 5,7      |

**ANEXO 4 – Teor dos elementos na liga depositada: Corrente Pulsada Simples**
**Tabela 12 - Teor dos elementos na liga depositada, em corrente pulsada, a partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada.**

| I (A/m <sup>2</sup> ) | Frequência (Hz) | Solução 1    |              | Solução 2    |              |
|-----------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                       |                 | %m/m Co      | %m/m Zn      | %m/m Co      | %m/m Zn      |
| 10                    | 100             | 7,41 ± 1,18  | 92,59 ± 1,18 | 10,35 ± 1,02 | 89,65 ± 1,02 |
|                       | 500             | 4,94 ± 0,08  | 95,06 ± 0,08 | 9,34 ± 0,68  | 90,64 ± 0,68 |
|                       | 1000            | 5,38 ± 0,16  | 94,62 ± 0,16 | 9,63 ± 0,89  | 90,37 ± 0,89 |
|                       | 2000            | 14,14 ± 0,73 | 85,86 ± 0,73 | 25,37 ± 0,73 | 74,36 ± 1,18 |
| 20                    | 100             | 6,85 ± 1,48  | 93,15 ± 1,48 | 13,63 ± 1,32 | 86,37 ± 1,32 |
|                       | 500             | 3,57 ± 0,44  | 96,42 ± 0,44 | 7,54 ± 0,44  | 92,45 ± 0,44 |
|                       | 1000            | 4,21 ± 0,51  | 95,79 ± 0,51 | 7,6 ± 0,06   | 92,4 ± 0,06  |
|                       | 2000            | 5,73 ± 0,79  | 94,27 ± 0,79 | 8,95 ± 0,66  | 91,05 ± 0,66 |
| 40                    | 100             | 8,63 ± 1,19  | 91,37 ± 1,19 | 8,87 ± 0,88  | 91,13 ± 0,88 |
|                       | 500             | 5,44 ± 0,83  | 94,56 ± 0,83 | 9,5 ± 0,61   | 90,5 ± 0,61  |
|                       | 1000            | 5,67 ± 1,03  | 94,16 ± 0,91 | 10,20 ± 0,81 | 89,8 ± 0,81  |
|                       | 2000            | 20,01 ± 1,04 | 79,99 ± 1,04 | 13,18 ± 0,58 | 86,82 ± 0,58 |
| 80                    | 100             | 7,94 ± 1,01  | 92,06 ± 1,01 | 7,77 ± 1,36  | 92,23 ± 1,36 |
|                       | 500             | 3,41 ± 0,15  | 96,59 ± 0,15 | 6,58 ± 0,70  | 93,42 ± 0,70 |
|                       | 1000            | 3,82 ± 0,69  | 96,18 ± 0,69 | 6,75 ± 0,66  | 93,19 ± 0,58 |
|                       | 2000            | 14,45 ± 1,24 | 85,55 ± 1,24 | 9,08 ± 0,38  | 90,92 ± 0,38 |