

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

TESE DE DOUTORADO

**ELETRODEPOSIÇÃO DO Zn-Ni-Fe E Zn-Ni-Co-Fe: EFEITO
DA OXIDAÇÃO ESPONTÂNEA DO Fe^{2+} E DO SEU
ANTIOXIDANTE ÁCIDO ASCÓRBICO**

RENIER PEREIRA OLIVEIRA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise de C. Bertagnolli
Coorientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Volta Redonda
2019

RENIER PEREIRA OLIVEIRA

**ELETRODEPOSIÇÃO DO Zn-Ni-Fe E Zn-Ni-Co-Fe: EFEITO DA OXIDAÇÃO
ESPONTÂNEA DO Fe²⁺ E DO SEU ANTIOXIDANTE ÁCIDO ASCÓRBICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Orientadora: Professora Dra. Denise de Castro Bertagnolli

Co-orientador: Professor Dr. Ladário da Silva

Volta Redonda

2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

O48e Oliveira, Renier Pereira
Eletrodeposição do Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co-Fe: : Efeito da oxidação espontânea do Fe^{2+} e do seu antioxidante ácido ascórbico / Renier Pereira Oliveira ; Denise de Castro Bertagnolli, orientadora ; Ladário Da Silva, coorientador. Volta Redonda, 2019.
111 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2019.d.10830071733>

1. Eletrodeposição. 2. Ligas metálicas. 3. Caracterização de material. 4. Produção intelectual. I. Bertagnolli, Denise de Castro, orientadora. II. Da Silva, Ladário, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

RENIER PEREIRA OLIVEIRA

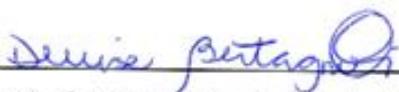
**ELETRODEPOSIÇÃO DO Zn-Ni-Fe E Zn-Ni-Co-Fe: EFEITO DA OXIDAÇÃO
ESPONTÂNEA DO Fe^{2+} E DO SEU ANTIOXIDANTE ÁCIDO ASCÓRBICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

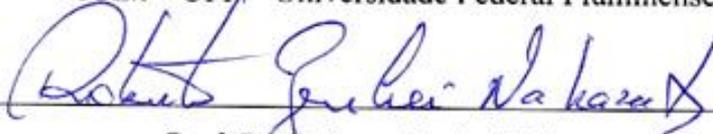
Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Aprovado em 23 de setembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a. Dr.^a. Denise de Castro Bertagnolli
ICEX – UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
UNESP – Guaratinguetá – Universidade Estadual Paulista



Prof. Dr. Carlos Vitor de Alencar Carvalho
UEZO – Centro Universitário Estadual da Zona Oeste



Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira
ICEX – UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Ladário da Silva
ICEX – UFF – Universidade Federal Fluminense

Volta Redonda - 2019

AGRADECIMENTOS

Aos engenheiros Leandro José de Barros Cardoso, João Carlos Martins Couto e João Luiz Câmara dos Santos, por transmitirem o conhecimento básico sobre processos de eletrodeposição durante meu estágio na Gerência de Estanhamento Eletrolítico - Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) - que serviu de base para o desenvolvimento do meu mestrado e doutorado, além do técnico Reginaldo Gomes Toledo, que realizou os ensaios no MEV/FEG do Centro de Pesquisa da CSN.

À professora Doutora Denise de Castro Bertagnolli, por me orientar desde o mestrado, acreditando no meu potencial e na minha capacidade, além de me dar todo o suporte durante a pós-graduação, coordenando a realização dos ensaios no Laboratório Multiusuário de Química Analítica e Química Ambiental do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (ICEx/UFF), e pela realização de ensaios no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LMAQ/ICEx/UFF).

Ao professor Doutor Ladário da Silva, pelos ensinamentos e orientações na utilização do microscópio óptico confocal, instalado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (LMCM/ICEx/UFF).

Ao professor Doutor José Augusto Oliveira Huguenin, por permitir a utilização das instalações do ICEx/UFF, principalmente do ultra-microdurômetro do LMCM.

Ao professor Doutor Elivelton Alves Ferreira, por transmitir o conhecimento sobre processos eletroquímicos e pela realização de ensaios no Laboratório de Eletroquímica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIM-VR).

À professora Doutora Andersan dos Santos Paula, pelos ensinamentos sobre processos metalográficos e pela realização de ensaios no MEV/FEG instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão do Instituto Militar de Engenharia (IME).

Ao professor Doutor Gláucio Soares da Fonseca, pela realização de ensaios no Difrátômetro de Raios-X do Laboratório de Caracterização Microestrutural da EEIM-VR.

Ao professor Doutor Renato Bastos Guimarães, por permitir a realização de ensaios no Difrátômetro de Raios-X do Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X da Universidade Federal Fluminense (LDRX/UFF).

Aos meus familiares e amigos que estiveram ao meu lado durante todo este tempo, principalmente pelo apoio nos momentos de dificuldade.

RESUMO

Os revestimentos de Zn-Ni são amplamente utilizados para a proteção catódica de substratos metálicos, tendo diversas aplicações industriais, como no setor de embalagens, aeroespaciais, de linha branca e automobilístico. Na busca por revestimentos com propriedades melhores que o Zn-Ni, outros elementos são adicionados ao co-depósito, como o Fe e o Co. Os co-depósitos binários, ternários e até quaternários entre estes elementos são muito observados na literatura, sendo que a principal forma de obtenção destes revestimentos é através do processo de eletrodeposição. A co-deposição do Ni, Co e Fe com o Zn desperta muito interesse entre pesquisadores, pois a deposição do Zn ocorre preferencialmente aos metais mais nobres, mesmo tendo menor potencial de redução, o que caracteriza o processo como co-deposição anômala. Entre os cátions destes quatro elementos em uma solução eletrolítica, o mais instável é o Fe^{2+} , devido a sua oxidação espontânea a Fe^{3+} , gerando várias espécies no meio, que podem afetar o processo de eletrodeposição das ligas. Por isso, alguns pesquisadores incluem antioxidantes em solução para evitar esta oxidação, como o ácido ascórbico, que pode formar complexos com os cátions em solução e se adsorver na superfície do catodo durante a eletrodeposição, alterando o mecanismo de deposição das ligas. Neste estudo, primeiramente foi realizada uma comparação entre a co-deposição do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co por eletrodeposição sobre folha metálica, cujo resultado motivou um estudo específico do efeito da oxidação do Fe^{2+} na co-deposição do Zn-Ni-Fe. Além disso, um estudo sobre o efeito do antioxidante ácido ascórbico sobre a co-deposição do Zn-Ni-Fe também foi realizado. Por fim, foram analisados os efeitos da variação na concentração do Fe^{2+} na obtenção de co-depósitos de Zn-Ni-Co-Fe, na busca de um revestimento de melhor qualidade comparado ao Zn-Ni-Co. Para isto, foram realizados ensaios de voltametria, com posterior análise dos co-depósitos obtidos por eletrodeposição galvanostática através de EDS, DRX, MEV, dureza dinâmica, microscopia confocal e técnicas eletroquímicas. Os resultados mostraram que os efeitos da oxidação do Fe^{2+} acarretaram em revestimentos mais planos e compactos tanto no Zn-Ni-Fe, quanto no Zn-Ni-Co-Fe, sendo que o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorvido no catodo durante a eletrodeposição foi o principal responsável por esta melhoria, além disso, foi constatado também que o ácido ascórbico atuou como agente complexante, melhorando o refinamento dos grãos de Zn-Ni-Fe.

Palavras-chave: Zn-Ni-Fe, ácido ascórbico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Zn-Ni-Co-Fe.

ABSTRACT

The Zn-Ni coatings are widely used for cathodic protection of metal substrates, having various industrial applications, such as in the packaging, aerospace and automotive. In the search for coatings with better properties than Zn-Ni, other elements are added to the co-deposit, such as Fe and Co. Binary, ternary and even quaternary co-deposits between these elements are observed in the literature, and the main way of obtaining these coatings is through the electrodeposition process. The co-deposition of Ni, Co and Fe with Zn generates a lot of interest among researchers, because the deposition of Zn occurs preferentially to the noblest metals, even though it has a lower reduction potential, which characterizes the process as anomalous co-deposition. Among the cations of these four elements in an electrolytic solution, the most unstable is Fe^{2+} due to its spontaneous oxidation to Fe^{3+} , generating several species in the medium, which may affect the electrodeposition process of the alloys. For this reason, some researchers include antioxidants in solution to avoid this oxidation, such as ascorbic acid, which can form complexes with cations in solution and adsorb on the cathodic surface during electrodeposition, changing the mechanism of deposition of the alloys. Firstly, a comparative study was carried out between Zn-Ni, Zn-Ni-Fe and Zn-Ni-Co alloys obtained by electrodeposition on metallic sheet, which resulted in a specific study of the effect of Fe^{2+} oxidation on the Zn-Ni-Fe co-deposition. In addition, a study on the effect of the antioxidant ascorbic acid on the Zn-Ni-Fe co-deposition was also carried out. Finally, the effects of the Fe^{2+} concentration on Zn-Ni-Co-Fe co-deposition were investigated in the search for a better quality coating compared to Zn-Ni-Co. For this, voltammetry tests were performed, with subsequent analysis of the co-deposits obtained by electrodeposition through EDS, XRD, SEM, dynamic hardness, confocal microscopy and electrochemical techniques. Results showed that the effects of Fe^{2+} oxidation resulted in flatter and more compact coatings in both Zn-Ni-Fe and Zn-Ni-Co-Fe. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorbed on the cathode during electrodeposition was mainly responsible for this improvement. In addition, it was also found that ascorbic acid acted as a complexing agent, improving the refinement of Zn-Ni-Fe grains.

Key-words: Zn-Ni-Fe, ascorbic acid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Zn-Ni-Co-Fe.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS,	p. 11
LISTA DE TABELAS,	p. 14
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS,	p. 15
1 INTRODUÇÃO,	p. 19
2 OBJETIVOS,	p. 21
2.1 Objetivo Geral,	p. 21
2.2 Objetivos específicos,	p. 21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA,	p. 22
3.1 Eletrodeposição de ligas metálicas,	p. 22
3.1.1 Processo de eletrocristalização,	p. 26
3.1.2 Efeito da adição de íons metálicos para obtenção das ligas,	p. 29
3.2 Eletrodeposição das ligas Zn-Ni,	p. 30
3.3 Inclusão de Fe ao Zn-Ni,	p. 32
3.3.1 Efeito da oxidação espontânea do Fe^{2+} ,	p. 35
3.3.2 Características do ácido ascórbico como antioxidante do Fe^{2+} e agente complexante,	p. 36
3.4 Inclusão do Co ao Zn-Ni,	p. 39
3.5 Co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe,	p. 43
4 MATERIAIS E MÉTODOS,	p. 45
4.1 Materiais,	p. 45
4.1.1 Reagentes,	p. 45
4.1.2 Substrato de aço,	p. 45
4.1.3 Célula eletroquímica e eletrodos,	p. 45
4.2 Metodologia,	p. 46
4.2.1 Preparo das soluções,	p. 46
4.2.2 Preparo do substrato,	p. 48
4.2.3 Ensaio eletroquímico,	p. 48
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura,	p. 49
4.2.5 Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva,	p. 49
4.2.6 Difração de Raios-X,	p. 49
4.2.7 Análise da dureza através do ultra-microdurômetro,	p. 50
4.2.8 Microscopia óptica confocal,	p. 50

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO, p. 51

5.1 Comparação entre os co-depósitos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co, p. 51

5.1.1 Ensaio voltamétrico, p. 51

5.1.2 Eletrodeposição galvanostática, p. 55

5.1.3 Massa e espessura dos revestimentos, p. 56

5.1.4 Análise dos elementos depositados, p. 56

5.1.5 Análise das fases formadas, p. 59

5.1.6 Morfologia dos revestimentos, p. 60

5.1.7 Dureza dinâmica Vickers, p. 62

5.1.8 Potenciais medidos em circuito aberto, p. 64

5.2 Efeitos da oxidação espontânea do Fe^{2+} na co-deposição do Zn-Ni-Fe, p. 65

5.2.1 Co-deposição do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe por voltametria, p. 65

5.2.2 Estudos voltamétricos do efeito da oxidação espontânea do Fe^{2+} , p. 67

5.3 Influência do ácido ascórbico (AA) na co-deposição do Zn-Ni-Fe, p. 74

5.3.1 Análise do efeito do AA por voltametria cíclica, p. 74

5.3.2 Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni-Fe com AA em solução, p. 77

5.4 Caracterização do Zn-Ni-Fe e Zn-Ni obtidos com e sem a presença de AA, p. 78

5.4.1 Análise das fases formadas nos revestimentos obtidos com AA e comparação com os revestimentos obtidos sem o composto orgânico em solução, p. 78

5.4.2 Dissolução anódica dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe, p. 79

5.4.3 Análise da morfologia da superfície e seção transversal, p. 81

5.4.4 Topografia e rugosidade, p. 83

5.4.5 Análise semi-quantitativa dos elementos e massa depositada, p. 85

5.5 Efeitos da variação na concentração do Fe^{2+} na co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe, p. 87

5.5.1 Análise da adição do Fe^{2+} na co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe por voltametria cíclica, p. 87

5.5.2 Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni-Co e dos co-depósitos de Zn-Ni-Co-Fe obtidos a partir de concentrações de Fe^{2+} iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M, p. 89

5.5.3 Morfologia dos revestimentos obtidos pelas co-deposições do Zn-Ni-Co-Fe, p. 90

5.5.4 Topografia do Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe, p. 92

5.5.5 Fases presentes no Zn-Ni-Co-Fe, p. 94

5.5.6 Dissolução anódica dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe, p. 95

5.5.7 Análise da corrosão, p. 97

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS, p. 100

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS, p. 102

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p. 103

ANEXO, p. 112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma estrutura cúbica simples, mostrando diferentes locais possíveis de um átomo na estrutura, p. 26

Figura 2: Diagrama simplificado mostrando diferentes tipos possíveis de eletrodepósitos policristalinos, que variam em função da densidade de corrente/concentração do cátion a ser depositado (J/c_{Me}^{z+}) ou densidade de corrente/densidade de corrente limite de difusão (J/J_d) pela intensidade de inibição, p. 27

Figura 3: Taxa de oxidação do Fe^{2+} em função do pH, p. 36

Figura 4: Diagrama esquemático da precipitação de hidróxidos metálicos a 25 °C, p. 37

Figura 5: Oxidação do ácido ascórbico à deidroascórbico, p. 37

Figura 6: Morfologia dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Co depositados a partir de várias concentrações de Co^{2+} (M): a) 0,1, b) 0,2, c) 0,3, d) 0,4, e) 0,5 e f) 0,0, p. 41

Figura 7: Imagens do MEV das ligas (a) Zn-Co, (b) Zn-Ni e (c) Zn-Ni-Co eletrodepositadas sobre um aço a partir de banhos contendo $ZnSO_4$ (0,20 M), H_2SO_4 (0,01 M), Na_2SO_4 (0,20 M) e H_3BO_3 (0,20 M), além de (a) $CoSO_4$ (0,20 M), (b) $NiSO_4$ (0,20 M) e (c) $CoSO_4$ (0,20 M) mais $NiSO_4$ (0,20 M), utilizando 10 mA cm^{-2} por 10 minutos, a 30 °C, p. 42

Figura 8: Voltametria cíclica utilizando as soluções para obtenção do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co, p. 51

Figura 9: Curvas de polarização catódica utilizando as soluções para obtenção do Zn-Ni, Zn-Ni-Co, Zn-Ni-Fe, Zn, Ni, Co e Fe, p. 51

Figura 10: Voltametria cíclica utilizando as soluções para obtenção do Zn, Ni, Co e Fe na presença de $Na_2SO_4 + H_3BO_3$, além da solução sem a presença dos cátions metálicos, ou seja, contendo somente o $Na_2SO_4 + H_3BO_3$, p. 54

Figura 11: Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co, p. 55

Figura 12: Picos detectados pelo EDS (A', B' e C') das amostras de (A) Zn-Ni, (B) Zn-Ni-Fe e (C) Zn-Ni-Co, respectivamente, obtidos de uma área de cerca de $9.530 \mu\text{m}^2$, destacando os elementos Zn, Ni, Fe e Co nas imagens ampliadas a direita (A'', B'' e C''), p. 57

Figura 13: Padrão de Raios-X dos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co, p. 59

Figura 14: Imagens do MEV dos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co com ampliações de 1.000 e 10.000 vezes, p. 61

Figura 15: Dureza dinâmica Vickers dos revestimentos em função da profundidade de indentação medida pelo nanoindentador, p. 63

Figura 16: Curvas de potencial medido em circuito aberto do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co em uma solução de NaCl 3,5%, p. 64

Figura 17: Voltametria cíclica utilizando as soluções para obtenção do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe preparada imediatamente antes do ensaio, p. 66

Figura 18: Solução para obter Zn-Ni-Fe imediatamente após a preparação (A) e a mesma solução 30 dias após a preparação (B), mantida a 25 °C e pH 4,0, p. 67

Figura 19: Voltametria cíclica utilizando a solução para obtenção do Zn-Ni-Fe no quarto, décimo e trigésimo dia após a preparação, p. 68

Figura 20: Curvas de polarização catódica do Zn-Ni-Fe utilizando as soluções preparadas no mesmo dia do ensaio, no décimo e também no sexagésimo dia, p. 69

Figura 21: Curvas de polarização catódica utilizando a solução para obtenção do Fe após o quarto, décimo e trigésimo dia de preparo, p. 70

Figura 22: Voltametria cíclica da solução sobrenadante de Zn-Ni-Fe após sessenta dias de preparo e também de parte da solução restante homogeneizada com o precipitado, p. 72

Figura 23: Voltametria cíclica utilizando a solução contendo AA para obtenção do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe, p. 74

Figura 24: Voltametria cíclica utilizando as soluções contendo AA para obtenção do Zn, Ni e Fe, além da solução sem a presença de Zn^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{2+} ($Na_2SO_4 + H_3BO_3 + AA$), p. 76

Figura 25: Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe contendo AA em solução, p. 77

Figura 26: Padrão de Raios-X dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com AA em solução, p. 78

Figura 27: Dissolução anódica dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com e sem AA, além do substrato, utilizando uma solução de 0,5 M de Na₂SO₄, p. 80

Figura 28: Imagens do MEV da superfície e da seção transversal dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidas com e sem AA em solução, p. 82

Figura 29: Topografia, perfil 2D e rugosidade dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com e sem AA em solução, p. 84

Figura 30: Voltametria cíclica utilizando as soluções para obtenção do Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe com concentrações de Fe²⁺ iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M, p. 88

Figura 31: Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni-Co e do Zn-Ni-Co-Fe utilizando concentrações de Fe²⁺ iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M, p. 89

Figura 32: Imagens do MEV da superfície dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe obtidos a partir de concentrações de Fe²⁺ iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M, p. 91

Figura 33: Topografia do Zn-Ni-Co em duas perspectivas obtidas pelo microscópio óptico confocal, mostrando parte do substrato exposto pela falta do filme protetivo, p. 92

Figura 34: Imagens do microscópio óptico confocal da topografia dos revestimentos de Zn-Ni-Co-Fe obtidos com concentrações de Fe²⁺ iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M, p. 93

Figura 35: Padrão de Raios-X dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe obtidos com concentrações de Fe²⁺ iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M, p. 94

Figura 36: Dissolução anódica dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe obtidos com concentrações de Fe²⁺ iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M, além do substrato de aço, p. 95

Figura 37: Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe, além do substrato de aço, p. 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das soluções utilizadas nos experimentos, p. 46

Tabela 2: Massa e espessura dos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co, p. 56

Tabela 3: Intensidade dos espectros em destaque na Figura 12, p. 58

Tabela 4: Determinação das fases presentes no Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co a partir do ICSD, p. 60

Tabela 5: Dureza dos revestimentos (DHV), profundidade de indentação ($h_{m\acute{a}x}$) e Força máxima ($F_{m\acute{a}x}$), medidos pelo nanoindentador, p. 63

Tabela 6: Porcentagem em massa normalizada de Zn e Ni medida ao longo dos revestimentos (Figura 28) de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com e sem AA em solução, p. 86

Tabela 7: Porcentagem em massa normalizada de Zn, Ni e Co da superfície dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe, p. 96

Tabela 8: Parâmetros de corrosão dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe determinados através da extrapolação das retas de Tafel (Figura 37) com utilização do software NOVA 2.0.1, p. 98

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A – Representação genérica de um metal

AA – Ácido ascórbico

a_{Aliga} – Atividade de A na liga A-B

$a_{\text{A}^{z+}}$ – Atividade do íon A^{z+}

A-B – Representação genérica de uma liga entre dois metais distintos

a_{Bliga} – Atividade de B na liga A-B

$a_{\text{B}^{y+}}$ – Atividade do íon B^{y+}

A_{cristal} – Representação genérica de um metal eletrodepositado

AFM – Microscopia de Força Atômica (do inglês, Atomic Force Microscopy)

Ag/AgCl/KCl_{sat} – Eletrodo de referência de prata / cloreto de prata / cloreto de potássio saturado

ASTM A624 – Norma americana (do inglês, American Society for Testing and Materials) para especificação do padrão de fabricação de folhas metálicas de redução simples com revestimento de estanho obtido por eletrodeposição

A^{z+} – Representação genérica de um cátion metálico

B – Representação genérica de um metal diferente de A

DHV – Dureza dinâmica Vickers (do inglês, Dynamic Hardness Vickers)

dm/dt – Massa depositada por unidade de tempo

DRX – Difração de Raios-X

e – Carga dos elétrons

E_{aplicado} – Potencial aplicado ao eletrodo (substrato)

$E_{\text{A}^{z+}}^0$ – Potencial redox padrão para A

E_{corr} – Potencial de corrosão

EDS – Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva (do inglês, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

E_{eq} – Potencial de equilíbrio

f – Constante de Faraday / (constante dos gases x temperatura)

F – Constante de Faraday (96845 A s mol⁻¹)

$\text{Fe}(\text{OH})^+$ – Intermediário adsorvido no catodo formado pelo $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$

$\text{Fe}^{2+}\text{-OH}^-$ – Representação dos complexos formados entre o Fe^{2+} e o OH^-

$\text{Fe}^{3+}\text{-OH}^-$ – Representação dos complexos formados entre o Fe^{3+} e o OH^-

$F_{\text{máx}}$ – Força máxima aplicada pelo indentador

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ – Eletrodo saturado de Calomelano

$h_{\text{máx}}$ – Profundidade máxima de indentação

ICSD – Banco de dados de estruturas cristalinas (do inglês, Inorganic Crystal Structure Database)

j – Densidade de corrente

j_A – Corrente parcial para a redução do componente A

j_B – Corrente parcial para a redução do componente B

J/c_{Me}^{z+} – Densidade de corrente / concentração do cátion a ser depositado

j_{corr} – Densidade de corrente de corrosão

J/J_d – Densidade de corrente / densidade de corrente limite de difusão

j_0 – Densidade da corrente de troca

k_B – Constante de Boltzmann

L_c – Comprimento da amostragem

L_s – Comprimento da medição

M_A – Massa molecular de A

M_B – Massa molecular de B

$MeCl^+$ – $Fe(Cl)^+$ ou $Ni(Cl)^+$ formado em soluções de cloreto

$Me(OH)^+$ – $Fe(OH)^+$ ou $Ni(OH)^+$ formado em soluções de sulfato

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

n_A – Representa o número de mols de A

n_B – Representa o número de mols de B

NiZn – Liga níquel-zinco

$Ni(OH)^+$ – Intermediário adsorvido no catodo formado pelo $Ni^{2+} + OH^-$

$NiZn^+_{ads}$ – Intermediário misto formado pelos cátions de níquel e zinco adsorvido

n_i^0 – Densidade das espécies iônicas presentes no eletrólito

R – Constante dos gases (8,314 J/mol K)

T – Temperatura absoluta

x_A – Fração molar de A na liga

x_B – Fração molar de B na liga

y – Estados de oxidação de B

z – Número de elétrons envolvidos ou estado de oxidação de um elemento genérico

z_i – Carga das espécies iônicas presentes no eletrólito

Zn^I_{ads} – Intermediário do zinco oxidado adsorvido

Zn^{II} – Espécies de zinco oxidadas

Zn^* – Sítio ativo de Zn

ZnH^+_{ads} – Adsorbato de zinco hidrogenado

Zn-Ni – Liga formada pelo zinco e níquel ou co-deposição do zinco e níquel

Zn-Ni-Fe – Liga formada pelo zinco, níquel e ferro ou co-deposição do zinco, níquel e ferro

Zn-Ni-Co – Liga formada pelo zinco, níquel e cobalto ou co-deposição do zinco, níquel e cobalto

Zn-Ni-Co-Fe – Liga formada pelo zinco, níquel, cobalto e ferro ou co-deposição do zinco, níquel, cobalto e ferro

Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,001 M) – Co-deposição do Zn^{2+} (0,1 M), Ni^{2+} (0,1 M), Co^{2+} (0,1 M) e Fe^{2+} (0,001 M)

Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,01 M) – Co-deposição do Zn^{2+} (0,1 M), Ni^{2+} (0,1 M), Co^{2+} (0,1 M) e Fe^{2+} (0,01 M)

Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,1 M) – Co-deposição do Zn^{2+} (0,1 M), Ni^{2+} (0,1 M), Co^{2+} (0,1 M) e Fe^{2+} (0,1 M)

α – Coeficiente de transferência ou Fase Zn_2Ni_5

β – Fase ZnNi

γ – Fase $Zn_{21}Ni_5$ e/ou $Zn_{21}Co_5$

δ – Fase $Zn_{22}Ni_3$

$\Delta G_{mistura}$ – Variação da energia livre de Gibbs de uma mistura

ϵ_r – Permissividade relativa

ϵ_0 – Permissividade no vácuo

η – Sobrepotencial ou Fase Zn_{89}

1 INTRODUÇÃO

A co-deposição do Zn com outros elementos sobre superfícies metálicas por eletrodeposição é realizada para obtenção de revestimentos que protejam o substrato contra corrosão. Entre os elementos co-depositados com o Zn, destacam-se aqueles das famílias 8, 9, 10 da tabela periódica, como o Fe, Ni e Co, pois as ligas formadas conferem ao revestimento propriedades mecânicas e de proteção contra corrosão do substrato superiores ao Zn puro (CHASSAING; WIART, 1992; FEI; WILCOX, 2005; GHAFARI *et al.*, 1993; ICHIRO; MASAAKI, 1986; PETRAUSKAS *et al.*, 2005, 2006; RAMANAUSKAS *et al.*, 2001; ROVENTI; BELLEZZE; FRATESI, 2006; ZHANG *et al.*, 2001).

A principal característica deste tipo de co-depósito por eletrodeposição é a redução preferencial do Zn^{2+} à Zn em relação ao Fe^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , mesmo tendo o menor potencial de deposição. Este fenômeno é chamado de co-deposição anômala, e gera interesse entre pesquisadores, acarretando em estudos relacionados ao tema (BRENNER, 1963; LODHI *et al.*, 2007; MIRANDA *et al.*, 1996).

As ligas binárias do Zn com o Ni, Fe ou Co destacam-se frente ao Zn puro por conferirem melhores propriedades de proteção contra corrosão, soldabilidade e formabilidade superiores (BAJAT; MIŠKOVIC-STANKOVIC; KACAREVIC-POPOVI, 2003; EL HAJJAMI *et al.*, 2007). No entanto, os revestimentos de Zn-Ni e Zn-Co oferecem maior proteção ao substrato em comparação ao Zn-Fe, por possuírem menores taxas de corrosão (RAMANAUSKAS *et al.*, 1997; RAMANAUSKAS, 1999). Entre o Zn-Co e Zn-Ni, este último é o mais difundido comercialmente desde o início do século XX, tendo aplicações no setor de óleo e gás, automobilístico e linha branca, por exemplo. Além disso, o Zn-Ni tem substituído o cádmio em indústrias aeroespaciais, pois este metal tem custo relativamente elevado, além de ser tóxico (EL HAJJAMI *et al.*, 2007).

Outros metais têm sido incluídos ao co-depósito de Zn-Ni, visando o incremento na qualidade do revestimento através da formação de ligas ternárias com propriedades ainda melhores que o Zn-Ni (EL-CHIEKH *et al.*, 2005; GANESAN; KUMARAGURU; POPOV, 2006; MIRZAEI; SHAFYEI; GOLOZAR, 2008; POULADI; SHARIAT.; BAHROLOLOOM, 2012). Os co-depósitos ternários contendo os elementos Fe ou Co juntamente com o Zn-Ni são amplamente difundidos na literatura, sendo observados diversos estudos sobre o tema (ABOU-KRISHA; RAGEH; MATTER, 2008; ABOU-KRISHA; ASSAF; EL-NABY, 2009a, 2009b; ABOU-KRISHA, 2012; ANANTH, 1997; DE GIZ, 1994; DIKICI; CULHA; TOPARLI, 2010; GNANAMUTHU; LEE, 2011; PRAVEENKUMAR

et al., 2012; ŞAHİN; KARDAŞ, 2013; TOMIĆ *et al.*, 2015; VASSILEV, 1991; WYKPIS, 2014; YOUNAN; OKI, 1996; YOUNAN *et al.*, 1996). Como exemplo, a liga Zn-Ni-Fe pode resultar em revestimentos mais planos e compactos que o Zn-Ni, embora na presença do Fe^{2+} em solução ocorra uma diminuição na eficiência catódica (YOUNAN; OKI, 1996). Em relação à liga Zn-Ni-Co, pode-se observar em estudos prévios que a proteção contra corrosão é superior ao Zn-Ni, devido às mudanças na composição da liga e produção de um tamanho de grão mais fino (ABOU-KRISHA; RAGEH; MATTER, 2008). No entanto, a co-deposição simultânea dos quatro elementos (Zn, Ni, Co e Fe) é pouco observada na literatura (EBADI *et al.*, 2011, 2012).

Entre os elementos Zn, Ni, Co e Fe, aquele que apresenta maior instabilidade na forma de cátion é o Fe^{2+} . Isto ocorre porque este cátion se oxida espontaneamente a Fe^{3+} , formando vários complexos com o OH^- no meio, de acordo com o pH, além da formação do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Por isso, alguns pesquisadores adicionam antioxidantes em soluções eletrolíticas que contenham o Fe^{2+} , que geralmente são compostos orgânicos, como o ácido ascórbico (AA) (BAJAT; MIŠKOVIC-STANKOVIC; KACAREVIC-POPOVI, 2003; ZHANG *et al.*, 2001).

Este trabalho mostra primeiramente os resultados obtidos da comparação entre os co-depósitos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co obtidos por eletrodeposição sobre folha metálica. Devido à instabilidade do Fe^{2+} em solução, posteriormente foi realizado um estudo sobre os efeitos de sua oxidação espontânea na co-deposição do Zn-Ni-Fe durante a eletrodeposição. Além do efeito antioxidante do ácido ascórbico, um estudo foi realizado para analisar a sua influência no processo de co-deposição do Zn-Ni-Fe. Por fim, foram preparadas soluções com diferentes concentrações de Fe^{2+} para a obtenção do Zn-Ni-Co-Fe, a fim de analisar a influência deste cátion no processo de eletrodeposição e possível melhora na qualidade do revestimento comparado aos co-depósitos ternários.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar os efeitos do Fe^{2+} e as consequências de sua oxidação espontânea em solução na co-deposição do Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co-Fe obtidos por eletrodeposição sobre folha metálica.

2.2 Objetivos específicos

Este estudo tem como objetivos específicos:

- Comparação entre os revestimentos obtidos pela co-deposição do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co;
- Efeitos do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no processo de eletrodeposição dos co-depósitos de Zn-Ni-Fe, formado após a oxidação espontânea do Fe^{2+} à Fe^{3+} ;
- Análise da influência do ácido ascórbico como agente complexante durante a co-deposição do Zn-Ni-Fe e a sua influência na modificação das propriedades dos revestimentos;
- Efeito do Fe^{2+} e sua oxidação espontânea na co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe, visando melhorias na qualidade do revestimento em comparação ao Zn-Ni-Co.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Eletrodeposição de ligas metálicas

A eletrodeposição é um processo de crescimento de filme que resulta na formação de revestimentos metálicos sobre um substrato, a partir de íons dos metais em uma solução eletrolítica a serem depositados através de um processo de transferência de carga. A eletrodeposição tem o sobrepotencial como força motriz para o crescimento do filme, podendo ser realizada a baixas temperaturas (0-100 °C sob pressão atmosférica), de modo rápido (aproximadamente nanossegundos) e com excelente controle de processo. A eletrodeposição é utilizada não somente para metais puros, mas para obtenção de revestimentos de ligas metálicas, que são de extremo interesse em aplicações tecnológicas devido à sua capacidade em ampliar a gama de propriedades disponíveis, que são limitadas no caso de metais puros (DINI, 1993; GAMBURG; ZANGARI, 2011; PLIETH, 2008; SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2011).

Para a deposição de um metal (A), do ponto de vista termodinâmico, os cálculos de equilíbrio eletroquímico podem ser usados para determinar a concentração dos íons do metal livre A^{z+} , e conseqüentemente o potencial redox (potencial de equilíbrio), E_{eq} , da reação $A^{z+} + ze \rightleftharpoons A_{cristal}$, que é dado pela equação de Nernst (BARD; FAULKNER, 2000a):

$$E_{eq}(A) = E_{A^{z+}}^0 + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln a_{A^{z+}} \quad (1)$$

onde $E_{A^{z+}}^0$ é o potencial redox padrão para A; R é a constante dos gases (8,314 J/mol K); T é a temperatura absoluta; z é o número de elétrons envolvidos; F é a constante de Faraday (96845 A s mol⁻¹) e $a_{A^{z+}}$ é a atividade do íon A^{z+} .

Um metal pode ser eletrodepositado quando o potencial aplicado ao eletrodo (substrato), $E_{aplicado}$, é mais negativo que $E_{eq}(A)$. A força motriz para a formação do filme é o desvio do equilíbrio e é chamado de sobrepotencial (BARD; FAULKNER, 2000a):

$$\eta = E_{aplicado} - E_{eq}(A) \quad (2)$$

A eletrodeposição do metal só pode ocorrer quando o sobrepotencial é negativo. Caso contrário, o metal pode se dissolver em solução, ou formar um óxido se o potencial aplicado for mais positivo que $E_{eq}(A)$ (BARD; FAULKNER, 2000a).

A definição de potencial redox no caso da deposição de ligas é um pouco mais complexa. Por exemplo, para duas espécies A e B presentes tanto no eletrólito quanto no eletrodo há quatro atividades envolvidas: a_A^{z+} , a_B^{y+} em solução, e a_{Aliga} , a_{Bliga} no eletrodo. Para uma composição de liga e concentração de íons genérica, as condições de equilíbrio podem não ser todas satisfeitas, e a composição da liga/concentração de íons mudaria devido à dissolução ou deposição seletiva para estabelecer o equilíbrio. Devido às atividades de A e B na liga serem diferentes de 1, as equações de Nernst para os dois equilíbrios $A^{z+} + ze \rightleftharpoons A_{liga}$ e $B^{y+} + ye \rightleftharpoons B_{liga}$ são modificados da seguinte forma (HEUSLER, 1996):

$$E_{eq}(A)_{liga} = E_{A^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{A^{z+}}}{a_{Aliga}} \right) \quad (3)$$

$$E_{eq}(B)_{liga} = E_{B^{y+}}^0 + \frac{RT}{yF} \ln \left(\frac{a_{B^{y+}}}{a_{Bliga}} \right) \quad (4)$$

No equilíbrio, ambos os potenciais são iguais, de acordo com as equações 5 e 6 para o potencial redox do sistema da liga A-B (HEUSLER, 1996):

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{F} \left(\frac{x_A \ln a_{A^{z+}} + x_B \ln a_{B^{y+}}}{z x_A + y x_B} \right) \quad (5)$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{mistura}}{F} + \frac{z x_A E_A^0 + y x_B E_B^0}{z x_A + y x_B} \quad (6)$$

onde $G_{mistura}$ é a energia livre da mistura da liga; x_A e $x_B = 1 - x_A$ é a fração molar dos componentes na liga; z e y são os estados de oxidação de A e B, respectivamente.

A equação 6 pode se estender a n componentes. Se o sistema binário A-B formar uma solução sólida estável, $\Delta G_{mistura}$ é negativo e a_{Aliga} , a_{Bliga} são menores que 1. Isso resulta no deslocamento positivo do potencial redox de A e B. Esta mudança no potencial é chamada de subpotencial de co-deposição, e pode ser usado para o crescimento de ligas com melhor controle de composição (ZANGARI, 2015).

A cinética de redução de íons metálicos ocorre através de uma transferência de elétrons entre as espécies iônicas e o eletrodo, sendo a relação entre a densidade de corrente e o sobrepotencial dado pela relação de Butler-Volmer (BARD; FAULKNER, 2000b):

$$j = j_0 [e^{(-\alpha f\eta)} - e^{((1-\alpha)f\eta)}] \quad (7)$$

onde j é a densidade de corrente; j_0 é a densidade da corrente de troca; α é o coeficiente de transferência; $f = F/RT$ e η é o sobrepotencial.

A equação 7 indica que a corrente de redução é positiva quando o sobrepotencial é negativo. Esta expressão pode ser corrigida para altos valores de sobrepotencial, onde os efeitos da transferência de massa influenciam no processo, pois a redução será limitada pela taxa de aproximação dos íons no eletrodo. Entretanto, sob condições restritivas, a equação de Butler-Volmer pode ser usada para pequenos sobrepotenciais (aproximação linear) ou elevados sobrepotenciais ($|\eta| > 120$ mV), sendo que esta última condição pode reduzir a expressão de Butler-Volmer, conhecida como aproximação de Tafel (BARD; FAULKNER, 2000b):

$$j = j_0 [e^{(-\alpha f\eta)}] \quad (8)$$

As equações 7 e 8, no entanto, são estritamente válidas para a redução de íons livres monovalentes. Qualquer outro íon metálico é reduzido através de um mecanismo distinto de múltiplos passos, envolvendo uma série de etapas eletroquímicas (transferência de carga), bem como outras etapas químicas. Nesse caso, a taxa de redução em estado estacionário é determinada pela hipótese de um mecanismo definido e escrevendo as equações de taxa para cada etapa, supondo que todas essas etapas estejam em equilíbrio. Somente se a transferência de elétrons for a etapa determinante da taxa de redução, a relação j - η dependeria exponencialmente do potencial, resultando em uma rápida aproximação das condições limitantes de transferência de massa (VETTER, 1967).

Na hipótese de que a única reação eletroquímica que ocorre no eletrodo é a redução do metal, e supondo que a densidade de corrente seja dada, a taxa de crescimento de um filme de metal puro é dada por (ZANGARI, 2015):

$$dm/dt = Mj/zF \quad (9)$$

onde dm/dt é a massa depositada por unidade de área e tempo; M é a massa molecular; j é a densidade de corrente; z é o estado de oxidação do elemento e F é a constante de Faraday.

No caso da deposição de uma liga binária A-B, assumindo que a corrente parcial para a redução de cada elemento é conhecida, a taxa de crescimento é (ZANGARI, 2015):

$$dm/dt = (M_A j_A/z + M_B j_B/y)1/F \quad (10)$$

onde M_A e M_B representam a massa molecular de A e de B; j_A e j_B são as correntes parciais para a redução dos dois componentes; z e y representam os respectivos estados de oxidação; F é a constante de Faraday.

A equação 10 deve ser corrigida no caso de ocorrerem reações espúrias adicionais (como evolução de hidrogênio). Uma vez que as correntes parciais são conhecidas, também é possível calcular a composição da liga (ZANGARI, 2015):

$$x_A = n_A/(n_A + n_B) = (j_A/z)/(j_A/z + j_B/y) \quad (11)$$

onde n_A e n_B representam o número de mols dos respectivos elementos.

Do ponto de vista atômico, o crescimento do revestimento de liga é um processo de múltiplas etapas, incluindo transporte de espécies iônicas para o eletrodo, transferência de carga, com transformação dos íons em átomos adsorvidos e incorporação de átomos no cristal em crescimento. A primeira etapa consiste no transporte dos íons metálicos em direção ao substrato, via convecção, migração ou difusão através de várias regiões espaciais. Quando o íon metálico se aproxima da dupla camada na interface eletrodo/eletrólito devido à separação de carga, o campo elétrico local aumenta fortemente e atinge valores da ordem de 10^7 - 10^9 V m⁻¹, suficiente para remover a bainha de solvatação da água ligada aos íons metálicos. A espessura da dupla camada L é da ordem do nm e depende da força iônica do eletrólito através da relação (ZANGARI, 2015):

$$\frac{1}{L} = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_i^0 z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}} \quad (12)$$

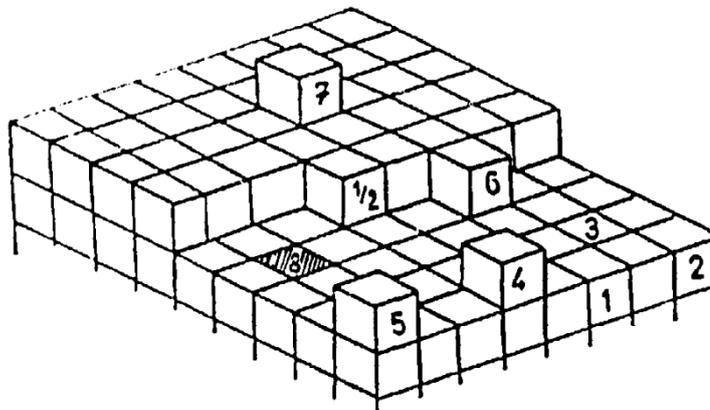
onde e é a carga dos elétrons; n_i^0 e z_i são a densidade e a carga das espécies iônicas presentes no eletrólito, respectivamente. No denominador, ϵ_0 e ϵ_r são a permissividade no vácuo e a permissividade relativa, respectivamente; k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (K).

3.1.1 Processo de eletrocristalização

O processo de eletrocristalização consiste na redução dos cátions em solução a metais na superfície do substrato, com a formação de adátomos (átomos metálicos difundidos na superfície do cristal antes de se aderirem à superfície do substrato), envolvendo a adsorção, nucleação e o crescimento de grãos (WINAND, 1992).

Na ausência de qualquer cristal dos metais a serem depositados, é necessária primeiramente a nucleação tridimensional. Posteriormente, a probabilidade de incorporação de um átomo na superfície de um cristal é maior em locais de alta disponibilidade energética. Na Figura 1, o local de incorporação mais provável é a posição “1/2”, que é o local onde existe uma “dobra”, devido à maior energia de anexação, até que a linha é totalmente concluída. Após esta etapa, a melhor posição é a “6”, criando um novo núcleo unidimensional ao longo do plano. Quando todo este plano estiver concluído, a melhor posição será “7”, e um próximo núcleo bidimensional é formado (WINAND, 1992).

Figura 1: Esquema de uma estrutura cúbica simples, mostrando diferentes locais possíveis de um átomo na estrutura



Fonte: Winand (1992).

Após a eventual nucleação tridimensional, muitos cristais se desenvolvem ao mesmo tempo, como em todos os eletrodepósitos, sendo que o crescimento lateral dos cristais pode ser interrompido devido à falta de densidade de corrente local, ou devido à presença do próximo cristal (WINAND, 1992).

Fischer (1954) propôs cinco tipos principais de crescimento de eletrodepósitos policristalinos (como no caso das ligas metálicas), baseado na aplicação da densidade de

corrente e intensidade de inibição – que varia com a quantidade e tipo de compostos em solução, geralmente orgânicos, adicionados para melhorar a qualidade do revestimento.

O primeiro tipo é geralmente observado com baixa inibição ao eletrodepósito, sendo que o aumento gradativo da densidade de corrente resulta em cristais prismáticos, dendríticos e, finalmente, pulverulentos. O segundo tipo é observado em moderada inibição e/ou densidade de corrente, formando geralmente um depósito colunar, onde os grãos podem crescer lateralmente e se tornar grandes o suficiente para aprisionar o eletrólito no depósito. Se a eletrodeposição se prolongar por muito tempo, o segundo tipo pode ser degradado para o primeiro tipo. O terceiro tipo é intermediário entre o segundo e o quarto, e ocorre em baixa densidade de corrente/alta inibição, para moderada densidade de corrente/moderada inibição. No quarto tipo é observada uma forte inibição e/ou densidade de corrente, e é caracterizado por um grande número de cristais alongados perpendiculares ao substrato (colunares, mas menores que o segundo tipo), formando um depósito coerente. O quinto tipo é obtido em uma inibição e/ou densidade de corrente ainda mais elevada, sendo formado por um grande número de pequenos cristais (grãos equiaxiais devido à nucleação 3D), formando um depósito coerente (FISCHER, 1954). A Figura 2 mostra os tipos de crescimento policristalinos.

Figura 2: Diagrama simplificado mostrando diferentes tipos possíveis de eletrodepósitos policristalinos, que variam em função da densidade de corrente/concentração do cátion a ser depositado ($J/c_{Me^{z+}}$) ou densidade de corrente/densidade de corrente limite de difusão (J/J_d) pela intensidade de inibição

LEGENDA:

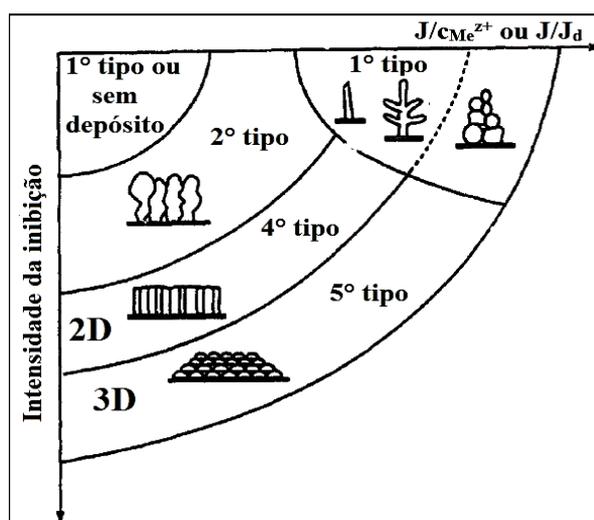
1° tipo: cristais prismáticos, dendríticos ou pulverulentos.

2° tipo: colunares.

4° tipo: alongados perpendicularmente (colunas menores que o 2° tipo).

5° tipo: grãos equiaxiais.

Observação: o 3° tipo não está representado (intermediário entre o 2° e o 4° tipo)



Fonte: Adaptado de Winand (1992 apud FISCHER, 1954).

Os quatro primeiros tipos de depósitos mostrados na Figura 2 são obtidos apenas por nucleação bidimensional (ou sem nucleação para o primeiro tipo), enquanto o último tipo

requer nucleação tridimensional, que geralmente é observado quando o sobrepotencial total é bastante alto (BARNES; STOREY; PICK, 1960).

Ao aplicar um sobrepotencial negativo, ocorre um aumento do fluxo de íons metálicos adsorvidos no substrato, onde eles podem se unir a outros átomos difusos ou se difundir a um local de maior energia (falhas ou dobras). Próximo ao equilíbrio, a forma real do núcleo é determinada pela minimização da energia da superfície, formando núcleos 3D ou 2D (ZANGARI, 2015).

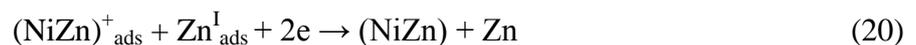
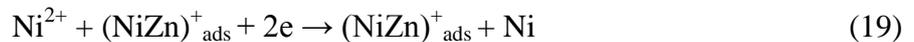
A deposição a baixo sobrepotencial resulta em menor taxa de nucleação, favorecendo a formação de aglomerados monocristalinos. Esse modo de crescimento é favorecido pelo uso de superfícies sem defeitos. Em superfícies rugosas, a nucleação começa preferencialmente em defeitos superficiais. As características geométricas da superfície de crescimento dependem da taxa relativa de crescimento lateral *versus* crescimento vertical. Com o aumento do sobrepotencial, a probabilidade de nucleação aumenta, principalmente no topo dos núcleos existentes, que leva ao aumento da rugosidade devido à presença de uma barreira energética (HE; BORGUET, 2002). Uma vez que o filme se torna policristalino (como na eletrodeposição de ligas metálicas), um aumento no sobrepotencial aumenta ainda mais a probabilidade de formação de defeitos, levando a uma evolução característica da orientação preferencial com a tensão aplicada. Na presença de qualquer irregularidade ou protuberância no eletrodo, neste local o gradiente de concentração será maior, resultando em crescimento mais rápido no pico do que nos vales (HE; BORGUET, 2002).

A cinética de eletrocristalização das ligas de Zn-Ni em soluções de cloreto foram investigadas por Chassaing e Wiart (1992), para uma relação de íons de $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ entre 0 e 3M, por meio de técnicas de polarização. Durante a co-deposição ocorreram interações entre os dois elementos e a descarga de ambos Zn e Ni foram inibidas. Foi desenvolvido um mecanismo de reação envolvendo o bloqueio lento da superfície do eletrodo por um adsorbato hidrogenado ($\text{ZnH}^+_{\text{ads}}$), a fim de inibir as descargas de Zn^{2+} e Ni^{2+} (reação 13 e 14).



A redução das espécies de Zn^{II} ocorre em dois passos via intermediário $\text{Zn}^{\text{I}}_{\text{ads}}$ (reação 15 e 16), que é retardada pela co-descarga dos íons Ni^{2+} . A característica particular do mecanismo de co-deposição é a formação de um intermediário misto $(\text{NiZn})^+_{\text{ads}}$ (reação 17 e 18), que catalisa a redução do Ni^{2+} . Formado a partir de interações entre Ni^{2+} com $\text{Zn}^{\text{I}}_{\text{ads}}$,

(reação 17), o composto misto intermediário $(\text{NiZn})_{\text{ads}}^+$ pode ser espontaneamente decomposto na superfície como Ni e Zn (reação 18) ou incluído como um todo para o depósito de liga NiZn envolvendo a reação com o $\text{Zn}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ (reação 20). O intermediário $(\text{NiZn})_{\text{ads}}^+$ catalisa a redução direta do Ni^{2+} (reação 19) e, assim, pode ser considerado como um precursor de uma fase rica em níquel (fase α). A reação 20 pode ser associada com o processo de inclusão de $(\text{NiZn})_{\text{ads}}^+$ na fase mais rica em zinco (fase γ) (CHASSAING; WIART, 1992).



3.1.2 Efeito da adição de íons metálicos para obtenção das ligas

A adição de uma segunda espécie de íon metálico a uma solução eletrolítica afeta os equilíbrios eletroquímicos e de complexação dos eletrólitos no seio da solução, geralmente resultando em uma variação das correntes de troca e das correntes limitantes de difusão para ambos os metais (ZANGARI, 2015).

Os potenciais redox também são afetados pela presença do metal adicional, especificamente o potencial redox do metal menos nobre durante a deposição da liga, que é deslocado em relação ao potencial redox do íon Me no substrato, devido à energia livre da mistura, $\Delta G_{\text{mistura}}$; a formação de sólidos resulta em um deslocamento do potencial redox na direção positiva, cujo fenômeno é conhecido como subpotencial de co-deposição, como citado anteriormente (ZANGARI, 2015).

As interações entre reações intermediárias também podem ocorrer na interface eletrólito/eletrodo. Os dois componentes A e B, por exemplo, que estão sendo reduzidos geralmente o fazem através de um mecanismo de múltiplas etapas, e alguns dos intermediários resultantes invariavelmente adsorvem no substrato antes de serem ainda mais reduzidos. Estes intermediários podem competir pela adsorção no eletrodo, afetando mutuamente a taxa de redução relativa e a composição da liga. Um exemplo importante desse efeito é a co-deposição anômala observada na formação de ligas entre os metais do grupo do Fe, Co e Ni, e em alguns casos com o Zn (ZANGARI, 2015).

Na deposição anômala, o metal menos nobre está presente em grandes quantidades no depósito, muito acima do esperado com base na concentração relativa de íons metálicos. A primeira explicação da co-deposição anômala envolveu a formação de uma camada de hidróxido no substrato, inibindo a deposição de Ni devido à maior constante de hidrólise do Fe (DAHMS; CROLL, 1965). Este fenômeno é atualmente melhor compreendido em termos de um processo de redução através de dois passos para ambos os elementos, sendo o primeiro passo um processo de formação do complexo $\text{Me}(\text{OH})^+$ em soluções de sulfato e MeCl^+ em soluções de cloreto, sendo $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}$ ou Ni^{2+} . O cálculo da dependência do potencial de adsorção do $\text{Fe}(\text{OH})^+$ mostra que este complexo se adsorve em potenciais muito mais positivos do que o $\text{Ni}(\text{OH})^+$, e no caso de adsorção competitiva, a taxa de adsorção do $\text{Ni}(\text{OH})^+$ é fortemente inibida, resultando em uma baixa fração de Ni na liga (MATLOSZ, 1993).

A formação de uma liga resulta em uma barreira energética dependente da posição de difusão superficial dos adátomos, o que pode afetar a mobilidade da superfície e, portanto, a microestrutura. Além disso, a formação de cristais na superfície de uma liga é afetada por várias contribuições para a energia de ligação global do sistema, que inclui não só a interação atômica entre os vários componentes, mas também os efeitos de tensão originados pela diferença no volume atômico entre os componentes. Portanto, mudanças no resultado da energia de ligação da liga resultam em um deslocamento dos potenciais redox (ZANGARI, 2015).

3.2 Eletrodeposição das ligas Zn-Ni

Muitas variáveis influenciam no processo de eletrodeposição de ligas Zn-Ni, como a composição das soluções, a temperatura, o pH, a densidade de corrente, o transporte de massa dos eletrólitos em solução, as diferentes técnicas eletroquímicas utilizadas, os eletrodos, entre outros fatores (ABOU-KRISHA *et al.*, 2005; GNANAMUTHU *et al.*, 2012; HAMMAMI; DHOUBI; TRIKI, 2009; MATLOSZ, 1993; ROBERT, 1990).

Tem sido relatado que os revestimentos de liga Zn-Ni com 10 a 15% em massa de Ni garantem melhor resistência à corrosão, formabilidade e soldabilidade superiores, além de maior estabilidade térmica. Além da composição química, as propriedades físico-químicas das camadas de Zn-Ni dependem principalmente da sua microestrutura, composição da fase e parâmetros estruturais (BRENNER, 1963; BYK; GAEVSKAYA; TSYBULSKAYA, 2008; PETRAUSKAS; GRINCEVICIENE; CESUNIENE; JUSKENAS, 2005). Entre as ligas Zn-Ni

mais comumente observadas na literatura, podem-se destacar: $Zn_{89}Ni_1$ (fase η), $Zn_{21}Ni_5$ (fase γ), Zn_2Ni_5 (fase α), $ZnNi$ (fase β), $Zn_{22}Ni_3$ (fase δ), que influenciam em várias propriedades do revestimento (BYK; GAEVSKAYA; TSYBULSKAYA, 2008; CHANG *et al.*, 2009; GNANAMUTHU *et al.*, 2012; HAMMAMI; DHOUBI; TRIKI, 2009; LAMBERT; HART; TOWNSEND, 1983; PETRAUSKAS *et al.*, 2005).

Segundo Byk, Gaevskaya e Tsybulskaya (2008), a corrosão de revestimentos de Zn-Ni depende da composição química e da composição das fases. Com aplicação de menores densidades de corrente ($0,1-0,2 \mu A cm^{-2}$) no processo de eletrodeposição, utilizando banhos de cloreto, ocorreu a formação de revestimentos monofásicos e de soluções sólidas de Zn em Ni (Zn_2Ni_5) ou soluções sólidas de Ni em Zn ($Zn_{21}Ni_5$) intermetálico. Além disso, o revestimento de Zn-Ni constituído da fase $Zn_{21}Ni_5$ proporcionou as melhores propriedades de proteção contra corrosão em um ambiente de cloreto. Assim, concluíram que a falta de homogeneidade na composição da fase, ou seja, a presença de mais de uma fase simultânea no revestimento (Zn policristalino ou níquel juntamente com fase γ) conduziu à degradação das propriedades de proteção à corrosão de revestimentos de Zn-Ni. Esta diminuição da capacidade de proteção à corrosão foi atribuída à formação de células de corrosão, constituídas por um revestimento de duas fases.

Segundo Lambert, Hart e Townsend (1983), o processo de corrosão de revestimentos de Zn-Ni ocorre através do seguinte mecanismo: inicialmente, o Zn-Ni se comporta como uma liga metálica de sacrifício para o substrato de aço por dissolução anódica. Em fases posteriores da corrosão, o zinco é oxidado preferencialmente, formando produtos da corrosão do próprio zinco. O revestimento remanescente é enriquecido em níquel, e as possibilidades para a formação de células galvânicas locais entre Zn e Ni são elevadas.

Miranda e colaboradores (1996) verificaram a influência do transporte de massa na morfologia do depósito das ligas Zn-Ni, sendo observado que em processos com menos agitação, o depósito ficou mais compacto em comparação ao processo com mais agitação.

Abou-Krishna (2005) analisou a influência da temperatura na característica do depósito das ligas Zn-Ni, onde observou que para o filme depositado à $25 ^\circ C$, os revestimentos não foram uniformes, além de conterem um grande número de espaços vazios. Com o aumento da temperatura do banho para $35 ^\circ C$, verificou-se pouca alteração na morfologia, mas a compactação foi aumentada e os espaços vazios diminuídos. O depósito mais uniforme e compacto foi obtido a uma temperatura de $40 ^\circ C$.

As diferentes técnicas de eletrodeposição também influenciam nas propriedades do revestimento, como observado por Gnanamuthu e colaboradores (2012), que promoveram a

eletrodeposição com pulso de corrente, a fim de obterem as ligas Zn-Ni sobre um substrato metálico, e observaram que um valor máximo de dureza da liga Zn-Ni (414 HV) foi obtido em um ciclo de trabalho de 40% e frequência de 50 Hz. Devido a um baixo ciclo de pulso e uma alta corrente de pico, produziu-se um pó ou um depósito queimado com fraca adesão e porosidade considerável. Esta porosidade levou a uma diminuição na dureza, concluindo que as amostras com revestimento utilizando pulso tiveram em média o dobro da dureza das amostras revestidas com corrente direta.

3.3 Inclusão de Fe ao Zn-Ni

A co-deposição do Zn-Ni-Fe geralmente resulta em um revestimento mais plano que o Zn-Ni, em decorrência da minimização da rugosidade. Além disso, observa-se na literatura que revestimentos mais brilhantes e compactos são obtidos pela co-deposição do Zn-Ni-Fe, mesmo sem a presença de compostos orgânicos na solução eletrolítica (ABOU-KRISHA; ASSAF; EL-NABY, 2009; YOUNAN *et al.*, 1996; YOUNAN; OKI, 1996).

Alguns depósitos de Zn-Ni-Fe foram obtidos por Younan e Oki (1996) através de eletrodeposição sobre substrato de Cu, utilizando uma solução de cloreto em meio ácido, com aditivo orgânico, presença de ácido bórico, ânodos de Zn, Ni e Fe separadamente, densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , à $43 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 minutos de eletrodeposição. Primeiramente foi realizado um estudo sobre a influência da concentração dos íons Fe^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em solução, sendo verificado que o teor de Fe no depósito aumentou gradativamente com o aumento na taxa molar do Ni^{2+} e Zn^{2+} . Atribuíram esta característica à diminuição do sobrepotencial de deposição do Fe com o aumento na concentração dos íons Ni^{2+} e Zn^{2+} . Além disso, a eficiência de corrente catódica de ambas as ligas de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe dependeram da proporção de $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, sendo que esta eficiência diminuiu ligeiramente com o aumento do teor de cloreto ferroso no banho.

Younan e Oki (1996) estudaram também o efeito da densidade de corrente (entre 20 e 50 mA cm^{-2}) no processo de eletrodeposição do Zn-Ni-Fe, e observaram que depósitos brilhantes foram obtidos com densidades de corrente superiores a 20 mA cm^{-2} , além disso, o conteúdo de Fe aumentou no depósito com o aumento da densidade de corrente. Observaram também que a eficiência da corrente catódica aumentou com o aumento da densidade de corrente até 30 mA cm^{-2} , entretanto, ela foi diminuindo ligeiramente com aumento acima deste valor, possivelmente pelo aumento na redução do hidrogênio. Puderam constatar que em pH mais ácido (1,0-3,0) houve a formação de um depósito mais brilhante e uniforme em

comparação a valores mais elevados. Além disso, a diminuição do pH de 3,0 para 1,0 reduziu a eficiência da corrente catódica consideravelmente, devido ao aumento na redução do hidrogênio com a diminuição do pH. A influência da temperatura no eletrodepósito também foi analisada em faixas variando de 28 a 51 °C, onde verificaram que o depósito de melhor qualidade (suave, brilhante e aderente) foi obtido com temperatura de 33 °C. Constataram que o teor de níquel aumentou fortemente com o aumento da temperatura, que foi atribuído a uma diminuição da sobretensão para a deposição do níquel, no entanto, o conteúdo de ferro aumentou somente um pouco. Por fim, concluíram que houve também uma diminuição gradual da eficiência da corrente catódica com o aumento da temperatura de 28 a 51 °C, que foi atribuída ao aumento na redução de hidrogênio em temperaturas mais elevadas.

A fim de estudar os revestimentos de liga Zn-Ni-Fe sobre um substrato de aço e compará-lo ao Zn-Ni e ao Zn-Fe, Abou-Krisha, Assaf e El-Naby (2009) obtiveram os revestimentos por eletrodeposição, utilizando banhos de sulfatos (SO_4^{2-}) com os íons a serem depositados em concentrações equimolares, além de reagentes que auxiliaram no depósito, como sulfato de sódio (Na_2SO_4) e ácido bórico (H_3BO_3). Os parâmetros utilizados na eletrodeposição galvanostática foram: pH 2,5, densidade de corrente de $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$, durante 10 minutos à 30 °C. Puderam constatar que ocorreu o fenômeno de co-deposição anômala, que foi atribuído aos íons Ni^{2+} e Fe^{2+} (ou seu intermediário monovalente) adsorvidos no início do processo, seguido pela adsorção de Zn^{2+} (ou seu intermediário monovalente) posteriormente ao níquel e ferro recém adsorvidos e depositados. Segundo os pesquisadores, a adsorção de íons de zinco inibe a posterior deposição de níquel e ferro, ou seja, a adsorção competitiva entre Zn^{2+} e Ni^{2+} e/ou Fe^{2+} (ou seu intermediário monovalente) para ocupar sítios ativos leva à deposição preferencial de Zn, embora a deposição do Zn não bloqueie completamente a redução dos demais íons metálicos. No entanto, o processo de co-deposição normal pôde ser obtido quando foram aplicadas baixas densidades de corrente. Verificaram também através da análise de Difração de Raios-X (DRX) associado às técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica e polarização linear anódica, a presença das fases $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$, Fe_3Ni_2 e Zn. Já o estudo de corrosão dos revestimentos foi realizado através de polarização potenciodinâmica, onde foi constatado que o potencial de corrosão (E_{corr}) do Zn-Ni-Fe teve valor mais nobre em comparação ao Zn-Ni, portanto o Zn-Ni-Fe ofereceu maior resistência contra corrosão que a liga binária. Segundo os autores, este aumento na resistência à corrosão dos depósitos de Zn-Ni-Fe não foi apenas devido à formação de um elevado teor de níquel no revestimento (fase $\gamma\text{-Zn}_{21}\text{Ni}_5$), mas também devido à co-deposição do ferro e consequente formação da fase Fe_3Ni_2 , que provocou uma alteração clara na orientação dos

cristais e produziu um tamanho de grão mais fino. Por fim, imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) mostraram que as superfícies de Zn-Ni-Fe foram mais brilhantes e lisas em comparação ao Zn-Ni, a partir de banhos contendo proporções aproximadamente equimolares de $\text{Ni}^{+2}/\text{Fe}^{+2}/\text{Zn}^{+2}$, mesmo sem abrillantadores orgânicos.

O efeito do pH na eletrodeposição do Zn-Ni-Fe também foi estudado por Abou-Krishna (2012), utilizando banho de SO_4^{2-} , em quantidade equimolar dos íons a serem depositados, além da presença de Na_2SO_4 , H_3BO_3 e diferentes concentrações de ácido sulfúrico (H_2SO_4), a fim de obter uma taxa de pH entre 1,0 e 4,0 em distintas soluções. Os parâmetros de eletrodeposição foram: densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} , por 10 minutos de deposição a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Utilizou-se o aço como eletrodo de trabalho, platina como contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência. O pesquisador concluiu que a eletrodeposição do Zn-Ni-Fe exibiu o fenômeno de co-deposição anômala para os valores de pH estudados a uma densidade de corrente elevada (5 a 30 mA cm^{-2}). Por outro lado, a co-deposição normal foi obtida com baixa densidade de corrente ($0,25$ a 1 mA cm^{-2}). Além disso, com valores de pH mais baixos ($<1,0$), um co-depósito quase normal foi obtido, sendo observado também que o aumento do valor de pH, de um modo geral, levou ao aumento no comportamento anômalo. Na solução com pH 1,0, o depósito apresentou-se com buracos e vazios. O pesquisador observou também que a morfologia do depósito mudou de um tamanho de grão fino e uniforme em pH 2,5, para um tamanho de grão superior, quando utilizou-se o pH igual a 4,0. A eficiência de corrente da liga também foi alterada, ou seja, diminuiu com a maior concentração de H_2SO_4 em solução, por causa do aumento da liberação de hidrogênio no cátodo. Concluiu que o valor de pH ótimo (2,5) é necessário para atingir o melhor revestimento, com uma estrutura de grão fino, eficiência de corrente moderada e resistência à corrosão aceitável.

Ananth e Parthasaradhy (1997) estudaram a influência da evolução de H_2 no processo de eletrodeposição do Zn-Ni-Fe, utilizando um banho de SO_4^{2-} em meio básico de hidróxido de potássio (KOH), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e H_3BO_3 , distintas temperaturas e densidades de corrente, além de diferentes concentrações de Zn^{2+} para a deposição da liga. Utilizaram o aço como cátodo, grafite como ânodo e eletrodo de calomelano como referência. Primeiramente foi estudado o efeito da densidade de corrente no processo de deposição do Zn-Ni-Fe, sendo verificado através de curvas de polarização catódica que ocorreu um aumento na deposição até 50 mA cm^{-2} . No entanto, os co-depósitos obtidos com 80 mA cm^{-2} exibiram uma redução do H^+ a H_2 , sendo que este comportamento foi atribuído pelos autores à transição súbita do processo de co-deposição normal para o tipo anômala, quando a densidade

de corrente foi aumentada. Assim, a densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} foi suficientemente elevada para aumentar o pH da camada de difusão do cátodo e alterar o processo normal de co-deposição para o tipo anômala. Analisando a influência da temperatura na eletrodeposição, verificaram que Zn-Ni-Fe exibiu um comportamento normal de deposição em soluções com temperaturas elevadas, e que a tendência da composição da liga com a temperatura não teve um padrão definido, mas foi dependente das várias densidades de corrente empregadas. Constataram que a evolução de H_2 aumentou com o aumento da temperatura de 43 até 73 °C, depois diminuiu com aumentos superiores a 73 °C. Concluíram que o efeito do aumento da temperatura do banho “aliviou” a natureza anômala da co-deposição, devido à redução do teor de Zn depositado em detrimento da liberação de H_2 , ou seja, redução da eficiência catódica.

3.3.1 Efeito da oxidação espontânea do Fe^{2+}

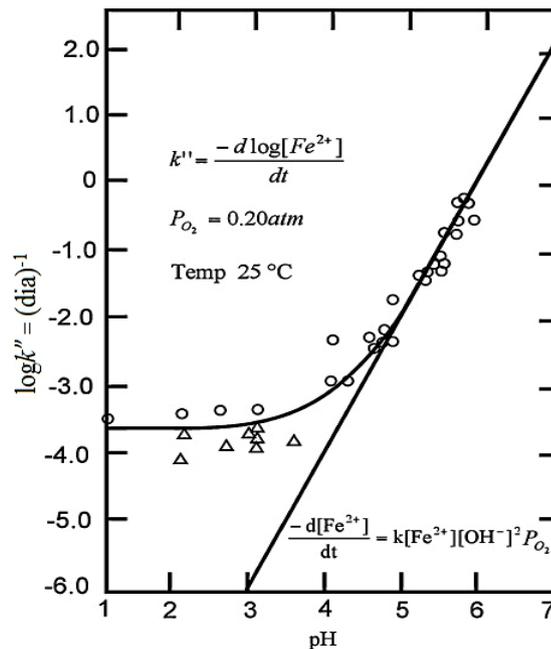
A co-deposição do Zn-Ni-Fe pode ser afetada pela instabilidade do Fe^{2+} na solução eletrolítica. Devido à presença do oxigênio no meio, o Fe^{2+} pode se oxidar a Fe^{3+} envolvendo uma variedade de espécies intermediárias parcialmente oxidadas, que são difíceis de caracterizar ou prever (MORGAN; LAHA, 2007). Além disso, tanto o Fe^{2+} quanto o Fe^{3+} podem formar uma série de complexos com OH^- , dependendo do pH do meio, como exemplo: $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ e $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ (GUIMARÃES, 2005).

O pH mais básico favorece a taxa de oxidação do Fe^{2+} , com a formação de diversos complexos de $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}^-$, e isto se deve a facilidade de ocorrer a oxidação quando o Fe^{2+} é complexado com hidróxido. A equação 21 representa a cinética de oxidação do Fe^{2+} à Fe^{3+} em meio aquoso, com o O_2 como receptor de elétrons (STUMM; MORGAN, 1996):

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 p_{\text{O}_2} \quad (21)$$

A Figura 3 mostra a taxa geral de oxidação do Fe^{2+} versus pH, onde é possível constatar que a taxa de oxidação praticamente não varia no intervalo de pH 1-3, sendo que a partir do pH 3, a reta paralela ao eixo “x” assume uma inclinação até atingir novamente um perfil linear em aproximadamente pH 5, aumentando a taxa de oxidação até pH 7 (STUMM; MORGAN, 1996).

Figura 3: Taxa de oxidação do Fe^{2+} em função do pH



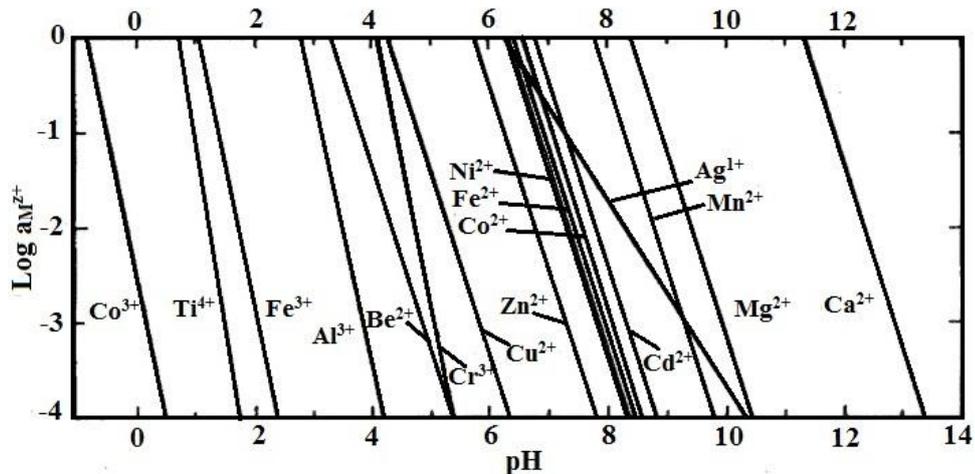
Fonte: Stumm e Morgan (1996).

Pode-se observar na equação 21, que a taxa de oxidação também varia com a quantidade de O_2 dissolvido, ou seja, caso a solução se misture com ar atmosférico que contenha maior teor de O_2 , a oxidação do Fe^{2+} tende a aumentar. Quando o pH da solução aumenta, como mostrado na Figura 3, a taxa de oxidação também aumenta e conseqüentemente ocorre a formação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que é muito menos solúvel que $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ocorrendo a modificação na turbidez e coloração da solução, cujo fenômeno é chamado de “red water iron” (MORGAN; LAHA, 2007).

3.3.2 Características do ácido ascórbico como antioxidante do Fe^{2+} e agente complexante

Observa-se na literatura que a adição do ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) é realizada para evitar a oxidação do Fe^{2+} à Fe^{3+} em soluções eletrolíticas que contenham este cátion como um dos eletrólitos (BAJAT; MIŠKOVIC-STANKOVIC; KACAREVIC-POPOVI, 2003; CHITHARANJAN; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; ZHANG *et al.*, 2001), pois esta oxidação acarreta na diminuição da eficiência de deposição do Fe^{2+} a Fe no cátodo, além de formar partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, como citado anteriormente, em pH acima de aproximadamente 1, dependendo da atividade do cátion (Figura 4) (MONHEMIUS, 1977).

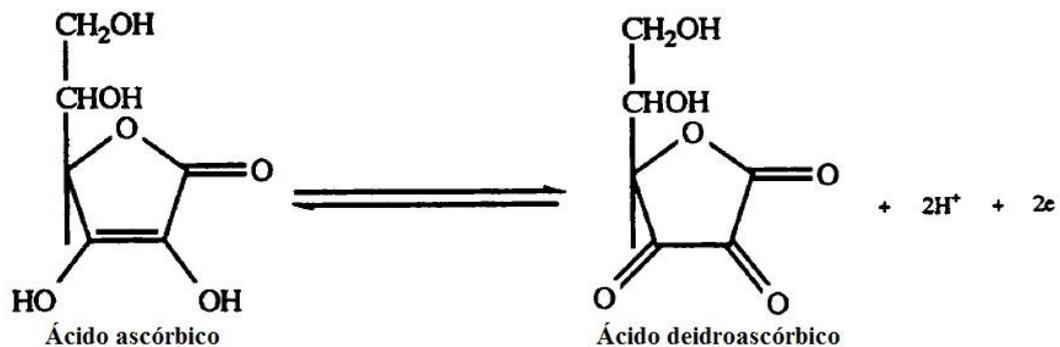
Figura 4: Diagrama esquemático da precipitação de hidróxidos metálicos a 25 °C



Fonte: Adaptado de Monhemius (1977).

A tendência do ácido ascórbico em meio aquoso é se oxidar a deidroascórbico (Figura 5), fazendo com que ele atue como antioxidante de outros íons metálicos em solução, pois sua oxidação ocorre preferencialmente. Geralmente isto ocorre através de um processo redox envolvendo dois elétrons, no entanto, o sistema é complexo, pois o radical livre formado pela perda de um elétron e o ácido deidroascórbico têm propriedades ácido-base (DAVIES; AUSTIN; PATRIDGE, 1991).

Figura 5: Oxidação do ácido ascórbico à deidroascórbico



Fonte: Adaptado de Davies, Austin e Patridge (1991).

Além do efeito antioxidante, o ácido ascórbico se caracteriza pela formação de complexos com alguns íons metálicos, sendo caracterizado como um ligante potencialmente bidentado, assumindo-se de forma geral que a maioria dos complexos é formada por coordenação com os oxigênios dos hidróxidos ligados aos carbonos da cadeia fechada (Figura 5) (DAVIES; AUSTIN; PATRIDGE, 1991).

Geralmente os agentes complexantes melhoram o refinamento do grão depositado, já que os cátions são reduzidos em potenciais mais catódicos, predominando a velocidade de nucleação em relação à velocidade de crescimento, pois os íons complexados têm sua atividade resultante mais baixa em relação à forma hidratada. Os compostos orgânicos como o ácido ascórbico geralmente se adsorvem na superfície do eletrodo, podendo acarretar na inibição ao processo de eletrodeposição através de dois mecanismos: diminuição da área do substrato (eletrodo) disponível para a transferência dos cátions em solução ou impedimento da difusão dos adátomos para a superfície do eletrodo a ser depositado (OLIVEIRA, 2008). Estes dois mecanismos aumentam a polarização catódica, alterando a energia de adsorção dos compostos orgânicos e aumentando a formação de novos núcleos, e conseqüentemente inibindo o crescimento desses grãos na superfície do substrato durante a eletrodeposição. Portanto, a alteração do potencial catódico faz com que os depósitos se tornem nivelados e com uma superfície mais brilhante, inibindo a formação de pites e de uma estrutura irregular e rugosa (CARDOSO, 2010; OLIVEIRA, 2008).

Alguns pesquisadores estudaram a co-deposição de metais por eletrodeposição, sendo o Fe^{2+} um dos íons em solução a ser depositado, além da presença do ácido ascórbico como antioxidante (CHITHARANJAN; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; ZHANG *et al.*, 2001). Cabe ressaltar que estes pesquisadores não relataram a ocorrência da oxidação do Fe^{2+} e não citaram a possível influência do composto orgânico nas características do co-depósito.

Zhang e colaboradores (2001) estudaram o comportamento de eletrodepósitos de Zn, Fe e Zn-Fe sobre cobre utilizando soluções de cloreto (Cl^-) na presença de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) como antioxidante. Verificaram que durante a formação da liga de Zn-Fe não foi observado um sobrepotencial de deposição, e que a deposição seguiu o mecanismo de nucleação tridimensional, com subsequente crescimento dos grãos. Observaram também que os íons Zn^{2+} no eletrólito inibiram a deposição de Fe, enquanto os íons Fe^{2+} promoveram a deposição de Zn, constatando-se que a co-deposição de Zn e Fe se comportou de forma anômala.

Chitharanjan, Venkatakrisna e Eliaz (2010) analisaram os revestimentos de Zn-Fe, Zn-Ni e Zn-Ni-Fe sobre um aço baixo carbono, que foram obtidos galvanostaticamente a partir de banhos ácidos, contendo o $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ como agente antioxidante. Os pesquisadores observaram que em todos os eletrodepósitos a eficiência faradaica foi superior a 88%, a taxa de deposição de Zn foi fortemente influenciada pela limitação do transporte de massa em altas densidades de corrente aplicada e a deposição foi do tipo anômala. Para cada densidade de corrente aplicada, as concentrações de Ni e Fe na liga ternária foram superiores às

concentrações correspondentes nas ligas binárias. Em relação à dureza dos revestimentos, observaram que o Zn-Ni apresentou valores mais elevados que o Zn-Fe, além disso, verificaram que a menor taxa de corrosão foi obtida para o Zn-Ni-Fe, seguida do Zn-Ni e Zn-Fe.

3.4 Inclusão do Co ao Zn-Ni

Segundo Younan (2000), os revestimentos de Zn-Ni-Co exibem melhor resistência à corrosão que revestimentos de liga Zn-Ni. Esta característica foi observada pelo pesquisador que constatou a melhora na proteção contra corrosão do Zn-Ni-Co após ensaios eletroquímicos em solução com 3% de cloreto de sódio (NaCl).

Tomić e colaboradores (2015) estudaram as ligas Zn-Ni-Co sobre várias condições de deposição. A eletrodeposição foi realizada em banhos de Cl^- com os íons a serem depositados, além da presença de H_3BO_3 , temperatura de 25 °C e pH 4,5. Os eletrodos utilizados foram: aço (cátodo), a liga Zn-Ni-Co sobre um substrato (ânodo) e eletrodo saturado de calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) como referência. Eles observaram que as ligas depositadas a partir de distintas densidades de corrente, utilizando uma solução (em mol L^{-1}) de $[\text{CO}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 0,12$, continham uma quantidade significativamente maior de Ni em comparação ao Co. No entanto, para as ligas depositadas a partir de uma solução de $[\text{CO}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 0,90$, as diferenças entre os conteúdos de Co e Ni foram menores. Para ambas as soluções utilizadas na eletrodeposição ($[\text{CO}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 0,12$ e $0,90$), a quantidade de Zn co-depositado não mudou significativamente com a variação da densidade de corrente de deposição. Eles concluíram que a proteção contra corrosão dos revestimentos de Zn-Ni-Co tendem a aumentar com o aumento do teor dos elementos de liga. Além disso, para todas as composições analisadas no experimento, o revestimento de Zn-Ni-Co teve melhor proteção contra corrosão que o Zn-Ni. Segundo os pesquisadores, o tempo mais longo até aparecer uma ferrugem vermelha foi observada para a liga de Zn-Ni-Co depositada a partir da solução com a maior relação de $[\text{CO}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ e densidade de corrente de 8 A dm^{-2} , em comparação à densidades de corrente de $3,5$ e 10 A dm^{-2} . Através da análise de imagens obtidas pelo MEV, os pesquisadores observaram que o revestimento mais homogêneo e coerente foi obtido a partir de ambas as soluções (razão de íons Co e Ni iguais a $0,12$ e $0,90$) em densidades de corrente até 10 A dm^{-2} . Além disso, os depósitos mais compactos foram formados a partir da solução com a maior razão de $[\text{CO}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$, ou seja, em depósitos com o maior teor de Co. Além disso, os revestimentos de Zn-Ni-Co mais compactos e com uma distribuição uniforme dos grãos (que

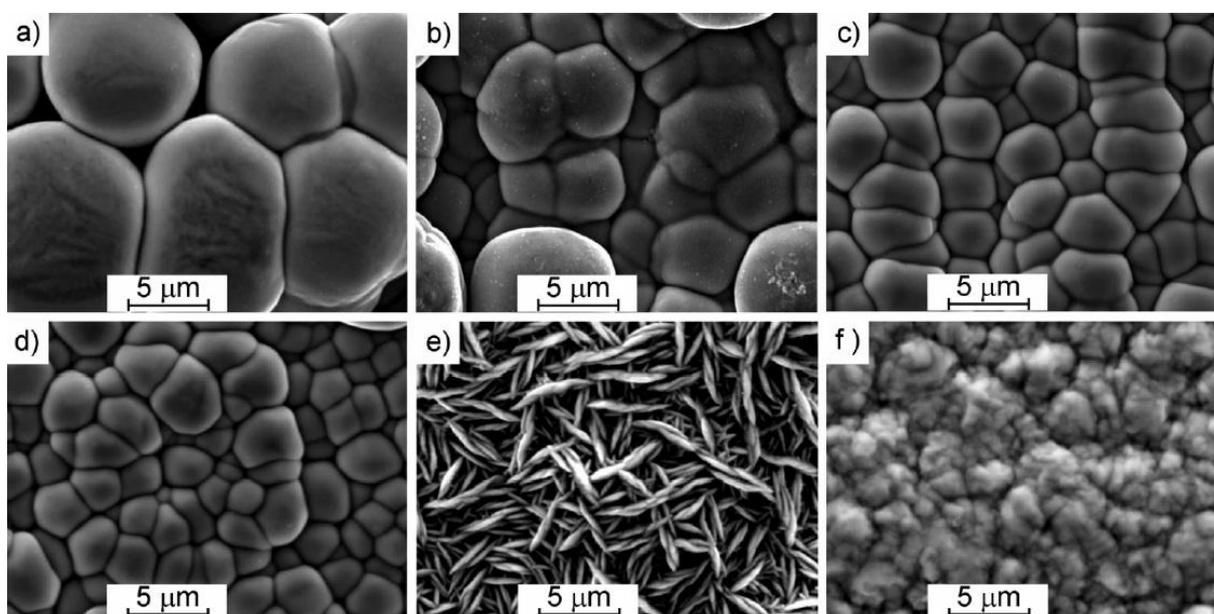
foram depositados a partir da solução com a razão dos íons Co^{2+} e Ni^{2+} mais elevada) foram aqueles obtidos com uma densidade de corrente de 8 A dm^{-2} .

Dikici, Culha e Toparli (2010) estudaram os co-depósitos de Zn-Ni-Co obtidos por eletrodeposição sobre um substrato de aço, a fim de comparar as propriedades mecânicas com Zn-Ni e Zn-Co. Utilizaram uma solução de sulfato de zinco (ZnSO_4) ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$), sulfato de níquel (NiSO_4) ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e sulfato de cobalto (CoSO_4) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), em meio ácido, além dos reagentes Na_2SO_4 e H_3BO_3 . Os parâmetros de eletrodeposição foram os seguintes: densidade de corrente 3 A dm^{-2} , pH 3,0-3,2, temperatura de 25 à 30 °C e 20 minutos de deposição. Na análise do revestimento pelas imagens do MEV, os pesquisadores constataram que o depósito de Zn-Ni-Co foi mais homogêneo e com tamanho de grão mais fino em comparação às ligas binárias. Além disso, os autores observaram que o depósito de Zn-Ni resultou em um tamanho de grão um pouco maior, embora tenha formado uma superfície semelhante ao Zn-Ni-Co (homogênea e com grãos esféricos). No entanto, o depósito de Zn-Co teve uma composição não homogênea e porosa. Analisando a topografia por microscopia de força atômica, os autores constataram que o revestimento de Zn-Ni-Co resultou em uma ondulação na superfície, entretanto, quando a topografia da superfície desse revestimento foi estudada localmente, a diferença entre as reentrâncias e saliências foi menor em comparação aos outros tipos de revestimento. Observaram ainda que localmente formaram-se altitudes elevadas na topografia da superfície do Zn-Ni. No caso do Zn-Co, uma topografia mais grosseira foi observada, com a presença de elevadas reentrâncias e saliências, em comparação ao Zn-Ni e ao Zn-Ni-Co.

A influência do Co^{2+} no co-depósito de Zn-Ni-Co foi analisada por Wykpis (2014) após a obtenção do revestimento utilizando uma solução eletrolítica de $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, contendo H_3BO_3 e sulfato de magnésio (MgSO_4), com concentrações fixas dos eletrólitos de Zn^{2+} e Ni^{2+} , e concentrações de sulfato de cobalto hidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) variando entre $0,1$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Foi utilizada uma temperatura de trabalho de 75 °C, em pH de $4,5$ a $5,0$, densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , 16 minutos de eletrodeposição, com os eletrodos de Ni como ânodo, aço como cátodo e eletrodo saturado de calomelano como referência. O autor realizou ensaios de voltametria cíclica, onde se observou que com o aumento da concentração de Co^{2+} no banho, o sobrepotencial necessário para iniciar o processo de deposição na etapa catódica foi menor. No voltamograma ainda foram observados dois picos anódicos, quando foi utilizada uma concentração de Co^{2+} mais baixa ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). No entanto, para as demais concentrações (acima de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) apareceu apenas um pico de dissolução anódica. Após aumentar a concentração de Co^{2+} , a dissolução do revestimento foi deslocada para potenciais

mais positivos, indicando uma decapagem mais lenta dos co-depósitos. Através das imagens do MEV, Wykpis (2014) observou que os depósitos obtidos em concentrações de Co^{2+} entre 0,1 e 0,4 mol L^{-1} foram nodulares, além disso, com o aumento gradativo da concentração entre 0,1 e 0,4 mol L^{-1} , o tamanho dos grãos depositados de Zn-Ni-Co foram se reduzindo, sendo que em concentrações de 0,3 e 0,4 mol L^{-1} foi obtido um depósito com morfologia mais compacta e com grãos mais finos (Figura 6). Contudo, a Figura 6 também mostra uma superfície totalmente distinta desta característica para o revestimento de Zn-Ni-Co depositado com 0,5 mol L^{-1} de Co^{2+} , ou seja, com aspecto semelhante a barras alongadas.

Figura 6: Morfologia dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Co depositados a partir de várias concentrações de Co^{2+} (M): a) 0,1, b) 0,2, c) 0,3, d) 0,4, e) 0,5 e f) 0,0

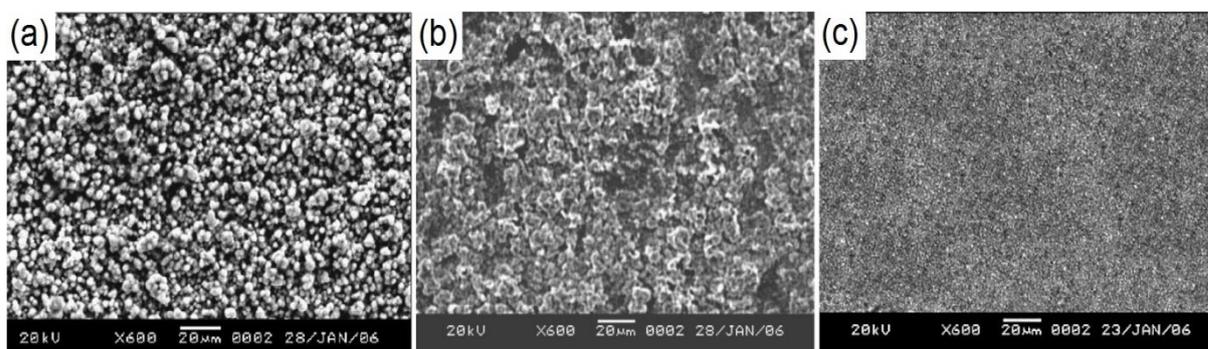


Fonte: Wykpis (2014).

Os revestimentos de Zn-Ni-Co obtidos por eletrodeposição sobre um aço inoxidável foram estudados por Abou-Krishna, Rageh e Matter (2008), em termos de morfologia da superfície e resistência à corrosão, sendo posteriormente comparados com as características do Zn-Ni. Foram utilizados como parâmetros: uma solução equimolar de SO_4^{2-} em meio ácido e a presença de H_3BO_3 . A eletrodeposição foi realizada utilizando densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 2, por 10 minutos de deposição. Para análise do processo de redução e oxidação dos metais na superfície foi feito um estudo de voltametria cíclica, utilizando um eletrodo de Ag/AgCl saturado como referência. Através dos voltamogramas obtidos neste estudo, os pesquisadores puderam constatar que o Zn-Ni-Co se depositou em um potencial menos catódico (-1050 mV) em comparação ao Zn-Ni (-1068

mV), devido à inclusão do Co. Assim como a presença do Ni, tanto no Zn-Ni-Co, como no Zn-Ni resultou em um sobrepotencial mais positivo de deposição. Na varredura anódica puderam constatar a presença de dois picos durante a dissolução do Zn-Ni, que foram atribuídos às fases δ ($Zn_{22}Ni_3$) e γ ($Zn_{21}Ni_5$). Em relação ao Zn-Ni-Co, houve a formação de quatro picos: Zn da fase Zn puro (primeiro pico), Zn da fase γ (segundo pico), já o terceiro pico representa a dissolução do Co depositado puro e o quarto pico representando dissolução do Ni da fase γ . Observaram que o pico referente à fase γ no revestimento de Zn-Ni-Co foi mais acentuado e se dissolveu em um potencial mais nobre em comparação ao Zn-Ni, indicando a maior quantidade desta fase no co-depósito ternário. Com relação à morfologia do revestimento, os pesquisadores verificaram que o Zn-Ni-Co se mostrou mais brilhante, suave e homogêneo, com tamanho de grão mais fino em comparação ao Zn-Ni, sendo atribuída esta característica à inclusão do Co no co-depósito (Figura 7).

Figura 7: Imagens do MEV das ligas (a) Zn-Co, (b) Zn-Ni e (c) Zn-Ni-Co eletrodepositadas sobre um aço a partir de banhos contendo $ZnSO_4$ (0,20 M), H_2SO_4 (0,01 M), Na_2SO_4 (0,20 M) e H_3BO_3 (0,20 M), além de (a) $CoSO_4$ (0,20 M), (b) $NiSO_4$ (0,20 M) e (c) $CoSO_4$ (0,20 M) mais $NiSO_4$ (0,20 M), utilizando 10 mA cm^{-2} por 10 minutos, a $30\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Abou-Krishna, Rageh e Matter (2008).

3.5 Co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe

Poucos estudos sobre o co-depósito quaternário Zn-Ni-Co-Fe obtido por eletrodeposição são observados na literatura, destacando os trabalhos de Ebadi e colaboradores (2011, 2012) envolvendo a eletrodeposição deste co-depósito na presença de campo magnético.

Ebadi e colaboradores (2011) estudaram a co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe através de ensaios eletroquímicos, utilizando soluções eletrolíticas de cloreto dos metais a serem

depositados em concentrações equimolares, sem a presença de aditivos no banho, temperatura ambiente e pH 4; os eletrodos utilizados foram: Hg/Hg₂Cl₂ como eletrodo de referência, platina (Pt) como contraeletrodo e cobre (Cu) como eletrodo de trabalho. Os revestimentos obtidos por eletrodeposição foram analisados por MEV e Microscopia de Força Atômica (AFM). Os pesquisadores constataram que as densidades de corrente durante a deposição do Zn-Ni-Co-Fe aumentaram com o aumento da taxa de varredura do potencial (1 a 20 mV s⁻¹). Além disso, após plotarem a relação da corrente (*i*) vs a raiz quadrada das taxas de varredura ($v^{1/2}$), observaram que o aumento das correntes em um determinado potencial não foi proporcional à raiz quadrada da taxa de varredura, portanto, a redução da liga de Zn-Ni-Co-Fe não foi totalmente controlado por difusão. A eficiência de deposição e massa dos revestimentos foram aumentadas com o incremento do potencial de -1.1 V para -1.3 V, sendo este efeito explicado pelo aumento dos sítios de nucleação com a aplicação do potencial mais negativo, mesmo ocorrendo maior evolução de hidrogênio, que tende a diminuir a eficiência do processo. Uma observação feita pelos pesquisadores é que a eletrodeposição do tipo normal foi obtida em potencial de -1,1 V, enquanto a co-deposição a -1,3 V resultou em um comportamento anômalo, através dos resultados obtidos por Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS). Analisando a morfologia, constataram que houve um aumento no tamanho dos grãos com o aumento no valor de potencial aplicado de -1.1 V para -1.3 V. Por fim, observaram através da análise da topografia das superfícies que houve um aumento nos valores de rugosidade com o aumento do potencial.

Em outro estudo, Ebadi e colaboradores (2012) analisaram a co-deposição das ligas quaternárias utilizando os mesmos parâmetros acima descritos, entretanto, os pesquisadores enfatizaram o comportamento da corrosão das ligas através de medidas do potencial em circuito aberto e impedância eletroquímica, em solução de NaCl a 3,5%. A análise semi-quantitativa dos elementos no revestimento foi realizada através de EDS. Os resultados da voltametria cíclica indicaram que houve o fenômeno associado ao subpotencial de deposição (ZANGARI, 2015), onde a eletrodeposição do Zn-Ni-Co-Fe foi deslocada para a direção positiva em comparação com a eletrodeposição dos metais puros. As imagens do MEV mostraram que houve a formação de micro-rachaduras quando a deposição foi realizada em potencial mais negativo (-1,30 V) comparado a -1,10 V, sendo relatado que as microfissuras podem ter ocorrido devido ao maior calor e entropia livre de adsorção das espécies carregadas. O espectro de EDS mostrou que o Fe se depositou em maior fração comparado aos demais elementos, inclusive em relação ao Zn, sendo observadas frações acima de 60% quando o potencial foi de -1,10 V e 46% quando o potencial foi de -1,30 V. Esta característica

mostra que o comportamento anômalo se deu em função da eletrodeposição do Fe em detrimento do Zn. Os autores verificaram que a superfície com maior teor de metais nobres (Ni e Co) apresentaram valor mais positivo após medidas do potencial em circuito aberto, sendo que em tempos mais longos, os potenciais se deslocaram para valores mais negativos e as curvas tornaram-se mais estáveis devido a formação da camada de passivação após a oxidação do Fe metálico à Fe^{2+} e Fe^{2+} à Fe^{3+} , onde a condição de estado estacionário é alcançada para tempos de medição mais longos. Após ensaios de impedância eletroquímica, os autores observaram que a resistência à corrosão das ligas aumentou com o aumento do potencial de deposição e que maior resistência à corrosão foi obtida na presença de maior quantidade dos metais mais nobres (Ni e Co).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi realizado conforme as seguintes etapas principais:

- Preparação do substrato e das soluções eletrolíticas;
- Ensaios eletroquímicos;
- Caracterização dos revestimentos obtidos por eletrodeposição galvanostática.

4.1 Materiais

Incluem-se nesta seção os itens básicos utilizados no preparo de soluções, do substrato e dos processos eletroquímicos.

4.1.1 Reagentes

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. Para preparação das soluções foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cobalto heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), ácido bórico (H_3BO_3), cloreto de sódio (NaCl) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

4.1.2 Substrato de aço

O substrato utilizado no experimento tem características que facilitam o processo de preparo para adaptação à célula eletroquímica. Trata-se de uma folha metálica de aço baixo carbono com espessura de 0,27 mm, geralmente utilizada como substrato em processo de eletrodeposição, de acordo com a norma ASTM A624.

4.1.3 Célula eletroquímica e eletrodos

A célula eletroquímica tem formato do corpo cilíndrico e material vítreo, com capacidade para 100 mL. A base desta célula é cônica, com um orifício na parte inferior medindo 1 cm de diâmetro, permitindo o contato do eletrodo de trabalho. Sob a base da célula se encaixa um dos polos do contato do Potenciostato, sendo que sobre este contato se fixa o eletrodo de trabalho, o qual fica entre ele e a solução eletrolítica. No topo desta célula existe

uma abertura de mesmo diâmetro de seu corpo, que permite o encaixe de uma tampa com orifícios na parte superior, onde se encaixa o contra-eletródo e o eletródo de referência.

Em todas as etapas eletroquímicas foram utilizados os seguintes eletródos: folha metálica (eletródo de trabalho), platina (contra-eletródo) e Ag/AgCl/KCl_{Sat} (eletródo de referência) acoplado a um capilar de Luggin.

4.2 Metodologia

Este tópico descreve as soluções utilizadas no experimento, os parâmetros empregados nos ensaios eletroquímicos e os métodos de análise dos revestimentos obtidos por eletrodeposição galvanostática.

4.2.1 Preparo das soluções

Foi utilizada água ultrapurificada, através de um purificador da Merck Millipore, modelo Direct-Q UV, a 25 °C e 18,2 MΩ, no preparo das soluções, que têm as composições mostradas na Tabela 1. Utilizou-se também uma balança analítica da marca BEL, modelo M 214A, para pesagem das massas dos reagentes.

Tabela 1: Composição das soluções utilizadas nos experimentos

Soluções	Reagentes						
	ZnSO ₄ .7H ₂ O (mol L ⁻¹)	NiSO ₄ .6H ₂ O (mol L ⁻¹)	FeSO ₄ .7H ₂ O (mol L ⁻¹)	CoSO ₄ .7H ₂ O (mol L ⁻¹)	C ₆ H ₈ O ₆ (mol L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (mol L ⁻¹)	H ₃ BO ₃ (mol L ⁻¹)
1	0,1	0,1	-	-	-	0,2	0,1
2	0,1	0,1	0,1	-	-	0,2	0,1
3	0,1	0,1	-	0,1	-	0,2	0,1
4	0,1	-	-	-	-	0,2	0,1
5	-	0,1	-	-	-	0,2	0,1
6	-	-	0,1	-	-	0,2	0,1
7	-	-	-	0,1	-	0,2	0,1
8	-	-	-	-	-	0,2	0,1
9	0,1	0,1	-	-	0,1	0,2	0,1
10	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,2	0,1
11	0,1	-	-	-	0,1	0,2	0,1
12	-	0,1	-	-	0,1	0,2	0,1
13	-	-	0,1	-	0,1	0,2	0,1
14	-	-	-	-	0,1	0,2	0,1
15	0,1	0,1	0,001	0,1	-	0,2	0,1
16	0,1	0,1	0,01	0,1	-	0,2	0,1
17	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,2	0,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Estas soluções foram escolhidas para o experimento devido às boas características conferidas ao processo de eletrodeposição, além de serem amplamente utilizadas em estudos para obtenção dos co-depósitos de Zn com Ni, Fe e Co (ABOU-KRISHA; ASSA; EL-NABY, 2009a, 2009b; ABOU-KRISHA, 2005; ABOU-KRISHA; RAGEH; MATTER, 2008; ABOU-KRISHA, 2012; CHANG *et al.*, 2009; HAMMAMI; DHOUIBI; TRIKI, 2009). Cabe ressaltar que o pH utilizado durante os ensaios foi mantido em aproximadamente 4,0, com a adição de H_2SO_4 quando necessário.

As principais vantagens dos banhos de sulfato em relação aos banhos de cloreto são: menor custo, menor poder de corrosão dos eletrodos metálicos, além de possuírem maior estabilidade e serem mais solúveis. Neste experimento não foram utilizados contra-eletrodos solúveis (utilizou-se platina), caso contrário, justificaria a utilização de banhos de cloreto, pois estes íons atuam mais fortemente na corrosão do ânodo e conseqüentemente tornando-os solúveis, fornecendo íons metálicos à solução para redução no cátodo. O sulfato de sódio é utilizado para favorecer a condutividade da solução, sendo que dificilmente o Na^+ e o SO_4^{2-} são descarregados nos eletrodos, devido à baixa reatividade em comparação aos outros íons em solução (ABOU-KRISHA; RAGEH; MATTER, 2008).

A principal finalidade do ácido bórico é a ação tamponante, a fim de manter o equilíbrio do pH nas regiões de interface entre o eletrodo de trabalho e a solução, onde ocorre a liberação de H_2 . Além disso, o ácido bórico pode exercer outras funções no eletrodepósito, como: favorecer a deposição do Ni, inibindo a deposição do Zn; deslocar o pico de redução para potenciais mais negativos, favorecendo a redução do Ni^{2+} no lugar do H^+ ; formar um complexo com o níquel a partir do qual pode ser descarregado mais facilmente; melhorar a morfologia e o brilho do revestimento, assim como a aderência do níquel depositado, pela inibição da difusão dos íons adsorvidos na superfície do cátodo (HOARE, 1987).

A solução em meio ácido foi escolhida por ser a mais difundida na literatura e por apresentar melhor eficiência de corrente catódica em comparação ao banho alcalino. O pH da solução foi ajustado para 4,0, pois em valores de pH muito baixos podem acarretar na diminuição da eficiência catódica e falhas no depósito, devido a liberação de H_2 . No entanto, em valores muito altos pode acarretar na formação de hidróxidos no cátodo (ABOU-KRISHA, 2012).

4.2.2 Preparo do substrato

As folhas de aço foram cortadas em formatos quadráticos com área de 4 cm^2 , a fim de se adaptarem adequadamente à célula eletroquímica e garantir uma área suficiente para revestir cerca de $0,785 \text{ cm}^2$ em formato circular. Posteriormente cada um dos corpos de prova foi lixado antes de cada ensaio através de lixas de carvão de silício (600, 1200, 1500, 2000 e 2500 mesh), e em seguida efetuou-se o polimento com pasta de diamante. O processo foi executado até obtenção de uma superfície lisa, brilhante, ausente de irregularidades e pontos de oxidação a nível macroscópico.

4.2.3 Ensaio eletroquímico

Utilizou-se um potenciostato da marca Autolab, modelo PGSTAT302N, instalado no Laboratório Multiusuário de Química Analítica e Química Ambiental do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (ICEX/UFF), para os ensaios eletroquímicos, além do software NOVA 2.0.1. Os ensaios foram os seguintes: medida do potencial em circuito aberto, voltametria cíclica, polarização catódica, eletrodeposição galvanostática, polarização anódica e polarização potenciodinâmica. Todos eles foram realizados utilizando soluções da tabela 1, sem agitação, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0.

A medida do potencial em circuito aberto foi realizada após a imersão das amostras em uma solução de NaCl 3,5%, durante 30 minutos. O potencial foi determinado pela média dos valores medidos ponto a ponto a cada 250 ms.

Nos ensaios de voltametria cíclica, utilizou-se: potencial inicial de $-0,6 \text{ V}$ (potencial padrão do aço medido em circuito aberto), potencial de reversão de $-1,4 \text{ V}$ e potencial final de $0,0 \text{ V}$, com taxa de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A polarização catódica foi realizada em um intervalo de potencial de $-0,6 \text{ V}$ a $-1,4 \text{ V}$, com taxa de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Os parâmetros da eletrodeposição galvanostática foram os seguintes: densidade de corrente de $3,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e 30 minutos de deposição. Optou-se por uma densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} , pois o depósito apresentou aspecto poroso em densidades de corrente maiores que este valor, devido à liberação de H_2 .

Uma solução de $0,5 \text{ M}$ de Na_2SO_4 foi utilizada nos ensaios de polarização anódica, em um intervalo de potencial de $-1,2 \text{ V}$ a $0,0 \text{ V}$ e taxa de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

A polarização potenciodinâmica foi realizada na faixa de ± 250 mV em relação ao potencial medido em circuito aberto, com taxa de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, para determinar as características da corrosão dos revestimentos através da extrapolação das retas de Tafel.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 250 FEG, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão do Instituto Militar de Engenharia (IME), para obtenção das imagens da superfície dos revestimentos, utilizando os seguintes parâmetros: tensões de aceleração do feixe de 10 kV, 15 kV e 20 kV, distância de trabalho entre 7,5 e 9,2 mm, com ampliações de 1.000, 6.000 e 10.000 vezes. Além disso, no Laboratório de Metalografia do IME foi realizado um corte na secção transversal de algumas amostras para obtenção das imagens ao longo dos revestimentos, onde foram utilizados os seguintes parâmetros: tensão de aceleração do feixe igual a 15 kV, distância de trabalho de 9,2 mm e ampliação de 20.000 vezes. Para obtenção das imagens, utilizou-se detector de elétrons secundários e também retroespalhados.

4.2.5 Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva

Para a análise semi-quantitativa dos elementos presentes na superfície dos revestimentos, utilizou-se a técnica de espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV supracitado, utilizando os seguintes parâmetros: tensões de aceleração do feixe de 15 kV e 20 kV, distância de trabalho de 9,8 mm, com ampliações de 1.000 e 6.000 vezes. Para as amostras que foram cortadas na seção transversal, a análise foi realizada ao longo do revestimento em três regiões (próximo ao substrato, centro e próximo à superfície), utilizando os seguintes parâmetros: tensão de aceleração do feixe igual a 15 kV, distância de trabalho de 9,2 mm, com ampliações de 20.000 vezes.

4.2.6 Difração de Raios-X

A análise das fases foi realizada no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X da Universidade Federal Fluminense (LDRX/UFF), através de um difratômetro de Raios-X da BRUKER, modelo D8 ADVANCE, utilizando os seguintes parâmetros: radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), $E = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$, com 2θ variando de 30° a 90° e taxa de varredura de

0,02 °/s. Para analisar as fases, utilizou-se o banco de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e dados da literatura.

4.2.7 Análise da dureza através do ultra-microdurômetro

A análise da Dureza dinâmica Vickers foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (LMCM/ICEx/UFF), através de um ultra-microdurômetro DUH-211 da SHIMADZU, com indentador Vickers. Mediu-se a região central de cada uma das amostras em 10 pontos distintos, para se obter uma média confiável dos resultados. Para isso, utilizou-se: taxa de 0,153 mN/s, carga e tempo máximo de carregamento de 50 mN e 20 s, respectivamente.

4.2.8 Microscopia óptica confocal

Através de um microscópio óptico confocal da marca LEICA, modelo DCM 3D, instalado no LMCM/ICEx/UFF, foi possível obter imagens da topografia da superfície, o perfil 2D, determinar a rugosidade e a espessura de alguns revestimentos.

As imagens em 3D foram realizadas ao longo de uma área de $84,66 \times 84,66 \mu\text{m}^2$, com um total de 256×256 pontos, utilizando-se uma lente objetiva epifluorescente de 50 vezes e varredura em Z igual a $200 \mu\text{m}$. Para a determinação da rugosidade foi utilizada a mesma lente, com total de 1516 pontos, varredura ao longo de $503 \mu\text{m}$ no eixo X, em um total de 5 linhas por amostra (separadas por uma distância em Y igual a $0,25 \text{ mm}$), comprimento da amostragem (L_c) pela norma DIN 4768 de $0,8 \text{ mm}$ e comprimento da medição (L_s) igual $2,5 \mu\text{m}$. A espessura foi determinada através da análise do perfil 2D, medindo a diferença de altura entre o revestimento e o substrato, utilizando também a lente com ampliação de 50 vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

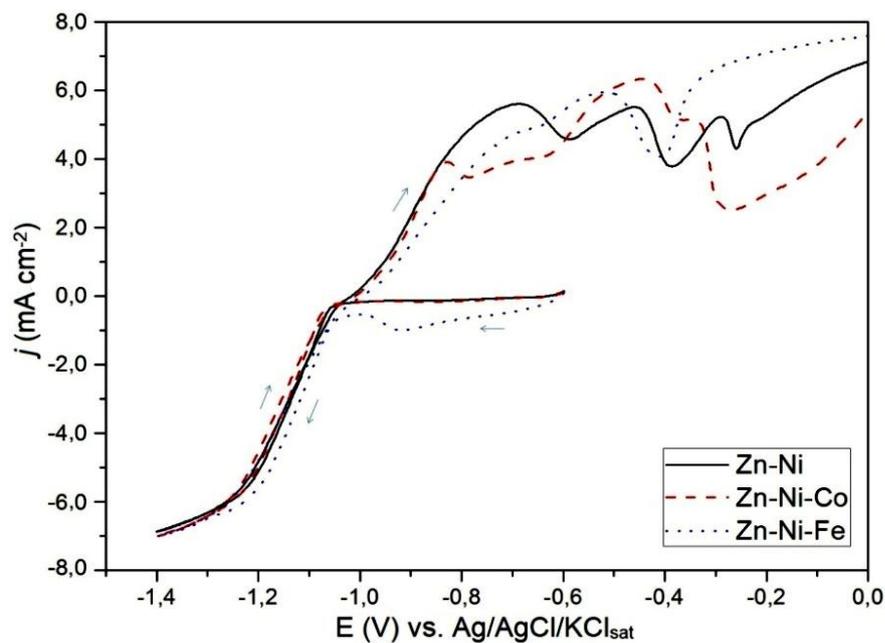
5.1 Comparação entre os co-depósitos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co

As soluções 1, 2, e 3 da Tabela 1 foram utilizadas para obtenção dos co-depósitos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co, respectivamente, sobre folha metálica por voltametria e eletrodeposição galvanostática. As soluções 4, 5, 6, 7 e 8 da Tabela 1 foram preparadas para obtenção dos metais puros e da solução sem a presença de cátions metálicos, para comparação com os co-depósitos através de ensaios de voltametria. Posteriormente, os revestimentos obtidos por eletrodeposição galvanostática foram caracterizados através da análise da massa depositada, espessura dos filmes, elementos depositados, fases formadas, morfologia, dureza e potencial medido em circuito aberto.

5.1.1 Ensaios voltamétricos

A Figura 8 mostra os voltamogramas do processo de co-deposição/dissolução do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co.

Figura 8: Voltametria cíclica utilizando as soluções para obtenção do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co



Fonte: Elaborado pelo autor.

O ramo anódico dos voltamogramas mostra três picos de dissolução do Zn-Ni bem definidos, que indica a dissolução do Zn puro ou Zn da fase η ($Zn_{89}Ni_1$) em -0,70 V, Zn da fase γ ($Zn_{21}Ni_5$) em -0,46 V e Ni remanescente em -0,29 V (PETRAUSKAS *et al.*, 2005, 2006).

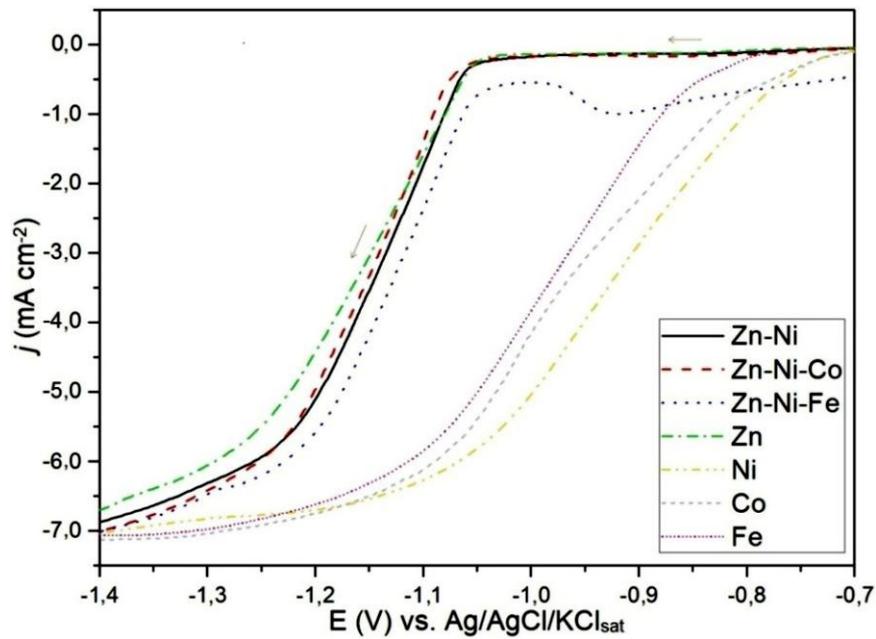
O Zn-Ni-Fe apresenta um ombro referente à dissolução do Zn puro ou Zn da fase η (ABOU-KRISHA, 2012; CHITHARANJAN; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010), que antecede o pico de dissolução do Zn da fase γ em -0,53 V. Entretanto, na dissolução do Zn-Ni-Fe não aparece o pico referente à dissolução do Ni remanescente, pois a dissolução do Fe contido no substrato se inicia em potencial menos anódico que o Ni em -0,42 V. O início da dissolução do Fe contido no substrato para o Zn-Ni-Fe ocorreu em potencial menos anódico que o Zn-Ni e Zn-Ni-Co em -0,26 V porque a solução atinge o substrato mais rapidamente, devido a uma gama de possíveis fatores, como exemplo: menor espessura do revestimento (considerando que os três co-depósitos têm as mesmas características de fases formadas e semelhantes microestruturas), ou maior taxa de oxidação comparada aos outros co-depósitos, ou espaços vazios na microestrutura que permitem que a solução atinja o substrato mais rapidamente; entretanto, cabe ressaltar que a primeira hipótese pode ter mais relevância pela menor eficiência de deposição neste tipo de co-depósito, como mostrado em estudo prévio realizado por Younan e Oki, 1996.

O Zn-Ni-Co mostra a presença de três picos de dissolução bem definidos e um ombro entre os dois primeiros picos. O primeiro pico evidencia a dissolução do Zn puro ou Zn da fase η , o segundo pico indica a dissolução do Zn da fase γ ($Zn_{21}Ni_5$ e/ou $Zn_{21}Co_5$, que apresentam características semelhantes) (GÓMEZ; ALCOBE; VALLÉS, 2001; KOURA; ENDO; IDEMOTO, 1996; PETRAUSKAS *et al.*, 2006a, 2006b), o terceiro pico indica a dissolução do Co e/ou Ni remanescente das fases e o ombro pode ser a dissolução do Zn puro (ou Zn da fase η) juntamente com o Zn da fase γ (ABOU-KRISHA, 2011; PETRAUSKAS *et al.*, 2006a).

O ramo catódico dos voltamogramas mostra que a curva de co-deposição do Zn-Ni-Fe apresenta um perfil diferente do Zn-Ni e Zn-Ni-Co. Duas características diferenciam o Zn-Ni-Fe dos outros co-depósitos: a formação de um pico catódico que antecede o processo de co-deposição em aproximadamente -0,92 V e a co-deposição das ligas em potencial menos catódico ao longo do processo. Estas características serão discutidas posteriormente, sendo relacionadas aos efeitos da inclusão do Fe^{2+} na solução.

A Figura 9 mostra as curvas de polarização catódica dos co-depósitos e dos metais puros.

Figura 9: Curvas de polarização catódica utilizando as soluções para obtenção do Zn-Ni, Zn-Ni-Co, Zn-Ni-Fe, Zn, Ni, Co e Fe

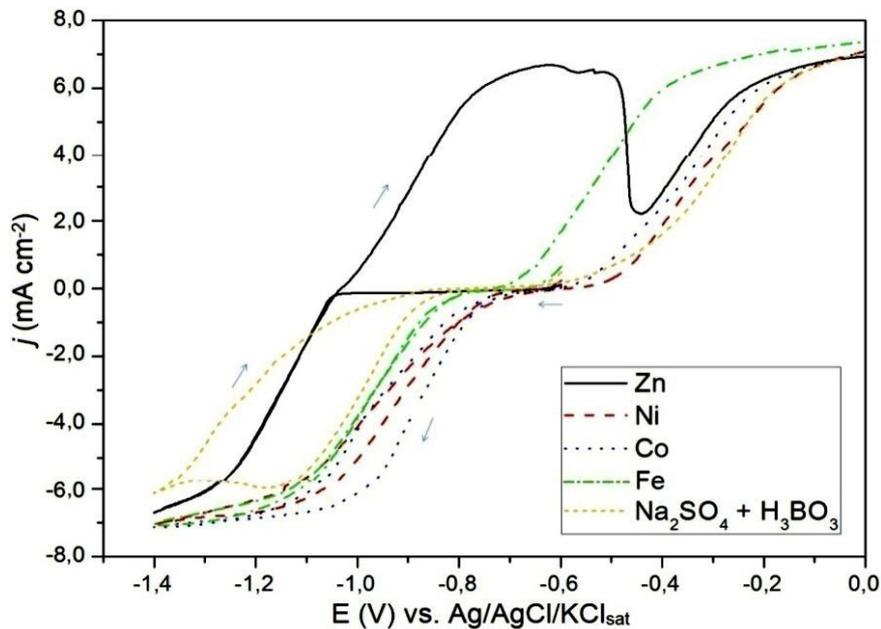


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o início do processo de co-deposição do Zn-Ni-Co requer maior sobrepotencial para iniciar a nucleação tridimensional dos grãos, devido ao deslocamento para valores mais catódicos em comparação ao Zn, Zn-Ni e Zn-Ni-Fe, possivelmente pela inclusão do Co ao co-depósito. Entretanto, à medida que se aumenta o potencial catódico, a curva do Zn-Ni-Co fica abaixo do Zn puro e acima dos demais metais puros (Ni, Co e Fe), assim como o Zn-Ni e Zn-Ni-Fe, que indica a formação das ligas durante a eletrodeposição.

A dissolução do Fe contido no substrato pode ser demonstrada na Figura 10.

Figura 10: Voltametria cíclica utilizando as soluções para obtenção do Zn, Ni, Co e Fe na presença de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$, além da solução sem a presença dos cátions metálicos, ou seja, contendo somente o $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$



Fonte: Elaborado pelo autor.

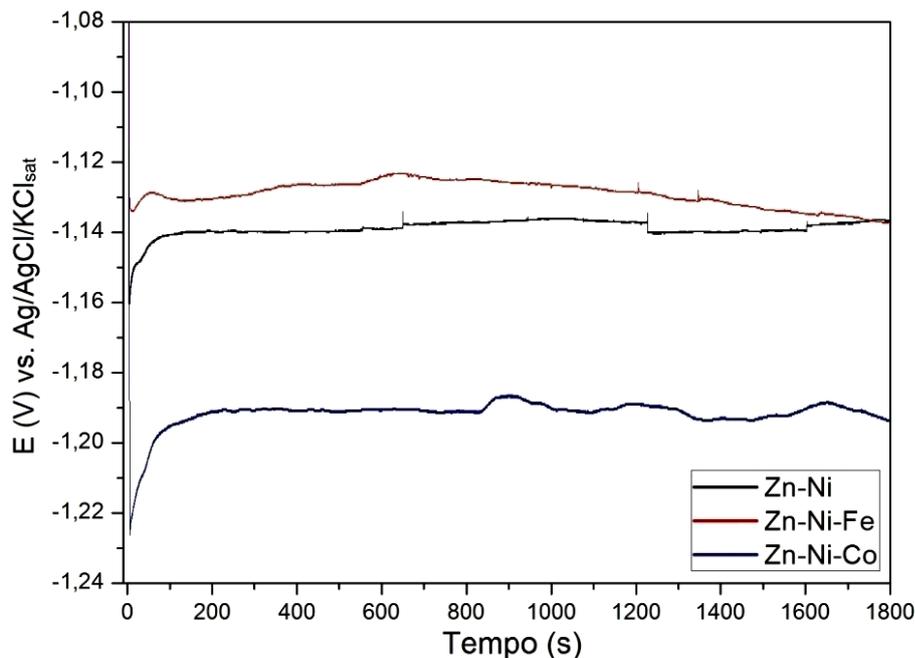
A curva da solução contendo somente $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$, ou seja, sem a presença de cátions metálicos, inicia a sua formação no ramo anódico em aproximadamente $-0,6 \text{ V}$ (E_{corr} do aço medido em circuito aberto) e tende a se estabilizar em uma densidade de corrente de corrosão entre $0,006$ e $0,007 \text{ mA cm}^{-2}$, que é a densidade de corrente limite para a dissolução do substrato. A curva de dissolução do substrato também é observada para o Zn, Ni e Co, pois tem o perfil semelhante à solução sem a presença dos cátions metálicos. Isto pode indicar que a dissolução do substrato para amostras revestidas com Zn, Ni e Co se inicia em potencial menos anódico que o potencial de dissolução dos metais depositados. Em relação ao Fe, observa-se que a curva se forma em potencial menos anódico que as demais, possivelmente porque a redução do Fe^{2+} à Fe ocorre em potencial mais catódico que os demais metais puros, portanto, a oxidação do Fe depositado se inicia em potencial menos anódico em comparação ao E_{corr} do substrato.

Vale ressaltar que o aumento na densidade de corrente catódica da solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ mostrado na Figura 10, a partir de aproximadamente $-0,8 \text{ V}$ até a reversão em $-1,4 \text{ V}$, deve-se a adsorção do ácido bórico no cátodo (ADDI; KHOUIDER, 2011; HOARE, 1987).

5.1.2 Eletrodeposição galvanostática

A Figura 11 mostra as curvas de E (V) x tempo (s) dos co-depósitos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co obtidos por eletrodeposição galvanostática.

Figura 11: Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co



Fonte: Elaborado pelo autor.

A co-deposição do Zn-Ni-Co ocorre em potencial mais negativo durante todo o processo de eletrodeposição em comparação aos demais co-depósitos, indicando que a nucleação dos grãos requer maior sobrepotencial comparado ao Zn-Ni e principalmente ao Zn-Ni-Fe. Isto foi observado também durante a voltametria (Figura 9).

Para o Zn-Ni-Fe, observa-se que a co-deposição ocorre em um potencial de aproximadamente -1,13 V até cerca de 700 s, quando o potencial catódico começa a aumentar gradativamente até o término do processo em 1800 s. Diferente dos demais co-depósitos, esta queda gradual indica uma mudança no processo de redução das espécies no cátodo. Abou-Krishna, Assaf e El-Naby (2009) afirmam que a eletrodeposição em potenciais mais catódicos indica a deposição de maior teor de Zn em detrimento do Ni em co-depósitos de Zn-Ni. Sendo assim, a queda gradual do potencial pode indicar que após aproximadamente 700 s ocorre um aumento progressivo de Zn depositado e conseqüentemente menor teor de Ni.

5.1.3 Massa e espessura dos revestimentos

Os corpos de prova foram pesados antes da eletrodeposição galvanostática e após o processo, sendo obtida a massa dos revestimentos pela diferença entre eles (Tabela 2). A espessura dos revestimentos foi determinada através do microscópio confocal pela diferença de altura entre o revestimento e o substrato. As amostras foram analisadas em triplicata para garantir a reprodutibilidade.

Tabela 2: Massa e espessura dos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co

Revestimentos	Massa dos revestimentos (mg)	Espessura dos revestimentos (μm)
Zn-Ni	2,00 \pm 0,28	4,83 \pm 0,49
Zn-Ni-Fe	1,75 \pm 0,07	1,82 \pm 0,55
Zn-Ni-Co	2,50 \pm 0,28	6,36 \pm 1,12

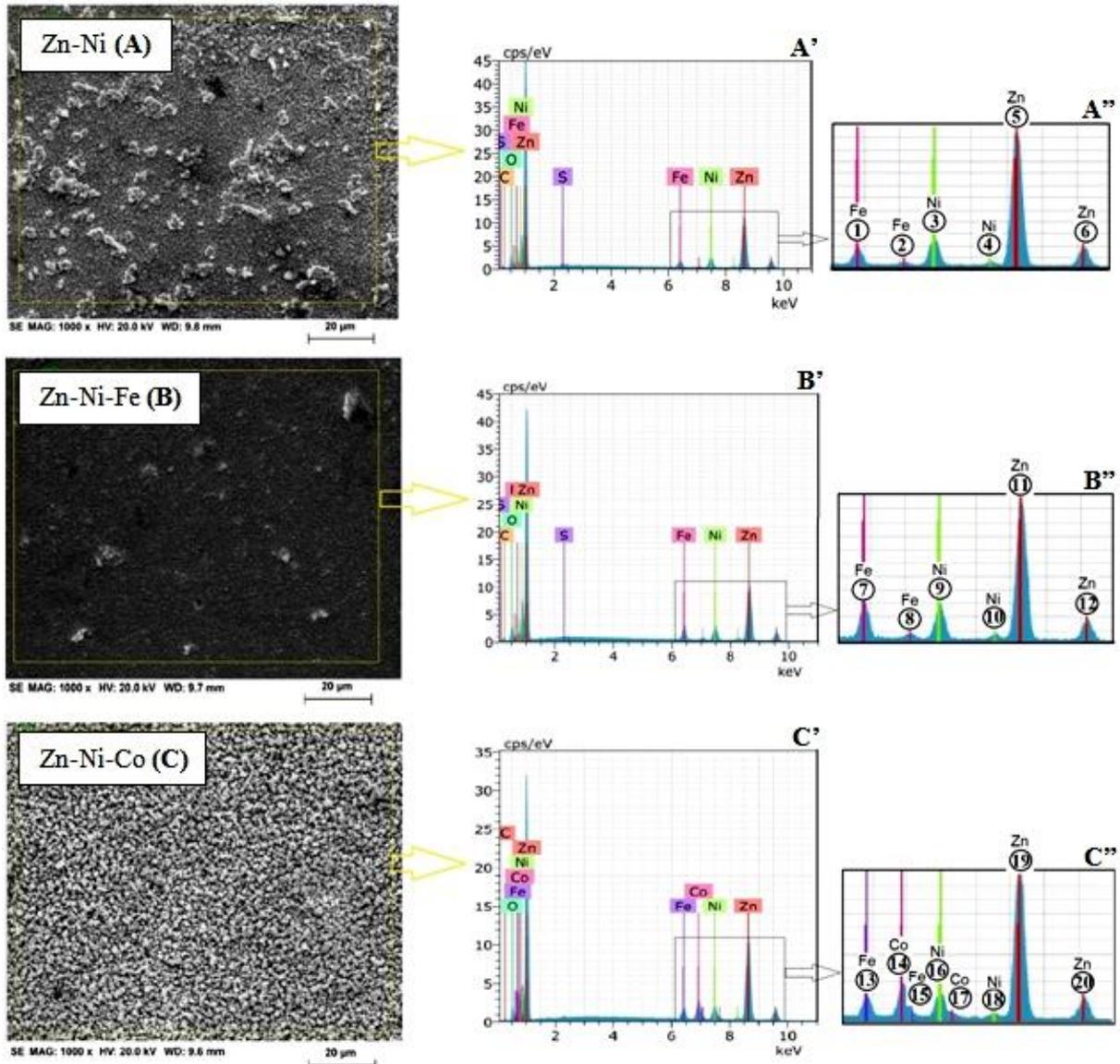
Fonte: Elaborado pelo autor.

O co-depósito de Zn-Ni-Fe apresentou menor quantidade de massa depositada e menor espessura de filme em comparação ao Zn-Ni e Zn-Ni-Co, evidenciando que durante a eletrodeposição galvanostática, o Zn-Ni-Fe apresentou a menor eficiência de deposição, devido à inclusão do Fe^{2+} à solução eletrolítica, como também observado por Younan e Oki (1996). Entretanto, o Zn-Ni-Co apresentou a maior massa e espessura de revestimento, pois o aumento na quantidade de eletrólitos pela adição do $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ possivelmente aumentou a condutividade da solução em comparação ao co-depósito de Zn-Ni, favorecendo o transporte de carga e consequentemente aumentando a eficiência do processo (BARD; FAULKNER, 2000b).

5.1.4 Análise dos elementos depositados

Os picos de EDS dos quatro elementos (Zn, Ni, Fe e Co) foram detectados pelo equipamento, indicando que os cátions metálicos se reduziram à metais na superfície do substrato após a eletrodeposição galvanostática (Figura 12).

Figura 12: Picos detectados pelo EDS (A', B' e C') das amostras de (A) Zn-Ni, (B) Zn-Ni-Fe e (C) Zn-Ni-Co, respectivamente, obtidos de uma área de cerca de $9.530 \mu\text{m}^2$, destacando os elementos Zn, Ni, Fe e Co nas imagens ampliadas à direita (A'', B'' e C'')



Fonte: Elaborado pelo autor.

A área analisada pelo EDS do Zn-Ni (A), Zn-Ni-Fe (B) e Zn-Ni-Co (C) compreende cerca de $9.530 \mu\text{m}^2$ e os picos detectados pelo equipamento estão representados em A', B' e C'. Próximo ao eixo 0 do gráfico de cps/eV vs keV está representada a maioria dos elementos que compõe o substrato, além da presença do oxigênio. Entre 6 e 10 keV estão os elementos depositados em cada um dos revestimentos, além do próprio Fe do substrato. Os picos deste intervalo estão em destaque em A'', B'' e C'' para o Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co, respectivamente. Os picos 5, 6, 11, 12, 19 e 20 correspondem ao Zn depositado para os três revestimentos. Observa-se pelo tamanho dos picos 5, 11 e 19 que este elemento se depositou

em proporções muito maiores que os demais elementos para os três revestimentos, caracterizando o fenômeno de co-deposição anômala (BRENNER, 1963; LODHI *et al.*, 2007; MIRANDA, 1996).

A Tabela 3 mostra a intensidade dos picos (contagem em cps/eV) em destaque na Figura 12 referente aos elementos co-depositados, além do Fe do substrato.

Tabela 3: Intensidade dos espectros em destaque na Figura 12

Revestimentos	Espectros	Elementos	Contagem (cps/eV)
	1	Fe	2
	2	Fe	0,5
Zn-Ni	3	Ni	2,5
	4	Ni	0,5
	5	Zn	11
	6	Zn	2
	7	Fe	3
	8	Fe	0,5
Zn-Ni-Fe	9	Ni	3
	10	Ni	0,5
	11	Zn	11
	12	Zn	2
	13	Fe	2
	14	Co	3
	15	Fe	0,5
Zn-Ni-Co	16	Ni	2
	17	Co	0,5
	18	Ni	0,5
	19	Zn	11
	20	Zn	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

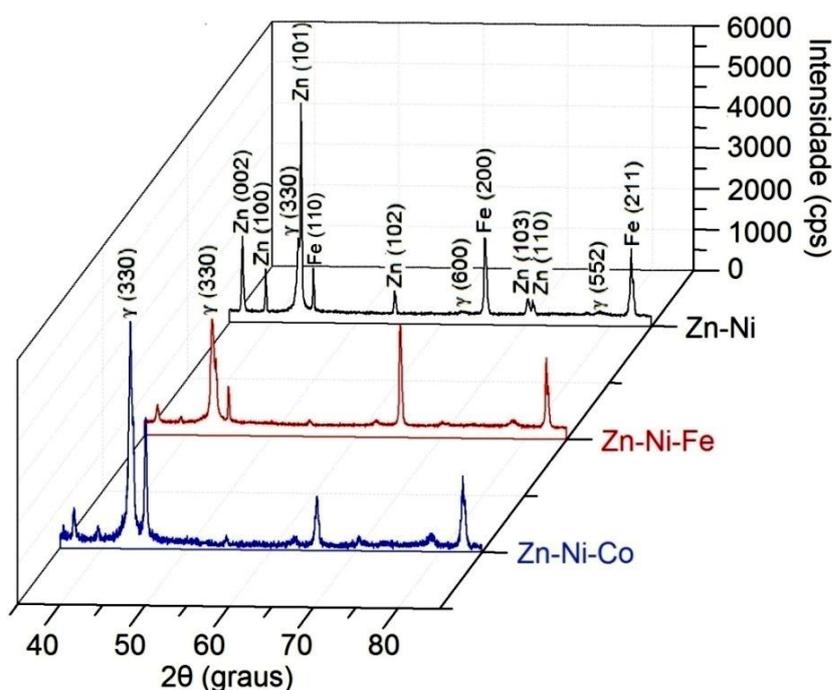
A maior contagem referente ao pico do Fe no revestimento de Zn-Ni-Fe em relação ao Zn-Ni e Zn-Ni-Co evidencia a maior fração deste elemento neste co-depósito. Enquanto o espectro 1 e 13 do Fe no Zn-Ni e Zn-Ni-Co, respectivamente, foi 2 cps/eV, a contagem em relação ao pico 7 do Fe no Zn-Ni-Fe foi 3 cps/eV. Esse aumento na contagem em uma unidade pode configurar a diferença entre a proporção do Fe do substrato nas três amostras e a proporção do Fe depositado para amostra de Zn-Ni-Fe.

Outra característica relevante mostrada na Tabela 3 em relação aos espectros é a maior contagem do Ni na amostra de Zn-Ni-Fe (pico 9) em relação ao Zn-Ni (pico 3) e ao Zn-Ni-Co (pico 16), que foi respectivamente, 3, 2,5 e 2 cps/eV. Isso demonstra que a maior fração do Ni em relação aos demais elementos depositados foi observada para a amostra com Zn-Ni-Fe. A menor contagem deste elemento no revestimento de Zn-Ni-Co se deve à presença do Co no depósito (picos 14 e 17), que teve maior contagem para esta amostra, caracterizando a maior fração de Co depositada em relação ao Ni.

5.1.5 Análise das fases formadas

As fases formadas nos revestimentos obtidos por eletrodeposição galvanostática são mostradas na Figura 13.

Figura 13: Padrão de Raios-X dos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co



Fonte: Elaborado pelo autor.

As fases presentes nos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co foram as seguintes: Zn (hexagonal compacto), a fase γ (cúbico de corpo centrado) e o Fe (cúbico de corpo centrado). Como citado nos estudos de voltametria, o Zn puro é identificado por alguns autores como fase η ($Zn_{89}Ni_1$), de mesma estrutura e planos (ADDI; KHOUIDER, 2011; CHANG *et al.*, 2009; ORDINE *et al.*, 2004; SZCZYGIEL; LASZCZYŃSKA; TYLUS, 2010). A fase γ corresponde ao $Zn_{21}Ni_5$ nos co-depósitos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe, mas pode também corresponder ao $Zn_{21}Co_5$ no Zn-Ni-Co, pois possuem os mesmos ângulos de difração associados aos planos em (330), (600) e (552) (ADDI; KHOUIDER, 2011; GÓMEZ; ALCOBE; VALLÉS, 2001; KOURA; ENDO; IDEMOTO, 1996). Cabe ressaltar que o Fe identificado nos três co-depósitos se deve ao substrato de aço, embora no Zn-Ni-Fe possa ter ocorrido a deposição deste elemento, não sendo possível distinguir a partir dos picos de difração, considerando que a fase formada pela deposição foi a cúbica de corpo centrado.

A definição de cada uma das fases associadas aos picos de difração foi determinada através de dados da literatura (ADDI; KHOUIDER, 2011; CHANG *et al.*, 2009; CHU *et al.*,

2013; GÓMEZ; ALCOBE; VALLÉS, 2001; KOURA; ENDO; IDEMOTO, 1996; ORDINE *et al.*, 2004; SZCZYGIEL; LASZCZYŃSKA; TYLUS, 2010) e do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), como mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Determinação das fases presentes no Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co a partir do ICSD

Fase	Planos (hkl)	2 θ (graus)
Zn	(002)	36,296
	(100)	38,992
	(101)	43,231
	(102)	54,336
	(103)	70,056
	(110)	70,660
γ	(330)	42,844
	(600)	62,258
	(552)	78,688
Fe	(110)	44,673
	(200)	65,021
	(211)	82,333

Fonte: Elaborado pelo autor.

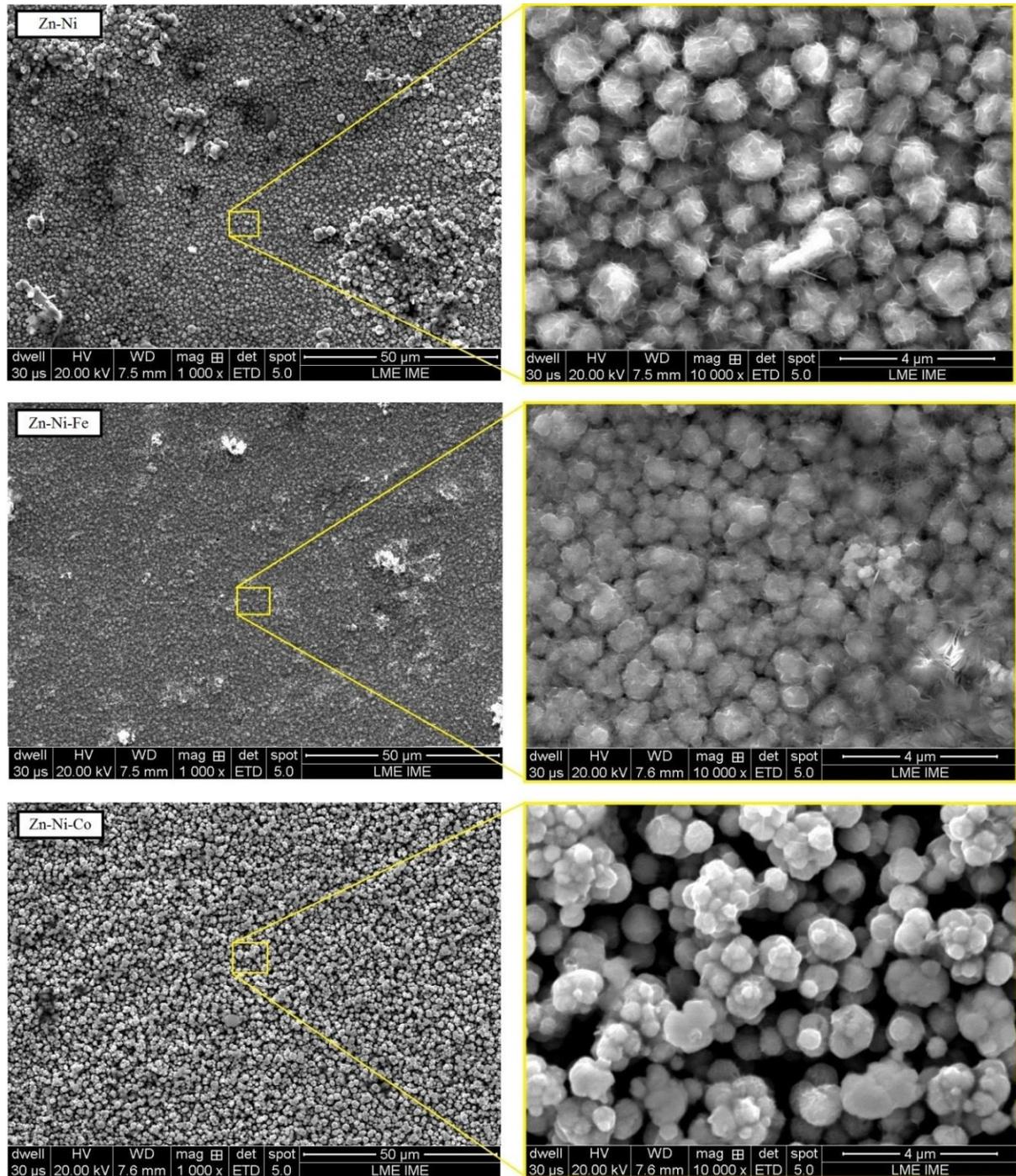
A intensidade dos picos de difração do Zn puro (ou η) no Zn-Ni é maior para todos os planos em comparação aos co-depósitos ternários (Figura 13). Além disso, somente no co-depósito de Zn-Ni a intensidade do Zn (101) é maior que a fase γ (330). Estas características indicam que a inclusão do Fe e do Co ao Zn-Ni resultaram na formação de maior teor da fase γ em detrimento do Zn puro (ou η) quando comparado ao co-depósito binário.

Quando se compara o Zn-Ni-Co ao Zn-Ni-Fe, observa-se a que intensidade da fase γ (330) é maior para o co-depósito contendo o Co. Possivelmente, a co-deposição do Co e do Ni, como mostrado na Tabela 3, resultou na formação de maior quantidade da fase γ ($Zn_{21}Ni_5$ e/ou $Zn_{21}Co_5$) no Zn-Ni-Co comparado ao Zn-Ni-Fe ($Zn_{21}Ni_5$).

5.1.6 Morfologia dos revestimentos

A Figura 14 mostra as imagens do MEV dos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co obtidos por eletrodeposição galvanostática.

Figura 14: Imagens do MEV dos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co com ampliações de 1.000 e 10.000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que o revestimento de Zn-Ni não foi uniforme, pois na imagem com ampliação de 1.000 vezes é possível constatar regiões em que há uma nítida diferença no tamanho dos grãos, evidenciando que durante a eletrodeposição houve variação na taxa de nucleação e crescimento dos grãos. Na imagem ampliada em 10.000 vezes de uma região em que os grãos de Zn-Ni aparentam ser menores e mais compactos, observa-se um depósito

nodular, com os grãos bem projetados na direção perpendicular ao substrato, apresentando pequenas áreas aparentemente vazias entre alguns contornos de grão.

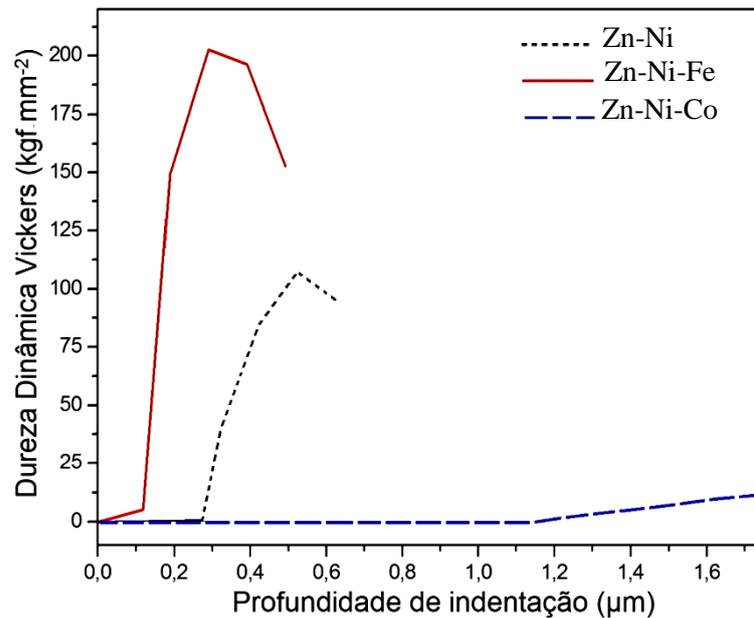
O revestimento de Zn-Ni-Fe apresentou a superfície mais compacta em comparação ao Zn-Ni e Zn-Ni-Co, como mostra a imagem com ampliação de 1.000 vezes. Analisando parte desta imagem ampliada em 10.000 vezes, observa-se que os grãos são mais coerentes que o Zn-Ni, além de apresentarem uma maior compactação entre eles. Assim como o Zn-Ni, o Zn-Ni-Fe caracterizou-se pela formação de grãos nodulares.

O revestimento de Zn-Ni-Co aparenta ser compacto, com grãos esféricos e de maior tamanho em comparação ao Zn-Ni e Zn-Ni-Fe, como mostrado na ampliação de 1.000 vezes. No entanto, após ampliação de 10.000 vezes, constata-se que o depósito é constituído de pequenos grãos esféricos sobrepostos uns aos outros. Esse tipo de morfologia caracteriza um depósito com elevada porosidade, pois os cátions em solução, preponderantemente, se adsorvem como adátomos sobre os grãos protuberantes, devido à menor distância difusional percorrida pelos átomos, em detrimento da difusão em camadas mais distantes (mais próximas do substrato) (HE; BORGUET, 2002). Segundo Abou-Krishna, Rageh e Matter (2008), átomos de cobalto tendem a se adsorver sobre os planos ou locais ativos, os quais têm energia mais elevada (como em protuberâncias). O maior sobrepotencial observado durante a eletrodeposição do Zn-Ni-Co (Figura 11) comparado aos outros co-depósitos resulta na maior taxa de nucleação e conseqüentemente menor crescimento dos grãos.

5.1.7 Dureza dinâmica Vickers

A Dureza dinâmica Vickers dos revestimentos em função da profundidade de indentação está representada na Figura 15.

Figura 15: Dureza dinâmica Vickers dos revestimentos em função da profundidade de indentação medida pelo nanoindentador



Fonte: Elaborado pelo autor.

Claramente, o Zn-Ni-Fe apresenta um perfil de menor profundidade à medida que o indentador penetra em sua superfície comparado ao Zn-Ni e principalmente ao Zn-Ni-Co. Isto evidencia que o revestimento do Zn-Ni-Fe foi mais resistente à força aplicada. O perfil do Zn-Ni-Co foi o inverso do Zn-Ni-Fe, ou seja, a dureza mostrada no eixo das ordenadas manteve-se próximo de zero à medida que a profundidade de indentação no eixo das abscissas aumentava. Sendo assim, a profundidade de penetração foi a maior para o Zn-Ni-Co, e conseqüentemente, a menor força aplicada durante a indentação (menor dureza).

A Tabela 5 mostra os valores da dureza dos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co, além do substrato.

Tabela 5: Dureza dos revestimentos (DHV), profundidade de indentação ($h_{m\acute{a}x}$) e Força máxima ($F_{m\acute{a}x}$), medidos pelo nanoindentador

Amostras	DHV (kgf mm ⁻²)	$h_{m\acute{a}x}$ (μm)	$F_{m\acute{a}x}$ (gf)
Aço	1.212,0 ±44,3	0,1563 ±3,6x10 ⁻³	1,0351 ±2,0x10 ⁻³
Zn-Ni	95,1 ±1,3	0,6543 ±5,7 x10 ⁻³	0,9915 ±2,5x10 ⁻³
Zn-Ni-Fe	151,8 ±10,8	0,5461 ±5,8 x10 ⁻²	1,0143 ±1,6x10 ⁻²
Zn-Ni-Co	25,8 ±5,0	1,3556 ±4,9 x10 ⁻²	1,0060 ±1,6x10 ⁻²

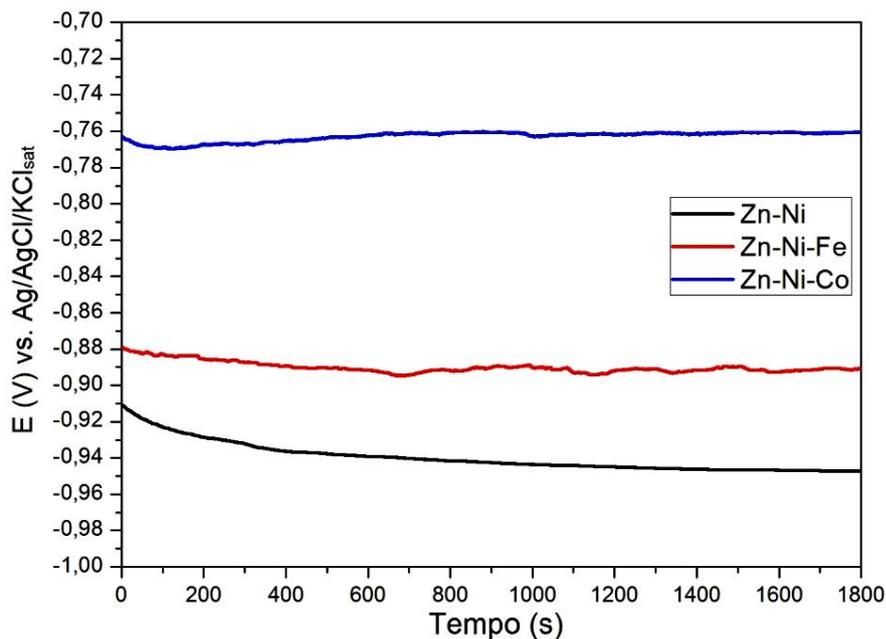
Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que o revestimento de Zn-Ni-Fe teve a maior dureza entre os revestimentos (152 kgf mm^{-2}), devido à maior compactação dos grãos, como mostrado na Figura 14. Entretanto, o Zn-Ni-Co resultou na menor dureza entre os co-depósitos (25 kgf mm^{-2}), já que este revestimento apresentou uma porosidade elevada, pois este defeito tridimensional resulta na menor resistência do material diante da aplicação de uma força, devido aos espaços vazios (poros) entre os grãos.

5.1.8 Potenciais medidos em circuito aberto

A Figura 16 mostra as curvas de potencial medidos em circuito aberto do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co em uma solução de NaCl 3,5%.

Figura 16: Curvas de potencial medido em circuito aberto do Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co em uma solução de NaCl 3,5%



Fonte: Elaborado pelo autor.

Constata-se que o Zn-Ni-Co apresentou o valor de potencial menos negativo, seguido do Zn-Ni-Fe e Zn-Ni. A média do potencial medido em circuito aberto foi de -0,76 V, -0,89 V e -0,94 V para o Zn-Ni-Co, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni, respectivamente. Este resultado indica que os co-depósitos ternários têm menor potencial para se oxidarem em uma solução de NaCl 3,5% em comparação ao Zn-Ni. Como pôde ser observado na Tabela 3 e na Figura 13, o maior teor dos elementos mais nobres depositados, que resultou na maior quantidade da fase γ em

detrimento do Zn puro (ou η) formado no Zn-Ni-Fe e principalmente no Zn-Ni-Co, pode ter influenciado neste resultado, como também observado por outros pesquisadores (ABOU-KRISHA; ASSAF; EL-NABY, 2009; ABOU-KRISHA, 2012; YOUNAN, 2000).

Cabe ressaltar que o potencial do substrato de aço também foi medido sob as mesmas condições dos revestimentos, cujo valor médio foi de -0,60 V. Portanto, todos os revestimentos fornecem proteção catódica ao substrato.

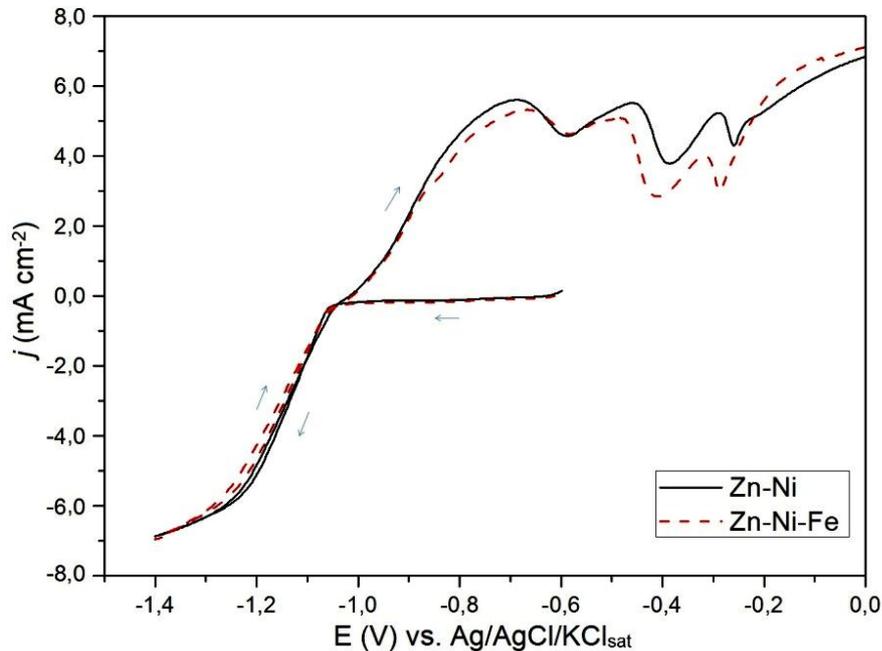
5.2 Efeitos da oxidação espontânea do Fe^{2+} na co-deposição do Zn-Ni-Fe

Na comparação entre os co-depósitos, pôde-se constatar que o Zn-Ni-Fe resultou em um revestimento mais compacto que o Zn-Ni, como também observado por Younan e colaboradores (1996). Neste estudo foi estabelecida uma relação entre a oxidação do Fe^{2+} e seus efeitos na característica do Zn-Ni-Fe mencionada.

5.2.1 Co-deposição do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe por voltametria

A co-deposição do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe foi estudada por voltametria cíclica (Figura 17), assim que as soluções foram preparadas, ou seja, praticamente na ausência de espécies oxidadas do Fe^{2+} , de acordo com a taxa de oxidação deste elemento em pH 4,0, concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (MORGAN; LAHAV, 2007; STUMM; MORGAN, 1996).

Figura 17: Voltametria cíclica utilizando as soluções para obtenção do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe preparada imediatamente antes do ensaio



Fonte: Elaborado pelo autor.

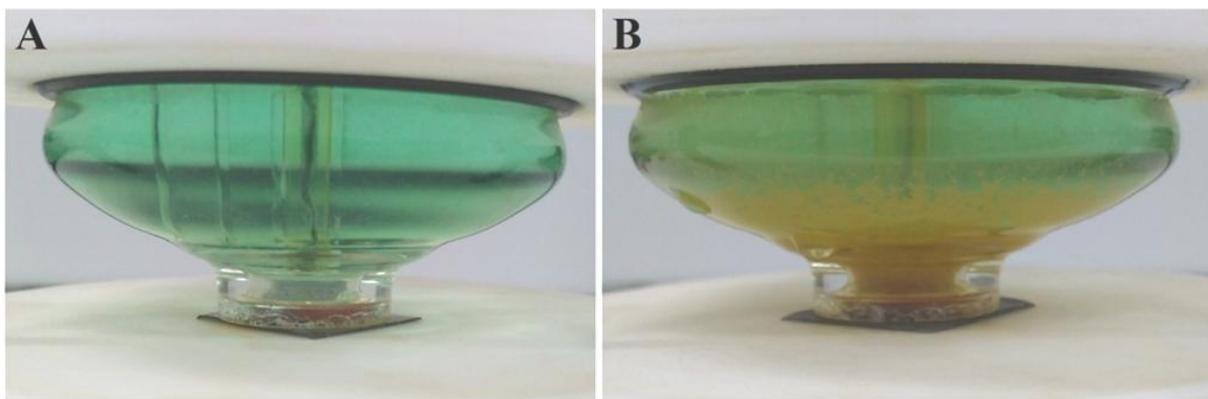
As reações do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe no eletrodo são muito semelhantes, onde se observa que no ramo catódico o perfil das duas curvas tem a mesma característica, desde o E_{inicial} (-0,6 V) até o $E_{\text{reversão}}$ (-1,4 V). Inclusive ambas as curvas iniciam o processo de deposição das ligas praticamente no mesmo potencial, em aproximadamente -1,05 V. A curva do Zn-Ni-Fe apresentou um perfil distinto daquela mostrada na Figura 8, onde houve a formação do pico catódico que antecede o processo de co-deposição das ligas. Entretanto, diferentemente do primeiro ensaio, em que a solução para obtenção do Zn-Ni-Fe se manteve em repouso por alguns dias antes de ser realizada a voltametria, neste ensaio a solução foi utilizada imediatamente após o preparo. Diante desta observação, o tempo de descanso da solução foi um fator a ser estudado, pois como citado anteriormente, a oxidação do Fe^{2+} aumenta em solução com o passar do tempo, podendo influenciar no processo de co-deposição.

No ramo anódico, o Zn-Ni e o Zn-Ni-Fe também são muito semelhantes, apresentando três picos de dissolução, sendo que o primeiro evidencia a dissolução do Zn puro ou Zn da fase η ($\text{Zn}_{89}\text{Ni}_1$), o segundo representa a dissolução do Zn da fase γ ($\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$) e o terceiro pico é a dissolução do Ni remanescente das fases (ABOU-KRISHA; ASSAF; EL-NABY, 2009; ABOU-KRISHA, 2012; BYK; GAEVSKAYA; TSYBULSKAYA, 2008; YOUNAN; OKI, 1996). Comparando o ramo anódico do Zn-Ni-Fe da Figura 17 com a Figura 8, nota-se que o tempo de repouso da solução também influenciou na formação das fases depositadas.

5.2.2 Estudos voltamétricos do efeito da oxidação espontânea do Fe^{2+}

Após trinta dias do preparo da solução para obtenção do Zn-Ni-Fe (solução 2 da Tabela 1), observou-se uma modificação na turbidez e coloração da solução, além da formação de um precipitado de cor castanha (Figura 18).

Figura 18: Solução para obtenção do Zn-Ni-Fe imediatamente após a preparação (A) e a mesma solução 30 dias após a preparação (B), mantida a 25 °C e pH 4,0

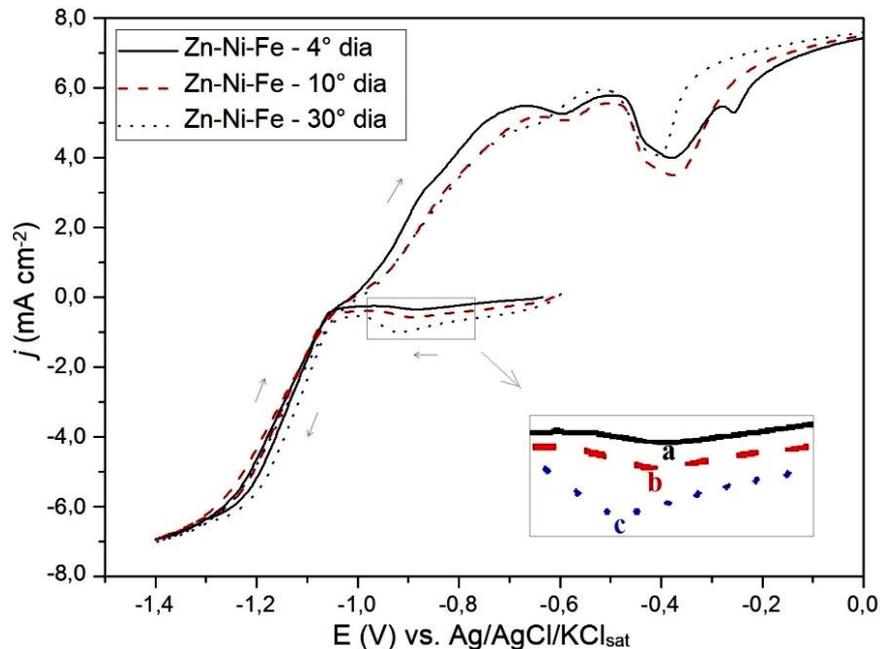


Fonte: Elaborado pelo autor.

Este fenômeno ocorreu devido a oxidação do Fe^{2+} à Fe^{3+} em pH 4,0, formando também os complexos $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}^-$, além do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que é insolúvel (MONHEMIUS, 1977; STUMM; MORGAN, 1996).

Após a observação descrita acima, verificou-se o efeito da oxidação de Fe^{2+} na co-deposição de Zn-Ni-Fe em diferentes tempos de repouso da solução por voltametria cíclica (Figura 19).

Figura 19: Voltametria cíclica utilizando a solução para obtenção do Zn-Ni-Fe no quarto, décimo e trigésimo dia após a preparação



Fonte: Elaborado pelo autor.

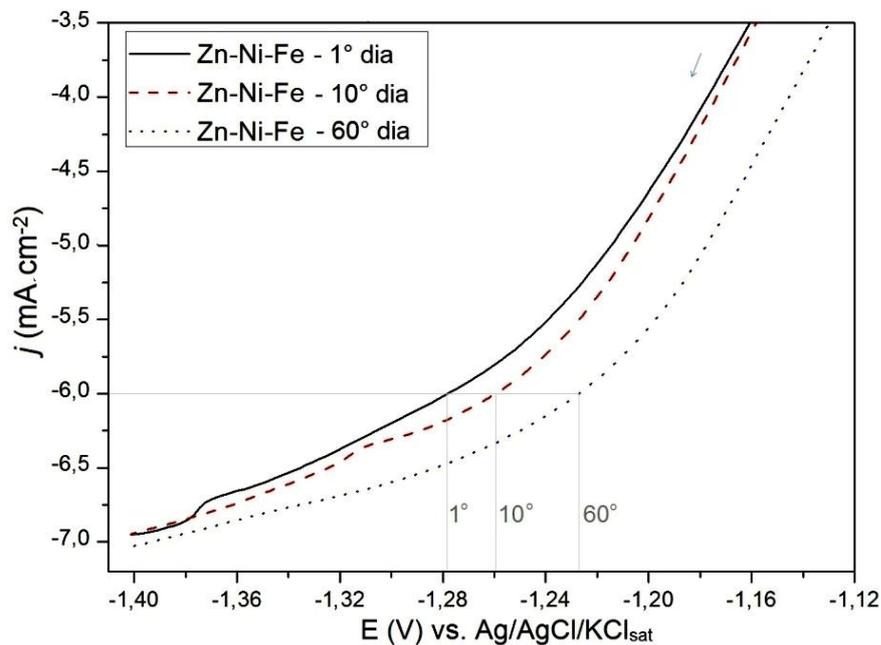
No 4º dia de repouso, um pico catódico aparece em aproximadamente $-0,87$ V, destacado por “a”. Quando a solução é mantida durante dez e trinta dias, o pico catódico aumenta de tamanho e o potencial é deslocado para valores mais catódicos de $-0,89$ V (“b”) e $-0,92$ V (“c”), respectivamente. Como citado anteriormente, não houve formação do pico catódico que precede o processo de deposição das ligas quando a solução para obtenção de Zn-Ni-Fe foi preparada imediatamente antes do ensaio (Figura 17). Assim, a Figura 19 mostra claramente que ocorreu uma mudança no mecanismo de reação no eletrodo quando a solução foi mantida em repouso antes de realizar a voltametria cíclica.

No ramo anódico, evidencia-se uma diminuição no tamanho do primeiro pico relacionado à dissolução do Zn puro (ou Zn da fase η) no 10º dia comparado ao 4º dia, indicando uma diminuição no teor desta fase com o aumento do tempo de repouso da solução. Em relação ao segundo pico (dissolução do Zn da fase γ), nota-se que não houve uma tendência muito clara na variação do seu tamanho, pois o 4º dia de repouso da solução foi maior que o 10º, mas menor que o 30º. Entretanto, quando se compara a solução preparada imediatamente antes de realizar o ensaio (Figura 17) com o 10º e 30º dias de repouso da solução (Figura 19), obtêm-se, respectivamente, os seguintes valores de densidade de corrente de pico: $5,09$ mA cm⁻², $5,60$ mA cm⁻² e $5,96$ mA cm⁻². Isso pode indicar que existe uma

tendência no aumento do teor da fase γ com o aumento do tempo de repouso da solução, devido ao aumento gradual do tamanho do pico de dissolução.

O tempo de repouso da solução também influenciou no valor do potencial de deposição das ligas. A Figura 20 mostra as curvas de polarização catódica do Zn-Ni-Fe em um intervalo de repouso de 1, 10 e 60 dias, onde é possível distinguir mais claramente o efeito nas curvas de deposição em comparação com o intervalo de 4, 10 e 30 dias.

Figura 20: Curvas de polarização catódica do Zn-Ni-Fe utilizando as soluções preparadas no mesmo dia do ensaio, no décimo e também no sexagésimo dia



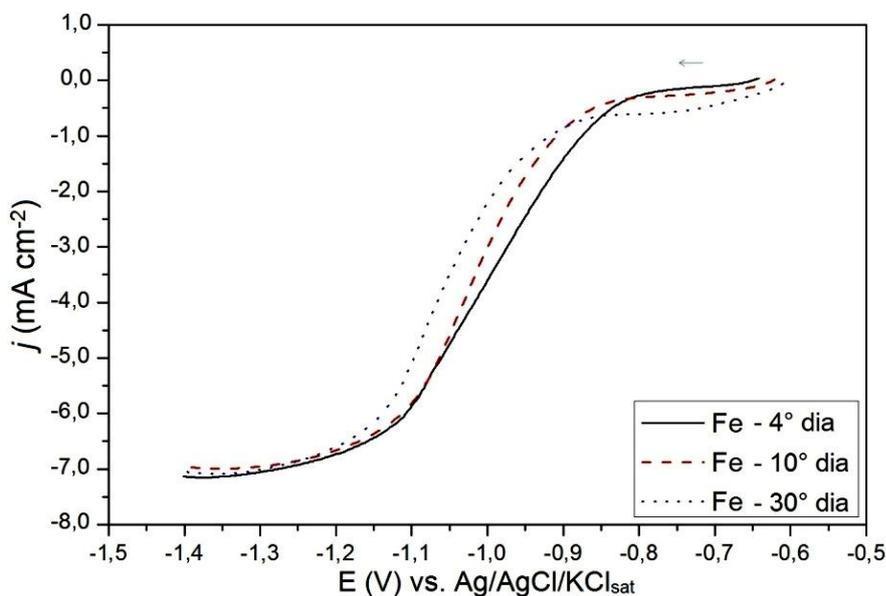
Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora a co-deposição tenha iniciado em densidades de corrente inferiores a $-3,5$ mA cm⁻², o voltamograma foi limitado a este valor para facilitar a visualização das curvas. Ao longo do processo de co-deposição, as curvas são deslocadas para valores menos negativos quando a solução permanece em repouso por mais tempo. Por exemplo, quando a densidade de corrente indica $-6,0$ mA cm⁻², os potenciais de deposição são aproximadamente os seguintes: $-1,28$ V (1º dia), $-1,26$ V (10º dia) e $-1,23$ V (60º dia).

Para analisar o motivo do aparecimento dos picos "a", "b" e "c" da Figura 19, uma solução contendo FeSO₄.7H₂O, Na₂SO₄ e H₃BO₃ foi preparada nas concentrações descritas na Tabela 1 (solução 6). Esta solução foi preparada sem Zn²⁺ e Ni²⁺ para verificar apenas as consequências da oxidação espontânea de Fe²⁺ ao longo do tempo no processo de redução, através de ensaios de polarização catódica. A análise foi realizada no 4º, 10º e 30º dia de

repouso da solução (Figura 21), ou seja, no mesmo intervalo de tempo da solução para obtenção do Zn-Ni-Fe.

Figura 21: Curvas de polarização catódica utilizando a solução para obtenção do Fe após o quarto, décimo e trigésimo dia de preparo



Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas indicam claramente que ocorreu um aumento na densidade da corrente catódica a partir do potencial de $-0,6$ V até atingir aproximadamente $-0,77$ V, $-0,81$ V e $-0,86$ V, no 4º, 10º e 30º dia, respectivamente. Nestes potenciais ocorre um ponto de inflexão das curvas, indicando um processo de redução mais acelerado na superfície catódica, que caracteriza o início da deposição de Fe, como mostrado na Figura 9. Entretanto, a Figura 21 mostra uma mudança de potencial para valores mais negativos, já que a deposição de Fe requer um sobrepotencial maior à medida que a solução é mantida em repouso por mais tempo antes de realizar o ensaio. Estas alterações ocorrem devido à instabilidade do Fe^{2+} , pois o aumento do tempo de repouso da solução resulta em várias espécies oxidadas no meio (geralmente complexos $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$) (MONHEMIUS, 1977; MORGAN; LAHAV, 2007; STUMM; MORGAN, 1996), que podem se adsorver na superfície catódica durante a eletrodeposição, mudando o potencial de redução do Fe.

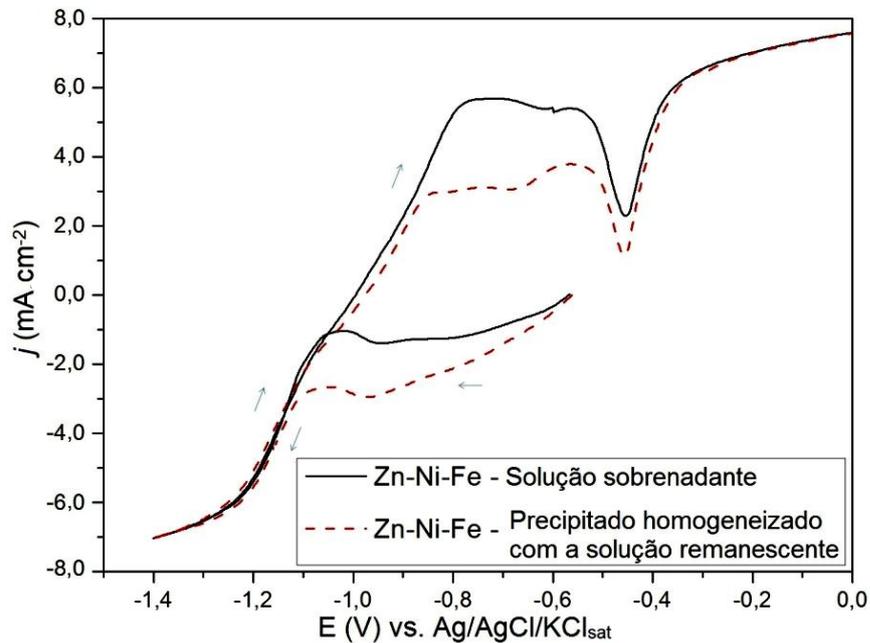
No 4º dia, a curva de deposição é muito semelhante à deposição de Fe puro em relação à solução preparada imediatamente antes da voltametria (Figura 9), onde não houve o aumento na densidade de corrente catódica que precede a deposição de Fe, uma vez que não havia espécies oxidadas de Fe^{2+} ou quantidades mínimas. Esta semelhança se deve ao curto

tempo de repouso da solução no intervalo de quatro dias, que resultou em uma pequena quantidade de Fe^{2+} oxidada. Assim, as espécies oxidadas são adsorvidas no cátodo durante a eletrodeposição, aumentando ligeiramente a densidade de corrente catódica que precede a deposição de Fe. Além disso, o aumento no sobrepotencial de deposição do Fe (-0,82 V) foi ligeiramente alterado em comparação com a solução preparada imediatamente antes do ensaio (-0,80 V), mostrando muita similaridade entre as curvas. No entanto, as curvas de deposição relativas ao 10º e principalmente ao 30º dia são deslocadas para valores mais catódicos (-0,85 V e -0,90 V, respectivamente).

Comparando os picos "a", "b" e "c" (Figura 19) com as curvas catódicas do 4º, 10º e 30º dias, respectivamente (Figura 21), fica claro que ambos os processos de redução no cátodo ocorrem em valores próximos de potenciais e densidades de corrente. Esta analogia é mais facilmente percebida quando a curva do 30º dia do Zn-Ni-Fe é comparada com a curva do 30º dia do Fe, onde o pico "c" do Zn-Ni-Fe (Figura 19) representa o início da inflexão da curva referente ao 30º dia do Fe (Figura 21). No entanto, a densidade de corrente não continua a diminuir após o pico "c" - que evidenciaria a continuidade da redução do Fe^{2+} ou alguma espécie formada pela sua oxidação - devido à preferência na co-deposição do Zn-Ni-Fe em potenciais mais catódicos, quando a varredura continua a aumentar para valores mais negativos.

O efeito da oxidação do Fe^{2+} na solução causou a modificação no mecanismo das reações no cátodo em ambas as soluções para obtenção de Zn-Ni-Fe e Fe, conforme descrito acima. A espécie predominante em solução é $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em pH 4,0, e as outras formas oxidadas presentes em equilíbrio seguem a ordem da maior para a menor quantidade: $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e Fe^{3+} , além disso, outras espécies $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}^-$ podem estar presentes, mas em quantidades muito menores (BUTLER; COGLEY, 1998). Portanto, o surgimento dos picos "a", "b" e "c" da Figura 19 pode estar associado principalmente à adsorção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no cátodo. Para verificar isso, uma solução para obtenção do Zn-Ni-Fe foi deixada em repouso por sessenta dias, onde uma grande quantidade de precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foi observado macroscopicamente. Posteriormente, a solução foi separada em duas partes de igual volume: uma contendo apenas o sobrenadante e a outra parte contendo o precipitado que foi homogeneizado com a solução remanescente. Posteriormente, ensaios de voltametria cíclica foram realizados com as duas soluções (Figura 22).

Figura 22: Voltametria cíclica da solução sobrenadante de Zn-Ni-Fe após sessenta dias de preparo e também de parte da solução restante homogeneizada com o precipitado



Fonte: Elaborado pelo autor.

Houve um aumento gradual da densidade de corrente catódica para a solução sobrenadante, desde o início da varredura em -0,6 V, indicando que a presença de outras espécies de $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}^-$ adsorvidas no cátodo influenciaram no processo. No entanto, o pico muito maior para a solução contendo o precipitado mostra que a adsorção do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é o principal responsável pelo aparecimento dos picos "a", "b" e "c" da Figura 19.

O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ também pode reagir no cátodo para formar $\text{Fe}(\text{OH})_2$, onde o potencial de redução é próximo ao potencial de redução de Fe^{2+} à Fe, porém, ligeiramente deslocado para valores mais catódicos (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2014). Isso poderia explicar porque o pico "c" mudou para valores mais catódicos em comparação com os picos "a" e "b" (Figura 19), uma vez que havia mais $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorvido no cátodo. Outra consideração que deve ser feita é que outras espécies também podem ter se reduzido no cátodo, como o Fe^{3+} , o que explica em parte a diminuição da eficiência catódica para este tipo de co-depósito (LODHI *et al.*, 2007).

A adsorção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ está de acordo com as características descritas por Winand (1992), que afirma que o Fe (metal base do substrato utilizado neste experimento) tem uma alta tendência em adsorver hidróxidos metálicos em sua superfície, os quais atuam como inibidores ao processo de eletrodeposição. Por isso, a inibição pode estar relacionada principalmente à adsorção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A inibição por hidróxido também é explicada por uma

das teorias sobre a co-deposição anômala do Zn-Ni, que se refere à inibição da deposição de Ni em função da formação de Zn(OH)_2 no cátodo (HIGASHI *et al.*, 1981; FUKUSHIMA; AKIYAMA; HIGASHI, 1988). No entanto, cabe ressaltar que o Fe(OH)_3 adsorvido no cátodo pode ter sido o principal responsável pela maior deposição de Ni no Zn-Ni-Fe (maior teor da fase γ comparado ao Zn puro ou η) em relação a co-deposição do Zn-Ni, como mencionado anteriormente. Este fenômeno pode ter ocorrido porque a adsorção de Fe(OH)_3 diminuiu o potencial de deposição das ligas, como mostrado na Figura 20, resultando em maior teor do metal mais nobre depositado (Ni) em detrimento do Zn.

A eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni-Fe mostrada na Figura 11 apresentou um perfil distinto do Zn-Ni. Como descrito anteriormente, desde o início do processo de deposição até aproximadamente 700 s, o potencial do Zn-Ni-Fe se manteve próximo de -1,13 V, com pequena oscilação, entretanto, após este intervalo, o potencial começa a aumentar gradativamente para valores mais catódicos até o término do processo em 1800 s. Diante da discussão dos resultados obtidos do efeito da oxidação do Fe^{2+} em solução, esta queda do potencial pode ser atribuída à presença do Fe(OH)_3 em solução. Sendo assim, desde o início da eletrodeposição até aproximadamente 700 s, o Fe(OH)_3 é adsorvido no cátodo, ocupando sítios ativos que poderiam ser ocupados pelos cátions metálicos, uma vez que o substrato tem tendência a adsorver os hidróxidos metálicos (WINAND, 1992). Como mencionado anteriormente, esta adsorção do hidróxido pode ter favorecido o aumento do teor de Ni depositado em detrimento do Zn até 700 s, quando comparado ao co-depósito de Zn-Ni. Entretanto, após cerca de 700 s, o aumento do potencial catódico pode indicar o aumento gradativo no teor do Zn em detrimento do Ni, por influência das partículas de Fe(OH)_3 que se acumulam sobre o substrato, formando uma camada de filme, que resulta em um aumento da resistência ao transporte dos cátions em direção ao substrato, cujo fenômeno é conhecido como sobrepotencial de resistência (WINAND, 1992).

O efeito do Fe(OH)_3 como inibidor no processo de eletrodeposição do Zn-Ni-Fe fica evidente quando se observa o difratograma da Figura 13, onde as intensidades dos picos de difração referentes às fases são menores comparadas aos outros revestimentos. Além disso, como discutido acima, a presença do Fe(OH)_3 também favorece a deposição de maior deposição da fase γ em detrimento do Zn puro (ou η) no Zn-Ni-Fe comparado aos outros co-depósitos. Este resultado ratifica aquele obtido na voltametria cíclica (Figura 19), a qual indica que o pico anódico relativo à dissolução do Zn puro diminui com o aumento de Fe(OH)_3 em solução, entretanto o pico relativo à dissolução do Zn da fase γ aumenta.

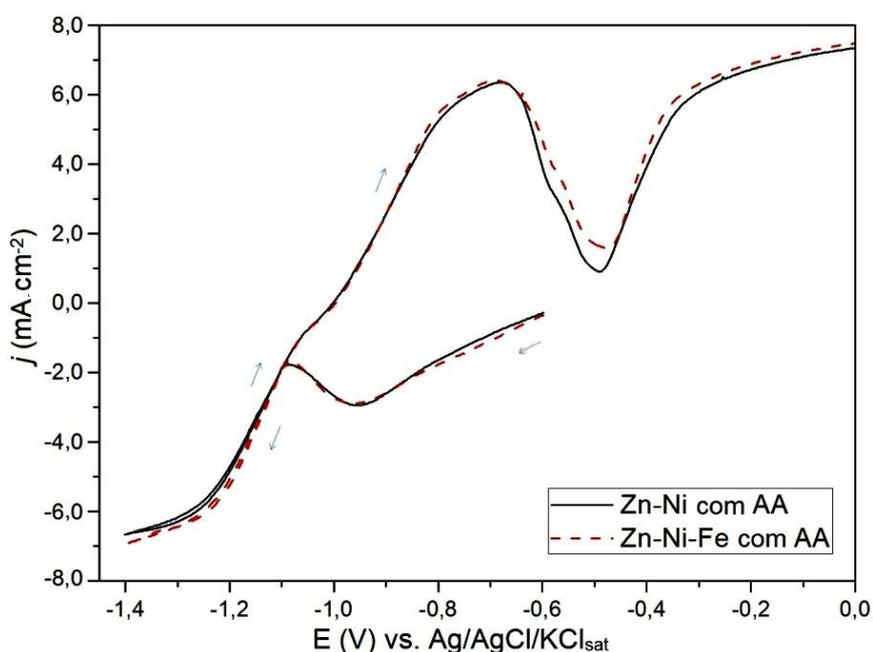
5.3 Influência do ácido ascórbico (AA) na co-deposição Zn-Ni-Fe

Uma solução para a co-deposição do Zn-Ni-Fe contendo AA (solução 10 da Tabela 1) foi preparada e deixada em repouso por trinta dias, a 25° C e pH 4,0, não sendo observadas macroscopicamente alterações na turbidez e coloração, assim como não houve a formação de precipitado. Isso evidencia que não houve de fato oxidação do Fe^{2+} devido ao efeito antioxidante do AA, ou a formação de uma pequena quantidade não observada macroscopicamente. A fim de verificar o efeito deste composto no processo de co-deposição do Zn-Ni-Fe, ensaios foram realizados e comparados com a solução para obtenção do Zn-Ni contendo AA (solução 9 da Tabela 1).

5.3.1 Análise do efeito do AA por voltametria cíclica

A Figura 23 mostra os voltamogramas comparando as curvas de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe com a presença de AA em solução.

Figura 23: Voltametria cíclica utilizando a solução contendo AA para obtenção do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os co-depósitos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe apresentam mecanismos de deposição/dissolução praticamente iguais. A partir de -0,6 V até aproximadamente -0,96 V

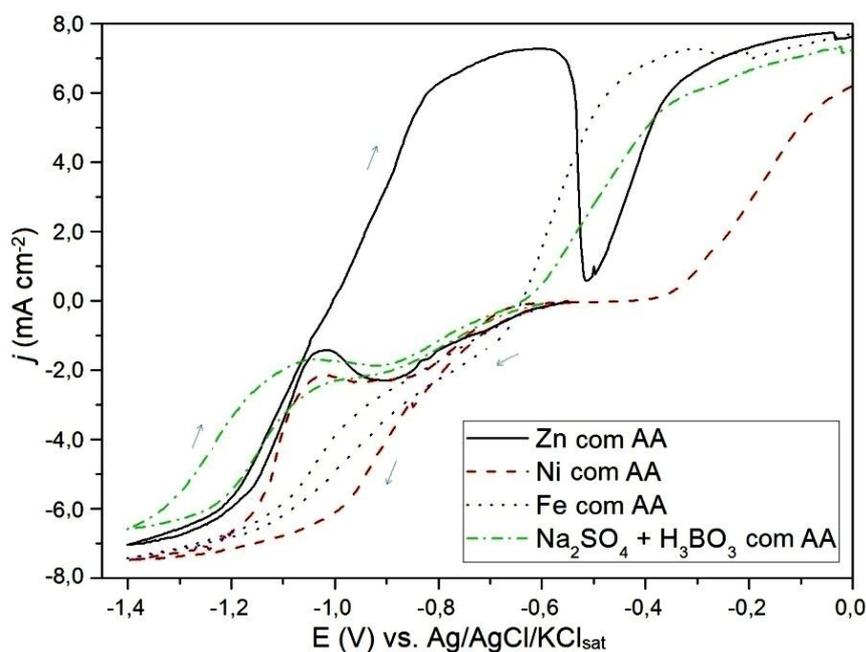
(pico catódico) houve praticamente um aumento linear na corrente catódica com a varredura do potencial para ambas as curvas. Além da similaridade no perfil das curvas, observa-se que o potencial de deposição das ligas em ambos os co-depósitos ocorre praticamente no mesmo potencial (aproximadamente -1,15 V).

A semelhança entre as curvas do Zn-Ni e do Zn-Ni-Fe no ramo anódico evidencia a formação do Zn puro (ou fase η) em ambos os co-depósitos, devido à formação de apenas um pico de dissolução do Zn no potencial correspondente a esta fase. Isso mostra que o AA em solução resultou na deposição preferencial do Zn durante a eletrodeposição. Cabe destacar que o AA ou uma de suas formas oxidadas, como o radical ascorbato e o ácido desidroascórbico, por exemplo, podem formar complexos com íons metálicos em solução (DAVIES; AUSTIN; PATRIDGE, 1991), sendo que a adsorção de complexos no cátodo causa um aumento no sobrepotencial de deposição dos metais complexados (WINAND, 1992; FISCHER, 1960). Neste caso, a deposição de Zn ocorre preferencialmente devido ao aumento do sobrepotencial, que pode explicar o motivo da deposição majoritária do Zn puro ou fase η .

Também pode ser visto que o Fe^{2+} não influenciou significativamente na co-deposição de Zn-Ni-Fe com AA em solução, uma vez que o mecanismo de reação no cátodo foi praticamente o mesmo do Zn-Ni. A não influência do Fe^{2+} também pôde ser notada no resultado obtido da voltametria cíclica utilizando a solução para obtenção do Zn-Ni-Fe sem a presença de AA imediatamente após a preparação (Figura 17), pois o mecanismo de co-deposição/dissolução foi muito semelhante ao Zn-Ni naquele ensaio. Portanto, fica claro que a presença de Fe^{2+} também não influenciou significativamente as reações envolvidas no cátodo na ausência de AA, confirmando que foram os efeitos de sua oxidação que resultaram em mudanças significativas no co-depósito de Zn-Ni-Fe.

Também foram realizados ensaios de voltametria com as soluções contendo os cátions Zn^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{2+} na presença do AA, além da solução sem a presença de cátions metálicos, ou seja, somente o $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{AA}$ (Figura 24).

Figura 24: Voltametria cíclica utilizando as soluções contendo AA para obtenção do Zn, Ni e Fe, além da solução sem a presença de Zn^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{2+} ($Na_2SO_4 + H_3BO_3 + AA$)



Fonte: Elaborado pelo autor.

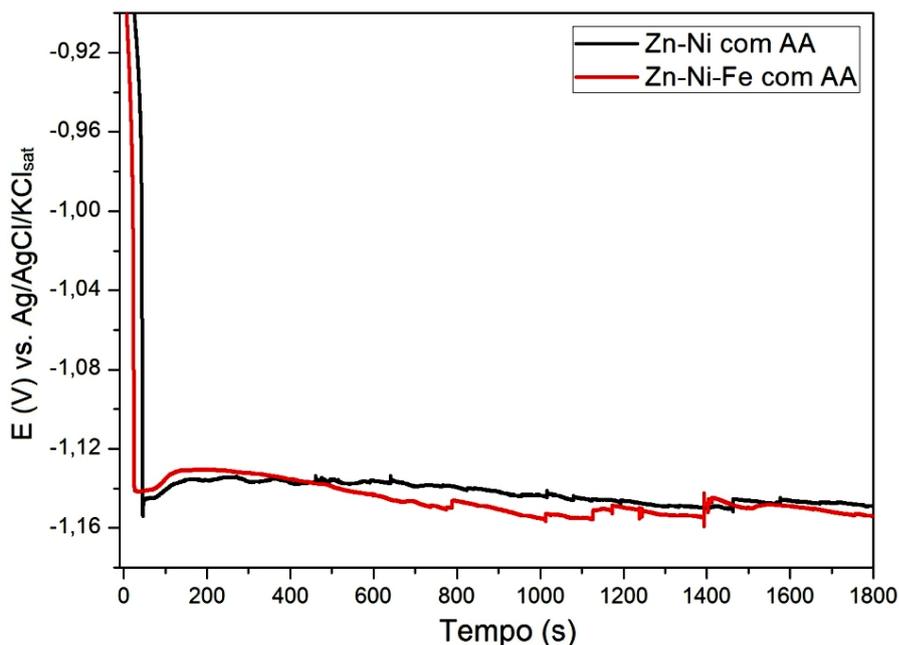
Constata-se também que houve um aumento praticamente linear na corrente catódica com a varredura do potencial para solução contendo somente o $Na_2SO_4 + H_3BO_3 + AA$. Cabe ressaltar que a solução contendo apenas $Na_2SO_4 + H_3BO_3$ sem a presença de AA (Figura 10) não mostrou esta variação na densidade de corrente na faixa de potencial mencionada, uma vez que não houve reação no cátodo. Esta analogia permite afirmar que o fenômeno ocorreu devido à adsorção de AA na superfície catódica, desde o início da varredura em $-0,6$ V.

O mecanismo de deposição/dissolução do Zn (Figura 24) exhibe uma similaridade com o Zn-Ni e o Zn-Ni-Fe (Figura 23), indicando que a presença de AA resultou na deposição predominante de Zn puro (ou fase η no caso dos co-depósitos). Para os outros metais puros também ocorre o aumento gradual da densidade de corrente catódica a partir de aproximadamente $-0,6$ V, devido à adsorção do AA, evidenciando que a adsorção ocorre em todas as soluções contendo o composto orgânico. Assim como as soluções sem a presença de AA (Figura 10), o Ni e o Fe são depositados em potenciais menos catódicos que o Zn, entretanto, a deposição destes metais não é claramente observada na Figura 24, pois o potencial de deposição começa em valores próximos aos observados para o início da adsorção do AA.

5.3.2 Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni-Fe com AA em solução

O substrato de aço baixo carbono foi revestido com Zn-Ni e Zn-Ni-Fe contendo o AA em solução. As curvas de E (V) x t (s) do processo de eletrodeposição galvanostática são mostradas na Figura 25.

Figura 25: Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe contendo AA em solução



Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidas com AA em solução mostram um perfil similar. A diminuição gradual do potencial em ambas as curvas, a partir de aproximadamente 200 s até o final do processo de eletrodeposição, ocorre possivelmente devido à adsorção de complexos formados pelo AA (ou uma de suas formas oxidadas) com os cátions ao longo do processo de eletrodeposição, pois a co-deposição do Zn-Ni sem o AA em solução (Figura 11) não apresentou uma diminuição no valor do potencial (Figura 25). Além disso, ambas as curvas mostram que a partir de aproximadamente 200 s, o potencial se reduz a valores abaixo de aproximadamente -1,14 V ao longo do processo, ou seja, em valores mais catódicos que o Zn-Ni-Fe sem AA em solução (Figura 11). Sendo assim, em potenciais mais catódicos, a redução do Zn^{2+} complexado ocorre preferencialmente ao Ni^{2+} , e conseqüentemente formando o Zn puro depositado (ou fase η) em detrimento da fase γ .

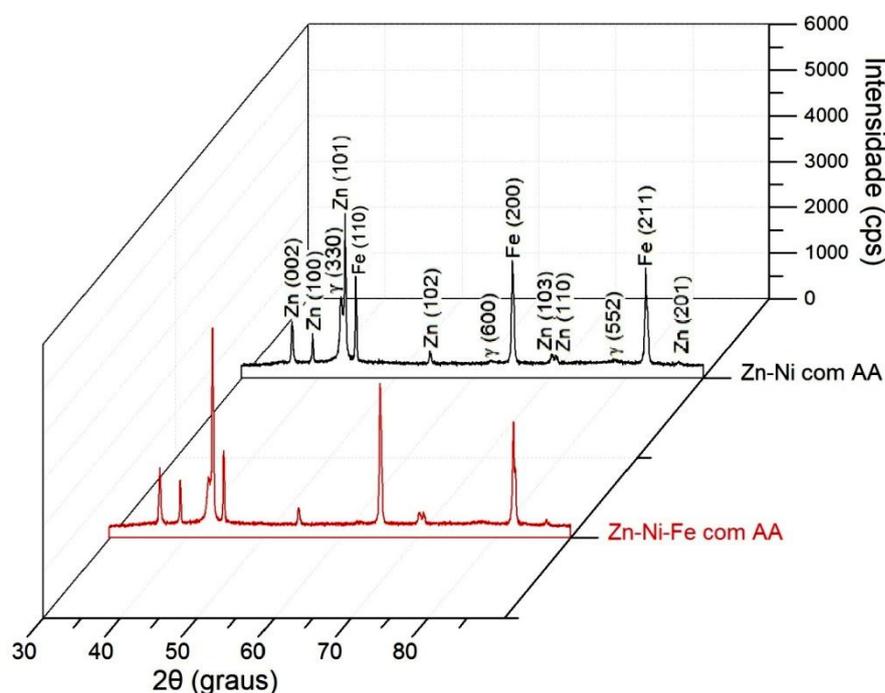
5.4 Caracterização do Zn-Ni-Fe e Zn-Ni obtidos com e sem a presença de AA

Os revestimentos obtidos pela co-deposição do Zn-Ni e Zn-Ni-Fe com e sem a presença de AA em solução através de eletrodeposição galvanostática foram comparados em termos de fases formadas, massa depositada, fração dos elementos, morfologia e topografia, a fim de se verificar o efeito da oxidação espontânea do Fe^{2+} e do AA em solução nas propriedades dos revestimentos.

5.4.1 Análise das fases formadas nos revestimentos obtidos com AA e comparação com os revestimentos obtidos sem o composto orgânico em solução

Os revestimentos obtidos por eletrodeposição galvanostática foram analisados por DRX, onde foram verificadas as fases presentes nos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidas com a presença de AA em solução (Figura 26).

Figura 26: Padrão de Raios-X dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com AA em solução



Fonte: Elaborado pelo autor.

As fases formadas nos revestimentos foram as seguintes: o Zn (ou a fase η), a fase γ e o Fe. Os picos de difração dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos a partir de soluções

contendo AA foram muito semelhantes. Em ambos os revestimentos houve a formação majoritária do Zn puro (ou η) e somente resquícios da fase γ identificada pelos planos (600), (552) e principalmente (330), indicando que a presença do Fe^{2+} não influenciou na formação das fases quando o AA estava presente em solução, assim como observada na voltametria cíclica (Figura 23). Os voltamogramas ratificam o resultado da eletrodeposição galvanostática (Figura 25), onde a semelhança entre as curvas evidencia que no cátodo houve reações semelhantes, resultando na formação majoritária do Zn puro (ou η) para o Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com AA em solução.

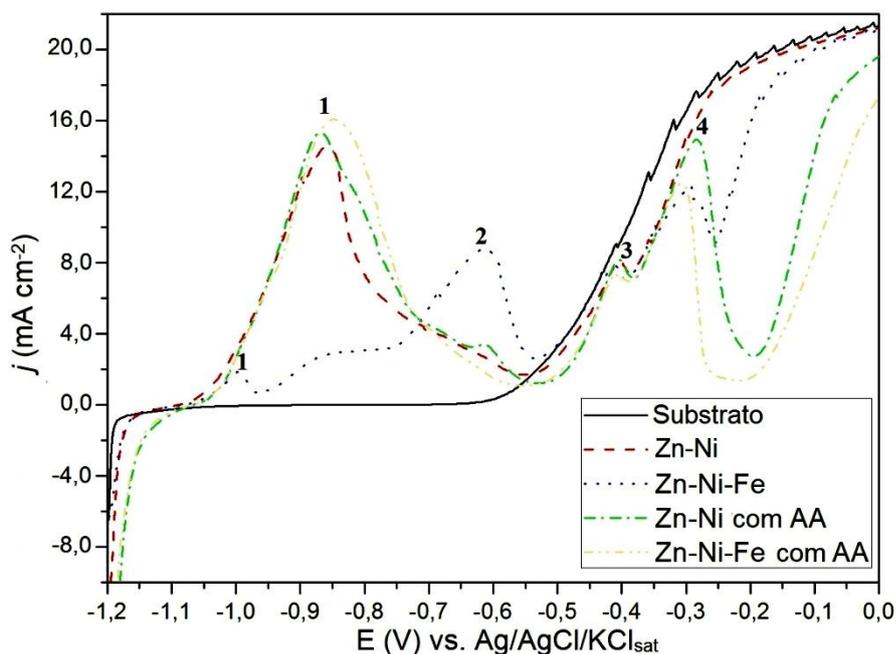
Existe também uma semelhança entre os difratogramas dos revestimentos obtidos com AA (Figura 26) com o difratograma do Zn-Ni obtido sem o composto orgânico em solução (Figura 13). Esta semelhança se deve aos picos de difração relacionados ao Zn puro (ou η) em detrimento da fase γ , principalmente em relação ao maior pico do Zn (101) comparado ao pico da fase γ (330). Isso mostra que no Zn-Ni obtido com e sem AA, além do Zn-Ni-Fe obtido com AA, houve a formação de maior teor de Zn (ou η) em detrimento da fase γ , quando comparado aos outros co-depósitos da Figura 13.

Vale destacar que a Figura 13 mostra que os picos da fase Zn (ou η) no Zn-Ni obtido sem AA apresentaram maior intensidade em comparação ao Zn-Ni-Fe obtido sem AA, e também ao Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtido com AA em solução (Figura 26). Este fato pode indicar que houve a deposição desta fase em maior quantidade para o Zn-Ni obtido sem o AA, já que na solução eletrolítica não havia inibidores ao processo de eletrodeposição, como no caso do Zn-Ni-Fe pela presença do $\text{Fe}(\text{OH})_3$, assim como o Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com AA em solução, devido a adsorção do composto orgânico no cátodo durante a eletrodeposição.

5.4.2 Dissolução anódica dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe

A Figura 27 mostra a dissolução dos co-depósitos obtidos por eletrodeposição galvanostática e também do substrato através de varredura linear anódica.

Figura 27: Dissolução anódica dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com e sem AA, além do substrato, utilizando uma solução de 0,5 M de Na_2SO_4



Fonte: Elaborado pelo autor.

A dissolução de Fe contido no substrato começa em aproximadamente $-0,6$ V, que é o potencial de corrosão do substrato usando os parâmetros deste experimento.

Os picos de dissolução Zn puro (ou Zn da fase η) são indicados por “1”. Claramente, o co-depósito de Zn-Ni-Fe mostra um pico muito menor em comparação aos outros co-depósitos, ratificando os dados obtidos por DRX, que indica a menor quantidade desta fase para este co-depósito. O pico “2” presente no co-depósito de Zn-Ni-Fe representa a dissolução do Zn contido na fase γ , sendo que para os outros revestimentos este pico não é claramente visível devido à pequena quantidade formada. O pico “3” é a dissolução do Ni da fase γ , que está presente em todos os co-depósitos, evidenciando a formação desta fase em todos os revestimentos (ABOU-KRISHA, 2012; PETRAUSKAS *et al.*, 2005).

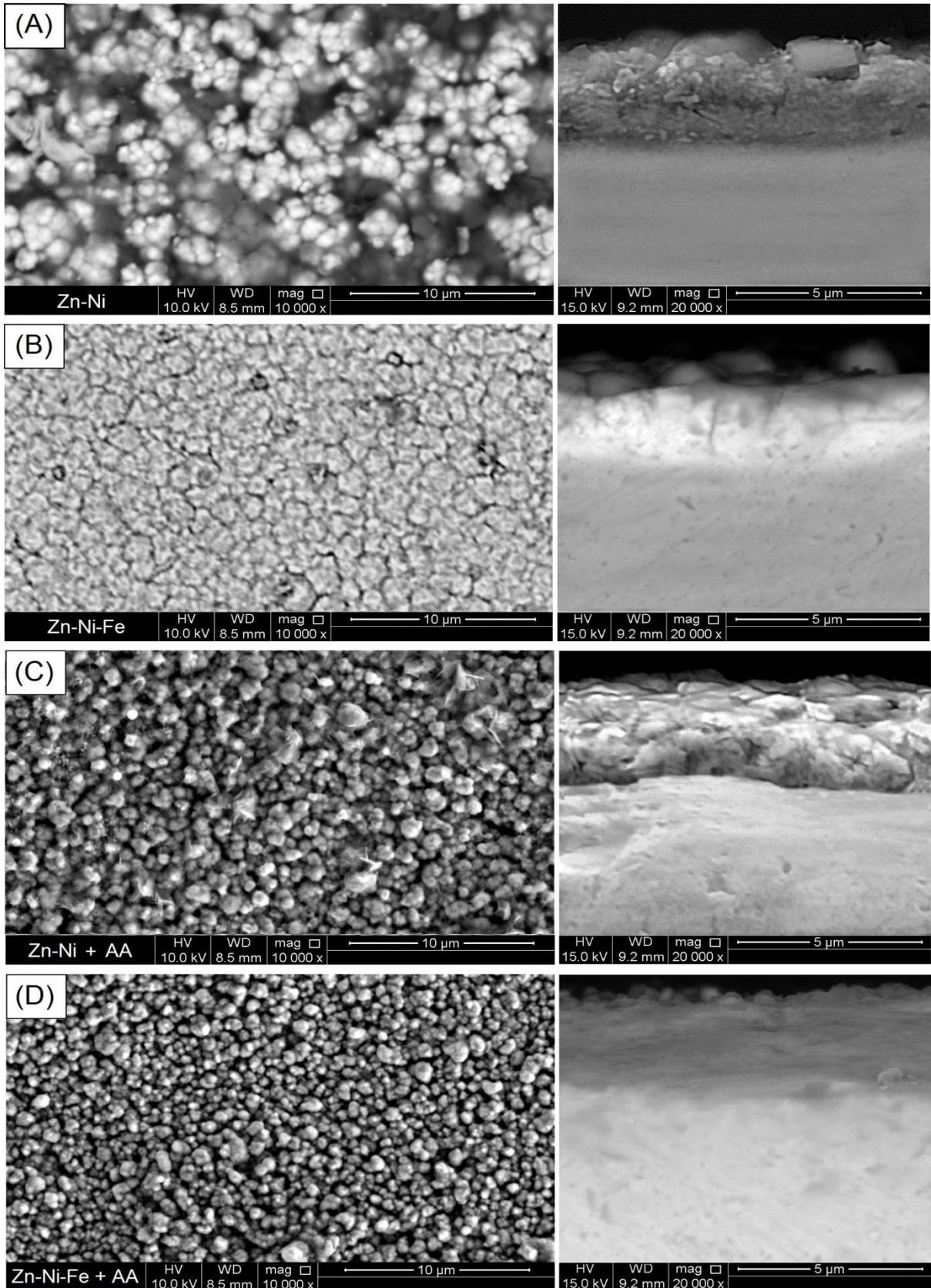
O pico “4” no co-depósito de Zn-Ni-Fe (aproximadamente $-0,28$ V) pode indicar a oxidação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formada pela redução de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorvido durante a eletrodeposição (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2014) ou a dessorção do $\text{Fe}(\text{OH})_3$, já que a adsorção do hidróxido ocorre em potencial menos catódico em comparação a deposição das ligas (Figura 19). Além disso, este pico não está presente no co-depósito de Zn-Ni, já que não havia $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em solução. No entanto, os picos também destacados por “4” (aproximadamente $-0,30$ V) nos co-depósitos obtidos com AA em solução podem indicar a dessorção do composto orgânico presente na superfície do substrato.

Os co-depósitos de Zn-Ni com e sem AA, além de Zn-Ni-Fe com AA em solução apresentam características semelhantes em relação à formação dos picos “1” e “3”, ou seja, formação de Zn puro (ou η) e fase γ . A similaridade entre eles e a consequente distinção em relação ao Zn-Ni-Fe obtido sem AA em solução mostra que a modificação significativa no processo de eletrodeposição foi influenciada pela presença de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

5.4.3 Análise da morfologia da superfície e seção transversal

As imagens da superfície e da seção transversal dos revestimentos obtidas pelo MEV são mostradas na Figura 28.

Figura 28: Imagens do MEV da superfície e da seção transversal dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidas com e sem AA em solução



Fonte: Elaborado pelo autor.

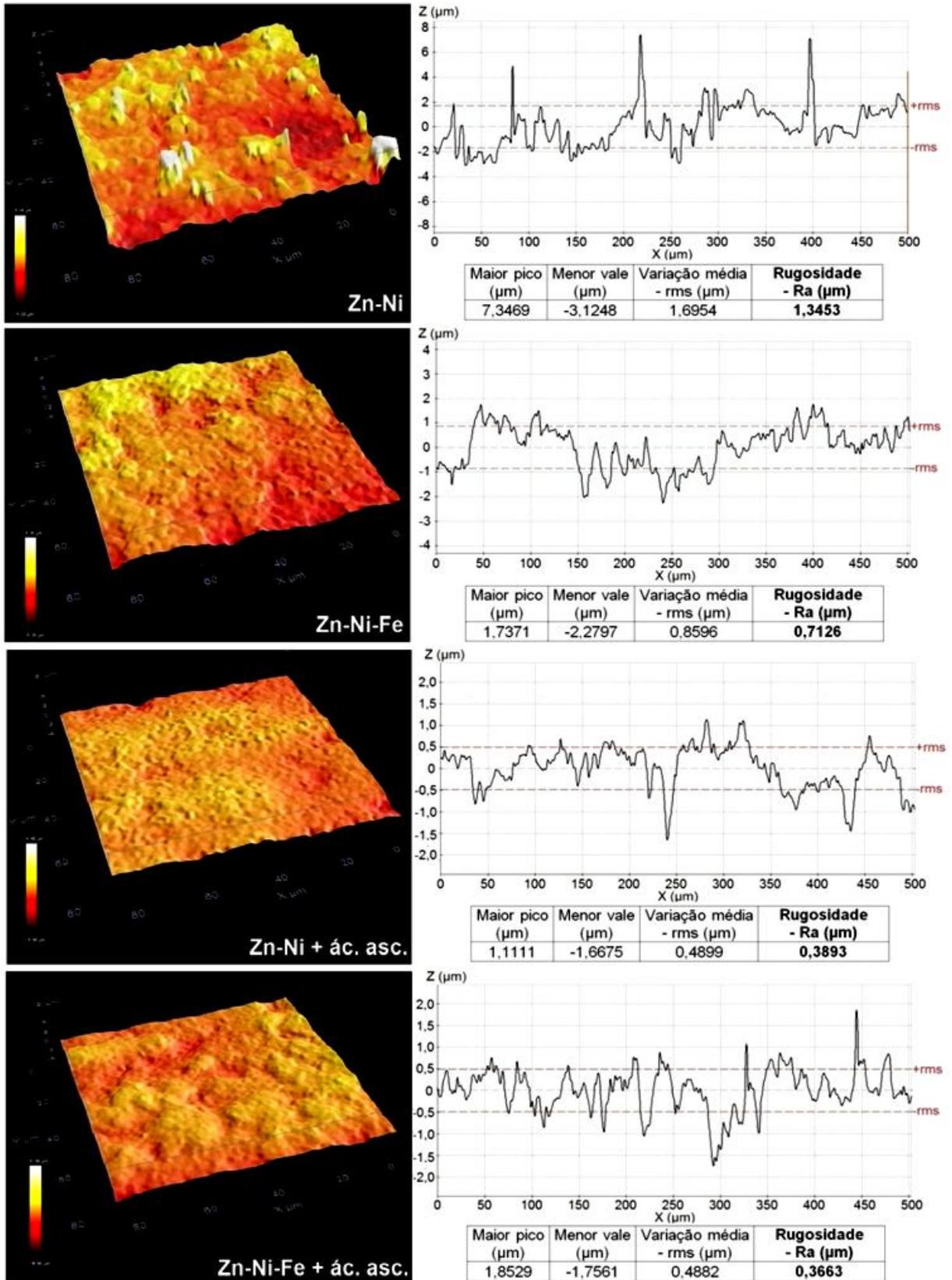
Verifica-se que o Zn-Ni (A) apresenta um aspecto poroso, com menor tamanho de grão em comparação ao Zn-Ni-Fe (B). Como mostrado na Figura 11, o Zn-Ni se depositou em um potencial mais catódico que o Zn-Ni-Fe durante a eletrodeposição, o que justifica o menor tamanho de grão devido à maior taxa de nucleação. O maior potencial de deposição para o Zn-Ni comparado ao Zn-Ni-Fe aumenta a probabilidade de nucleação no topo dos núcleos existentes, levando ao aumento de defeitos (rugosidade e porosidade, por exemplo), principalmente devido à presença de uma barreira de energia (HE, 2002). Isto é evidente também na Figura 14, onde o Zn-Ni apresenta pequenos grãos sobrepostos uns aos outros na direção perpendicular ao substrato. No entanto, a Figura 28 mostra que o Zn-Ni-Fe apresenta maior tamanho de grão que o Zn-Ni, pois o seu menor potencial catódico resulta na diminuição da taxa de nucleação, devido à adsorção de Fe(OH)_3 . Os grãos maiores e nodulares mostrados na superfície da seção transversal do Zn-Ni-Fe demonstram esta característica. O maior crescimento lateral dos grãos no Zn-Ni-Fe minimiza os defeitos mencionados em relação ao Zn-Ni, resultando em um revestimento mais compacto e coerente.

Quando o AA é adicionado à solução, a Figura 28 (C e D) mostra que os revestimentos se tornam mais compactos que o Zn-Ni obtido sem a presença do AA. Este efeito ocorre porque a característica do AA, ou uma das suas formas oxidadas, em formar complexos com cátions melhora o refinamento dos grãos depositados, em consequência do aumento na taxa de nucleação (FISCHER, 1960).

5.4.4 Topografia e rugosidade

A topografia, a rugosidade e o perfil 2D dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com e sem AA em solução são mostrados na Figura 29.

Figura 29: Topografia, perfil 2D e rugosidade dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com e sem AA em solução



Fonte: Elaborado pelo autor.

A maior rugosidade do Zn-Ni (1,3453 μm) em comparação aos outros revestimentos (0,7126 μm , 0,3893 μm e 0,3663 μm para o Zn-Ni-Fe obtido sem AA, Zn-Ni obtido com AA e Zn-Ni-Fe obtido com AA, respectivamente) é evidenciada pela maior variação entre os picos e vales da topografia. Esta variação ocorreu devido ao crescimento irregular dos grãos durante a eletrodeposição, como também mostrado na Figura 14 e na seção transversal do Zn-Ni (Figura 28).

Para o Zn-Ni-Fe, a menor taxa de nucleação dos grãos durante a eletrodeposição permitiu um bom crescimento lateral, tornando o revestimento mais compacto e uniforme que o Zn-Ni e, conseqüentemente, reduzindo sua rugosidade em relação ao co-depósito binário.

Com a presença de AA em solução, os revestimentos apresentaram a menor rugosidade em razão do refinamento dos grãos, resultando em uma superfície mais plana, corroborando com as imagens apresentadas na Figura 28. A semelhança nos valores da rugosidade para estes dois revestimentos é mais uma evidência de que a adição do AA influencia de forma predominante durante a eletrodeposição. Assim sendo, a presença do AA fez com que a superfície se tornasse mais nivelada, devido à sua adsorção na superfície catódica, que resultou no aumento da polarização, e conseqüentemente inibindo o crescimento desses grãos na superfície do substrato durante a eletrodeposição (FISCHER, 1960).

5.4.5 Análise semi-quantitativa dos elementos e massa depositada

A análise semi-quantitativa do Zn e Ni foi realizada ao longo da seção transversal dos revestimentos mostrados na Figura 28. Além disso, o EDS também detectou o Fe, que indica a presença deste elemento no substrato e possivelmente também eletrodepositado. Entretanto, devido à influência do substrato na detecção de Fe, o estudo foi baseado apenas na fração em massa normalizada de Zn e Ni (Tabela 6). A massa dos revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com AA em solução também foi medida e comparada com os valores determinados previamente para os revestimentos obtidos sem o AA (Tabela 2).

Tabela 6: Porcentagem em massa normalizada de Zn e Ni medida ao longo dos revestimentos (Figura 28) de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com e sem AA em solução

Co-depósitos	Regiões ao longo do revestimento					
	Próximo ao substrato (% em massa)		Centro (% em massa)		Próximo à superfície (% em massa)	
	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni
Zn-Ni	85,87	14,13	86,27	13,73	87,39	12,61
Zn-Ni com AA	85,13	14,87	90,76	9,24	90,87	9,13
Zn-Ni-Fe	89,16	10,84	86,25	13,75	92,07	7,91
Zn-Ni-Fe com AA	88,39	11,61	93,00	7,00	93,49	6,51

Fonte: Elaborado pelo autor.

De maneira geral, em todos os co-depósitos ocorreu o fenômeno de co-deposição anômala (BRENNER, 1963), onde o Zn representa uma porcentagem mínima de 85,13% (Zn-Ni com AA, próximo ao substrato) em comparação ao Ni. Valores próximos a esta diferença na porcentagem dos elementos também foram obtidos por alguns pesquisadores, como Younan e Oki (1996), Abou-Krishna, Assaf e El-Naby (2009) e El Hajjami *et al.* (2007).

Nota-se que houve pouca variação na fração dos dois elementos no co-depósito de Zn-Ni, mostrando um pequeno aumento do Zn e diminuição do Ni da região próxima ao substrato para a superfície. A baixa variação na porcentagem dos elementos corrobora com dados obtidos por eletrodeposição galvanostática (Figura 11), que mostrou estabilidade na curva de deposição durante o processo, indicando que durante a eletrodeposição ocorreram praticamente as mesmas reações no cátodo.

O co-depósito de Zn-Ni-Fe apresentou um perfil distinto dos demais, onde a fração de Zn diminuiu de 89,16% (próximo ao substrato) para 86,25% (região central) e aumentou para 92,07% (próximo à superfície). Isso demonstra que o início do processo de eletrodeposição do Zn-Ni-Fe favoreceu a descarga de maior teor de Zn em relação ao Ni comparado à região intermediária do revestimento (região central). No entanto, a fração em massa de Zn começa a diminuir em detrimento do Ni em decorrência do efeito da adsorção gradual de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no cátodo, que favorece a formação da fase γ (região central). O aumento na fração de Zn perto da superfície para o Zn-Ni-Fe ocorreu porque o crescimento do filme criado pela camada do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre o substrato (Figura 18) aumenta gradativamente o sobrepotencial de resistência (WINAND, 1992), como mostrado na Figura 11, favorecendo a deposição de Zn em potencial mais catódico.

Os co-depósitos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com AA em solução apresentam um perfil semelhante (embora com diferentes frações dos elementos), ou seja, menor fração de Zn

próximo ao substrato e aumento na fração deste elemento na região central e perto da superfície. Como mencionado, o aumento no teor de Zn se deve ao aumento do sobrepotencial de deposição pela adsorção do complexo na superfície catódica.

A massa do revestimento de Zn-Ni foi de 2,00 mg e do Zn-Ni-Fe foi de 1,75 mg, como mostrado na Tabela 2. A menor massa do revestimento de Zn-Ni-Fe comparada ao Zn-Ni indica que houve uma diminuição na eficiência de deposição, uma vez que a adsorção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no cátodo ocupou sítios ativos que seriam ocupados pelos íons metálicos durante a eletrodeposição. Além disso, o aumento da camada de filme (formado pelo acúmulo de hidróxido precipitado) na superfície durante a eletrodeposição dificultou o transporte de íons em direção ao eletrodo de trabalho, reduzindo a eficiência do processo. Quando o AA foi adicionado à solução, os co-depósitos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe apresentaram o menor valor de massa depositada (0,95 mg para ambos os revestimentos), evidenciando que a adsorção do complexo com os íons no cátodo diminuiu a eficiência do processo de deposição.

5.5 Efeitos da variação na concentração do Fe^{2+} na co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe

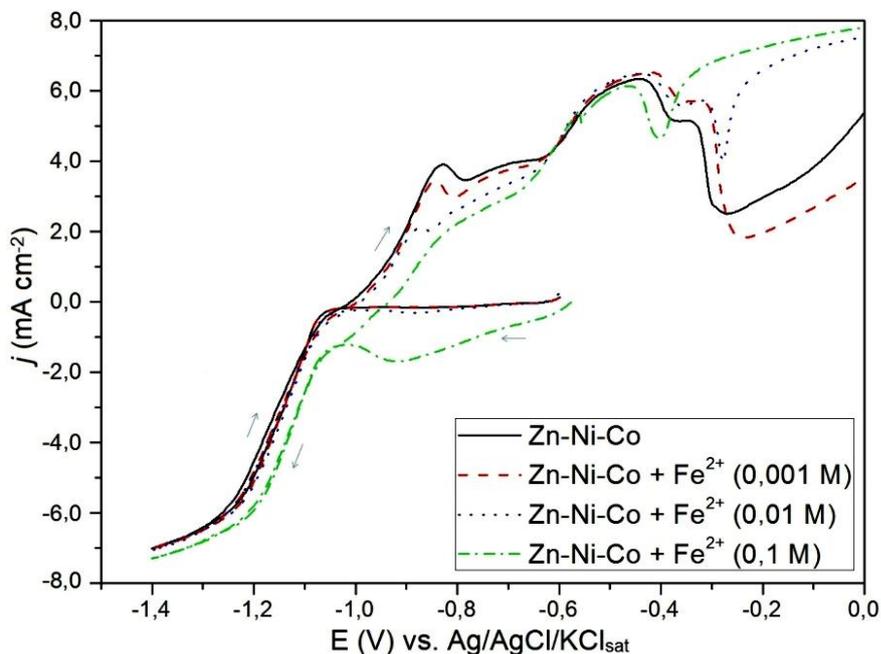
As imagens do MEV (Figura 14) mostraram que o revestimento obtido da co-deposição do Zn-Ni-Fe apresentou maior compactação dos grãos e uniformidade em comparação ao Zn-Ni e Zn-Ni-Co, sendo que este último resultou em um revestimento poroso. Entretanto, a co-deposição do Zn-Ni-Co formou um revestimento com menor potencial de corrosão medido em circuito aberto, mostrando que esta camada protetora confere ao substrato melhor proteção catódica, assim como observado por outros pesquisadores (WYKPIS, 2014; YOUNAN; OKI, 1996).

Neste estudo foi promovida a eletrodeposição do Zn-Ni-Co-Fe com diferentes concentrações de Fe^{2+} no banho, a fim de se verificar os efeitos da oxidação deste cátion no processo de eletrodeposição, buscando um possível avanço na qualidade do revestimento de Zn-Ni-Co, pela diminuição da porosidade e rugosidade.

5.5.1 Análise da adição do Fe^{2+} na co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe por voltametria cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica do Zn-Ni-Co-Fe a partir de diferentes concentrações de Fe^{2+} são mostrados na Figura 30.

Figura 30: Voltametria cíclica utilizando as soluções para obtenção do Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe com concentrações de Fe^{2+} iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M



Fonte: Elaborado pelo autor.

De maneira geral, as curvas no ramo anódico do Zn-Ni-Co-Fe e Zn-Ni-Co apresentam um perfil semelhante, mas com distintas densidades de corrente durante a dissolução. Há uma tendência na diminuição do pico referente à dissolução do Zn puro ou Zn da fase η (primeiro pico de dissolução) quando se aumenta a concentração do Fe^{2+} na solução eletrolítica, assim como a diminuição do ombro entre os dois primeiros picos. Isto evidencia que a formação do Zn puro ou fase η diminui à medida que se aumenta o Fe^{2+} em solução.

Na maior concentração de Fe^{2+} utilizada (0,1 M), a curva do Zn-Ni-Co-Fe tende a assumir um perfil parecido com a curva do Zn-Ni-Fe (Figura 8), principalmente no ramo catódico, onde ocorre a formação do pico que antecede a co-deposição em aproximadamente -0,92 V. Além disso, assim como no Zn-Ni-Fe, a eletrodeposição das ligas ocorre em potencial menos catódico quando comparada às menores concentrações de Fe^{2+} e ao próprio Zn-Ni-Co. Outra característica semelhante é a ausência do pico referente à dissolução do Ni e/ou Co remanescente, em decorrência da dissolução preferencial do Fe que compõe o substrato, assim como observado para o Zn-Ni-Fe. A semelhança entre estes co-depósitos se deve a presença de espécies oxidadas do Fe^{2+} , principalmente o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (como discutido em capítulos anteriores) quando a concentração do Fe^{2+} é igual a 0,1 M.

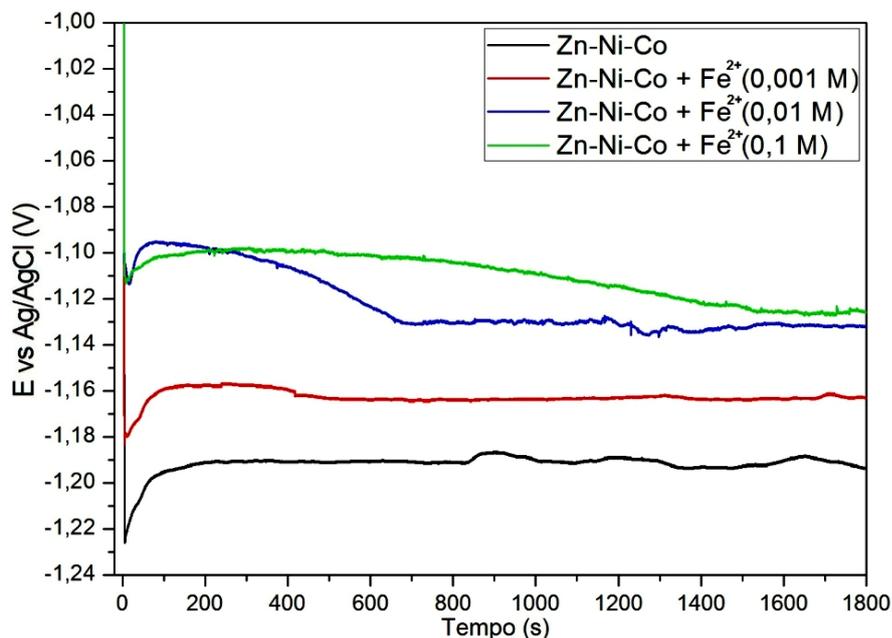
Em relação à formação da fase γ , o ramo anódico do voltamograma mostra que não há uma variação muito significativa no tamanho do pico de dissolução do Zn desta fase (segundo

pico), embora na concentração de 0,1 M de Fe^{2+} , o pico seja suavemente menor em comparação aos demais co-depósitos. A redução significativa no tamanho do primeiro pico e do ombro, a pequena variação no tamanho do segundo pico, além da ausência do pico de dissolução do Ni e/ou Co, mostra que o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ influencia na co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe reduzindo o teor de Zn depositado em relação aos demais metais e também diminuindo a eficiência de deposição durante o processo.

5.5.2 Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni-Co e dos co-depósitos de Zn-Ni-Co-Fe obtidos a partir de concentrações de Fe^{2+} iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M

A Figura 31 mostra as curvas de E (V) x t (s) dos co-depósitos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe obtidos por eletrodeposição galvanostática a partir de diferentes concentrações de Fe^{2+} .

Figura 31: Eletrodeposição galvanostática do Zn-Ni-Co e do Zn-Ni-Co-Fe utilizando concentrações de Fe^{2+} iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M



Fonte: Elaborado pelo autor.

A co-deposição do Zn-Ni-Co ocorre em potencial mais negativo durante todo o processo de eletrodeposição em comparação aos demais co-depósitos. Como descrito anteriormente e mostrado na Figura 11, a presença do Co^{2+} em solução desloca o potencial de deposição para valores mais catódicos, pois a nucleação do Zn-Ni-Co requer maior

sobrepotencial comparado ao Zn-Ni. Entretanto, o aumento gradativo da concentração de Fe^{2+} resulta em um processo de co-deposição em potenciais cada vez mais nobres.

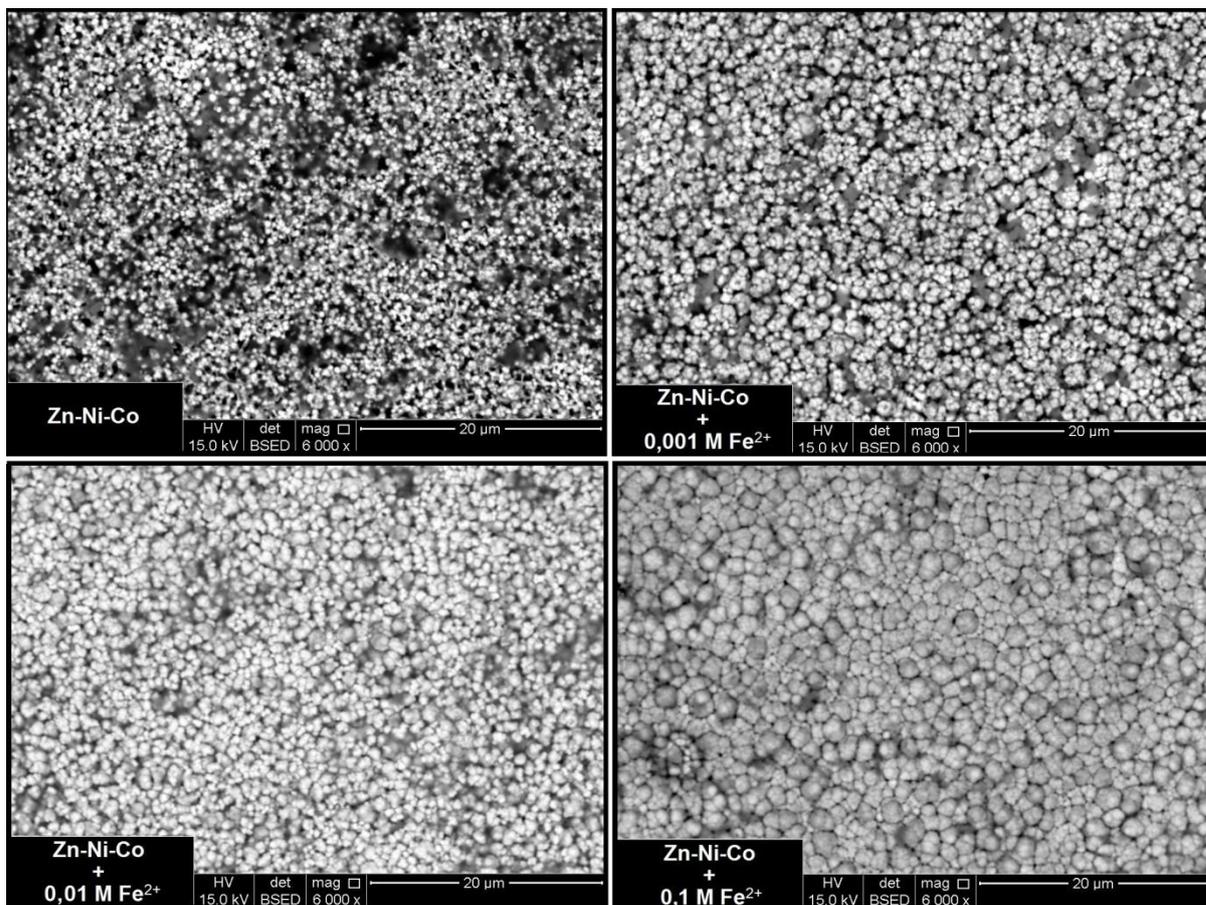
As co-deposições do Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,001 M) ocorrem em potencial praticamente estável durante todo o processo. Esta estabilidade indica que não ocorreu uma variação significativa nas reações de formação das ligas na superfície do cátodo desde o início até o término do processo. Quando é adicionado 0,01 M de Fe^{2+} , o potencial se mantém em valores mais próximos à -1,12 V, no entanto, com oscilação durante a eletrodeposição, que pode estar relacionado aos efeitos da maior concentração de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ comparado à concentração de 0,001 M de Fe^{2+} .

A curva para o Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,1 M) apresenta uma oscilação no valor do potencial ao longo do processo, deslocando-se gradativamente para valores mais negativos durante a eletrodeposição, a partir de aproximadamente 450 s. Claramente, isso se deve a maior concentração de Fe^{2+} , que resulta em mais espécies $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formadas após a oxidação espontânea do Fe^{2+} a Fe^{3+} . Na eletrodeposição do Zn-Ni-Fe mostrada na Figura 11 também ocorreu esta queda gradativa, sendo atribuída ao excesso de partículas do hidróxido sobre o substrato (cátodo), criando uma camada que dificulta a difusão das espécies a partir do seio da solução até a superfície catódica. Esta inibição é conhecida como sobrepotencial de resistência (WINAND, 1992), que resulta no deslocamento do potencial para valores mais negativos, à medida que as partículas do hidróxido vão se acumulando sobre o substrato, como mencionado anteriormente. Cabe ressaltar que na voltametria cíclica este efeito foi negligenciado porque o processo de deposição ocorre mais rapidamente (cerca de 160 s) que na eletrodeposição galvanostática (cerca de 1800 s), não havendo tempo hábil para o acúmulo de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre o cátodo.

5.5.3 Morfologia dos revestimentos obtidos pelas co-deposições do Zn-Ni-Co-Fe

A Figura 32 mostra as imagens da superfície dos revestimentos de ZnNi-Co e Zn-Ni-Co-Fe obtidos a partir de concentrações de Fe^{2+} iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M, através de eletrodeposição galvanostática.

Figura 32: Imagens do MEV da superfície dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe obtidos a partir de concentrações de Fe^{2+} iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Zn-Ni-Co apresenta um tamanho de grão pequeno em comparação aos demais revestimentos de Zn-Ni-Co-Fe, com aspecto esférico, poroso, aparentando um depósito pulverulento, sendo observados alguns vazios ao longo do revestimento. Estas características se devem ao maior sobrepotencial necessário ao processo de eletrocrystalização do Zn-Ni-Co comparado aos co-depósitos contendo o Fe (Figura 31), que acarreta na alta taxa de nucleação e conseqüentemente menor crescimento dos grãos.

Quando se adiciona 0,001 M de Fe^{2+} , os grãos aumentam de tamanho e o revestimento formado pela co-deposição do Zn-Ni-Co-Fe aparenta menor porosidade. Quando a concentração de Fe^{2+} é aumentada para 0,01 M e principalmente 0,1 M, os grãos aumentam ainda mais de tamanho e ficam com aspecto nodular.

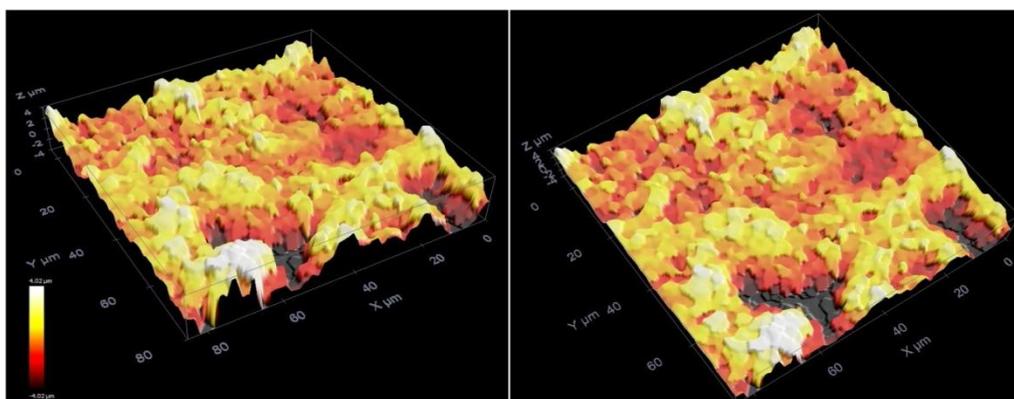
As imagens dos revestimentos de Zn-Ni-Co-Fe mostram que à medida que se aumenta o teor de Fe^{2+} , o co-depósito fica mais compacto e a quantidade de espaços vazios diminui, possivelmente devido ao melhor arranjo dos núcleos, permitindo um crescimento 2D

(WINAND, 1992). O aumento no tamanho dos grãos com o aumento na concentração de Fe^{2+} em solução se deve ao menor sobrepotencial durante o processo de eletrocristalização, como mostrado na Figura 31, resultando na menor taxa de nucleação.

5.5.4 Topografia do Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe

A rugosidade e a porosidade elevada do Zn-Ni-Co pode ser observada na Figura 33.

Figura 33: Topografia do Zn-Ni-Co em duas perspectivas obtidas pelo microscópio óptico confocal, mostrando parte do substrato exposto pela falta do filme protetivo

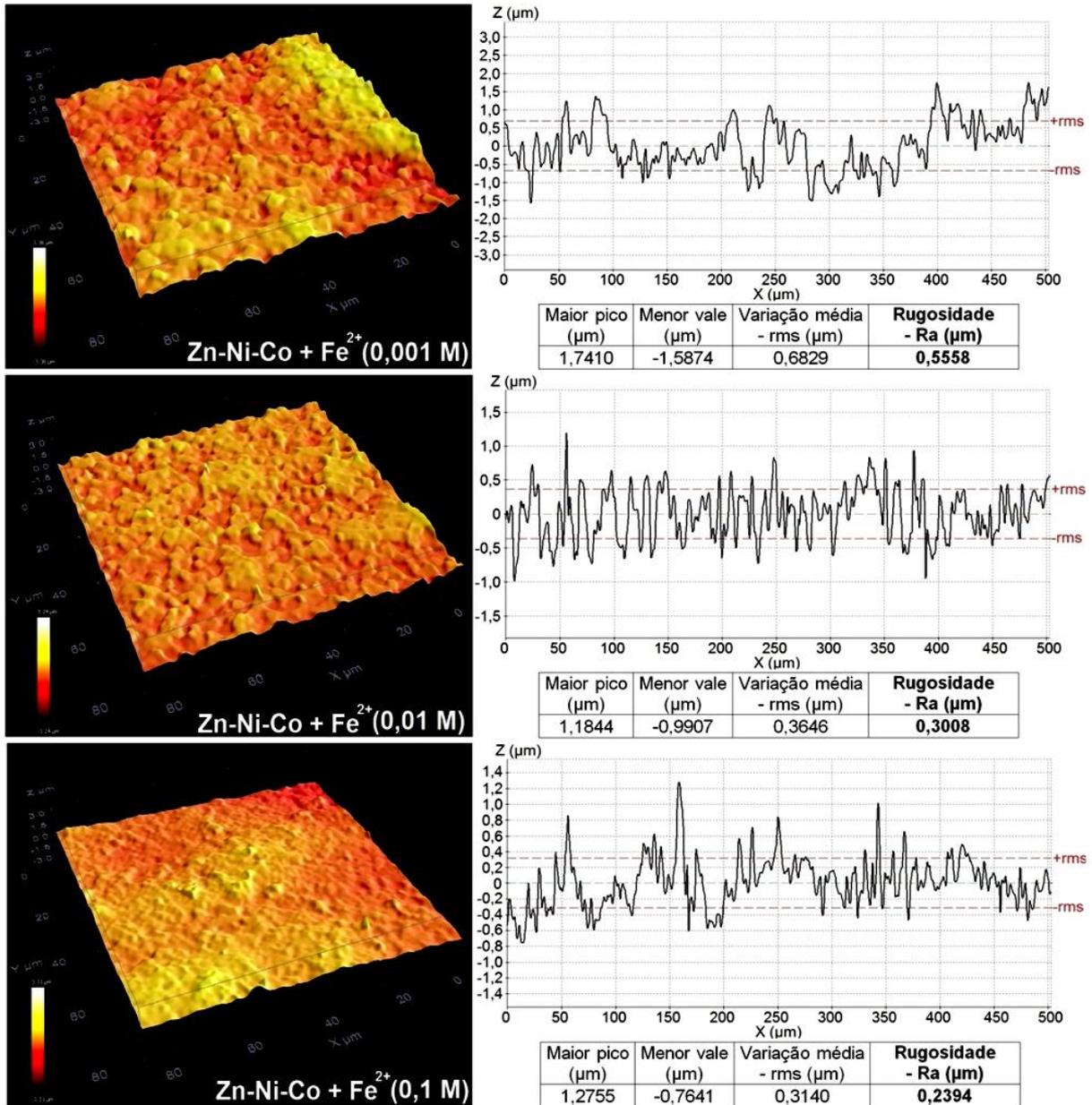


Fonte: Elaborado pelo autor.

Em função da alta taxa de nucleação (grãos pequenos) e crescimento dos grãos sobrepostos uns aos outros, as falhas no revestimento de Zn-Ni-Co ficam evidentes, a ponto de expor parte do substrato pela falta parcial do filme protetivo.

Os defeitos mostrados na Figura 33 se devem ao sobrepotencial elevado para obtenção do Zn-Ni-Co, pois a probabilidade de nucleação aumenta principalmente no topo dos núcleos existentes, que leva ao aumento de defeitos superficiais, como a rugosidade elevada, devido principalmente à presença de uma barreira de energia (barreira de Schwöbel) (HE, 2002), impedindo o salto descendente dos átomos localizados no topo. Quanto maior o sobrepotencial, maior a probabilidade de formação de defeitos, levando a uma evolução característica da orientação preferencial com o potencial aplicado (ZANGARI, 2015). Entretanto, a Figura 34 mostra que a adição de apenas 0,001 M de Fe^{2+} torna o revestimento menos rugoso e ocupa toda a superfície do substrato, não permitindo que o aço base fique exposto.

Figura 34: Imagens do microscópio óptico confocal da topografia dos revestimentos de Zn-Ni-Co-Fe obtidos com concentrações de Fe^{2+} iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M



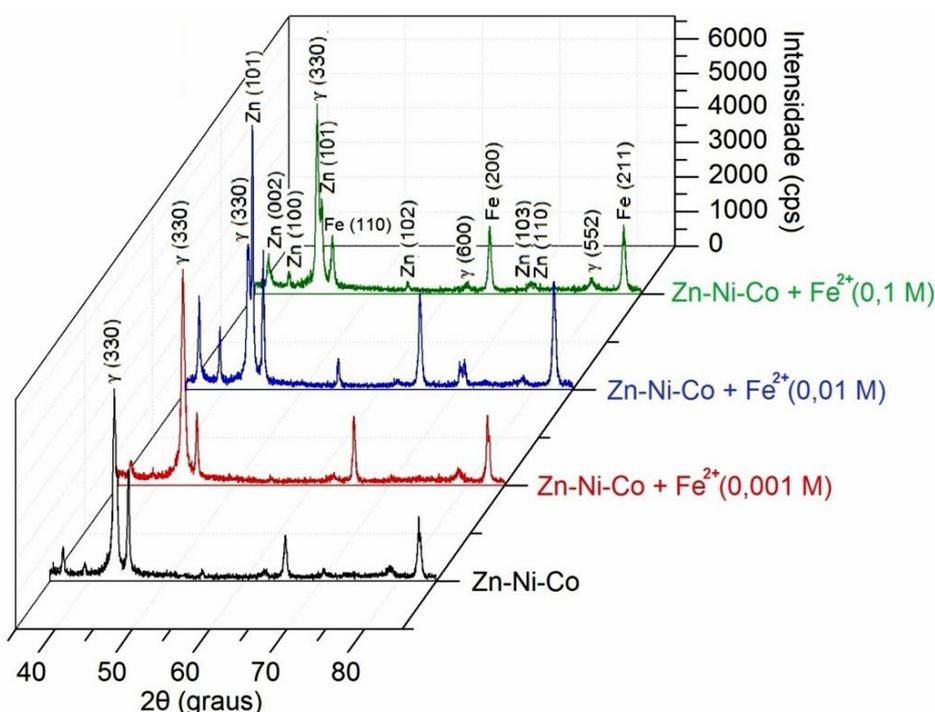
Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando a concentração de Fe^{2+} é aumentada para 0,01 M e principalmente 0,1 M, o revestimento de Zn-Ni-Co-Fe se torna mais plano, como consequência do melhor arranjo dos núcleos formados durante a eletrodeposição, em decorrência da adsorção do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no cátodo, que reduz o sobrepotencial de deposição e, conseqüentemente, permite um crescimento mais uniforme. Isto resulta em um revestimento com rugosidade cada vez menor à medida que se aumenta o teor de Fe^{2+} na solução.

5.5.5 Fases presentes no Zn-Ni-Co-Fe

Os difratogramas da Figura 35 mostram que as fases detectadas pelo DRX em todos os revestimentos foram as seguintes: Zn puro (ou fase η), fase γ ($\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$ e/ou $\text{Zn}_{21}\text{Co}_5$) e o Fe (constituente principal do substrato).

Figura 35: Padrão de Raios-X dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe obtidos com concentrações de Fe^{2+} iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os revestimentos obtidos sem a presença de Fe^{2+} (Zn-Ni-Co) e com 0,001 M de Fe^{2+} em solução apresentaram um perfil muito semelhante, ou seja, pouca diferença em relação às fases formadas. A fase majoritária em ambos os revestimentos foi a γ em detrimento da fase Zn puro (ou η). Esta característica fica evidente pela menor intensidade dos picos referentes ao Zn puro em comparação aos co-depósitos obtidos com maior teor de Fe^{2+} em solução, principalmente pela ausência ou a não visibilidade clara do pico referente ao plano (101) da fase Zn puro em 2θ igual a $43,2^\circ$.

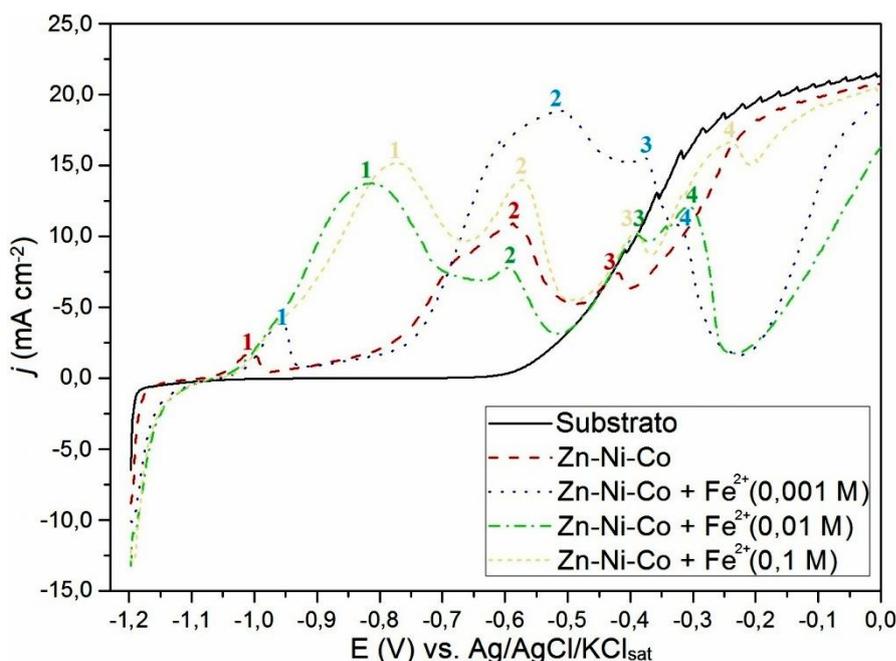
Quando se adiciona 0,01 M de Fe^{2+} em solução surge o pico referente ao plano (101) da fase Zn puro, que pode indicar o aumento no teor desta fase comparado a menor concentração de Fe^{2+} . Além disso, neste co-depósito os picos de difração relacionados ao Zn puro apresentaram maior intensidade comparados aos demais. Entretanto, com a adição de

0,1 M de Fe^{2+} , o pico referente ao plano (101) diminui de tamanho e o pico referente ao plano (330) da fase γ em 2θ igual a $42,8^\circ$ aumenta de tamanho, evidenciando que ocorre um incremento da fase γ em detrimento do Zn puro no co-depósito de Zn-Ni-Co-Fe quando a concentração de Fe^{2+} aumenta de 0,01 M para 0,1 M.

5.5.6 Dissolução anódica dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe

A dissolução do substrato e dos co-depósitos obtidos por eletrodeposição galvanostática através de varredura linear anódica, utilizando solução de Na_2SO_4 (0,5 M), podem ser observadas na Figura 36.

Figura 36: Dissolução anódica dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe obtidos com concentrações de Fe^{2+} iguais a 0,001, 0,01 e 0,1 M, além do substrato de aço



Fonte: Elaborado pelo autor.

No Zn-Ni-Co ocorre a formação de três picos de dissolução e para os co-depósitos de Zn-Ni-Co-Fe surgem quatro picos. Os três primeiros picos em todos os co-depósitos estão associados às seguintes dissoluções: o pico “1” representa a dissolução do Zn puro (ou Zn da fase η), o pico “2” é a dissolução do Zn da fase γ ($\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$ e/ou $\text{Zn}_{21}\text{Co}_5$) e o pico “3” é a dissolução do Co e/ou Ni remanescente, de acordo com as fases detectadas pelo DRX (Figura 35). O pico “4” nos co-depósitos de Zn-Ni-Co-Fe pode indicar a dessorção do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou a oxidação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formado após a redução do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no cátodo durante a

eletrodeposição, o qual não está presente no co-depósito de Zn-Ni-Co, pois não há Fe^{2+} na solução eletrolítica. Além disso, o pico “4” aumenta de tamanho à medida que se aumenta o teor de Fe^{2+} em solução, evidenciando a maior quantidade dos hidróxidos adsorvidos com o aumento de Fe^{2+} .

Os perfis das curvas de dissolução do Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe obtidos com 0,001 M de Fe^{2+} são semelhantes, exceto pela diferença na densidade de corrente anódica para cada pico. Os picos de dissolução do Zn puro (“1”) em ambos os co-depósitos são bem menores comparados aos outros dois co-depósitos, pois a quantidade de Zn puro nestes revestimentos é menor, corroborando com os resultados obtidos pelo DRX (Figura 35). Além disso, o resultado obtido da análise semi-quantitativa dos elementos medidos na superfície dos revestimentos (Tabela 7) mostra que nestes co-depósitos a fração do Zn depositado em relação aos demais elementos foi menor, quando comparado aos outros dois co-depósitos contendo maior teor de Fe^{2+} .

O pico “2” (dissolução do Zn da fase γ) para o Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,001 M) é bem maior que no Zn-Ni-Co. Este aumento no tamanho do pico pode estar relacionado ao maior teor do $Zn_{21}Ni_5$ em comparação ao $Zn_{21}Co_5$, pois a taxa de oxidação é maior para a liga contendo o Ni (ELIAZ; VENKATAKRISHNA; CHITHARANJAN, 2010), que resulta em uma densidade de corrente anódica maior durante a dissolução. A Tabela 7 mostra que a fração em massa do Co no Zn-Ni-Co é bem maior que o Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,001 M), além da fração do Ni para o co-depósito ternário ser menor, ratificando a hipótese de que a fase γ contendo o Co é maior no Zn-Ni-Co.

Tabela 7: Porcentagem em massa normalizada de Zn, Ni e Co da superfície dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe

Co-depósitos	Porcentagem em massa dos elementos		
	Zn (%)	Ni (%)	Co (%)
Zn-Ni-Co	80,73	5,72	13,55
Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,001 M)	82,30	8,07	9,63
Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,01 M)	86,85	8,59	4,56
Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,1 M)	87,93	5,33	6,74

Fonte: Elaborado pelo autor.

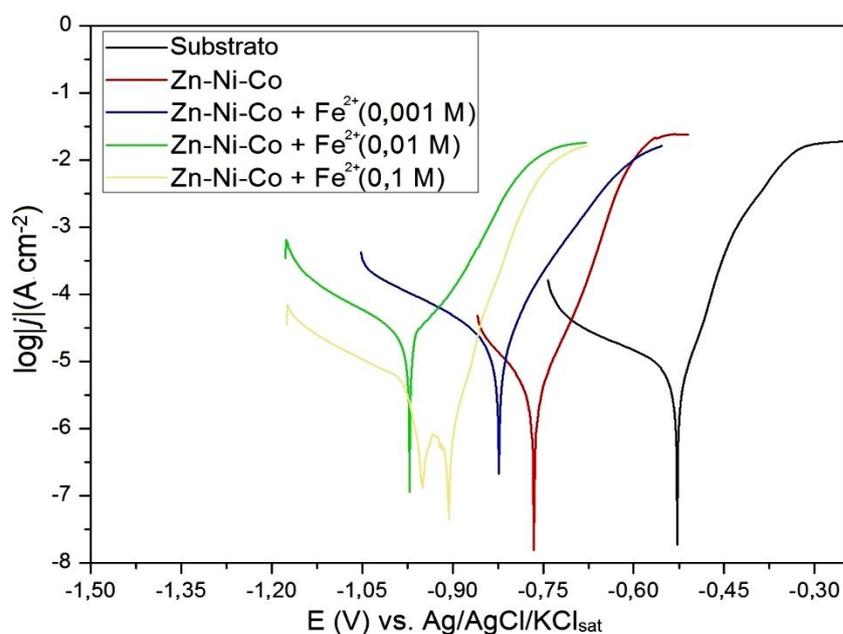
Quando se adiciona 0,01 M e 0,1 M de Fe^{2+} , na Figura 36 percebe-se que os picos de dissolução dos co-depósitos obtidos por eletrodeposição galvanostática apresentam um perfil semelhante, pois o pico de dissolução do Zn puro (“1”) aumenta de tamanho em relação aos outros co-depósitos, indicando que o maior teor do Fe^{2+} favorece a formação do Zn puro (ou

fase η). Isto pode ser observado na Tabela 7, que mostra a maior fração do Zn depositado em relação aos outros elementos para o Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,01 M) e Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,1 M). Como mencionado anteriormente, este resultado contraditório em relação à voltametria cíclica ocorre devido ao aumento no teor do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ acumulado sobre o substrato durante a eletrodeposição galvanostática. Fazendo uma comparação entre os co-depósitos obtidos com 0,01 M e 0,1 M de Fe^{2+} , os picos de dissolução do Zn puro (ou fase η) e da fase γ são maiores para a concentração de 0,1 M. Este aumento na densidade de corrente pode ter ocorrido pelo maior contato da solução de Na_2SO_4 com o revestimento obtido com 0,1 M de Fe^{2+} , pois os grãos maiores e mais uniformes (Figura 32) resultaram em um depósito mais compacto e com menos falhas (porosidade), permitindo uma área maior de contato solução/revestimento (TUKUR; YUSOF; HAJIAN, 2015).

5.5.7 Análise da corrosão

Os ensaios de polarização potenciodinâmica dos revestimentos mostram que os potenciais de corrosão (E_{corr}) de todos os revestimentos são mais negativos que o substrato, garantindo proteção catódica à folha metálica (Figura 37).

Figura 37: Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe, além do substrato de aço



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que os valores do E_{corr} são mais catódicos para os revestimentos obtidos com concentrações de 0,1 M e 0,01 M de Fe^{2+} , devido a maior fração de Zn nestes co-depósitos em relação aos outros metais depositados, como mostrado na Tabela 7. Entretanto, os co-depósitos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,001 M) são menos catódicos devido a maior fração dos metais mais nobres em relação ao Zn, principalmente pela presença da maior fração do Co no Zn-Ni-Co.

A Tabela 8 mostra que a taxa de corrosão do Zn-Ni-Co é menor comparada aos co-depósitos obtidos com a presença do Fe^{2+} em solução.

Tabela 8: Parâmetros de corrosão dos revestimentos de Zn-Ni-Co e Zn-Ni-Co-Fe, determinados através da extrapolação das retas de Tafel (Figura 37) com utilização do software NOVA 2.0.1

Parâmetros de corrosão	Co-depósitos			
	Zn-Ni-Co	Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,001 M)	Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,01 M)	Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,1 M)
E_{corr} (V)	- 0,76	- 0,78	- 1,05	- 0,91
j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	3,075	4,964	4,873	3,787
Taxa de corrosão (mm ano^{-1})	0,092	0,148	0,146	0,113
Resistência de polarização ($\text{k}\Omega$)	23.845	16.668	12.775	16.065

Fonte: Elaborado pelo autor.

A menor taxa de corrosão do Zn-Ni-Co pode estar relacionada à maior fração da fase $\text{Zn}_{21}\text{Co}_5$, pois a taxa de corrosão de revestimentos contendo esta fase é menor quando comparada ao $\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$ (TUKUR; YUSOF; HAJIAN, 2015). Além disso, outro fator influente na redução da taxa de corrosão é o menor tamanho dos grãos depositados, como mostrado na Figura 32 para o Zn-Ni-Co, porque os contornos de grãos são regiões de corrosão preferenciais, onde o teor de átomos ativos é maior, favorecendo a formação de camadas de passivação nestas regiões (TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016). Entretanto, como mostrado na Figura 33, a elevada porosidade do revestimento de Zn-Ni-Co expõe parte do substrato, que prejudica sua proteção contra corrosão. Isto fica evidente na Figura 36, onde o substrato começa a se oxidar em potencial menos anódico no revestimento de Zn-Ni-Co (aproximadamente -0,40 V) em comparação aos demais co-depósitos obtidos com o Fe^{2+} em solução, pois durante a varredura anódica, a solução atinge mais rapidamente o substrato pelos poros.

Quando se adiciona o Fe^{2+} em solução, os revestimentos se tornam menos porosos e mais compactos (Figura 32 e 34), principalmente nas maiores concentrações, criando uma

barreira protetiva mais efetiva. A Figura 36 mostra que a oxidação do substrato nos co-depósitos obtidos com Fe^{2+} em solução começa em potenciais mais anódicos que o Zn-Ni-Co, ou seja, em aproximadamente -0,22 V. Isto não está relacionado somente a diminuição da porosidade, mas também pela presença do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorvido e/ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que atua como uma barreira ao processo de oxidação, pois a dessorção ocorre em potencial de aproximadamente -0,37 V e antecede o processo de oxidação do substrato.

Mesmo com E_{corr} mais catódicos, os revestimentos de Zn-Ni-Co-Fe obtidos com 0,01 e 0,1 M de Fe^{2+} apresentaram menor taxa de corrosão que o Zn-Ni-Co + Fe^{2+} (0,001 M) (Tabela 8), podendo estar relacionada à maior fração do Zn no depósito, que se oxida e forma uma camada de passivação, como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e ZnO, criando uma barreira protetiva (TOURI *et al.*, 2017; TAFRESHI; ALLAHKARAM; FARHANGI, 2016).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Zn-Ni, Zn-Ni-Fe e Zn-Ni-Co apresentaram o fenômeno de co-deposição anômala, sendo que o revestimento de Zn-Ni-Co foi poroso e com tamanho de grão pequeno em comparação aos outros dois revestimentos, além de fornecer a melhor proteção catódica, já o Zn-Ni-Fe foi plano e compacto, mas com tamanho de grão maior que o Zn-Ni-Co.

O Fe^{2+} não influenciou significativamente o processo de eletrodeposição quando adicionado à solução eletrolítica para obtenção do co-depósito de Zn-Ni-Fe após ensaios de voltametria cíclica, utilizando os parâmetros deste experimento. A influência no processo de eletrodeposição ocorreu após a oxidação espontânea do Fe^{2+} à Fe^{3+} , e consequente formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à medida que a solução se manteve em repouso antes dos ensaios. O aumento na quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em solução resultou na maior inibição ao processo de eletrodeposição, atuando de duas maneiras: primeiramente pela adsorção no cátodo, ocupando sítios ativos que seriam ocupados por íons metálicos, e posteriormente pelo aumento da resistência de polarização, devido ao acúmulo das partículas do hidróxido sobre o substrato. Além disso, a alteração na atividade dos íons em solução, devido à inibição do $\text{Fe}(\text{OH})_3$, resultou em um revestimento mais compacto, plano e com menor rugosidade para o Zn-Ni-Fe comparado ao Zn-Ni.

Os co-depósitos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe obtidos com a presença de ácido ascórbico (AA) em solução mostraram mecanismos de reações no cátodo semelhantes, sendo influenciadas pela adsorção do composto orgânico. O AA também influenciou no aumento do teor de Zn co-depositado, devido ao elevado sobrepotencial de deposição pela adsorção de complexos no cátodo. Por fim, os revestimentos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe na presença de AA em solução foram mais compactos e com menor rugosidade em comparação aos co-depósitos obtidos sem o composto orgânico em solução.

Após os ensaios para obtenção do Zn-Ni-Co-Fe, pôde-se constatar que o aumento no teor de Fe^{2+} alterou o mecanismo de reação no cátodo, devido a maior quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado após a oxidação espontânea do cátion metálico. Assim como nos ensaios para obtenção do Zn-Ni-Fe, o co-depósito quaternário apresentou diferentes teores das fases Zn puro (ou η) e γ com a variação na concentração do Fe^{2+} . Com o aumento no teor de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no banho e consequente adsorção no cátodo durante a eletrodeposição, o Zn-Ni-Co-Fe apresentou um depósito mais compacto e com tamanho de grão maior, devido ao menor sobrepotencial de deposição, que acarretou na menor taxa de nucleação dos grãos. Isto resultou na diminuição da rugosidade e porosidade do revestimento em comparação ao

Zn-Ni-Co, não permitindo a exposição do aço base como no co-depósito ternário. Entre os co-depósitos de Zn-Ni-Co-Fe, o revestimento obtido com a maior concentração de Fe^{2+} (0,1 M) resultou na menor taxa de corrosão, entretanto, o E_{corr} foi o menor quando a concentração foi de 0,001 M.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Quantificar o teor de Fe(OH)_3 associado os efeitos das partículas no processo de co-deposição do Zn-Ni-Fe, a fim de se verificar as quantidades exatas deste hidróxido que influenciam no processo de eletrodeposição e as consequências na formação dos grãos sobre folha metálica.

Verificar a influência de diferentes concentrações do ácido ascórbico em solução durante a eletrodeposição de co-depósitos de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe, visando uma melhora na qualidade dos revestimentos em termos de diminuição da rugosidade, através do efeito deste composto orgânico como aditivo no processo.

Analisar o tempo de repouso da solução para obtenção do Zn-Ni-Co-Fe, fixando a concentração de Fe^{2+} , assim como foi realizado neste experimento para o Zn-Ni-Fe, para comparação com os resultados obtidos a partir da variação na concentração deste cátion metálico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-KRISHA, M. M. Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 4, p. 1035-1048, 2005.

ABOU-KRISHA, M. M.; RAGEH, H. M.; MATTER, E. A. Electrochemical studies on the electrodeposited Zn-Ni-Co ternary alloy in different media. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 15, p. 3739-3746, 2008.

ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; EL-NABY, S. A. Electrodeposition and characterization of zinc-nickel-iron alloy from sulfate bath: influence of plating bath temperature. *Journal Solid State Electrochemistry*, v. 13, n. 6, p. 879-885, 2009.

ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; EL-NABY, S. A. Electrodeposition behavior of zinc-nickel-iron alloys from sulfate bath. *Journal Coatings Technology Research*, v. 6, n. 3, p. 391-399, 2009.

ABOU-KRISHA, M. M. Influence of Ni²⁺ concentration and deposition potential on the characterization of thin electrodeposited Zn–Ni–Co coatings. *Materials Chemistry and Physics*, v. 125, n. 3, p. 621-627, 2011.

ABOU-KRISHA, M. M. Effect of pH and current density on the electrodeposition of Zn–Ni–Fe alloys from a sulfate bath. *Journal Coatings Technology Research*, v. 9, n. 6, p. 775-783, 2012.

ADDI, Y.; KHOUIDER, A. Zinc-nickel codeposition in sulfate solution combined effect of cadmium and boric acid. *International Journal of Electrochemistry*, v. 2011, p. 1-7, 2011.

ANANTH, M. V.; PARTHASARADHY, N. V. Hydrogen evolution characteristics of electrodeposited Ni-Zn-Fe coatings in alkaline solutions. *International journal of hydrogen energy*, v. 22, n. 8, p. 747-751, 1997.

BAJAT, J. B.; MIŠKOVIC-STANKOVIC, V. B.; KACAREVIC-POPOVI, Z. The influence of steel surface modification by electrodeposited Zn–Fe alloys on the protective behaviour of an epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, v. 47, n. 1, p. 49-54, 2003.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2^a ed., New York: Wiley & Sons, 2000a.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Kinetics of Electrode Reactions. In Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2^a ed., New York: Wiley & Sons, 2000b.

BARNES, S. C., STOREY, G. G.; PICK, H. J. The structure of electrodeposited copper – III: The effect of current density and temperature on growth habit. *Electrochimica Acta*, v. 2, n. 1-3, p. 195-204, 1960.

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

BUTLER, J. N.; COGLEY, D. R. *Ionic equilibrium: solubility and pH calculations*. Cambridge: John Wiley & Sons, 1998.

BYK, T. V.; GAEVSKAYA, T. V.; TSYBULSKAYA, L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 24, p. 5817-5823, 2008.

CARDOSO, L. J. B. *Estudo comparativo do efeito dos aditivos orgânicos ENSA-6 e Ronastan TP-SR na eletrodeposição de estanho a partir de banhos ácidos sobre aço*. 2010. 110 p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – EEIMVR, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ.

CHANG, L. M.; CHEN, D.; LIU, J. H.; ZHANG, R. J. Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 479, n. 1-2, p. 489-493, 2009.

CHASSAING, E.; WIART, R. Electrocrystallization mechanism of Zn-Ni alloys in chloride electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 37, n. 3, p. 545-553, 1992.

CHITHARANJAN, A. H.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 7, p. 2031-2041, 2010.

CHU, Q.; WANG, W.; LIANG, J.; HAO, J.; ZHEN, Z. Electrodeposition of high Co content nanocrystalline Zn-Co alloys from a chloride-based ionic liquid. *Materials Chemistry and Physics*, v. 142, n. 2-3, p. 539-544, 2013.

DAHMS, H.; CROLL, I. M. The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 112, n. 8, p. 771-775, 1965.

DAVIES, M. B.; AUSTIN, J. e PATRIDGE, D. A. *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*. 1st ed., Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1991.

DE GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Co-Zn electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11-12, p. 1775-1779, 1994.

DIKICI, T.; CULHA, O.; TOPARLI, M. Study of the mechanical and structural properties of Zn-Ni-Co ternary alloy electroplating. *Journal Coatings Technology Research*, v. 7, n. 6, p. 787-792, 2010.

DINI, J. W. *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*. Park Ridge Noyes: Publications, 1993.

EL HAJJAMI, A.; GIGANDET, M. P.; DE PETRIS-WERY, M.; CATONNE, L. C.; DUPRAT, J. J.; THIERY, L.; RAULIN, F.; POMMIER, N.; STARCK, B.; REMY, P. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 2, p. 480-489, 2007.

EBADI, M.; BASIRUN, W. J.; ALIAS, Y.; MAHMOUDIANA, R. M. Normal and anomalous codeposition of Ni-Co-Fe-Zn alloys from EMIC/EG in the Presence of an External Magnetic Field. *The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 42, n. 8, p. 2402-2410, 2011.

EBADI, M.; BASIRUN, W. J.; ALIAS, Y.; MAHMOUDIANA, R. M.; LENG, S. Y. Investigation of electrodeposition of Ni-Co-Fe-Zn alloys in DMSO with MHD effect. *Materials Characterization*, v. 66, p. 46-55, 2012.

EL-CHIEKH, F.; EL-HATY, M. T.; MINOURA, H.; MONTASER, A. A. Electrodeposition and characterization of Cu-Ni-Zn and Cu-Ni-Cd alloys. *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 14, p. 2857-2864, 2005.

ELIAZ, N.; VENKATAKRISHNA, K.; CHITHARANJAN HEGDE, A. Electroplating and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 7, p. 1969-1978, 2010.

FEI, J.; WILCOX, G. D. Electrodeposition of Zn-Co Alloys with pulse containing reverse current. *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 13, p. 2693-2698, 2005.

FISCHER, H. *Electrolytic deposition and electrocrystallization of metals*. 1^a ed., Berlin: Springer, 1954.

FISCHER, H. Wirkungen der inhibatoren bei der elektrokristallisation: übersicht über den gegenwärtigen stand der forschung. *Electrochimica Acta*, v. 2, p. 50-91, 1960.

FUKUSHIMA, H.; AKIYAMA, T.; HIGASHI, K. Electrodeposition behavior of zn-ni alloys from sulfate baths over a wide range of current density. *Metallwissenschaft - Technik*, v. 42, n. 3, p. 242-247, 1988.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York: Springer, 2011.

GANESAN, P.; KUMARAGURU, S. P.; POPOV, B. N. Development of Zn–Ni–Cd coatings by pulse electrodeposition process. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 6, p. 3658-3669, 2006.

GHAFAARI, M.; SAITO, M.; HIROSE, Y.; NAKAMURA, Y. Investigation of Zn-Fe alloy coating. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. B76, p. 306-397, 1993.

GNANAMUTHU, R. M.; LEE, C. W. Electrochemical lithium storage performance of ternary Zn–Co–Ni alloy thin film as negative electrodes by electrodeposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 36, p. 8933-8936, 2011.

GNANAMUTHU, R. M.; MOHAN, S.; SARAVANAN, G.; CHANG W. L. Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn–Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 513, p. 449-454, 2012.

GÓMEZ, E.; ALCOBE, X.; VALLÉS, E. Characterisation of zinc + cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 505, n. 1-2, p. 54-61, 2001.

GUIMARÃES, L. *Estudo da Especificação Química do Fe^{3+} e Fe^{2+} em Meio Aquoso a Partir de Cálculos DFT: Implicações para o Mecanismo de Oxidação da Pirita*. 2005. 106 p. (Dissertação de Mestrado em Química – Físico-Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

HAMMAMI, O.; DHOUBI, L.; TRIKI, E. Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behavior in chloride solution. *Surface and Coatings Technology*, v. 203, n. 19, p. 2863-2870, 2009.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. *Handbook of Chemistry and Physics*, 94th edition, CRC Press, 2014.

HE, Y.; BORGUET, E. Effect of local environment on nanoscale dynamics at electrochemical interfaces: Anisotropic growth and dissolution in the presence of a step providing evidence for a Schwoebel–Ehrlich barrier at solid/liquid interfaces. *Faraday Discuss*, v. 121, p. 17-25, 2002.

HEUSLER, K. E. Multicomponent electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 41, n. 3, p. 411-418, 1996.

HIGASHI, K.; FUKUSHIMA, H.; TAKAYUSHI, V.; ADANIYA, T.; MATSUDO, K. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt. *Journal Electrochemical Society*, v. 128, n. 10, p. 2081-2085, 1981.

HOARE, J. P. Boric acid as a catalyst in nickel plating solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 134, n. 12, p. 3102-3103, 1987.

ICHIRO, S.; MASAOKI, E. The development of the corrosion resistance of a Fe-Zn alloy coating on the basis of the behaviour of the corrosion product. *Corrosion Science*, v. 26, n. 5, p. 349-355, 1986.

KOURA, N.; ENDO, T.; IDEMOTO, Y. The electrodeposition of amorphous Co-Zn alloy from ambient temperature molten salt electrolytes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 205-207, n. 2, p. 650-655, 1996.

LAMBERT, M. R.; HART, R. G.; TOWNSEND, H. E. *Corrosion mechanisms of Zn-Ni alloy coatings*. In: *Automotive Corrosion and Prevention Conference*, Warrendale - PA. Proceedings of second Automotive Corrosion and Prevention Conference, 1983.

LODHI, Z. F.; MOL, J. M. C.; HOVESTAD, A.; TERRYN, H.; DE WIT, J. H. W. Electrodeposition of Zn–Co and Zn–Co–Fe alloys from acidic chloride electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 1, p. 84-90, 2007.

MATLOSZ, M. Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 140, n. 8, 2272-2279, 1993.

MIRANDA, F. J.; BARCIA, O. E.; DIAZ, S. L.; MATTOS, O. R.; WIART, R. Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 41, n. 7-8, p. 1041-1049, 1996.

MIRZAEI, O.; SHAFYEI, A.; GOLOZAR, M. A.; SHOKROLLAHI, H. Influence of MoO₃ and V₂O₅ co-doping on the magnetic properties and microstructure of a Ni-Zn ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 461, n. 1-2, p. 312-315, 2008.

MONHEMIUS, A. Precipitation Diagrams for Metal Hydroxides Sulfides Arsenates and Phosphates. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, v. 86, section C, p. 202-206, 1977.

MORGAN, B.; LAHAV, O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution-basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, v. 68, n. 11, p. 2080-2084, 2007.

OLIVEIRA, E. M. *Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga de Zn-Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes de Zn-Ni.* 2008. 109 p. (Tese de Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

ORDINE, A. P.; DIAZ, S. L.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 17-18, p. 2815-2823, 2004.

PETRAUSKAS, A.; GRINCEVICIENE, L.; CESUNIENE, A.; JUSKENAS, R. Studies of phase composition of Zn-Ni alloy obtained in acetate chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping. *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 5, p. 1189-1196, 2005.

PETRAUSKAS, A.; GRINCEVICIENE, L.; CESUNIENE, A.; JUSKENAS, R. Influence of Co²⁺ and Cu²⁺ on the phase composition of Zn-Ni alloy. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 27, p. 6135-6139, 2006a.

PETRAUSKAS, A.; GRINCEVICIENE, L.; CESUNIENE, A.; JUSKENAS, R. Study of phase composition of Zn–Ni alloy electrodeposited in acetate–chloride electrolyte at a temperature of 50 °C. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 20, p. 4204-4209, 2006b.

PLIETH, W. *Electrochemistry for Materials Science*. 1^a ed., Amsterdam: Elsevier, 2008.

POULADI, S.; SHARIAT, M. H.; BAHROLOLOOM, M. E. Electrodeposition and characterization of Ni–Zn–P and Ni–Zn–P/nano-SiC. *Surface and Coatings Technology*, v. 213, n. 1, p. 33-44, 2012.

PRAVEENKUMAR, C. M.; VENKATESHA, T. V.; VATHSALA, K.; NAYANA, K. O. Electrodeposition and corrosion behavior of Zn-Ni and Zn-Ni-Fe₂O₃ coatings. *Journal Coatings Technology Research*. v. 9, n. 1, p. 71-77, 2012.

RAMANAUSKAS, R. Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion. *Applied Surface Science*, v. 153, n. 1, p. 53-64, 1999.

RAMANAUSKAS, R.; GUDAVICIUTE, L.; DIAZ-BALLOTE, L.; BARTOLO-PEREZ, P.; QUINTANA, P. Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy Electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, v. 140, n. 2, p. 109-115, 2001.

RAMANAUSKAS, R.; QUINTANA, P.; MALDONADO, L.; POMÉS, R.; PECH-CANUL, M. A. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 92, n. 1-2, p. 16-21, 1997.

ROBERT, J. B. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, v. 2, 1990.

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

ŞAHİN, E. A.; KARDAŞ, G. Cobalt-modified nickel-zinc catalyst for electrooxidation of methanol in alkaline medium. *Journal Solid State Electrochemistry*, v. 17, n. 11, p. 2871-2877, 2013.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. *Modern Electroplating*. 5^a ed., Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3^a ed., New York: Wiley-Interscience, 1996.

SZCZYGIEŁ, B.; LASZCZYŃSKA, A.; TYLUS, W. Influence of molybdenum on properties of Zn–Ni and Zn–Co alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, n. 9-10, p. 1438-1444, 2010.

TAFRESHI, M.; ALLAHKARAM, S. R.; FARHANGI, H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn–Ni alloy coatings. *Materials Chemistry and Physics*, v. 183, n. 1, p. 263-272, 2016.

TOMIĆ, M. V.; PETROVIĆ, M. M.; STANKOVIĆ, S.; STEVANOVIĆ, S. I.; BAJAT, J. B. Ternary Zn–Ni–Co alloy: anomalous codeposition and corrosion stability. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 80, p. 73-86, 2015.

TOURI, F.; SAHARI, A.; ZOUAOU, A.; DEFLORIAN, F. Detection and characterization of ZnO on a passive film of pure zinc. *International Journal of Electrochemical Science*, v.12, p. 10813-10823, 2017.

TUKUR, S. A.; YUSOF, N. A.; HAJIAN, A. R. Linear sweep anodic stripping voltammetry: Determination of Chromium (VI) using synthesized gold nanoparticles modified screen-printed electrode. *Journal of Chemical Sciences*, v. 127, n. 6, p. 1075-1081, 2015.

VASSILEV, G. P. Thermodynamics of the ternary Co-Ni-Zn F.C.C. solutions. *Journal of Alloys and Compound*, v. 176, n. 2, p. 295-299, 1991.

VETTER, K. J. *Electrochemical Kinetics: Theoretical Aspects*. 1^a ed., London: Academic Press, 1967.

WINAND, R. Electrocrystallization - theory and applications. *Hydrometallurgy*, v. 29, n. 1-3, p. 567-598, 1992.

WYKPIS, K. Influence of Co^{2+} ions concentration in a galvanic bath on properties of electrolytic Zn–Ni–Co coatings. *Surface and Interface Analysis*, v. 46, n. 10-11, p. 746-749, 2014.

YOUNAN, M. M.; FADALI, O. A.; ALY, I. H. M.; OKI, T. Polarization phenomena during Zn-Ni-Fe alloy electrodeposition in acid chloride bath. *Materials Transactions*, v. 37, n. 12, p. 1763-1767, 1996.

YOUNAN, M. M.; OKI, T. Electrodeposition of Zn-Ni-Fe alloy in acidic chloride bath with separated anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 26, n. 5, p. 537-541, 1996.

YOUNAN, M. M. Surface microstructure and corrosion resistance of electrodeposited ternary Zn-Ni-Co alloy. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, n. 1, p. 55-60, 2000.

ZANGARI, G. Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology coatings. *Coatings*, v. 5, n. 2, p. 195-218, 2015.

ZHANG, Z.; LENG, W. H.; SHAO, H. B.; ZHANG, J. Q.; WANG, J. M.; CAO, C. N. Study on the behavior of Zn-Fe alloy electroplating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 516, n. 1-2, p. 127-130, 2001.

ANEXO

Publicações científicas em periódicos:

OLIVEIRA, R. P.; BERTAGNOLLI, D. C.; DA SILVA, L.; FERREIRA, E. A.; PAULA, A. S.; DA FONSECA, G. S. Effect of Fe and Co co-deposited separately with Zn-Ni by electrodeposition on ASTM A624 steel. *Applied Surface Science*, v. 420, p. 53-62, 2017.

OLIVEIRA, R. P.; BERTAGNOLLI, D. C.; FERREIRA, E. A.; DA SILVA, L.; PAULA, A. S. Influence of Fe²⁺ oxidation and its antioxidant ascorbic acid as additive in Zn-Ni-Fe electrodeposition process on a low carbon steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 349, p. 874-884, 2018.