

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INFLUÊNCIA DO SORBITOL NA
LIGA Zn-Co ELETRODEPOSITADA
SOBRE O AÇO BAIXO CARBONO (NBR6665)**

Pedro Henrique Galvani Ribeiro

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise de Castro Bertagnolli



PEDRO HENRIQUE GALVANI RIBEIRO

INFLUÊNCIA DO SORBITOL NA LIGA Zn-Co ELETRODEPOSITADA
SOBRE O AÇO BAIXO CARBONO (NBR6665)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, campus Volta Redonda, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Processamento e caracterização de materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise de Castro Bertagnolli.

VOLTA REDONDA
2019

PEDRO HENRIQUE GALVANI RIBEIRO

**INFLUÊNCIA DO SORBITOL NA LIGA Zn-Co ELETRODEPOSITADA
SOBRE O AÇO BAIXO CARBONO (NBR6665)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, campus Volta Redonda, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Processamento e caracterização de materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise de Castro Bertagnolli.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dr^a. Izabel de Oliveira da Mota
Unifoa – Centro Universitário de Volta Redonda

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira
Universidade Federal Fluminense

VOLTA REDONDA
2019

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, principalmente meus pais Nelci Gonçalves Ribeiro e Carla de Paula Galvani, por todo apoio que sempre me deram.

À minha querida e grande amiga e orientadora professora Denise de Castro Bertagnolli, que acreditou em mim novamente estando comigo desde a graduação.

Aos professores Patrícia Alves Carneiro, Ladário da Silva e Elivelton Alves Ferreira, pela disposição de tempo, apoio para utilização dos equipamentos de caracterização, e pelo conhecimento repassado.

Ao Mestre Renier Pereira de Oliveira pelo apoio e suporte na realização desse projeto.

A todos os amigos que, direta ou indiretamente, me ajudaram com esse projeto e estiveram sempre comigo.

Ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM), do ICEx/UFF/Volta Redonda, pela realização das análises do microscópio óptico confocal.

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), do ICEx/UFF/Volta Redonda, pelas análises de metais.

Ao Laboratório de Química Analítica e Química Ambiental (LQAQA), do ICEx/UFF/Volta Redonda, pelo uso do potenciostato.

Ao Laboratório de Pesquisa da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN)/Volta Redonda pela utilização do Microscópio eletrônico de varredura.

Ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X (LMDRX), do Instituto de Física/UFF/Niterói pelo uso do difratômetro.

RESUMO

As ligas de Zn-Co podem ser utilizadas como revestimentos de substratos metálicos, conferindo melhorias em algumas propriedades do material quando comparadas aos metais puros, principalmente em relação à inibição da corrosão. Através da eletrodeposição é possível obter ligas de Zn-Co para o revestimento de substratos a partir de soluções eletrolíticas que contenham substâncias que melhorem a qualidade do revestimento. Entre essas substâncias estão os compostos orgânicos, que podem alterar o aspecto visual, as propriedades morfológicas e mecânicas do depósito. Assim o objetivo deste estudo foi verificar a influência do sorbitol em diferentes concentrações, sendo adicionado juntamente à solução eletrolítica contendo $ZnSO_4$ e $CoSO_4$ em meio ácido, para que a liga Zn-Co fosse depositada eletroliticamente sobre o aço NBR6665, através da eletrodeposição. A caracterização dos revestimentos foi realizada utilizando-se as técnicas de Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma acoplado Indutivamente (ICP OES) para a quantificação dos metais depositados; o Microscópio Óptico Confocal para verificar a rugosidade do revestimento; o Difratorômetro de raios-X (DRX) para verificar as fases formadas durante a eletrodeposição; o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para analisar a eficácia da deposição, bem como a técnica de Voltametria de Varredura Linear Anódica (VCLA) para realizar a dissolução da liga. Com a análises dos resultados pode-se perceber que o sorbitol influencia na formação do revestimento obtido, atuando como inibidor no processo de eletrodeposição, através de diferentes mecanismos. E com isso pode-se observar um teor maior de zinco na fase η ou zinco puro nos revestimentos e um teor menor da fase γ ($Zn_{21}Co_5$), contribuindo para a formação de um revestimento mais compacto, menos rugoso e menos poroso, promovendo a formação de grãos menores e orientados devido ao seu efeito como aditivo, mostrando a importância da utilização de um aditivo orgânico durante o processo de eletrodeposição.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Liga Zn-Co; sorbitol; caracterização do depósito.

ABSTRACT

The Zn-Co alloys can be used as metal substrate coatings, enhancing some properties of the material as compared to pure metals, especially in relation to corrosion inhibition. Through electrodeposition it is possible to obtain Zn-Co alloys for the coating of substrates from electrolytic solutions containing substances that improve the quality of the coating. Among these substances are organic compounds, which can alter the visual appearance, the morphological and mechanical properties of the deposit. Thus the objective of this study was to verify the influence of sorbitol in different concentrations, being added together to the electrolytic solution containing ZnSO_4 and CoSO_4 in acid medium, so that the Zn-Co alloy was deposited electrolytically on the steel NBR6665, through the electrodeposition. The characterization of the coatings was performed using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP OES) techniques for the quantification of deposited metals; the Confocal Optical Microscope to check the roughness of the coating; X-ray diffractometer (XRD) to verify the phases formed during the electrodeposition; the Scanning Electron Microscope (SEM) to analyze the deposition efficiency as well as the Linear Anode Scanning Voltammetry (VVA) technique to perform the dissolution of the alloy. With the analysis of the results it can be noticed that sorbitol influences the formation of the obtained coating, acting as inhibitor in the process of electrodeposition, through different mechanisms. A higher content of zinc in the η phase or pure zinc in the coatings and a lower content of the γ ($\text{Zn}_{21}\text{Co}_5$) phase can be observed, contributing to the formation of a more compact, less rough and less porous coating, promoting formation of smaller grains and oriented due to its effect as an additive, showing the importance of the use of an organic additive during the electrodeposition process.

Keywords: Electrodeposition; Zn-Co alloy; sorbitol; deposit characterization.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS,	p. 9
LISTA DE TABELAS,	p. 11
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS,	p. 12
1 INTRODUÇÃO,	p. 13
2 OBJETIVOS,	p. 15
2.1 Objetivo Geral,	p. 15
2.2 Objetivos Específicos,	p. 15
3 REVISÃO DA LITERATURA,	p. 16
3.1 Aços e suas características,	p. 16
3.1.1 Classificações dos aços,	p. 16
3.1.2 Sistema Ferro-Carbono,	p. 17
3.1.3 Denominação dos aços,	p. 18
3.1.4 Propriedades mecânicas do aço,	p. 18
3.1.5 Elementos de liga no aço,	p. 18
3.2 Eletrodeposição,	p. 19
3.2.1 Eletrodeposição de ligas,	p. 20
3.2.1.1 Revestimentos de ligas de zinco,	p. 20
3.2.1.2 Ligas de binárias de zinco,	p. 21
3.2.1.3 Morfologia do revestimento da liga Zn-Co,	p.21
3.3 Corrosão e suas características,	p. 25
3.3.1 Proteção contra corrosão por revestimentos metálicos,	p. 26
3.3.2 Princípios da deposição metálica,	p. 27
3.3.3 Proteção contra corrosão,	p. 28
3.4 Eletrodeposições da liga Zn-Co,	p. 33
3.4.1 Técnicas de eletrodeposição,	p. 33
3.4.2 Eletrocristalização,	p. 35
3.4.3 Influência de compostos orgânicos em eletrodepósitos,	p. 37
3.4.4 Aditivo orgânico: sorbitol,	p. 39
4 MATERIAIS E MÉTODOS,	p. 41
4.1 Reagentes e suas características,	p. 41
4.2 Materiais utilizados no procedimento experimental,	p. 42
4.2.1 Substrato de aço baixo carbono NBR6665,	p. 42
4.2.2 Equipamentos e vidrarias,	p. 42

4.2.2.1 Célula eletrolítica e eletrodos,	p. 43
4.3 Preparo do substrato para eletrodeposição,	p. 43
4.4 Eletrodeposição da liga Zn-Co,	p. 45
4.5 Equipamentos para a análise microestrutural do revestimento e quantificação dos metais depositados,	p. 46
4.5.1 Espectrometria de Emissão Óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES),	p. 46
4.5.1.1 Parâmetros de análise,	p. 47
4.5.1.2 Curva analítica para a determinação de metais,	p. 47
4.5.2 Microscópio óptico confocal,	p. 47
4.5.3 Espectroscopia de Difração de raios-X,	p. 48
4.5.4 Voltametria de Varredura Linear Anódica,	p. 49
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura	p. 49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES,	p. 50
5.1 Curva analítica,	p. 52
5.2 Quantificação do Zinco e Cobalto na solução,	p. 51
5.3 Análise da topografia em 3D com o Microscópio óptico confocal,	p. 53
5.3.1 Topografia das amostras obtidas com 3 mA/cm ² e 30 min,	p. 53
5.3.2 Análise da rugosidade,	p. 56
5.4 Análises do revestimento através do Difrátômetro de raios-X (DRX), Voltametria de Varredura Linear Anódica e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV),	p. 58
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS,	p. 64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS,	p. 65
APÊNDICE,	p. 70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micrografias de filmes de Zn, Zn-Co e Co, p. 22

Figura 2: Micrografias de filmes Zn-Co com as variações das concentrações de cobalto: a) Zn-Co (0,1 e 0,1, mol.L⁻¹); b) Zn-Co (0,1 e 0,2 mol.L⁻¹); c) Zn-Co (0,1 e 0,3 mol.L⁻¹) sem o aditivo Tiourea, p. 23

Figura 3: Micrografias de filmes Zn-Co com as variações das concentrações de cobalto: d) Zn-Co (0,1 e 0,1 mol.L⁻¹); e) Zn-Co (0,1 e 0,2 mol.L⁻¹); f) Zn-Co (0,1 e 0,3 mol.L⁻¹) com adição do aditivo, p. 24

Figura 4: Diferentes tipos de corrosão, p. 25

Figura 5: Representação esquemática dos processos de eletrodeposição metálicas, p. 28

Figura 6: Curvas de polarização anódicas em solução de NaCl a 3% para liga de Zn-Co com 5 A.dm⁻² ($\omega = 2000$ rpm, $v = 2$ mV.S⁻¹), p. 29

Figura 7: Curvas de polarização anódicas em solução de NaCl a 3% para liga de Zn-Co em solução de sulfato de 2-5 A.dm⁻² ($\omega = 2000$ rpm, $v = 2$ mV.S⁻¹), p. 29

Figura 8: Ensaio de corrosão do Zn-Co sobre aço em Cl⁻¹ (10⁻¹ mol/dm³), p. 31

Figura 9: Curva de polarização log i-E para a liga de Zn-Co-Fe, eletrodepositada galvanostaticamente em substrato de aço a partir de um banho a diferentes temperaturas na solução de HCl 0,05 M, com velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹ e 25 °C, p. 32

Figura 10: Diferentes tipos de técnicas de corrente: a) corrente direta (constante); b) aumento linear da corrente; c) pulso de corrente reversa; d) cronopotenciometria cíclica, p. 34

Figura 11: Processo de eletrocristalização, p. 36

Figura 12: Zn depositado em aço AISI 1018. a) sem adição de polietilenoglicol e b) com a adição de polietilenoglicol, p. 38

Figura 13: Estrutura molecular do sorbitol, p. 40

Figura 14: Célula eletrolítica, p. 43

Figura 15: Equipamentos utilizados na eletrodeposição, p.45

Figura 16: Gráfico das concentrações de zinco e cobalto detectados pelo ICP OES, p. 52

Figura 17: Topografia do revestimento sem o aditivo orgânico sorbitol sobre o aço baixo carbono, p. 54

Figura 18: Topografia do revestimento com o aditivo orgânico sorbitol $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ sobre o aço baixo carbono, p. 54

Figura 19: Topografia do revestimento com o aditivo orgânico sorbitol $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ sobre o aço baixo carbono, p. 54

Figura 20: Topografia do revestimento com o aditivo orgânico sorbitol $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ sobre o aço baixo carbono, p. 55

Figura 21: Padrão de raios-X dos co-depósitos de Zn-Co obtidos através da eletrodeposição galvanostática sem o aditivo sorbitol e com o aditivo sorbitol $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, p. 59

Figura 22: Padrão de raios-X dos co-depósitos de Zn-Co obtidos através da eletrodeposição galvanostática com o aditivo sorbitol $0,10$ e $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, p. 59

Figura 23: Voltametria de varredura linear anódica (VCLA) dos revestimentos de Zn-Co obtidos por meio da eletrodeposição galvanostática com e sem a presença do sorbitol, além do substrato de aço, utilizando uma solução de Na_2SO_4 $0,5\text{M}$, pH $4,0$, 25°C e $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$, p. 61

Figura 24: Comparação das amostras do MEV com ampliação de $5.000 \times$ e $20 \mu\text{m}$: a) sem o aditivo sorbitol, b) com sorbitol $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, c) com sorbitol $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e d) com sorbitol $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, p. 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeito da composição do banho na resistência a corrosão do revestimento de Zn-Co, p. 30

Tabela 2: Características dos reagentes utilizados, p.41

Tabela 3 Composição química do aço NBR6665, p. 42

Tabela 4: Soluções eletrolíticas utilizadas na eletrodeposição, p. 48

Tabela 5: Limites de detecção e quantificação do zinco e cobalto, p. 51

Tabela 6: Concentrações de zinco e cobalto detectados pelo ICP OES, p. 71

Tabela 7: Rugosidade do revestimento formado sobre aço baixo carbono, p. 57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI1018 – Instituto Americano de Ferro e Aço (do inglês, American Iron and Steel Institute).

E_{corr} – Potencial Padrão de Corrosão.

ICP OES - Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.

DRX – Difração de Raios-X

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado (do inglês, Saturated Calomel Electrode).

τ – Tempo de Transição

VVLA – Voltametria de Varredura Linear Anódica

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, tem-se aumentado o interesse em revestimentos metálicos contendo zinco, como Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co, a fim de melhorar as propriedades mecânicas e anticorrosivas em relação aos revestimentos de zinco puro, substituindo os revestimentos de cádmio que além de apresentar um custo elevado, trata-se de um metal tóxico (EL HAJJAMI, 2007).

Brenner (1963) em seus estudos, concluiu que a deposição de Zn com metais do grupo do ferro, é uma co-deposição anômala, ou seja, apesar do zinco ser o metal menos nobre, é depositado preferencialmente em relação a outros metais. No entanto, se a eletrodeposição for realizada com baixa densidade de corrente, é possível que se obtenha um depósito normal onde o cobalto é preferencialmente depositado em relação ao zinco. Em casos em que a eficiência de eletrodeposição diminui, ocorre a proteção à corrosão e melhoria nas propriedades físicas do material (aumento de cinco a seis vezes) em comparação a depósitos puros.

O uso de ligas Zn-Co é de grande interesse, pois essas ligas podem apresentar uma resistência maior à corrosão e melhorar a morfologia da superfície quando comparadas as superfície do zinco puro (ABOU-KRISHA, RAGEH, MATTER, 2008).

Os revestimentos com baixo teor de cobalto são considerados menos nobres, quando comparados ao aço puro, onde apresentam um tipo de revestimento sacrificial, já em revestimentos com alto teor de cobalto são considerados mais nobres do que o aço, pois fornecem uma barreira de proteção muito melhor comparada ao zinco puro. Esses revestimentos também possuem outras propriedades superiores, como dureza, maleabilidade, esforço interno e soldabilidade (KIRILOVA, 1997).

A utilização de aditivos orgânicos nas soluções que formam os eletrodepósitos é amplamente estudada, sendo tanto para metais puros, como em ligas binárias, ternárias ou com mais metais em sua estrutura. A principal finalidade dos aditivos orgânicos é a melhora na qualidade de deposição das ligas Zn-Co em um revestimento sobre o aço, observando-se que a adição de pequenas quantidades de aditivos orgânicos em relação aos eletrólitos em solução contribui em uma melhora no aspecto visual do material, tornando-o assim mais brilhante em comparação com os depósitos sem aditivos, podendo também alterar as

propriedades mecânicas do material, bem como a espessura, as fases presentes no revestimento e a dureza (LOWENHEIN, 1974).

As ligas Zn-Co deste estudo foram obtidas através do processo de eletrodeposição, utilizando-se uma solução eletrolítica de sulfato de zinco e sulfato de cobalto, além de outros reagentes para auxiliar na eletrodeposição. No experimento foram preparadas soluções com e sem aditivo orgânico, e essas soluções eletrolíticas foram utilizadas para revestir a superfície do aço de baixo carbono NBR6665 com uma liga Zn-Co. O aditivo orgânico utilizado no estudo foi o sorbitol em diferentes concentrações.

A técnica utilizada para realizar a eletrodeposição foi o método da galvanoplastia, onde a corrente permaneceu constante, promovendo a redução dos íons metálicos em solução a metais na superfície do aço.

A quantidade de zinco e cobalto depositada sobre a superfície do aço foi analisada pelo espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), e a rugosidade foi verificada utilizando-se o microscópio óptico confocal.

As fases do revestimento foram analisadas através da espectroscopia de dispersão de raios-X (DRX), e os picos de dissolução do substrato e os seus co-depósitos foram obtidos através da eletrodeposição galvanostática, sendo analisadas por meio da voltametria de varredura linear anódica (VVLA) e para a análise da superfície do revestimento utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Verificar a influência do sorbitol, em diferentes concentrações, na eletrodeposição da liga Zn-Co sobre o aço baixo carbono NBR6665.

2.2 Objetivos específicos

O presente estudo tem como objetivos específicos:

- Realizar a eletrodeposição utilizando a liga Zn-Co;
- Determinar a quantidade de zinco e cobalto eletrodepositada sobre a superfície do aço, utilizando-se a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES);
- Analisar a rugosidade do revestimento formado, utilizando-se o microscópio óptico confocal;
- Caracterizar as fases do revestimento formado, utilizando-se a técnica de espectroscopia de dispersão de raios-X (DRX);
- Analisar os picos de dissolução do substrato e dos co-depósitos obtidos pela eletrodeposição galvanostática, utilizando-se a técnica de voltametria de varredura linear anódica (ALSV);
- Caracterizar a superfície das amostras revestidas em relação à morfologia dos revestimentos, visando principalmente verificar a influência do aditivo no tamanho e geometria dos grãos através do microscópio eletrônico de varredura (MEV);

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aços e suas características

Os aços são classificados em três categorias diferentes quanto à sua composição química, como: aço-carbono, aço de baixa liga e aço de alta liga, contendo diferentes quantidades de elementos de liga. As principais aplicações são em fabricações de aços de baixa, média e alta resistência mecânica, duas das categorias citadas, como aço-carbono e aço de baixa liga, nos quais o esforço mecânico é o principal fator a ser considerado (SOUZA, 1989).

Os aços devem ser capazes de suportar médios e elevados esforços mecânicos sem que ocorra nenhuma deformidade e rompimento durante sua vida útil. Os aços de alta liga, usualmente são usados em condições de extensa ou moderados tipos de esforços mecânicos além de ambientes corrosivos, oxidantes ou abrasivos, e também em ambientes particulares (elétricos ou magnéticos) (CHIAVERINI, 1979).

As composições químicas dos elementos variam de acordo com o tipo de aço e como as porcentagens de elementos de liga a serem utilizada na fabricação dos aços (SILVA e MEI, 2010).

3.1.1 Classificações dos aços

Os aços-carbonos podem ser classificados em cinco tipos de acordo com a porcentagem de carbono e em função da dureza. Os tipos de aço são:

- Tipo 1: aço extradoce que contém menos de 0,15% de carbono;
- Tipo 2: aço doce que contém entre 0,15 e 0,30% de carbono;
- Tipo 3: aço meio duro que contém entre 0,30 e 0,50% de carbono;

As duas primeiras categorias representam aços estruturais, geralmente recozidos ou normalizados. Nestas categorias, o aço usualmente é temperado e blindado para peças estruturais de alta solitação mecânica (SOUZA, 1989).

- Tipo 4: aço duro que contém entre 0,50 e 1,40% de carbono;
- Tipo 5: aço que contém entre 1,40 e 2,00% de carbono.

Os tipos 4 e 5 são utilizados em ferramentas de incisão e matrizes temperadas e levemente recozidas em baixa temperatura (SOUZA, 1989).

Outra forma de classificação dos aços é em função somente do teor de carbono que os aços possuem, sendo classificados em aços de baixo carbono (de

0,10 a 0,30% de carbono); aço de médio carbono (de 0,30 a 0,85% de carbono) e aço de alto carbono (de 0,85 a 1,50% de carbono), sendo que acima de 1,5% de carbono, os aços são fabricados sobre demandas específicas (MEI e SILVA, 1981).

3.1.2 Sistema Ferro-Carbono

Os materiais são formados a partir do resultado da combinação de diferentes componentes, constituindo um sistema de diferentes fases.

Segundo Silva e Mei (2010), o primeiro sistema ou Ferrita ou Ferro α , que é uma solução sólida de carbono em ferro com estrutura cúbica de corpo centrado, estável até à temperatura de 912 °C, nesta faixa de temperatura, a solubilidade do carbono no ferro é muito baixa, chegando ao máximo de 0,020% a 727 °C.

O segundo sistema ou Austenita ou Ferro γ , que é uma solução sólida de carbono em ferro com estrutura cúbica de face centrada, existindo entre as temperaturas de 727 °C e 1495 °C e com solubilidade máxima de carbono no ferro de 2,11% a 1148 °C. O teor de carbono de 2% é adotado como separação entre os dois principais produtos siderúrgicos, tendo aços com teores até 2% de carbono em peso e ferro fundido com teores de carbono acima de 2% em peso (MEI e SILVA, 1981).

O terceiro sistema ou cementita (Fe_3C) é um carboneto de ferro com estrutura ortorrômbica que possui um teor de carbono de 6,67% em peso e de alta dureza, dando origem a um eutetóide de extrema importância no estudo dos aços, a perlita (MEI e SILVA, 1981). São soluções de carbono em ferro α , β e γ juntamente com grafite puro, o qual está presente quando são ultrapassados os limites de solubilidade sólida (SILVA e MEI, 2010).

O quarto sistema ou Perlita é formado por lamelas alternadas de ferrita e cementita, e é criada a partir da reação eutetóide $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ a 727 °C (SILVA e MEI, 2010). O sistema pode possuir um teor de 0,77% de carbono em peso em sua constituição (MEI e SILVA, 1981).

3.1.3 Denominação dos aços

O aço é sobretudo uma liga de ferro e carbono, onde qualquer outro elemento real em sua constituição deve ser classificado como elemento de liga. Os aços-carbono, subjetivamente não possuem elementos de liga, logo esses aços podem ser denominados como aços-carbono e aços-liga (PICKERING, 1996).

O aço-carbono é empregado quando não existem requisitos em relação à resistência mecânica e resistência à corrosão bastante severa, também podem ser usados quando a temperatura de utilização do aço não seja bastante alta (SOUZA, 1989), apresentando como incentivo sua baixa exigência de tratamentos elaborados em sua produção (SILVA e MEI, 2010).

Os aços-liga contêm em sua constituição porcentagens significantes de diversos elementos químicos, como: cromo, níquel, molibdênio, tungstênio, manganês, silício e cobre (SOUZA, 1989).

Outros elementos são incorporados em sua constituição, apesar disso em pequenas quantidades como no caso do vanádio, nióbio, boro e titânio, entretanto o carbono é o elemento principal, devido suas propriedades mecânicas de liga serem dependentes desse elemento (SILVA e MEI, 2010).

3.1.4 Propriedades mecânicas do aço

A ductilidade e a resistência mecânica de um aço são obtidas a partir de ensaios de tração e dureza, utilizando a dureza de Brinell, Rockell ou Vickers (SOUZA, 1989). A resistência à fadiga pode ser medida por meios de ensaios cíclicos de tração, tração-compressão ou por flexão rotativa (PICKERING, 1996).

Outra propriedade mecânica bastante essencial que deve ser considerada é a tenacidade, que é a capacidade do material absorver força sem se romper, sendo determinada pela tentativa de impacto de Charpy (SILVA e MEI, 2010).

3.1.5 Elementos de liga no aço

A utilização dos elementos de ligas deve acarretar algumas alterações na formação do aço como a alteração na temperatura de ocorrência de transformação, por exemplo, com a adição de manganês e silício diminuindo a temperatura do eutetóide, e aumento da eutetóide com a adição de titânio, molibdênio, silício, tungstênio e cromo; alteração na solubilidade do carbono no ferro γ e no ferro α ; mudança na velocidade de reação de transformação da austenita; alteração na

velocidade de solubilização da cementita (Fe_3C) na austenita (Ferro γ) durante o aquecimento; diminuição do amolecimento causado pelo revenimento; intensificação do teor crescente de carbono no aumento da resistência mecânica do aço; formação de compostos que se localizam na estrutura como inclusões, sendo que as alterações variam de acordo com o elemento de liga adicionado (SILVA e MEI, 2010).

3.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição é utilizada em vários estudos, com o objetivo de verificar as propriedades do material coberto, como dureza, espessura do filme depositado, ductilidade, proteção contra os ataques corrosivos, além de outros fatores (ABOU-KRISHA, RAGEH e MATTER, 2008; YULI e GIOVANNI, 2011; OLIVEIRA, 2015). Ainda envolve o desenvolvimento de um filme que consiste na formação de um revestimento metálico sobre um material de apoio, através da redução de íons metálicos de um eletrólito (YULI e GIOVANNI, 2011), sendo conhecida como galvanoplastia (BAGOTSKY, 2006).

Além da produção de revestimentos metálicos, a eletroquímica do metal é também usada para a extração de metais desde seus minérios (eletrometalurgia) ou para a reprodução de moldes para formar objetos de forma direta em sua forma final. O repositório metálico na maior parte dos casos, é cristalino, e o processo também deve ser chamado de eletrocristalização (GILEADI, 2002).

O eletrólito utilizado pode ser um condutor iônico, onde as espécies químicas contendo o metal de interesse são dissolvidas (solvente adequado) ou podem ser trazidas para o estado líquido para formar um sal (YULI e GIOVANNI, 2011). O solvente utilizado na maioria dos estudos é a água, no entanto diversos compostos orgânicos e outros solventes podem ser utilizados para facilitar os processos de eletrodeposição (KORYTA e KAVAN, 1993).

O processo de eletrodeposição consiste na utilização de uma célula eletroquímica contendo o eletrólito, um eletrodo de trabalho no caso o próprio substrato, seguido pela conexão de 2 eletrodos a uma fonte de alimentação externa para tornar provável o fluxo de corrente (YULI e GIOVANNI, 2011). O substrato a ser revestido está ligado ao terminal negativo da fonte de alimentação, de tal forma que os íons metálicos são reduzidos para os átomos de metal, e eventualmente, formam um filme depositado sobre a superfície (GILEADI, 2002).

3.2.1 Eletrodeposição de ligas

A teoria da eletrodeposição de dois ou mais metais é de grande interesse, devido à tendência na substituição de metais individuais por suas ligas, que frequentemente apresentam um aspecto mais extenso de propriedades (YULI e GIOVANNI, 2011), mesmo com o uso de ligas, a eletrodeposição de metais individuais ainda é bastante relevante (BAGOTSKY, 2006).

A eletrodeposição de ligas é um processo tecnicamente mais complicado se comparado com a deposição de metais individuais, uma vez que requer um controle mais rigoroso da constituição de eletrólitos e condições de deposição, também um controle mais rígido dos parâmetros utilizados para a eletrodeposição, como pH do meio, corrente aplicada e tempo de deposição (GILEADI, 2002).

A deposição de ligas apresenta complicações devido ao desprendimento de gases no eletrodo auxiliar (ânodo), a partir da oxidação prejudicando o processo de deposição e acarretando em imperfeições ou buracos na superfície do revestimento (YULI e GIOVANNI, 2011).

3.2.1.1 Revestimentos de ligas de zinco

Os revestimentos contendo zinco são bastante utilizados para a proteção de componentes de aço contra corrosão, onde atuam como metal de sacrifício, fornecendo desta forma uma proporção de proteção plausível. Apesar disso, com a necessidade de progredir em relação à resistência contra efeitos da corrosão dos materiais levou-se à procura de padrões de desempenho mais elevados (WILCOX e GABE, 1993).

Em outros trabalhos, houve algumas tentativas para desenvolver revestimentos resistentes ao processo de corrosão, para melhorar a qualidade dos revestimentos de ligas a base de zinco (ZEC, 2002; BAJAT et al., 2002; AL-DUAIJ, ABOU-KHISHA, ATTIA, 2017). Uma das metodologias utilizadas é a utilização da co-deposição de metais, como Co, Ni, Fe, Mn, Cr, com a finalidade de melhorar as propriedades anti-corrosivas dos depósitos, quando comparados a depósitos contendo apenas zinco, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do material (WILCOX e GABE, 1993).

3.2.1.2 Ligas de binárias de zinco

A eletrodeposição de zinco com os metais Fe, Ni e Co, destacam-se frente a outros elementos, por conferirem ótimas características ao material, como maleabilidade, ductilidade, aderência à pintura e resistência contra corrosão (CHITHARANJAN, VENKATAKRISHNA, ELIAZ, 2010). Essas características são adquiridas através da formação das ligas formadas com zinco, sendo esses metais superiores ao zinco puro, obtidos através da eletrodeposição, ou galvanização à quente (BAJAT et al., 2002).

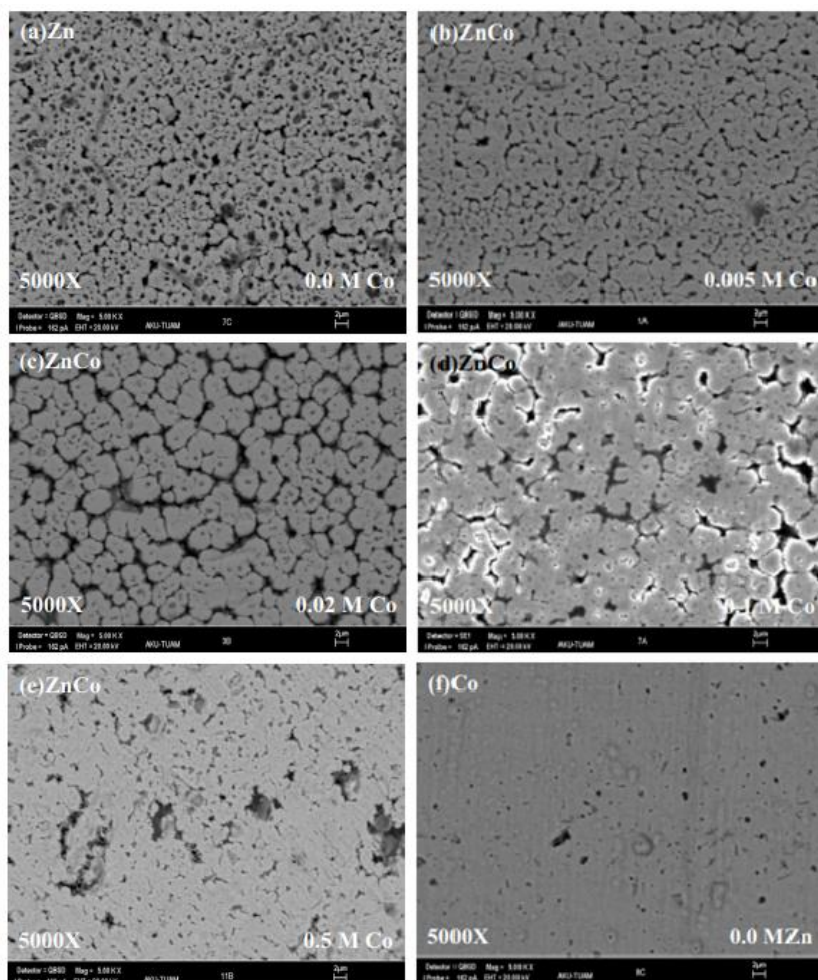
3.2.1.3 Morfologia do revestimento da liga Zn-Co

As características morfológicas dos depósitos da liga Zn-Co, dependem principalmente das variáveis do processo de eletrodeposição, dos tipos de soluções eletrolíticas que serão utilizadas, da técnica de eletrodeposição, das características do substrato, da geometria da célula eletrolítica e dos eletrodos utilizados (BAJAT et al., 2002).

Hakki (2009) ao realizar a eletrodeposição da liga Zn-Co, utilizando corrente direta (DCD) com as soluções de sulfato de Zn e Co (0,5 e 0,1 mol.L⁻¹, respectivamente) e demais eletrólitos; temperatura de 25 °C, tempo de deposição de 10 min; pH 5,0 e voltagem -3V, observou que a morfologia do depósito contendo a liga Zn-Co apresentou melhoras na formação de grãos em função da presença de cobalto no meio. A presença de outros metais nos banhos de Zn pode modificar a morfologia dos depósitos, em consequência de seu impacto sobre o desenvolvimento dos núcleos dos cristais iniciais.

A figura 1 mostra as micrografias do Zn, Co e da liga Zn-Co em pequenos filmes depositados em diferentes soluções.

Figura 1: Micrografias de filmes de Zn, Zn-Co e Co Hakki (2009)

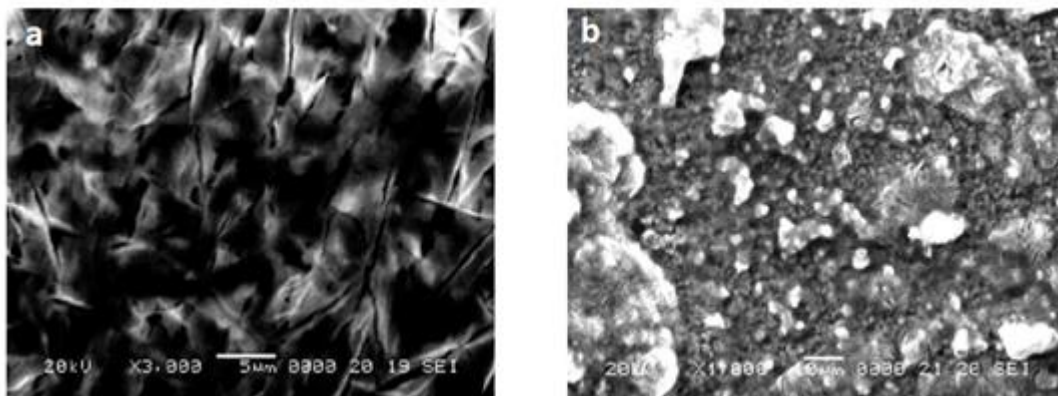


Fonte: Hakki (2009).

Pode-se observar na figura 1 que com o aumento da concentração de cobalto nas soluções para deposição, há uma uniformidade nos depósitos formados (figura 1d). As figuras 1e. e 1f. mostram uma mudança na morfologia do depósito, devido a baixas concentrações de zinco na solução depositada, o que deixa o revestimento incompleto, pois os grãos não são visíveis, relatando que o espalhamento do filme não foi aleatório (HAKKI, 2009).

Neha e Pathak (2013), realizam a análise morfológica do revestimento de uma liga de zinco e cobalto, utilizando soluções de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ e $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, variando as concentrações de cobalto sem a adição do aditivo orgânico Tiourea, comparando os resultados entre si, conforme pode ser observado na figura 2.

Figura 2: Micrografias de filmes Zn-Co com as variações das concentrações de cobalto: a) Zn-Co (0,1 e 0,1, mol.L⁻¹); b) Zn-Co (0,1 e 0,2 mol.L⁻¹); sem o aditivo Tiourea

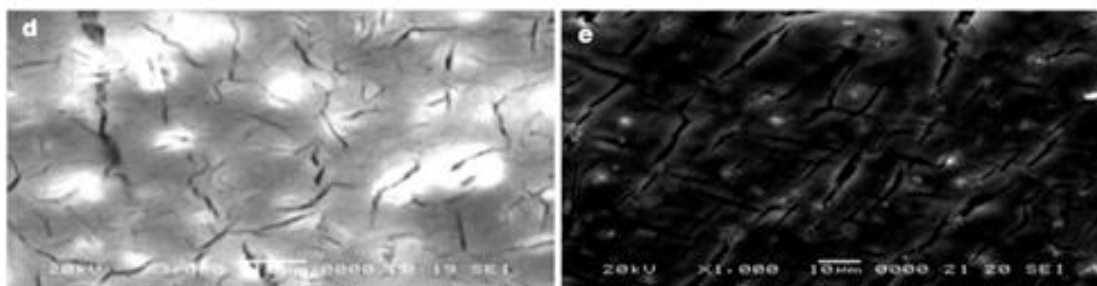


Fonte: Adaptado de Neha e Pathak (2013).

Na figura 2a. a proporção de 1:1 de Zn-Co com a ausência do aditivo, mostra uma estrutura semelhante a espinhos, com partículas de tamanho igual e uma área superficial homogênea, na figura 2b. quando tem-se uma proporção 1:2, da liga Zn-Co, observa-se uma estrutura em forma de dendritos com partículas semelhantes entre si (NEHA e PATHAK, 2013).

Nesse mesmo estudo Neha e Pathak (2013), compararam os resultados obtidos com a adição do aditivo orgânico tiourea, aos resultados de depósitos sem a presença do aditivo (Figura 3).

Figura 3: Micrografias de filmes Zn-Co com as variações das concentrações de cobalto: d) Zn-Co (0,1 e 0,1 mol.L⁻¹); e) Zn-Co (0,1 e 0,2 mol.L⁻¹); f) Zn-Co (0,1 e 0,3 mol.L⁻¹) com adição do aditivo Neha e Pathak (2013)



Fonte: Adaptado de Neha e Pathak (2013).

Na figura 3d. a proporção 1:1 da liga Zn-Co, com a presença da Tioureia, apresenta uma superfície homogênea com partículas de tamanhos iguais sem muitas imperfeições, na figura 3e. com a proporção 1:2, apresenta a formação na forma de espinhos (estrutura semelhante a figura 2a).

Com o aumento das concentrações de cobalto no banho das soluções observou-se que a área superficial do depósito torna-se mais lisa, as soluções contendo o aditivo melhoram as condições de depósitos, refinando a formação dos grãos, deixando-os mais uniformes e compactos (NEHA e PATHAK, 2013).

3.3 Corrosão e suas características

A corrosão é definida como uma reação irreversível de um material com o meio, o que frequentemente resulta na degradação do material ou mudança das suas propriedades (NETO et al., 2002). Ela pode ser influenciada por fatores tais como o tipo de material, o ambiente de exposição sobre a superfície do material e as propriedades do material em estudo (PEREZ, 2004).

A definição generalizada da corrosão inclui as reações de inúmeras classes de diferentes materiais, como o exemplo da degradação de polímeros por radiação ultravioleta, e o ataque de tijolos refratários durante a produção do aço (YULI e GIOVANNI, 2011). Apesar disso, a corrosão de metais apresenta a maioria dos estudos sobre os fenômenos corrosivos dos materiais (NETO et al., 2002).

A corrosão dos metais pode ser assumida de diversas formas, e os métodos de prevenção da corrosão são estudados conforme o tipo de corrosão (NETO et al., 2002). A figura 4 apresenta os tipos de corrosão mais comuns que podem ocorrer em materiais metálicos.

Figura 4: Diferentes tipos de corrosão



Fonte: Gentil (1996).

O tipo de corrosão mais comum é a uniforme que ocorre quando um objeto metálico é consumido de modo uniformemente e reduzido em espécies iônicas (NETO et al., 2002). Os princípios fundamentais de corrosão, como termodinâmica e cinética, são fundamentados na corrosão uniforme (YULI e GIOVANNI, 2011). Quando dois metais diferentes são mergulhados em um meio onde, os dois apresentam um desgaste uniforme, ocorre uma diferença de potencial entre eles podendo ocorrer à corrosão galvânica (NETO et al., 2002).

A corrosão puntiforme ou por pite, se desenvolve no sentido direcional da força gravitacional, levando a uma perfuração no metal ocasionando vazamentos nas tubulações e trincas em chapas de vários metais (YULI e GIOVANNI, 2011).

A corrosão intragranular, envolve o ataque localizado onde uma fita estreita, situando-se ao longo dos contornos de grãos de uma liga metálica é corroída (YULI e GIOVANNI, 2011), origina-se pela presença de precipitados de segunda fase nos contornos dos grãos, pelo enriquecimento de uma fina zona adjacente e pela presença de segregações em volta dos grãos (NETO et al., 2002).

A corrosão por deslocamento galvânico ocorre quando um íon metálico que se encontra no meio corrosivo é resultante de um metal considerado, mais nobre do que o metal que está sofrendo o processo corrosivo, obtendo-se a corrosão do metal considerado menos nobre e a formação de uma camada superficial depositada pelo metal mais nobre sobre o componente em corrosão (YULI e GIOVANNI, 2011).

A corrosão por diferença de concentração deve-se ao surgimento de áreas catódicas e anódicas na superfície de um metal exposto a um meio corrosivo (YULI e GIOVANNI, 2011), esta corrosão surge em consequência de heterogeneidade do metal com o meio, sendo que o desgaste corrosivo pode ser resultante do oxigênio do ar atmosférico (NETO et al., 2002).

3.3.1 Proteção contra corrosão por revestimentos metálicos

Embora os revestimentos alterem as propriedades da superfície metálica, como dureza, usinabilidade, soldabilidade, brilho, um efeito que está relacionado à maioria destes revestimentos é a proteção ou a melhoria da proteção contra corrosão (PEREZ, 2004).

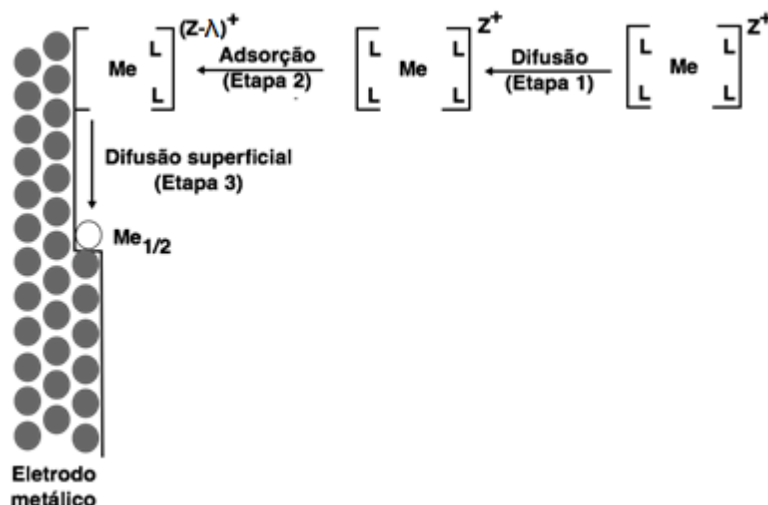
Os procedimentos utilizados para preparar um revestimento metálico, podem ser através da submersão do aço, por exemplo, em um metal fundido, sendo este um dos processos mais antigos utilizado no revestimento de zinco (BARD e STRATMANN, 2003). Outro tipo de material com filmes finos metálicos como filamento de ouro ou de cobre pode ser preparado mecanicamente e depois transferido para a superfície de outro material, como madeira, pedra, ou outro metal (PEREZ, 2004).

A galvanoplastia eletroquímica ou deposição química são os processos mais utilizados nas eletrodeposições, estes métodos proporcionam uma solução protetora a corrosão, ou que consiste na deposição de um filme ou de um processo de diversos filmes (PEREZ, 2004). A principal vantagem de um revestimento metálico eletroquimicamente pronto é o mecanismo de crescimento do filme, visto que esse crescimento pode ocorrer na difusão superficial dos íons, e o filme torna-se mais compacto e denso (BARD e STRATMANN, 2003).

3.3.2 Princípios da deposição metálica

O processo de deposição de um metal é uma situação típica da cinética eletroquímica e está relacionada com a transferência progressiva de um cátion do eletrólito para a superfície do metal, com a sua estrutura cristalina característica como mostra a figura 5.

Figura 5: Representação esquemática do processo de eletrodeposição metálica



Fonte: Adaptado de Bard e Faulkner (2001).

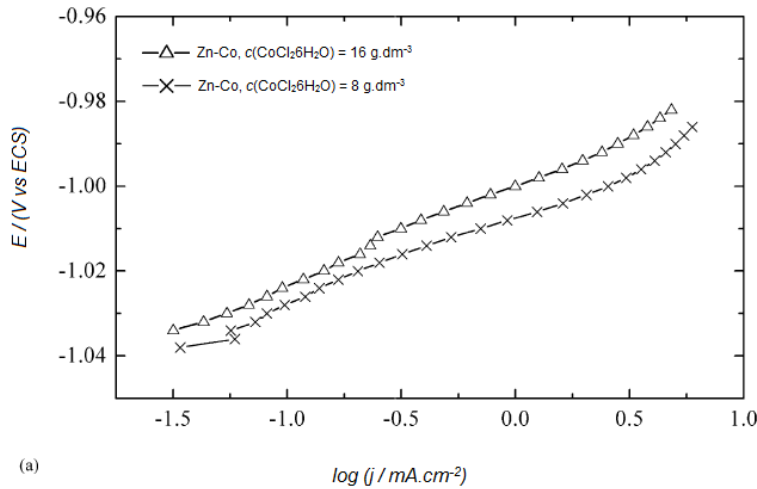
Onde λ é a quantidade de elétrons; $(z-\lambda)$ é a transferências de elétrons; $Me_{1/2}$ é a posição do site Kink (Halb Kristallage $Me_{1/2}$).

Na figura 5 pode-se observar que a eletrocristalização é um processo de transferência de cargas consecutivas, ocorrendo ao menos duas etapas de transferência de cargas primárias distintas. A redução do cátion ocorre na solução sobre a superfície do metal a ser depositado, o cátion sofrem uma difusão convectiva seguida de uma adsorção obtendo uma formação de núcleos que aumentam-se paralelamente ao longo da superfície do metal, através da difusão superficial, com a formação de grãos (BARD E FAULKNER, 2001).

3.3.3 Proteção contra corrosão

Bajat e colaboradores (2002), ao utilizarem diferentes concentrações de cloreto em solução, perceberam uma melhor proteção contra o desgaste corrosivo e um revestimento mais homogêneo com uma densidade de corrente de 5 mA/cm^2 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$, quando comparado com a taxa de variação de $0,5$ a 5 mA/cm^2 e temperaturas de 25 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. As curvas de polarização anódicas foram obtidas em um potencial em circuito aberto de uma solução 3% de NaCl. Nas figuras 6 e 7, pode-se observar o comportamento da liga de Zn-Co, depositada a partir de banho de cloreto e sulfato, respectivamente.

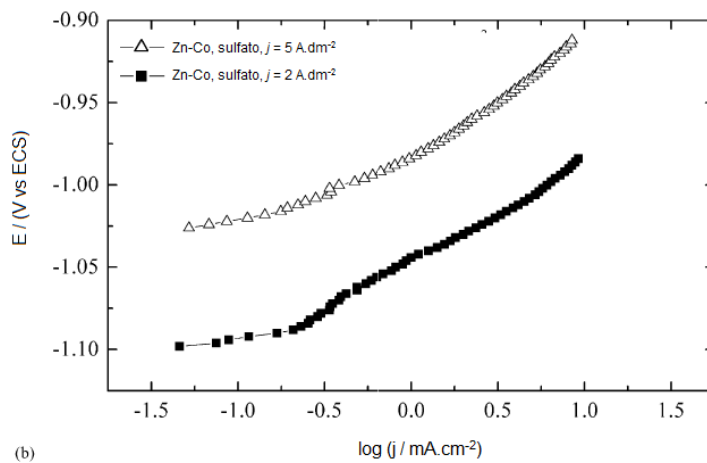
Figura 6: Curvas de polarização anódicas em solução de NaCl a 3% para liga de Zn-Co com 5 A.dm^{-2} ($\omega = 2000 \text{ rpm}$, $v = 2 \text{ mV.S}^{-1}$)



Fonte: Adaptado de Bajat e colaboradores (2002).

Na figura 6 a curva representada por (Δ) possui uma concentração maior de Co^{+2} na liga depositada do que a curva representada por (x), ocasionando uma diferença de potencial de corrosão maior, mostrando uma variação em função da corrente aplicada.

Figura 7: Curvas de polarização anódicas em solução de NaCl a 3% para liga de Zn-Co em solução de sulfato de $2-5 \text{ A.dm}^{-2}$ ($\omega = 2000 \text{ rpm}$, $v = 2 \text{ mV.S}^{-1}$)



Fonte: Adaptado de Bajat e colaboradores (2002).

Na figura 7 pode-se observar que a curva representada por (Δ) na liga depositada no banho de sulfato, foi depositada com uma densidade de corrente de 5 $A.dm^{-2}$ e obteve uma maior diferença de potencial de corrosão em relação a outra curva (\blacksquare).

A corrosão dos revestimentos de ligas à base de zinco e cobalto, não depende somente da composição química, mas também da composição da fase ou da quantidade que cada metal deposita sobre o substrato (BAJAT et al., 2002).

Na tabela 1 encontra-se o potencial de corrosão das amostras contendo a liga Zn-Co em meio de cloreto (em solução de NaCl 3%), com as características do potencial conforme a uma aplicação de densidade de corrente aplicada em soluções no estudo da eletrodeposição das ligas em 2 banhos distintos (cloreto e sulfato) (BAJAT et al., 2002).

Tabela 1: Efeito da composição do banho na resistência a corrosão do revestimento de Zn-Co

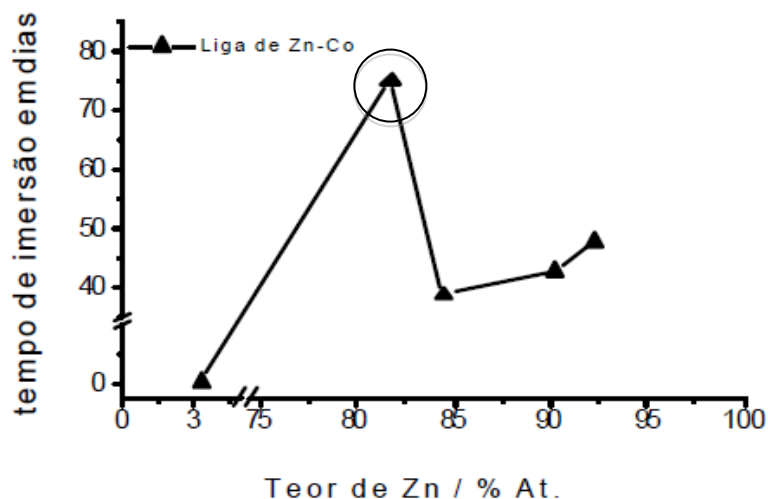
Banho de deposição	J_{dep} ($A.dm^{-2}$)	E_{corr} (v) x SCE	J_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)
Cloreto, $c(CoCl_2.6H_2O) = 16 g.dm^{-3}$	5.0	-1.035	35
	3.5	-1.040	67
	2.0	-1.045	116
Cloreto, $c(CoCl_2.6H_2O) = 8 g.dm^{-3}$	5.0	-1.038	43
	2.0	-1.050	125
Sulfato	5.0	-1.046	52
	2.0	-1.098	138

Fonte: Adaptado de Bajat e colaboradores (2002).

De acordo com a tabela 1, pode-se verificar que conforme a densidade de corrente de depósito (J_{dep}) diminui, o potencial nas ligas de Zn-Co, torna-se mais negativo no ambiente de cloreto de sódio 3%, e também se observa uma tendência no aumento da densidade de corrente de corrosão com a variação da concentração das espécies.

Ao realizar uma eletrodeposição da liga Zn-Co (10 μm de espessura) sobre amostras de aço baixo carbono, Neto e colaboradores (2002) observaram que o revestimento com melhor desempenho continha 18% de Co e cerca de 84% de Zn na liga, conforme pode-se observar em destaque na figura 8 (NETO et al., 2002).

Figura 8: Ensaio de corrosão do Zn-Co sobre aço em cloreto ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)



Fonte: Neto e colaboradores (2002).

Segundo Neto e colaboradores (2002), a amostra de aço foi revestida com a liga de Zn-Co, e apresentou um tempo de vida útil de 75 dias quando imersa em solução de cloreto, apresentando pontos de desgaste corrosivos somente após esse intervalo de tempo, verificando-se também que ligas com elevados teores de Co, tiveram menor resistência sendo similares ao Zn eletrodepositado.

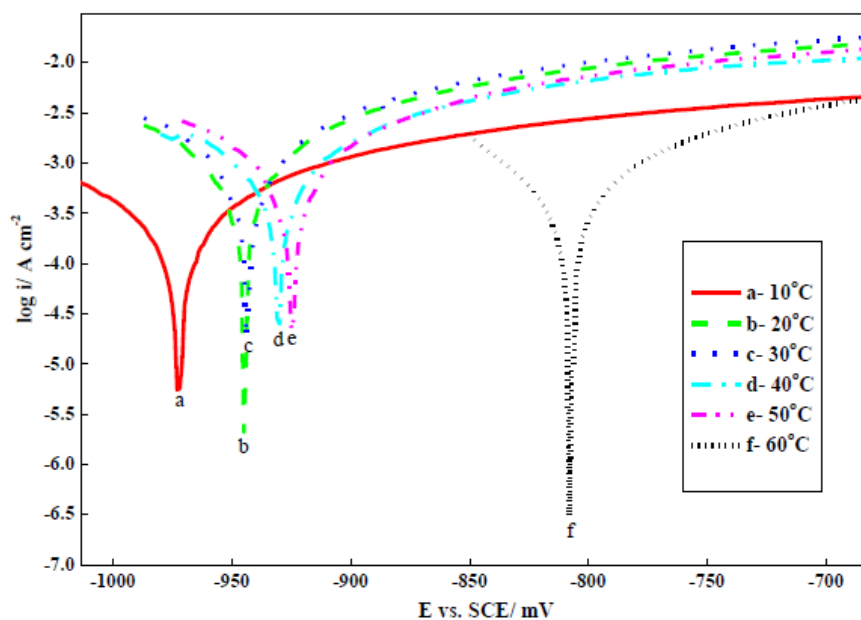
O potencial de corrosão da liga Zn-Co (eletrodepositada) é mais negativo do que a do substrato de aço, o que sugere que sob as mesmas condições, os revestimentos de liga de Zn-Co, oferecem proteção de sacrifício (NETO et al., 2002).

Bajat e colaboradores (2002), observaram que durante a corrosão, o zinco se dissolve preferencialmente, deixando um filme na superfície enriquecida com cobalto, e este filme funciona como uma barreira para os novos ataques corrosivos.

Outros estudos mostram que as ligas de zinco contendo maiores teores de cobalto, obtiveram um resultado mais promissor contra corrosão, apresentando microestrutura refinada e pequenos tamanhos de grãos (BAJAT et al., 2002; ZEC, 2002; GARCIA, do LAGO, SENNA, 2014; AL-DUAJI, ABOU-KRISHA, ATTIA, 2017).

Al-Duaji e colaboradores (2017), realizaram uma curva de polarização potenciodinâmica, a fim de analisar o potencial de corrosão de uma eletrodeposição a base de uma liga de Zn-Fe-Co (0,2; 0,2; 0,2 mol.L⁻¹) com a adição de outros eletrólitos; tempo de deposição de 10 minutos; -1300 mV e depositados em diferentes temperaturas (10; 20; 30; 40; 50; 60 °C), conforme pode ser observado na figura 9.

Figura 9: Curva de polarização log i-E para a liga de Zn-Co-Fe, eletrodepositada galvanostaticamente em substrato de aço a partir de um banho a diferentes temperaturas na solução de HCl 0,05 M, com velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹ e 25 °C



Fonte: Al-Duaji e colaboradores (2017).

A figura 9 mostra as propriedades de resistência à corrosão da liga de Zn-Fe-Co depositada potenciostaticamente em diferentes temperaturas durante 10 minutos e dissolvidos em uma solução de HCl 0,05 mol.L⁻¹, onde os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) são estimados em -975; -945; -943; -931; -925; -808. Estes potenciais de corrosão indicam a resistência à dissolução do depósito no meio corrosivo, ou seja, em temperaturas mais elevadas, o E_{corr} aumenta em comparação com aqueles obtidos em temperaturas mais baixas, e isso ocorre devido ao aumento da concentração de alguns dos metais da solução (AL-DUAJI, ABOU-KRISHA, ATTIA, 2017).

3.4 Eletrodeposições da liga Zn-Co

Neste tópico serão caracterizadas algumas técnicas eletroquímicas na eletrodeposição da liga de Zn-Co, o fenômeno de electrocristalização, além dos principais parâmetros utilizados na eletrodeposição das ligas.

3.4.1 Técnicas de eletrodeposição

Na realização de uma eletrodeposição de ligas Zn-Co, podem ser utilizadas diferentes técnicas eletroquímicas para que se possa promover a deposição sobre um substrato (HAMMAMI, DHOUIBI, TRIKI, 2009).

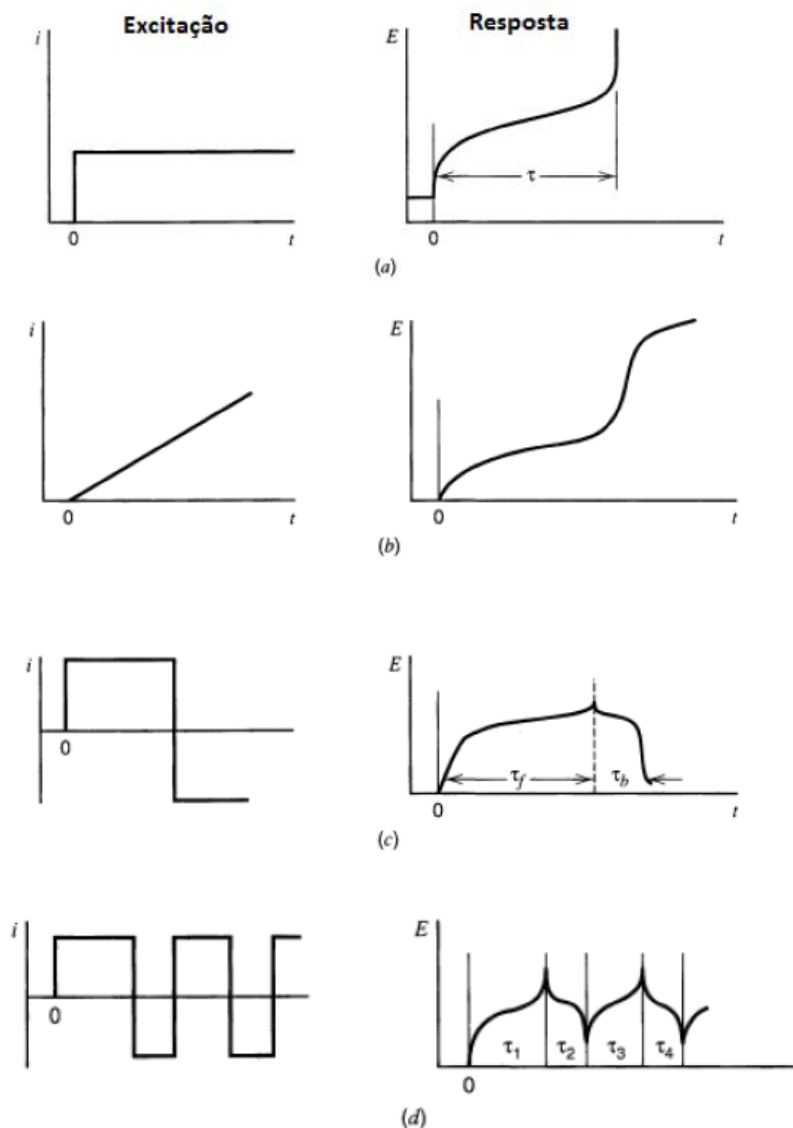
Algumas dessas técnicas podem ser observadas mais comumente como a cronopotenciometria, corrente direta, pulso de corrente e pulso de corrente reversa e as voltamétricas (ROBERT, 1990).

As técnicas galvanostáticas, como a cronopotenciometria, são executadas quando se aplica uma corrente entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, registrando o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência, utilizando-se um dispositivo de obtenção de dados. As técnicas são denominadas galvanostáticas, devido a uma pequena corrente constante a ser aplicada no eletrodo de trabalho (BARD e FAULKNER, 2001).

As técnicas voltamétricas, como por exemplo, a voltametria cíclica, são aquelas onde o potencial do eletrodo é controlado, enquanto a corrente é determinada como uma função do tempo (BARD e FAULKNER, 2001).

Na figura 10 observam-se as diferentes técnicas de corrente constante.

Figura 10: Diferentes tipos de técnicas de corrente: a) corrente direta (constante), b) aumento linear da corrente, c) pulso de corrente reversa, d) cronopotenciometria cíclica



Fonte: Bard e Faulkner (2001).

Na figura 10a. tem-se a cronopotenciometria de corrente constante direta, onde verifica-se que a aplicação de uma corrente constante no eletrodo faz com que o elemento em solução se reduza a uma velocidade constante. À medida que a relação da concentração da substância/íon muda na superfície do eletrodo, o potencial do eletrodo muda com o tempo.

O tempo após a aplicação dessa corrente é denominado de tempo de transição, (τ), relacionando-se com a concentração e o coeficiente de difusão da substância em solução. A forma e a localização da curva $E \times t$ é governada pela reversibilidade, ou pela constante de velocidade heterogênea. Aplica-se uma corrente que varia em função do tempo em vez de uma corrente constante, como mostra a figura 10b e 10c (BARD e FAULKNER, 2001).

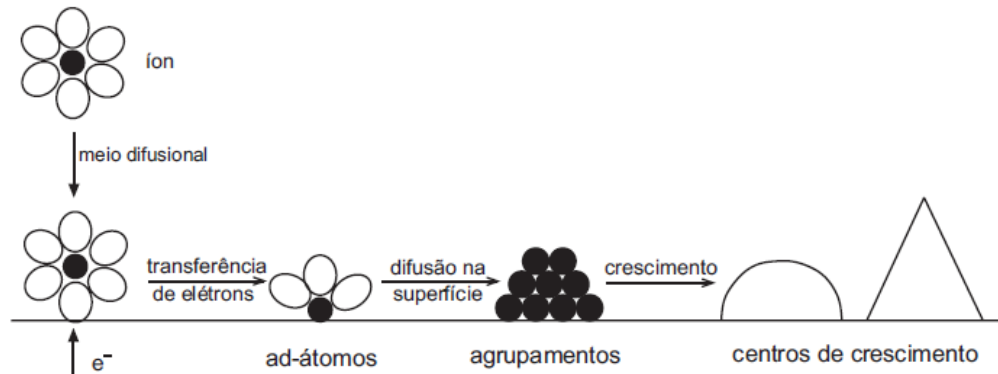
A voltametria cíclica é a técnica utilizada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, relacionando a termodinâmica de processos de oxirredução, da cinética das reações de transferências de elétrons e das reações químicas acopladas a processos absorptivos. Aplica-se um potencial em um valor onde não ocorra nenhuma redução, e com a variação de potencial em regiões mais negativas, ocorre à redução do composto em solução gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Se o potencial atingir um valor em que nenhuma reação de redução ocorre nesse potencial, é varrido no sentido inverso até o seu valor inicial, no caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto, serão oxidados, gerando desta forma um pico regular ou simétrico de redução. O tipo de voltamograma que será gerado depende do tipo de mecanismo redox envolvido no eletrodo (PACHECO et al., 2012).

3.4.2 Eletrocristalização

O estudo da eletrocristalização constitui a redução dos cátions em solução a metais na superfície do substrato, com a redução de cátions Zn^{+2}/Co^{2+} a metais Zn/Co e ligas metálicas Zn-Co, isto se deve a imposição de um potencial ou corrente, formando-se um adátomo, ou seja, átomos metálicos difundidos na superfície do cristal antes de se aderirem à superfície do substrato (CARDOSO, 2010).

Essa formação ocorre por intermédio de uma reação heterogênea de transferência de carga na interface de um condutor eletrônico e/ou de um condutor iônico, e esse adátomo formado tende a transmigrar através da superfície até um lugar energeticamente favorável, dando início a um processo de nucleação dos grãos (CARDOSO, 2010). A eletrocristalização envolve o processo de adsorção, nucleação e crescimento de grãos conforme o esquema observado na figura 11.

Figura 11: Esquema do processo de eletrocristalização



Fonte: Oliveira, Torresi, Torresi (2000).

Na figura 11 têm-se as camadas iniciais que determinam a aderência do depósito e sua microestrutura, e após a difusão dos adátomos, inicia-se a formação dos núcleos, que podem se desenvolver paralelamente ao longo do substrato (nucleação bi-dimensional) ou perpendicularmente (nucleação tri-dimensional). O desenvolvimento dos grãos pode ser influenciado pela densidade de corrente, ou seja, quando a densidade de corrente for alta, deve acarretar em elevadas taxas de crescimento, formas diferentes de crescimento ou na incidência de reações paralelas. E com a formação de monocamadas na superfície do substrato, os núcleos novos vão se depositando sobre as monocamadas, deixando-se de cristalizar-se sobre o substrato (OLIVEIRA, TORRESI, TORRESI, 2000).

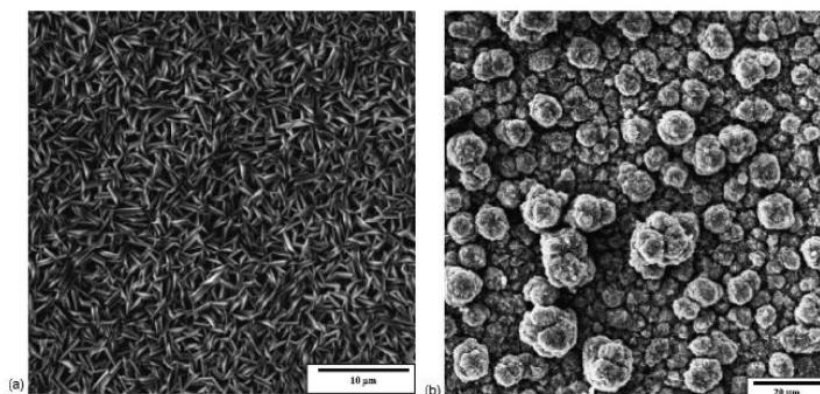
3.4.3 Influência de compostos orgânicos em eletrodepósitos

A galvanoplastia de metais é utilizada para a proteção contra corrosão e muitas vezes envolve o uso dos chamados aditivos nos eletrólitos, especialmente compostos orgânicos. Estes aditivos são usados para conseguir características específicas do filme do metal depositado, por exemplo, brilho, nivelamento, baixa tensão interna, sendo importante a adsorção de uma substância catódica (YULI e GIOCANNI, 2011).

A utilização de aditivos em banhos de revestimento deve ser distinguida a partir do emprego de aditivos que inibem o ataque a corrosão, por exemplo, o benzotriazol no caso do cobre. Esses aditivos são classificados conforme sua atuação característica como agentes melhoradores que atuam evitando a formação de buracos no revestimento, em função da aderência de bolhas na região do catodo e agentes complexantes que melhoram o refinamento do grão depositado (OLIVEIRA, 2008).

Os efeitos dos compostos orgânicos que atuam como aditivos e surfactantes tendem a tornar o depósito mais brilhante e mais nivelado. As adições dessas substâncias podem atuar também em diferentes formações das estruturas cristalinas no início da nucleação dos grãos, somadas a surfactantes evitam que reações indesejáveis ocorram juntamente com as reações principais (CARDOSO, 2010). Ballesteros e colaboradores (2007), estudaram a eletrodeposição do Zn sobre o aço carbono - AISI1018, utilizando o polietilenoglicol como aditivo orgânico. Na figura 12 pode-se observar que a morfologia do eletrodepósito sofre variação com a presença do polietilenoglicol no eletrólito.

Figura 12: Zn depositado em aço AISI 1018. a) sem adição de polietilenoglicol e b) com a adição de polietilenoglicol



Fonte: Ballesteros e colaboradores (2007).

Na figura 12a (sem a presença do aditivo) ocorreu a formação de cristais hexagonais orientados perpendicularmente à superfície do substrato e pode-se observar na figura 12b (com adição do aditivo) houve a formação de cristais compactos e nodulares no depósito (BALLESTEROS et al., 2007), mostrando que o aditivo auxilia na formação de grão mais regulares, compactados, o que pode proporcionar uma proteção melhor contra corrosão.

Na eletrodeposição os aditivos constituídos por compostos orgânicos adsorvem-se na superfície de um substrato durante o processo de eletrodeposição de metais ou ligas metálicas, podendo assim, se ligar de duas formas, por fisissorção ou quimissorção (OLIVEIRA, 2008).

Na adsorção física ou fisissorção não ocorre o compartilhamento de elétrons entre a espécie adsorvida e o substrato, isso porque há somente interação eletrostática ou interação de Van der Waals (interação de dissipação ou dipolo-dipolo), e estas interações são de longo alcance, porém são bastante fracas e é considerado um processo reversível. Já a adsorção química ou quimissorção ocorre quando as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (comumente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato, em consequência de uma forte interação é considerado um processo irreversível, a menos que atuem forças externas (ATKINS e PAULA, 2012).

Os compostos orgânicos podem promover mudanças nas características dos depósitos de acordo com os efeitos produzidos, tais como: morfológicos em que

ocorre a alteração na estrutura dos metais depositados, como orientação e tamanho dos grãos, além da presença de discordâncias, ou melhor, uma modificação na superfície do material depositado e eletroquímicos ocorrendo quando a reação no eletrodo se altera em função da relação entre o potencial e a corrente elétrica. Tanto o aspecto morfológico quanto o eletroquímico, interferem no mecanismo de eletrodeposição, existindo desta forma uma relação entre eles. A modificação desses parâmetros é empregada em função da adsorção dos aditivos na superfície do eletrodo, que promove a diferença no processo de cristalização, depois da etapa de transporte de massa das substâncias em solução (CARDOSO, 2010).

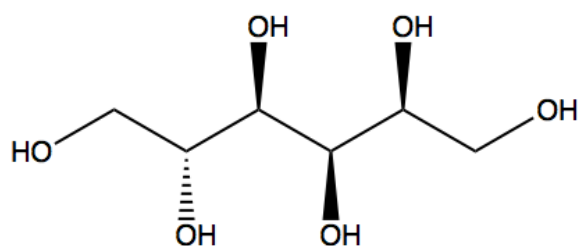
Oliveira (2008) observou que a adsorção dos aditivos orgânicos na superfície do eletrodo acarreta a inibição do processo de eletrodeposição, ocorrendo em dois mecanismos: com a diminuição da área do substrato (eletrodo) disponível para a transferência dos cátions em solução, impedindo que os adátomos se difundam para a superfície do eletrodo a ser depositado. Esses dois mecanismos aumentam a polarização catódica, alterando a energia de adsorção dos compostos orgânicos. Essa mudança deve promover um aumento de novos núcleos formados e, portanto inibir o desenvolvimento do crescimento desses grãos na superfície do substrato durante a eletrodeposição. Com isso a diferença do potencial catódico faz com que os depósitos se tornem mais nivelados com uma superfície mais refulgente, inibindo deste modo a formação de pites (pontos de corrosão) de uma estrutura irregular e rugosa.

3.4.4 Aditivo orgânico: sorbitol

O sorbitol é um poliálcool que provém da glicose ou da sorbose, por meio de uma redução, apresenta sabor adocicado e sua absorção intestinal é bastante reduzida, por essa razão é empregado como adoçante em produtos dietéticos, como umectante em diversos tipos de produtos para proteção contra perda do teor de umidade e espessantes em medicamentos. Como apresenta propriedades texturais e de estabilização da umidade, o sorbitol é utilizado na fabricação de doces, produtos de panificação e chocolate, com o objetivo de não deixar os produtos secos ou endurecidos (JESUS, 2015; PEREIRA et al., 2006; SIQUEIRA e CARLOS, 2007).

A fórmula molecular do sorbitol é $C_6H_{14}O_6$, e sua estrutura química está representada na figura 13.

Figura 13: Estrutura química do sorbitol



Fonte: Oliveira (2008).

O sorbitol também é utilizado, do mesmo modo que o glicerol, aminas e ácidos orgânicos, em soluções eletrolíticas para a deposição de metais, como as ligas de Zn, influenciando nas características do revestimento (OLIVEIRA, 2008).

Siqueira e colaboradores (2007), estudaram o efeito do sorbitol sobre as características morfológicas e a estrutura de filmes na deposição de uma liga de chumbo-estanho (Pb-Sn) em um banho alcalino, e observaram que o depósito da liga apresentou um comportamento uniforme com forma nodular sem a formação de cristais e um filme superficial com um teor elevado de Sn.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os reagentes utilizados na preparação das soluções eletrolíticas, os materiais para preparação das amostras, além dos equipamentos e a metodologia realizada no procedimento experimental.

4.1 Reagentes e suas características

Para a preparação das soluções eletrolíticas utilizadas na eletrodeposição da liga Zn-Co sobre o substrato de aço baixo carbono utilizou-se os reagentes apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Características dos reagentes utilizados

Substância	Fórmula molecular	Massa molecular (g)	Marca	Características
Sulfato de zinco heptahidratado	ZnSO ₄ .7H ₂ O	287,56	Alphatec	--
Sulfato de cobalto heptahidratado	CoSO ₄ .7H ₂ O	281,10	Êxodo científica	--
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	Dinâmica	d: 1,84 g.cm ⁻³ e C: 95%
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	142,04	Isofar	--
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	61,83	Vetec	d:1,44 g.cm ⁻³ e C: 99,5%
Ácido nítrico	HNO ₃	63,01	Lafan	d:1,39-1,41 g.cm ⁻³ e C: 64-65%
Sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	182,17	Isofar	--

4.2 Materiais utilizados no procedimento experimental

Serão descritos os principais materiais utilizados no desenvolvimento experimental, com destaque para o substrato de aço e os materiais utilizados na eletrodeposição e análises químicas.

4.2.1 Substrato de aço baixo carbono NBR6665

No estudo o aço de baixo carbono NBR6665 foi utilizado como substrato, para a eletrodeposição da liga Zn-Co, com espessura de 0,27 mm. Este aço tem aplicação na indústria de latas metálicas, automobilística e na de linha branca de eletrodomésticos, sendo muito utilizado com o revestimento de metais protetivos sobre sua superfície, como Zn e suas ligas (SILVA e MEI, 2010).

Na tabela 3 é apresentada a composição química percentual da amostra de aço utilizada como substrato, seu teor de carbono e seus elementos de liga.

Tabela 3: Composição química do aço NBR6665

	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Al
Composição Química (%) *	0,13	0,60	0,02	0,03	0,02	0,20	0,15	0,10	0,20

*: Aço NBR6665 cedido pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN).

4.2.2 Equipamentos e vidrarias

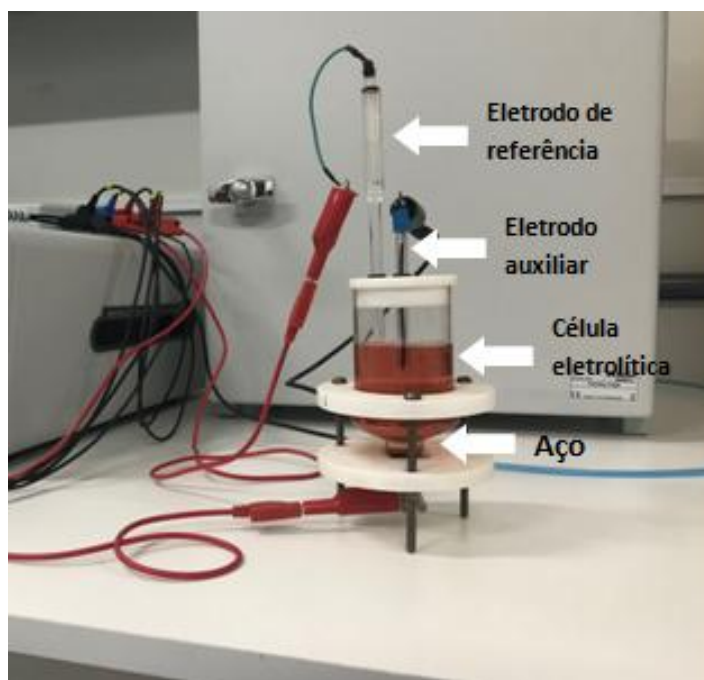
Para o preparo das soluções eletrolíticas foram utilizados balões volumétricos, béqueres, bastão de vidro, pipetas volumétricas, micropipetas, espátulas, dessecador para armazenar as amostras após a eletrodeposição, entre outros materiais.

Para a pesagem dos sais e do substrato utilizou-se uma balança analítica com 4 casas decimais, da marca BEL Engineering.

4.2.2.1 Célula Eletrolítica e Eletrodos

A célula utilizada na eletrodeposição apresenta 100 mL de solução e contém uma tampa com orifícios para os eletrodos, conforme pode ser observado na figura 14.

Figura 14: Célula eletrolítica



Fonte: próprio autor.

Os eletrodos utilizados na eletrodeposição da liga Zn-Co, foram:

- Eletrodo de trabalho: substrato/aço NBR6665;
- Eletrodo auxiliar: Platina;
- Eletrodo de referência: Ag/AgCl saturado.

4.3 Preparo do substrato para eletrodeposição

Os corpos de prova das amostras são de aço em tamanhos de 4 cm² (2x2 cm), a fim de se conectarem à célula eletrolítica, os ensaios foram realizados em triplicata.

A superfície do aço foi preparada em um tratamento de lixamento manual, com lixas de carvão de silício de diferentes granulometrias, 300, 1200 e 2000 para o polimento da superfície do substrato até obtenção de uma superfície uniforme,

brilhante e isenta de pontos de oxidação, seguida do polimento com pasta de diamante, e após o preparo da superfície das amostras foi realizada a eletrodeposição.

As amostras foram pesadas em balança analítica, para posterior determinação das massas de revestimento após o processo de deposição da liga Zn-Co. A tabela 4 mostra a composição química das soluções eletrolíticas preparadas, sendo que a escolha das concentrações foi em decorrência da revisão da literatura realizada (OLIVEIRA, 2008; OLIVEIRA, 2015).

Tabela 4: Soluções eletrolíticas utilizada na eletrodeposição

Reagentes	Solução 1 (mol.L ⁻¹)	Solução 2 (mol.L ⁻¹)	Solução 3 (mol.L ⁻¹)	Solução 4 (mol.L ⁻¹)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1
CoSO ₄ .7H ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1
H ₂ SO ₄	0,01	0,01	0,01	0,01
Na ₂ SO ₄	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₃ BO ₃	0,16	0,16	0,16	0,16
HNO ₃	0,1	0,1	0,1	0,1
Sorbitol	-	0,05	0,1	0,2

Os reagentes comuns às quatro soluções possuem características fundamentais para um eficiente depósito da liga Zn-Co. Os banhos ácidos têm a vantagem de apresentarem uma melhor eficiência catódica, em comparação aos banhos alcalinos (MORTAGA e ABOU-KRISHA, 2005).

Para a acidificação do meio, adicionou-se uma solução diluída de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,01 mol.L⁻¹ obtendo-se um pH em torno de 4-5.

Segundo Mortaga e Abou-Krishna (2005) a adição de íons à solução eletrolítica aumenta a condutividade do meio, assim adicionou-se o sulfato de sódio (Na₂SO₄) para aumentar a mobilidade dos íons em solução.

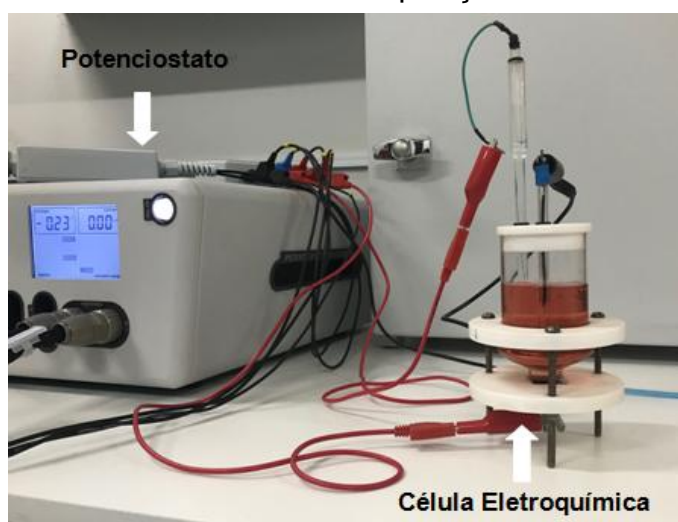
Já a presença do ácido bórico (H₃BO₃) na solução eletrolítica justifica-se para aumentar a eficiência de corrente, a densidade de nucleação do depósito e o teor de cobalto na liga. O ácido nítrico (HNO₃) funciona como um agente despolarizante catódico que evita que haja o desprendimento de bolhas na forma de gás

hidrogênio, que pode prejudicar a eletrodeposição formando buracos no depósito. Essas melhoras são em função das interações adsorptivas do ácido nítrico na superfície do eletrodo (ROBERT, 1990). O estudo foi realizado baseado nos trabalhos encontrados na literatura com algumas modificações.

4.4 Eletrodeposição da liga Zn-Co

Para a eletrodeposição da liga Zn-Co utilizou-se um potenciostato da marca Metrohm Autolab conectado a uma célula eletrolítica de 100 mL, com compartimentos por conexão do eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência, que neste trabalho foram o substrato de aço (catodo), o eletrodo de platina (anodo) e o eletrodo de Ag/AgCl saturado conectado a um capilar de Luggin. A Figura 15 mostra o conjunto (célula eletrolítica e potenciostato) utilizado no processo de eletrodeposição, que se encontra instalado no Laboratório de Química Analítica e Química Ambiental- LQAQA no ICEX.

Figura 15: Equipamentos utilizados na eletrodeposição



Fonte: próprio autor.

Utilizou-se uma densidade de corrente de 3 mA/cm^2 , ou seja, uma corrente de 2,4 mA durante o tempo de 30 minutos de eletrodeposição, a temperatura de ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), para a deposição das ligas sobre o aço em áreas de $0,8 \text{ cm}^2$ (circular), os parâmetros escolhidos foram baseados em outros estudos, (BAJAT, et al., 2002; OLIVEIRA, 2008; OLIVEIRA, 2015).

4.5 Equipamentos para a análise microestrutural do revestimento e quantificação dos metais depositados

4.5.1 Espectrometria de Emissão Óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

Para a quantificação dos íons de metais Zn e Co depositados no substrato foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente. Para baixas concentrações de metais, onde requerem técnicas bem sensíveis e versáteis, a técnica, pode ser utilizada por possuir uma boa sensibilidade, realizar medições com muita precisão e exatidão, proporcionando assim baixos limites de detecção (LDs), características essas essenciais para obterem-se bons resultados (PETRY, 2005; BOSS e FREDEM, 2004).

A realização de análise química utilizando um ICP OES deve-se levar em consideração algumas das suas características fundamentais, tais como: formação do plasma, introdução da amostra, atomização e ionização do analito, determinação de analitos, interferências do método, espectros de emissão, curvas de calibração e a instrumentação (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

O plasma pode ser considerado uma mistura gasosa eletricamente condutora que contém significativa concentração de cátions e elétrons, em que análises por emissões utilizam-se o plasma de argônio. Esses íons de argônio (Ar^+) assim que formados em um plasma, pode-se observar uma energia suficiente de uma fonte externa para que a temperatura seja mantida em um nível, onde a ionização adicional mantém o plasma indefinidamente. Os plasmas podem atingir temperaturas de 10.000 K, tendo assim uma atomização mais completa e com poucas interferências químicas, quando comparado à atomização em chamas (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

Para a análise dos metais um espectrômetro de emissão óptica da marca Shimadzu modelo ICPE-9000, instalado no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas - LAMAQ.

4.5.1.1 Parâmetros de análise do ICP OES

Os parâmetros utilizados para a análise química dos metais das amostras foram: gás: argônio ultra puro (UP); fluxo do plasma ($10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$); fluxo do gás auxiliar ($0,60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$); fluxo do nebulizador: ($0,70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); tipo de vista: axial; potência do plasma: 1200 W e detector: dispositivo acoplado de carga (CCD)

4.5.1.2 Curva analítica e quantificação dos metais

O padrão multielementar contendo os metais de interesse (Co e Zn) foram obtidos a partir da diluição da solução padrão de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada um dos elementos. E para a construção das curvas analíticas foram selecionados cinco pontos para a curva analítica incluindo o branco (0; 0,1; 0,5; 5,0; $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

O comprimento de onda para cada elemento foram selecionados de acordo com a maior intensidade de emissão para cada um dos elementos do estudo.

Ao final do processo de eletrodeposição, as amostras foram colocadas novamente na célula eletrolítica, utilizando o potenciostato onde se aplicou um potencial inverso com uma densidade de corrente de $-5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ por 5 minutos, a fim de que todo o depósito fosse removido para a solução. Foram usada uma solução de NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para auxiliar e acelerar o processo de remoção do revestimento para a solução (AL-DUAJI, ABOU-KRISHA, ATTIA, 2017).

Depois de realizada a remoção do eletrodepósito foi determinado os teores dos metais selecionados para o estudo por ICP OES, empregando-se a curva analítica e os comprimentos de onda característicos.

4.5.2 Microscópio óptico confocal

Com o microscópio óptico confocal DCM 3D Leica, analisou-se a rugosidade das amostras revestidas. O microscópio óptico confocal permite analisar alturas limitadas a uma distância máxima das amostras de 17 milímetros.

As medidas em 3D apresentaram uma precisão nanométrica oferecendo uma resolução lateral máxima (X-Y) através de um sistema óptico. Para alcançar estes resultados, a varredura é feita com precisão selecionando apenas os pontos de imagens perfeitamente focadas.

Trabalhando com lentes objetivas de alta abertura numérica (0,95 vezes) e ampliação da imagem do sistema em 150 vezes, é possível medir superfícies ultra-lisas, bem como altas declividades locais (71°) com extrema reprodutibilidade (LEICA MICROSYSYSTEM, 2011).

Neste trabalho, foram usadas uma lente objetiva EPI 10X-L, gerando imagens com 768 x 576 pontos, com ampliação de 150 vezes.

As imagens foram geradas com a coloração original da amostra (tonalidade preta/cinza), ou coloridas, com tons de azul (indicando a parte mais baixa da amostra) até o vermelho (indicando a parte mais alta da amostra).

No tópico de resultados do experimento foi possível verificar a variação dessa tonalidade em função da própria ondulação do aço e/ou das ondulações geradas pelo próprio revestimento.

As imagens obtidas pelo microscópio óptico confocal foram analisadas pelo software SensoScan. A posição de partida z segue o formato da amostra que está sendo medida, ao longo do comprimento que se quer medir (eixo x). O software gera um gráfico do comprimento (extensão da medida no eixo x) pela altura dos vales e picos oriundos da rugosidade da superfície (eixo z), sendo possível analisar a topografia da superfície em 2D, que se encontra instalado no LMCM no ICEX.

4.5.3 Espectroscopia de Difração de raios-X

O difratômetro de raios-X (DRX) foi utilizado para a identificação das fases da liga de Zn-Co depositadas. Foi utilizado o DRX BRUKER, modelo D8 ADVANCE, do Laboratório multiusuário de difração de raios-X – LMDRX (Instituto de Física – Niterói), realizados com os seguintes parâmetros: radiação Cu Ka ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). V = 40 kV, I = 40 mA, 2θ variando de 30° e 90° e taxa de varredura $0,02^\circ/\text{s}$.

Nesta técnica foram analisadas as diferentes fases formadas nos eletrodepósitos na ausência e presença do aditivo sorbitol, comparando-as entre si e com os picos de dissolução do substrato e dos co-depósitos obtidos pela eletrodeposição galvanostática.

4.5.4 Voltametria de Varredura Linear Anódica

A voltametria de varredura linear anódica (VVLA) foi realizada para analisar os picos de dissolução do substrato e os co-depósitos por eletrodeposição galvanostática, comparando-as com fases analisadas pela técnica de difração de raios-X. Utilizou-se um potenciostato METROHN AUTOLAB modelo PGSTAT302N do Laboratório de Química Analítica e Química Ambiental – LQAQA (ICEX), utilizando-se uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e um potencial anódico de $-1,2\text{V}$ a $0,0\text{V}$ com uma taxa de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$.

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura

As análises das superfícies das amostras revestidas com as ligas foram observadas com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL T330A e PHILIPS XL30FEG localizado no Laboratório de pesquisa na Companhia Siderúrgica Nacional (CSN).

Nesta técnica foram realizadas microscopia com eletrodepósitos obtidos na ausência e presença do sorbitol através dos seguintes parâmetros: 15 kV de tensão de aceleração, distância de $8,4 \text{ mm}$ e ampliações de 5.000 vezes, uma escala de $20 \mu\text{m}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Curva analítica

Antes de realizar o estudo e as análises das amostras e estabelecer as concentrações elementares de interesse, o instrumento deve ser calibrado. Então uma curva analítica deve ser criada para medir a intensidade de sinal de emissão das soluções padrão e do branco (solução com ausência dos analitos a serem analisados) em função das concentrações. Se as curvas analíticas lineares forem usadas, usualmente é necessário medir padrões de apenas uma concentração por elemento. Já no uso de curvas não lineares, requer o uso de mais padrões e, desta maneira, o processo é mais demorado.

As curvas analíticas do ICP OES na maioria das vezes são lineares em quatro a seis ordens de grandeza nas concentrações, o uso de curvas não lineares torna-se insignificante ao ser comparada com a sua utilização em técnicas de absorção atômica, onde a linearidade da curva costuma ser limitada a duas ou três ordens de grandeza (BOSS e FREDEEN, 2004).

As curvas analíticas do equipamento utilizado, a função da reta de tendência e o coeficiente de determinação (R^2) para os elementos zinco e cobalto se encontram, respectivamente, no apêndice I.

A linearidade se refere à capacidade do método aplicado para gerar resultados proporcionais à concentração do analito, em uma faixa analítica. Parâmetro esse que pode ser demonstrado através do coeficiente de correlação do gráfico analítico. Onde se julga um valor satisfatório a linearidade do gráfico quando o coeficiente de correlação da reta obtida não se difere estatisticamente da unidade (BRITO et al., 2003).

Segundo Brito e colaboradores (2003) consideram-se: $R^2 = 1$ correlação perfeita; de $0,91 < R < 0,99$ correlação fortíssima; de $0,61 < R < 0,91$ correlação forte.

Pode-se perceber que os coeficientes de correlação lineares (R^2) foram todos satisfatórios apresentando uma correlação perfeita $R^2 = 1$.

A partir dos coeficientes angulares dos gráficos presentes no apêndice I foi possível calcular o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) presentes na tabela 5, para cada metal utilizando a equação 1 e a equação 2, respectivamente.

$$LD = 3 \cdot s/m \quad \text{Equação 1}$$

$$LQ = 10 \cdot s/m \quad \text{Equação 2}$$

Onde: LD = limite de detecção;

LQ = limite de quantificação;

s = desvio padrão;

m = coeficiente angular.

Tabela 5: Limite de detecção e de quantificação do Zinco e Cobalto

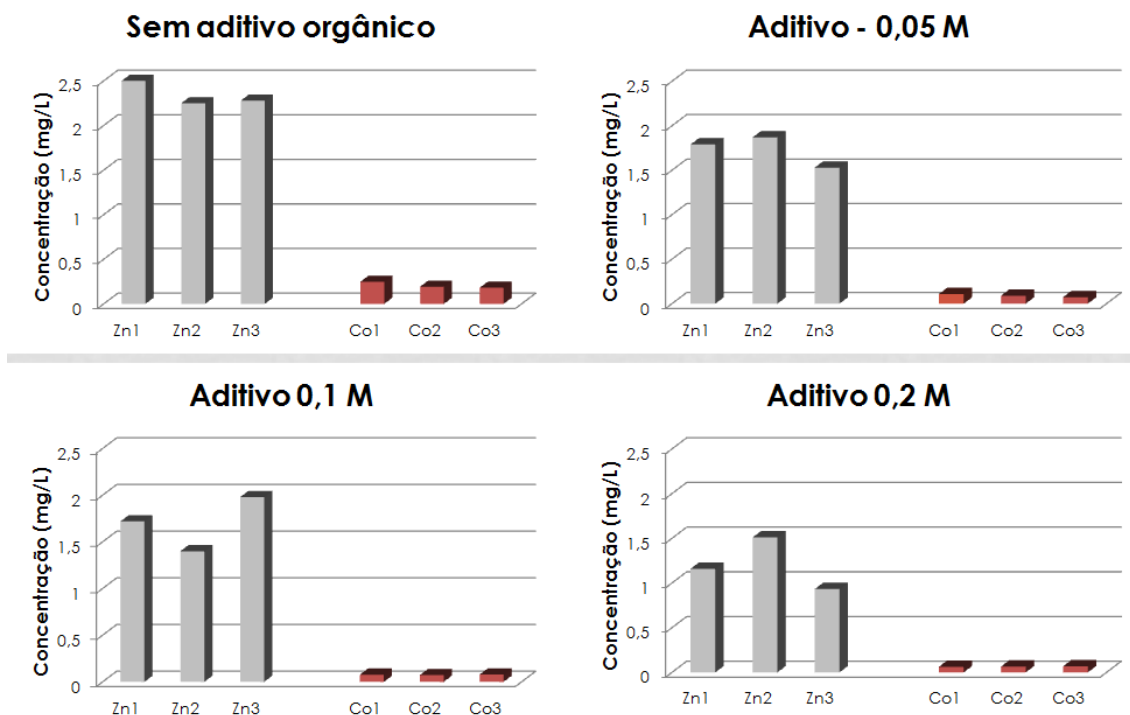
Elemento	R ²	Desvio padrão	Coefficiente angular	LD (mg.L ⁻¹)	LQ (mg.L ⁻¹)
Zn	1,0	14,2	31331	0,00136	0,00453
Co	1,0	9,41	22362	0,00126	0,00420

Os cálculos do LD e do LQ são de suma importância, visto que representam a menor concentração que um analito pode ser detectado (LD) e a menor concentração que um analito pode ser quantificado (LQ), com uma exatidão e precisão aceitáveis, dentro das condições experimentais adotadas (ANALYTICAL, 1987; CURRIE, 1999).

5.2 Quantificação do zinco e cobalto na solução

As concentrações das diferentes amostras analisadas foram comparadas entre si analisando se o aditivo orgânico influenciou a quantidade depositada de zinco e cobalto nas amostras. A figura 16 mostra as concentrações em forma de gráfico das concentrações de zinco e cobalto analisados em cada uma das amostras depositadas.

Figura 16: Gráfico das concentrações de zinco e cobalto detectados pelo ICP OES



Ao analisarmos os resultados obtidos na figura 16 e compararmos os valores das concentrações, pode-se verificar que a solução S_4 , que possui o maior valor de concentração do aditivo sorbitol em sua composição, apresentou um menor valor de concentração dos íons de zinco e cobalto depositados, isso possivelmente deve-se à influência do aditivo que diminui a taxa de formação e crescimento dos grãos e inibe a deposição de uma quantidade maior de íons dos metais estudados, uma vez que de acordo com a literatura, os aditivos orgânicos, dentre eles o sorbitol, atuam controlando o crescimento e formação de grãos dos íons em solução, reduzindo assim a eficiência do depósito sobre a superfície do substrato (SIQUEIRA e CARLOS, 2007; JESUS, 2015).

Os valores das concentrações mais a média estão na tabela 6 presentes no apêndice II.

Como não foi possível à utilização de uma célula eletrolítica particionada, os resultados obtidos podem ter sido inferiores aos observados devido à deposição no contra-eletrodo. No entanto os resultados são considerados satisfatórios devido ao comportamento ter sido constante durante todas as análises do estudo.

Já para a solução S_1 , sem a presença do aditivo, o comportamento é o

oposto, obtendo-se um maior valor de concentração de íons metálicos zinco e cobalto depositados sobre a superfície do substrato, devido a grande taxa de crescimento de formação dos grãos que não foram controlados ou inibidos pelo aditivo sorbitol.

As soluções S₂ e S₃ mostraram valores de concentrações dos íons metálicos zinco e cobalto depositados sobre a superfície do substrato inferiores a solução S₁, devido à presença do aditivo sorbitol. Mesmo em concentrações inferiores, nas soluções S₂ e S₃, o aditivo influenciou inibindo e controlando os crescimentos dos grãos, podendo-se perceber que pelo fato das concentrações de aditivo serem, as concentrações dos íons depositados são maiores que na solução S₄, e que devido o aditivo estar em concentração inferior os efeitos foram perceptíveis mais não foram tão abusivos como na solução S₄, onde possui sua maior concentração.

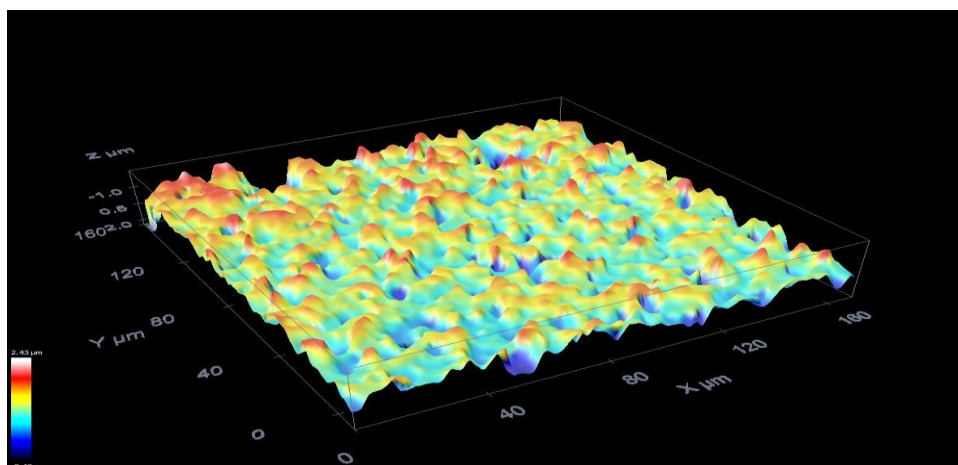
5.3 Análise da Topografia em 3D Utilizando o Microscópio óptico Confocal

Analisou-se a topografia em 3D das amostras oriundas da eletrodeposição com 3 mA/cm² e tempo de 30 minutos. Realizando-se um estudo detalhado da superfície da amostra do substrato de aço com e sem a presença do aditivo orgânico, analisando-se em três regiões distintas.

5.3.1 Topografia das amostras obtidas com 3 mA/cm² e 30 min

A figura 17 mostra as imagens obtidas utilizando o microscópio confocal das amostras depositadas pela solução sem aditivo orgânico Sorbitol sobre o substrato de aço.

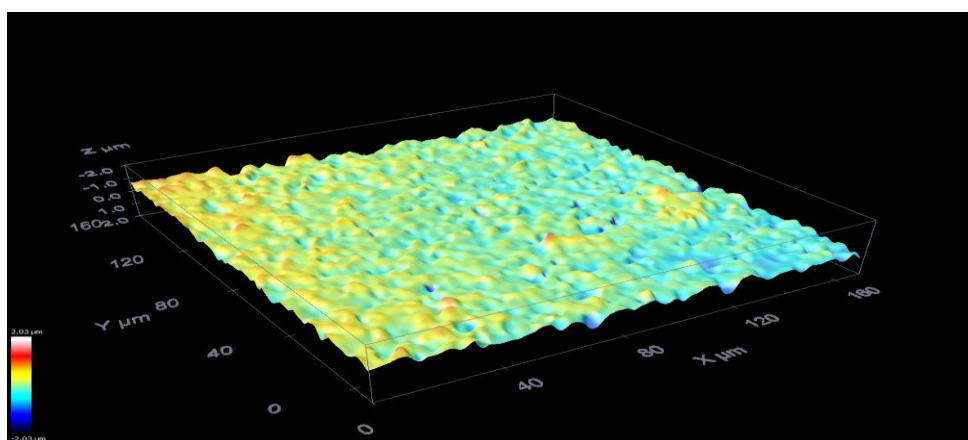
Figura 17: Imagem topográfica do revestimento sem o aditivo orgânico sorbitol sobre o aço baixo carbono



A figura 17 com o revestimento de Zn-Co sem o aditivo Sorbitol apresenta uma área superficial muito porosa e com grandes irregularidades no revestimento, devido ao crescimento desordenado dos grãos sobre a superfície do substrato por não sofrer a influência do aditivo sorbitol, obtendo-se vários pontos em sua superfície sem o preenchimento dos íons depositados.

A figura 18 mostra a imagem topográfica obtida pela análise da superfície utilizando o microscópio confocal dos eletrodepósitos formados pela solução com aditivo orgânico com uma concentração de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

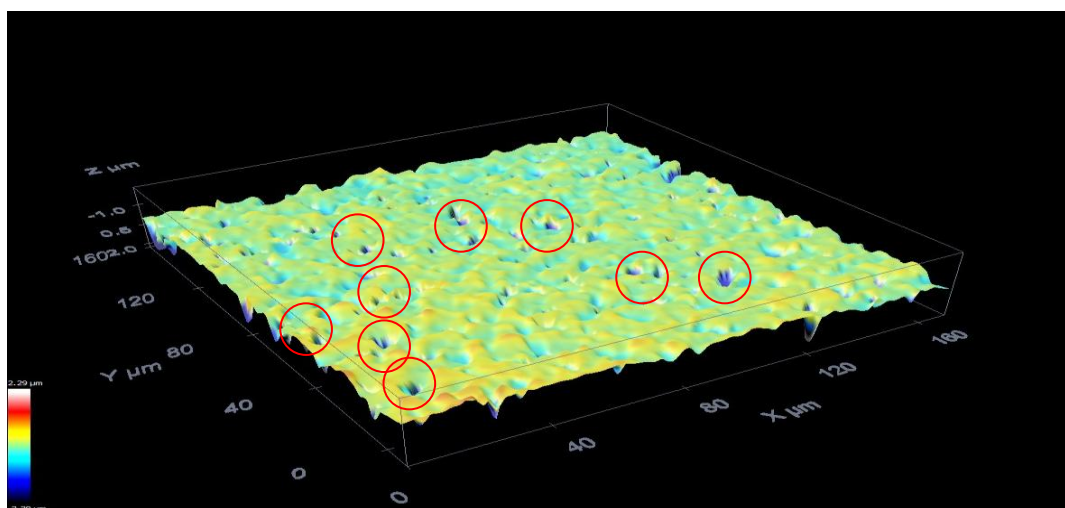
Figura 18: Imagem topográfica do revestimento com o aditivo orgânico sorbitol $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ sobre o aço baixo carbono



Na figura 18 com o revestimento de Zn-Co mais o aditivo sorbitol na concentração de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ observa-se uma diminuição da porosidade na superfície depositada já influenciada pelo aditivo que inicia o controle de crescimento dos grãos diminuindo a taxa de deposição dos íons e deixando-os com um pouco mais de uniformidade, mas ainda pela baixa concentração do aditivo não é o suficiente para que o revestimento seja mais ordenado.

A figura 19 mostra a imagem topográfica obtida pela análise da superfície utilizando o microscópio confocal dos eletrodepósitos formados pela solução com aditivo orgânico com uma concentração de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

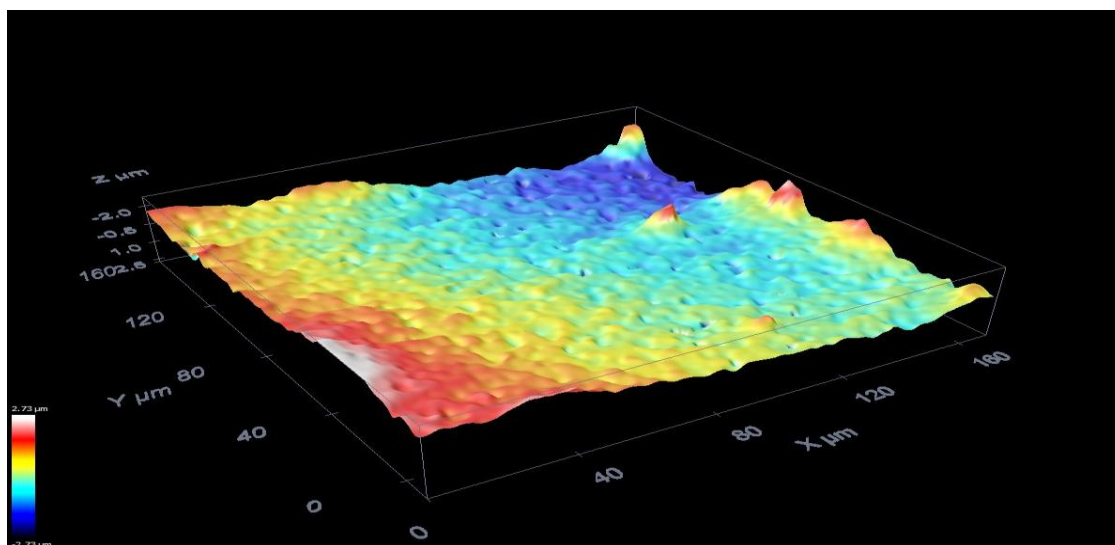
Figura 19: Imagem topográfica do revestimento com o aditivo orgânico sorbitol $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ sobre o aço baixo carbono



A figura 19 mostra o revestimento de Zn-Co mais o aditivo sorbitol (concentração $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$), onde podemos observar que diminuiu ainda mais a porosidade do revestimento na superfície, ou seja, o aditivo influenciou mais ainda sobre a uniformidade do revestimento, portanto o crescimento dos grãos está mais controlado, mas ainda pode-se observar que a superfície apresenta poucos pontos de falha no revestimento, destacados na figura 19.

A figura 20 mostra a imagem topográfica obtida pela análise da superfície utilizando o microscópio confocal dos eletrodepósitos formados pela solução com aditivo orgânico com uma concentração de $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 20: Imagem topográfica do revestimento com o aditivo orgânico sorbitol 0,20 mol.L⁻¹ sobre o aço baixo carbono



Já na figura 20 o revestimento de Zn-Co mais o aditivo sorbitol, na maior concentração do aditivo (concentração de 0,20 mol.L⁻¹), apresentou uma superfície com pouquíssima porosidade comparada as imagens das figuras anteriores, pois possivelmente o crescimento dos grãos foram mais controlados, fazendo com que o revestimento seja mais uniforme, com poucos pontos de falha no revestimento, esses comportamentos causados pelo efeito da influência dos aditivos orgânicos são corroborados com outros estudos da literatura, com outros aditivos orgânicos e com o próprio sorbitol (PEREIRA, 2006; SIQUEIRA e CARLOS, 2007; JESUS, OLIVEIRA, 2015).

Ao compararmos as figuras 17, 18, 19 e 20, pode-se perceber que conforme foi aumentando a concentração do aditivo, a superfície dos revestimentos foram ficando mais uniformes e com poucos pontos de falha, o que acarreta em um filme mais compactado e com uma proteção melhor contra corrosão.

5.3.2 Análise da rugosidade

A análise da rugosidade é uma característica importante na superfície do depósito, pois quanto maior a rugosidade maior a possibilidade do surgimento de pontos de corrosão na superfície (OLIVEIRA, 2015).

A análise topográfica foi realizada na região central das amostras ao longo 5,6 mm (eixo x).

A rugosidade média (Ra) foi determinada em triplicata de cada amostra, conforme pode ser observado na tabela 7.

Tabela 7: Rugosidade do revestimento formado sobre aço baixo carbono

Amostra	Medida da rugosidade das amostras (μM)	Média da rugosidade (Ra) (μM)
S₁	1,950	1,896
	1,897	
	1,841	
S₂	1,256	1,417
	1,471	
	1,525	
S₃	1,342	1,175
	1,051	
	1,131	
S₄	0,779	0,771
	0,763	
	0,771	

Com as análises realizadas das superfícies, pode-se determinar a rugosidade média das amostras e verificar assim se a formação do eletrodepósito foi eficiente, ou seja, com baixa rugosidade, conforme pode ser observado na tabela 7.

Percebe-se que a presença de aditivo nas soluções eletrolíticas foi um fator importante para a diminuição da rugosidade das amostras, fato este esperado devido ao controle do crescimento de formação dos grãos dos íons e a uniformidade do depósito sobre a superfície do substrato em presença dos aditivos orgânicos corroborando com os estudos de JESUS (2015) e OLIVEIRA (2015).

Ao compararmos a média das rugosidades dos revestimentos, pode-se observar que a superfície da amostra de solução S₁ apresenta maior rugosidade, devido a uma formação maior de poros no revestimento e o grande crescimento não uniforme dos grãos por falta do aditivo sorbitol, já a amostra de solução S₄ possui o menor valor de rugosidade, visto que sua superfície é a menos porosa e que possui

um menor número de pontos de falha no revestimento, isto ocorre, pois sua composição apresenta a maior concentração do aditivo sorbitol, que no caso influencia na taxa de crescimentos dos grãos e melhora a uniformidade do revestimento na superfície do substrato.

E as demais apresentaram valores intermediários às amostras S₁ e S₄ de acordo com a concentração conforme pode ser verificado na tabela 6.

5.4 Análises do Revestimento através do Difratorômetro de raios-x (DRX), Voltametria de Varredura Linear Anódica (VLA) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Os revestimentos obtidos na eletrodeposição galvanostática foram analisados por meio do DRX, onde se podem verificar as fases presentes nos revestimentos de Zn-Co sem o sorbitol e Zn-Co com o sorbitol em diferentes concentrações (Fig. 21 e 22).

A figura 21 apresenta as fases dos revestimentos de Zn-Co sem sorbitol e Zn-Co com sorbitol 0,05 mol.L⁻¹, já a figura 22 mostra as fases dos revestimentos Zn-Co com sorbitol 0,10 mol.L⁻¹ e 0,20 mol.L⁻¹.

Figura 21: Padrão de raio X dos co-depósitos de Zn-Co obtidos através da eletrodeposição galvanostática sem o aditivo sorbitol e com o aditivo sorbitol 0,05 mol.L⁻¹

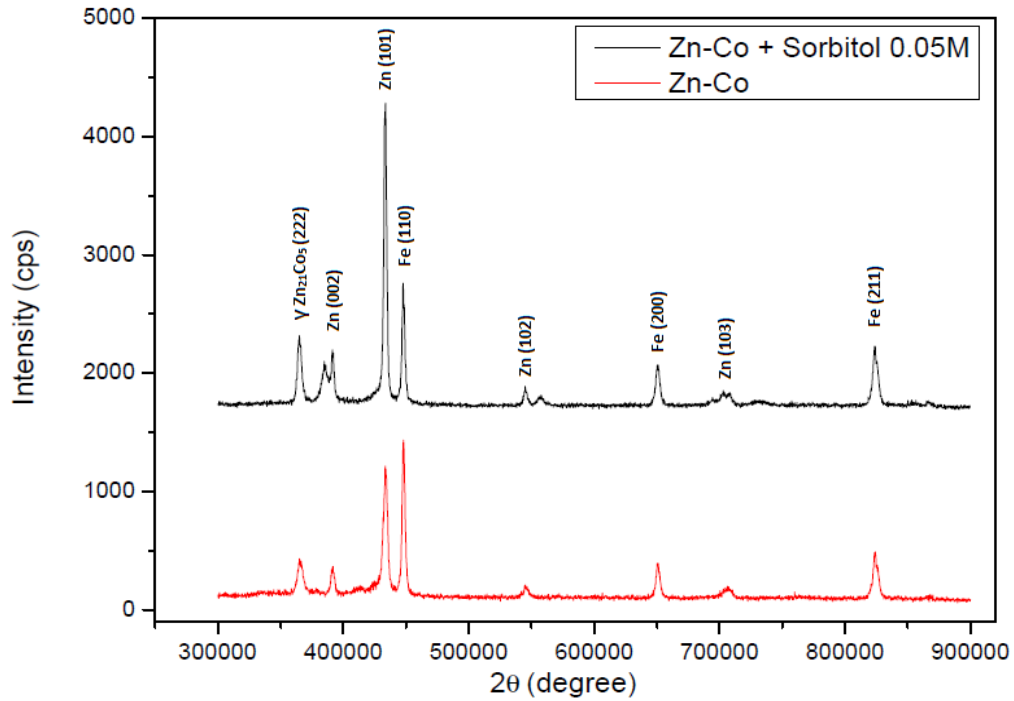
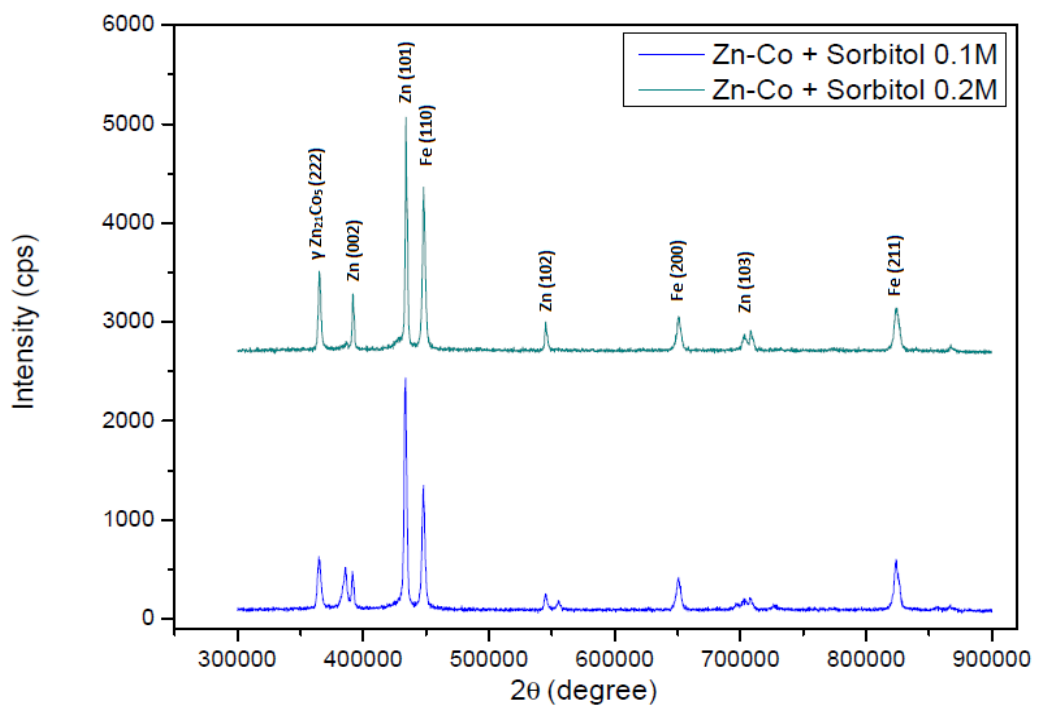


Figura 22: Padrão de raio X dos co-depósitos de Zn-Co obtidos através da eletrodeposição galvanostática com o aditivo sorbitol 0,10 e 0,20 mol.L⁻¹



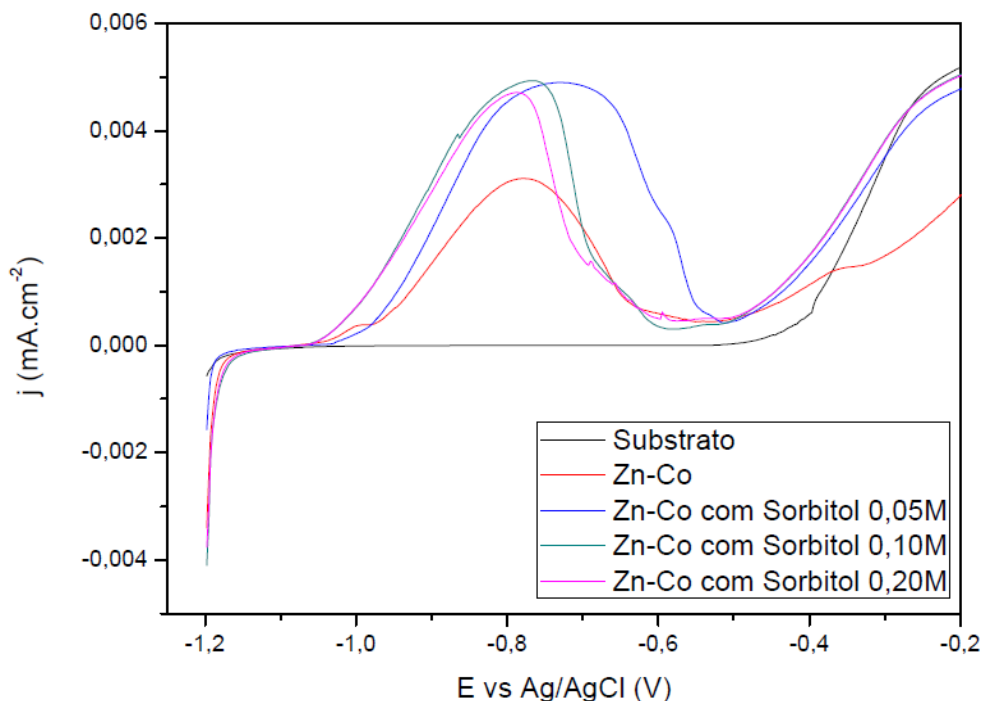
As fases formadas nos quatro revestimentos foram as seguintes: Zinco puro (101) ou η com mesma estrutura e planos, como mencionados por alguns autores (ORDINE et al., 2004; SZCZGIEL, LASZCZYNSKA e TYLUS, 2010; GARCIA, LAGO e SENNA, 2014), a fase γ (222) e Fe (110) que faz o substrato.

As figuras 21 e 22 mostram que os picos da fase de zinco (ou η) no Zn-Co, apresentam maior intensidade nos revestimentos com a presença do sorbitol do que no revestimento de Zn-Co sem a presença do aditivo, isso se deve a formação preferencial de deposição do zinco em relação ao cobalto causados pelo aditivo, corroborados ao comparar-se com a quantificação dos íons pelo ICP OES. A evidência se torna clara quando o pico de difração de zinco no Zn-Co com a maior concentração de sorbitol é comparado com os outros revestimentos em relação ao plano (101) em 2θ igual a $43,4^\circ$. O revestimento de Zn-Co sem aditivo apresenta menor quantidade de zinco puro em relação aos outros revestimentos (Fig. 21).

Os revestimentos de Zn-Co, obtidos com o sorbitol em solução, são compostos de zinco puro e de pequenas quantidades da fase γ identificada apenas no plano (222).

A figura 23 mostra a dissolução dos co-depósitos obtidos por meio da eletrodeposição galvanostática e o substrato através da voltametria de varredura linear anódica.

Figura 23: Voltametria de varredura linear anódica (VVA) dos revestimentos de Zn-Co obtidos por meio da eletrodeposição galvanostática com e sem a presença do sorbitol, além do substrato de aço, utilizando uma solução de Na_2SO_4 0,5M, pH 4,0, 25°C e $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



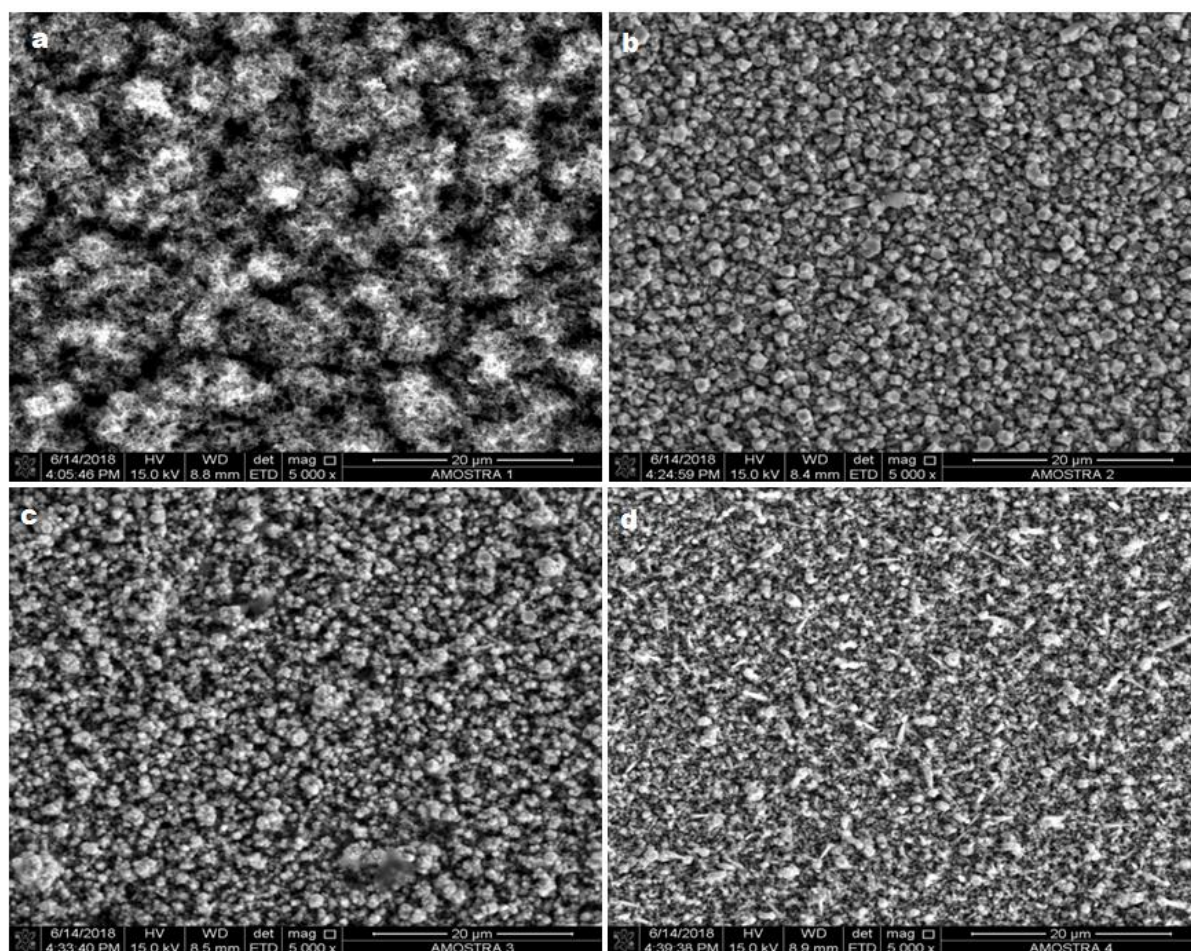
A dissolução do ferro contida no substrato de aço começa em aproximadamente $-0,55\text{V}$, que é o potencial de corrosão usado como parâmetro neste experimento. Os picos de dissolução do zinco da fase η ou zinco puro são apresentados em todos os revestimentos apresentados na figura 23, o co-depósito de Zn-Co sem o sorbitol apresenta um pico menor em comparação aos outros, ratificando os dados obtidos pelo DRX, o que indica a menor quantidade desta fase para esse revestimento.

Pode-se observar que os revestimentos de Zn-Co com diferentes concentrações de sorbitol tendem a se formar no ramo catódico, deslocando-se mais à medida que a concentração do aditivo aumenta. A similaridade entre eles e a consequente distinção em relação ao Zn-Co sem sorbitol em solução, mostra que a modificação significativa no processo de eletrodeposição é influenciada pela presença do sorbitol.

A análise morfológica do revestimento da liga Zn-Co das amostras obtidas a partir das quatro soluções, contendo diferentes concentrações do aditivo orgânico Sorbitol, foi realizada com auxílio do MEV.

A figura 24 mostra a comparação entre as imagens da região central das quatro amostras revestidas com Zn-Co e com as diferentes concentrações do aditivo sorbitol.

Figura 24: Comparação das amostras do MEV com ampliação de 5.000 x e 20 μm ; a) sem o aditivo sorbitol, b) com sorbitol 0,05 mol.L⁻¹, c) com sorbitol 0,10 mol.L⁻¹ e d) com sorbitol 0,20 mol.L⁻¹



O revestimento de Zn-Co sem a presença do aditivo na figura 24a) apresenta um aspecto mais poroso, com uma geometria mais irregular com grãos sem orientação definida, um sobreposto ao outro, comparado os revestimentos com as diferentes concentrações do sorbitol. Essa característica também foi observada em outros estudos como (BALLESTEROS, 2007; OLIVEIRA, 2008).

O revestimento de Zn-Co sem sorbitol é depositado em um potencial menos catódico comparados aos demais revestimentos, o que justifica uma formação de grãos sem orientação definida e com maiores tamanhos devido à taxa menor taxa

de nucleação, corroborando com os estudos (SZCYGIEL, 2010; OLIVEIRA et al., 2018).

O maior potencial do revestimento de Zn-Co sem sorbitol comparado aos outros revestimentos em diferentes concentrações de sorbitol aumenta a probabilidade de crescimento no topo dos núcleos existentes, levando ao aumento de defeitos como rugosidade e porosidade, por exemplo, principalmente devido à presença de uma barreira de energia (HE e BORGUET, 2002). Isto é evidente na Fig. 24a., em que o Zn-Co sem sorbitol tem grãos maiores sobrepostos uns sobre os outros na direção perpendicular ao substrato.

No entanto, os revestimentos de Zn-Co com diferentes concentrações do sorbitol, apresentados na Fig. 24b., c. e d., apresentam menores tamanhos de grãos, revestimentos mais compactados, pois apresentam um potencial mais catódico aumentando a taxa de nucleação devido à adsorção do sorbitol. Isso ocorre porque a característica do sorbitol ao se adsorver na superfície do substrato complexado aos cátions em solução melhora o refinamento dos grãos devido ao aumento na taxa de nucleação, os revestimentos tornam-se mais compactos do que o revestimento de Zn-Co sem a presença do sorbitol, como resultado da atividade dos íons complexados em comparação com a forma hidratada (FISCHER, 1960; JESUS, 2015; OLIVEIRA et al., 2018), o que caracteriza o composto orgânico como aditivo.

O revestimento de Zn-Co com a maior concentração de sorbitol representado pela Fig. 24d. apresenta um revestimento mais compacto e uniforme comparados aos outros revestimentos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas condições experimentais em que foi realizado esse trabalho, conclui-se que:

A solução eletrolítica sem a presença do aditivo orgânico sorbitol analisada no ICP OES verificou uma melhor eficiência de depósito, ou seja, obteve-se uma maior concentração de íons depositados sobre a superfície do substrato em comparação as soluções contendo as diferentes concentrações do aditivo que obtiveram menores valores de concentrações dos íons depositados, isso se deve ao fato da influência do sorbitol atuar no controle e inibição da formação dos grãos dos íons metálicos no processo de eletrodeposição diminuindo a eficiência de depósito.

No entanto ao analisarmos as imagens do microscópio óptico confocal, pode-se perceber que o revestimento que se apresentou com uma superfície menos porosa e com menor número de pontos de falha e mais uniformidade no revestimento foi obtido pelo depósito da solução eletrolítica com maior concentração do sorbitol comparados as outras soluções, sendo considerado um depósito mais ideal, devido à influência do sorbitol no controle de crescimento dos grãos resultando em um filme mais compacto e regular sobre a superfície do revestimento evitando áreas mais expostas ao meio corrosivo.

A amostra obtida com a solução sem a presença do sorbitol apresentou a maior rugosidade e conseqüentemente a maior concentração de íons zinco e cobalto depositadas sobre a superfície do substrato, contribuindo possivelmente para uma menor proteção contra a corrosão, por possuir uma área superficial mais exposta com maior número de pontos de falha na deposição.

O aumento da concentração do sorbitol nas soluções dos revestimentos de Zn-Co resultou na inibição ao eletrodepósito, que durante a eletrodeposição galvanostática se adsorveu na superfície do substrato desfavorecendo a formação da fase γ ($Zn_{21}Co_5$) aumentando a deposição da fase η ou de zinco puro.

As imagens do MEV mostraram que as amostras contendo com a maior concentração de sorbitol, apresentam um revestimento com grãos mais uniformes e compactos, em comparação as outras amostras. No entanto, depósitos com grãos nodulares e espinhais são desejáveis, e isso foi obtido conforme a concentração do aditivo foi aumentando.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-DUAIJ O. K.; M. M. ABOU-KRISHA; M. I. ATTIA. Influence of the deposition temperature on the Electrodeposition Mechanism of Zn-Co-Fe alloy. *College of Science, Chemistry Department, Al Imam Mohammad Ibn Saud Islamic University (IMSIU), Riyadh 11623, KSA*, 2017.
- ABOU-KRISHA, M. M.; RAGEH, H. M.; MATTER, E. A. Electrochemical studies on the electrodeposited Zn–Ni–Co ternary alloy in different media. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, p. 3739-3746, 2008.
- ANALYTICAL methods committee (Royal Society of Chemistry). *Analyst*, v. 112, p. 199-204, 1987. 5 p.
- ATKINS, P. e PAULA, J. *Físico-Química. volume 2*, 9ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2012. 488 p.
- BAGOTSKY, V. S. *Fundamentals of Electrochemistry*. 2ª edição, New Jersey: Wiley Interscience, 2006. 752 p.
- BALLESTEROS, J. C.; DÍAZ-ARISTA, P.; MEAS, Y.; ORTEGA, R.; TREJO, G. Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000. *Electrochimica Acta*. v. 52, p. 3686-3696, 2007.
- BAJAT, J. B.; MISKOVIC, V. B.; STANKOVIC; MAKSIMOVIC, M.D.; DRAZIC, D.M.; ZEC, S. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy. *Electrochimica Acta*. v. 47, p. 4101-4112, 2002.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2ª ed., New York: John Wiley & sons, 2001. 814 p.
- BARD, A. J.; STRATMANN M. *Encyclopedia of Electrochemistry*. 1ª ed., v. 4: Corrosion and Oxide Films, Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 755 p.
- BOSS, C. B. e FREDEEN, K. J. *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. 3ª ed., Connecticut: PerkinElmer, 2004. 120 p.
- BRENNER, A. *Electroposition of Alloys. Principles and Practice*. 1ª ed., v. 1, New York: Academic Press, 1963. 734 p.
- BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Ecotoxicologia e Meio ambiente*, v. 13, 2013.

- 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.
- CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. Associação Brasileira de Metais (ABM), Brasil, 1979.
- CHITHARANJAN, A. H.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. *Surface & Coatings Technology*. v. 205, p. 2031-2041, 2010.
- CURRIE, L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. *Analytical Chemical Acta*. v. 391, p. 127-134, 1999.
- EL HAJJAMI, A. Characterization of thin Zn–Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. v. 254, p. 480-489, 2007.
- FISCHER, H. Wirkungen der inhibitoren bei der elektrokristallisation: Übersicht über den gegenwärtigen stand der forschung. *Electrochimica. Acta*. v.2, p. 50-91, 1960.
- GARCIA, J. R., do LAGO, D. C. B., SENNA, L. F., Electrodeposition of cobalt rich Zn–Co alloy coatings from citrate bath. *Materials Research*. v. 17, p. 947-957, 2014.
- GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345 p.
- GILEADI, E. *Encyclopedia of Electrochemistry*. v. 1-9, New York: Wiley-VCH, 2002. 410 p.
- HAKKI, I. K. A study on electrodeposited Zn–Co alloys, *Physica Scripta*, v. 79, n. 5, 2009.
- HAMMAMI, O.; DHOUBI, L.; TRIKI, E. Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, p. 2863-2870, 2009.
- 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 Discussions*. v. 121, p. 17-25, 2002.
- HOLLER, F. J., SKOOG, D. A. e CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.
- JESUS, M. D. Efeito do glicerol como aditivo para resistência à corrosão do revestimento de zinco obtido através da eletrodeposição. 2015. 81p. (Dissertação de

Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

KIRILOVA, I. Electrodeposition of Zn-Co alloy coatings from sulfate-chloride electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, p. 1380-1384, 1997.

KORYTA, J.; KAVAN, L. *Principles of Electrochemistry*, England: Wiley, Chichester, West Sussex, 1993. 497 p.

LEICA MICROSYSTEMS. Leica DCM 3D Manual. U.S.A: LEICA, 2011.

LOWENHEIN, F. A. *Modern Electroplating*. 2ª ed., New York: Wiley & Sons, 1974. 801 p.

MEI, P. R.; SILVA, A. L. V. C. *Tecnologia dos aços*. 1ª ed., São Paulo: Eletrometal, Unicamp, 1981. 380 p.

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

NEHA DESHMUKH; R. K. PATHAK. Electrochemical Deposition and Characterization of Zinc-Cobalt. *Govt. Holkar Science College, Department of Chemistry, Indore - 452001*, Indi, 2013.

NETO, P. L.; SOUZA, A. O; NOGUEIRA, M. I. C.; COLARES, R. P. Estudos da corrosão de eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em meio de cloreto e de sulfato. In: *COTEQ - Conferência sobre tecnologia de equipamentos*, 6 p., 2002, Salvador – BA. Anais da VI conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2002.

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 no Programa de Pós-Graduação em Química*) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

OLIVEIRA, R. P. *Estudo do efeito de compostos orgânicos na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni sobre o aço NBR6665*. 2015, 84 p. (*Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica*). Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2015.

OLIVEIRA, R. P.; BERTAGNOLLI, D. C.; FERREIRA, E. A.; DA SILVA, L.; PAULA, A. S. Influence of Fe⁺² 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.

- OLIVEIRA, S.C.; TORRESI, R.M.; TORRESI, S.I.C. Uma nova visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 23, p. 79-87, 2000.
- ORDINE, AP. DIAZ, SL. MARGARIT, ICP. MATTOS, OR. Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties. *Electrochimica Acta*. v. 49, p. 2815–2823, 2004.
- PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V.; RITTA, A.; AUCÉLIO, R. Voltamétricas: uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 526-535, 2012.
- PEREIRA, M. S., BARBOSA, L. L., SOUZA, C. A. C., MORAES, A. C. M., CARLOS, I. A. The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 36, p. 727-732, 2006.
- PETRY, C. F. *Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química no Programa de Pós-Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2005.*
- PEREZ, N. *Electrochemistry and corrosion science*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. 455 p.
- PICKERING, F. B. *High strength low alloy steels*. In: Pickering, F. B. *Materials science and technology – constitution properties of steels*. v. 7, New York: Wiley-VCH, 1996. 824 p.
- ROBERT, J. B. *Zinc and zinc alloys*. v. 1, Handbook ASM International, 1990. 1063 p.
- SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. *Aços e ligas especiais*, 3ª ed., São Paulo: Editora Blucher, 2010. 664 p.
- SIQUEIRA, J. L. P.; CARLOS, I. A. The effect of sorbitol on the morphological characteristics of lead–tin films electrodeposited from an alkaline bath. *Journal of Power Sources*, v. 169, p. 361-368, 2007.
- SOUZA, S. A. *Composição química dos aços*. 1ª ed., São Paulo: Bucher, 1989.
- Número total de páginas (144 p.)

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

WILCOX, G. D.; GABE, D. R. Electrodeposited Zinc Alloy Coatings. *Corrosion Science*, v. 35, p. 1251-1258, 1993.

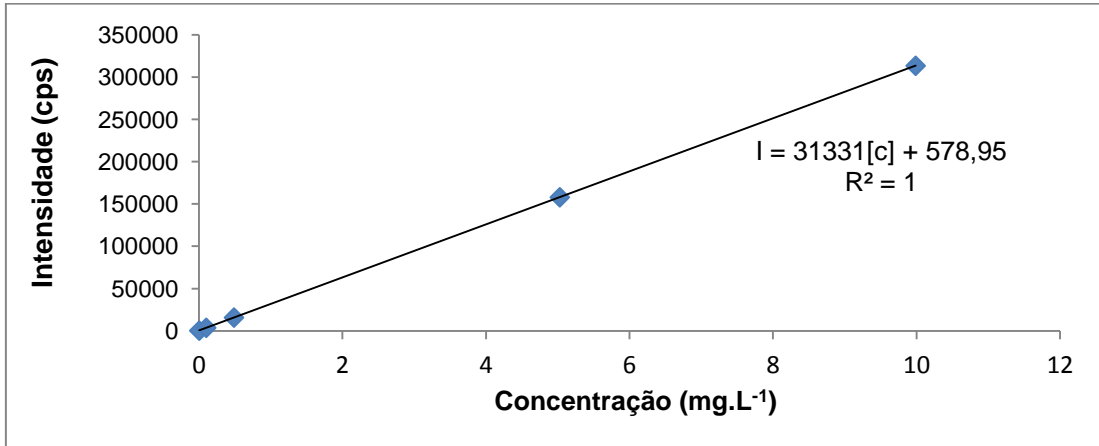
YULI, D. G. e GIOVANNI, Z. *Theory and Praticce of Metal Electrodeposition*. 1^a ed., New York: Springer, 2011. 378 p.

ZEC, D. M. S., Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 4101-4112, 2002.

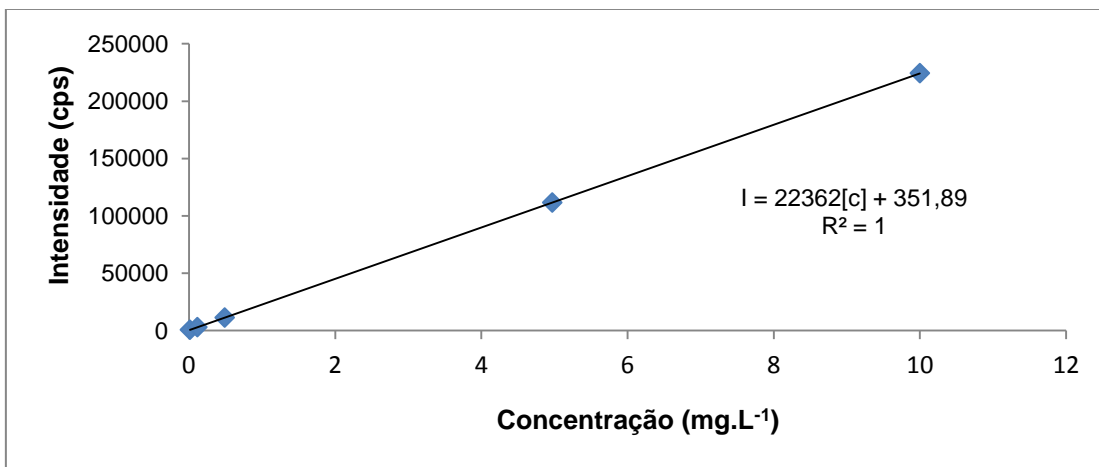
APÊNDICE

Apêndice I: Curvas analíticas obtidas no ICP OES

Curva analítica para o Zinco



Curva analítica para o Cobalto



Apêndice II: **Tabela 6:** Concentrações de zinco e cobalto detectados pelo ICP OES

Concentração (mg.L ⁻¹)					
Solução	Amostra	Zn	Média	Co	Média
S1	I	2,50	2,34	0,248	0,207
	II	2,25		0,192	
	III	2,28		0,181	
S2	I	1,79	1,73	0,108	0,0898
	II	1,87		0,0883	
	III	1,53		0,0732	
S3	I	1,72	1,70	0,0774	0,0763
	II	1,40		0,0730	
	III	1,98		0,0786	
S4	I	1,16	1,20	0,0631	0,0656
	II	1,51		0,0653	
	III	0,932		0,0680	