

EFEITO DA GELATINA COMO ADITIVO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Co A PARTIR DE CORRENTE PULSADA SIMPLES

F. G. NUNES¹, W. LODE¹, J. R. GARCIA¹, A. V. C. BRAGA¹, D. C. B. do LAGO¹ e L. F. de SENNA¹

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica
E-mail para contato: lsenna@uerj.br

RESUMO – Revestimentos de ligas de Zn-Co obtidos a partir de corrente pulsada despertam interesse devido a sua elevada aderência e menor porosidade. Comparativamente aos revestimentos de zinco puro, a deposição desta liga é considerada responsável pela produção de camadas com melhores propriedades anticorrosivas. No presente trabalho foram produzidos revestimentos de liga Zn-Co sobre aço carbono, empregando deposição por corrente pulsada simples. Ambos os banhos utilizados continham íons Zn (II) e Co (II), além de citrato de sódio (0,1 mol/L). Gelatina incolor foi adicionada como aditivo em um deles. Três densidades de corrente (I) e duas frequências de pulso (f) foram estudadas para a produção da liga. Diferentemente do que foi observado para o banho sem gelatina, verificou-se que apenas em baixos valores de I o teor de zinco na liga foi menor que de cobalto, independente de f. Por outro lado, o aumento de f elevou a resistência à corrosão do sistema revestimento/substrato produzido.

1. INTRODUÇÃO

Revestimentos de ligas metálicas de Zn-Co têm elevado desempenho na proteção anticorrosiva do aço (Rashwan *et al.*, 2003). A deposição desta liga é conhecida como anômala, ou seja, o metal menos nobre (zinco) se deposita preferencialmente em relação ao mais nobre (cobalto) (Brenner, 1963). Os depósitos com baixos teores de Co (entre 1 a 3 % em massa) são menos nobres que o aço, atuando como uma camada de sacrifício; aqueles com altos teores atuam como uma camada protetora devido ao seu caráter mais nobre (Kirilova *et al.*, 1997).

A produção de revestimentos de ligas metálicas de Zn-Co por eletrodeposição pode ser obtida a partir da aplicação de corrente contínua ou pulsada. O uso de corrente pulsada permite a produção de revestimentos com qualidades superiores, quando comparados com aqueles produzidos por corrente contínua, apresentando melhor aderência, menor porosidade e melhores propriedades anticorrosivas (Perger e Robinson, 1979).

Com o objetivo de alterar a composição química, melhorar as propriedades físico-químicas e a aparência da liga formada, geralmente são utilizados complexantes e/ou aditivos. Agentes complexantes, como o citrato de sódio são utilizados em banhos para eletrodeposição de ligas de

cobre (Ferreira *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2008) e ligas de zinco (Guarahchesmeh e Sohi, 2012; Garcia *et al.*, 2014). Aditivos, tais como a gelatina, benzotriazol, cisteína, álcool alílico, entre outros, também são geralmente adicionados ao banho de eletrodeposição, pois promovem a formação de grãos mais refinados e estruturas mais regulares. Muitos deles também contribuem para aumentar a proteção anticorrosiva do depósito (Karahan *et al.*, 2008; Garcia *et al.*, 2013).

Garcia *et al.*, (2014) mostraram que revestimentos de liga Zn-Co com maiores teores de cobalto, grãos refinados e uniformes, foram produzidos por corrente pulsada simples, a partir de banhos contendo citrato de sódio. O objetivo do presente estudo é verificar a influência da presença de gelatina, da frequência de pulso e da densidade de corrente aplicadas, na composição da liga depositada e em propriedades anticorrosivas dos revestimentos de liga Zn-Co.

2. MATERIAS E MÉTODOS

Curvas de polarização catódicas foram levantadas, galvanostaticamente, a temperatura ambiente (25 °C), empregando corrente contínua, em potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302. Os ensaios foram realizados em um intervalo de densidade de corrente de 0,1 a 120 A/m², sem agitação e sob agitação constante (300 rpm), empregando-se as soluções com as composições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1–Composição e características do eletrólito estudado

Solução	Composição				pH	Condutividade (mS)
	CoSO ₄ . 6H ₂ O (mol/L)	ZnSO ₄ . 5H ₂ O (mol/L)	Na ₃ C ₅ H ₆ O ₇ (mol/L)	Gelatina (g/L)		
A	0,10	0,05	0,10	-	5,63	9,66
B	0,10	0,05	0,10	0,05	5,76	7,37

Um sistema de três eletrodos foi utilizado, sendo o contra eletrodo uma rede cilíndrica de platina e o eletrodo de trabalho uma placa de aço ao carbono AISI 1020, cuja área exposta era de 4,9 x 10⁻⁴ m², previamente polida com lixas d'água de granulometria de 100 a 600 mesh. O eletrodo de trabalho foi previamente desengordurado em solução alcalina, enquanto o contra eletrodo foi decapado em solução 10 % v/v de HNO₃. Ambos foram, posteriormente, lavados com água deionizada, álcool etílico e por fim secos. O potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS).

Os ensaios de eletrodeposição por corrente pulsada simples foram realizados em triplicata, sob agitação constante (300 rpm) e em 25 °C, seguindo as condições da Tabela 2. Foi utilizando o mesmo sistema anteriormente descrito para as curvas de polarização, e o eletrólito B da Tabela 1. A forma da onda (quadrada) foi verificada com um osciloscópio digital TEKTRONIC TDS1001B. As densidades de corrente média (I_m) e catódica (I_c) foram calculadas a partir das equações 1 e 2 (Perger e Robinson, 1979; Oslon, 1971). Para o ciclo de trabalho (γ), adotou-se um valor fixo de 30 % (Lago, 1993; Chandrasekar ; Pushpavanam, 2008; Garcia, 2013).

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

Experimento	Densidade de Corrente (A/m ²)	Frequência (Hz)	t _{on} (ms)	t _{of} (ms)	Corrente Catódica (A)
E1	3	1000	0,30	0,70	0,0049
F1	10	1000	0,30	0,70	0,0163
G1	30	1000	0,30	0,70	0,0490
E2	3	2000	0,15	0,35	0,0049
F2	10	2000	0,15	0,35	0,0163
G2	30	2000	0,15	0,35	0,0490

$$I_m = \frac{I_c \times t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (1) \quad \gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100\% \quad (2)$$

Os teores dos elementos formadores da liga foram obtidos por espectrometria de absorção atômica por chama, FAAS (Perkin-Elmer AAnalyst 300), após dissolução dos depósitos em HNO₃ 20 % v/v. A eficiência de corrente catódica (E_f) e teores dos metais na liga (%m/m Zn e %m/m Co) foram calculados através das equações (3), (4) e (5), respectivamente.

$$E_f = \frac{m_{Co} + m_{Zn}}{10} \times 100\% \quad (3) \quad \%m/mCo = \frac{m_{Co}}{m_{Co} + m_{Zn}} \times 100\% \quad (4) \quad \%m/mZn = \frac{m_{Zn}}{m_{Co} + m_{Zn}} \times 100\% \quad (5)$$

onde m_{Co} e m_{Zn} são as massas dos elementos no revestimento, em mg.

A avaliação eletroquímica dos sistemas aço carbono/revestimento foi realizada por ensaios de polarização linear e curvas de polarização. Ambos os experimentos foram realizados em NaCl 0,5 mol/L, utilizando uma célula de três eletrodos. O contra eletrodo foi uma rede de Pt (previamente decapada em HNO₃ 10 % v/v) e o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (ECS). Os ensaios de polarização linear foram realizados pela varredura linear entre ± 10 mV no entorno do potencial de circuito aberto observado. A resistência de polarização (R_p) foi obtida a partir da tangente à curva obtida pela varredura linear (Scully e Taylor, 1987). As curvas de polarização foram levantadas a partir de uma varredura linear realizada entre (-2 a + 2) V_{ECS}, com velocidade de varredura de 1 mV/s. Os valores da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) foram obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel. A taxa de corrosão instantânea foi calculada a partir dos dados de I_{corr}.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio de polarização

Na Figura 1A são mostradas as curvas do aço obtidas, com e sem agitação, a partir da solução B, com o objetivo de selecionar as densidades de corrente para os experimentos de eletrodeposição e avaliar os efeitos da densidade de corrente e agitação mecânica no comportamento catódico do eletrodo. A Figura 1B apresenta a comparação entre as curvas de polarização do aço, imerso nas soluções A e B da Tabela 1, sob agitação constante de 300 rpm.

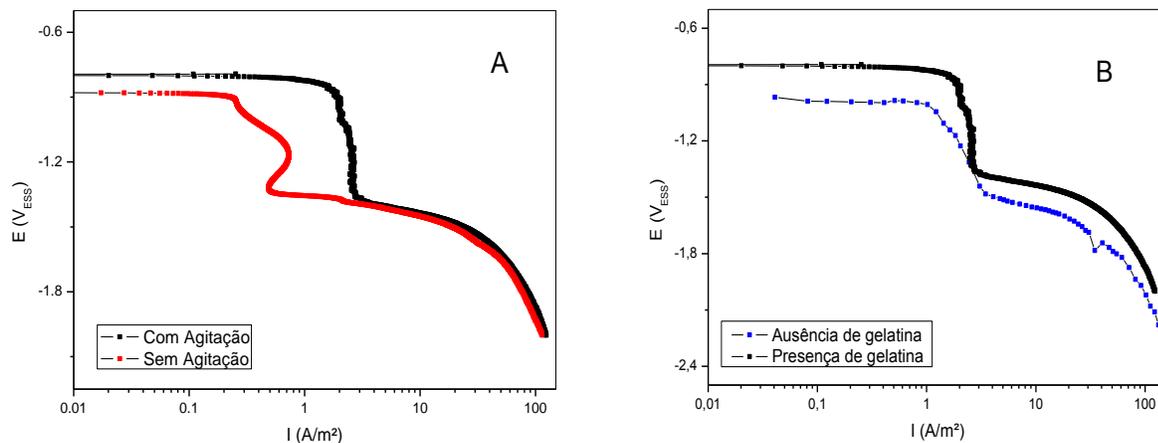


Figura 1– Curvas de polarização do aço imerso (A) na solução B da Tabela 1, com e sem agitação, (B) nas soluções A e B da Tabela 1, com agitação.

Observa-se, na Figura 1A, que em potenciais menos negativos que -1,50 V, ocorre a despolarização do aço na curva com agitação, pois o transporte dos íons é favorecido pela convecção forçada (Silva *et al.*, 2008). Nessa região, considera-se geralmente que o zinco seja depositado preferencialmente, pois a redução de cobalto é controlada por sobretensão de concentração. Além disso, há o fenômeno conhecido como oscilação do hidróxido de zinco: durante o processo de polarização do aço, ocorre a alcalinização da interface devido à redução de H^+ da água a H_2 . A camada de hidróxido formada na interface metal/solução varia aleatoriamente com o decorrer da eletrodeposição, permitindo a redução de Co^{2+} e H^+ apenas após o seu esgotamento (Yan *et al.*, 1996). Porém, a ação do citrato no meio dificulta a deposição de zinco, pois além de formar complexos estáveis com este elemento ($K_{fZn} = 4,45 \times 10^7$) (Lurie, 1978), o ligante contribui para o tamponamento do meio (Garcia *et al.*, 2014). Em potenciais mais negativos que -1,50 V não foram observadas diferenças entre as curvas em função da agitação.

Na Figura 1B nota-se que não há muitas diferenças entre os perfis das curvas, embora a presença do aditivo cause uma maior despolarização do aço. Garcia *et al.* (2014) observaram que, mesmo sem aditivos, a concentração de íons $Co(II)$ no meio era suficiente para aumentar a espessura da camada inicial de cobalto formada. No presente caso, o efeito conjunto do aditivo e da concentração de cobalto possivelmente contribuiu para o fenômeno observado, sugerindo que a deposição do cobalto ocorra em condições menos polarizadas.

3.2. Eficiência de Corrente Catódica (E_f) e Teor dos Elementos na Liga (% m/m)

A Figura 2 apresenta resultados obtidos a partir da dissolução dos revestimentos e das análises quantitativas dos íons em solução. Nota-se que os valores médios de E_f (Figura 2A) variaram consideravelmente com I , oscilando em volta dos 3 % para a menor densidade de corrente e alcançando os 70% para o valor mais elevado de I . Bahrololoom, Gabe e Wilcox (2003) e Garcia *et al.* (2014) obtiveram resultados semelhantes na produção de revestimentos da liga de Zn-Co, na ausência e presença de citrato de sódio como agente complexante, respectivamente.

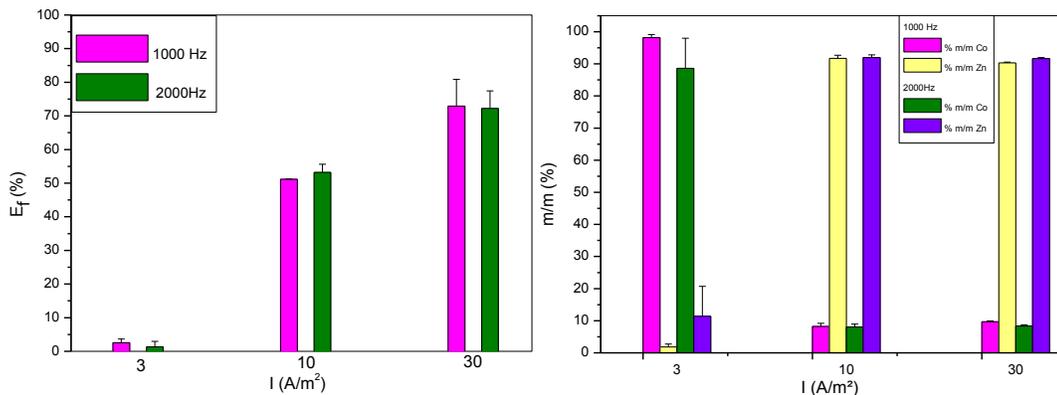


Figura 2 – (A) Valores médios da eficiência catódica da liga Zn-Co depositada sobre aço. (B) Teor médio dos elementos da liga depositada.

Esperava-se ainda que menores valores de f proporcionassem maior redução de íons H^+ , permitindo a formação de maiores quantidade de hidróxido de zinco (Guarahchesmeh e Sohi, 2012). Devido à utilização de corrente pulsada simples e da relação constante entre t_{on} e t_{off} , seria esperado que o aumento deste parâmetro causasse menor redução de H^+ , elevando os valores de E_f encontrados. Porém, para o aumento de f , nos mesmos valores de I , as E_f encontradas foram muito próximas.

Para uma deposição anômala, o aumento de I levaria a uma maior polarização catódica, auxiliando na deposição do íon Co (II) e aumentando, portanto, a E_f (Rashwan *et al.*, 2003). Contudo, como é observado na Figura 2B, esse comportamento não foi verificado no presente trabalho. Na verdade, o modo de deposição normal ($\%m/m Zn < \%m/m Co$) foi observado para o menor valor de I ($3 A/m^2$), mudando para anômalo apenas com o aumento deste parâmetro, independente da f aplicada. Isso significa que, apenas para maiores valores de I , o teor de Co no revestimento foi inferior àquele presente na solução B da Tabela 1 (64,35 % m/m), sendo obtidos revestimentos em que $\%m/m Zn > \%m/m Co$.

Em estudos anteriores, Garcia *et al.* (2014) observaram apenas deposições anômalas nos revestimentos produzidos a partir da solução A da Tabela 1, relacionando estes resultados com a não estabilização da região faradaica. Possivelmente, devido à presença do aditivo na solução B, o íon mais nobre (Co (II)) se reduziu preferencialmente em menores I e o menos nobre, Zn (II), apenas em maiores valores desse parâmetro. Não há, contudo, relatos na literatura sobre o fato de que uso da gelatina, em presença de citrato, seria capaz de favorecer a deposição de cobalto em baixos valores de I , necessitando ainda de novos experimentos para que uma explicação mais detalhada sobre esse fenômeno seja obtida.

3.4. Ensaios de corrosão

As curvas de polarização obtidas no meio em questão são mostradas na Figura 4, apresentando comportamentos semelhantes, independentes das condições de produção do filme. Observa-se, na maioria dos casos, a formação de filmes de passivação nas curvas anódicas, podendo estar relacionada

com a proteção anticorrosiva dos revestimentos, obtidas pela formação de hidroxiclreto de zinco na superfície do substrato (Garcia *et al.*, 2014).

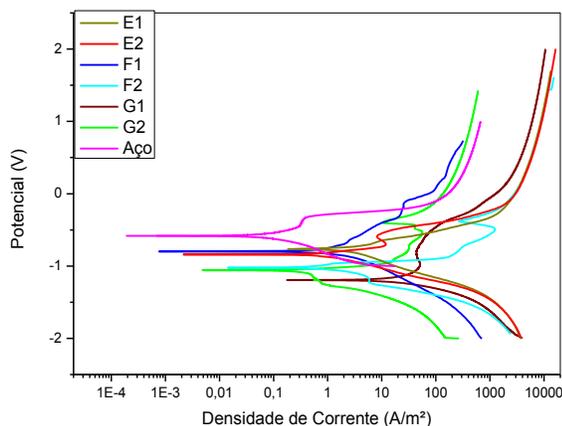


Figura 4 - Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga imersos em solução de 0,5 mol/L de NaCl.

A Tabela 3 apresenta os resultados referentes aos ensaios para avaliação da capacidade anticorrosiva dos sistemas revestimento/substrato produzidos.

Tabela 3 – Resultados dos ensaios de corrosão

Ensaio	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/m^2)	Taxa de corrosão instantânea (mm/ano)	R_p (ohm)
E1	-0,772	$1,80 \times 10^{-1}$	$4,57 \times 10^{-1}$	$2,16 \times 10^2$
F1	-0,795	$2,08 \times 10^{-2}$	$5,27 \times 10^{-2}$	$5,36 \times 10^1$
G1	-1,195	2,39	6,05	1,89
E2	-0,834	$7,84 \times 10^{-2}$	$1,99 \times 10^{-1}$	$2,26 \times 10^2$
F2	-1,014	$9,75 \times 10^{-2}$	$2,47 \times 10^{-1}$	$1,40 \times 10^2$
G2	-1,059	$4,16 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-1}$	4,55

Todos os ensaios de polarização apresentaram valores de I_{corr} superiores e potenciais mais negativos que o do aço (respectivamente, $1,59 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{m}^2$ e $-0,583 \text{ V}_{\text{ESS}}$), indicando que mesmo os revestimentos produzidos em modo de deposição normal, atuam como camadas de sacrifício no meio corrosivo estudado. Os melhores resultados foram obtidos para a amostra F1, produzida em $10 \text{ A}/\text{m}^2$ e 1000 Hz . Para essa mesma condição, a presença do aditivo no banho de eletrodeposição causou decréscimo no valor de I_{corr} e da taxa de corrosão, em relação aos resultados obtidos por Garcia (2013), a partir de banhos sem aditivos ($1,73 \times 10^{-1} \text{ A}/\text{m}^2$ e $3,52 \times 10^{-1} \text{ mm}/\text{ano}$, respectivamente). A gelatina promove a formação de depósitos com grãos mais refinados e com menos falhas devido à supressão das fraturas no processo de eletrodeposição (Karahana *et al.*, 2008). Além disso, sua adição em banhos a base de cloreto diminui a adsorção de íons hidrogênio em sítios livres de zinco, aumentando a eficiência e promovendo a formação de estruturas mais regulares (Baik e Fray, 2001).

É importante ressaltar, porém, que as amostras E1 e E2, obtidas em 3 A/m^2 , com 1000 Hz e 2000 Hz, respectivamente, apresentaram baixos valores de E_f , o que pode ter gerado filmes muito finos e comprometido suas avaliações. Além disso, as curvas de polarização, levantadas para obtenção dos parâmetros de Tafel, fazem com que o processo corrosivo seja acelerado. Os ensaios de polarização linear, em muitas ocasiões, oferecem resultados mais confiáveis (Scully e Taylor, 1987). Assim, os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que os valores de R_p decrescem com a densidade de corrente e aumentam com a frequência aplicada, sendo os melhores resultados obtidas para a amostra E2, produzida em 3 A/m^2 e 2000 Hz.

4. CONCLUSÕES

Menores valores de I apresentaram E_f consideravelmente menores e deposição normal, independente da f utilizada. Todas as condições estudadas apresentaram revestimentos que atuaram como camada de sacrifício. O emprego da gelatina levou, em sua maioria, a uma melhora na proteção anticorrosiva dos revestimentos produzidos, quando comparados a estudos anteriores, nos quais o aditivo não foi utilizado. O aumento de f e o decréscimo de I foram condições que favoreceram a produção de revestimentos com maiores valores de R_p . Não foi verificada, porém, uma relação direta entre estes parâmetros e a taxa de corrosão.

5. REFERÊNCIAS

- BAHROLOLOOM, M. E.; GABE, D. R.; WILCOX, G.D. Development of a Bath for Electrodeposition of Zinc-Cobalt Compositionally Modulated Alloy Multilayered Coatings. *Journal Electrochemistry Society*, v. 150, n. 3, p. C144-C151, 2003.
- BAIK, D.S.; FRAY, D.J. Electrodeposition of zinc from high acid zinc chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.* 31, 1141-1147. 2001.
- BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys- Volume 2*. New York: Academic Press, 1963.
- CHANDRASEKAR, M.S.; PUSHPAVANAM, M. Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*, India, v. 53, n. 8, p. 3313–3322. March, 2008.
- FERREIRA, F. B. A.; SILVA, F. L. G.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 37, p. 473-481, 2007.
- GARCIA, J.R.; LAGO, D.C.B.; SILVA, F.L.G.; D’ELIA, E.; LUNA, A.S.; SENNA, L.F. Statistic Evaluation of Cysteine and Allyl Alcohol as Additives for Cu-Zn Coatings from Citrate Baths. *Material Research*, v. 15, n. 6, p. 1-12, 2013.
- GARCIA, J.R. Eletrodeposição de ligas Zn-Co por corrente contínua e pulsada simples, a partir de banhos ambientalmente não agressivos. *Dissertação de Mestrado*. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013, 129p.

GARCIA, J.R.; LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F. Eletrodeposição de ligas de Zn-Co produzidas em meio de citrato a partir de corrente pulsada simples. *INTERCORR 2014*. Fortaleza, CE. 2014.p. 1-11.

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

KARAHAN, I.H.; ÇETINKARA, H.A.; GUDER, H.S. Electrodeposition and characterization of Zn, Zn-Fe, Zn-Ni-Fe coatings in presence of gelatina as additive. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 86, n. 3, p. 157-161, 2008.

KIRILOVA, I., IVANOV, I., RASHKOV, ST. Electrodeposition of Zn-Co alloy coatings from sulfate-chloride electrolytes. *Journal Applied Electrochemistry*, Sofia, Bulgária. v. 27, No 12, p. 1380 – 1384. December, 1997.

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

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

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

PERGER, G.; ROBINSON, P.M. Pulse plating – retrospects and prospects. *Metal Finishing*, Melbourne, Australia, v. 77, n. 12, p. 17-19. Dec., 1979.

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

SCULLY, J.R.; TAYLOR, D.W. Electrochemical methods of corrosion testing. *Metals Handbook*. v.13. Corrosion, 9 ed., American Society for Metals, 1987.

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

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