

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

F. G. NUNES<sup>1</sup>, W. LODE<sup>1</sup>, J. R. GARCIA<sup>1</sup>, A. V. C. BRAGA<sup>1</sup>, D. C. B. do LAGO<sup>1</sup> e L. F. de SENNA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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/m<sup>2</sup>, 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 <sub>4</sub> . 6H <sub>2</sub> O (mol/L)	ZnSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O (mol/L)	Na <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> (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<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>, 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 HNO<sub>3</sub>. 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<sub>m</sub>) e catódica (I<sub>c</sub>) 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 <sup>2</sup> )	Frequência (Hz)	t <sub>on</sub> (ms)	t <sub>of</sub> (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 HNO<sub>3</sub> 20 % v/v. A eficiência de corrente catódica (E<sub>f</sub>) 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<sub>Co</sub> e m<sub>Zn</sub> 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 HNO<sub>3</sub> 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<sub>p</sub>) 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<sub>ECS</sub>, com velocidade de varredura de 1 mV/s. Os valores da densidade de corrente de corrosão (I<sub>corr</sub>) foram obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel. A taxa de corrosão instantânea foi calculada a partir dos dados de I<sub>corr</sub>.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Ensaios 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.

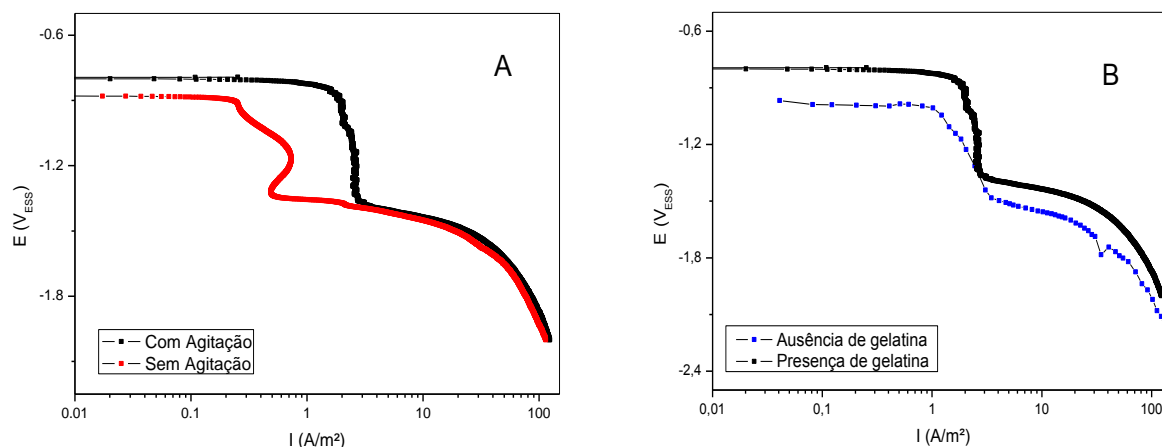


Figura 1– Curvas de polarização do aço imerso (A) na solução B da Tabela 1, com e sem agitação, (B) nas soluções A e B da Tabela 1, com agitação.

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.

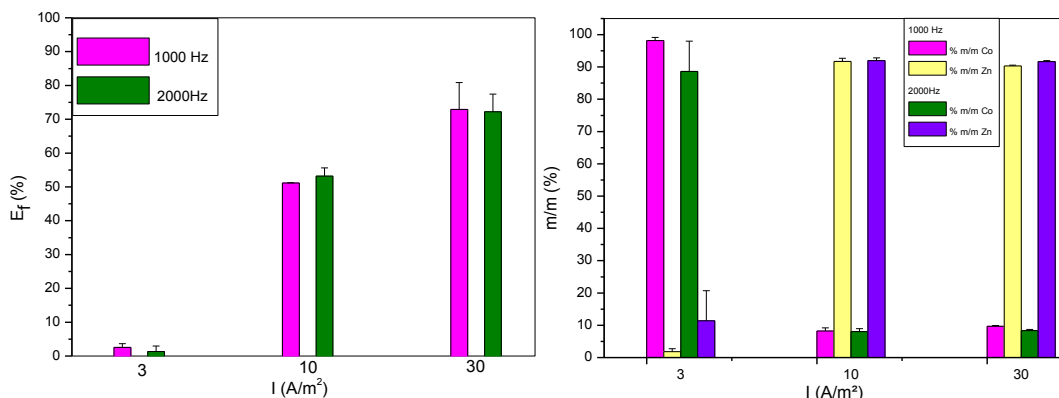


Figura 2 – (A) Valores médios da eficiência catódica da liga Zn-Co depositada sobre aço. (B) Teor médio dos elementos da liga depositada.

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).

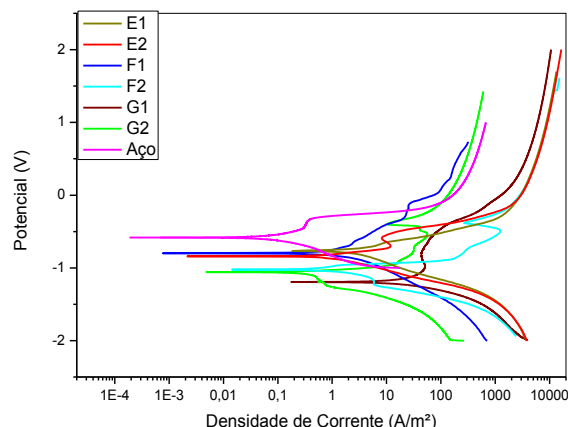


Figura 4 - Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga imersos em solução de 0,5 mol/L de NaCl.

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	$E_{\text{corr}}$ (V)	$I_{\text{corr}}$ (A/m <sup>2</sup> )	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  $I_{\text{corr}}$  superiores e potenciais mais negativos que o do aço (respectivamente,  $1,59 \times 10^{-2}$  A/m<sup>2</sup> e -0,583 V<sub>ESS</sub>), 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 A/m<sup>2</sup> e 1000 Hz. Para essa mesma condição, a presença do aditivo no banho de eletrodeposição causou decréscimo no valor de  $I_{\text{corr}}$  e da taxa de corrosão, em relação aos resultados obtidos por Garcia (2013), a partir de banhos sem aditivos ( $1,73 \times 10^{-1}$  A/m<sup>2</sup> e  $3,52 \times 10^{-1}$  mm/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 (Karahan *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  $3 \text{ A/m}^2$ , 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  $3 \text{ A/m}^2$  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 Jan., 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.