

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da resistência à corrosão da Liga Zn-Ni eletrodepositada em banho ácido, contendo glicerina ou ácido fórmico, através de ensaios eletroquímicos.
Graziella A. G. Pedroza^a, Michele D. de Jesus^b, Jairo L. da Silva^c, Endric L. do Nascimento^c, Carlos A. C. de Souza^d

Abstract

This study had as purpose to investigate the effect of the addition of the glycerol or formic acid in the corrosion resistance, the composition, the morphology and the structure of Zinc-Nickel deposits. The galvanostatic deposition was carried out using a current density of 10 mA/cm² and a deposition time necessary to produce deposits with about 5 µm of thickness. This value is a typical value used in a eletro galvanizing line. The corrosion resistance was evaluated through potentialdynamic polarization curves and through the determination of the polarization resistance (Rp) and corrosion current density (i_{corr}) in an alkaline solution of the 2 ml L⁻¹ NaOH. The characterization of the deposit structure obtained in the presence and absence of glycerol or formic acid was analyzed through X-Ray Difrraction (XRD) and the superficial characterization of the coatings was made by Scanning Electron Microscopy (SEM). The composition of the elements on the surface was certain for Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF). The results showed that the addition of the glycerin or formic acid to the deposition bath of the Zn-Ni alloy increases the corrosion resistance and provides a leveling action and greater compactness of the grains.

Keywords: electrodeposition, glycerol, formic acid, zinc-nickel, corrosion.

Resumo

O estudo proposto neste trabalho teve como finalidade investigar o efeito da adição de glicerina ou ácido fórmico na resistência à corrosão, na composição, morforlogia e estrutura do depósito de Zinco-Níquel. As deposições galvanostáticas foram feitas a uma densidade de corrente de 10 mA/cm². O tempo de eletrodeposição foi calculado a partir da lei de Faraday, para a obtenção de camada com espessura nominal de 5µm, que é um valor típico usado em uma linha de eletrodeposição. A resistência à corrosão foi avaliada através de curvas de polarização potenciodinâmica, com obtenção da resistência de polarização (Rp) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) em uma solução alcalina de NaOH 2 mol L⁻¹. A caracterização da estrutura do depósito na presença e ausência da glicerina ou ácido fórmico foi analisada por meio de Difração de Raios X (DRX) e a caracterização superficial dos revestimentos foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A composição dos elementos na superfície foram determinadas por Espectrômetro por Fluorescência de Raio X (XRF). Os

^a Mestre, Engenheira Química – Universidade Federal de Bahia, Escola Politécnica.

^b Estudante, Engenheiro Química - Universidade Federal de Bahia, Escola Politécnica.

^c Estudante, Engenheiro Mecânica - Universidade Federal de Bahia, Escola Politécnica.

^d PhD, Engenheiro de Materiais e Metalúrgica - Universidade Federal de Bahia, Escola Politécnica.

resultados mostraram que a adição de glicerina ou do ácido fórmico ao banho de deposição da liga de Zn-Ni eleva a resistência à corrosão e proporciona uma superfície nivelada e com maior compactação dos grãos.

Palavras-chave: eletrodeposição, glicerina, ácido fórmico, zinco-níquel, corrosão.

Introdução

A deterioração causada pela corrosão pode ocorrer em meios de diferentes naturezas, embora esteja mais presente em meio aquoso através do mecanismo eletroquímico (1). Estima-se que os gastos decorrentes da corrosão representem cerca de 3 % a 5 % de todo o PIB gerado nos países industrializados, sendo que 15 % a 30 % desse valor poderiam ser evitados. Esse valor envolve os custos diretos (reparos, reposição de material, revestimentos, aplicação de inibidores de corrosão) e os custos indiretos (interrupção da produção, perda de materiais, perda de eficiência, contaminação de produtos, etc.). Identificar os motivos e as consequências, assim como prevenir ou minimizar a ação destrutiva desse processo é de grande importância para evitar que acidentes aconteçam e que os custos possam ser reduzidos.

Dante de todos os impactos que a corrosão pode ocasionar, é evidente a necessidade de utilizar métodos de proteção cada vez mais eficientes e com custos viáveis no sentido de mitigar o processo de corrosão. Entre as diversas técnicas existentes, o revestimento metálico por eletrodeposição se destaca por proporcionar um aumento da resistência à corrosão e uma melhora significativa das propriedades mecânicas do material com custos bastante atraentes.

Os depósitos a partir de zinco em substratos de ligas ferrosas são bastante utilizados, principalmente no âmbito industrial. Entretanto, a busca por depósitos mais resistentes que atendam condições mais severas de trabalhos e que apresentem maior resistência à corrosão estimularam a utilização de eletrodepósitos a partir de ligas metálicas. As ligas de zinco com ferro, cobalto e em especial níquel estão sendo cada vez mais usadas, pois apresentam uma melhora significativa na resistência à corrosão quando comparadas aos revestimentos com zinco puro (2).

As ligas de Zn-Ni, apresentam um teor de níquel que geralmente varia entre 10 % a 19 % em massa, e são utilizadas na indústria automobilística, como ocorre no revestimento de autopeças; na indústria petroquímica, no revestimento de válvulas; e na indústria aeronáutica, em que são utilizados como recobrimento protetor do trem de pouso de aviões (3,4,5,6). No entanto, a adição desses elementos de liga ao Zn, eleva o custo do depósito, tornando-se, portanto, importante a adição de aditivos que possibilite a elevação da resistência à corrosão de depósitos metálicos (7,8,9,10,11). A presença de aditivos orgânicos ou inorgânicos na eletrodeposição das ligas a base de Zn são inseridos ao banho de deposição visando melhorar as características do depósito, como aderência, brilho, nivelamento, resistência à corrosão e também para elevar a eficiência de deposição (12).

Metodologia

Pré-tratamento dos corpos de prova

Os corpos de prova utilizados foram de aço-carbono (AISI 1010), com face circular plana, com diâmetro 1,60 cm e embutido em resina de poliéster, visando expor apenas a face de interesse ao processo de eletrodeposição. O metal foi polido com lixas de carvão de silício, com granulometria de P120 a P600, lavados com água destilada, secados e pesados antes de cada processo.

Preparação dos banhos eletrolíticos

Na preparação da solução eletrolítica foram empregados reagentes com grau de pureza analítico, nas concentrações de $0,21 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ de ZnCl_2 ; $2,80 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl e $0,32 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 . Foi utilizada uma concentração de 10 % de Ni na composição do banho, como sendo a que produz maior resistência à corrosão (13).

Os aditivos foram adicionados ao banho de deposição nos seguintes teores: glicerina comercial (0,0; 0,03; 0,07; 0,14 e 0,34) mol L^{-1} e ácido fórmico 85 % (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,26; 0,40 e 0,53) mol L^{-1} . O objetivo desta adição é um aumento do teor de carbono nos depósitos, o que eleva a resistência à corrosão.

Eletrodeposição

A eletrodeposição foi feita sob controle galvanostático utilizando uma fonte de corrente e uma célula que tem como cátodo o substrato de aço-carbono e como ânodo um eletrodo de grafite. Foi aplicado uma corrente de 10 mA/cm^2 . O banho de deposição foi utilizado na temperatura ambiente e pH igual a 5,0. O tempo de eletrodeposição foi calculado a partir da lei de Faraday, para a obtenção de camada com espessura nominal de $5 \mu\text{m}$.

Ensaio de resistência à corrosão

A resistência à corrosão dos depósitos obtidos por meio de polarização galvanostática foi avaliada meio de ensaios eletroquímicos, os quais constaram da obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica e da determinação da resistência de polarização (R_p), obtida através do cálculo da tangente no potencial de corrosão, e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), obtido como uma função de R_p através das constantes de Tafel, β_c catódica e β_a anódica, utilizando um *software*.

As medidas eletroquímicas foram obtidas em uma solução $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, em temperatura ambiente, utilizando-se um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT 100 e controlado a um *software* NOVA 1.7, que permite a obtenção dos valores da densidade corrente de corrosão e da resistência de polarização. O eletrodo de grafite foi utilizado como eletrodo auxiliar, como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) ($\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$), e como eletrodos de trabalho foram utilizados um eletrodo de aço-carbono AISI 1010 revestido com Zn-Ni contendo diferentes teores dos aditivos. As medidas

de polarização potenciodinâmicas (CPP) foram feitas com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Ensaio de Composição Química

A identificação qualitativa e quantitativa dos elementos na superfície foram feitas utilizando o sistema de análise por Espectrômetro de Raio X Fluorescente (XRF).

Ensaio de Caracterização da Estrutura e Morfologia

A caracterização da estrutura do depósito foi feita a partir de um difratograma obtido através de um Difratorômetro de Raios X, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV e 40 mA).

A caracterização superficial dos revestimentos foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Resultados e discussão

Efeito da adição da glicerina e do ácido fórmico na resistência à corrosão.

Este efeito foi avaliado por meio de ensaios eletroquímicos por imersão em solução de NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de eletrodepósitos de Zn-Ni obtidos com a presença e ausência dos aditivos, glicerina e ácido fórmico, e que permitiram a obtenção da resistência à polarização (R_p) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). A Fig. 1 mostra a curva de polarização potenciodinâmica do revestimento de Zn-10%Ni. Esta curva indica três processos diferentes que compreendem: dissolução ativa, passivação e a transpassivação, os quais são típicos para dissolução do zinco em meio alcalino.

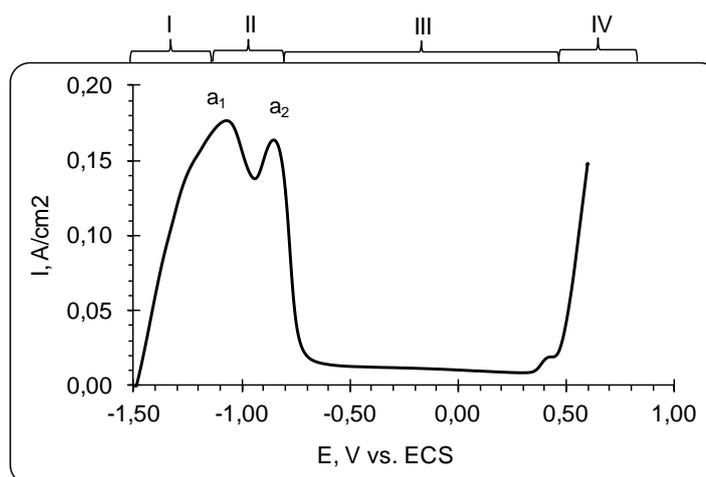


Figura 1 - Curva de polarização potenciodinâmica linear do eletrodo de Zn-Ni em solução NaOH 2 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Na região I ocorre inicialmente a dissolução ativa do depósito, o aumento da densidade da corrente após o potencial de corrosão ($-1,452 \text{ V}$, ECS) com uma mudança de

potencial no sentido positivo até que o pico de passivação (a_1) é atingida, a partir do qual a formação do filme passivo passa a inibir a dissolução. A região II localizada entre os picos a_1 e a_2 é denominada de região pré-passiva. Nesta região, o processo de dissolução do metal ativo continuar a ocorrer. No entanto, a formação da película passiva também ocorre na superfície. A presença desta película inibe o processo de dissolução do metal resultando numa diminuição na densidade de corrente. A densidade de corrente no pico a_2 é chamada de pico de transição ativo/passivo. Região III, conhecida como região passiva, é caracterizada pela presença do filme passivo, que inibe significativamente o processo de dissolução. No entanto, na região de IV, a densidade de corrente aumenta significativamente. Este aumento é um resultado da ruptura do filme passivo, devido à aplicação de um maior potencial anódico, sendo conhecido como potencial de transpassivação.

Nas Figuras 2 e 3 estão representadas as curvas de polarização potenciodinâmica dos depósitos de Zn-Ni, obtidos a partir de banhos contendo diferentes teores de glicerina ou ácido fórmico, respectivamente. Como pode ser observada nas Figuras 2 e 3, a adição dos aditivos não tem efeito significativo sobre a densidade de corrente na região passiva ou sobre o potencial transpassivação. Portanto, a adição de glicerol ou ácido fórmico não tem efeito sobre o desempenho de proteção do filme passivo.

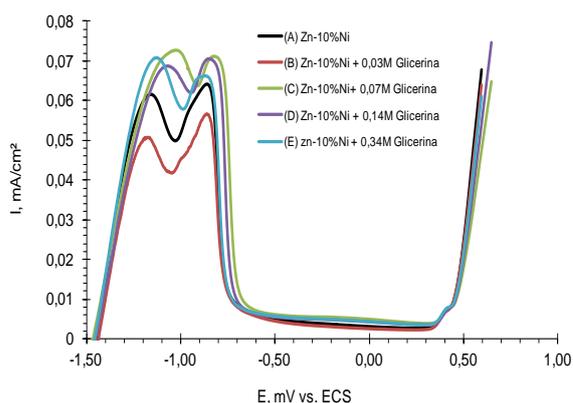


Figura 2 - Curva de polarização potenciodinâmica linear do eletrodo de Zn-Ni em solução NaOH 2 mol L⁻¹, contendo diferentes teores de glicerina. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

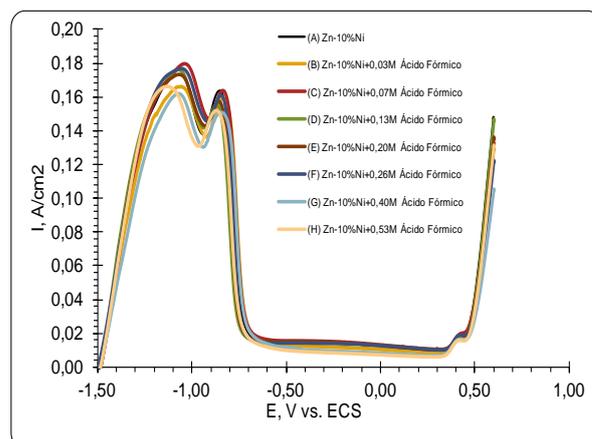


Figura 3 - Curva de polarização potenciodinâmica linear do eletrodo de Zn-Ni em solução NaOH 2 mol L⁻¹, contendo diferentes teores de ácido fórmico. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

As Figuras 4 e 5 mostram a resistência de polarização, R_p , dos depósitos de Zn-Ni obtidos a partir banho de deposição contendo diferentes concentrações de glicerina ou ácido fórmico, respectivamente. Os valores de R_p são obtidos a partir da inclinação da curva de polarização nas vizinhanças do potencial de corrosão, e estão relacionados com a resistência do depósito para a dissolução. Valores mais altos de R_p indicam a resistência à corrosão melhorada.

Portanto, os resultados mostram que a adição de 0,07 mol L⁻¹ de glicerina e 0,26 mol L⁻¹ de ácido fórmico diminui a dissolução do depósito antes da formação da película passiva; esta adição favorece a resistência à corrosão do depósito porque o desempenho da película protetora passiva não é afetada. No entanto, R_p diminui com concentrações mais elevadas de aditivos resultando em um menor aumento na resistência à corrosão.

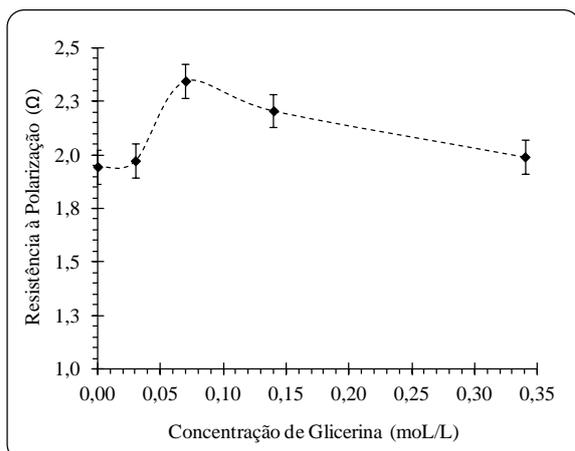


Figura 4 - Variação da resistência de polarização da liga Zn-Ni em relação a ausência e presença de glicerina, nos teores 0,03 mol L⁻¹; 0,07 mol L⁻¹; 0,14 mol L⁻¹ e 0,34 mol L⁻¹.

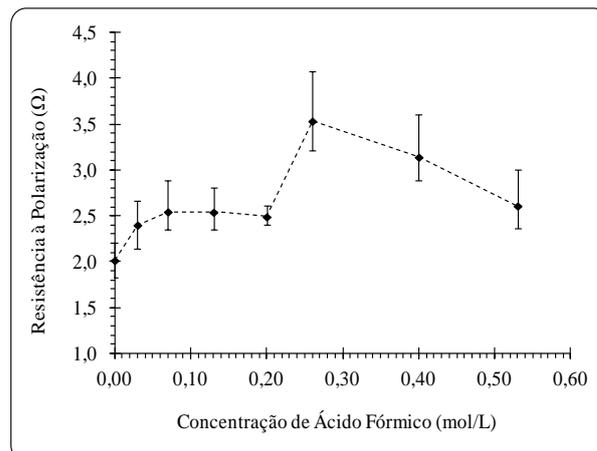


Figura 5 - Variação da resistência de polarização da liga Zn-Ni em relação a ausência e presença do ácido fórmico, nos teores 0,03 mol L⁻¹; 0,07 mol L⁻¹; 0,13 mol L⁻¹; 0,20 mol L⁻¹; 0,26 mol L⁻¹; 0,40 mol L⁻¹ e 0,53 mol L⁻¹.

As Tabelas 1 e 2 mostram a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) dos depósitos de Zn-Ni obtidos a partir de banhos de deposição contendo diferentes quantidades de glicerina e ácido fórmico, respectivamente. A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , é determinada a partir da equação de Butler-Volmer, que se baseia em condições em que o processo de corrosão é controlada apenas por transferência de elétrons (14). Portanto, a avaliação da resistência à corrosão com base neste parâmetro só será viável se esta condição for satisfeita.

Tabela 1 - Densidade de corrente de corrosão obtido na curva de polarização potenciodinâmica dos depósitos da liga Zn-Ni, em diferentes teores de glicerina.

Teores de Glicerina (mol/L)	I_{corr} (A/cm ²)
0,0	0,2057
0,03	0,2008
0,07	0,1355
0,14	0,2814
0,34	0,3506

Tabela 2 - Densidade de corrente de corrosão obtido na curva de polarização potenciodinâmica dos depósitos da liga Zn-Ni, em diferentes teores de ácido fórmico.

Teores de Ácido Fórmico (mol/L)	I_{corr} (A/cm ²)
0,0	0,156
0,03	0,153
0,07	0,155
0,13	0,150
0,20	0,151
0,26	0,155
0,40	0,144
0,53	0,146

Análise de Morfologia do depósito da liga Zn-Ni

Nas Fig. 6 e 7 estão representadas as micrografias dos depósitos de Zn-Ni com diferentes teores de glicerina (0,0; 0,07 e 0,14) mol L⁻¹ e de ácido fórmico (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,26; 0,40 e 0,53) mol L⁻¹, respectivamente. Como pode ser observado nestas figuras, a adição de aditivos no banho de deposição da liga Zn-Ni, eleva a resistência à corrosão do depósito com o aumento da resistência à polarização, sendo possível que esse efeito esteja relacionado com a compactação dos grãos na superfície do depósito. Na ausência dos aditivos (Fig. 7-a)

prevalecem os grãos mais afastados, facilitando o favorecimento da penetração do meio corrosivo e diminuição da resistência à corrosão. Com adição de glicerina e ácido fórmico ao banho de deposição da liga Zn-Ni, observa-se nas micrografias uma compactação da primeira camada e crescimento de novos grãos na superfície do depósito, eliminando o espaço de contato do substrato, assim diminui a ação corrosiva e resulta uma elevação da resistência à corrosão.

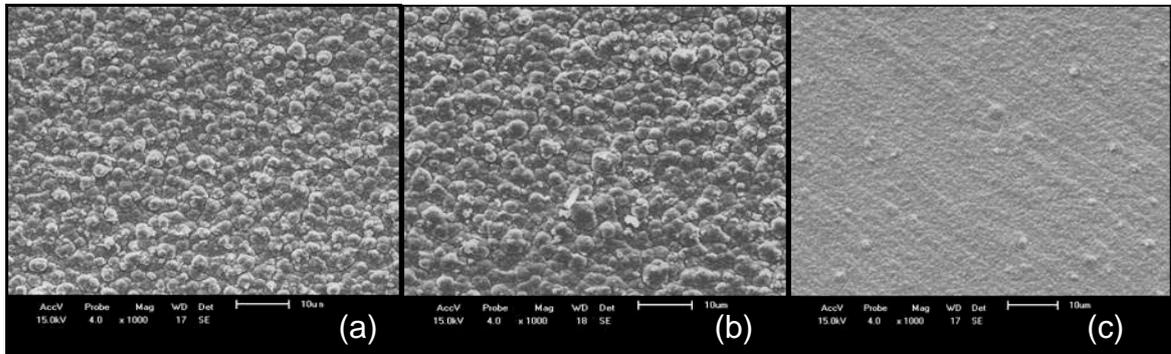


Figura 6 - Morfologia de um eletrodepósito de Zn-Ni obtido na (a) ausência e nas concentrações de glicerina em (b) $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $0,34 \text{ mol L}^{-1}$; aumento de 1000X.

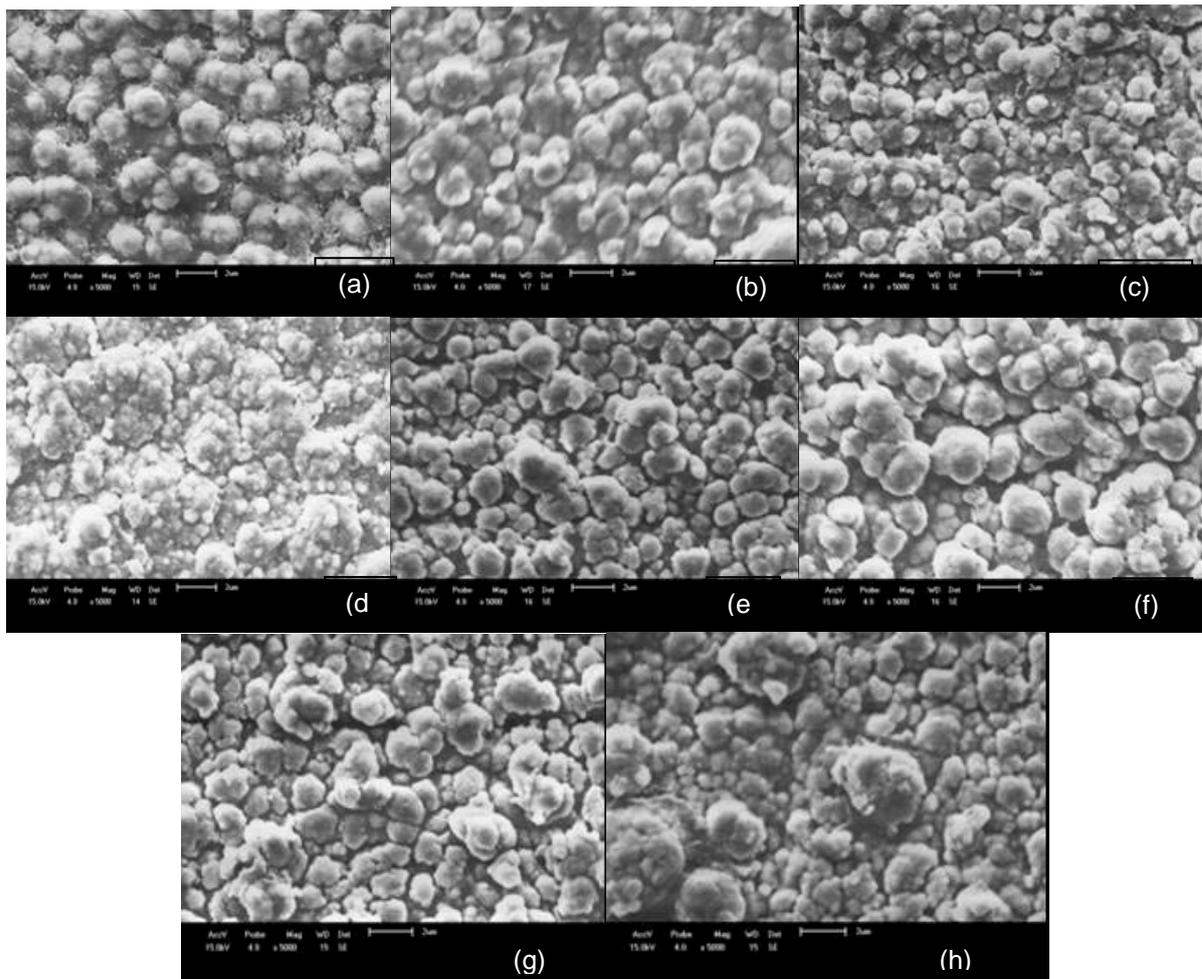


Figura 7 - Morfologia de um eletrodepósito de Zn-Ni obtido na (a) ausência e nos teores de ácido fórmico em (b) 0,03 mol L⁻¹, (c) 0,07 mol L⁻¹, (d) 0,13 mol L⁻¹, (e) 0,20 mol L⁻¹, (f) 0,26 mol L⁻¹, (g) 0,40 mol L⁻¹ e (h) 0,53 mol L⁻¹; aumento de 5000X.

Composição química e estrutura dos depósitos

O efeito da concentração de glicerina e ácido fórmico sobre a composição e morfologia dos depósitos foi analisado para compreender o comportamento dos depósitos em termos de resistência à corrosão. As Tab. 3 e 4 estão apresentadas os teores de Níquel encontrados nos depósitos (análise por XRF).

A adição de Ni ao Zn-Ni ligas aumenta a resistência à corrosão da liga (14). No entanto, os resultados das Tabelas 3 e 4 mostram que um aumento na concentração de glicerina e ácido fórmico no banho de deposição não assegura um aumento significativo no teor de níquel do depósito. A eletrodeposição de ligas de zinco com metais do grupo de ferro provoca codeposição anômala, isto é, o zinco, metal menos nobre, é depositado preferencialmente. Codeposição anômala é, portanto, um fenômeno muito importante na eletrodeposição de ligas de zinco. Tem sido relatado que a deposição de Ni requer sobrepotencial de nucleação baixo, enquanto que a deposição de Zn tem lugar a um maior potencial de nucleação. Zn-Ni é codepositado a um potencial moderada (15).

De acordo com estes autores, este comportamento indica que a deposição de Ni é fortemente inibida pela presença de Zn²⁺, ao passo que a deposição de Zn é induzida pela presença de Ni²⁺. Eletrodeposição de Zn-Ni na presença de poliálcoois diversos sobre substratos de Pt e em aço AISI 1010 também foi investigada. Neste caso, o codeposição anômala de zinco e níquel também ocorreu (16). Portanto, no que diz respeito à adição de glicerina e ácido fórmico ao banho de revestimento de Zn-Ni, os resultados aqui apresentados indicam que a resistência à corrosão são provavelmente mais afetada por outros fatores do que a composição desses aditivos.

Tabela 3 - Teor de Níquel nos depósitos de Zn-Ni com teores de glicerina.

Concentração de glicerina (mol L ⁻¹)	Teores de Ni (%)
0,0	10,24
0,07	10,44
0,14	10,73

Tabela 4 - Teor de Níquel nos depósitos de Zn-Ni com presença do ácido fórmico.

Concentração de Ácido Fórmico (mol L ⁻¹)	Teores de Ni (%)
0,0	10,14
0,03	9,09
0,07	8,04
0,13	8,81
0,20	8,53
0,26	8,87
0,40	8,66
0,53	9,36

As Figuras 8 e 9 mostram o padrão de difratograma de raio X do depósito de Zn-Ni na ausência (Figura 8a e 9a) e na presença de 0,07 mol L⁻¹ de glicerina (Figura 8b) e 0,26 mol L⁻¹ de ácido fórmico (Figura 9b). Nestes difratogramas, pode-se observar que a estrutura dos depósitos não sofreu alteração com a adição de glicerina ou de ácido fórmico, predominando os picos finos que caracteriza a estrutura cristalina. Estes resultados indicam que a adição

destes aditivos ao banho não altera a estrutura do depósito. A presença de carbono no depósito pode promover a formação de uma estrutura amorfa. A alteração da estrutura cristalina a partir de amorfo pode aumentar a resistência à corrosão na presença de um elemento passivante (17). No entanto, no presente caso, os resultados mostram que a adição de glicerol e ácido fórmico não altera a estrutura dos depósitos de Zn-Ni apesar da presença de carbono nos aditivos.

A análise de difração de raios X mostra a presença de três fases independentes da adição de glicerina e ácido fórmico para o banho de deposição: a fase α que corresponde a uma solução sólida de níquel em zinco com uma estrutura semelhante à policristalino Zn (hc) (JCPDS número de cartão de 87-0712); a fase γ , que corresponde ao composto intermetálico $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (JCPDS número de cartão de 06-653); e a fase η , o que corresponde a uma solução sólida de zinco em níquel com uma estrutura semelhante à Ni policristalino (fcc). A fase α foi identificada usando o padrão JCPDS de níquel puro (JCPDS número de cartão de 87-0713).

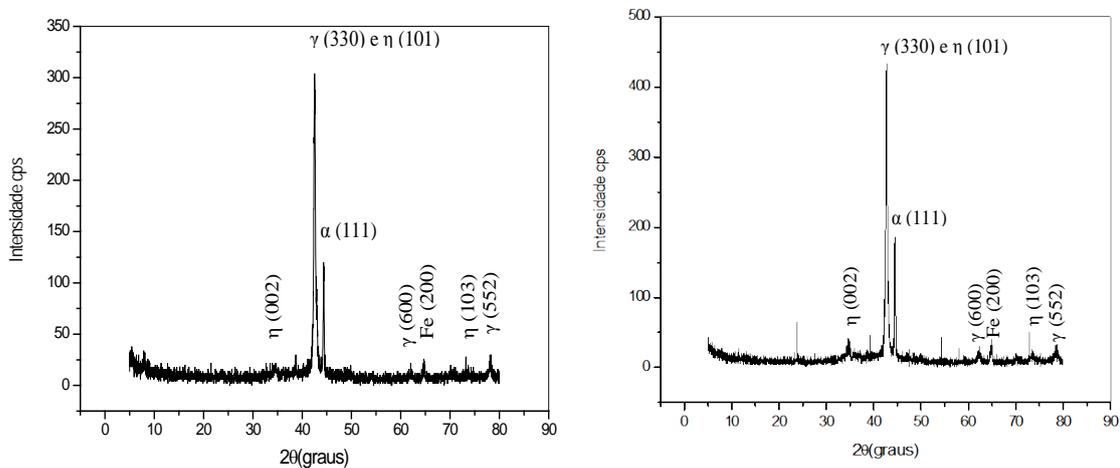


Figura 8 - Difratoograma de traio X do depósito de Zn-10%Ni (a) na ausência e (b) obtida na presença de $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerina.

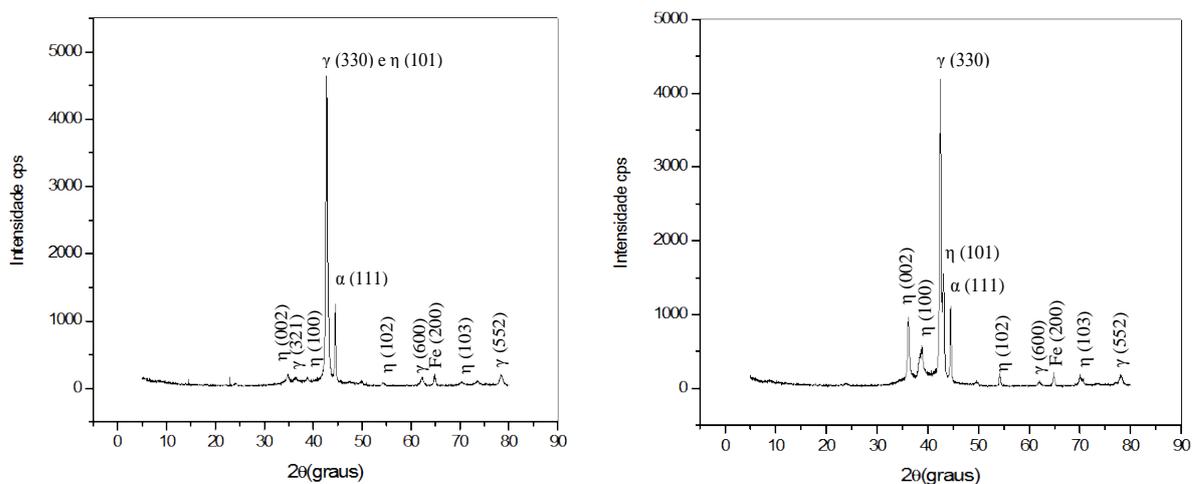


Figura 9 - Difratoograma de Raio X do depósito de Zn-10%Ni (a) na ausência e (b) obtida na presença de $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido Fórmico.

Conclusões

As análises por polarização potenciodinâmica dos depósitos de Zn-Ni em solução alcalina não indicaram uma alteração significativa na capacidade protetora dos filmes passivo quando se adicionou glicerina ou ácido fórmico ao banho de deposição nos teores analisados. Evidenciando o aumento significativo da resistência à polarização para depósitos obtidos nos teores de $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerina e $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico, justificada pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em que mostra uma compactação dos grãos na superfície do depósito quando adicionado os aditivos, caracterizando uma diminuição da resistência à corrosão.

Referências bibliográficas

- (1) WOLYNEC, Stephan. “**Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**”. São Paulo: EDUSP (2003).
- (2) SPERB, A. L. F., “**Caracterização da Liga Zinco-Níquel Electrodepositadas a partir de Solução de Cloreto**”. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- (3) MATHIAS M. F.; VILLA C. M. and CHAPMAN T. W., “A model of zinc-nickel alloy electrodeposition in an industrial-scale cell”. **Journal of Applied Electrochemical**, vol. 20 (1990), p. 1.
- (4) BALDWIN K. R.; ROBINSON M. J. and SMITH C. J. E., “Galvanic corrosion behaviour of electrodeposited Zn-Ni coatings coupled with steel”. **British Corrosion Journal**, vol.29 (1994), p.299.
- (5) BARCELÓ G.; GARCIA E.; SARRET M. and MÜLLER C., “Characterization of zinc/nickel alloys obtained from an industrial chloride bath”. **Journal Applied Electrochemistry**, vol. 28 (1998), p. 1113.
- (6) BOEING: “Zinc-Nickel Alloy”, BAC 5637 (2002).
- (7) MULLER C.; M. SARRET; M. BENBALLA, “Complexing agents for a Zn–Ni alkaline bath”. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 519 (2002) , p.85–92.
- (8) KARAHAN, I.H.; ÇETINKARA, H.A. and GÜDER, H.S., ”Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in presence of gelatin as additive”. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, vol. 86, Number 3, (2008), p. 157-161.
- (9) OLIVEIRA E. M., RUBIN W; CARLOS I. A. ZnNi alloy electrodeposition from acid baths containing sorbitol or glycerol and characterization of ZnNi deposits. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.39, p.1313–1321, 2009.

-
- (10) ZHANG W.; LAFRONT A-M.; GHALI E. and HOULACHI G.. “Influence of malonic acid and triethyl-benzylammonium chloride on Zn electrowinning in zinc electrolyte”. **Hydrometallurgy**, vol. 99, Issues3-4,(2009), p.181-188.
- (11) PEDROZA, Graziella Aguiar Gomes. “**Efeito do Glicerol como Aditivo na Resistência à Corrosão de um Depósito de Zinco-Níquel, obtido por Eletrodeposição.**” 106 f. II. 2009. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.
- (12) GARCIA J.R; SILVA F. L. G.; SENNA L. F. e LAGO D. C. B., “**Metodologia da Superfície de Resposta na Avaliação do Efeito de Aditivos nas Propriedades Anticorrosivas de Revestimento de Liga Cu/Zn**”. 16^a SEMIC, UERJ (2007).
- (13) KURI, S. E.; SOARES, M. Características de Ligas Zinco-Níquel Eletrodepositadas. In: 51° CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS - ABM, v.4, Porto Alegre, 1996. **Anais** do 51° Congresso Anual da ABM, 1997.
- (14) ROBERGE, P. R., **Handbook of corrosion engineering**, Ed. McGraw- Hill, 1999, pp.26.
- (15) ABOU-KRISHA M. M., **Appl. Surf. Sci.** 252 (2005) 1035-1041.
- (16) OLIVEIRA E. M., W. Rubin, I. A. Carlos, **J. Appl. Electrochem.** 39 (2009) 1313–1321.
- (17) HASEGAWA R., R., **Glassy Met.:** Magnetic, Chem., and Struct. Properties, CRC Press, Boca Raton, FL, 1983.