

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Efeito do ácido fórmico na eficiência de deposição da liga Zn-Ni, obtidas no mesmo pH.

Graziella A. G. Pedroza^a, Michele D. de Jesus^b, Carlos A. C. de Souza^c

Abstract

The Zn-Ni alloy is a proposal for the replacement of electrodeposited cadmium coatings in both the aviation industry and the auto industry. The interest in substitution arose from the need of finding an economically viable process less polluting to the environment and the operator to apply the coating and also would meet increasingly restrictive environmental legislation. The pH of the deposition bath is an important parameter to be considered in studies of electrodeposition of Zn-Ni. Therefore, studies on the factors that increase the efficiency of deposition of Zn-Ni alloys are highly relevant. This paper describes an investigation on the effect of addition of formic acid (0.03, 0.07, 0.13, 0.20, 0.23, 0.40 and 0.53 mol/L) for the coating bath Zn-Ni, with levels of 10 % Ni, about the efficiency of deposition. The galvanostatic deposition efficiency was analyzed by measuring the mass of deposits. However, the results showed that the addition of formic acid in the deposition bath, regardless of the pH, promotes increased efficiency of deposition are related to the decrease in pH and increase in conductivity of the deposition bath caused by the addition of formic acid.

Keywords: electrodeposition, formic acid, zinc-nickel, deposition efficiency.

Resumo

A liga Zn-Ni é uma proposta para a substituição de revestimentos de cádmio eletrodepositados, tanto na indústria aeronáutica como na indústria automobilística. O interesse nesta substituição surgiu da necessidade de se encontrar um processo menos poluente ao meio ambiente e ao operador que aplica o revestimento, economicamente viável e que também atendesse a legislação ambiental, cada vez mais restritiva. O pH do banho de deposição é um parâmetro importante a ser considerado em estudos de eletrodeposição de Zn-Ni. Portanto, os estudos sobre os fatores que aumentam a eficiência de deposição das ligas Zn-Ni são altamente relevantes. Este trabalho descreve uma investigação sobre o efeito da adição de ácido fórmico (0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,23; 0,40 e 0,53 mol/L) para o banho de revestimento de Zn-Ni, com teores de 10% de Ni, sobre a eficiência de deposição. A eficiência da deposição galvanostática foi analisada através da determinação da massa dos depósitos. No entanto os resultados mostraram que a adição de ácido fórmico no banho de deposição, independentemente do pH, promove um aumento da eficiência de deposição que

^aDoutora, Engenharia Química - Universidade Federal da Bahia.

^bMestranda, Engenheira Química - Universidade Federal da Bahia.

^cDoutor, Engenharia de Materiais e Metalúrgica - Universidade Federal da Bahia.

está relacionado com a diminuição do pH e elevação da condutividade do banho de deposição causada pela adição do ácido fórmico.

Palavras-chave: eletrodeposição, ácido fórmico, zinco-níquel, eficiência de deposição.

Introdução

Os depósitos da liga Zn-Ni apresentam elevada resistência à corrosão e dureza^(1,2), que permite a utilização destas ligas em várias aplicações, tais como revestimentos de aço carbono. Estas ligas são amplamente utilizadas na indústria automotiva para revestimento de autopeças, tais como painéis de carroceria, pinças de freio, tubos de distribuição de fluido, racks e barris. Nas indústrias de petróleo e gás, são utilizadas como revestimento para válvulas "slift", e nas indústrias aeronáutica, são usados como revestimentos para trem de pouso de aeronaves.

A eletrodeposição de ligas de zinco com metais do grupo do ferro, tais como Ni faz com que o fenômeno de codeposição anômalo, através do qual o zinco - o metal menos nobre - é depositado preferencialmente⁽³⁾. Na deposição da liga de Zn-Ni, a deposição de Ni é fortemente inibida pela presença de Zn^{2+} , enquanto que a deposição de Zn é induzida pela presença de Ni^{2+} ⁽⁴⁾.

A adição de níquel na liga de Zn-Ni eleva o custo do processo. No entanto, há um grande interesse em estudos de novos aditivos para aumentar a eficiência de eletrodeposição dos depósitos de Zn-Ni. Recentemente^(5,7) tem sido relatado na literatura que os componentes orgânicos, tais como gelatina e glicerol melhoram as características, aumento a eficiência de eletrodeposição e/ou da resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni. A adição de gelatina resulta em uma mudança no conteúdo de fase⁽⁸⁾ e na morfologia da liga eletrodepositada⁽⁶⁾. O efeito benéfico da adição de gelatina e glicerina sobre a eficiência de eletrodeposição e/ou a resistência à corrosão é atribuída principalmente a alterações na morfologia do depósito.

O ácido fórmico é um composto orgânico utilizado como um componente no banho de deposição de cromo eletrodepositado⁽⁹⁾. Apesar do efeito benéfico da adição de ácido fórmico na resistência à corrosão de depósitos que contêm Cr, na literatura não existe informação sobre o efeito deste ácido orgânico sobre a eficiência de deposição e as características do depósito da liga de níquel-zinco. Além disso, o ácido fórmico pode também proporcionar uma fonte de carbono para o depósito, melhorando suas características⁽⁹⁾.

Logo, o objetivo deste estudo é determinar a forma como a eficiência de deposição galvanostática é afetada pela adição de ácido fórmico no banho de deposição da liga Zn-Ni com mesmo pH.

Metodologia

1. *Pré-tratamento dos eletrodos de trabalho*

Os eletrodos de trabalho foram preparados utilizando o substrato de aço (ASTM - A633, grau D), muito empregado nos tratamentos de superfícies, por possuir alta resistência e baixo teor

em ligas. Foi utilizado um eletrodo de face circular plana, com diâmetro 1,60 cm e embutimento em resina de poliéster, visando expor apenas a face de interesse ao processo de eletrodeposição. Por fim os eletrodos foram polidos com lixas de carvão de silício, com granulometria variando de 400 a 1200 mesh, deixando a superfície do substrato preparada para a eletrodeposição. Os eletrodos foram lavados com água destilada, secados com papel toalha e pesados antes de cada processo.

2. *Preparação dos banhos eletrolíticos*

Na preparação dos banhos eletrolíticos foram empregados reagentes com grau de pureza analítico, nas concentrações de 0,21 mol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,28 mol/L ZnCl_2 ; 2,80 mol/L NH_4Cl e 0,32 mol/L H_3BO_3 . Foi utilizada uma concentração de 10% de Ni na composição do banho, como sendo a que produz maior resistência à corrosão ⁽¹²⁾.

O aditivo foi adicionado ao banho eletrolítico nos teores de ácido fórmico 85% (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,23; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L). O objetivo desta adição é um aumento do teor de carbono nos depósitos, o que eleva a eficiência de deposição.

Após a preparação dos banhos eletrolíticos, foram medidos o pH e a condutividade a 25°C das soluções de Zn-10%Ni, na ausência e presença do aditivo. A medida de pH dos banhos preparados foi realizada utilizando o pHmetro de bancada HI 9321, da Hanna Instruments, previamente calibrado. A medida da condutividade foi efetuada em condutivímetro de bancada Q485M, da Quimis, previamente calibrado e ajustada a constante de célula.

3. *Eletrodeposição*

A eletrodeposição foi feita sob controle galvanostático, à 25 °C, utilizando uma fonte de corrente (HP, modelo 6140A), um voltímetro - amperímetro (ICEL, modelo ET 208- 2B), uma célula que tem como cátodo o substrato de aço A633-D e como ânodo um eletrodo de grafite com diâmetro de 5 mm. Todas as experiências foram realizadas numa célula circular vidro compartimento único com diâmetro de 7 cm e uma capacidade de 250 ml. As eletrodeposições de Zn-10%Ni foram realizadas a uma densidade de corrente de 10 mA/cm², aplicada durante um período de 18,5 minutos. Essas condições foram utilizadas em trabalhos anteriores ⁽¹²⁾. No entanto, essas condições implicaram na obtenção de depósitos de Zn-Ni, com espessura de 5 µm e com composição de 10% em massa de Ni, a qual se encontra na faixa utilizada nos depósitos comerciais. Os banhos de deposição Zn-Ni foram utilizados na temperatura ambiente e sem agitação.

Antes de se iniciar o processo de eletrodeposição, o substrato de aço A633 foi pesado em balança analítica e anotado sua massa inicial.

Para deposição de 10% de Ni, a massa do depósito foi estimada utilizando a seguinte equação ⁽⁶⁾:

$$m_{dep} = e S \rho_D, \quad (1)$$

onde m_{dep} é a massa do depósito, e é a espessura do depósito (5 µm), S é a superfície de deposição, e ρ_D é a densidade do depósito. A densidade de depósito pode ser estimada utilizando a seguinte equação:

$$\rho_D = \rho_{Zn} C_{Zn} + \rho_{Ni} C_{Ni}, \quad (2)$$

onde ρ_{Zn} é a densidade de Zn, ρ_{Ni} é a densidade do Ni, C_{Zn} é a fracção de massa de zinco no depósito e C_{Ni} é a fracção de massa do níquel no depósito.

O m_t variável foi obtida através da equação de Faraday a seguir:

$$m_t = \frac{M i t}{z F}, \quad (3)$$

em que M é a massa atômica do liga, i é a corrente de deposição, t é o tempo da deposição, Z é o número de elétrons, e F é a constante de Faraday.

4. *Ensaio de Eficiência do processo de deposição galvanostática de Zn-Ni*

O cálculo da eficiência do processo de eletrodeposição foi obtido através da diferença da massa teórica (m_t) calculada do eletrodepósito e da massa real (m_e) obtida do eletrodepósito, nas diversas variações de concentração de ácido fórmico, conforme a equação 4:

$$Efficiency(\%) = \left[\left(\frac{m_e}{m_t} \right) \right] \times 100 \quad (4)$$

5. *Ensaio de Morfologia e Composição Química*

A morfologia dos depósitos foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acoplado a Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para análise de composição química - utilizando um microscópio SHIMADZU modelo SS-550. As amostras passaram por um processo de metalização em ouro antes de serem analisadas, de forma a melhorar a observação das micrografias.

Resultados e discussão

1. *Eficiência do Processo de Deposição Galvanostática de Zn-Ni*

Antes de cada eletrodeposição galvanostática foi medido o pH dos banhos de deposição da liga Zn-Ni, na ausência e presença do ácido fórmico, conforme mostra a Tabela 1.

Na Figura 1 estão representados os resultados de condutividade do banho de deposição da liga Zn-Ni, com ausência e presença do ácido fórmico. Os resultados mostram que com a diminuição do pH causada pela adição do ácido fórmico ocorre a elevação da condutividade dos banhos de deposição.

Foi investigado o efeito do pH sobre a eficiência da corrente (CE) galvanostática do depósito de Zn-Ni. Os resultados apresentados na Figura 2, a CE foi inferior a 100%, indicando que a evolução de hidrogênio ocorreu em paralelo com a deposição de Zn-Ni. Os resultados indicam que a CE aumenta com a diminuição do pH do banho de deposição. No entanto, o pH mais baixo, a CE diminui. Este comportamento pode estar relacionada com a condutividade do banho de deposição e a reação de evolução de hidrogênio, o que ocorre durante o processo de deposição. Estes fatores têm efeitos opostos sobre a eficiência da

deposição. À medida que o pH se desloca para valores mais ácidos, a condutividade do banho de deposição tendem a aumentar, como se observa na Figura 1. Este efeito deve favorecer as reações de deposição dos íons metálicos, causando, assim, um aumento na eficiência da deposição. No entanto, com a diminuição do pH, a reação de redução de hidrogênio também aumenta, o que resulta em uma diminuição da CE. Para pH mais baixo, como 1,8 e 1,69, o efeito de redução de hidrogênio começa a predominar e CE diminuir.

Tabela 1 - Medidas de pH do banho de deposição da liga Zn-Ni nas diferentes concentrações de ácido fórmico.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	pH
0,0	4,98
0,03	3,50
0,07	3,00
0,13	2,35
0,20	2,14
0,23	2,05
0,26	1,98
0,40	1,80
0,53	1,69

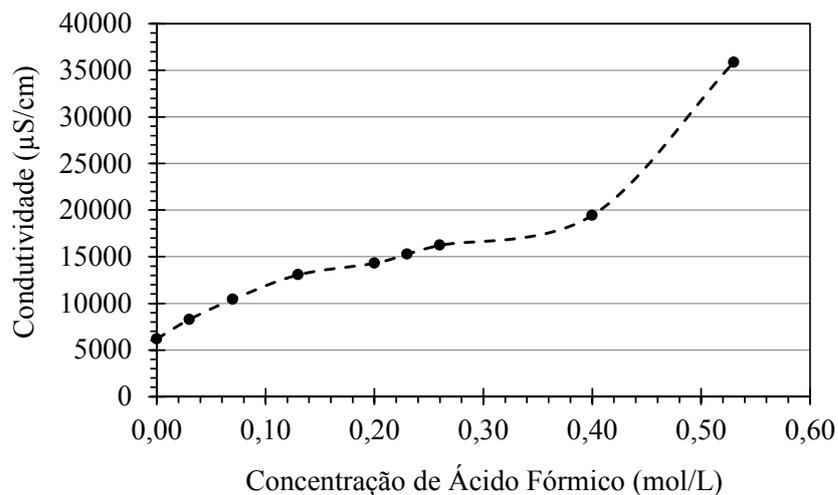


Figura 1 - Condutividade do banho de deposição Zn-Ni em função da concentração de ácido fórmico adicionado ao banho de deposição.

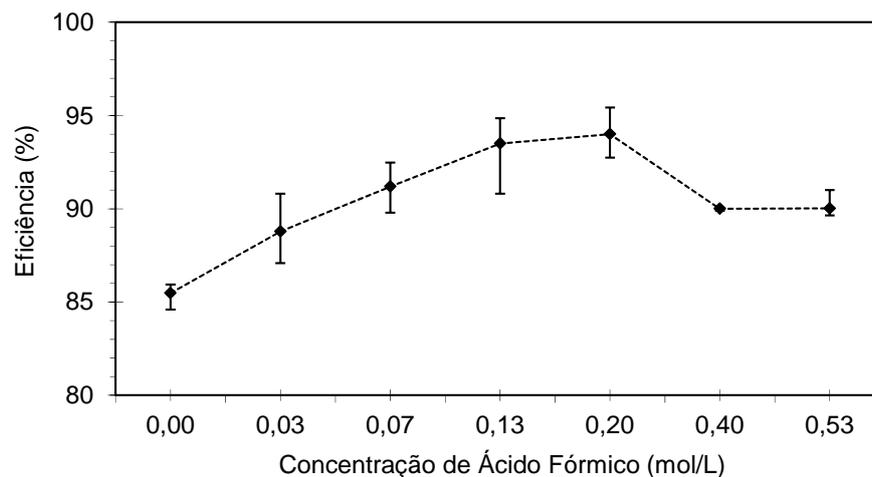


Figura 2 - Eficiência de deposição de Zn-Ni em função da concentração de ácido fórmico.

Além da diminuição do pH do banho de deposição, há também a possibilidade de que a presença do ácido fórmico no banho de deposição tenha exercido um outro efeito que tenha colaborado para elevar a eficiência da deposição galvanostática. Portanto, para verificar a presença desse efeito foram realizadas medidas da eficiência de deposição a partir de banhos de deposição com o mesmo pH. Foi ajustado o pH dos banhos de deposição da liga Zn-Ni, na ausência do aditivo, de pH 5,0 para (2,1 e 3,0) com ácido sulfanílico.

Os resultados de CE obtida na ausência e presença do ácido fórmico são apresentados na Tabela 2 e 3, os quais correspondem à deposição banhos em pH 3,0 e 2,1, respectivamente. Na presença do ácido fórmico, os banhos com pH 3,0 e 2,1 correspondem à adição de 0,07 mol/L e 0,20 mol/L de ácido fórmico, respectivamente.

Os resultados das Tabelas 2 e 3 demonstram que a adição do ácido fórmico no banho de deposição aumenta a eficiência de deposição, mesmo quando o pH do banho é mantido constante.

Tabela 2 - Valores de eficiência de corrente do depósito de Zn-Ni em função da concentração de ácido fórmico no banho de deposição com pH 3,0.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo (%)	Mínimo (%)	Média (%)
0,0	89,41	84,28	86,56
0,07	92,47	89,78	91,19

Tabela 3 - Valores de eficiência de corrente do depósito de Zn-Ni em função da concentração de ácido fórmico no banho de deposição com pH 2,1.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo (%)	Mínimo (%)	Média (%)
0,0	89,42	88,06	86,71
0,23	95,43	92,74	94,00

2. Efeito do Ácido Fórmico na Composição Química do depósito de Zn-Ni

A Tabela 4 mostra o teor relativo ao Ni (análise por EDS) presentes nos depósitos obtidos por deposição galvanostática, a partir de banhos de deposição na ausência e na presença de diferentes teores de ácido fórmico.

Os depósitos analisados foram obtidos a partir de banhos de deposição com pH 3,0, na ausência e na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico. O conteúdo de Ni foi determinado usando EDS em cinco locais diferentes em cada amostra. Durante as medições, as amostras foram submetidas às mesmas condições experimentais.

A adição de Ni a ligas de Zn-Ni aumenta a sua resistência à corrosão ⁽¹¹⁾. No entanto, os resultados da Tabela 4 indicam que a adição de ácido fórmico no banho de revestimento não altera significativamente o teor de Ni nos depósitos. As diferenças estão dentro da margem de erro do experimento. Portanto, é provável que a eficiência de deposição seja fortemente afetada por outros fatores.

Tabela 4 - Teores relativos de níquel nos depósitos de Zn-Ni, na ausência e presença de ácido fórmico, obtidos a partir de banhos de deposição com pH 3,0.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Mínimo %Ni	Máximo %Ni	Média %Ni
0,0	7,80	8,13	7,96
0,07	7,95	8,60	8,17

3. Efeito do Ácido Fórmico na Morfologia do depósito de Zn-Ni

A Figura 3 apresenta as micrografias dos depósitos Zn-Ni, obtidos a partir de banhos de deposição com pH 3, na ausência (Fig. 3-a) e na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico (Fig. 3-b). As micrografias mostram que a morfologia do depósito é dependente da concentração do ácido fórmico.

A análise das micrografias (Figura 3) revela a presença de grãos de luz acinzentados nos depósitos obtidos a partir dos banhos de deposição contendo ácido fórmico. Isto indica que, possivelmente novos sítios de nucleação estão presentes na primeira camada (grão cinza). O aparecimento desta nova camada pode estar relacionado com o aumento da eficiência de

deposição causada pela adição de ácido fórmico, uma vez que resulta da transferência de massa e, por consequência, uma maior eficiência de deposição.

A presença de orifícios foi observada em micrografias de depósitos obtidos a partir de banhos de deposição com valores de pH inferiores a 3 (2,35; 2,14; 1,98; 1,80; 1,69) e uma concentração de ácido fórmico maior do que 0,07 mol/L, a uma magnitude de cerca 500 vezes. A micrografia na Figura 3-c mostra a presença deste furo no depósito obtido a partir de banhos de deposição com pH 2,14 (0,20 mol/L de ácido fórmico). Foi observado que a presença de depósito dentro do buraco. Estes furos foram provavelmente causada pela evolução de hidrogênio, e a sua presença indica um aumento da liberação de hidrogênio, devido à diminuição do pH. No entanto, nas micrografias dos depósitos obtidos a partir de banhos de deposição com pH 3 não foram observados a existência desses furos, indicando a presença de um depósito mais uniforme devido à liberação de hidrogênio inferior a esse pH.

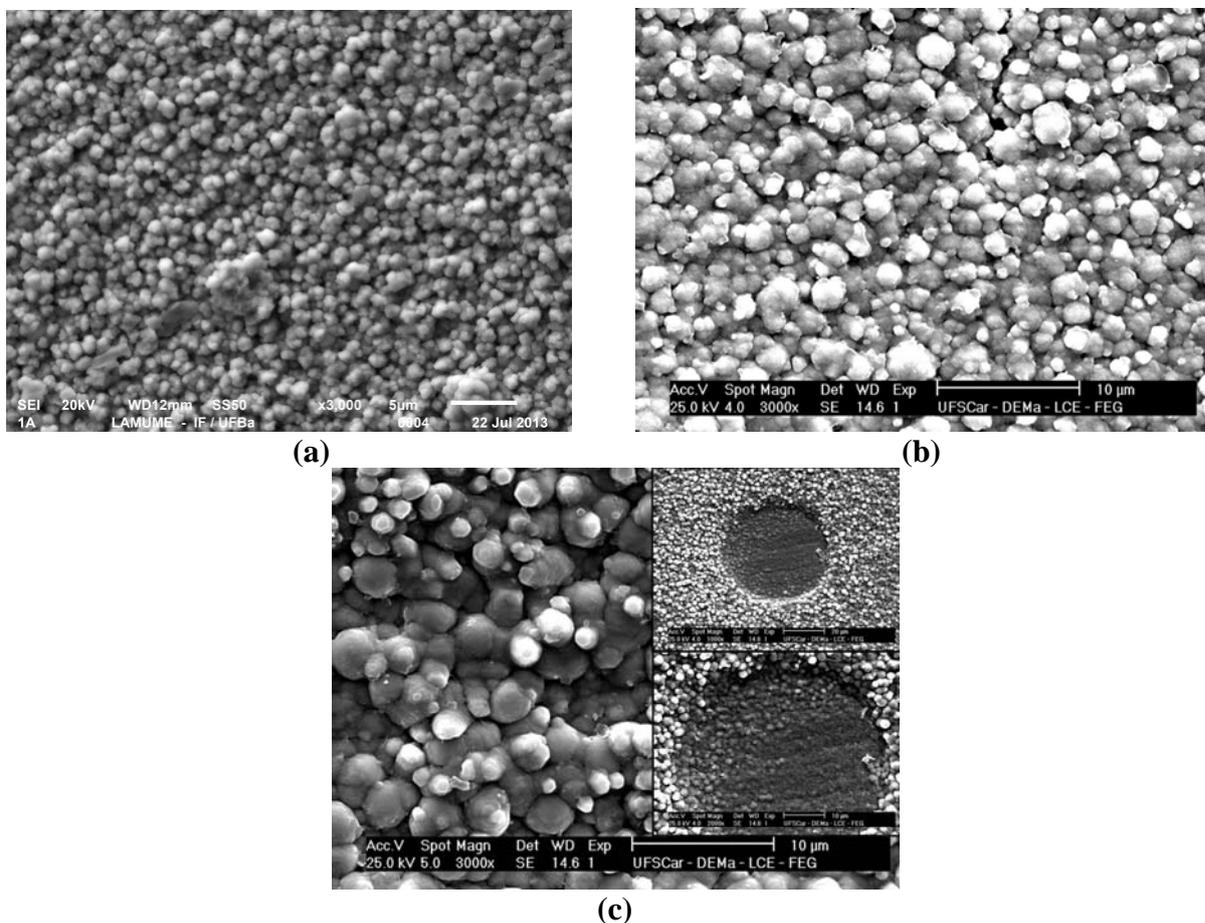


Figura 3 - Morfologia de um eletrodepósito de Zn-Ni obtido na (a) ausência com pH 3,0 e nas concentrações de ácido fórmico em (b) 0,07 mol/L e (c) 0,20 mol/L; aumento de 3000X.

Conclusões

A adição do ácido fórmico no banho de deposição promove a evolução de hidrogênio significativa para concentrações superiores a 0,07 mol/L. No entanto, A adição de ácido

fórmico no banho de deposição da liga Zn-Ni, produz um aumento na eficiência de deposição galvanostático quando o pH do banho é mantido a cerca de 3.

Referências bibliográficas

- (1) SHORT N.R., ZHOU S., DNNIS J.K., Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solutions. **Surface and Coatings Technology**, vol. 79, (1996), p. 218.
- (2) RAMANAUSKAS R., Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion. **Applied Surface Science**, vol. 153, (1999), p. 53.
- (3) BRENNER A., Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice. Chap. 1, **Academic Press**, NewYork, (1963).
- (4) ABOU-KRISHA M. M., Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. **Applied Surface Science**, vol. 252 (2005), p. 1035.
- (5) SOARES M., SOUZA C.A.C., KURI S.E., Characteristics of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin. **Materials Science and Engineering**, vol. 402, (2005), p. 16.
- (6) SOARES M.E.; KURI S.E. and SOUZA C.A.C., Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, (2006), p. 2953-2959.
- (7) PEDROZA G. A. G.; SOUZA C. A. C.; CARLOS I.A e LIMA L. R. P. A., Evaluation of the effect of formic acid content in the bath on zinc-nickel electrodeposits on carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, vol 206, (2012), p. 2927.
- (8) ELIAZ N., VENKATAKRISHNA K., CHITHARANJAN HEGDE A., Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys. **Surface and Coatings Technology**, vol. 205, (2010), p. 1969.
- (9) VYKHODTSEVA L.N., EDIGARVAN A.A., LUBNIN E.N., POLUKAROV Y.M., SAFONV V.A., Composition, Structure, and Corrosion–Electrochemical Properties of Chromium Coatings Deposited from Chromium(III) Electrolytes Containing Formic Acid and Its Derivatives. **Russian Journal of Electrochemistry**. Vol. 40, (2004), p. 387.
- (10) PEDROZA G. A. G.. **Efeito do ácido fórmico na eletrodeposição de ligas de zn-ni em substrato de aço**. 2012. Tese de doutorado, Salvador, Bahia.
- (11) 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.