

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

## **Avaliação dos Parâmetros de Deposição de Ligas Zn-Co Eletrodepositadas sobre Aço-carbono em Banhos Contendo Citrato de Sódio e Gelatina**

Felipe G. Nunes<sup>a</sup>, Julyana R. Garcia<sup>b</sup>, Antonio V. C. Braga<sup>c</sup>, Dalva C. B. do Lago<sup>d</sup> e Lilian F. de Senna<sup>d</sup>

### **Abstract**

Zn-Co alloy coatings obtained from pulsed current electroplating present great interest due to their high adhesion, low porosity and better anti-corrosive properties when compared with pure zinc coatings. In this study, Zn-Co coatings were electrodeposited on carbon steel using simple pulsed current (SPC) technique. Two electrolytic baths composed by ZnSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub> and sodium citrate were prepared and colorless gelatin was added in one of them. A three-electrode cell was used containing saturated mercurous sulfate electrode as the reference electrode, a platinum net as the counter electrode and carbon steel disks as the working electrodes. A 2<sup>3</sup> experimental design was used to verify the effect of the parameters current density ( $j$ ), pulse frequency ( $F$ ) and duty cycle ( $\gamma$ ) on the cathodic current efficiency, chemical composition and corrosion resistance of the produced coatings. It was observed, with 95% of confidence, from the surface responses and the Pareto diagrams, that all the studied parameters significantly influenced the composition of the alloy and that the current density was the most influential parameter on this variable. The coatings produced with higher  $j$  values and lower  $\gamma$  values showed the best anti-corrosive characteristics.

**Keywords:** electrodeposition, Zn-Co alloys, gelatin, sodium citrate, simple pulsed current

### **Resumo**

Revestimentos de liga Zn-Co, obtidos a partir de eletrodeposição por corrente pulsada, apresentam grande interesse devido a sua elevada aderência, menor porosidade e melhores propriedades anticorrosivas, quando comparados aos revestimentos de zinco puro. Neste trabalho, os revestimentos de Zn-Co foram eletrodepositados sobre aço-carbono através da técnica de corrente pulsada simples (CPS). Dois banhos contendo ZnSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub> e citrato de sódio foram preparados e gelatina incolor foi adicionada em um deles. Uma célula de três eletrodos foi empregada, utilizando um eletrodo de sulfato mercurioso saturado como referência, uma rede de platina como contraeletrodo e discos de aço-carbono como eletrodos

<sup>a</sup> Aluno de graduação, Engenharia Química – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>b</sup> Aluno de doutorado, Engenharia Química – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>c</sup> Aluno de mestrado, Engenharia Química – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>d</sup> DSc., Professor adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

---

de trabalho. Um planejamento experimental  $2^3$  foi utilizado para verificar o efeito dos parâmetros densidade de corrente ( $j$ ), frequência de pulso ( $F$ ) e ciclo de trabalho ( $\gamma$ ) na eficiência de corrente catódica, composição química e resistência à corrosão dos revestimentos. Foi observado com 95 % de confiança, através das superfícies de resposta e dos diagramas de Pareto, que todos os parâmetros estudados influenciaram significativamente a composição da liga, sendo  $j$  o parâmetro mais influente nesta variável. Os revestimentos produzidos com maiores valores de  $j$  e menores valores de  $\gamma$  apresentaram as melhores características anticorrosivas.

**Palavras-chave:** eletrodeposição pulsada, ligas Zn-Co, gelatina, citrato de sódio.

## Introdução

---

Revestimentos de ligas metálicas de Zn-Co têm elevado desempenho na proteção anticorrosiva do aço (1). A deposição desta liga é conhecida como anômala, ou seja, o metal menos nobre (zinco) se deposita preferencialmente em relação ao mais nobre (cobalto) (2). 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, enquanto que aqueles com altos teores de Co tendem a atuar como uma camada protetora, devido ao seu caráter mais nobre (3). No entanto, estudos indicam que apenas o teor de cobalto na liga não justificaria a melhor resistência à corrosão, de forma que poderia haver um teor de cobalto considerado ótimo para a um melhor resultado desta propriedade (4; 5).

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, além da obtenção de grãos mais refinados (6).

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 (7; 8) e ligas de zinco (9; 4). 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 (10; 11).

A fim de que pudessem ser encontradas condições otimizadas para a produção de ligas de Zn-Co, ensaios de eletrodeposição foram realizados no presente trabalho, usando a matriz de um planejamento experimental  $2^3$ , com triplicata no ponto central, verificando a influência da densidade de corrente ( $j$ ), frequência de pulso ( $F$ ) e ciclo de trabalho ( $\gamma$ ) na eficiência de corrente catódica, composição química e resistência à corrosão dos revestimentos. Tanto os revestimentos produzidos na presença de gelatina quanto em banhos sem o aditivo foram avaliados eletroquimicamente, para que a influência da gelatina na qualidade do depósito pudesse também ser avaliada.

## Metodologia

### Eletrodeposição de Ligas de Zn-Co

Os revestimentos foram produzidos por eletrodeposição, utilizando corrente pulsada simples e sob agitação constante (300 rpm). Os ensaios foram conduzidos nos eletrólitos descritos na Tabela 1, utilizando um sistema contendo um contra-eletródo (rede de platina), um eletródo de trabalho (disco de aço-carbono AISI 1020, área exposta de  $4,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ) e um eletródo de referência (eletródo de sulfato mercurioso saturado - ESS). O eletródo de trabalho foi previamente desengordurado em solução alcalina e polido em lixas d'água de granulometria de 100 a 600 mesh, enquanto o contraeletródo foi decapado em solução 10 % v/v de  $\text{HNO}_3$ . As condições desses ensaios são apresentadas na Tabela 2 e foram escolhidas com base em resultados anteriores do grupo de pesquisa obtidos sem o uso do aditivo (11) e na presença de gelatina (12).

Tabela 1 - Composição e características do eletrólito estudado

Solução	Composição				pH	Condutividade (mS)
	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\text{Na}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Gelatina ( $\text{g L}^{-1}$ )		
1	0,10	0,05	0,10	0,05	5,76	7,37
2	0,10	0,05	0,10	-	5,63	9,66

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

Experimento	$j$ ( $\text{A/m}^2$ )	$\gamma$ (%)	$F$ (Hz)	$t_{on}$ (s)	$t_{off}$ (s)	$j_m$ (A)	$j_c$ (A)	$j$	$\gamma$	$F$
A	10	30	100	0,003	0,007	0,0049	0,01633	-1	-1	-1
B	10	30	3900	0,00007692	0,0001795	0,0049	0,01633	-1	-1	1
C	10	50	100	0,005	0,005	0,0049	0,0098	-1	1	-1
D	10	50	3900	0,0001282	0,0001282	0,0049	0,0098	-1	1	1
E	80	30	100	0,003	0,007	0,0392	0,13067	1	-1	-1
F	80	30	3900	0,00007692	0,0001795	0,0392	0,13067	1	-1	1
G	80	50	100	0,005	0,005	0,0392	0,0784	1	1	-1
H	80	50	3900	0,0001282	0,0001282	0,0392	0,0784	1	1	1
I	45	40	2000	0,0002	0,0003	0,02205	0,05513	0	0	0
J	45	40	2000	0,0002	0,0003	0,02205	0,05513	0	0	0
K	45	40	2000	0,0002	0,0003	0,02205	0,05513	0	0	0

Para verificar as melhores condições para a produção do sistema revestimento/substrato com elevada proteção anticorrosiva, a eletrodeposição da liga Zn-Co foi realizada pela implementação de um planejamento fatorial  $2^3$ , com triplicata no ponto central. A influência dos parâmetros de eletrodeposição (variáveis independentes) - densidade de corrente ( $j$ ),

frequência de pulso ( $F$ ) e ciclo de trabalho ( $\gamma$ ) – nas respostas do processo (variáveis preditas), as quais incluíam o teor de metais na liga (%  $m/m$  Zn e %  $m/m$  Co), a eficiência de corrente catódica ( $E_f$ ), densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ), taxa de corrosão e resistência de polarização ( $R_p$ ) foram avaliadas baseadas na matriz apresentada na Tabela 2. Essa mesma tabela contém os valores codificados e reais para as variáveis independentes. O software comercial STATISTICA para Windows (versão 7.0) foi utilizado para a análise estatística dos dados experimentais.

As densidades de corrente média ( $j_m$ ), catódica ( $j_c$ ), tempo de aplicação de corrente ( $t_{on}$ ) e o tempo sem aplicação de corrente ( $t_{off}$ ), foram calculados a partir das equações 1 e 2, respectivamente (6; 13).

$$j_m = j_c \times t_{on} / (t_{on} + t_{off}) \quad (1)$$

$$\gamma = (t_{on} / (t_{on} + t_{off})) \times 100\% \quad (2)$$

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

Os teores dos elementos formadores da liga Zn-Co produzida a partir dos banhos da Tabela 1 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 ( $E_f$ ) e teores dos metais na liga (%  $m/m$  Co e %  $m/m$  Zn) foram calculados através das equações 3, 4 e 5, respectivamente.

$$E_f = (m_{dep} / m_t) \times 100\% \quad (3)$$

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

### Análise Estatística dos Parâmetros de Eletrodeposição

O modelo de superfície obtido pela relação entre as respostas e os parâmetros variados do processo de eletrodeposição é representado pela equação 6, onde  $\hat{y}$  é a variável predita (%  $m/m$  Zn, %  $m/m$  Co,  $E_f$ ,  $j_{corr}$ , taxa de corrosão e  $R_p$ );  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  correspondem aos parâmetros de eletrodeposição  $j$ ,  $\gamma$  e  $F$  respectivamente;  $x_i x_j$  representa a interação entre dois parâmetros; e  $x_i x_j x_k$  é a interação entre três parâmetros e  $b_i$  são os coeficientes da equação.

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (6)$$

Essa equação foi aplicada a todas as variáveis e os resultados referentes à influência dos parâmetros estudados foram obtidos através do Diagrama de Pareto. A melhor observação das interações sinérgica e antagônicas dos parâmetros nas variáveis preditas é apresentada na forma de superfícies de resposta, as quais levam em conta todas as respostas observadas para cada efeito. Essas superfícies são representadas em diagramas tridimensionais, onde as variáveis independentes estão presentes em seus valores codificados (Tabela 2) nos eixos  $x$  e  $y$ , enquanto as variáveis preditas estão presentes no eixo  $z$  com seus valores reais.

### Avaliação Eletroquímica dos Sistemas Revestimento/Substrato Produzidos

A avaliação eletroquímica dos sistemas aço-carbono/revestimento de Zn-Co, obtidos a partir dos ensaios de eletrodeposição pulsada realizados com os banhos da Tabela 1, foi realizada através de ensaios de polarização linear e de curvas de polarização. Ambos os experimentos foram realizados em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, utilizando uma célula de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi o substrato de aço revestido e o contraeletrodo foi o mesmo utilizado nos ensaios de eletrodeposição. Já como referência, foi usado o eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Os ensaios de polarização linear foram realizados pela varredura linear entre  $\pm 10$  mV em torno do potencial de circuito aberto observado. A resistência de polarização foi determinada a partir da tangente à curva obtida pela varredura linear (14). As curvas de polarização foram levantadas a partir de uma varredura linear realizada entre (-2 a +1) V (ECS), com velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>. Os valores da densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) foram obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel, entre  $\pm 30$  mV em relação ao potencial de corrosão, a fim de evitar os problemas de sobretensão que causam curvatura nas curvas de polarização (15). A taxa de corrosão instantânea foi calculada a partir dos dados de  $j_{corr}$ .

### Resultados e discussão

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

A eficiência de corrente catódica ( $E_f$ ) e teores dos metais na liga (%m/m Zn e %m/m Co) para os depósitos produzidos a partir do banho 1 são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Teores de zinco e cobalto nos revestimentos produzidos em banhos contendo gelatina**

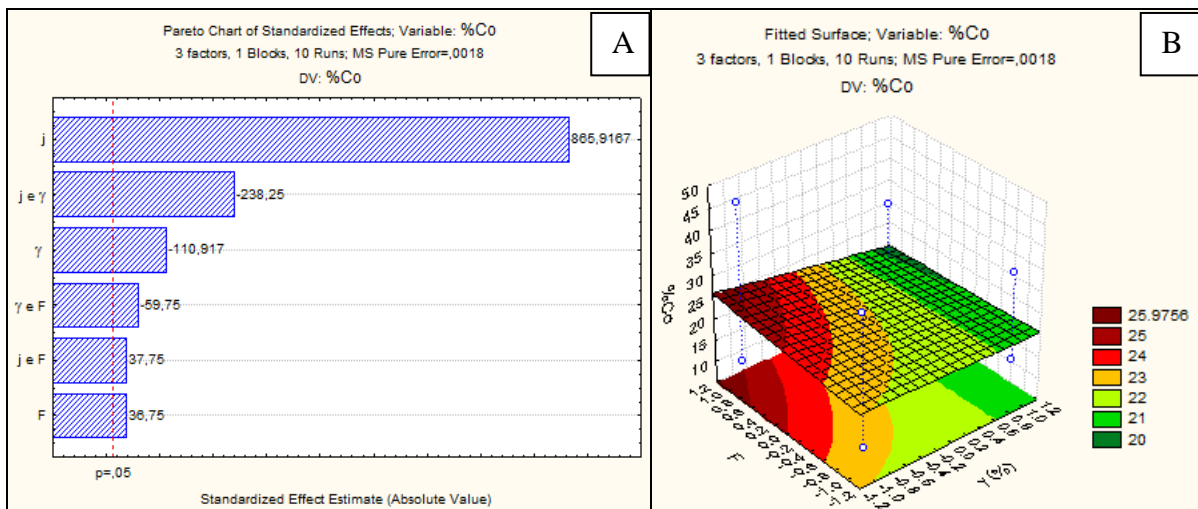
Experimento	$j$	$\gamma$	$F$	%Zn	%Co	$E_f$ (%)
A	-1	-1	-1	89,27	10,73	52,89
B	-1	-1	1	89,56	10,44	43,11
C	-1	1	-1	85,71	14,29	37,95
D	-1	1	1	85,48	14,52	27,54
E	1	-1	-1	59,33	40,67	58,90
F	1	-1	1	53,25	46,75	36,13
G	1	1	-1	65,96	34,04	68,52
H	1	1	1	67,57	32,43	67,44
I	0	0	0	93,32	6,68	83,50
J	0	0	0	91,83	8,17	85,80
K	0	0	0	91,77	8,23	81,04

A literatura considera o processo de deposição de ligas de zinco e cobalto como anômalo, isto é, o metal menos nobre (Zn) se deposita preferencialmente ao metal mais nobre (Co) e a liga formada contém menor concentração de Co do que a que este metal apresenta em sua forma iônica na solução (2). Pela Tabela 3, observa-se que, em todas as condições, o teor de zinco na liga é superior ao de cobalto. Adicionalmente, o teor de cobalto na liga sempre foi inferior

àquele encontrado em solução (64,35 % *m/m*). Esses resultados confirmam a deposição anômala, conforme esperado pela literatura. Além disso, maiores % *m/m* Co são encontrados em maiores valores de *j*, corroborando resultados anteriores (11). No entanto, menores % *m/m* Co são encontrados em valores intermediários de *j*, indicando que não há uma relação linear entre *j* e os teores dos elementos na liga. Possivelmente, outros parâmetros estão influenciando, ou há ainda uma relação sinérgica ou antagônica entre os parâmetros variados.

Os valores de % *m/m* Zn e % *m/m* Co, obtidos pelas equações 4 e 5, respectivamente, são complementares. Neste caso, os parâmetros estudados influenciam estatisticamente estas variáveis de modo simétrico, porém inverso. Como o objetivo do trabalho é encontrar condições otimizadas de % *m/m* Co para produzir revestimentos anticorrosivos, os resultados estatísticos referentes aos teores dos metais na liga serão restritos àqueles obtidos apenas para % *m/m* Co.

A Figura 1 apresenta os resultados estatísticos para a % *m/m* Co referente à condição na presença de gelatina com base no planejamento apresentado na Tabela 2. O modelo ajustado apresentou um coeficiente de determinação  $R^2 = 0,75$ , o que pode ser considerado razoável dentro das condições desse estudo. A magnitude de cada efeito é apresentada no diagrama de Pareto (Figura 1A) em colunas e a linha transversal às colunas, correspondente ao valor de  $p=0,05$ , indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico. Com 95 % de confiança foi observado que todos os parâmetros estudados apresentam relevância estatística sobre o teor de cobalto na liga.

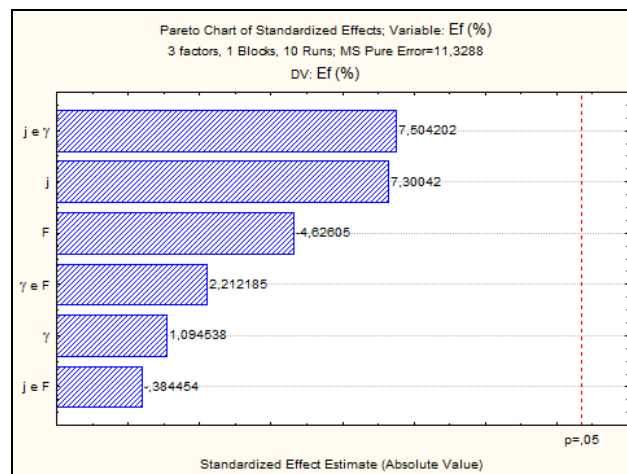


**Figura 1 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para o teor de cobalto na ausência de gelatina. (B) Superfície de resposta da interação entre *F* e  $\gamma$  para o teor de cobalto na condição de ausência de gelatina.**

É possível observar que a densidade de corrente ( $p < 0,0008$ ), a frequência ( $p < 0,02$ ) e a interação entre esses dois parâmetros ( $p < 0,02$ ) influenciam positivamente no % *m/m* Co. Já o ciclo de trabalho ( $p < 0,006$ ) e a interação deste, tanto com a densidade de corrente ( $p < 0,003$ ) quanto com a frequência ( $p < 0,02$ ), influenciam negativamente na variável estudada. O parâmetro que mais afetou o % *m/m* Co na liga produzida foi a densidade de corrente. O aumento de *j* para deposições anômalas leva a uma maior polarização catódica, auxiliando na deposição de cobalto (1).

A superfície de resposta composta pela interação do ciclo de trabalho com a frequência para os depósitos produzidos em banhos com gelatina está representada na Figura 1B. Esta foi selecionada por ser o gráfico mais representativo, uma vez que as superfícies de respostas envolvendo a densidade de corrente mostram claramente a dominância desse parâmetro na curva traçada. Percebe-se que, para menores valores de  $\gamma$  e maiores de  $F$ , a  $\%m/m$  Co nas ligas produzidas aumentou. A literatura relata que menores valores de frequência propiciam maior redução de íons  $H^+$ , permitindo a formação de maiores quantidades de hidróxido de zinco, contribuindo para o fenômeno conhecido como oscilação do hidróxido de zinco (9). Neste caso, a camada de hidróxido formada na interface metal/solução devido à alcalinização do local pela redução de  $H^+$  durante a polarização, varia aleatoriamente com o decorrer da eletrodeposição, permitindo a redução de  $Co^{2+}$  e  $H^+$  apenas após o seu esgotamento (16). Logo, um aumento de  $F$  favoreceria a deposição de cobalto, conforme verificado no presente estudo. Além disso, para menores  $\gamma$ , tem-se maiores valores de  $t_{off}$ , permitindo, possivelmente, a estabilização da região faradaica, uma vez que o equilíbrio para o carregamento da dupla camada elétrica pode ser reestabelecido (17). Com isso, a redução de íons  $Co^{2+}$ , os quais apresentam cinética de redução mais lenta, pode ter sido auxiliada. Contudo, é importante considerar que o efeito negativo do parâmetro  $j$  é bem superior àqueles verificados pela variação de  $F$  e/ou  $\gamma$ .

A Figura 2 representa o diagrama de Pareto para a  $E_f$  sendo a variável predita para os ensaios com gelatina.



**Figura 2 – Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a eficiência de corrente catódica em presença de gelatina.**

Observa-se que todos os parâmetros estudados obtiveram  $p > 0,05$ , significando que nenhum deles apresentou influência estatística sobre a eficiência de corrente catódica. Uma vez que a eficiência é calculada a partir dos teores de zinco e cobalto presentes na liga e, considerando que os parâmetros de eletrodeposição influenciam a  $\%m/m$  Zn e  $\%m/m$  Co de maneira oposta, é possível supor que as influências foram compensadas completamente, traduzindo-se nos efeitos não significantes verificados na Figura 2. Porém, é importante ressaltar que na Tabela 3 observa-se uma variação expressiva da  $E_f$  associada com a mudança da densidade de corrente aplicada, ainda que não de forma estatisticamente significativa.

A eficiência de corrente catódica ( $E_f$ ) e teores dos metais na liga (% m/m Zn e % m/m Co) para os depósitos produzidos a partir do banho 2 são apresentados na Tabela 4.

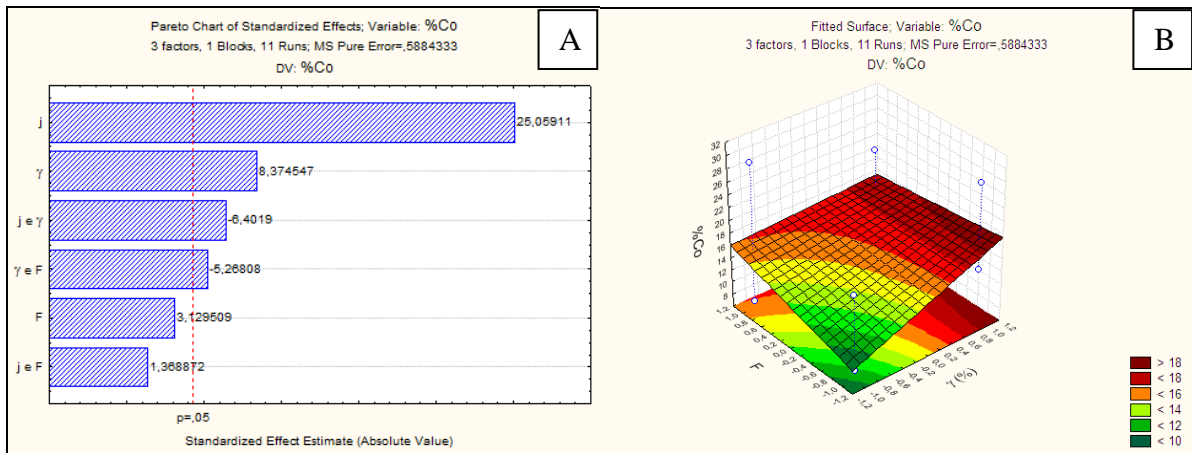
**Tabela 4 - Teores de zinco e cobalto nos revestimentos produzidos em banhos na ausência de gelatina**

Experimento	$j$	$\gamma$	$F$	%Zn	%Co	$E_f$ (%)
A	-1	-1	-1	92,47	7,53	60,55
B	-1	-1	1	93,11	6,99	68,79
C	-1	1	-1	85,95	14,05	31,34
D	-1	1	1	83,50	16,50	27,30
E	1	-1	-1	80,50	19,50	84,54
F	1	-1	1	70,85	29,15	66,06
G	1	1	-1	72,22	27,78	64,19
H	1	1	1	76,99	23,01	74,77
I	0	0	0	91,17	8,83	77,05
J	0	0	0	90,18	9,82	76,58
K	0	0	0	91,69	8,31	79,44

Similarmente aos ensaios na presença do aditivo, todas as condições apresentaram deposição anômala. Além disso, foi observada a mesma tendência anterior, com os maiores teores de cobalto encontrados em maiores densidades de corrente, e menores valores dessa variável, na condição intermediária de  $j$ . Comparando os teores da liga obtida a partir das mesmas condições experimentais, porém usando banhos distintos, observa-se que, em geral, os teores de cobalto foram maiores nos ensaios realizados a partir do banho 1, principalmente em condições de elevados valores de  $j$ . É possível sugerir, portanto, que o aditivo atue, não apenas melhorando o nivelamento do substrato, mas também auxiliando na deposição de íons  $\text{Co}^{2+}$ .

Assim como foi anteriormente mencionado para os revestimentos produzidos a partir do banho 1, os resultados estatísticos para % m/m Zn e % m/m Co foram complementares. Em função do interesse do trabalho, apenas os resultados para % m/m Co serão apresentados. Desse modo, a Figura 3 apresenta os resultados estatísticos para a % m/m Co referente à condição do banho 2, com base no planejamento apresentado na Tabela 2. Neste caso, o ajuste obteve um coeficiente de determinação  $R^2 = 0,68$ , ainda considerado razoável nas condições desse estudo. Pelo Diagrama de Pareto (Figura 3A), com 95 % de confiança, foi observado que todos os parâmetros estudados, com exceção da frequência e a interação desta com a densidade de corrente, influenciaram o % m/m Co nos revestimentos produzidos. Com isso, a densidade de corrente ( $p < 0,002$ ) e o ciclo de trabalho ( $p < 0,02$ ) influenciaram positivamente esta variável. Já as interações entre a densidade de corrente e o ciclo de trabalho ( $p < 0,03$ ) e entre o ciclo de trabalho e a frequência ( $p < 0,04$ ) influenciam negativamente no % m/m Co. Assim como para os resultados em presença do aditivo, o parâmetro que mais afetou a variável estudada foi a densidade de corrente. Além disso, o efeito de  $j$  foi similar àquele observado para os revestimentos produzidos a partir do banho com gelatina.

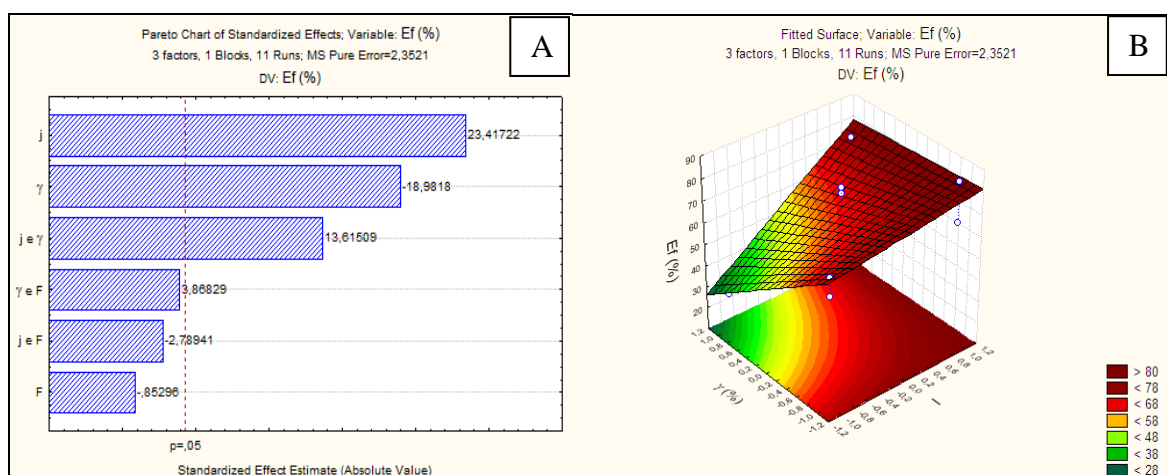




**Figura 3 - (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para o teor de cobalto. (B) Superfície de resposta da interação entre  $F$  e  $\gamma$  para o teor de cobalto na condição de ausência de gelatina.**

A superfície de resposta composta pela interação do ciclo de trabalho com a frequência está representada na Figura 3B, desta vez representando as condições sem gelatina. Similarmente aos gráficos com o aditivo, este foi o mais representativo, devido mais uma vez à influência expressivamente maior da densidade de corrente quando comparada aos outros parâmetros. Ao contrário do que foi visto anteriormente, um aumento do ciclo de trabalho, principalmente em menores frequências causou um aumento no teor de cobalto. Contudo, era esperado que maiores valores de  $t_{off}$  auxiliassem na deposição de íons  $\text{Co}^{2+}$ , o que não foi obtido nesse caso. Nesse caso, tem-se mais um indício que o aditivo estudado pode ter influenciado o processo de deposição da liga, favorecendo a deposição de cobalto. Como não existem estudos similares na literatura, novos experimentos ainda são necessários para que sejam obtidas conclusões mais definitivas sobre esse tópico.

Na Figura 4, encontram-se os resultados estatísticos para a  $E_f$  referente à condição de deposição a partir do banho 2, com base no planejamento apresentado na Tabela 2.



**Figura 4 - (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a  $E_f$  em ausência de gelatina. (B) Superfície de resposta da interação entre  $j$  e  $\gamma$  para o  $E_f$  na condição de ausência de gelatina.**

Ao contrário do que foi observado para os ensaios com banho 1, nesse caso a densidade de corrente ( $p < 0,002$ ), o ciclo de trabalho ( $p < 0,003$ ) e a interação entre os dois parâmetros ( $p < 0,001$ ) influenciaram estatisticamente na  $E_f$ . Assim como nos teores dos elementos, a densidade de corrente é o parâmetro que mais influencia na variável em questão. Sua dominância pode ser observada na Figura 5B, onde elevados valores de eficiência catódica foram encontrados em altos valores de  $j$ , principalmente em menores valores do ciclo de trabalho, concordando com a forte influência positiva observada no Diagrama de Pareto para a densidade de corrente (Figura 4A).

### Avaliação Eletroquímica dos Sistemas Revestimento/Substrato Produzidos

Estão representados na Tabela 5 os resultados referentes à análise de Tafel e ao cálculo do  $R_p$  dos sistemas substrato/revestimento produzidos com base na Tabela 2, a partir do banho 1.

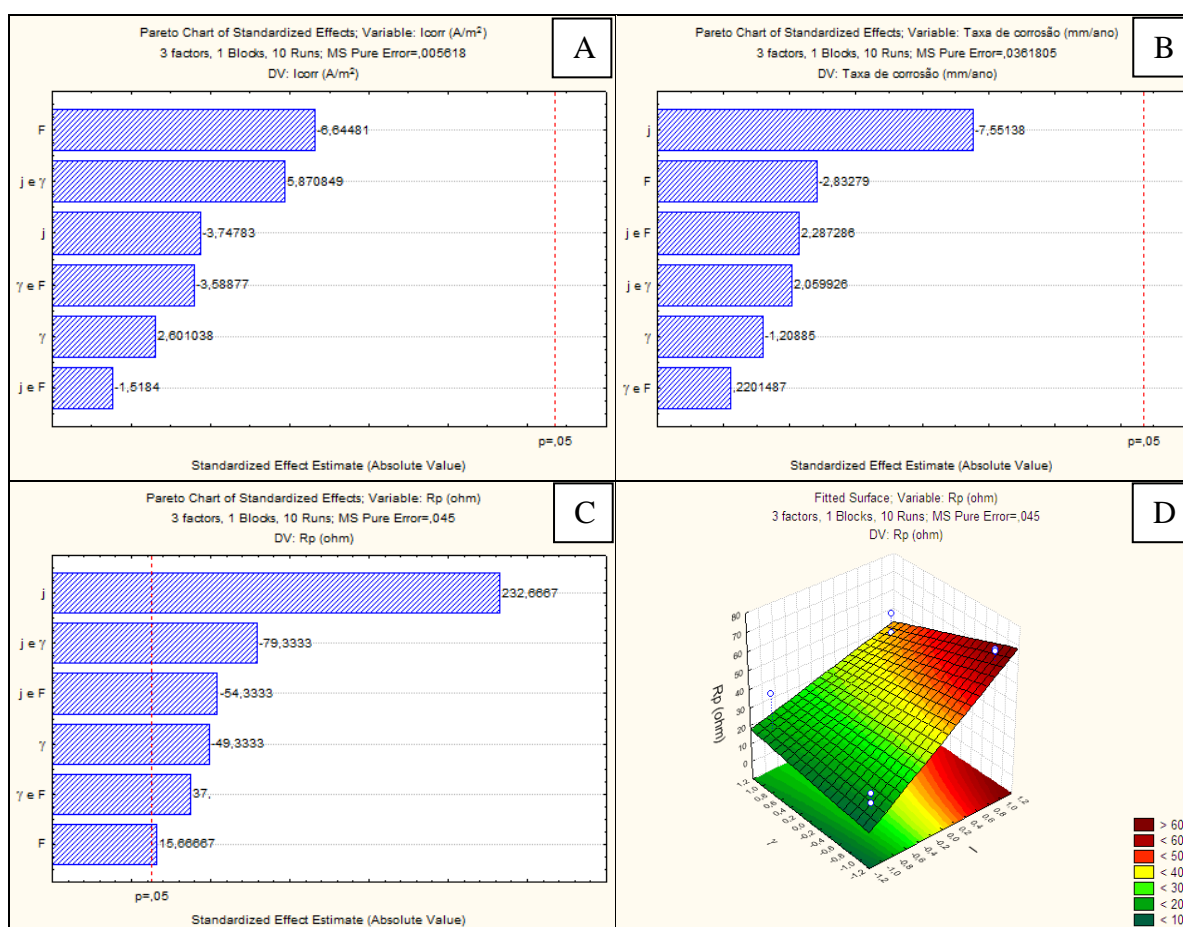
**Tabela 4 - Resultados dos ensaios de corrosão em banhos na presença de gelatina**

Experimento	$i_{corr}$ (A)	$j_{corr}$ (A/m <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V)	Taxa de corrosão (mm/ano)	$R_p$ (ohm)
A	$3,368 \times 10^{-4}$	$6,874 \times 10^{-1}$	-1,087	$1,743 \times 10^0$	$2,31 \times 10^1$
B	$2,112 \times 10^{-4}$	$4,310 \times 10^{-1}$	-1,001	$1,093 \times 10^0$	$1,77 \times 10^1$
C	$2,594 \times 10^{-4}$	$5,294 \times 10^{-1}$	-1,013	$1,342 \times 10^0$	$1,17 \times 10^1$
D	$1,188 \times 10^{-4}$	$2,424 \times 10^{-1}$	-0,941	$6,147 \times 10^{-1}$	$3,81 \times 10^1$
<b>E</b>	<b><math>4,0765 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>8,318 \times 10^{-2}</math></b>	<b>-0,753</b>	<b><math>2,109 \times 10^{-1}</math></b>	<b><math>6,77 \times 10^1</math></b>
<b>F</b>	<b><math>7,665 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>1,564 \times 10^{-2}</math></b>	<b>-0,915</b>	<b><math>3,966 \times 10^{-2}</math></b>	<b><math>6,67 \times 10^1</math></b>
G	$4,397 \times 10^{-5}$	$8,973 \times 10^{-1}$	-0,830	$2,275 \times 10^{-1}$	$5,32 \times 10^1$
H	$4,877 \times 10^{-5}$	$9,954 \times 10^{-2}$	-0,866	$2,520 \times 10^{-1}$	$4,26 \times 10^1$
I	$5,233 \times 10^{-4}$	$1,068 \times 10^0$	-1,093	$2,708 \times 10^0$	$1,68 \times 10^1$
J	$2,494 \times 10^{-4}$	$5,089 \times 10^{-1}$	-1,085	$1,290 \times 10^0$	$1,30 \times 10^1$
K	$3,013 \times 10^{-4}$	$6,149 \times 10^{-1}$	-1,087	$1,559 \times 10^0$	$1,33 \times 10^1$
Aço	$8,932 \times 10^{-6}$	$1,823 \times 10^{-2}$	-0,862	$4,622 \times 10^{-2}$	$8,59 \times 10^1$

Observa-se que, com exceção dos ensaios E e G, os potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) foram mais negativos que aquele correspondente ao aço puro, representando, assim, revestimentos menos nobres que o aço. Por outro lado, exceto para o ensaio F, as densidades de corrente de corrosão obtidas em todas as condições foram maiores que aquela correspondente ao aço puro. Os revestimentos que apresentaram os menores valores de  $j_{corr}$  e de  $R_p$  (ensaios F e E respectivamente) foram produzidos a partir da aplicação da maior densidade de corrente ( $j = 80 \text{ A/m}^2$ ), usando o menor valor de ciclo de trabalho ( $\gamma = 30$ ), porém valores variáveis de frequência ( $F = 100 \text{ Hz}$  e  $3900 \text{ Hz}$ , para os ensaios E e F, respectivamente).

Os ensaios de polarização linear oferecem resultados mais confiáveis para resistência à polarização. Nesse caso, os valores de  $R_p$  para os revestimentos obtidos a partir dos ensaios realizados em elevados valores de  $j$ , principalmente E e F, demonstram que estes revestimentos são superiores aos outros obtidos a partir do banho contendo o aditivo. Porém, os valores de  $R_p$  obtidos foram menores que para o aço não recoberto.

Na Figura 5, estão apresentados os resultados da análise estatística das propriedades que avaliam a resistência anticorrosiva dos revestimentos produzidos com o banho 1.



**Figura 5 – Diagramas de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a densidade de corrente de corrosão (A), taxa de corrosão (B) e  $R_p$  (C) na presença de gelatina. (D) - Superfície de resposta da interação entre  $j$  e  $\gamma$  para o  $R_p$  na presença de gelatina.**

Pela Figura 5A e 5B, nota-se que nenhum parâmetro apresentou influência estatística sobre a densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) e a taxa de corrosão, enquanto que, pela Figura 5C, observa-se que todos os parâmetros estudados afetaram a resistência de polarização dos revestimentos produzidos com gelatina. Embora se saiba que a resistência de polarização é inversamente proporcional à densidade de corrente de corrosão (e, conseqüentemente, à taxa de corrosão), essa diferença pode ter ocorrido porque os valores de  $R_p$  foram obtidos pela técnica de polarização linear em uma faixa de potencial onde não havia polarização sendo, portanto, diferente da região onde os dados de  $j_{corr}$  e taxa de corrosão foram mensurados.

Na Figura 5C destaca-se novamente a densidade de corrente aplicada, que apresentou a influência mais forte e positiva sobre o  $R_p$  ( $p < 0,003$ ). Este efeito pode ser observado na Figura 5D, onde há um predomínio de altos valores de  $R_p$  na região com  $j$  elevado e decréscimo do ciclo de trabalho. Essas são condições similares à obtenção de ligas com maiores teores de cobalto. Esse resultado confirma que  $R_p$  é o melhor parâmetro para avaliar o desempenho anticorrosivo destes revestimentos e reforça o fato de que ligas com maiores valores de %  $m/m$  Co apresentam melhor resistência à corrosão.

De forma similar aos resultados com o banho 1, a Tabela 5 contém os valores relativos à avaliação eletroquímica dos revestimentos produzidos em banhos na ausência do aditivo. Analisando os potenciais de corrosão, nota-se que apenas a condição do ensaio E produziu um revestimento mais nobre que o aço puro. Por outro lado, apenas as condições do ensaio G produziram revestimentos com menos valores de  $j_{corr}$ . Contudo, todos os outros revestimentos obtidos apresentaram pior desempenho anticorrosivo que o substrato não recoberto.

**Tabela 5 - Resultados dos ensaios de corrosão em banhos na ausência de gelatina**

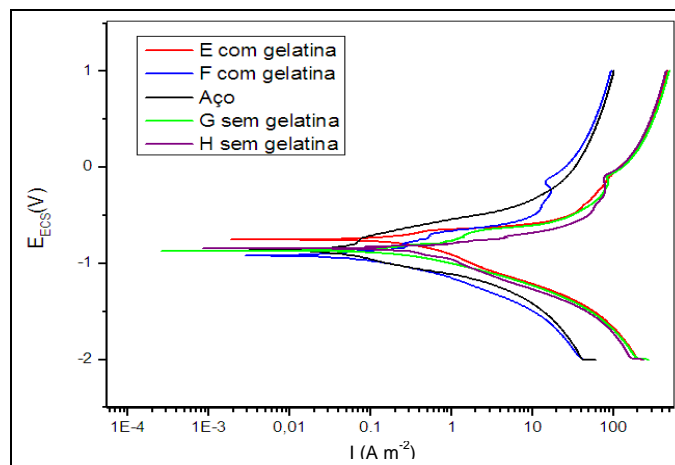
Experimento	$i_{corr}$ (A)	$j_{corr}$ (A/m <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V)	Taxa de corrosão (mm/ano)	$R_p$ (ohm)
A	$3,631 \times 10^{-4}$	$7,411 \times 10^{-1}$	-1,086	$1,88 \times 10^0$	$2,42 \times 10^1$
B	$3,801 \times 10^{-4}$	$7,757 \times 10^{-1}$	-0,864	$1,97 \times 10^0$	$1,81 \times 10^1$
C	$5,153 \times 10^{-5}$	$1,050 \times 10^{-1}$	-0,930	$2,66 \times 10^{-1}$	$2,52 \times 10^1$
D	$3,562 \times 10^{-4}$	$7,269 \times 10^{-1}$	-1,002	$1,84 \times 10^0$	$3,75 \times 10^1$
E	$6,040 \times 10^{-5}$	$1,233 \times 10^{-1}$	-0,852	$3,13 \times 10^{-1}$	$2,83 \times 10^1$
F	$7,375 \times 10^{-5}$	$1,505 \times 10^{-1}$	-0,953	$3,82 \times 10^{-1}$	$5,26 \times 10^1$
<b>G</b>	<b><math>3,982 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>8,127 \times 10^{-2}</math></b>	<b>-0,870</b>	<b><math>2,06 \times 10^{-1}</math></b>	<b><math>4,78 \times 10^1</math></b>
<b>H</b>	<b><math>9,528 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>1,944 \times 10^{-1}</math></b>	<b>-0,846</b>	<b><math>4,93 \times 10^{-1}</math></b>	<b><math>5,95 \times 10^1</math></b>
I	$4,437 \times 10^{-4}$	$9,055 \times 10^{-1}$	-1,093	$2,30 \times 10^0$	$1,18 \times 10^1$
J	$4,223 \times 10^{-4}$	$8,618 \times 10^{-1}$	-1,087	$2,19 \times 10^0$	$1,92 \times 10^1$
K	$4,894 \times 10^{-4}$	$9,988 \times 10^{-1}$	-1,060	$2,53 \times 10^0$	$1,66 \times 10^1$
Aço	$8,932 \times 10^{-6}$	$1,823 \times 10^{-2}$	-0,862	$4,62 \times 10^{-2}$	$8,59 \times 10^1$

Observando os resultados de resistências de polarização, notam-se valores de  $R_p$  próximos entre si. Nas condições de maior  $j$  ( $80 \text{ A/m}^2$ ), foram produzidos os maiores valores de  $R_p$ , sendo a melhor condição aquela do ensaio H. Da mesma forma que os revestimentos produzidos a partir de banhos com aditivo, os valores de  $R_p$  obtidos foram inferiores ao do substrato recoberto. Nessas condições, portanto, destacam-se os ensaios G e H, ambos produzidos com a maior  $j$ , que obtiveram a menor  $j_{corr}$  e maior  $R_p$ , respectivamente, dentre os ensaios sem o aditivo.

Ao comparar as densidades de corrente de corrosão entre os mesmos experimentos, usando os dois banhos, houve na maioria dos ensaios, uma diminuição para a  $j_{corr}$  dos revestimentos produzidos a partir do banho 1. Fazendo a mesma comparação entre as resistências de polarização, contudo, nota-se que os valores de  $R_p$  são próximos entre si. Analisando os melhores resultados para os revestimentos produzidos usando a maior  $j$  ( $80 \text{ A/m}^2$ ), a adição de gelatina aumentou significativamente o  $R_p$  em quase todos os casos.

Com as melhores condições produzidas a partir dos banhos 1 (E e F) e 2 (G e H), pode-se construir um gráfico (Figura 6) com suas curvas de polarização, para efeito de comparação da influência do aditivo. Nota-se que os revestimentos produzidos na presença de gelatina estão deslocados para densidade de corrente de corrosão menores, principalmente a curva relativa à condição F. Esse resultado indica que, mesmo ainda não encontrando as condições ideais para a produção de camadas de sacrifício, a gelatina pode ter um papel importante na produção de revestimentos com propriedades anticorrosivas mais expressivas.

A gelatina promove a formação de depósitos com grãos mais refinados e com menos falhas devido à supressão das fraturas no processo de eletrodeposição (10). Grãos mais finos apresentam menor velocidade de corrosão, pois são termodinamicamente mais estáveis. Isso significa que os revestimentos podem atuar por um tempo prolongado como uma camada de sacrifício (10).



**Figura 6 - Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga imersos em solução de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaCl para as condições selecionadas com e sem gelatina.**

Na Figura 7 estão apresentados os resultados da análise estatística das propriedades que avaliam a resistência anticorrosiva dos revestimentos produzidos na ausência de gelatina. Como os resultados referentes à densidade de corrente de corrosão e taxa de corrosão foram muito similares, foi apresentado aqui somente um deles. Assim, na Figura 7A, observa-se que, diferente da condição com o aditivo, onde nenhum dos parâmetros influenciou na  $j_{corr}$ , a densidade de corrente aplicada foi o único parâmetro que apresentou influência estatística ( $p < 0,035$ ). Sua influência negativa, observada no Diagrama de Pareto, é confirmada pela tendência verificada na superfície de resposta da Figura 7B, onde maiores valores de  $j_{corr}$  são encontrados em menores valores de densidade de corrente. Já na Figura 7C nota-se que os resultados relativos ao  $R_p$  obtidos sem o aditivo foram também diferentes daqueles na presença de gelatina. Dessa vez, apenas a frequência influenciou estatisticamente na variável em questão ( $p < 0,025$ ), sendo sua influência positiva melhor representada na superfície de resposta da Figura 7D, onde os maiores valores de  $R_p$  são encontrados apenas nas maiores frequências.

O decréscimo de  $j$  desfavorece a deposição de cobalto, o que poderia explicar os resultados de  $j_{corr}$ . Por outro lado, o aumento da frequência também tenderia a diminuir este elemento na liga, muito embora este efeito não seja significativo. Neste caso, o aumento no teor de Zn seria responsável pela melhor resistência à corrosão. Estes resultados sugerem que, na ausência de gelatina no banho, um revestimento com teor moderado de cobalto deveria produzir resultados mais satisfatórios. A literatura indica que, nestas condições, ligas produzidas com teores de cobalto na liga entre 10 % m/m e 15 % m/m apresentariam produziram revestimentos de sacrifício adequados para o meio corrosivo estudado (5, 11).

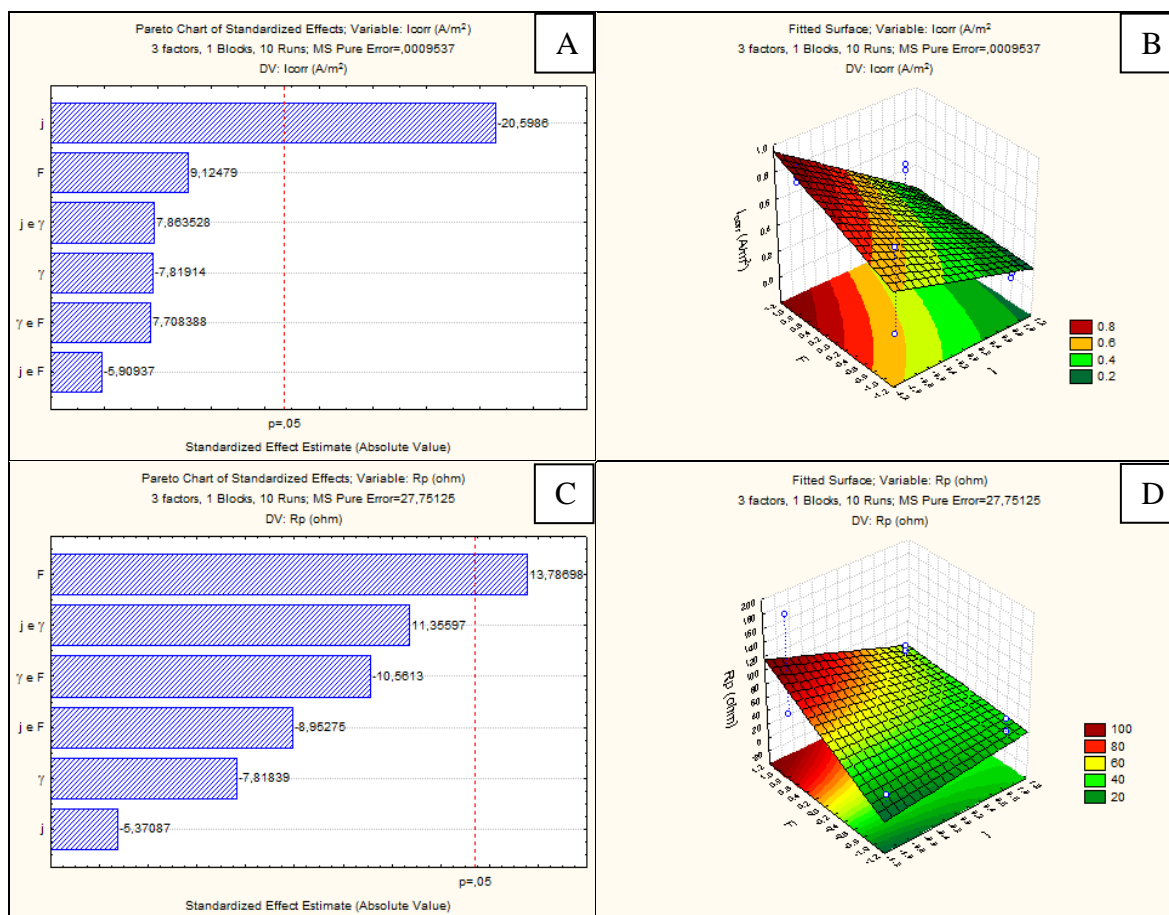


Figura 10 – (A) - Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a densidade de corrente de corrosão na ausência de gelatina. (B) Superfície de resposta da interação entre F e j para a densidade de corrente de corrosão na ausência de gelatina. (C) – Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para  $R_p$  na ausência de gelatina. (D) - Superfície de resposta da interação entre F e j para  $R_p$  na ausência de gelatina.

## Conclusões

A densidade de corrente aplicada ( $j$ ) foi o parâmetro de eletrodeposição que mais afetou, na grande maioria das condições estudadas, o % m/m Co,  $E_f$ ,  $j_{corr}$ , taxa de corrosão e  $R_p$ . Teores mais elevados de cobalto foram obtidos nos ensaios com a maior densidade de corrente ( $80 \text{ A/m}^2$ ), para os revestimentos produzidos em presença e ausência de gelatina. Dentre todos os ensaios, destacou-se o revestimento produzido a partir do banho com gelatina, na maior densidade de corrente e frequência ( $3900 \text{ Hz}$ ) e menor ciclo de trabalho ( $30 \%$ ) por apresentar a mais alta proteção anticorrosiva entre todos os revestimentos produzidos. Esse revestimento apresentou % m/m Co = 40,67; % m/m Zn = 59,33;  $E_f = 58,90 \%$ . A presença de gelatina resultou, na maior parte dos ensaios, em um aumento da proteção contra a corrosão dos revestimentos formados.

## Referências bibliográficas

(1) 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.

- 
- (2) BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys- Volume 2*. New York: Academic Press, 1963.
- (3) KIRILOVA, I., IVANOV, I., RASHKOV, ST. Electrodeposition of Zn–Co alloy coatings from sulfate–chloride electrolytes. *Journal Applied Electrochemistry*, Sofia, Bulgária. v. 27, n. 12, p. 1380 – 1384. Dec., 1997.
- (4) GARCIA, J.R.; LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F. Electrodeposition of cobalt rich Zn–Co alloy coatings from citrate bath, *Mater. Res.* v.17, p. 947–957, 2014
- (5) LICHUŠINA, S.; SUDAVIČIUS, A.; JUŠKENAS, R.; BUČINSKIENE, D.; JUZELIŪNAS, E. Deposition of cobalt rich Zn–Co alloy coatings of high corrosion resistance, *Trans. Inst. Met. Finish.* v. 86, p. 141–147, 2008.
- (6) PERGER, G.; ROBINSON, P.M. Pulse plating – retrospects and prospects. *Metal Finishing*, Melbourne, Australia, v. 77, n. 12, p. 17-19. Dec., 1979.
- (7) 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.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) KARAHAN, I.H.; ÇETINKARA, H.A.; GUDER, H.S. Electrodeposition and characterization of Zn, Zn-Fe, Zn-Ni-Fe coatings in presence of gelatin as additive. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 86, n. 3, p. 157-161, 2008.
- (11) GARCIA, J.R.; LAGO, D.C.B.; CESAR, D.V.; SENNA, L.F. Pulsed cobalt-rich Zn–Co alloy coatings produced from citrate baths. *Surface and Coatings Technology*. In press, 2016.
- (12) NUNES, F.G.; LODE, W.S; GARCIA, J.R.; BRAGA, A.V.C.; LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F. Efeito da gelatina como aditivo para eletrodeposição de ligas de Zn-Co a partir de corrente pulsada simples. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química – XX COBEQ 2014*. Florianópolis, SC. p. 1-7, 2014.
- (13) OLSON, R. Applications of pulse plating. *Plating and Surface Finish*. v. 68, p. 38-39. Apr., 1981.
- (14) SCULLY, J.R.; TAYLOR, D.W. Electrochemical methods of corrosion testing. *Metals Handbook*. v.13. Corrosion, 9 ed., American Society for Metals, 1987.
- (15) WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: EDUSP – Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- (16) 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.
- (17) SANTOS, C.R.T. Codepósitos de Zn-Co – estudo do processo de eletrodeposição por corrente pulsada. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1998.