

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).

## **Estudo do efeito da adição de ácido fórmico em depósitos de Zinco obtidos por eletrodeposição galvanostática**

Carolina S. Lopes<sup>a</sup>, Michele D. Jesus<sup>b</sup>, Carlos S. Caldas<sup>c</sup>

### **Abstract**

Zinc deposits obtained from electrodeposition are widely used to protecting steel substrates from corrosion and many additives are added to the Zn deposition bath to improve certain characteristics, such as corrosion resistance, deposition efficiency and shine. It is known that the addition of formic acid in the deposition bath increases significantly the deposition efficiency and corrosion resistance of the electrodeposition of the Zn-Ni, with the Ni content around of 10 %. However, as far as is known there is no information in literature about the effect of formic acid in the corrosion resistance of the Zn deposit. This study analyzes the effect of the addition of formic acid in the corrosion resistance of a Zn electrodeposition obtained by galvanostatic deposition. The deposits were obtained from an acid bath, in some cases with addition of sulfanilic acid and, sometimes, cyclohexylamine to different baths formic acid content that had the same pH. The corrosion resistance was evaluated on 0.5 mol/L NaCl solution through the mass loss and electrochemical tests. The conductivity of such baths was also evaluated the results show that the corrosion resistance of the Zn deposit is affected with decreasing pH, which is emphasized by adding formic acid up to certain levels.

**Keywords:** formic acid, additives, galvanostatic deposition, coating, zinc.

### **Resumo**

Os depósitos de zinco obtidos a partir de eletrodeposição são amplamente utilizados com o objetivo de proteger substratos de aço contra a corrosão. Geralmente são adicionados ao banho de deposição do Zn vários aditivos para melhorar determinadas características do depósito, como resistência a corrosão, eficiência de deposição e conferir brilho ao depósito. Sabe-se que a adição do ácido fórmico no banho de deposição eleva significativamente a eficiência de deposição e a resistência a corrosão de um eletrodepósito de Zn-Ni, com teor de Ni em torno de 10 %. No entanto, até onde se sabe não há na literatura informações sobre o efeito do ácido fórmico na resistência à corrosão de um depósito de Zn. O presente trabalho analisa o efeito da adição do ácido fórmico na resistência a corrosão de um eletrodepósito de Zn obtido através de deposição galvanostática. Os depósitos foram obtidos a partir de um

<sup>a</sup> Mestranda, Engenharia Química - UFBA

<sup>b</sup> Doutoranda, Engenharia Química - UFBA

<sup>c</sup> Doutor, Engenheiro de Materiais - UFBA

banho ácido de deposição, em alguns casos com adição de ácido sulfanílico e/ou ciclohexilamina para que banhos de diferentes teores de ácido fórmico tivessem o mesmo pH. A resistência à corrosão foi avaliada em solução 0,5M de NaCl, através de ensaios de perda de massa e de ensaios eletroquímicos. Avaliou-se ainda a condutividade de tais banhos. Os resultados obtidos mostraram que a resistência à corrosão do depósito de Zn é afetada com a diminuição do pH, e que é acentuada com a adição de até determinados teores de ácido fórmico.

**Palavras-chave:** ácido fórmico, aditivos, deposição galvanostática, revestimento, zinco.

## **Introdução**

---

Os revestimentos de zinco são muito atrativos devido ao baixo custo e à facilidade de aplicação. Apesar de o valor agregado ao zinco ter recebido uma elevação nesses últimos anos, ainda permanece como o revestimento mais utilizado para peças de aço em geral. (1, 2). O processo de eletrodeposição tem como objetivo a deposição de uma camada metálica aderente sobre um substrato metálico visando assegurar propriedades ou dimensões diferentes daquelas do metal base (3, 4). Estes depósitos (ou revestimentos) podem ter finalidade decorativa, proteger contra a corrosão, mudar as dimensões do substrato, promover melhores propriedades elétricas e magnéticas, melhorar a soldabilidade, melhorar as propriedades mecânicas visando processos de conformação, etc., e sem camada intermetálica, como no caso da imersão a quente, e com isso permite um melhor controle da espessura. Por fim, a eletrodeposição do zinco é adequada para peças relativamente pequenas como parafusos e rebites, chapas e fios produzidos em processos contínuos além de peças para uso interno em ambientes pouco poluídos (5, 6).

Muitas vezes, porém, são adicionados aditivos ao banho de deposição, para melhorar as características do depósito, ou atuar com as funções de manter o pH, aumentar a condutividade do banho de deposição, atuar como agente complexante, dentre outras funções. Além dessas funções, também são importantes para melhorar a resistência à corrosão, inibir a taxa de corrosão e elevar a eficiência de deposição. (7).

O ácido fórmico é um composto orgânico usado como componente em banhos de deposição. Já foi verificado que a presença de carbono aumenta a resistência à corrosão de um teor de Cr eletrodepositado, independentemente do seu efeito amorfizante (8). Também foi constatado que a adição do ácido fórmico eleva a resistência à corrosão dos depósitos da liga Zn-Ni. (9). Porém na literatura não existe informação do efeito deste composto sobre as características do depósito de Zinco.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da adição do ácido fórmico no banho de deposição na resistência à corrosão do depósito de Zn. Foi avaliado o efeito do pH no banho de deposição e na resistência a corrosão dos depósitos de Zn, através da adição de diferentes concentrações de ácido fórmico no banho de deposição e a resistência à corrosão de depósitos de Zn obtidos na ausência e na presença do ácido fórmico em banhos de deposição contendo o mesmo pH.

## Metodologia

A sequência da metodologia aplicada foi: 1) Preparo dos substratos de aço-carbono (corpos de prova); 2) Preparo do banho utilizado na eletrodeposição; 3) Determinação das condições da eletrodeposição e 4) Realização dos ensaios para avaliação da resistência à corrosão dos eletrodepósitos.

1) Preparo dos substratos de aço carbono (corpos de prova);

Neste trabalho, foram utilizadas ligas de aço AISI 1020, como matéria prima para o preparo dos substratos. O modelo de substrato utilizado foi o de face retangular que consiste numa área de aço-carbono que varia entre 6 cm<sup>2</sup> e 8 cm<sup>2</sup> aproximadamente, neste modelo trabalha-se com duas faces expostas para deposição. O contato entre o cabo e o aço-carbono foi feito por meio de solda a base de liga Sn-Pb. O ponto de solda foi recoberto com resina epóxi. Na figura 1, observa-se o formato dos corpos de prova.

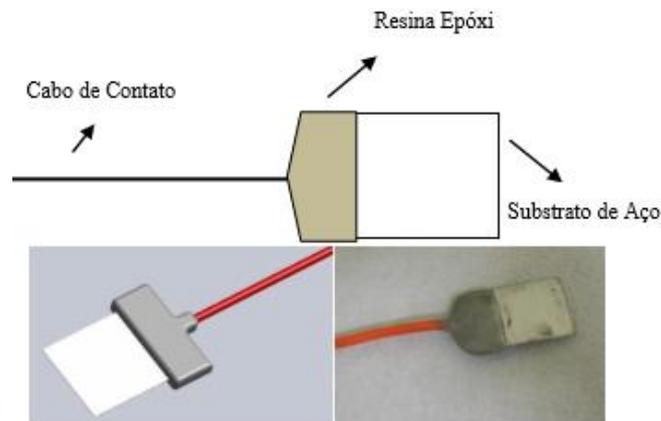


Figura 1 – Modelo do substrato de aço carbono AISI 1020.

Antes de ser imerso ao banho eletrolítico, a superfície do substrato de aço-carbono foi polida com lixas de carbetto de silício, de granulometria variando de 400 mesh a 1200 mesh e, logo após, lavados com água destilada, álcool e água destilada novamente, para remover impurezas que pudessem comprometer a estrutura do depósito, em seguida, enxutos com papel toalha.

2) Preparo do banho utilizado na eletrodeposição;

O banho (10) utilizado para eletrodeposição do zinco possui característica levemente ácido e é composto de três reagentes com graus de pureza P.A., cada um cumprindo seu papel com o objetivo de melhorar a performance do depósito formado na superfície do substrato. São eles: cloreto de zinco P.A. (ZnCl<sub>2</sub>) disponibiliza os íons de zinco no banho de deposição, cloreto de potássio P.A. (KCl) aumenta a condutividade do meio e favorecer a passagem da corrente elétrica e ácido bórico P.A. (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) auxilia na estabilidade do meio eletrolítico, mantendo o pH em torno de 5.

O banho de eletrodeposição foi preparado com 1 L de água destilada e reagentes pesados em balança analítica digital, da marca ACCULAB modelo ALC-210.4. As quantidades de reagentes utilizadas podem ser vistas na Tabela 1.

**Tabela 1 – Quantidade de reagentes utilizados no preparo do banho eletrolítico.**

Reagente	Quantidade utilizada (g)
Cloreto de Zinco	13,63
Cloreto de Potássio	208,768
Ácido Bórico	19,7856

Foram medidos o pH com e sem aditivo. A medida de pH dos banhos preparados foi realizada utilizando o pHmetro de bancada HI 9321, da Ihanna Instruments, previamente calibrado. Também foi medida a condutividade dos banhos de diferentes teores de ácido fórmico. A medida da condutividade foi efetuada em condutivímetro de bancada Q485M, da Quimis, previamente calibrado e ajustada a constante de célula.

A Tabela 2 indica as concentrações de ácido fórmico adicionadas ao banho, sendo que estas concentrações foram escolhidas com base no estudo realizado com o mesmo aditivo no banho de eletrodeposição do Zinco (9).

**Tabela 2 – Teor de ácido fórmico adicionado e seus respectivos valores de pH.**

Experimento	Teor de ácido fórmico utilizado
1	0,00 mol/L
2	0,03 mol/L
3	0,07 mol/L
4	0,13 mol/L
5	0,2 mol/L
6	0,4 mol/L
7	0,53 mol/L

Este trabalho foi baseado na comparação dos resultados de 3 (três) situações:

Situação 1: Banho eletrolítico com adição de diferentes teores de ácido fórmico.

Situação 2: Banho eletrolítico sem adição de ácido fórmico e com adição de ácido sulfanílico.

Tais valores encontram-se na Tabela 3. A adição desse ácido faz com que o banho eletrolítico que possui pH levemente ácido passe a possuir caráter muito mais ácido.

**Tabela 3 – Quantidade de ácido sulfanílico adicionado ao banho e seus respectivos valores de pH.**

Teor de aditivo	Quantidade de ácido sulfanílico	pH
0,00 mol/L	1,0 g	2,82
0,00 mol/L	1,5 g	2,69
0,00 mol/L	2,0 g	2,53

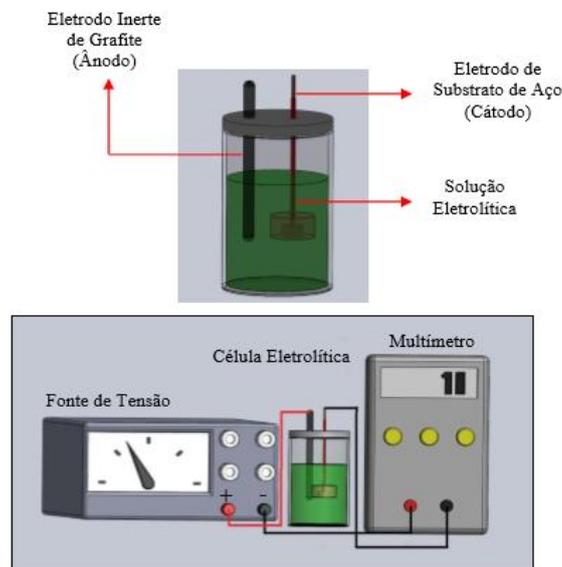
Situação 3: Banho eletrolítico com adição de ácido fórmico e com adição de ciclo-hexilamina. Tais quantidades encontram-se na Tabela 4. Nesta situação o pH que se encontrava mais ácido devido a adição do ácido fórmico, retornava a característica levemente ácida com a adição da ciclo-hexilamina.

**Tabela 4 – Quantidade de ciclo-hexilamina adicionada ao banho e seus respectivos valores de pH.**

Teor de aditivo	Quantidade de ciclo-hexilamina	pH
0,03 mol/L	0,9 ml	5,06
0,07 mol/L	1,3 ml	5,03
0,13 mol/L	1,5 ml	5,01

### 3) Determinação das condições da eletrodeposição;

O processo de eletrodeposição foi realizado utilizando o esquema de uma célula eletrolítica. Onde uma fonte de marca HP modelo 6181C de tensão ajustável atua promovendo o fluxo de corrente elétrica pelo circuito. Esta fonte se conecta a um multímetro de marca Minipa modelo ET-2082B, que por sua vez se conecta ao catodo - substrato de aço-carbono e ao anodo - eletrodo de grafite, os quais são imersos no banho eletrolítico, fechando o circuito, como é ilustrado pela figura 2.



**Figura 2 – Esquema da célula eletrolítica usada na obtenção do eletrodepósito.**

O tempo necessário para eletrodepositar uma determinada massa de substância em um processo de eletrólise é obtido de acordo com a Lei de Faraday que é baseado na equação (1) (11).

$$t = \frac{m \cdot \nu \cdot k}{A \cdot i} \quad (1)$$

Onde  $A$  é a massa atômica do elemento (g/mol),  $i$  é a corrente transportadora (A),  $m$  é a massa teórica do revestimento (g),  $\nu$  é a valência do elemento (+ 2 para o Zn),  $k$  é a constante de Faraday (C/mol) e  $t$  o tempo (s).

A massa teórica a ser depositada, por sua vez é encontrada de acordo com a Equação 2.

$$m_{teórica} = e \cdot A \cdot D_{revestimento} \quad (2)$$

Onde  $m_{teórica}$  é a massa teórica do depósito (g),  $e$  a espessura do depósito (mm),  $A$  é a área a ser depositada (mm<sup>2</sup>) e  $D_{revestimento}$  é a densidade do depósito (g/mm<sup>3</sup>).

A espessura dos eletrodepósitos foram fixados anteriormente em 5µm e o período calculado foi de 17 min e 53 s. A corrente utilizada na eletrodeposição foi obtida multiplicando as respectivas áreas (em cm<sup>2</sup>) dos corpos de prova pela densidade de corrente que era de 10 mA/cm<sup>2</sup>. Após a eletrodeposição, os corpos de prova foram cortados e lavados com álcool etílico, água destilada, secos e pesados em balança analítica. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata para cada concentração do aditivo, ácido fórmico.

4) Realização dos ensaios para avaliação da resistência à corrosão dos eletrodepósitos; Após deposição galvanostática, foi feita o teste de aderência sobre os depósitos utilizado um método, conforme a American Welding Society (12), definido na Norma ASTM-D3359, “Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test”, designado para revestimentos metálicos. Esse método consiste em sobrepor uma fita adesiva sobre o revestimento, posteriormente “arrancada” com um único golpe. Dependendo da área do material de revestimento destacada pela fita, a aderência é avaliada de forma qualitativa e feita de acordo com a norma. A fita adesiva utilizada nos testes foi a filamentosa SCOTH-880, da 3M, com 12 mm de largura e dorso de poliéster. Diante do satisfatório resultado desse teste, partiu-se para início dos ensaios.

No ensaio de perda de massa, faz-se necessário o uso de soluções que simulem o meio corrosivo. Para cada ensaio foram usados um corpo de prova imerso em 20 mL da solução corrosiva de NaCl (0,5 mol/L), por tempo de imersão de 14 h. Ao término dos ensaios de imersão os corpos de prova foram lavados em água destilada e em seguida imersos em solução de glicina 1,36 mol/L por 5 min para dissolução dos filmes e/ou produtos de corrosão, lavados com água destilada novamente, secos e pesados. Este procedimento foi repetido até atingirem massa constante (13). Em seguida foram calculadas as diferenças entre as massas dos eletrodos de trabalho contendo o depósito antes e após imersão no meio corrosivo. A Equação 3 (14) indica como foi realizado o cálculo para obtenção da taxa de corrosão.

$$\text{Taxa de corrosão} \left( \frac{\text{mm}}{\text{ano}} \right) = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \quad (3)$$

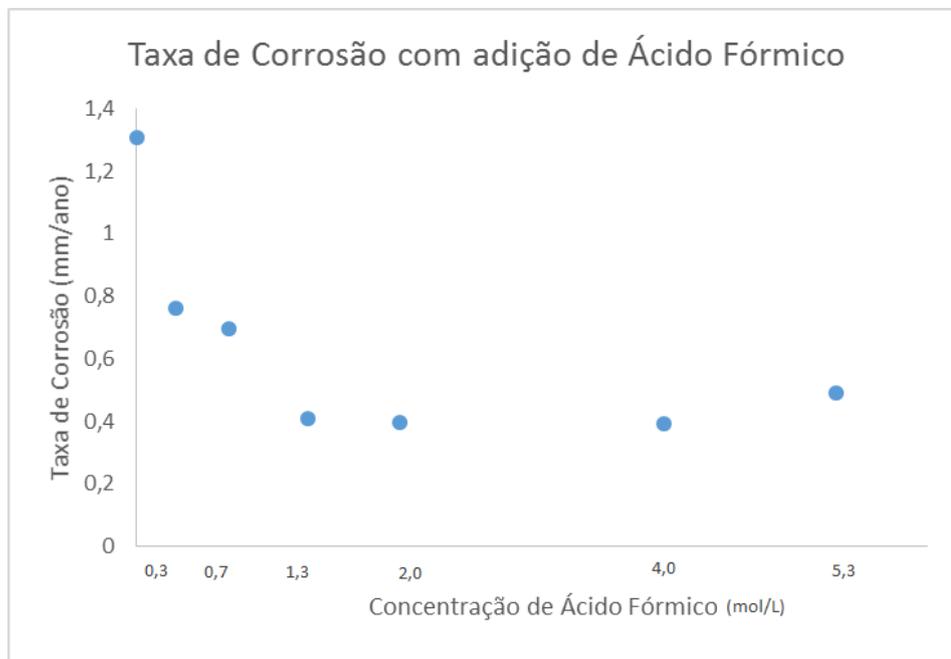
Onde  $K$  é constante ( $8,76 \times 10^4$  mm/ano),  $W$  é a diferença entre as massas antes e após o meio corrosivo (g),  $A$  é a área exposta ao meio corrosivo (cm<sup>2</sup>),  $T$  o tempo de imersão (h) e  $D$  a densidade do revestimento (g/cm<sup>3</sup>).

A resistência à polarização ( $R_p$ ), foi calculada através do inverso da inclinação da tangente no potencial de corrosão da curva de polarização potenciodinâmica de  $E$  (potencial) vs.  $i$  (densidade de corrente (15).

Para obter as curvas utilizou-se o método da PPL – Polarização Potenciodinâmica Linear, num intervalo de tempo de 30 s, para estabilização do sistema, sendo o potencial inicial de -0,100 V a uma velocidade de varredura de 10 mV/s. As medições foram feitas com a solução de NaCl 0,5 mol/L, na temperatura ambiente, utilizando o Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 100, controlado pelo software NOVA 1.11. O eletrodo de referência foi o de Calomelano Saturado (ECS, Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), o contraeletrodo, o de grafite e o eletrodo de trabalho, o substrato em aço carbono contendo o revestimento de zinco obtido por meio do banho em diferentes teores de glicerol. Foram feitas três análises para cada um dos sete banhos e os corpos de prova utilizados foram de face retangular, indicado anteriormente pela Figura 1.

## Resultados e discussão

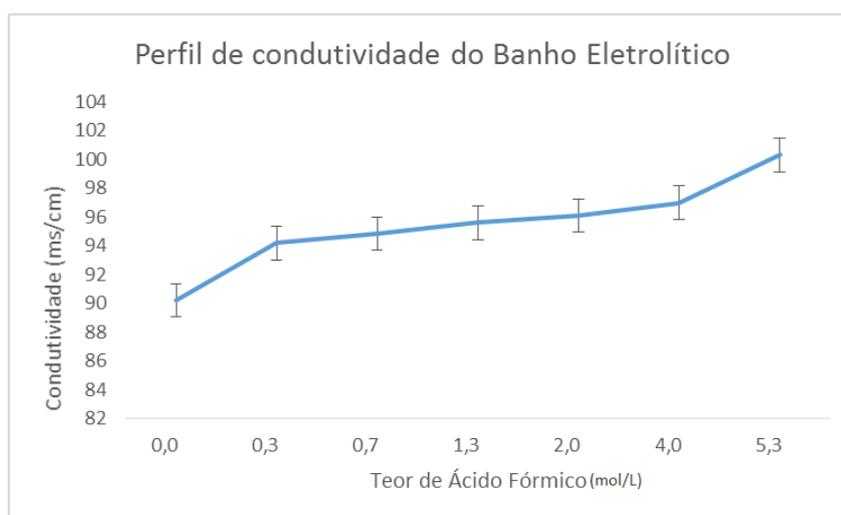
Inicialmente foi analisado o efeito dos diferentes teores de ácido fórmico na taxa de corrosão (banho de eletrodeposição) dos depósitos obtidos, sendo os resultados representados na figura 3.



**Figura 3 – Taxa de corrosão dos depósitos obtidos a partir de banhos de deposição contendo diferentes concentrações de ácido fórmico.**

Os resultados mostram que com adição de ácido fórmico, houve uma diminuição na taxa de corrosão, indicando um aumento da resistência à corrosão. Porém a partir de uma concentração entre 0,4 mol/l e 0,53 mol/l a taxa de corrosão deixa de ser afetada significativamente pelo aumento da concentração ácido fórmico.

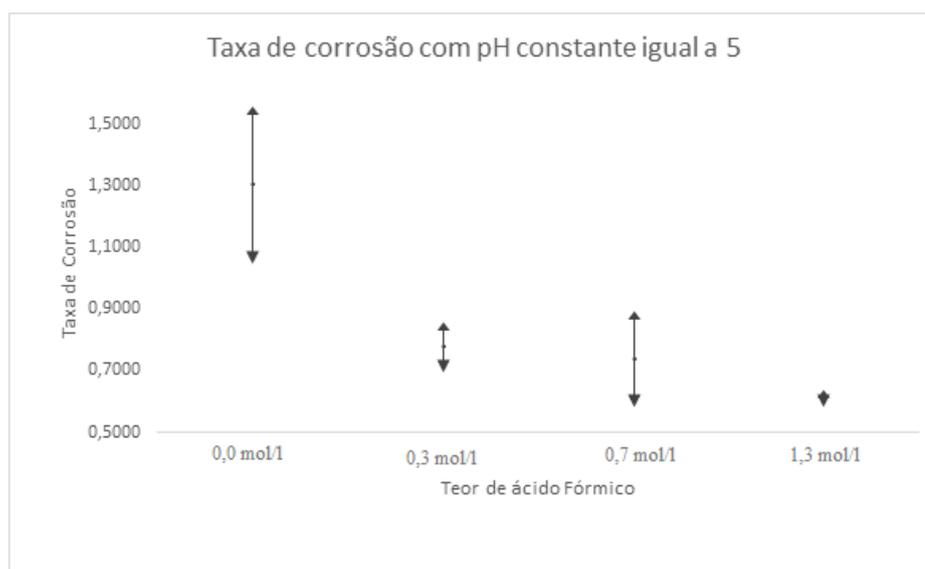
A figura 4 mostra a relação da entre o teor de ácido fórmico e a condutividade dos banhos.



**Figura 4 – Comportamento da condutividade do banho de eletrodeposição para diferentes teores de ácido fórmico.**

Diante do exposto na figura 4, à medida que era elevada a quantidade de ácido fórmico, era observada uma elevação da condutividade do banho. Esse aumento da condutividade pode causar um aumento da eficiência da deposição do Zn, esse efeito será analisado em um trabalho futuro.

Na figura 5, estão apresentados os resultados referentes ao efeito do ácido fórmico na taxa de corrosão, sendo que para tal estudo os banhos de deposição com e sem ácido fórmico foram mantidos o mesmo pH, (pH 5, com a adição da ciclo-hexilamina no banho de deposição) tornando assim possível analisar o efeito do ácido fórmico independente do pH.



**Figura 5 – Taxa de corrosão dos depósitos analisados a pH constante.**

A partir da figura 5 nota-se que, mantendo o banho em pH 5, a adição do ácido fórmico foi satisfatória, ocasionando uma diminuição na taxa de corrosão do depósito, porém percebe-se que essa taxa de corrosão não é influenciada pelo aumento da concentração de ácido fórmico, já que os resultados se encontram dentro da faixa de erro.

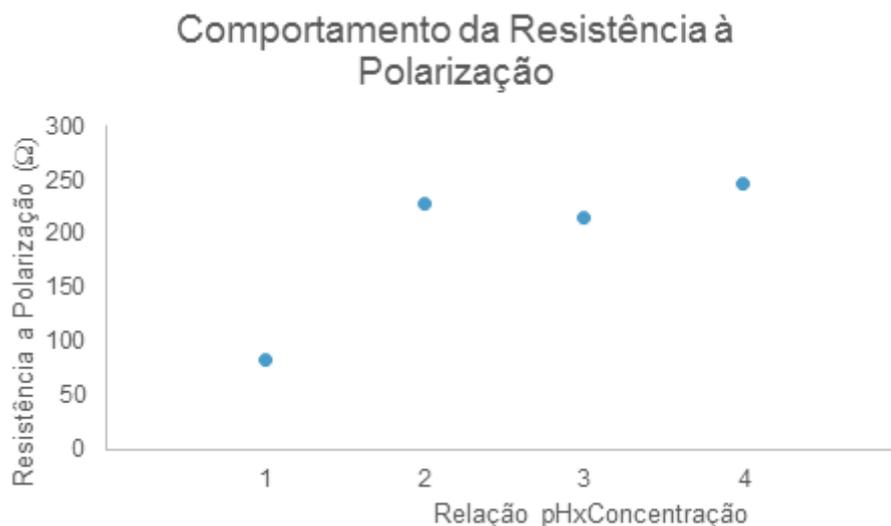
Na tabela 5, estão descritos os valores da taxa de corrosão correspondentes a depósitos obtidos em banho de deposição com pH menor 5. A taxa de corrosão corresponde a banhos de deposição na ausência e na presença do ácido fórmico no mesmo pH.

**Tabela 5 – Taxa de corrosão com pH constante e com adição de ácido fórmico.**

Ph	Teor de Ácido Fórmico (ml)	Taxa de corrosão Máxima	Taxa de corrosão Mínima	Taxa de corrosão Média
2,8	0	0,9484	0,6136	0,7708
	0,3	0,9170	0,5931	0,7621
2,68	0	0,8186	0,5651	0,7297
	0,7	0,7548	0,6529	0,6951
2,51	0	0,6537	0,3784	0,5847
	1,3	0,4171	0,3938	0,4089

Observando os resultados descritos na tabela 5 constata-se que a adição de ácido fórmico diminuiu a taxa de corrosão sendo esse efeito mais significativo no pH 2,51.

Na figura 6, estão representados os valores de  $R_p$  correspondentes aos depósitos obtidos na ausência e na presença do ácido fórmico em pH 5 e pH 2,51.



**Figura 6 – Situação 1: 0 mol/L de ácido fórmico em pH 5; Situação 2: 0 mol/L de ácido fórmico em pH 2,51; Situação 3: 1,3 mol/L de ácido fórmico em pH 5; Situação 4: 1,3 mol/L de ácido fórmico em pH 2,51.**

Observa-se através da figura 6 que os resultados obtidos através da  $R_p$  estão coerentes com os resultados obtidos através de ensaios de perda de massa, sendo constatado que a adição de ácido fórmico eleva o valor da  $R_p$ , indicando uma elevação da resistência a corrosão.

Os resultados indicam que a adição de ácido fórmico no banho de deposição eleva a resistência a corrosão do depósito de Zn em banhos de deposição com pH 5, o qual é geralmente o pH dos banhos comerciais.

## Conclusões

Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que a adição de ácido fórmico em banhos eletrolíticos pode ser promissora para melhoria da resistência à corrosão em depósitos de Zn. Apesar dos estudos iniciantes, os resultados evidenciam que a diminuição do pH do banho de deposição eleva significativamente a resistência à corrosão do depósito de Zn, sendo que abaixo de um determinado pH esse efeito deixa de ser significativo e que a adição do ácido fórmico no banho de deposição eleva a resistência a corrosão do depósito de Zn independente do efeito desse aditivo na diminuição do pH do banho.

É possível que a elevação da resistência à corrosão do depósito de Zn com a adição do ácido fórmico e com a diminuição do pH, esteja relacionada com um possível efeito desse aditivo e da diminuição do pH na morfologia do depósito tornando-o mais compacto, diminuindo assim a área de contato da superfície do depósito o que favorece o aumento da resistência a corrosão. Sugere-se também que a adição do ácido fórmico aumente o nível da tensão de compressão do depósito diminuindo assim a tensão de tração o que favorece a elevação da resistência à corrosão do depósito. Para entender o efeito da adição do ácido fórmico e da adição do pH serão realizados em um trabalho futuro os seguintes estudos: impedância eletroquímica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, e um ensaio para determinar o nível de tensão de compressão do depósito.

---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) M. Ye , J.L. Delplancke, G. Berton, L. Segers, R. Winand, Characterization and adhesion strength study of Zn coatings electrodeposited on steel substrates. *Surface and Coatings Technology* 105 (1998) 184–188
- (2) Le zinc et l'anticorrosion dans les années 1990. "Techniques et produits nouveaux". *Ventre Français de l'Anticorrosion*, Paris 1991.
- (3) Standard definitions of terms relating to electroplating", B374, *Book of ASTM Standards*, American Society for testing and materials.
- (4) Faust, C.L.; *Course 22, Metals Engineering Institute*, American Society for Metals, 1983.
- (5) *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. IPT 1993 - 642 p., vol.2.
- (6) *Modern Electroplating*; Fourth edition ,The Electrochemical Society, Inc. John Willey & Sons, Inc. 2000.
- (7) 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". 16a SEMIC, UERJ (2007).
- (8) KANG J.C. and LALVANI B., "Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys". *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 25, (1995), p.376.
- (9) PEDROZA, G. A. G., SOUZA, C. A. C., CARLOS, I. A., ANDRADE LIMA, L. R. P. "Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc–nickel electrodeposits on carbono steel." *Surface & Coatings Technology*. Vol. 206 (2012) p 2927–2932.
- (10) MORÓN, L.E.; MÉNDEZ, A.; CASTAÑEDA, F.; FLORES, J. G.; ORTIZ-FRADE, L.; MEAS, Y.; TREJO, G. "Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure". *Surf. & Coat. Tech.*. v. 205, (2011), p 4985-4992
- (11) MARTINS, D. F. "Estudo de Banhos Ácidos para Substituição de Banho Alcalino Cianídrico na Eletrodeposição de Zinco sobre Pregos". *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2009.
- (12) ASTM D3359 – *Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*. American Welding Society (1985).
- (13) ASTM G31-72 - *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*, (2004).
- (14) NACE. *Corrosion Engineer's Reference Book*. 3º Edição (2002) p 111.
- (15) Gentil, Vicente. *Corrosão*. s.l. : LTC, 2003.