
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Eletrorreposição de ligas anticorrosivas de cobre e níquel a partir de banho de tartarato de sódio

Thaís M. de Souza^a, Lilian F. de Senna^b, Dalva C. B. do Lago^c

Abstract

The electrodeposition of metallic coatings has been studied to obtain functional materials with differentiated properties. In the case of the production of CuNi alloy coatings, it is important that this material presents corrosion resistance, especially to sea water. In general, the corrosion resistance of this kind of alloy coating increases together with the nickel content in the alloy. In the present work, copper and nickel alloy coatings were produced by direct current on carbon steel, from an electrolytic bath containing nickel sulfate 0.1 mol L⁻¹, copper sulfate 0.02 mol L⁻¹ and sodium tartrate 0.5 mol L⁻¹, under stirring conditions (in 300 rpm). Tartrate was used as an environmentally friendly complexing agent as an alternative to cyanide, which is toxic. Four current densities (80 A cm⁻², 60 A cm⁻², 40 A cm⁻² e 10 A cm⁻²) were chosen for the galvanostatic production of alloys (in duplicate), in order to evaluate the influence of this parameter on the morphology, chemical composition and corrosion resistance of CuNi alloys. The coatings presented higher nickel contents as the current density was increased, reaching a maximum value of 46 % wt. nickel in the alloy produced at j = 80 A m⁻². However, the alloy coating that showed higher corrosion protection was that prepared using j = 60 A m⁻² (65% Cu wt and 35% Ni wt). Under this condition, the produced coating presented more homogenous morphology and fewer defects.

Keywords: copper, nickel, coating, tartrate

Resumo

A eletrorreposição de revestimentos metálicos tem sido estudada para a obtenção de materiais funcionais com propriedades diferenciadas. No caso da produção de revestimentos de Liga CuNi, é importante que esse material apresente resistência à corrosão, especialmente à água do mar. Em geral, a resistência à corrosão desse tipo de revestimento de liga aumenta em conjunto com o teor de níquel na liga. No presente trabalho, revestimentos de liga de cobre e níquel foram produzidas por corrente contínua sobre aço carbono, a partir de banho eletrolítico contendo sulfato de níquel 0,1 mol L⁻¹, sulfato de cobre 0,02 mol L⁻¹ e tartarato de sódio 0,5 mol L⁻¹, sob condições agitadas (em 300 rpm). Tartarato foi usado como agente complexante ambientalmente favorável como alternativa ao cianeto, que é tóxico. Quatro

^a Mestre, Aluna de doutorado em Engenharia Química - UERJ

^b Doutora em Engenharia metalúrgica e materiais – Professora adjunta - UERJ

^c Doutora em Engenharia metalúrgica e materiais – Professora adjunta - UERJ

densidades de correntes (80 A cm^{-2} , 60 A cm^{-2} , 40 A cm^{-2} e 10 A cm^{-2}) foram escolhidas para a produção galvanostática de ligas (em duplicata), a fim de avaliar a influência desse parâmetro na morfologia, composição química e na resistência à corrosão dos depósitos de liga CuNi. Os revestimentos apresentaram maiores teores de níquel conforme a densidade de corrente foi aumentada, atingindo um valor máximo de 46% m/m de níquel na liga produzida em $j = 80 \text{ A m}^{-2}$. Porém, o revestimento de liga que se mostrou mais protetora contra a corrosão foi àquela preparada usando $j = 60 \text{ A m}^{-2}$ (65% Cu m/m e 35% Ni m/m). Nessa condição, o revestimento apresentou uma morfologia mais homogênea e com menos defeitos.

Palavras-chave: cobre, níquel, revestimento, tartarato

Introdução

Ligas de Cu-Ni (também conhecidas como cuproníquel) apresentam excelente resistência à corrosão, especialmente à água do mar (1). São ligas dúcteis e exibem também boas características mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas (2-5). Na medida em que se aumenta o teor de níquel na liga, há o aumento da dureza, da resistência mecânica e da resistência a corrosão.

Nesse contexto, a produção dessas ligas por eletrodeposição é interessante já que é possível o bom controle das propriedades dos materiais depositados, havendo maior disponibilidade e facilidade de manipulação dos equipamentos utilizados para sua obtenção (6,7). Porém, a produção de revestimentos de ligas metálicas por eletrodeposição é muito mais complexa que a de um único metal, pois exige a redução simultânea de todos os íons metálicos na superfície do eletrodo. Para isso, normalmente são empregados agentes complexantes, que são capazes de aproximar os potenciais dos metais que constituem a liga. Complexantes à base de cianeto eram muito utilizados para a produção dessas ligas (8,9), apesar de sua elevada toxicidade, dificuldade de manipulação e necessidade de um controle rigoroso das soluções e do efluente após o uso (10). Devido a isso, vêm entrando em desuso ao longo dos anos, havendo tendência de ser substituídos por banhos eletrolíticos ambientalmente favoráveis (11-13). O agente complexante utilizado no presente trabalho, o tartarato de sódio, tem-se mostrado bastante promissor para a produção de revestimentos, não sendo agressivo ao meio ambiente, reduzindo as etapas de tratamento de resíduos (14-16).

Dentro deste contexto, esse trabalho propõe a produção de ligas Cu-Ni por eletrodeposição galvanostática sobre substrato de aço AISI 1020, a partir de banhos de tartarato de sódio, avaliando a densidade de corrente como parâmetro influente na morfologia, composição e propriedades anticorrosivas dessa liga.

Metodologia

Preparação dos substratos:

Foram utilizados discos metálicos de aço carbono AISI 1020 com área de $4,9 \text{ cm}^2$. Os discos foram lixados com lixas d'água de 100 a 600 mesh de granulometria, lavados com água destilada e álcool etílico, e secos com jato de ar morno. Antes dos ensaios de eletrodeposição os discos foram desengordurados em solução aquecida a 80°C de lauril sulfato de sódio 0,5 g/L e hidróxido de sódio 40 g/L.

Preparação do banho eletrolítico:

Foi preparada uma solução composta por 0,02 mol L⁻¹ de CuSO₄.5H₂O, 0,1 mol L⁻¹ de NiSO₄.6H₂O e 0,5 mol L⁻¹ de tartarato de sódio, em pH= 7,3 (ajustado com NaOH 4 mol L⁻¹) e condutividade = 13,37 mS/cm. A composição do banho eletrolítico foi escolhida com bases em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa para ligas de cobre, em banhos similares (17,18).

Ensaio de eletrodeposição (produção do revestimento):

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados por corrente contínua, utilizando o potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N e uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho (eletrodo de aço carbono), o eletrodo de referência de sulfato mercuroso saturado (ESS), e um contra-eletrodo de platina, conforme apresentado na Figura 1.



Figura 1 – Célula eletrolítica de três eletrodos, utilizada nos ensaios de eletrodeposição por corrente contínua.

Selecionaram-se quatro densidades de corrente para a produção (em duplicata) dos revestimentos por eletrodeposição galvanostática por corrente contínua: 10 Am⁻², 40 Am⁻², 60 Am⁻² e 80 Am⁻². As condições utilizadas levaram em consideração a Lei de Faraday. Portanto, em uma eletrólise na qual a corrente é mantida constante, a massa de material envolvida em cada um dos processos eletródicos pode ser calculada pela Equação (1) (19). Nesse trabalho, estipulou-se uma massa teórica de 5 mg e utilizou-se a Equação (1) para o cálculo do tempo de deposição.

$$t = \frac{mZF}{\mu i} \quad (1)$$

onde t = tempo de ensaio (s), m = massa do depósito (g), Z é referente ao número de elétrons transferidos (Z=2, nesse caso), F≅ 96500 C (Constante de Faraday), μ = massa molar média dos elementos formadores da liga e i = corrente aplicada (A).

Os teores dos elementos formadores da liga foram obtidos por espectrometria de absorção atômica por chama (*Perkin-Elmer AAnalyst 300*), após dissolução dos depósitos em ácido nítrico 20 % v/v.

Caracterização dos revestimentos metálicos

Caracterização morfológica e semi-quantitativa (MEV/EDS)

A análise morfológica dos revestimentos produzidos foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM G510 LV (IQ/UERJ), em alto vácuo, detector SEI, tensão de 20kV, com aumentos de 1.000X e 5.000X. A técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foi utilizada em conjunto para analisar semi-quantitativamente as amostras. Ela foi feita na imagem de 1.000X.

Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados, em duplicata, para verificar a resistência à corrosão dos sistemas revestimento/substrato produzidos. O eletrólito utilizado nesses ensaios foi uma solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Nesses ensaios foi empregada uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho foi o substrato de aço carbono revestido com a liga Cu-Ni, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina atuou como contra-eletrodo. Os ensaios foram realizados utilizando o mesmo potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N, sempre após estabilização do sistema em seu potencial de circuito aberto (60 min). Os ensaios de EIS foram realizados no potencial de circuito aberto, utilizando uma faixa de frequência de 10⁵ Hz a 10⁻³ Hz e uma amplitude de 10 mV. Os resultados dos ensaios de EIE foram simulados através de circuitos elétricos equivalentes, utilizando o *software* NOVA 1.10 (Metrohm Autolab). O valor da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) foi calculado a partir do elemento de fase constante (EFC), através da Equação (2):

$$C_{DCE} = (EFC)^{\frac{1}{N}} \times R_{tc}^{(N-1)} \quad (2)$$

Resultados e discussão

Ensaio de eletrodeposição

Os revestimentos produzidos mostraram-se homogêneos e aparentemente aderentes à superfície do eletrodo de trabalho. A Tabela 1 apresenta os valores médios dos teores de Cu e Ni nos revestimentos obtidos nas densidades de corrente (j) estudadas (10 Am⁻², 40 Am⁻², 60 Am⁻² e 80 Am⁻²). Observou-se que a deposição de níquel aumentou gradativamente para maiores valores de densidade de corrente, exceto para a maior densidade de corrente. Sendo o níquel o metal menos nobre na liga, sua deposição é favorecida com o aumento da densidade de corrente, para deposições regulares. Para todas as condições houve mais deposição do cobre, o que era de se esperar, já que o cobre é o elemento mais nobre (maior potencial de redução E_R= 0,36 V que o níquel E_R=-0,25 V).

Nesta mesma tabela, também são apresentados os valores de eficiência de corrente (E_f) para cada experimento. A E_f decresceu com o aumento da densidade de corrente aplicada (j), tendo

um máximo de 80% para o Experimento 1 (10 A m^{-2}) e um mínimo de 41% para o Experimento 4 (80 A m^{-2}). Como E_f está relacionado ao teor de metais depositados na liga, esses resultados indicam que outras reações paralelas podem ter competido com as principais reações (redução de íons metálicos), diminuindo os valores de E_f , principalmente para maiores valores de j . A reação paralela mais provável é a reação de evolução do hidrogênio (HER), que pode ter consumido parte da j aplicada, causando os baixos valores de E_f verificados nas condições desses experimentos.

Tabela 1 - Valores médios de teor de Cu e Co e da eficiência de corrente dos revestimentos.

Experimento n°	Densidade de corrente (j) (A m^{-2})	Teor de Cu %m/m	Teor de Ni %m/m	Eficiência de corrente(%)
1	10	99,8	0,2	80
2	40	78,2	21,8	66
3	60	53,9	46,1	62
4	80	65,1	34,9	41

Caracterização dos Revestimentos

Caracterização morfológica e semi-quantitativa

As micrografias obtidas para as superfícies dos revestimentos de ligas Cu-Ni, produzidas a partir das densidades de corrente escolhidas, são apresentadas nas Figuras 2 e 3, com ampliações de 1.000X e 5.000 X, respectivamente. Com o menor aumento (Figura 2) observaram-se aspectos de distribuição dos grãos e homogeneidade do revestimento, enquanto que no maior aumento (Figura 3) foram analisados o formato e o tamanho dos grãos formados.

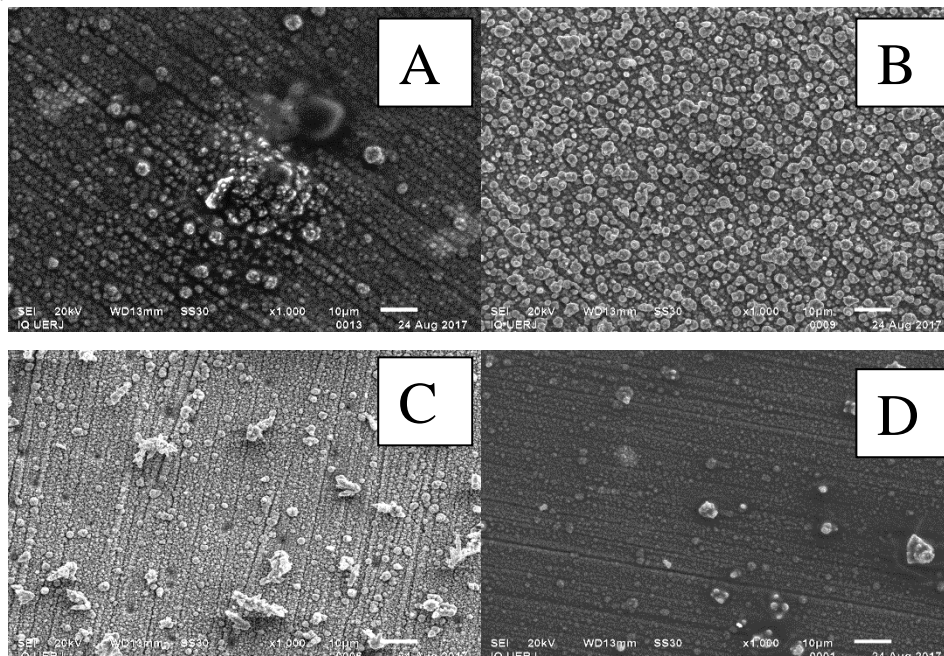


Figura 2 – Micrografias dos revestimentos produzidos (aumentos de 1.000X): (A) 10 A m^{-2} ; (B) 40 A m^{-2} ; (C) 60 A m^{-2} ; (D) 80 A m^{-2}

Foi possível perceber, na Figura 2, que na condição de menor densidade de corrente (Experimento 1- Figura 2A), onde um maior teor de cobre (99,8% m/m) foi verificado, há uma maior aglomeração na superfície, mostrando um revestimento menos homogêneo, com grãos mais irregularmente distribuídos. Por outro lado, na condição onde maior densidade de corrente foi utilizada (Experimento 4 - Figura 2D), há uma menor concentração de aglomerados, promovendo uma melhor distribuição dos grãos e aumentando a homogeneidade do revestimento. Dessa forma, sugere-se que o aumento da densidade de corrente promoveu gradativamente menores aglomerações na superfície.

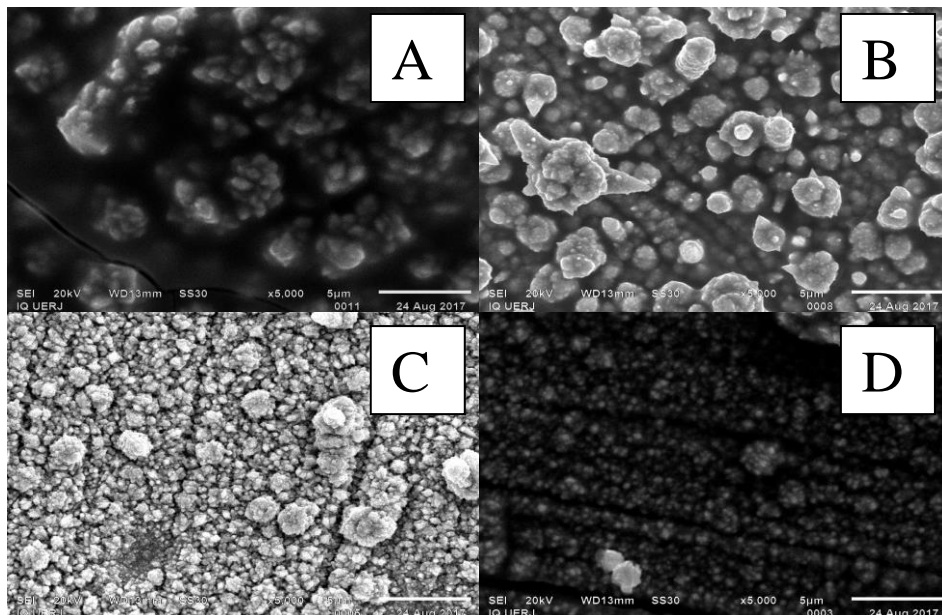


Figura 3 – Micrografias dos revestimentos produzidos (aumentos de 5.000X): (A) 10 A m⁻²; (B) 40 A m⁻²; (C) 60 A m⁻²; (D) 80 A m⁻²

Com o aumento da ampliação (Figura 3) foi possível perceber que as ligas Cu-Ni produzidas nesse trabalho apresentaram grãos arredondados em todas as condições. O aumento da densidade de corrente (Figuras 3C e 3D) favoreceu a formação de filmes mais compactos e com menores tamanhos de grãos. Trincas também puderam ser observadas em algumas condições utilizadas (Figuras 3A, 3C e 3D).

Na Figura 4 estão apresentados os resultados de EDS que mostram a presença dos elementos que compõem as ligas Cu-Ni, em cada condição utilizada para sua produção a partir do banho eletrolítico contendo tartarato de sódio. Em todos os espectros podem ser detectados prioritariamente Cu, Ni e Fe nas amostras. O pico de Fe está relacionado com o aço carbono. A intensidade do pico de níquel em torno de 7,8 keV foi aumentando em relação ao do cobre, conforme houve o aumento da densidade de corrente, tendo um máximo na condição de 60 A m⁻² (Figura 4C). Esses resultados foram concordantes com aqueles obtidos por espectroscopia de absorção atômica por chama, apresentados na Tabela 1.

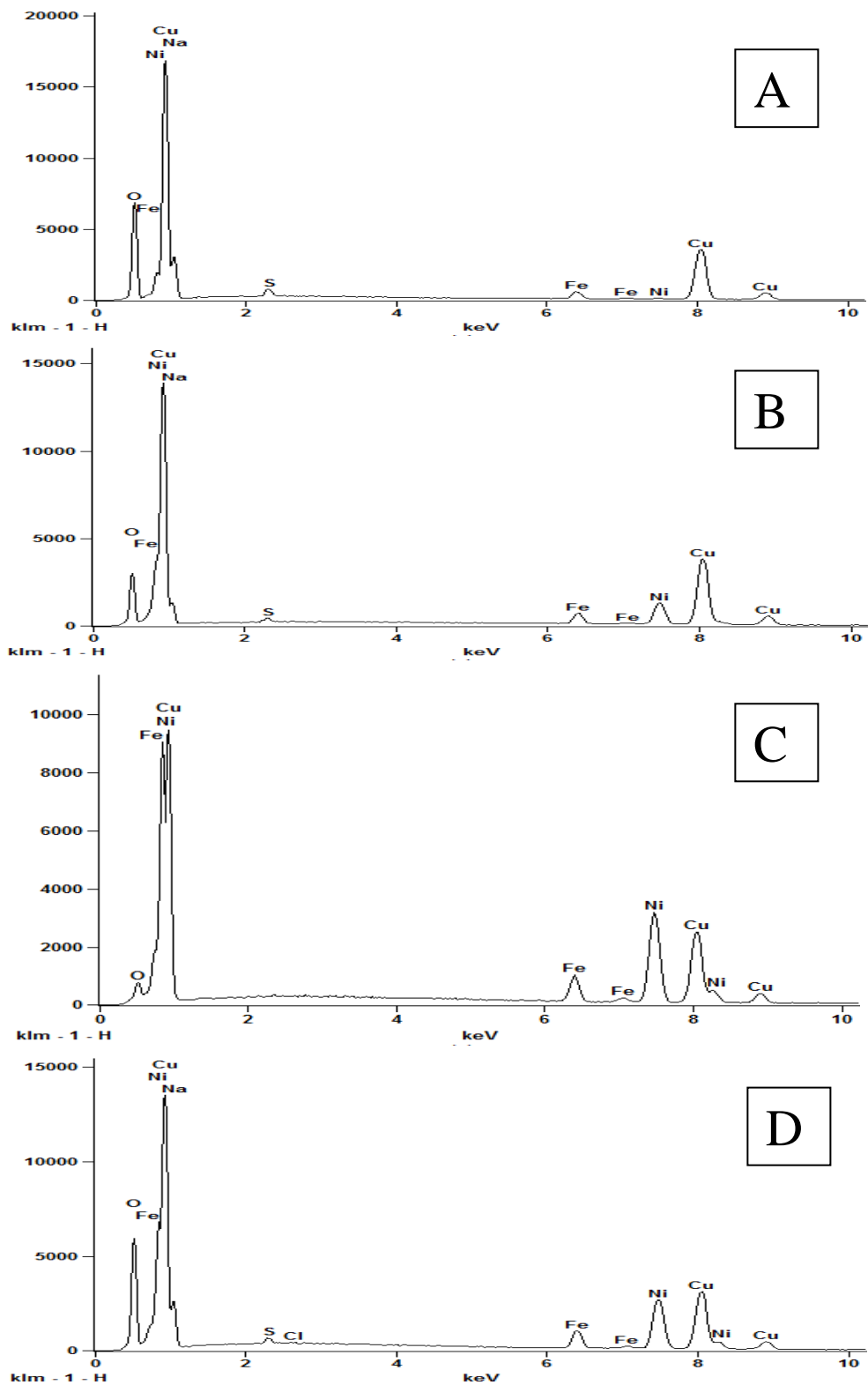


Figura 4 – Espectros de EDS para os revestimentos Cu-Ni, produzidos a partir das seguintes densidades de corrente: (A) 10 A m^{-2} ; (B) 40 A m^{-2} ; (C) 60 A m^{-2} ; (D) 80 A m^{-2} ;

Caracterização Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos de liga Cu-Ni, em comparação com o substrato de aço carbono nu (ensaio em branco). Os diagramas de Nyquist para os diferentes revestimentos obtidos e para o aço carbono, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹, são apresentados na Figura 5. Os dados obtidos foram simulados utilizando modelos de circuitos elétricos equivalentes, onde os valores referentes à resistência de transferência de carga (R_{tc}) e capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) são obtidos pela simulação do processo eletroquímico (20). A Figura 6 ilustra o circuito utilizado para simular os dados de EIE para o ensaio branco e para os revestimentos de Cu-Ni. Nesse circuito, R_e representa a resistência do eletrólito, R_{tc} é a resistência à transferência de carga, e EFC representa o elemento de fase constante, associado com a capacitância da dupla camada elétrica. O ajuste da simulação foi considerado bom para um valor de erro menor que 1%.

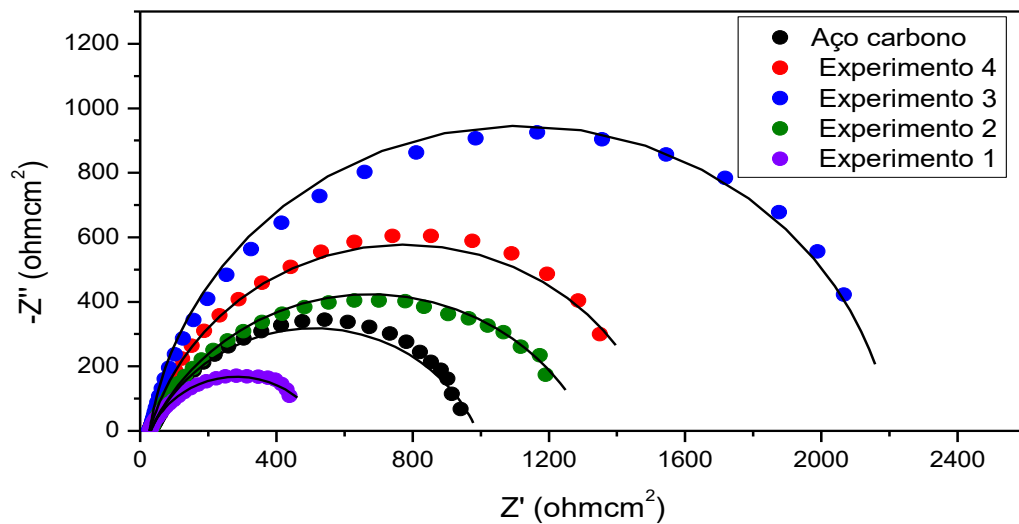


Figura 5 - Diagramas de Nyquist experimental (pontos) e simulados (linha cheia) para os revestimentos Cu-Ni, produzidos em diferentes densidades de corrente, e para o aço carbono nu, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

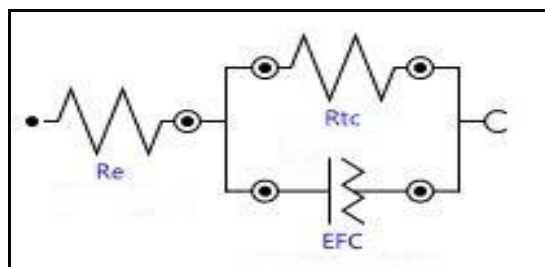


Figura 6 - Modelo de circuito equivalente utilizado para simular os dados de EIS do ensaio em branco e para os revestimentos Cu-Ni.

Os diâmetros dos arcos capacitivos no diagrama de Nyquist (Figura 5), observados para os Experimentos 2, 3 e 4, foram superiores àquele verificado para o ensaio em branco, enquanto o diâmetro do arco capacitivo Experimento 1 foi inferior a este. Esses resultados sugerem que os revestimentos produzidos usando valores de $j = 40, 60$ e 80 Am^{-2} , os quais apresentaram maiores teores de níquel em sua composição, têm características protetoras, dificultando a

corrosão do substrato. Os valores de resistência de transferência de carga (R_{tc}) e de capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}), obtidos após a simulação dos dados de EIE de todos os ensaios usando o circuito da Figura 6, estão apresentados na Tabela 2. Essa tabela também apresenta os valores de N , termo que define o grau de equivalência do elemento de fase constante para um componente capacitivo. O valor de C_{DCE} apresentado na Tabela 2 foi calculado a partir da Equação (2), apresentada na seção de Metodologia Experimental.

Tabela 2 - Valores de R_{tc} , N e de C_{DCE} obtidos a partir da simulação dos dados de EIE para o aço carbono e para os revestimentos Cu-Ni, a partir dos dados de EIE desses sistemas em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Experimentos	Densidade de corrente (A m ⁻²)	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω cm ²)	C_{DCE} (μ F cm ⁻²)	N
Branco	-	6,31	960	$1,59 \times 10^{-3}$	0,746
1	10	5,88	510	$7,88 \times 10^{-3}$	0,741
2	40	6,10	1289	$1,16 \times 10^{-3}$	0,740
3	60	5,71	2181	$1,11 \times 10^{-3}$	0,910
4	80	5,70	1495	$5,53 \times 10^{-3}$	0,837

Os valores observados na Tabela 2 confirmam o que foi visto nos diagramas de EIE da Figura 5. Assim, os revestimentos de Cu-Ni obtidos nas densidades de corrente de 40, 60 e 80 A m⁻² (Experimentos 2, 3 e 4, respectivamente) apresentaram maiores valores de R_{tc} que o ensaio em branco, indicando que o filme formado na superfície do substrato de aço carbono dificultou o processo de transferência de carga. Adicionalmente, notou-se que os valores de C_{DCE} destes filmes foram baixos, demonstrando menor tendência à oxidação, pois há um menor acúmulo de carga superficial.

Conforme esperado, para os revestimentos produzido na condição do Experimento 1 (10 A m⁻²) foi verificado um menor valor de R_{tc} e maior valor de C_{DCE} em comparação ao substrato de aço carbono nu, confirmando que esse filme não se mostrou resistente ao processo de corrosão. Foi possível verificar também que o revestimento de Cu-Ni, produzido usando a densidade de corrente de 60 A m⁻² (Experimento 3) foi o que apresentou melhor resistência à corrosão em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Resultados similares foram encontrados em termos de composição, em estudos com outros agentes complexantes, EDA (21) e citrato (1).

Conclusões

O parâmetro de deposição estudado, densidade de corrente, influenciou diretamente a eletrodeposição da liga Cu-Ni por corrente contínua, produzindo revestimentos com composição química e características morfológicas eletroquímicas diferentes. O teor de níquel na liga aumentou em função da densidade de corrente, exceto para a maior densidade de corrente 80 A m⁻² (Experimento 4). Do mesmo modo, os valores de E_f diminuíram na mesma direção, em função da HER competindo com a deposição de níquel na liga. A condição do Experimento 3 produziu os revestimentos com maior teor de níquel (46,1% m/m

de Ni em média), sendo aquela que apresentou a melhor propriedade anticorrosiva em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Referências bibliográficas

- (1) GORANOVA, D., AVDEEV, G., RASHKOV, R. Electrodeposition and characterization of Ni–Cu alloys. **Surface & Coatings Technology**, 240, p.204–210, 2014.
- (2) CELIS, J. P., CAVALLOTTI, P., da SILVA, J. M. and ZIELONKA, A., The future for electroplating electromagnetic materials in microelectronics,” **Trans. IMF** 76, p. 163–170, 1998.
- (3) CASELLA, I. G. and GATTA, M. “Electrodeposition and characterization of Nickel-Copper Alloy Films as Electrode Material in Alkaline Media”, **J. Electrochem. Soc.**, 149, B465, 2002.
- (4) LADAL, J., PINGILY, A. e NALLACHERUVU, G.K. X-ray Study of Cu₃₀Ni₇₀ Alloy Nanopowders Prepared by Ballmilling. **International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR)**, v2, p. 188-192, 2014
- (5) SONG, C. H., CHOI, Y., LEE, Y. e KIM, M., ISSN 0031918X, **The Physics of Metals and Metallography**, 2014, Vol. 115, No. 13, pp. 1275–1280. Pleiades Publishing, Ltd., 2014.
- (6) WU Gang; LIB, Ning; ZHOUB, De-Rui; MITSUOC, Kurachi; XU, Bo-Qing. Anodically electrodeposited Co+Ni mixed oxide electrode: preparation and electrocatalytic activity for oxygen evolution in alkaline media. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 177, p. 3682–3692. 2004.
- (7) CASELLA, I. G., CONTURSI M. Cobalt oxide electrodeposition on various electrode substrates from alkaline medium containing Co–gluconate complexes: a comparative voltammetric study. **Journal Solid State Electrochem**. v.16, p. 3739–3746. 2012.
- (8) FUJIWARA, Y. ; ENOMOTO, H. Electrodeposition of β'-Brass from Cyanide Baths with Accumulative Underpotential Deposition of Zn. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 5, p. 1840-1846, 2000.
- (9) JOHANNSEN, K.; PAGE, D. ; ROY, S. A systematic investigation of current efficiency during brass deposition from a pyrophosphate electrolyte using RDE, RCE, and QCM. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 22, p. 3691-3702, 2000
- (10) SILVA, F. L. G., LAGO, D. C. B., D'ELIA, E., SENNA, L. F. Electrodeposition of Cu–Zn alloy coatings from citrate baths containing benzotriazole and cysteine as additives. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 2013–2022, 2010.
- (11) RASHWAN, S.M. Electrodeposition of Zn-Cu coatings from alkaline sulphate bath containing glycine. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**. v. 85, p. 217 – 223, 2007.

-
- (12) CHANDRASEKAR, M. S.; SHANMUGASIGANAMI, S.; PUSHPAVANAM, M. Morphology and texture of pulse plated zinc–cobalt alloy. **Materials Chemistry and Physics**. No 115, p. 603–611. 2009.
- (13) GHARAHCHESHMEH, M. Heydari; SOHI, M. Heydarzadeh. Study of the corrosion behavior of zinc and Zn–Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current. **Materials Chemistry and Physics**. V. 117, p. 414–421. 2009.
- (14) MELO, L. C., LIMA-NETO, P, CORREIA, A. N. The influence of citrate and tartrate on the electrodeposition and surface morphology of Cu–Ni layers. **J. Appl Electrochem**, 41, p.415–422, 2011.
- (15) LABUTINA, M. L. et al. Second-order nonlinear susceptibilities of the crystals of some metal tartrates. **Crystallography Reports**, v. 56, n. 1, p. 72-74, 2011.
- (16) DANIEL, D. J.; RAMASAMY, P. Studies on the nonlinear optical single crystal: ammonium D, L-tartrate (C₄H₉NO₆). **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 3, p. 708-713, 2012
- (17) FERREIRA, F.B.A, SILVA, F.L.G, LUNA A.S. et al, Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu–Zn alloys in citrate medium. **J Appl Electrochem**, Rio de Janeiro, Brasil, 37:473, 2007.
- (18) SENNA, L.F. de; DÍAZ, S.L.; SATHLER, L. Eletrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. **J. Appl. Electrochem**. v.33, 12 p. 1155-1161, 2003.
- (19) TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações. 2a ed. Edusp, Sao Paulo, 2005.
- (20) CARVALHO, L.A.D.; ANDRADE, A.R.D.; BUENO, P.R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v.29, n. 4, p- 796-804, 2006.
- (21) KHADOM et. al., Corrosion Inhibition of Copper-nickel Alloy: Experimental and Theoretical Studies. **Journal of the Korean Chemical Society**, v.56, n.4, p. 406-415, 2012.