

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois
para eletrodeposição de liga de Zn-Ni. Caracterização
eletroanalítica do processo de deposição e caracterização
química, física e morfológica dos filmes de Zn-Ni”**

Edcarlos Moreira de Oliveira*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS
(área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA)

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivani Aparecida Carlos

*Bolsista CNPq

SÃO CARLOS – SP
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

O48db

Oliveira, Edcarlos Moreira de.

Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga de Zn-Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes de Zn-Ni / Edcarlos Moreira de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

118 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas de níquel. 3. Sorbitol. 4. Manitol. 5. Glicerina. I. Título.

CDD: 541.372 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

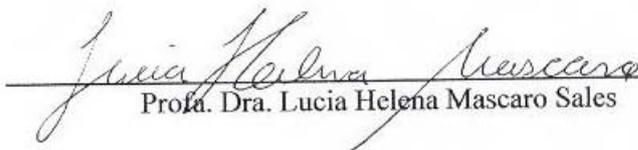
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Edcarlos Moreira de Oliveira**, realizada em 30 de outubro de 2008:*



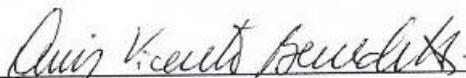
Prof. Dra. Ivani Aparecida Carlos



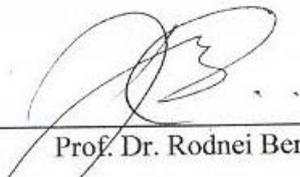
Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria



Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales



Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti



Prof. Dr. Rodney Bertazzoli

A Deus, onde eu encontro paz, esperança, Fé, o perdão, a sabedoria, e o amor ao mundo.

A minha família que se esforçou para que eu conseguisse fazer o curso de graduação em Química, e sempre estiveram, e estão, comigo nos momentos difíceis e também felizes da minha vida.

A minha mãe Vanda S. M. de Oliveira que sempre me ajuda e que me ama muito.

Ao meu irmão Cláudio M. M. de Oliveira que sonhava em fazer o curso de Química e comprou um livro de Mahar, ainda quando eu fazia o segundo grau.

A minha irmã Márcia Cristina de Oliveira Baffa, que foi como uma segunda mãe para mim, quando eu era criança.

Ao meu pai José Dutra de Oliveira que sempre trabalhou arduamente na agricultura e me ensinou que devo ser dedicado naquilo que faço.

A minha namorada Ana Maria Vélez Scalion que me faz sentir muito feliz e que me fez ter uma visão mais universal do mundo.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter convivido com pessoas tão maravilhosas nestes anos que estive fazendo o Doutorado. Na nossa vida estamos o tempo todo fazendo escolhas, mesmo que imperceptivelmente, mas as pessoas que nos amamos, não foram escolhidas por nós, mas sim por Deus.

À Prof^a. Dr^a. Ivani Aparecida Carlos pela oportunidade e confiança depositados em mim; pela orientação e ensinamento científico; pelo constante incentivo e motivação durante todo desenvolvimento da tese, e acima de tudo por ser uma pessoa tão sensível e amiga. Obrigado.

Aos Professores Assis Vicente Benedetti (IQAr/UNESP), Lúcia Helena Mascaro Sales (DQ/UFSCar), Ronaldo Censi Faria (DQ/UFSCar) e Rodnei Bertazzoli (FEM/UNICAMP) por se disponibilizarem em ser membros da Banca de Avaliação e terem contribuído também na versão final da tese.

Aos amigos do grupo de eletroquímica: Wesley, Ana Carolina, Betânia, Giba, etc. e em especial a Joana, Gildiberto e Paulo, que me ajudaram inúmeras vezes durante o Doutorado.

Ao meus amigos Osmair (ML) e Elivelton. Aos meus amigos de Minas (Roberto, Ivan, Daniel, Rogério, Francisco..). Aos meus amigos de república, Cleocir e Vagner, e a todos os demais amigos e amigas aqui não citados.

Aos técnicos de laboratório José Roberto e Doraí. Aos técnicos que operam os aparelhos de MEV e raios-X: Gallo, Augusto e Jonatas.

As senhoras que realizam a limpeza dos Laboratórios.

Ao Departamento de Química e a UFSCar, que me proporcionaram um ambiente propício ao desenvolvimento científico.

Ao CNPq pelo apoio Financeiro ao Projeto. As demais entidades financiadoras de pesquisa no Brasil: Fapesp, Capes, etc.

Resumo

Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga de Zn-Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes de Zn-Ni. Neste trabalho estudou-se o efeito da adição dos poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol ao banho de eletrodeposição da liga Zn-Ni, buscando obter ligas com conteúdo de Ni no intervalo de 10 a 18 %, com menores tamanho de grãos, compactas e homogêneas. Os resultados obtidos mostraram que o ácido bórico favoreceu a deposição de Ni (~ 5 % - ~19 %) quando o potencial e a densidade de corrente de deposição tornaram-se mais negativo, isto é, de -1,26 V a -1,55 V e de -25 mA cm⁻² a -50 mA cm⁻², respectivamente. Os compostos sorbitol ou manitol praticamente não favoreceram a deposição de nenhum dos metais, Zn ou Ni. Os melhores depósitos foram obtidos potenciostaticamente em -1,40 V, sobre Pt, a partir do banho ZnNi2 (0,22M NiSO₄ + 0,33M NiCl₂ + 0,55M ZnSO₄ + 0,26M H₃BO₃) + 0,52 M de manitol, e sobre aço, para j_D de - 50 mA cm⁻², a partir do banho ZnNi1 (0,22M NiSO₄ + 0,33M NiCl₂ + 0,55M ZnSO₄ + 0,13M H₃BO₃) + 0,39 M de sorbitol. Ligas de Zn-Ni eletrodepositadas sobre substrato de Pt ou de aço 1010, a partir de banhos sem e com poliálcool, foram formadas de quatro fases principais: δ (Zn₂₂Ni₃), γ (Zn₂₁Ni₅), γ^1 (Zn₃Ni) e β (ZnNi). A mais alta eficiência eletroquímica (EE), 90 %, foi obtida para banhos contendo glicerol. Já os banhos sem poliálcool ou banhos contendo sorbitol, ou manitol, apresentaram EE entre 82 % - 85 %. Por último, os testes de corrosão mostraram que o potencial de corrosão (E_{corr}) da liga Zn-Ni ficou entre o E_{corr} do Zn e o E_{corr} do aço. Assim, estas ligas podem ser aplicadas como camadas de sacrifício sobre aço 1010, apresentando uma taxa de corrosão mais lenta do que o eletrodepósito de Zn puro.

Abstract

Development of acid baths in the presence of polyalcohols to Zn-Ni alloy electrodeposition. Electroanalytical characterization of deposition process and chemical, physical and morphological characterization of the Zn-Ni film. In this thesis was studied the effect of added sorbitol, mannitol and glycerol polyalcohols to Zn-Ni alloys electrodeposition baths, to obtain alloys with content of Ni between 10 wt % and 18 wt %, and compact and homogeneous electrodeposits. The results showed that the boric acid in the Zn-Ni baths favored Ni deposition (~ 5 wt % - ~ 19 wt %) when the deposition potential and current density became more negative, i.e., from -1.26 V – to -1.55 V and from -25 mA cm^{-2} to -50 mA cm^{-2} , respectively. The sorbitol or mannitol did not favour significantly the deposition of Zn or Ni. The best deposits were obtained at -1.40 V, onto Pt, from ZnNi2 (0.22M NiSO₄ + 0.33M NiCl₂ + 0.55M ZnSO₄ + 0.26M H₃BO₃) + 0.52 M mannitol bath and onto steel, at - 50 mA cm⁻² from ZnNi1 (0.22M NiSO₄ + 0.33M NiCl₂ + 0.55M ZnSO₄ + 0.13M H₃BO₃) + 0.39 M sorbitol bath. Zn-Ni alloys electrodeposited onto Pt or 1010 steel substrates, from baths without and with polyalcohols, were formed of four main phases: δ (Zn₂₂Ni₃), γ (Zn₂₁Ni₅), γ^1 (Zn₃Ni) and β (ZnNi). The highest current efficiency (CE), 90 %, was obtained from baths content glycerol. However, the CE range was 82 % - 85 % from baths without polyalcohol or with sorbitol or mannitol. Finally, corrosion test showed that the alloy corrosion potentials (E_{corr}) were between the E_{corr} of Zn and the E_{corr} of steel. Thus, these alloys can be used as sacrificial layers on 1010 steel, with corrosion rate more slow than the Zn electrodeposits.

Sumário:

Capítulo1- Objetivos	1
-----------------------------------	---

Capítulo 2- Introdução: Ligas Zn-Ni

2.1-Introdução às ligas metálicas.....	2
2.2-Importância industrial e tecnológica da liga Zn-Ni.....	4
2.3-Classificação do processo de codeposição da liga Zn-Ni.....	7
2.4-Fatores que influenciam a porcentagem dos elementos Zn-Ni na liga.....	9
2.4.1-Acidez do banho.....	11
2.4.2-Composição do banho.....	13
2.4.3-Temperatura.....	13
2.4.4-Agitação ou eletrodo rotatório.....	14
2.4.5-Densidade de corrente.....	14
2.5-Banhos empregados na obtenção da liga Zn-Ni.....	15
2.6-Compostos orgânicos e/ou inorgânicos no processo de eletrodeposição.....	18

Capítulo 3- Técnicas eletroquímicas e físicas utilizadas na caracterização do banho de deposição, do processo de deposição e da liga Zn-Ni.

3.1-Estudo da química dos banhos	
3.3.1-Técnica espectrofotométrica (UV-Vis).....	22
3.1.2-Técnica potenciométrica.....	23
3.2- Estudo do processo de eletrodeposição:	
3.2.1-Técnica potenciodinâmica ou voltamétrica.....	23
3.2.2-Técnica potenciostática.....	24
3.2.3-Técnica galvanostática.....	24

3.3-Characterização dos eletrodepósitos	
3.3.1-Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
3.3.2-Espectroscopia de dispersão de raio-X (EDX).....	26
3.3.3-Espectroscopia de difração de raios-X.....	27

Capítulo 4- Materiais e métodos

4.1-Principais etapas experimentais no desenvolvimento do projeto e as técnicas eletroanalíticas e físicas utilizadas.....	28
4.2-Reagentes, materiais e equipamentos.....	30
4.3-Detalhes experimentais	
4.3.1-Preparo das soluções.....	31
4.3.2-Emprego dos eletrodos de trabalho.....	33
4.3.3-Preparo de amostras (eletrodepósitos) e as condições de análise morfológica, química e estrutural.....	33
4.3.4-Utilização dos equipamentos.....	34
4.3.5-Cálculo da densidade de carga de deposição (q) para deposições sobre aço (galvanostático).....	34

Capítulo 5- Resultados e discussão do processo de eletrodeposição de Zn, sobre Pt, a partir de banhos contendo sorbitol ou glicerol. Caracterização química, morfológica e estrutural dos depósitos.

5.1-Estudo da química dos banhos de Zn com e sem sorbitol ou glicerol.....	37
5.2-Estudo do processo de eletrodeposição do metal Zn a partir de banhos contendo sorbitol ou glicerol.	
5.2.1-Estudo voltamétrico dos instantes que antecedem a deposição maciça do Zn, a partir de banhos sem poliálcoois.....	41
5.2.2-Estudo potenciodinâmico do processo de deposição e dissolução na ausência e presença de diferentes concentrações de sorbitol ou glicerol.....	47
5.2.3-Cálculo da eficiência eletroquímica (EE) do processo de eletrodeposição do Zn.....	49

5.3-Análise morfológica dos depósitos de Zn por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
5.4-Efeito do pH sobre o processo de eletrodeposição de Zn.....	55

Capítulo 6- Resultados e discussão do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni, sobre Pt, a partir de banhos contendo sorbitol, manitol ou glicerol. Caracterização química, morfológica e estrutural dos depósitos.

6.1-Estudo da química dos banhos de eletrodeposição da liga Zn-Ni, sem e com sorbitol ou glicerol.....	58
6.2-Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni	
6.2.1-Voltametria de deposição e dissolução dos metais puros Zn ou Ni e da liga Zn-Ni a partir de banhos sem poliálcoois.....	60
6.2.2-Voltamograma de deposição da liga Zn-Ni a partir de banhos contendo os poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol.....	62
6.2.3-Estudo da eficiência eletroquímica (EE) do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni.....	64
6.2.4-Voltamogramas de deposição e dissolução da liga Zn-Ni.....	73
6.3- Análise morfológica, química e estrutural da liga Zn-Ni.	
6.3.1-Análise da composição da liga Zn-Ni empregando-se a técnica de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX).....	79
6.3.2-Análise morfológica da liga Zn-Ni empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	83
6.3.3-Análise estrutural da liga Zn-Ni empregando-se a técnica de espectroscopia de difração de raios-X (raios-X).....	88

Capítulo 7-Resultados e discussão do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni, sobre aço 1010, a partir de banhos contendo sorbitol, manitol ou glicerol, e caracterização física.

7.1-Voltametrias e transientes galvanostáticos ($E - t$) de eletrodeposição da liga Zn-Ni, sobre aço 1010, a partir dos banhos sem e com poliálcoois..	92
7.2-Characterização química, morfológica e estrutural dos depósitos de Zn-Ni, sobre aço, obtidos a partir dos banhos sem e com poliálcoois.....	97

Capítulo 8- Resumo dos principais resultados e Conclusão.....107

Referências bibliográficas.....109

Anexo

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Composição das soluções de deposição de zinco.....	32
Tabela 4.2: Composição das soluções de deposição da liga ZnNi.....	32
Tabela 4.3: Composição das soluções “branco”.....	32
Tabela 5.1: Valores de pH em função do tempo de preparo dos banhos.....	37
Tabela 5.2: Valores de pH em função do número de ciclos voltamétricos.....	38
Tabela 5.3: Soluções empregadas nas titulações potenciométricas e os seus respectivos pontos de equivalência (PE), formação de hidróxido e pH neste ponto.....	40
Tabela 7.1: valores de E_{corr} para eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni e aço1010.....	106

Lista de Figuras

Figura 2.1: Diagrama de fases da liga ZnNi.....	10
Figuras 2.2 (a) e (b): Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema: a) níquel-água e b) zinco-água.....	12
Figuras 2.3 (a) – (c): Fórmula estrutural dos compostos a) sorbitol; b) manitol; c) glicerol.....	20
Figura 5.1: Curvas de titulação potenciométricas das soluções formada por ácido bórico e/ou sulfato de zinco; e/ou glicerol; e/ou sorbitol.....	39
Figuras 5.2 (a) e (b): Curvas voltamétricas da solução Zn1 para intervalo de potencial antes da deposição maciça do metal.....	42
Figura 5.3: Curvas voltamétricas das soluções 0,55 M de ZnSO ₄ e 0,13 M H ₃ BO ₃ , para intervalo de potencial antes da deposição maciça do metal Zn.....	43
Figura 5.4 (a) – (c): a) Curvas voltamétricas da solução Zn1 para diferentes velocidades de varredura; b) densidade de corrente de pico (J_p) versus v , e c) J_p versus $v^{1/2}$	44
Figura 5.5: Curvas voltamétricas da solução Zn1, com pH 4,0 e 2,5, com EDR a 0, 5 e 10 Hz; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	45
Figura 5.6: Densidades de carga (q) de redução (onda c) e oxidação (pico a_1) em função das velocidades de varredura, solução Zn1.....	46
Figuras 5.7 (a) e (b): Curvas voltamétricas de deposição maciça de Zn obtidas a partir das soluções sem e com diferentes concentrações de: a) sorbitol e b) glicerol.....	48

Figuras 5.8 (a) – (c): Curvas voltamétricas das soluções “branco” B2, B2 + 0,52 M de sorbitol ou glicerol, sobre: a) eletrodo de Pt; b) eletrodo maciço de Zn e c) eletrodepósito de Zn,.....	50
Figura 5.9: EE do processo de eletrodeposição de Zn, obtidos potenciostaticamente para diferentes potenciais de deposição (E_D), a partir dos banhos Zn1, Zn2 + 0,52 M de sorbitol, ou glicerol.....	51
Figura 5.10: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução dos depósitos de Zn, com E_{CD} de -1,85 V, obtidos a partir das soluções: Zn1, Zn2 + 0,52M sorbitol; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	52
Figuras 5.11 (a) – (g): Micrografias dos depósitos de Zn obtidos potenciostaticamente de -0,6 V para -1,85 V, $q = 4 \text{ C cm}^{-2}$, a partir das soluções (Zn1 ou Zn2) sem e com diferentes concentrações (0,26 M, 0,39 M e 0,52 M) de sorbitol ou glicerol.....	54
Figura 5.12: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução dos depósitos de Zn, obtidos a partir da solução Zn2 + 0,52 M sorbitol para diferentes pH: 2,40; 3,95 e 5,60.....	56
Figuras 5.13 (a) – (c): Micrografias dos depósitos de Zn obtidos potenciostaticamente de -0,6 V para -1,85 V, $q = 4 \text{ C cm}^{-2}$, a partir da solução Zn2 + 0,52 M sorbitol para diferentes pH: a) 2,50 b) 3,95 e c) 5,60.....	57
Figura 6.1: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução dos metais puros Zn e Ni, e da liga Zn-Ni, a partir de banhos sem poliálcoois.....	61
Figuras 6.2 (a) – (c): Curvas voltamétricas de deposição da liga ZnNi, obtidas a partir do banho sem e com diferentes concentrações dos poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol ou c) glicerol.....	63

Figuras 6.3 (a) e 6.3 (b): Curvas voltamétricas das soluções “branco” B3, B3 + 0,52 M de sorbitol, manitol ou glicerol sobre: a) eletrodo de Pt; e b) eletrodepósito de ZnNi.....	66
Figuras 6.4 (a) - (d): a) curvas voltamétricas da solução NH ₄ Cl 1M, pH 1,5 sobre Pt; curvas de dissolução dos eletrodepósitos de ZnNi em solução de NH ₄ Cl 1M, com diferentes pH: b) pH 2,0; c) pH 1,5 e d) pH 1,0, e para diferente ν	67
Figura 6.5: EE do processo de eletrodeposição da liga ZnNi em função do pH da solução de dissolução, NH ₄ Cl 1M, e em função da ν de dissolução	68
Figuras 6.6 (a) – (c): EE do processo de eletrodeposição da liga ZnNi a partir do banho sem e com diferentes concentrações dos poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol e c) glicerol.....	70
Figura 6.7: EE do processo de eletrodeposição dos metais puros Ni, Zn e da liga ZnNi, a partir dos banhos W1, Zn1 e ZnNi1.....	71
Figuras 6.8 (a) - (c): Densidades de carga (q) de dissolução dos eletrodepósitos de ZnNi versus o E_D , obtidos de banhos sem e com os poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol ou c) glicerol.....	72
Figura 6.9: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução da liga ZnNi, obtidas a partir do banho sem ácido bórico, ZnNi, e com ácido bórico, ZnNi1.....	74
Figuras 6.10 (a) – (d): Curvas voltamétricas de deposição e dissolução da liga ZnNi, obtidas a partir da solução ZnNi1 para diferentes E_{CD}	75
Figuras 6.11 (a) – (c): Curvas voltamétricas de deposição e dissolução da liga ZnNi, para o E_{CD} de -1,26 V, obtidas a partir do banho sem e com diferentes	

concentrações dos poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol e c) glicerol.....77

Figuras 6.12 (a) – (c): Curvas voltamétricas de deposição e dissolução da liga ZnNi, para o E_{CD} de -1,55 V, obtidas a partir do banho sem e com diferentes concentrações dos poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol e c) glicerol.....78

Figura 6.13: Porcentagem em elemento de Ni na liga ZnNi obtida para diferente E_D , -1,26 V, -1,40 V e -1,55 V, a partir do banho sem poliálcoois e de banhos contendo 0,52 M dos poliálcoois sorbitol, manitol e glicerol.....80

Figura 6.14: Porcentagem em elemento de Ni na liga ZnNi obtida para diferentes E_D , -1,26 V e -1,40 V, a partir do banho sem e com diferentes concentrações (0,26 M, 0,39 M e 0,52 M) dos poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol.....82

Figuras 6.15 (1) – (10): Micrografias dos depósitos de ZnNi obtidos potenciostaticamente de -0,2 V para -1,26 V, a partir do banho sem e com diferentes concentrações (0,26 M, 0,39 M e 0,52 M) dos poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol.....85

Figuras 6.16 (1) – (10): Micrografias dos depósitos de ZnNi obtidos potenciostaticamente de -0,2 V para -1,40 V, a partir do banho sem e com diferentes concentrações (0,26 M, 0,39 M e 0,52 M) dos poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol.....86

Figuras 6.17 (a) – (d): Difractogramas dos depósitos de ZnNi obtidos para o E_D de -1,26 V, a partir de banhos sem e contendo 0,52 M dos poliálcoois sorbitol, manitol e glicerol.....89

Figuras 6.18 (a) – (d): Difractogramas dos depósitos de ZnNi obtidos para o E_D de -1,40 V, a partir de banhos sem e contendo 0,52 M dos poliálcoois sorbitol, manitol e glicerol.....	90
Figuras 7.1 (a) – (c): Curvas voltamétricas de deposição da liga ZnNi, sobre aço 1010, obtidas a partir do banho sem e com diferentes concentrações dos poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol ou c) glicerol.....	93
Figuras 7.2 (a) – (c): Curvas transientes de $E - t$ do processo de deposição da liga ZnNi para diferentes j_D , a partir dos banhos: (a) ZnNi1, (b) ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol, (c) ZnNi1 + 0,39 M de manitol e (d) ZnNi2 + 0,52 M de glicerol.....	95
Figuras 7.3 (1) – (10): Fotos sem aumento dos depósitos de ZnNi obtidos para diferente j_D , a partir do banho sem e com diferentes concentrações (0,26 M, 0,39 M e 0,52 M) dos poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol.....	98
Figura 7.4: Porcentagem em elemento de Ni na liga ZnNi obtida para diferente j_D , a partir dos banhos: (1) ZnNi1, (3) ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol, (6) ZnNi1 + 0,39 M manitol e (10) ZnNi2 + 0,52 M glicerol.....	100
Figuras 7.5 (1), (3), (6) e (10): Micrografias dos depósitos de ZnNi obtidos galvanostaticamente para diferente j_D , a partir dos banhos: (1) ZnNi1, (3) ZnNi1 + 0,39 M de sorb., (6) ZnNi1 + 0,39 M de man., (7) e (10) ZnNi2 + 0,52 M de glic.....	101
Figuras 7.6 (a) – (d): Difractogramas dos depósitos ZnNi obtidos galvanostaticamente para j_D de - 50 mA cm ⁻² , a partir dos banhos: a) ZnNi1, b) ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol, c) ZnNi1 + 0,39 M de manitol e d) ZnNi2 + 0,52 M de glicerol.....	104

Glossário:

Curva transiente de $E - t$: potencial vs tempo, para j constante.

D_0 : Coeficiente de difusão dos íons metálicos.

EDR: Eletrodo de disco rotatório;

EDX: Espectroscopia de dispersão de raios-X

EE: Eficiência eletroquímica;

E_{CD} : Potencial de corte de deposição (V);

E_D : Potencial de deposição (V);

E_{ID} : Potencial inicial de deposição (V);

E_{corr} : Potencial de corrosão (V);

j_D : Densidade de corrente de deposição (mA cm^{-2});

j^* : Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A cm}^{-2}$);

Ni: níquel;

MEV: Microscopia eletrônica de varredura;

Pat.E: Patamares de potencial na curva transiente de $E - t$

Pt: Platina;

q : Densidade de carga (C cm^{-2});

r : Coeficiente de correlação;

RDH: Reação de desprendimento de hidrogênio;

R_p : Resistência de polarização

Soluções “branco”: Soluções formadas por sais, que não contém cátions que serão depositados, porém, ânions iguais aos dos sais metálicos. Ex: Na_2SO_4 , o sal metálico correspondente seria ZnSO_4 ou NiSO_4 .

v : Velocidade de varredura (mV s^{-1});

Zn: Zinco;

Varredura Direta: Em eletrodeposição equivale a varredura no sentido negativo de potencial.

Capítulo 1

Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de banhos ácidos na presença dos poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol para eletrodeposição da liga Zn-Ni. Investigar as condições eletroquímicas (potencial e densidades de corrente de deposição) e a concentração de poliálcool no banho que levariam a deposição de ligas com conteúdo de Ni no intervalo de 10 a 18 %, e ainda, que as ligas obtidas a partir dos banhos contendo poliálcoois apresentassem características morfológicas superiores àquelas obtidas a partir dos banhos sem poliálcoois, ou seja, com depósitos compactos e formados por grãos de tamanhos menores.

Capítulo 2

Introdução: Ligas Zn-Ni

2.1- Introdução às ligas metálicas.

Ligas metálicas são substâncias que apresentam propriedades metálicas e são compostas de dois ou mais elementos químicos, onde pelo menos um deles é um metal [1]. De acordo com a definição é possível a formação de ligas metálicas entre um metal e um não metal. Como exemplos de elementos não metálicos formando ligas com elementos metálicos, temos: carbono, oxigênio, hidrogênio, enxofre ou fósforo. Porém, nem sempre materiais que obedecem à definição de ligas são considerados como tais. Há casos porém, em que ocorre a mistura dos elementos metálicos sem que os mesmos formem uma liga metálica. Isto pode ser observado em processos de eletrodeposição com a deposição simultânea de dois ou mais metais no catodo sem que os mesmos formem uma liga. Neste caso, quando o depósito é submetido à difração de raios-X observa-se cristais individuais de cada metal [1].

A obtenção de ligas pode ocorrer tanto por processos de eletrodeposição quanto por processos metalúrgicos. Os processos de eletrodeposição permitem maior controle sobre as características do depósito formado, sendo possível a obtenção de filmes finos (da ordem de μm) e com porcentagem definida de elementos na liga. Uma mesma liga, obtida a partir destes dois processos, pode ou não apresentar a mesma constituição de fases [2], embora Brenner [1] considere que a estrutura das ligas eletrodepositadas seja semelhante àquelas obtidas por processos metalúrgicos.

As ligas podem ser classificadas em homogêneas ou heterogêneas. Ligas homogêneas são constituídas de uma única fase, sendo subdivididas em solução sólida e composto intermetálico. A distinção entre estas formas é difícil. Ligas heterogêneas são formadas por duas ou mais fases e podem ser classificadas em solução sólida, composto intermetálico e elementos virtualmente que não formam ligas. Este último caso, refere-se os metais são virtualmente insolúveis, porém sempre apresentam uma pequena porcentagem de um no outro como contaminantes, exemplo chumbo e cobre.

Para que ocorra a formação de ligas metálicas por eletrodeposição, a partir de banhos contendo apenas os sais metálicos, a diferença entre os potenciais estático de redução dos íons metálicos deve ser a menor possível, não existindo um valor característico de qual deve ser a diferença máxima entre os potenciais. Contudo, quando a formação da liga não ocorre prontamente, recorre-se à adição de agentes complexantes ao banho. O composto adicionado complexa apenas os íons metálicos de uma única espécie, mudando o seu valor de atividade e conseqüentemente o potencial de redução. Embora, o potencial estático seja empregado na avaliação da formação ou não de ligas, o uso do potencial dinâmico com esta finalidade é o mais correto. Este potencial é sempre mais negativo do que o potencial de equilíbrio devido à polarização.

O processo de eletrodeposição de ligas pode ser classificado de cinco formas diferentes: codeposição normal (regular, irregular ou de equilíbrio), anômala e induzida. Esta classificação relaciona principalmente a porcentagem dos elementos na liga em função da porcentagem dos íons metálicos no banho e o caráter nobre do metal.

A codeposição normal é aquela em que a proporção dos metais na liga ocorre em conformidade com os potenciais padrão estático de redução dos íons metálico em solução, ou seja, o metal mais nobre deposita-se preferencialmente. A codeposição normal regular é caracterizada por ser um

processo controlado difusionalmente. Assim, a porcentagem do metal mais nobre na liga aumenta com o aumento da concentração do mesmo no banho, decréscimo na densidade de corrente, aumento de temperatura ou agitação. Este tipo de codeposição ocorrerá preferencialmente para íons metálicos não complexados, que apresente valores de potencial padrão de redução distantes e que não formem solução sólida. Na codeposição normal irregular os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição da liga são menores do que no caso de codeposição regular. Este tipo de codeposição ocorrerá preferencialmente para íons que apresentem valores de potencial padrão de redução próximos, para íons metálicos complexados ou metais que formem solução sólida. A codeposição normal de equilíbrio é caracterizada pela igualdade entre a proporção dos metais na liga e a concentração dos seus íons metálicos em solução.

A codeposição anômala é caracterizada pela deposição preferencial do metal menos nobre. Este tipo de codeposição é rara e ocorre para ligas formadas com pelo menos um dos metais do grupo do ferro: ferro, cobalto ou níquel.

A codeposição induzida é caracterizada por ligas contendo os metais molibdênio, tungstênio ou germânio, que não podem ser depositados isoladamente. Estes metais codepositam com elementos do grupo do ferro [1].

2.2- Importância industrial e tecnológica da liga Zn-Ni.

O processo de eletrodeposição de metais e ligas metálicas é de grande interesse econômico, pois através deste processo consegue-se alterar as características do metal base (substrato) melhorando a aparência (aspecto visual), a resistência à abrasão e à corrosão, entre outras características. Assim, é possível que materiais mais baratos (menos nobres) sejam

empregados industrialmente com excelentes resultados. Outra vantagem em se utilizar o processo de eletrodeposição é que o mesmo pode ser otimizado, o que permite a obtenção de eletrodepósitos com características desejáveis, ou seja, através de mudanças na morfologia, estrutura e composição dos eletrodepósitos, consegue-se melhorar as características do mesmo (resistência à corrosão, à abrasão, maior ductilidade, menor tensão, brilho, entre outros) [3].

Eletrodepósitos de ligas são geralmente empregados em substituição aos eletrodepósitos de metais puros [2], alguns destes potencialmente nocivos ao ecossistema terrestre, como por exemplo, cromo e cádmio. Assim, como os metais puros, as ligas são empregadas principalmente para fins decorativos ou de proteção, representando uma solução mais viável tanto na obtenção de processos menos poluentes, quanto mais econômicos [4].

As ligas, obtidas por eletrodeposição, podem apresentar também propriedades mecânicas e químicas superiores em relação aos metais puros, tais como: grãos mais refinados, maior dureza, maior resistência à tensão e ao desgaste mecânico, e principalmente maior resistência à corrosão. Além destas características as ligas podem apresentar ainda melhor aspecto, com superfícies mais lisas e com maior brilho. Como exemplos específicos da utilização de ligas em função de suas propriedades, pode-se citar as ligas de Co-P e Fe-W as quais apresentam valores de dureza comparáveis ao do cromo, sendo utilizadas em processos de alto desgaste; Pb-Sn e Zn-Sn apresentam baixo ponto de fusão, sendo utilizadas na indústria eletrônica como soldas, em substituição ao cádmio; e ainda Co-Ni e Fe-Ni por apresentarem propriedades magnéticas, sendo utilizadas na indústria eletrônica como dispositivos armazenadores de memórias [1].

Além dos exemplos citados anteriormente, outros sistemas que têm sido extensivamente estudados são as ligas de Zn com os metais: níquel, cobalto,

ferro e manganês, devido a grande aplicação das mesmas nas indústrias automotiva, aeroespacial e até mesmo nas indústrias da construção civil [4]. As ligas de Zn são desenvolvidas com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão do metal puro, Zn, sobre substrato de aço, uma vez que em virtude de seu baixo potencial padrão de redução ($E^o = -0,76$ V vs eletrodo padrão de hidrogênio) o mesmo corroí facilmente [5]. As ligas de Zn funcionam como um metal de sacrifício numa taxa mais lenta de dissolução do que o Zn puro. Outras características que tornam as ligas de Zn aplicáveis são: razoável soldabilidade e a elevada conformiabilidade [6]. As ligas de Zn podem também ser obtidas com diferentes colorações, após a etapa de cromagem, a qual é aplicada para aumentar ainda mais a resistência à corrosão. Atualmente, o uso do cromo hexavalente no Brasil esta em desuso, porém não existe ainda Leis que proíba o emprego deste metal pelas indústrias. Na Europa as Lei que estabelecem a proibição do uso do cromo hexavalente, entre outros metais, cádmio, chumbo e mercúrio, estavam previstas para entrarem em vigor a partir de julho de 2007. Estas Leis são conhecidas como “End-of-life Vehicle” (Directive 200/053/EC) que trata do controle e eliminação de substâncias consideradas perigosas ao meio ambiente [7].

As ligas de Zn, como citado anteriormente, foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão do Zn puro. Entre as ligas de Zn estudadas, a de Zn-Ni é a que apresenta os melhores resultados nos testes de resistência à corrosão, fornecendo também uma boa inibição à permeação de hidrogênio sobre o substrato metálico [8]. Esta propriedade da liga Zn-Ni deve-se ao fato da mesma possuir uma estrutura com microfissuras. As microfissuras permitem que o hidrogênio se desprenda resultando numa menor taxa de adsorção do mesmo ao substrato. As microfissuras contribuem ainda para a excelente resistência à corrosão da liga [4]. Além destas propriedades, a liga Zn-Ni apresenta-se com brilho e aderente ao substrato, o que não se observa em eletrodepósitos de Zn puro.

Devido as suas características, principalmente de elevada resistência à corrosão, a liga Zn-Ni é amplamente empregada nas indústrias automotiva e aeroespacial, as quais requerem cobertura com alta resistência à corrosão [4]. A liga tem sido usada, entre outros casos, em substituição a coberturas de cádmio, utilizado sob severas condições marinhas. A substituição deste metal é conveniente devido a alta toxicidade dos sais de cádmio formado [9]. Quando empregadas com fins catalíticos, é necessário que a mesma tenha uma alta superfície ativa com alto conteúdo de Ni, sendo conhecidos como eletrodos de Ni poroso ou Ni Raney, o qual possui baixo sobrepotencial de hidrogênio e oxigênio [10]. No entanto, para propósitos de proteção à corrosão, a liga necessita de baixa área de superfície ativa com alto conteúdo de Zn, o qual é menos nobre do que o aço (filme de sacrifício ou proteção catódica), ou um alto conteúdo de Ni (maior que ~ 20 %, não há um valor definido), o qual é mais nobre do que o Zn e o aço (filme barreira ou proteção anódica). Neste último caso, para que a proteção seja eficiente, o filme não pode apresentar defeitos o que levaria a formação de “pites” orientados sobre o substrato [8].

2.3- Classificação do processo de codeposição da liga Zn-Ni.

A codeposição de Zn com metais do grupo do ferro (ferro, cobalto e níquel) ocorre de modo anômalo, ou seja, o Zn deposita-se preferencialmente, embora o seu potencial padrão de redução seja menos nobre.

Muitos estudos foram realizados na tentativa de explicar esta anomalia no processo de deposição. No caso da liga Zn-Ni, atualmente, alguns autores consideram que este tipo de codeposição deve-se principalmente: à maior densidade de corrente de troca do Zn em relação ao Ni, ou seja, o Zn possui maior velocidade de deposição [11]; e à adsorção preferencial de cátions Zn^{2+}_{ads} sobre a superfície catódica em relação ao Ni^{2+} [12]. A ocorrência da codeposição anômala devido ao aumento do pH local, o qual induziria a

precipitação de hidróxido de Zn, com subsequente inibição da deposição de Ni [13,14] é descartada [12, 15]. Os autores observaram que o aumento do pH do banho levou a um aumento na porcentagem de Ni na liga [12, 15]. Ainda, medidas do pH interfacial (próximo a superfície do eletrodo), mostraram que a codeposição anômala, para altas polarização catódica, ocorre sem alcalinização da interface, assim a teoria de precipitação de $Zn(OH)_2$ e subsequente inibição da deposição de Ni por este composto estaria incorreta.

Outro fenômeno que explicaria a ocorrência da deposição anômala seria a deposição de Zn a subpotencial sobre núcleos de Ni, ou uma fase Zn-Ni rica em Ni [16,17]. Embora ocorra deposição de Zn sobre clusters de Ni [18], este fato não explicaria a ocorrência da codeposição anômala, uma vez que esta ocorre numa região de sobrepotencial [15]. A deposição de Zn sobre clusters de Ni explica apenas o deslocamento do potencial dinâmico de redução do Zn para valores mais positivos de potencial [18].

A eletrodeposição da liga Zn-Ni é uma codeposição anômala, mas para baixa polarização catódica ocorre a codeposição normal, com a deposição da fase rica em Ni [11,15,18,19]. Este fato é atribuído a presença do intermediário ($Zn-Ni_{ad}^+$) que catalisa a redução de Ni [12,15]. Outros autores consideram também que para baixa polarização o potencial não é suficientemente negativo para assegurar a redução do Zn, causando ainda a dissolução do Zn já depositado, ou seja, o potencial no qual ocorre a deposição normal é próximo do potencial de corrosão do Zn e da liga Zn-Ni, como resultado a eficiência eletroquímica (EE) do processo é muito baixa [11].

2.4- Fatores que influenciam a porcentagem dos elementos Zn-Ni na liga.

Durante o processo de eletrodeposição de um metal ou liga inúmeras variáveis podem agir sobre o processo, dentre elas: variáveis externas (temperatura e tempo), variáveis do eletrodo (material, área superficial, geometria e condição superficial), variáveis de transferência de massa (difusão, convecção e migração), variáveis da solução (concentração da espécie eletroativa no seio da solução, aditivos, complexantes, eletrólito suporte e pH) e variáveis elétricas (potencial, corrente e quantidade de eletricidade). Destas, as variáveis da solução e variáveis elétricas são as mais importantes.

No caso específico de ligas, estuda-se a influência destas variáveis principalmente sobre a composição da mesma, sendo que as características específicas da liga, tais como: melhor resistência à corrosão, maior dureza, melhor soldabilidade, etc são determinadas por sua composição. Para a liga Zn-Ni, Brenner [1] considera que quando obtidas por eletrodeposição as mesmas podem apresentar três fases principais: as fases η (eta) $Zn_{89}Ni_1$; γ (gama) $Zn_{21}Ni_5$ e α (alfa) Zn_2Ni_5 . Já as fases β (beta) $ZnNi$ e δ (delta) $Zn_{22}Ni_3$, segundo alguns autores [20], só são observadas em ligas obtidas por métodos metalúrgicos, porém há trabalhos que demonstram que as fases β e δ foram observadas em ligas eletrodepositadas [21, 22]. A Figura 2.1 apresenta o diagrama de fases da Zn-Ni.

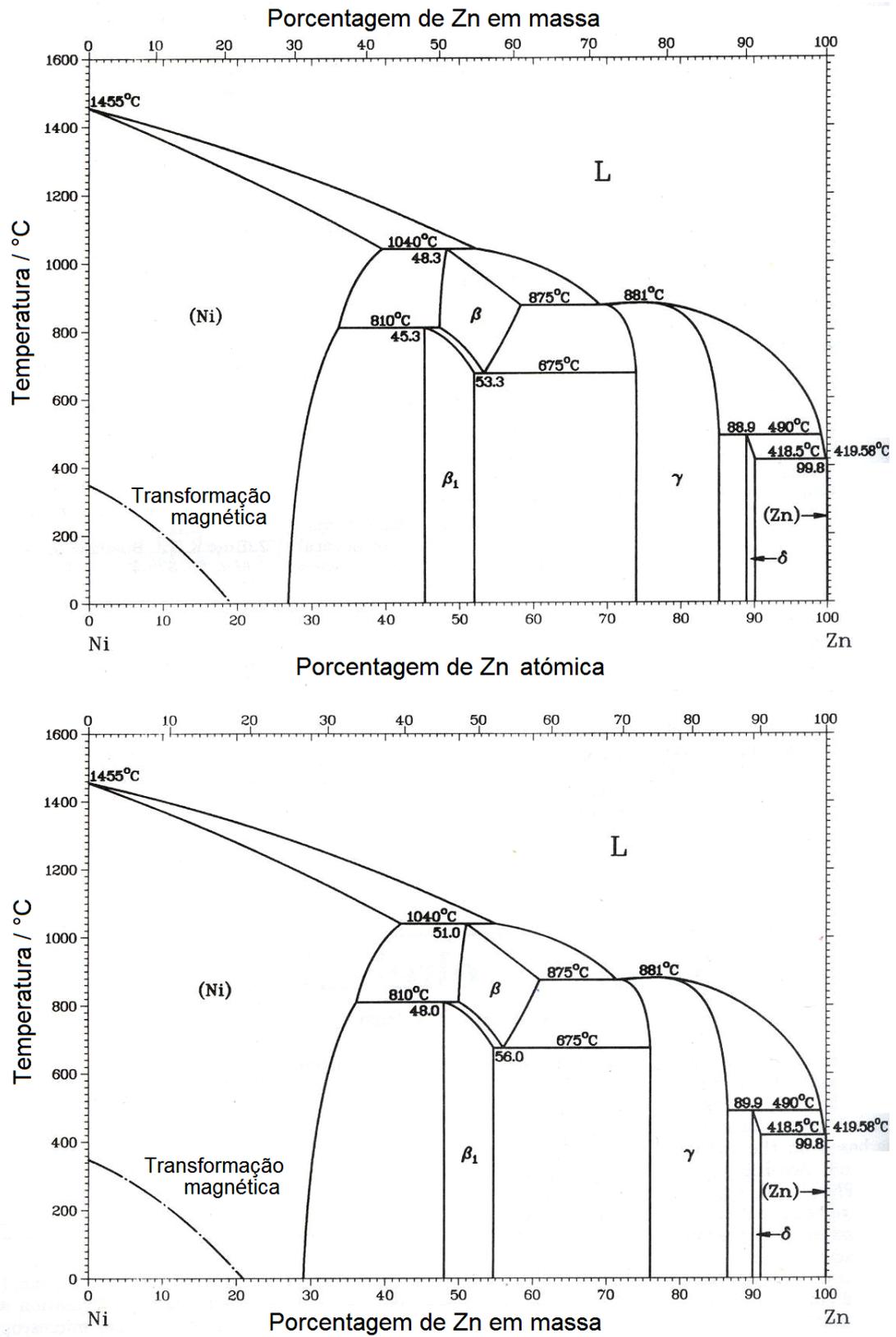


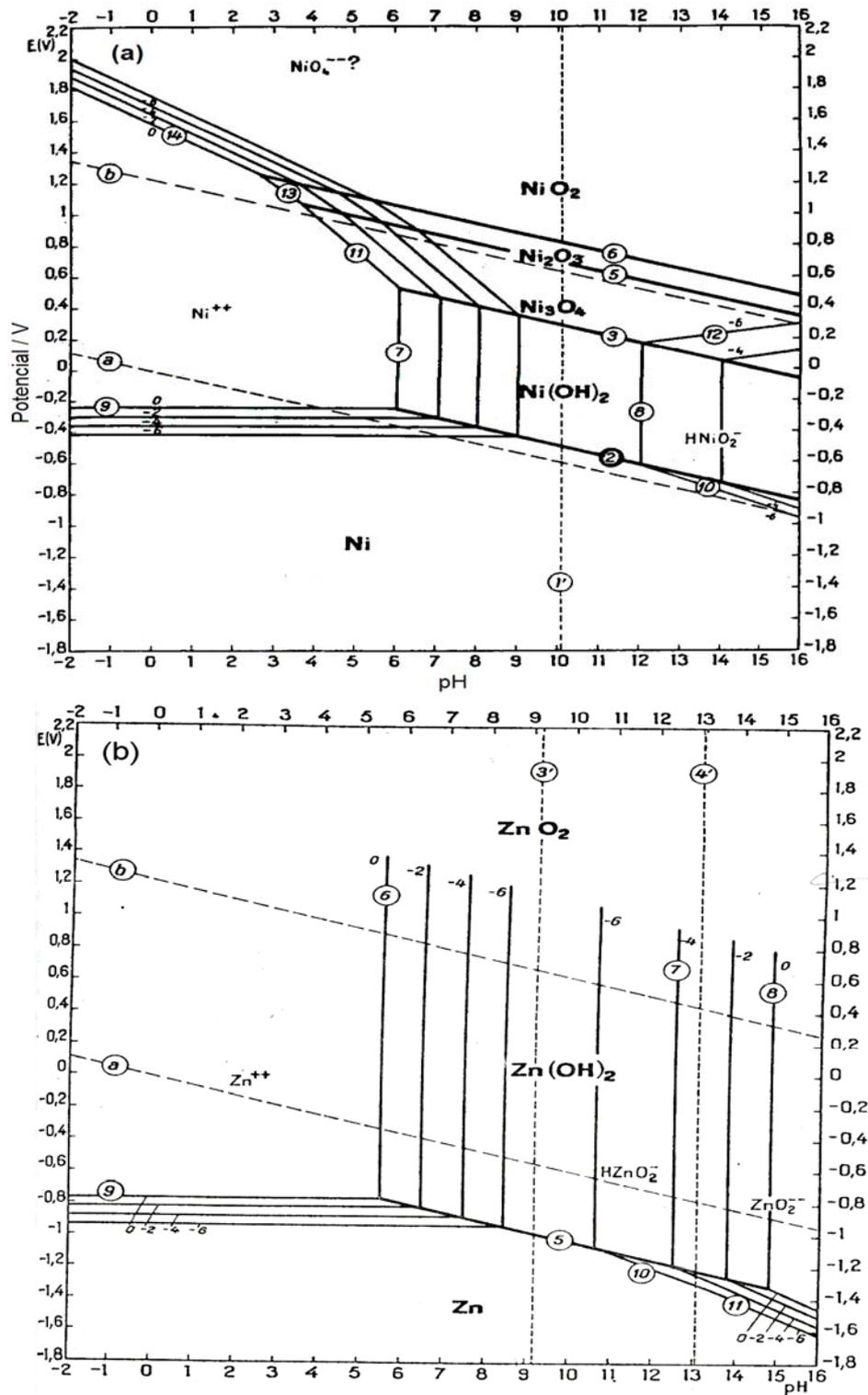
Figura 2.1: Diagrama de fases da liga Zn-Ni [23]

Os principais fatores que influenciam a composição da liga Zn-Ni são: acidez do banho (pH), composição do banho, temperatura, agitação do banho ou eletrodo rotatório e densidade de corrente. Na seqüência será discutido o efeito destas variáveis sobre a composição da liga.

2.4.1- Acidez do banho

A acidez do banho tem pouco efeito sobre a porcentagem dos metais na liga para o caso em que os metais encontram-se em solução como íons simples, geralmente banhos ácidos. Porém, tem um grande efeito quando os íons metálicos encontram-se complexados, tendo altas constantes de instabilidade, geralmente banhos alcalinos [1]. Para a liga Zn-Ni Miranda et al. observaram que com o aumento do pH do banho houve também um aumento na porcentagem de Ni na liga [12,15].

Ainda para banhos ácidos, deve-se considerar também a reação de formação de hidróxido e a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), que estão diretamente relacionados à acidez do banho, e têm influências sobre a EE e qualidade dos depósitos. Analisando-se o diagrama de Pourbaix [24], diagrama potencial-pH, para o Zn e o Ni (Figuras 2.2(a) e 2.2 (b)), pode-se verificar que a acidez do banho de deposição da liga, na ausência de agentes complexantes, deve ser mantido abaixo de 6 para evitar a precipitação de hidróxidos de Zn ou Ni durante o processo de deposição, o que levaria a fragilização e queima dos depósitos. No entanto, o banho não pode ser muito ácido, pH inferior a 2, para evitar que a RDH seja a principal reação ocorrendo no catodo, o que acarretaria baixa EE do processo e fragilização do depósito, por incorporação de hidrogênio adsorvido.



Figuras 2.2 (a) e (b): Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema: a) níquel-água e b) zinco-água, a 25°C (Pourbaix, 1974) [24].

2.4.2- Composição do banho

No caso de ligas, o estudo da influência da composição do banho sobre o processo de eletrodeposição refere-se principalmente a porcentagem relativa dos metais no banho e seu efeito sobre a composição do depósito. Tem sido demonstrado que a composição do banho (proporção dos íons Zn^{2+} e Ni^{2+}) não é o principal fator na obtenção de ligas com determinadas porcentagens de Zn e Ni. Fratesi and Roventi [11] a partir de um banho ácido, base cloreto de Zn e Ni, contendo NH_4Cl , H_3BO_3 “dodecyldiethoxy” sulfato de sódio e gelatina, mostraram que a porcentagem de Ni na liga aumentou apenas 10 % quando a porcentagem deste elemento no banho mudou de 30 para 70%. Ainda, para densidades de correntes catódicas maiores que 10 mA cm^{-2} a porcentagem de Ni na liga foi sempre menor que 25 % em todos os casos. Elkhatabi et al. [18] também obtiveram os mesmos resultados a partir de um banho ácido, base cloreto de Zn e Ni, contendo NH_4Cl . Em outra publicação Roventi et al. [25] estudando também um banho ácido, base cloreto de Zn e Ni, contendo H_3BO_3 e KCl , realizaram deposições potencioestáticas e mostraram que a porcentagem de Ni na liga cai drasticamente à medida que o potencial tornou-se mais catódico, para banhos contendo diferentes porcentagens de Ni.

Miranda et al. [26] estudando o processo de eletrodeposição de Zn-Ni, a partir de eletrólito sulfato de Zn e Ni, chegaram à conclusão que a composição do eletrólito (proporção dos íons Zn^{2+} e Ni^{2+}) não tem influencia sobre a codeposição anômala, tendo efeito apenas sobre a densidade de corrente de transição de normal e anômala.

2.4.3- Temperatura

O efeito da temperatura sobre a composição da liga codepositada anormalmente é determinada por dois fatores opostos: polarização e difusão.

Aumentando-se a temperatura, o primeiro fator tende a aumentar o conteúdo do metal mais nobre no depósito, enquanto o segundo tende a favorecer a deposição do metal menos nobre. Para liga Zn-Ni o efeito da polarização predomina sobre a difusão, uma vez que o conteúdo de Ni na liga aumenta com a temperatura [11,25-27].

2.4.4- Agitação ou eletrodo rotatório

A agitação do banho ou emprego do eletrodo de disco rotatório (EDR) aumenta a taxa de deposição do metal que se deposita preferencialmente, neste caso o Zn. Se a composição da liga mudar com a agitação do banho ou emprego de EDR, então o processo de deposição é controlado por difusão.

2.4.5- Densidade de corrente

Dentre os fatores que afetam a composição da liga a densidade de corrente (j) é a mais importante, porque para determinados intervalos de j pode-se obter ligas com composições totalmente diferentes. Não há uma regra geral na literatura que descreva a variação da composição da liga Zn-Ni em função da j . Fratesi & Roventi [11], Elkhatabi et al. [18] e Miranda et al. [26] mostraram em seus trabalhos que ocorreu deposição normal para j inferiores 2 mA cm^{-2} . Para j maiores que 2 mA cm^{-2} a codeposição tornou-se anômala com a porcentagem de Ni na liga ($\sim 20\%$) praticamente constante em função da j .

A. Petrauskas et. al. [21] estudando um banho ácido, base cloreto de Zn e Ni, contendo ácido bórico e acético; e M. Pushapavanam e K. Balakrshanan [9] estudando um banho ácido, base sulfato de Zn e Ni, contendo ácido bórico, realizaram deposições voltamétricas e observaram que o conteúdo de Ni na liga aumentou à medida o potencial tornou-se mais negativo, ou seja, a

porcentagem de Ni na liga aumentou com a j . O comportamento antagônico da incorporação de Ni na liga em função da j não deve-se a proporção de íons Zn^{2+} e Ni^{2+} no banho, mas sim a adição de outros compostos ao banho, tais como: NH_4Cl e H_3BO_3 .

2.5- Banhos empregados na obtenção da liga Zn-Ni.

A liga Zn-Ni pode ser obtida tanto a partir de banhos ácidos quanto alcalinos, com a acidez do banho ajustado com uso de agentes ácidos ou básicos, sendo este um parâmetro significativo, uma vez que Zn e Ni formam hidróxidos a pH acima de 6 [24]. Os banhos são constituídos basicamente de cloreto de Zn e Ni [10 - 12, 19 - 21, 25, 27 - 36], sulfato de Zn e Ni [8, 15, 22, 26, 37, 38], ou sulfato e cloreto de Zn e Ni [39, 40]. Além dos sais de Zn e Ni, o banho base pode conter sulfato ou cloreto de amônio [19, 20, 29, 36 - 38], ácido bórico [8 - 10, 21, 22, 25, 27, 28, 31, 33, 35, 40], cloreto de sódio [22, 27] ou potássio [12, 21, 25, 35, 36], acetato de sódio [21, 38], citrato de sódio [8, 22, 37], etc. Aditivos ou outros compostos, tais como: tetraetilenopentamina (TEPA) [22], sulfo-imido aromático, acetilenol, imina clorohidratada [29], derivados fenólicos, compostos aromático insaturado, carboxilato aromático [27], amina [41], ácido p-toluenosulfônico [31], aminoácidos com poliligantes [42], etc.

Tanto os banhos ácidos quanto os alcalinos, são capazes de produzirem depósitos de excepcional resistência à corrosão com conteúdo de Ni na faixa de 10 a 14 %, para os banhos alcalinos, e de 5 a 9 %, para banhos ácidos. As indústrias de galvanoplastia geralmente usam banhos amoniacais para obter ligas Zn-Ni com 10 a 15 % de Ni, visto que, para este conteúdo de Ni, a liga apresenta excelente resistência à corrosão e baixa tensão mecânica [43]. Já outros autores, consideram o intervalo de 15 a 18 % de Ni na liga como sendo o melhor [8].

Os banhos alcalinos de Zn-Ni têm as vantagens, com respeito aos ácidos, de não serem corrosivos, serem estáveis, apresentarem boa receptividade aos cromatos e excelente distribuição dos metais Zn e Ni na liga, em toda a faixa de j . No entanto, as desvantagens dos banhos alcalinos em relação aos ácidos são que os mesmos têm baixa cinética de deposição, baixa EE do processo (entre 40 % e 60 %) [3,16], o Ni é introduzido ao banho por meio de sais de Ni complexado, o que torna o banho mais caro, e ainda, nestes banhos é necessário a presença de complexantes orgânicos, por exemplo cianetos ou aminas, para evitar a formação de hidróxidos de Zn e Ni. O artigo seguinte exemplifica o exposto até o momento.

Muller *et al.* [44] estudaram a influência de quatro aminas (dietilenotriamina, trietilenotetramina, N,N' -bis(3-amino-propil)etilenodiamina e tetraetilenopentamina) todas com bom poder de complexação de Ni. Os autores verificaram que no intervalo de corrente de 10 a 50 mA cm⁻² a deposição é normal para banhos alcalinos e anômala para ácidos; A eficiência de corrente para banhos alcalinos é menor do que para banhos ácidos, devido a deposição do Ni à potenciais mais negativos. Os resultados obtidos mostraram que as aminas proporcionaram um alto conteúdo de Ni no depósito (11 a 13%), não existindo grande diferença entre elas.

Os banhos ácidos têm as vantagens da deposição ser realizada diretamente sobre ferro fundido, os processos de deposição apresentam alta velocidade e alto rendimento (EE ~ 95%). A reposição do Ni no banho é feita por meio da adição de sais simples ou anodos de Ni, desta forma, os banhos ácidos são considerados muito mais barato do que os banhos alcalinos. A desvantagem em se trabalhar com banhos ácidos deve-se a má distribuição dos metais Zn e Ni na liga. Quando se trabalha com banhos ácidos a base de amônia, em que o par iônico $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ funciona como agente tamponante,

há a dificuldade de remover os complexos de Ni-amônia no tratamento de efluente [45, 46].

Rodrigues-Torres *et al.* avaliaram as propriedades tamponantes do par NH_4^+ - NH_3 na interface eletrodo-solução no processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni a partir de um banho à base de ZnCl_2 , NiCl_2 e NH_4Cl . Os autores verificaram que o conteúdo de Ni na liga foi maior que 40 – 60 % para o banho alcalino (pH = 10) em relação ao banho ácido (pH = 5). O mecanismo de deposição provavelmente foi afetado pela complexação dos cátions metálicos pela amônia, uma vez que, cálculos termodinâmicos mostraram a predominância dos complexos $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ para banhos com alta concentração de amônia (pH = 10) [28].

Barcelo *et al.* observaram que a porcentagem Ni na liga aumentou lentamente com a concentração de amônia, de 9,4 % (150 g dm^{-3}) para 12,4% (260 g dm^{-3}). Acima de 260 g dm^{-3} a amônia foi insolúvel. [29]

Velichenko *et al.* estudaram a dissolução do eletrodo de Zn para banhos Zn-Ni contendo ou não amônia. A passivação do anodo aumenta a diferença de potencial entre os eletrodos reduzindo a qualidade dos depósitos. Os autores observaram que durante a oxidação do anodo há a formação de um filme composto de Zn, Ni ou Zn-Ni e compostos de Zn oxidado, sendo que este filme não bloqueia completamente a oxidação do anodo. Testes de polarização mostraram que para banhos sem amônia há formação de um filme passivante contendo hidrocloreto de Zn que impede a dissolução do filme [47].

Como foi dito anteriormente, quando se trabalha com banhos ácidos a base de amônia, há a dificuldade de remover os complexos de Ni-amônia no tratamento de efluente. Uma alternativa para este problema é o uso do ácido bórico em substituição ao cloreto de amônio. O ácido bórico além de proporcionar maior facilidade no tratamento dos efluentes industriais [4,45] ele apresenta também ação tamponante [27,29], que se torna mais efetiva na

presença de Ni devido à formação do complexo Ni-bórico [48 – 52]. Neste caso, os autores consideram que ácido bórico age como um catalisador homogêneo abaixando o sobrepotencial de deposição do Ni [50 – 52]. Além da ação tamponante, o ácido bórico se adsorve em sítios disponíveis para H^+ favorecendo a deposição de Ni [9, 48, 52], uma vez que o H^+ compete diretamente com Ni^{+2} por sítios ativos. Como resultado o ácido bórico aumenta a codeposição de Ni em ligas Zn-Ni, e ainda leva a formação de grãos mais refinados por inibição da difusão de adatomos na superfície catódica [9, 52].

Pushpavanam *et al.* estudaram a eletrodeposição da liga Zn-Ni a partir de um banho à base de sulfato de Zn e Ni na presença de ácido bórico. Os resultados mostraram que a adição de ácido bórico ao banho aumentou a porcentagem de Ni na liga com a formação de α -Ni ou Ni poroso, com baixo conteúdo de hidrogênio. Na ausência de ácido bórico a forma β -níquel é formada preferencialmente devido à alta evolução de hidrogênio [29].

2.6-Compostos orgânicos e/ou inorgânicos no processo de eletrodeposição.

Compostos orgânicos ou inorgânicos são adicionados ao banho de eletrodeposição em pequena quantidade, desempenhando um papel específico no processo de deposição. Conforme sua ação os compostos podem ser classificados em:

- a) Agentes molhadores: são adicionados ao banho para evitar a aderência de bolhas de hidrogênio no catodo o que leva a formação de depósitos com buracos. Como exemplos podemos citar o lauril sulfato de sódio e peróxido de hidrogênio.
- b) Agentes complexantes: em geral, a presença de complexantes no banho leva a formação de depósitos com estrutura granular mais fina do que para

banhos com sais simples. Quando o íon metálico é complexado sua atividade resultante é mais baixa em relação à forma hidratada, sendo seu potencial padrão deslocado para valores mais catódicos. Uma vez que os íons são depositados em potenciais mais catódicos, há uma predominância da velocidade de nucleação em relação à velocidade de crescimento, conseqüentemente os depósitos resultantes são de granulação mais fina [3]

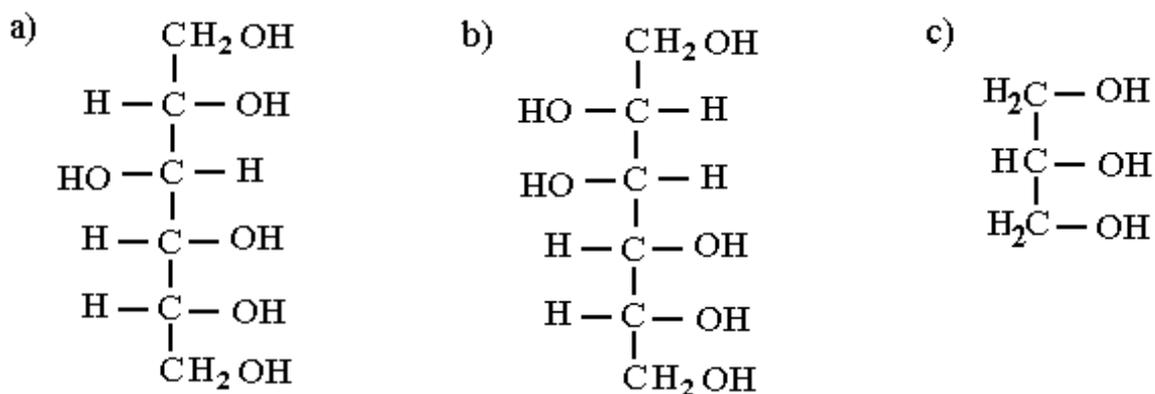
c) Aditivos: levam a formação de depósitos nivelados, com brilho e com baixa tensão interna. A adsorção destas substâncias na superfície catódica durante o processo é aparentemente essencial, e ocorre por:

Quimiossorção: caracteriza-se pela combinação química entre o substrato e a espécie adsorvida, onde os elétrons são compartilhados e/ou transferidos. A molécula adsorvida geralmente possui ligação covalente e a energia do processo de quimiossorção é da ordem de 20 – 100 kcal/mol.

Fisiossorção: é constituída por forças físicas, de Van der Waals ou eletrostáticas agindo entre o substrato e a espécie adsorvida. Não há compartilhamento ou transferência de elétrons e a energia do processo é apenas de 5 kcal/mol [2].

A inibição do processo de deposição, pela adsorção de compostos, pode ocorrer por dois mecanismos: redução da área disponível para transferência de elétrons, ou por impedimento da difusão de adatomos na superfície catódica. Como resultados destes eventos, temos um aumento da polarização, conseqüentemente há um aumento na formação de novos núcleos de cristais, sobre a superfície metálica, e supressão do crescimento dos cristalitos já existente. Assim, uma estrutura cristalina de grãos mais finos é formada.

No presente trabalho, foram empregados os compostos sorbitol, manitol e glicerol, Figuras 2.3 (a) a 2.3 (c). Estes compostos são classificados como polialcoois [53,54].



Figuras 2.3 (a) – (c): Fórmula estrutural dos compostos a) sorbitol; b) manitol; c) glicerol.

O sorbitol, bem como o manitol, é encontrado na natureza em frutas e alga marinhas. Ambos apresentam poder adoçante 50% menor do que a sacarose. São estáveis ao calor e em combinação com outros adoçantes (acesulfame-K, aspartame, ciclamato, sacarina ou esteovideo) são empregados na fabricação de biscoitos, chocolates, goma de mascar e refrigerante. Eles são largamente utilizados por não causarem cárie [55].

Estes compostos têm vasto uso na composição de alimentos dietéticos, sendo o seu uso praticamente restrita a área alimentícia e de medicamentos. Porém, estudos recentes utilizando o sorbitol como aditivo em banhos de deposição de Ni [56], Zn [57,58], Cu [59], Pb [60], CuSn [61] e CuZn [62], demonstraram que a presença do mesmo no banho permite a deposição a potenciais mais catódicos sem que ocorra a “queima” do filme, e os depósitos obtidos foram mais brilhantes. O composto glicerol quando utilizado em processos de eletrodeposição apresenta características favoráveis ao processo, tais como: obtenção de depósitos brilhantes e não queimados, e inibição de crescimento dendrito [56, 63, 64].

Para o composto manitol praticamente não existem trabalhos relacionados com seu uso em banhos de eletrodeposição [56]. Grande parte dos trabalhos citam a utilização do manitol na área médica, os quais mostraram que o mesmo é um agente osmótico e um supressor de radicais livres, podendo ser usado para reduzir edemas e danos tissular em acidentes vasculares cerebral. Porém, os três estudos publicados pelo médico brasileiro Júlio Cruz demonstrando a eficácia de altas dosagens do manitol no tratamento de paciente após um acidente vascular cerebral agudo são questionados na literatura [55].

Capítulo 3

Técnicas eletroquímicas e físicas utilizadas na caracterização do banho de deposição, do processo de deposição e da liga Zn-Ni.

Neste capítulo há uma breve introdução, focando principalmente as aplicações, das técnicas eletroquímicas e físicas utilizadas na caracterização do banho de deposição, do processo de deposição e na caracterização morfológica, química e estrutural da liga Zn-Ni. Para ver maiores detalhes conceituais de cada técnica, consultar os livros citados a partir das referências. Também, nos capítulos que trata dos resultados e discussão estão descritos novamente a importância do emprego de cada técnica na etapa estudada.

3.1- Estudo da química dos banhos:

3.3.1- Técnica espectrofotométrica (UV-Vis) [65]

A técnica espectrofotométrica permite analisar qualitativa e quantitativamente as espécies componentes de uma solução. Esta técnica está fundamentada no fato de que muitas espécies químicas, quando em solução, absorvem a radiação eletromagnética em comprimentos de onda que correspondem ao ultravioleta ou/e visível do espectro eletromagnético.

Entre as substâncias inorgânicas, a absorção seletiva da radiação ocorrerá sempre que um nível de energia eletrônica não preenchido é coberto ou protegido por um nível de energia completo, geralmente formado por meio de covalências coordenativas com outros átomos. Já entre compostos orgânicos a absorção seletiva é relacionada a uma deficiência de elétrons na molécula. Compostos totalmente saturados não mostram absorção seletiva nas regiões do visível e ultravioleta. Compostos que contêm dupla ligação

absorvem fortemente no ultravioleta, sendo que as duplas ligações conjugadas absorvem comprimentos de onda maiores.

3.1.2- Técnica potenciométrica [65]

“Os métodos potenciométricos de análises baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas, sem o consumo apreciável de corrente. Há cerca de um século, as técnicas potenciométricas têm sido utilizadas para localizar o ponto final em titulações. Em métodos mais recentes, as concentrações de espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodos de membrana seletivas a íons. Esses eletrodos são relativamente livres de interferência e representam uma forma rápida, conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros cátions e ânions importantes”.

3.2- Estudo do processo de eletrodeposição:

3.2.1- Técnica potenciodinâmica ou voltamétrica [66 - 69]

A técnica potenciodinâmica ou voltamétrica é a técnica mais empregada no estudo das reações e processos que ocorrem na superfície de um eletrodo, e em especial, no estudo do processo de eletrodeposição é a técnica mais importante.

A técnica permite caracterizar a cinética do processo de deposição, ou seja, se o mesmo é controlado por transferência de carga, transporte de massa, etc.; o número de etapas envolvidas no processo de deposição; caracterizar a termodinâmica do processo e o banho de deposição, ou seja, por meio do potencial inicial de deposição é possível pré-dizer a formação de complexos entre os íons metálicos e os aditivos adicionados ao banho. A técnica permite observar fenômenos de adsorção, deposições a subpotenciais (UPD – “underpotential deposition”); obter o sobrepotencial de nucleação, etc.

Na dissolução anódica de um eletrodepósito é possível calcular a eficiência eletroquímica do processo de deposição e caracterizar o depósito em função do potencial e do número de picos no voltamograma de dissolução.

Por fim, deve-se ressaltar que a técnica voltamétrica não é uma “técnica única” na obtenção de conclusões acerca do processo de deposição, sendo necessário técnicas complementares.

3.2.2- Técnica potenciostática [65 - 69]

Na química analítica a técnica potenciostática é uma poderosa ferramenta empregada na separação e determinação de espécies metálicas que tenham potenciais padrão que diferem por apenas alguns décimos de volt. Na eletroextração de metais de soluções diluídas a técnica é útil porque permite que a reação de interesse ocorra com o mínimo de interferência da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

Em eletrodeposição a técnica é empregada no estudo da qualidade de depósito num determinado potencial e também no estudo do processo de nucleação de crescimento do eletrodepósito.

3.2.3- Técnica galvanostática [66 - 69]

Esta técnica é utilizada principalmente pelas indústrias de galvanoplastia na obtenção de eletrodepósitos metálicos devido ao controle aproximadamente exato da velocidade do processo de deposição, considerando-se que a eficiência eletroquímica (EE) do processo não sofra grandes variações com o tempo. Para fins de pesquisa, a técnica é empregada principalmente no estudo da qualidade do depósito e também da EE em função da j_D e do tempo de deposição.

Por meio da técnica também é possível estudar constantes que caracterizam uma solução, como o coeficiente de difusão (D_0) dos íons

metálicos, equação de Sand. Porém, no cálculo do D_0 existem dois problemas. O primeiro devido à contribuição migracional no transporte dos íons, resultado da alta concentração dos banhos de deposição. O outro problema deve-se a pouca definição da curva transiente de $E - t$ (potencial vs tempos, para j constante), que surge devido principalmente ao efeito de carregamento da dupla camada. Outros fenômenos podem surgir contribuindo para falta de definição da curva transiente $E - t$, tais como: resistência não compensada entre o eletrodo de trabalho e o referência, reações de eletrodos (reação química homogênea acoplada ou adsorção), fenômenos convectivos e difusão não linear [66-69]

Assim, a forma mais correta de se aplicar a técnica galvanostática no cálculo do D_0 seria trabalhar com soluções diluídas contendo eletrólito suporte, baixas j_D , capilar de Luggin no referência e empregar micro-eletrodo ($D_{\text{máx.}} = 100 \mu\text{m}$). Em nossos estudos não realizamos o cálculo do D_0 dos íons Zn^{2+} e Ni^{2+} , já que as condições de trabalho estavam longe das ideais. Nesta etapa buscou-se fazer uma caracterização física dos depósitos e relacionar os transientes $E - t$ com os voltamogramas de deposição.

3.3- Caracterização dos eletrodepósitos [70-72]

3.3.1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica é importante não apenas para analisar a morfologia dos eletrodepósitos, mas também para confirmar os mecanismos propostos a partir dos estudos de eletrodeposição voltamétrica ou croamperométrica. Esta técnica é geralmente utilizada para observação de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparente a elétrons, e as imagens obtidas são tri-dimensionais. Informações topológicas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, da ordem de 50 eV (elétrons secundários), e informações sobre número atômico ou orientação são obtidas utilizando-se elétrons de alta

energia (elétrons retroespalhados). Além disso, o MEV possibilita a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de microns.

A interpretação de imagens em MEV é muito mais direta que em Microscopia Eletrônica de Transmissão, devido às similaridades com imagens observadas por microscopia ótica; na maioria dos casos é possível associar diretamente a imagem observada às características superficiais da amostra. Imagens formadas predominantemente com elétrons secundários são as que possibilitam a maior resolução no MEV, e são amplamente utilizadas para analisar as características topográficas da amostra.

3.3.2- Espectroscopia de dispersão de raio-X (EDX)

Além das informações topográficas da superfície da amostra, obtidas a partir do feixe de elétrons secundário, a análise por MEV permite ainda obter informações semi-quantitativas da composição do eletrodepósito.

Quando um elétron de uma camada interior de um átomo é arrancado por um elétron de alta energia (do feixe primário), o átomo pode retornar ao seu estado de energia original com a movimentação de um elétron de uma camada mais externa para a camada interior vacante. Neste processo, existe liberação de energia, que é acompanhada ou pela emissão de um fóton (raios-X) ou pela emissão de outro elétron da camada mais externa. A emissão de fóton resulta no espectro característico de raios-X e a emissão de elétrons é conhecida como efeito Auger. Também neste caso, as energias tanto do fóton como do elétron emitidos são característicos dos elementos que os gerou, possibilitando a obtenção de informações das características químicas do material.

A espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) é muito importante na análise de filmes depositados pois pode nos informar sobre a incorporação de aditivos presentes no banho de deposição, outros metais ou impurezas. Deste modo, no caso da incorporação de aditivos a técnica pode

nos auxiliar na compreensão do efeito do mesmo no processo de deposição e morfologia do filme.

3.3.3- Espectroscopia de difração de raios-X

Difração de raios-x tem sido a mais poderosa ferramenta no estudo da estrutura interna de sólidos cristalinos. O estudo do modelo de difração produzido pelos raios-x sobre um material cristalino, em particular com cristais simples, permite determinar o tamanho e a forma da célula unitária e as coordenadas do átomo dentro da célula unitária. Raios-X é o nome dado a uma parte do espectro eletromagnético com comprimento de onda compreendido entre 0,1 a 500 Å (Angston). Para propósitos cristalográficos a fonte de raios-x emite em comprimentos de onda de 0,5 a 2,5 Å.

Capítulo 4

Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentadas as principais etapas experimentais no desenvolvimento da tese de doutorado, as técnicas eletroanalíticas/eletroquímicas e físicas utilizadas em cada etapa e os principais materiais e equipamentos utilizados.

4.1- Principais etapas experimentais no desenvolvimento do projeto e as técnicas eletroanalíticas e físicas utilizadas.

a) Proposta e preparo dos banhos;

b) Estudo da química dos banhos;

Técnica espectrofotométrica (UV) [65] e potenciométrica [65]

c) Estudo do processo de deposição;

Técnica potenciodinâmica [66 - 69]

d) Estudo das soluções “branco”.

Técnica potenciodinâmica

d) Cálculo da eficiência eletroquímica (EE).

Técnica potenciostática [66 - 69] e potenciodinâmica

e) Estudo do processo de deposição e dissolução

Técnica potenciodinâmica

f) Análise semiquantitativa da composição da liga.

T. potenciostática ou galvanostática [66 - 69] e espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) [70, 71]

g) Estudo morfológico dos depósitos.

T. potenciostática ou galvanostática, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) [70, 71]

h) Análise estrutural da liga.

T. potenciostática ou galvanostática e espectroscopia de difração de raios-X (raios-X) [70, 71].

Numa primeira etapa determinou-se os banhos que seriam empregados no estudo de deposição da liga. Estes banhos foram caracterizados, ou seja, estudou-se se houve a formação de complexo entre as diferentes espécies do banho, por meio das técnicas espectrofotométricas, potenciométricas e potenciostáticas.

Após a definição e caracterização dos banhos de deposição, avaliou-se o efeito dos polialcoois sobre o processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni, ou seja, se os mesmos agiam como complexantes ou aditivos, para isto empregou-se a técnica potenciodinâmica, ou voltamétrica. Além desta técnica, foram empregadas as técnicas potenciostáticas e galvanostáticas. Nesta etapa, determinou-se também o efeito do potencial e da densidade de corrente de deposição sobre a qualidade dos depósitos, a eficiência eletroquímica do processo de deposição da liga, as condições nas quais eram obtidos os melhores depósitos (depósitos homogêneos, sem manchas e sem trincas), etc.

Na etapa final do projeto, realizou-se a caracterização física dos eletrodepósitos de Zn-Ni, caracterização morfológica, química e estrutural, por meio da microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de dispersão de raios-X e da espectroscopia de difração de raios-X. Os resultados obtidos da caracterização física foram relacionados com aqueles obtidos do estudo do banho e dos estudos voltamétricos.

No próximo tópico serão apresentados os materiais e equipamentos empregados no desenvolvimento da tese.

4.2- Reagentes, materiais e equipamentos

Reagentes

Os reagentes empregados no preparo das soluções de deposição de Zn ou Zn-Ni, soluções “branco”, soluções de dissolução, eram de pureza analítica (PA), sendo os principais reagentes empregados relacionados abaixo:

NiSO ₄ (Synth)	manitol (Mallinckridt)
NiCl ₂ (CAAL)	glicerol (Merck)
ZnSO ₄ (Merck)	Na ₂ SO ₄ (Mallinckridt)
H ₃ BO ₃ (Merck), sorbitol (Sigma)	NH ₄ Cl (Merck)

A água empregada no preparo das soluções era destilada e deionizada.

Materiais

- a) vidrarias em geral (beckeres, balões volumétricos, etc.)
- b) Célula eletroquímica de vidro, para três eletrodos (tipo Methron), com capacidade de 50 ml.
- c) Os eletrodos utilizados foram:
 - c1) Trabalho: disco de platina ($\cong 0,17 \text{ cm}^2$), disco de aço 1010 ($\cong 0,50 \text{ cm}^2$) e disco de Zn ($\cong 0,385 \text{ cm}^2$);
E. T. removível: de disco de platina ($\cong 0,19 \text{ cm}^2$) e de disco de aço ($\cong 0,385 \text{ cm}^2$)
 - c2) Contra: placa de platina ($\cong 2,0 \text{ cm}^2$);
 - c3) Referência: Hg/Hg₂Cl₂, 1 M de KCl (calomelano).

Equipamentos eletrônicos:

Equipamentos localizados no próprio laboratório de pesquisa

a- Potenciostato/galvanostato EG&G PAR 173, com conversor de corrente-tensão módulo PAR 179 (coulômetro), acoplado a um programador universal de sinais modelo PAR 175. O registro dos dados foi feito por meio de uma interface entre estes equipamentos e um microcomputador. A interface converte os sinais analógicos em digitais, sendo a mesma desenvolvida dentro da própria UFSCar.

b- Potenciostato/galvanostato Gamry PCI-4 750

c- Microscópico ótico Olympus Tokyo

d- pH-metro Micronal B474.

e- Balança, semi-analítica

f- Politriz, etc.

Equipamentos não localizados no laboratório de pesquisa

g- Microscópico eletrônico de varredura, Philips FEG XL 30 (DEMA, UFSCar).

h- Difractograma de Raios-X, Rigaku Rotaflex RU200B goniometer (Física da USP-SC).

4.3- Detalhes experimentais**4.3.1- Preparo das soluções**

Os banhos de deposição da liga Zn-Ni foram formulados tendo como banho de partida, ou banho base, o tradicional banho Watts, de deposição de níquel [3,56]. A este banho foi adicionado ZnSO_4 de modo que a proporção entre as concentração dos íons Zn^{2+} e Ni^{2+} fosse igual a 1.

Tabela 4.1: Composição das soluções de deposição de Zn.

Soluções	pH	Soluções	pH
Zn1 ^a	3,0		
Zn1 + 0,26M de glicerol	3,0	Zn1 + 0,26M de sorbitol	2,7
Zn1 + 0,39M de glicerol	3,0	Zn1 + 0,39M de sorbitol	2,6
Zn2 ^b + 0,52M de glicerol	3,0	Zn2 + 0,52M de sorbitol	2,4

a \Rightarrow Zn1 = 0,55M ZnSO₄ + 0,13M H₃BO₃;

b \Rightarrow Zn2 = 0,55M ZnSO₄ + 0,26M H₃BO₃

Tabela 4.2: Composição das soluções de deposição da liga Zn-Ni.

Soluções	pH	Soluções	pH
Zn-Ni ^c , Zn-Ni1 ^d	3,0	Zn-Ni1 + 0,26M de sorbitol	2,7
		Zn-Ni1 + 0,39M de sorbitol	2,6
		Zn-Ni2 + 0,52M de sorbitol	2,4
Zn-Ni1 + 0,26M de glicerol	3,0	Zn-Ni1 + 0,26M de manitol	2,7
Zn-Ni1 + 0,39M de glicerol	3,0	Zn-Ni1 + 0,39M de manitol	2,6
Zn-Ni2 ^e + 0,52M de glicerol	3,0	Zn-Ni2 + 0,52M de manitol	2,4

c \Rightarrow Zn-Ni = 0,22M NiSO₄ + 0,33M NiCl₂ + 0,55M ZnSO₄

d \Rightarrow Zn-Ni1 = 0,22M NiSO₄ + 0,33M NiCl₂ + 0,55M ZnSO₄ + 0,13M H₃BO₃

e \Rightarrow Zn-Ni2 = 0,22M NiSO₄ + 0,33M NiCl₂ + 0,55M ZnSO₄ + 0,26M H₃BO₃

Tabela 4.3: Composição das soluções “branco”

Soluções	pH	Soluções	pH
B2 ^f	3,0	B3 ^g	3,0
B2 + 0,52M de sorbitol	3,0	B3 + 0,52M de sorbitol	3,0
		B3 + 0,52M de manitol	3,0
B2 + 0,52M de glicerol	3,0	B3 + 0,52M de glicerol	3,0

f \Rightarrow B2 = 0,55M Na₂SO₄ + 0,26M H₃BO₃

g \Rightarrow B3 = 1,10M Na₂SO₄ + 0,26M H₃BO₃

4.3.2- Emprego dos eletrodos de trabalho

1- O eletrodo de Pt foi utilizado nos estudos de eletrodeposição de Zn e da liga Zn-Ni (deposições potenciodinâmicas e potenciostáticas). Já o eletrodo de aço 1010 foi utilizado nos estudos de eletrodeposição da liga Zn-Ni (principalmente deposições galvanostáticas), e os eletrodos de zinco foram utilizados nos estudos da RDH a partir de algumas solução “brancos” (estudo potenciodinâmicos).

2- O eletrodo de Pt era polido periodicamente com alumina 0,3 μm , e antes de cada experimento era submergido, por cerca de 5 s, em solução sulfonítrica (2 : 1 v/v de HNO_3 : H_2SO_4), sendo lavado posteriormente com água deionizada. O eletrodo de aço foi polido com lixa 600 e o de Zn com lixa 1200.

3- Os eletrodos de trabalho removíveis eram empregados na obtenção da liga para estudos morfológicos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), químico por espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) e estrutural por espectroscopia de dispersão de raios-X (Raios-X).

4.3.3- Preparo de amostras (eletrodepósitos) e as condições de análise morfológica, química e estrutural.

1-As amostras logo após a sua obtenção (potenciostaticamente (sobre Pt) e galvanostaticamente (sobre aço) eram acondicionadas dentro do dessecador, com sílica e sobre vácuo, onde permaneciam até o momento das análises.

2- Para as análises morfológicas e químicas as amostras recebiam recobrimento de uma fina camada de ouro. Na análise estrutural não foi necessário recobrir a amostra.

3- As análises estruturais (Raios-X) foram realizadas obedecendo-se os parâmetros:

Radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1.5406 Å);

Limites dos ângulos de varredura: de 5 a 120 graus;

Velocidade de varredura: 1 grau por minuto;

Ângulo de incidência: 2 theta.

4.3.4- Utilização dos equipamentos

1- O potenciostato/galvanostato EG&G PAR 173 foi empregado nos estudos de deposição potenciodinâmica e potenciostáticas. O registro das curvas do processo de deposição de zinco foi obtido por meio do registrador x-y-t ECB-RB 400.

2- O potenciostato/galvanostato Gamry foi empregado nos estudos de deposições galvanostáticas.

3- As análises de MEV dos eletrodos de Zn foram feitas no microscópio eletrônico DSM 960 ZEISS West Germany, localizado na Física da USP-SC.

4.3.5- Cálculo da densidade de carga de deposição (q) para deposições sobre aço (galvanostático) [73]

O cálculo da densidade de carga de deposição (q) foi feito de modo que os depósitos de Zn-Ni tivessem espessura próxima de 5 μm . Nas indústrias a espessura dos depósitos variam de 5 a 10 μm .

Principais equações:

$$\rho_{\text{Liga}} = \frac{m_{\text{Liga}}}{V_{\text{Liga}}} \quad (1)$$

$$V_{\text{Liga}} = A_{\text{eletrodo}} \times H_{\text{Liga}} \quad (2)$$

$$Q_{\text{Liga}} = n_{\text{Liga}} \times Z_{\text{Liga}} \times F \quad (3)$$

$$n_{\text{Liga}} = \frac{m_{\text{Liga}}}{PM_{\text{Liga}}} \quad (4)$$

em que V é o volume, ρ é a densidade, Q é a carga e n é o número de mols.

Rearranjando as equações anteriores, e fazendo as seguintes considerações:

$$\rho_{\text{Liga}} = 0,85 \rho_{\text{Zn}} + 0,15 \rho_{\text{Ni}}$$

(devido à composição média da liga, 85 % de Zn e 15 % de Ni).

$$Z_{\text{Liga}} = 4$$

$$PM_{\text{Liga}} (\text{ZnNi}) = 124,1 \text{ g mol}^{-1} \text{ (Peso Molecular)}$$

$$F = 96.484,56 \text{ C / mol}$$

$$\rho_{\text{Zn}} = 7,14 \text{ g / cm}^3$$

$$\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ g / cm}^3$$

Obtém-se uma equação que relaciona carga e espessura da liga.

$$Q_T = \frac{A \times H_{\text{liga}}}{4,5478 \times 10^{-5}} \quad (5)$$

Cálculo dimensional:

$$Q = \frac{H \times \rho \times A \times Z \times F}{PM} \rightarrow Q = \frac{\text{cm} \times \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \text{cm}^2 \times \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{\frac{\text{g}}{\text{mol}}} \rightarrow Q = \text{C}$$

Para $A = 0,385 \text{ cm}^2$ (eletrodo de aço removível) e $H_{\text{liga}} = 5 \text{ }\mu\text{m}$, teremos $Q_T = 4,2328 \text{ C}$,

Porém, parte da carga Q_T é gasta na RDH. Considerado então um processo que ocorre com EE de 90 %, teremos:

$$Q_{\text{real}} = Q_{\text{Total}} / 0,9 \quad (11)$$

$$Q_{\text{real}} = 4,2328 \text{ C} / 0,9 \rightarrow Q_{\text{real}} = 4,703 \text{ C ou } 12,216 \text{ C cm}^{-2}$$

Deve-se ressaltar que a espessura obtida com esta carga será uma espessura aproximada, porque foi considerado que a liga era homogênea (única fase ZnNi) no cálculo de seu peso molecular ($124,1 \text{ g mol}^{-1}$). Há também o problema relacionado à incorporação de hidrogênio e/ou oxigênio que podem levar a mudança de densidade e conseqüentemente a mudança de espessura da liga.

Capítulo 5

Resultados e discussão do processo de eletrodeposição de Zn, sobre Pt, a partir de banhos contendo sorbitol ou glicerol. Caracterização química, morfológica e estrutural dos depósitos.

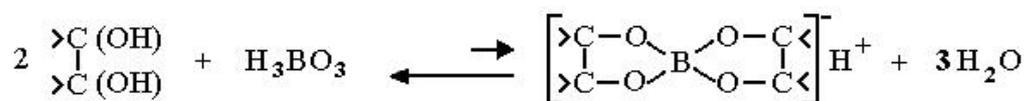
5.1- Estudo da química dos banhos de Zn com e sem sorbitol ou glicerol.

Ao longo do estudo do processo de eletrodeposição de Zn foi observado que o pH dos banhos sem poliálcoois, Zn1 (ver pag. 32), ou banhos contendo glicerol, sofria variação. Então, com o objetivo de determinar qual fator estaria levando à variação, avaliou-se o comportamento do pH em função do tempo de preparo dos banhos (Tabela 5.1), e em função do número de ciclos potenciodinâmicos aplicados (Tabela 5.2). Os banhos eram compostos por íons metálicos Zn^{2+} e/ou ácido bórico, sem e com 0,52M de sorbitol ou glicerol (Tabela 5.2).

Tabela 5.1: Valores de pH em função do tempo de preparo dos banhos (composição dos banhos consultar pág. 33)

Soluções	Número de dias após o preparo das soluções / pH				
	0	1	5	9	14
Zn1	4,15	4,16	4,25	4,18	4,16
Zn2 + 0,52M Glic.	3,85	3,85	3,90	3,85	3,86
Zn2 + 0,52M Sorb.	2,40	2,38	2,44	2,39	2,38

Observa-se por meio da Tabela 5.1 que o pH das soluções permaneceram constante com o tempo, sendo estes banhos estáveis. Soluções de Zn contendo sorbitol, apresentaram-se mais ácidas em relação as demais, devido à formação do complexo ácido bórico–sorbitol [56,74,75].



Quando porém, mediu-se o pH dos banhos após uma série de ciclos voltamétricos (Cada ciclo voltamétrico foi realizado entre os potenciais de $-0,2V \rightarrow -2,0V \rightarrow 0,0V \rightarrow -0,2V$, com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Tabela 5.2, observou-se uma brusca variação do pH (~ 1 unidade) para os banhos contendo apenas $0,13 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, $0,55\text{M ZnSO}_4$, Zn1, Zn2 + $0,52 \text{ M glicerol}$. Para o banho Zn2 + $0,52 \text{ M sorbitol}$ o pH manteve-se constante ao final dos ciclos voltamétricos.

Tabela 5.2: Valores de pH em função do número de ciclos voltamétricos, (composição dos banhos consultar pág. 32)

Soluções	Número de ciclos potenciodinâmicos / pH			
	0	3	6	9
$0,13\text{M H}_3\text{BO}_3$	4,00	3,44	3,35	3,30
$0,55\text{M ZnSO}_4$	4,00	3,20	3,00	2,85
Zn1	4,00	3,56	3,30	3,20
Zn2 + $0,52\text{M Glic.}$	3,86	3,60	3,35	3,18
Zn2 + $0,52\text{M Sorb.}$	2,40	2,38	2,39	2,39
	4,00	3,95	3,95	3,95

Como pode ser observado na Tabela 5.1 ou 5.2, o pH inicial da solução Zn2 + $0,52 \text{ M sorbitol}$ foi de 2,40, sendo este valor consideravelmente ácido em relação às demais soluções. Foi considerado então que as reações eletroquímicas que levaram a mudança de pH das soluções Zn1 e Zn2 + $0,52 \text{ M de glicerol}$ poderia ter pouco influencia sob a variação do pH do banho Zn2 + $0,52 \text{ M sorbitol}$, uma vez que este já se encontrava bastante ácido. Assim, preparou-se a solução Zn2 + $0,52 \text{ M sorbitol}$ ajustando-se o pH desta para 4,00, buscando reproduzir as condições iniciais de pH das soluções Zn1 e Zn2 + $0,52 \text{ M glicerol}$. O que se observou foi que, também para o pH 4,00, o pH da

solução Zn^{2+} + 0,52 M sorbitol permaneceu constante após os ciclos voltamétricos, Tabela 5.2.

A variação nos valores de pH dos banhos (Tabela 5.2) deve-se a reação de oxidação da água no ânodo (reação I), durante o processo de deposição, e está relacionada também a capacidade tamponante dos eletrólitos do banho. A reação de oxidação da água ocorreu para todos os banhos estudados, porém, banhos contendo sulfato de zinco, ácido bórico e/ou glicerol apresentaram baixa capacidade tamponante, como será demonstrado na seqüência por meio de titulações potenciométricas (Figura 5.1), apresentando variação de pH quando a reação I ocorreu vigorosamente.

Reação I: $4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2 H_2O$ $E^\circ = 1,229 V$ x EPH
(eletrodo padrão de hidrogênio) [76]

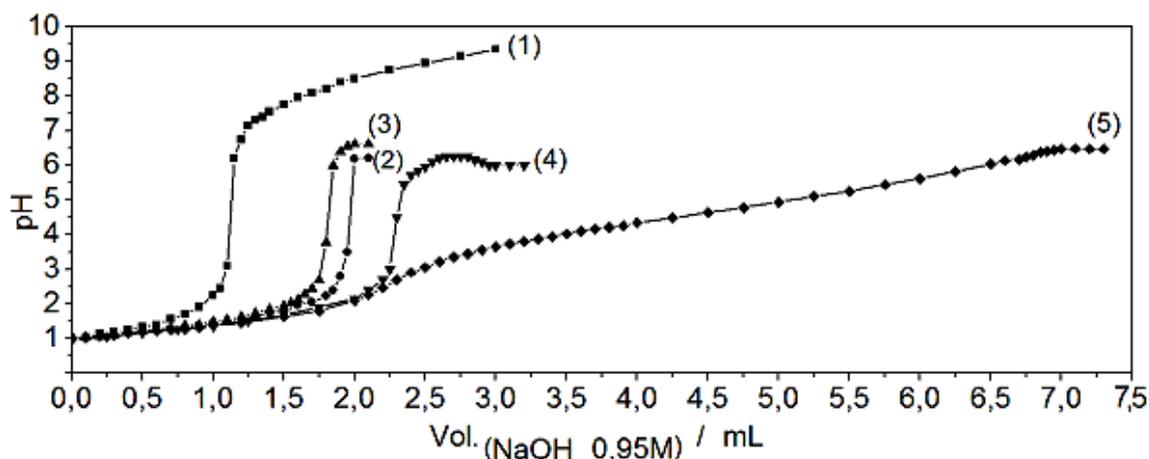


Figura 5.1: Curvas de titulação potenciométricas, com NaOH 0,95 M, das soluções (25 mL cada): (1) 0,26 M H_3BO_3 , (2) 0,13 M $ZnSO_4$, (3) 0,26 M H_3BO_3 + 0,13M $ZnSO_4$, (4) 0,26 M H_3BO_3 + 0,13 M $ZnSO_4$ + 0,52 M de glicerol e (5) 0,26 M H_3BO_3 + 0,13 M $ZnSO_4$ + 0,52 M de sorbitol;

Observa-se, por meio da Figura 5.1 - curva 2, que soluções de 0,13 M de sulfato de Zn possuem maior poder tamponante do que soluções de 0,26 M de ácido bórico (curva 1), uma vez que, para 0,26 M de ácido bórico foram necessários 1,1 mmol de NaOH (Tabela 5.3) para que o ponto de equivalência fosse atingido, enquanto que, para 0,13 M de sulfato de Zn foram necessários 1,9 mmol de NaOH.

Tabela 5.3: Soluções empregadas nas titulações potenciométricas e os seus respectivos pontos de equivalência (PE), formação de hidróxido e pH neste ponto.

Soluções	mmol de NaOH		pH de formação Zn(OH) ₂
	PE	Formação de Zn(OH) ₂	
0,26 M H ₃ BO ₃	1,10		
0,13 M ZnSO ₄	1,90	1,90	6,20
0,13 M ZnSO ₄ + 0,26 M H ₃ BO ₃	1,71	1,80	6,40
0,13 M ZnSO ₄ + 0,26 M H ₃ BO ₃ + 0,52M Glic.	2,20	2,47	6,30
0,13 M ZnSO ₄ + 0,26 M H ₃ BO ₃ + 0,52 M Sorb.	2,14	6,60	6,40

Soluções contendo sulfato de zinco (curva 2) ou sulfato de zinco e ácido bórico (curva 3) possuem ponto de equivalência e de formação de hidróxido de Zn próximos (Tabela 5.3), com o ácido bórico praticamente não exercendo ação tamponante. Para banhos contendo glicerol e ácido bórico (Zn²⁺ + 0,52 M glicerol) observou-se uma pequena ação tamponante destes compostos mostrando que os mesmos não formam efetivamente complexo entre si [74,75]. Já para banhos contendo sorbitol e ácido bórico houve uma forte ação tamponante devido a formação do complexo ácido bórico-sorbitol, sendo

necessário 6,6 mmol de NaOH para que o ponto de formação de hidróxido fosse atingido.

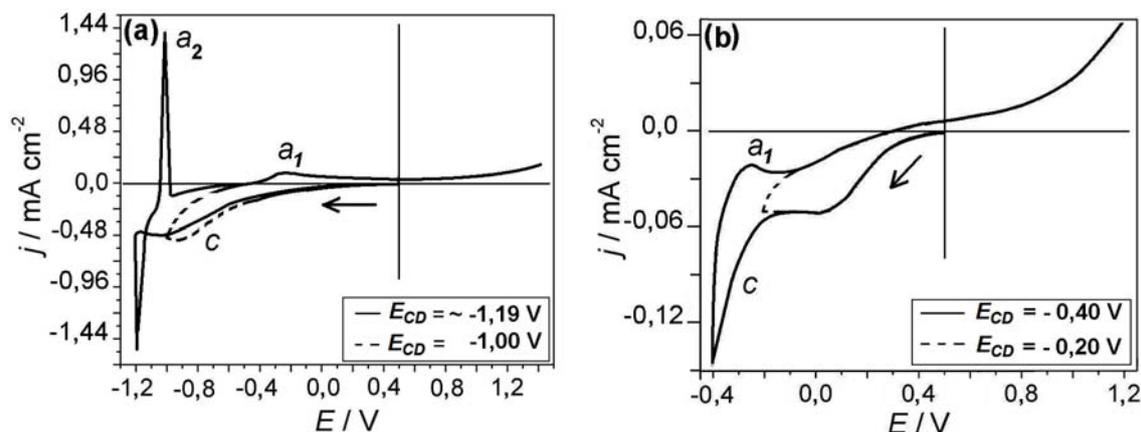
Conclui-se também, que não houve formação de complexos entre o Zn e o ácido bórico; ou glicerol; ou complexo ácido bórico-sorbitol, uma vez que, o pH no qual ocorreu a precipitação de hidróxido de Zn foi praticamente igual em todos os casos (pH ~ 6,30). Desta forma, os resultados obtidos por medidas potenciométricas corroboram com aqueles observados por medidas voltamétricas, ou seja, o pH constante de banhos contendo sorbitol, após vários ciclos voltamétricos, deve-se a forte ação tamponante do complexo ácido bórico-sorbitol formado.

5.2- Estudo do processo de eletrodeposição do metal Zn a partir de banhos contendo sorbitol ou glicerol.

5.2.1- Estudo voltamétrico dos instantes que antecedem a deposição maciça do Zn, a partir de banhos sem poliálcoois.

O estudo potenciodinâmico dos instantes que antecedem a deposição maciça do Zn (Figuras 5.2 (a) e 5.2 (b), pág. 42) foi realizado com o objetivo de definir com precisão o início do processo de deposição de Zn e os potenciais de dissolução do mesmo, para tal estudo foi empregada a solução Zn1 (0,55M ZnSO₄ + 0,13M H₃BO₃). A importância em se definir os potenciais de dissolução dos metais puros, tanto do Zn quanto do níquel, deve-se ao fato que o estudo do processo de dissolução é uma das formas de se avaliar a formação de ligas. Assim, se durante a dissolução da liga ZnNi os potenciais de dissolução da mesma não coincidirem com aqueles obtidos para os metais puros, é de se esperar que tenha ocorrido a formação da liga. Ainda, o estudo, neste intervalo de potencial, foi realizado com intuito de observar

possíveis processos que antecedem a deposição maciça do Zn, os quais podem ter influências determinantes sobre o processo de deposição.



Figuras 5.2 (a) e (b): Curvas voltamétricas da solução Zn1 (sem os poliálcoois), para intervalo de potencial antes da deposição maciça do metal; a) $E_{CD} \sim -1,19$ V e $E_{CD} = -1,00$ V e b) $E_{CD} = -0,40$ V e $E_{CD} = -0,20$ V; $\nu = 10$ mV s⁻¹.

Observa-se nas Figuras 5.2 (a) e 5.2 (b) a presença de uma “onda catódica” c antes da deposição maciça do Zn ($E_{ID} \cong -1,18$ V). A formação desta onda ocorre para potenciais mais negativos que $-0,20$ V, como pode ser visto na Figura 5.2 (b). Observa-se também, que na varredura reversa o pico anódico a_2 corresponde à dissolução do Zn, uma vez que, este pico só é observado para varreduras direta (varredura no sentido negativo de potencial) com potencial de corte de deposição (E_{CD}) mais negativos que $-1,18$ V. Já o surgimento do pico anódico a_1 esta diretamente relacionado à formação da onda c , como pode ser observado nas Figuras. Deste modo, passou-se então a investigação e caracterização destes picos.

Os possíveis processos relacionados ao surgimento da onda *c* seriam: deposição de Zn a subpotencial (UPD – Underpotential Deposition); adsorção de espécies do banho e/ou reações de redução (hidrogênio ou oxigênio).

A formação da onda *c* não pode ser relacionada à deposição de Zn a subpotencial uma vez que a densidade de carga (*q*) da onda foi de 24,1 mC cm⁻², enquanto que para a deposição de uma monocamada de Zn a *q* é ~ 460 μC cm⁻² [9]. A deposição maciça de Zn também pôde ser descartada, pois como observado na Figura 5.3 soluções compostas apenas de 0,13 M de ácido bórico também apresentaram o mesmo processo.

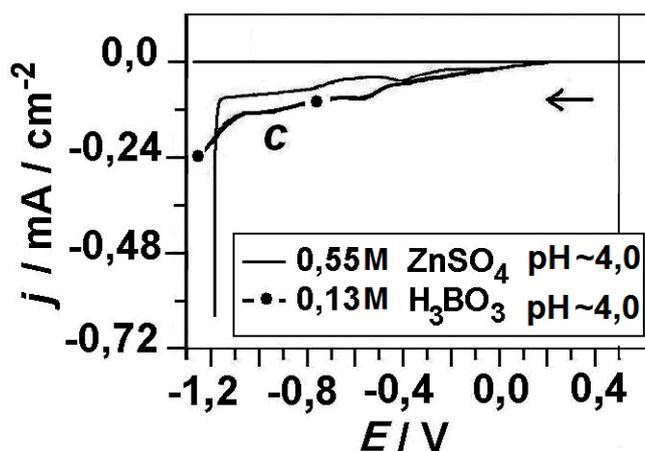


Figura 5.3: Curvas voltamétricas das soluções 0,55 M de ZnSO₄ (pH ~ 4,0) e 0,13 M H₃BO₃ (pH ~ 4,0), para intervalo de potencial antes da deposição maciça do metal Zn; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Já a adsorção de espécies do banho, como íons boratos, no presente estudo pode ser desconsiderada, uma vez que o pH do banho era de ~ 3,00 e neste pH a dissociação do ácido bórico é negligente ($K_a = 6,4 \times 10^{-10}$) [74,75] predominando o ácido bórico na forma não dissociada. Alguns autores [9,48,52] consideram a adsorção de ácido bórico durante processo de

deposição. Porém, a Figura 5.3 mostra que a onda *c* ocorre também para o banho 0,55 M de ZnSO₄.

Outro fenômeno que estaria relacionado ao surgimento da onda *c* seria a adsorção de hidrogênio e/ou a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Já o pico anódico *a*₁ estaria relacionado à dessorção e/ou a reação de oxidação do hidrogênio molecular. Para avaliar estas possibilidades foi empregada a varredura de potencial em diferentes velocidades (Figura 5.4 (a)), sendo este, o principal teste sugerido pela literatura [77].

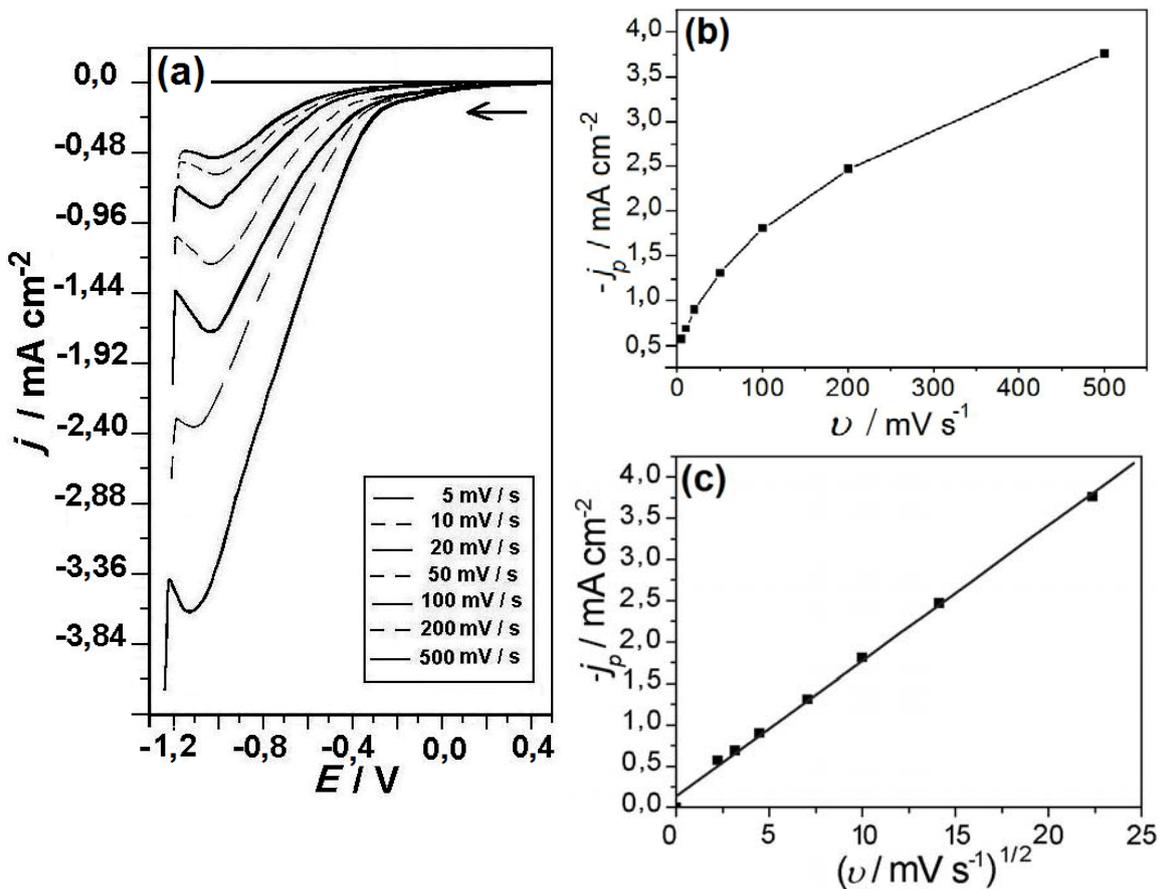


Figura 5.4 (a) – (c): a) Curvas voltamétricas da solução Zn1 para diferentes velocidades de varredura (ν): 5, 10, 20, 50, 100, 200 e 500 mV s^{-1} ; b) densidade de corrente de pico (j_p) versus ν , e c) j_p versus $\nu^{1/2}$.

Segundo a literatura [50,74] quando se tem processos de adsorção a densidade de corrente de pico (j_p) é diretamente proporcional a velocidade de varredura (ν), ao passo que para processos controlados por difusão têm-se que j_p é diretamente proporcional a $\nu^{1/2}$. Plotando-se então j_p contra ν e $\nu^{1/2}$ (Figuras 5.4 (b) e 5.4 (c)) conclui-se que o processo relacionado ao surgimento da onda c é controlado por difusão (Figura 5.2 (c)), não sendo portanto um fenômeno de adsorção.

Para avaliar se a onda c estaria relacionada à RDH realizou-se: voltametrias com eletrodo de disco rotatório (EDR); voltametrias reversas com diferentes velocidades de varredura e avaliação da intensidade da onda c em função do pH das soluções.

Realizando-se medidas voltamétricas do banho Zn1 (Figura 5.5) no intervalo de potencial de interesse, observa-se claramente uma dependência entre a área da onda c com a concentração de H^+ , ou seja, quanto maior a concentração de H^+ , maior a área (maior carga) da onda c , mostrando que o processo deve-se ao desprendimento de H_2 , porque quanto maior a concentração de H^+ , maior a taxa de evolução de H_2 [6].

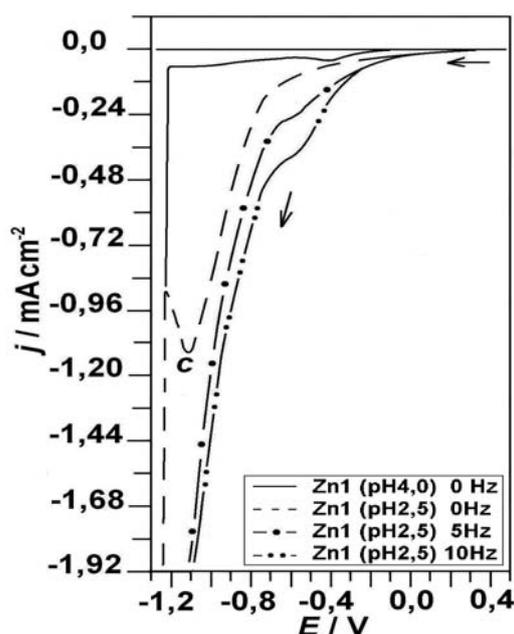


Figura 5.5: Curvas voltamétricas da solução Zn1, com pH 4,0 e 2,5, com EDR a 0, 5 e 10 Hz; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados obtidos por EDR (Figura 5.5) mostram mais uma vez que o surgimento da onda c pode ser atribuído ao desprendimento de H_2 . Quando a varredura de potencial foi realizada com o eletrodo de trabalho na condição estática, houve a formação de bolhas de H_2 sobre a superfície do mesmo diminuindo a sua área efetiva. Como resultado houve a formação da onda c . Quando porém, se aplicou rotação ao eletrodo a onda c não foi formada, porque nesta condição não houve o acúmulo de bolhas de H_2 sobre a superfície do eletrodo de Pt.

Para demonstrar que o pico a_1 devia-se a reação de oxidação de hidrogênio realizou-se voltametrias à diferentes velocidades de varredura e registrando-se as cargas de redução e oxidação em função das velocidades de varredura (Figura 5.6).

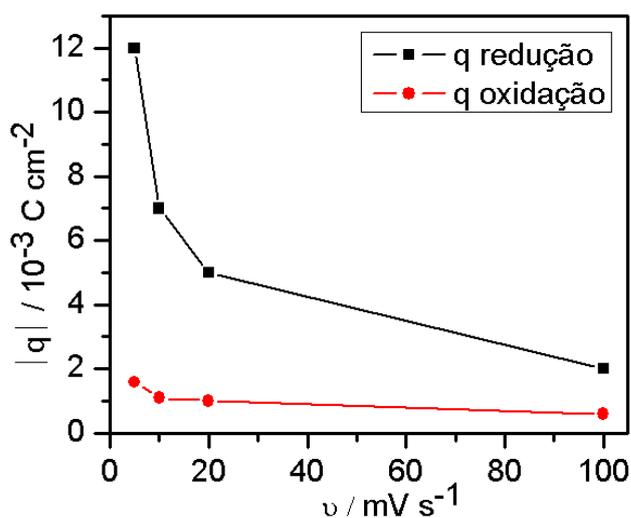


Figura 5.6: Densidades de carga (q) de redução (onda c) e oxidação (pico a_1) em função das velocidades de varredura, para processos a partir da solução Zn1.

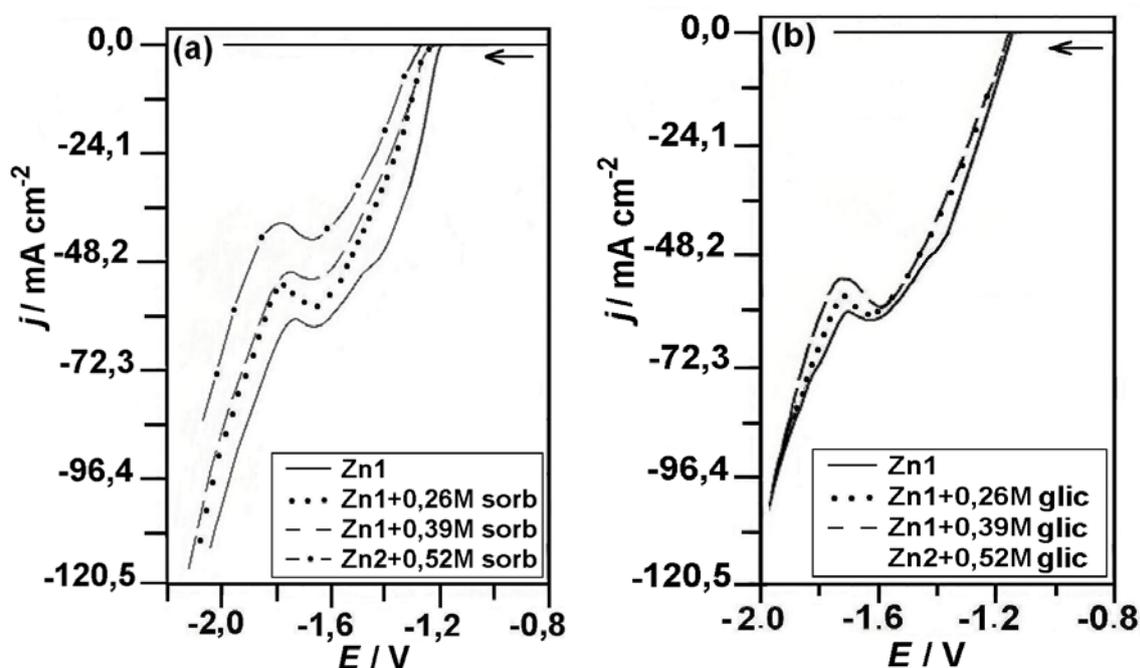
Observa-se na Figura 5.6 que as q de oxidação foram praticamente constantes. Estes valores constantes da q anódica deve-se a difusão constante do H_2 em direção ao seio da solução. Assim, para baixas velocidades de varredura (2 mV s^{-1}) houve maior redução de H^+ e conseqüentemente maior produção de H_2 , o que deveria resultar numa maior carga de oxidação, porém, deve-se lembrar que nesta condição houve também maior tempo para o H_2 se difundir da superfície do eletrodo para o seio da solução.

Conclui-se destes estudos que, a onda c e o pico a_1 estão relacionados a reações de redução e oxidação de hidrogênio, enquanto que, a deposição maciça do Zn iniciou-se em $-1,18 \text{ V}$ com o pico de dissolução a_2 ($\cong -1,0 \text{ V}$) correspondendo a sua dissolução.

5.2.2- Estudo potenciodinâmico do processo de deposição e dissolução na ausência e presença de diferentes concentrações de sorbitol ou glicerol.

As Figuras 5.7 (a) e 5.7 (b), pag. 48, apresentam as curvas voltamétricas de deposição de Zn, a partir do banho Zn1 (ou Zn2) sem e com diferentes concentrações de sorbitol (Figura 5.7 (a)) e glicerol (Figura 5.7 (b)). Observa-se por meio desta Figura um deslocamento do potencial inicial de deposição (E_{ID}) de Zn, para valores mais negativos, com o aumento na concentração de sorbitol, sendo este deslocamento de aproximadamente 50 mV para concentração máxima ($0,52 \text{ M}$). Houve também uma diminuição significativa na densidade de corrente de deposição (j_D) do Zn com o aumento na concentração de sorbitol. Para concentração de $0,52 \text{ M}$ sorbitol a queda em j_p foi da ordem de 30% . Deste modo, tanto o deslocamento no potencial inicial de deposição quanto a queda na cinética de deposição de Zn, para banhos contendo sorbitol, deve-se provavelmente a adsorção do complexo ácido

bórico-sorbitol [56,57]. Além disto, as diferentes morfologia dos eletrodepósitos também podem levar a mudanças na j , ou seja, depósitos mais rugosos apresentam maior área efetiva.



Figuras 5.7 (a) e (b): Curvas voltamétricas de deposição maciça de Zn obtidas a partir das soluções: a) Zn1, Zn1 + 0,26 M sorb., Zn1 + 0,39 M sorb., Zn2 + 0,52 M sorb.; b) Zn1, Zn1 + 0,26 M glic., Zn1 + 0,39 M glic. ou Zn2 + 0,52 M glic. (composição dos banhos ver pág. 32); $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Diferentemente dos banhos contendo sorbitol, para banhos contendo glicerol não houve mudança significativa na termodinâmica e na cinética do processo de deposição (Figura 5.7 (b)). Isto deve-se ao fato que para banhos contendo glicerol não houve a formação do complexo bórico-glicerol, porque nestes banhos o pH foi ajustado para 3,00, inibindo a formação do complexo. Assim, o ácido bórico e o glicerol encontravam-se em solução na forma livre.

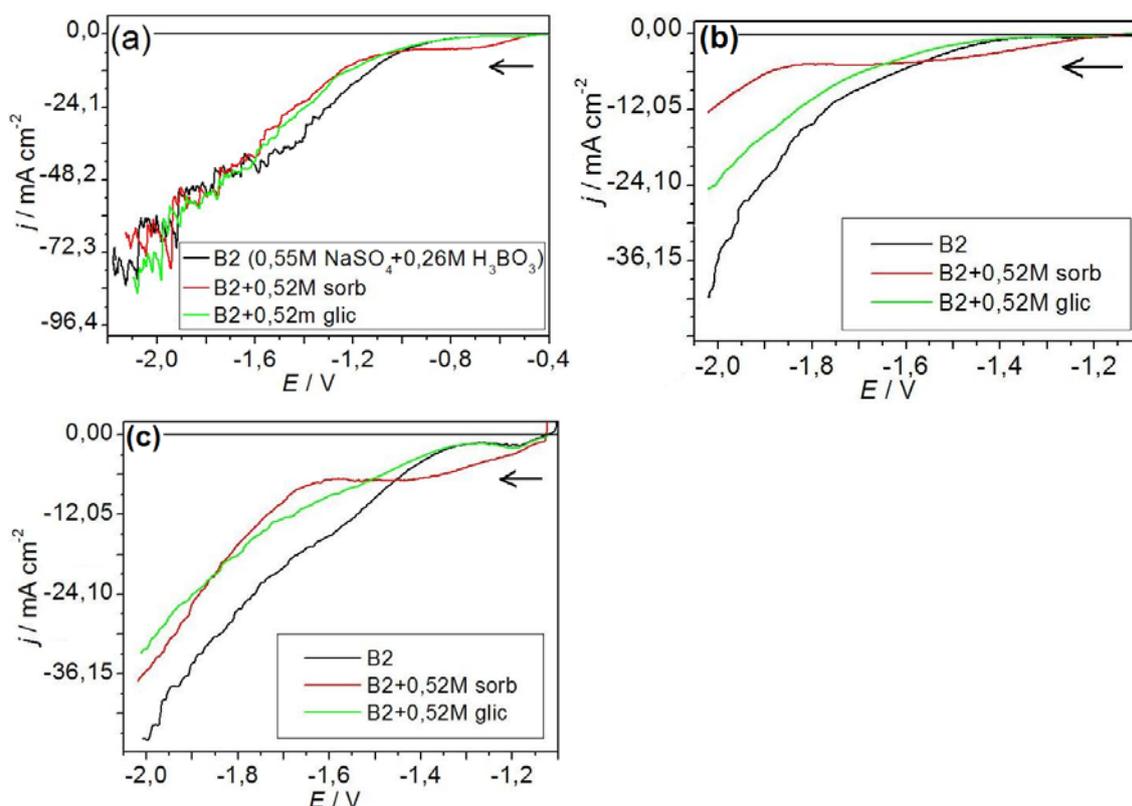
5.2.3- Cálculo da eficiência eletroquímica (EE) do processo de eletrodeposição do Zn.

Previamente aos estudos para calcular a EE do processo de eletrodeposição de Zn, realizou-se voltametrias das soluções “branco” (B2, B2 + 0,52M de sorbitol ou glicerol, ver pág. 32) para avaliar o efeito dos poliálcoois sobre a RDH. O pH das soluções branco foi ajustado para 3,0 a fim de se eliminar a variável relacionada à concentração de H^+ .

As Figuras 5.8 (a) à 5.8 (c), apresentam as curvas voltamétricas das soluções “brancos” sobre eletrodos de Pt, Zn maciço e eletrodepósito de Zn. O eletrodepósito de Zn foi utilizado buscando-se estudar a RDH numa condição mais próxima da realidade. As medidas voltamétricas sobre o eletrodepósito de Zn foram totalmente repetitivas. As condições de obtenção do eletrodepósito foram: Zn2 + 0,52M de sorbitol (solução de deposição), $E_D = -1,85$ V e $q = 4$ C cm^{-2} .

Por meio da Figura 5.8 (a) observa-se que antes do início da deposição do Zn já havia RDH, sendo esta mais intensa para banhos contendo sorbitol. Após a deposição do Zn a intensidade da RDH caiu porque o Zn deslocou a RDH para sobrepotenciais mais negativos (Figura 5.8 (b)) e ainda, sobre eletrodepósitos de Zn a intensidade da RDH apresentou um valor intermediário entre os valores observados para RDH sobre Pt e Zn maciço.

Analisando-se a influência da composição do banho sobre a RDH observa-se que sobre platina, exceto no início da varredura, a composição do banho não teve influência. Sobre substrato de Zn maciço a solução contendo sorbitol apresentou a menor RDH, à sobrepotenciais mais negativos que -1,70 V, e sobre eletrodepósitos de Zn praticamente não houve diferença entre os banhos contendo sorbitol ou glicerol, para sobrepotenciais mais negativos que -1,40 V.



Figuras 5.8 (a) – (c): Curvas voltamétricas das soluções “branco” B2, B2 + 0,52 M de sorbitol ou glicerol, todas com pH ~ 3,0, sobre: a) eletrodo de Pt; b) eletrodo maciço de Zn e c) eletrodepósito de Zn; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A EE do processo de eletrodeposição de Zn foi obtida por meio da relação: $EE = (q_{\text{dis}} / q_{\text{dep}}) \times 100 \%$. Os depósitos foram obtidos potenciostaticamente para diferentes E_D , com 40 s de deposição, a partir dos banhos sem e com sorbitol ou glicerol (Figura 5.9, pág. 51). A dissolução dos depósitos foi realizada em solução de NH_4Cl , pH 2,0, empregando-se a técnica voltamétrica, a 30 mV s^{-1} . A velocidade de 30 mV s^{-1} foi escolhida de modo a evitar a dissolução química dos eletrodepósitos de Zn, uma vez que para 10 mV s^{-1} foi observado dissolução química dos mesmos.

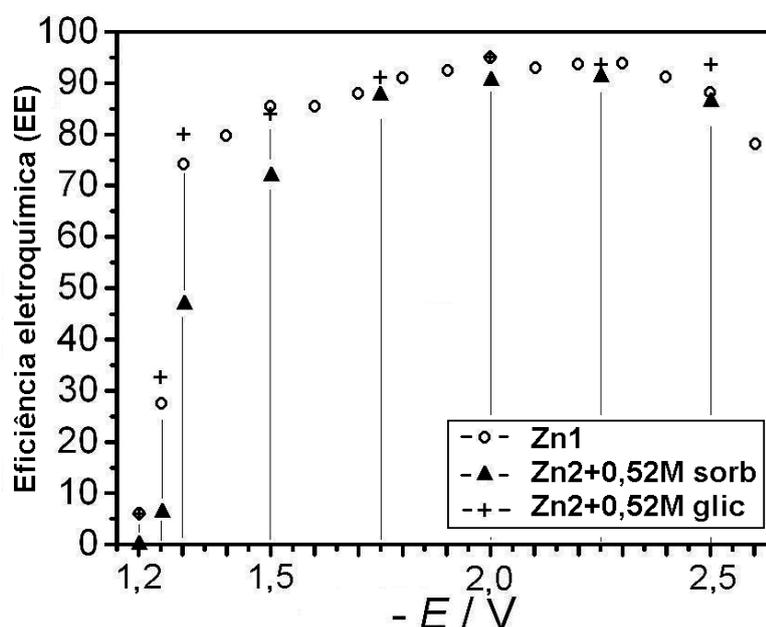


Figura 5.9: EE do processo de eletrodeposição de Zn, obtidos potenciostaticamente para diferentes potenciais de deposição (E_D), com 40 s de deposição, a partir dos banhos Zn1, Zn2 + 0,52 M de sorbitol, ou glicerol.

Observa-se por meio da Figura 5.9 que para os potenciais de -1,20 V e -1,25 V a EE foi baixa porque neste potencial a velocidade da reação de deposição de Zn é baixa, enquanto que a RDH é alta. Os valores da EE obtidos nestes potenciais concordam com os resultados das soluções brancas, ou seja, soluções contendo sorbitol a RDH é mais intensa, resultando numa EE menor.

Para potenciais mais negativos que -1,30 V a EE aumentou porque neste potencial a velocidade de deposição de Zn é alta, enquanto a RDH diminui devido a mesma ocorrer sobre o eletrodépósito de Zn formado. Observa-se também que para potenciais mais negativos que -1,50 V a EE praticamente não variou em função da composição do banho, estando de acordo com os estudos da solução branco (Figura 5.8 (c)). Para potenciais mais negativos que

-2,50 V não foi possível calcular a EE devido a formação de eletrodépósitos dendritos, que se desprendiam do eletrodo durante o processo de dissolução.

Para avaliar se a presença dos poliálcoois estariam levando a formação de depósitos de Zn com diferentes estruturas, aplicou-se a técnica da voltametria reversa para diferentes potenciais de corte de deposição (E_{CD}), -1,30 V, -1,55 V e -1,85 V. A Figura 5.10, que apresenta as curvas voltamétricas de deposição e dissolução de Zn, a partir das soluções Zn1 e Zn2 + 0,52 M sorbitol, para o E_{CD} de -1,85 V.

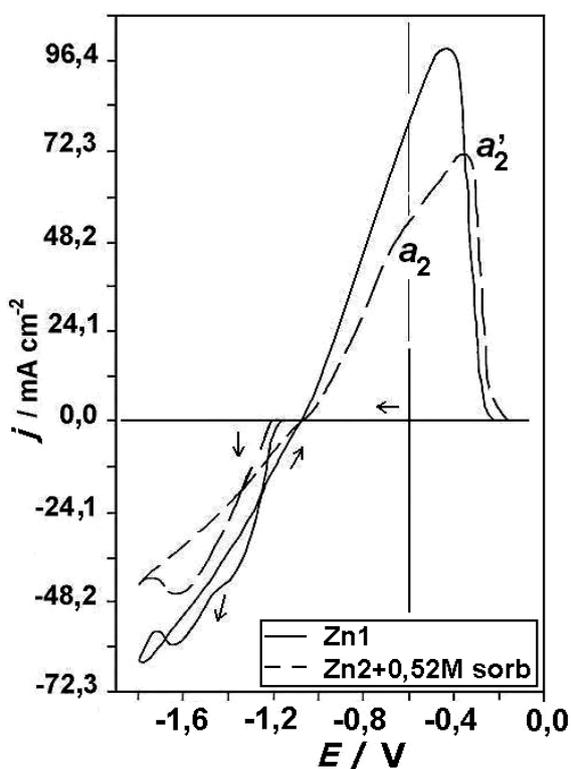


Figura 5.10: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução dos depósitos de Zn, com E_{CD} de -1,85 V, obtidos a partir das soluções: Zn1, Zn2 + 0,52M sorbitol; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Como pode ser observado na Figura 5.10, para banhos contendo sorbitol houve um pequeno deslocamento de $\cong 50 \text{ mV}$ do pico de dissolução na direção positiva, indicando que o depósito formado é mais estável ou o complexo bórico-sorbitol dificulta a dissolução do mesmo. Os voltamogramas

de dissolução dos eletrodepósitos de Zn obtidos a partir de banhos contendo glicerol foram similares àqueles obtidos a partir de banhos sem poliálcool. Para os demais potenciais de corte (-1,30 V, -1,55 V), os voltamogramas de dissolução dos eletrodepósitos de Zn apresentam o mesmo perfil da Figura 5.10.

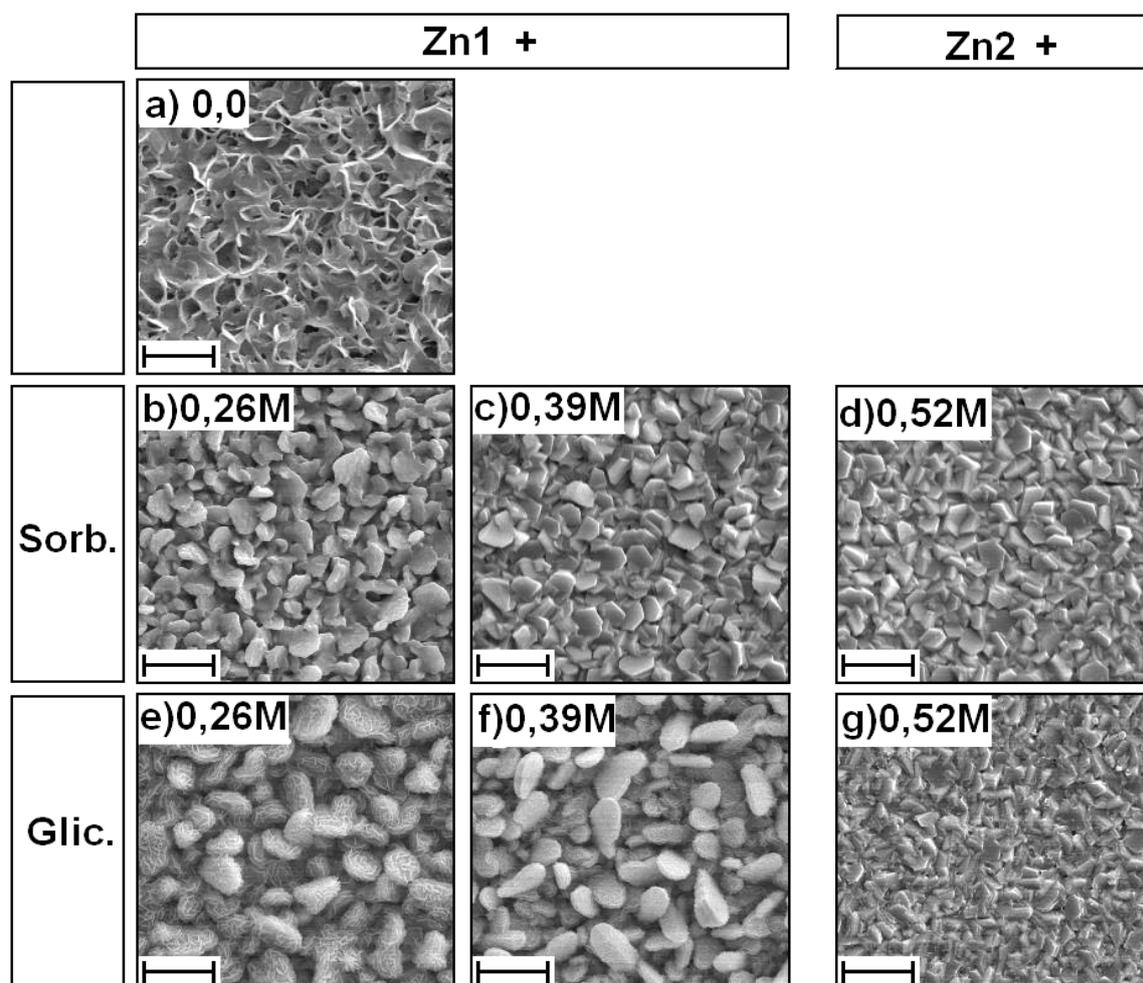
Desta forma, conclui-se que a presença dos poliálcoois no banho não exerceu nenhuma influência na possível formação de diferentes fases de Zn. Observa-se que sempre ocorreu a formação de uma única fase Zn como pode ser observado no voltamograma de dissolução. Estes resultados corroboram com a literatura [3].

5.3- Análise morfológica dos depósitos de Zn por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os depósitos de Zn, submetidos à análises morfológicas empregando-se a técnica de MEV (Figuras 5.11 (a) a 5.11 (g), pág. 55), foram obtidos potenciostaticamente com salto de potencial de -0,60 V para -1,85 V e q de 4 C cm⁻², a partir de banhos de Zn sem e com os poliálcoois sorbitol ou glicerol.

Por meio das Figuras 5.11 (a) a 5.11 (g), observa-se que depósitos de Zn obtidos a partir de banhos contendo poliálcoois apresentaram estrutura granular, com contorno de grãos bem definidos (Figuras 5.11 (b) a 5.11 (g)), enquanto que, depósitos obtidos do banho Zn1 (sem poliálcoois), não apresentou contornos de grãos bem definidos, com depósitos não compactos e com aspecto esponjoso (Figura 5.11 (a)). Observa-se que depósitos obtidos de banhos contendo sorbitol apresentaram cristalitos de formas hexagonais, não ocorrendo mudança significativa na morfologia dos depósitos em função das diferentes concentrações de sorbitol (Figuras 5.11 (b) a 5.11 (d)), com o

tamanho médio dos grãos de $\cong 2 \mu\text{m}$. De qualquer modo, dentre estes, o depósito obtido do banho contendo 0,52 M foi o mais compacto.



Figuras 5.11 (a) – (g): Micrografias dos depósitos de Zn obtidos potenciostaticamente de -0,6 V para -1,85 V, $q = 4 \text{ C cm}^{-2}$, a partir das soluções: (a) Zn1, (b) Zn1 + 0,26 M sorb., (c) Zn1 + 0,39 M sorb., (d) Zn2 + 0,52 M sorb.; (e) Zn1 + 0,26 M glic., (f) Zn1 + 0,39 M glic., (g) Zn2 + 0,52 M glic.; 5.000 x; (4 μm).

Para depósitos obtidos a partir de banhos contendo glicerol (Figuras 5.11 (e) a 5.11 (g)), os cristalitos formados não apresentaram uma forma definida. Houve apenas uma diminuição no tamanho dos grãos de Zn, de $\cong 3 \mu\text{m}$ para $\cong 1 \mu\text{m}$, com o aumento na concentração deste poliálcool no banho.

De modo geral, observa-se que depósitos obtidos a partir de banhos contendo de 0,26 ou 0,39 M de sorbitol (Figuras 5.11 (b) e 5.11 (c)) apresentaram menor tamanho de grãos de Zn, $\cong 2 \mu\text{m}$, em relação àqueles obtidos a partir das mesmas concentrações de glicerol (Figuras 5.11 (e) e 5.11 (f)), $\cong 3 \mu\text{m}$. Para concentração de 0,52 M de ambos os poliálcoois, obteve-se os melhores depósitos, com menores tamanhos de grãos, sendo que, o glicerol (Figura 5.11 (g)) apresentou melhor efeito abrillantador em relação ao sorbitol (Figura 5.11 (d)). Por último, pode-se concluir que a adição de sorbitol ou glicerol ao banho de eletrodeposição de Zn foi benéfica, uma vez que os depósitos obtidos foram mais compactos.

5.4- Efeito do pH sobre o processo de eletrodeposição de Zn.

Em processos de eletrodeposição o pH do banho tem influência sobre o potencial de descarga de hidrogênio, na taxa de hidrogênio adsorvido no depósito, precipitação de compostos básicos, adsorção de compostos e no equilíbrio de complexos. Para banhos contendo apenas os íons metálicos simples o efeito do pH é menos pronunciado [3]. Assim, nesta seção são apresentados resultados (voltamétricos e análise morfológica), obtidos a partir da solução $\text{Zn}^{2+} + 0,52 \text{ M}$ sorbitol, para três pHs, 2,40, 3,95 e 5,60. Esta solução foi escolhida já que o pH da mesma foi constante após vários ciclos voltamétricos (pág. 38).

A Figura 5.12 apresenta as curvas de deposição e dissolução de Zn, com E_{CD} de -1,85 V, obtidas a partir da solução $\text{Zn}^{2+} + 0,52 \text{ M}$ de sorbitol para os

pH 2,40; 3,95 e 5,60. Observa-se que o pH praticamente não alterou a cinética do processo de deposição, modificando apenas a termodinâmica. Para soluções com pH 3,95 e 5,60 o potencial inicial de deposição foi o mesmo ($E_{ID} \cong -1,18$ V), mas para solução com pH 2,40 houve um deslocamento de cerca de 30 mV para valores mais negativos ($E_{ID} = -1,21$ V). O deslocamento no potencial inicial de deposição esta diretamente associado à mudança no pH. Desta forma, o deslocamento deve-se à competição por sítios ativos entre os íons Zn^{2+} e H^+ , na superfície catódica, corroborando com a literatura [9].

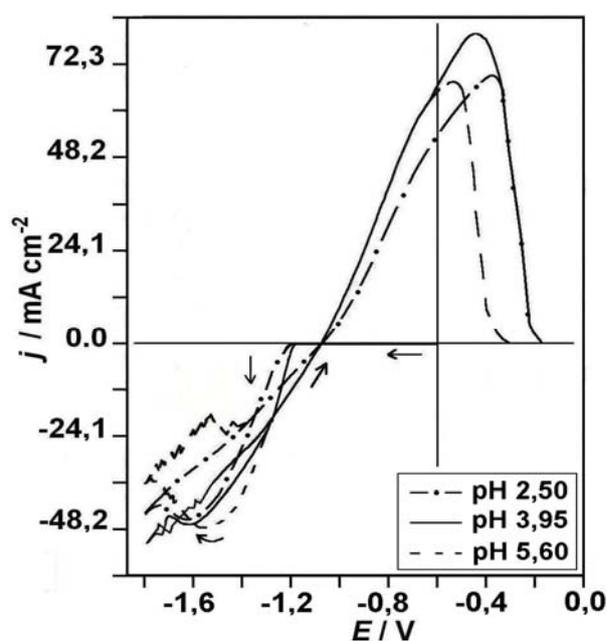
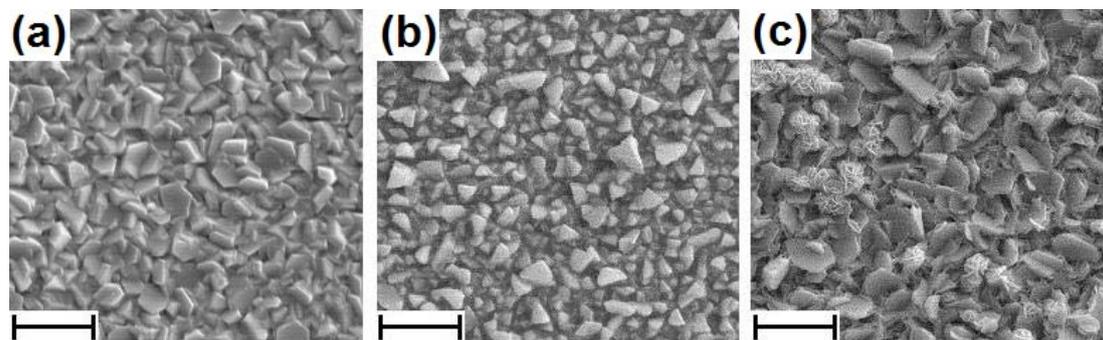


Figura 5.12: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução dos depósitos de Zn, com E_{CD} de -1,85 V, obtidos a partir da solução Zn^{2+} + 0,52 M sorbitol para diferentes pH: 2,40; 3,95 e 5,60; $\nu = 10$ mV s^{-1} .

As Figuras 5.13 (a) a 5.13 (c) apresentam as micrografias dos depósitos de Zn obtidos a partir da solução Zn^{2+} + 0,52 M sorbitol para diferentes pH, 2,50, 3,95 e 5,60.



Figuras 5.13 (a) – (c): Micrografias dos depósitos de Zn obtidos potenciostaticamente de $-0,6$ V para $-1,85$ V, $q = 4$ C cm⁻², a partir da solução Zn²⁺ + 0,52 M sorbitol para diferentes pH: a) 2,50 b) 3,95 e c) 5,60; 5.000 x; —|— (4 μm).

O estudo morfológico dos depósitos de Zn obtidos a partir de soluções com diferentes pH, demonstrou que com o aumento do pH do banho de deposição houve também um aumento no tamanho dos grãos de Zn (Figuras 5.13 (a) a 5.13 (c)), sendo que, o depósito obtido da solução com pH 5,60 não apresentou contorno de grãos bem definidos, com cristaltos dendritos (Figura 5.13 (c)). Para banhos com valores de pH menores que $\cong 4,0$, os eletrodepósitos foram mais compactos e lisos. Isto deveu-se provavelmente a reação de RDH, paralela ao processo deposição, com efeito nivelador, como observado por outros autores [78]

Capítulo 6

Resultados e discussão do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni, sobre Pt, a partir de banhos contendo sorbitol, manitol ou glicerol. Caracterização química, morfológica e estrutural dos depósitos.

6.1- Estudo da química dos banhos de eletrodeposição da liga Zn-Ni, sem e com sorbitol ou glicerol.

O estudo da química dos banhos de eletrodeposição da liga Zn-Ni, teve como principal objetivo observar a possível formação de complexos entre os íons Zn^{2+} , ou Ni^{2+} , e as demais espécies em solução. Para isto, observou-se se o potencial inicial de deposição (E_{ID}) da liga mudava para os diferentes banhos, também foram feitas medidas potenciométricas dos banhos. Medidas espectrofotométricas (UV) já haviam sido realizadas para os banhos Ni^{2+} [56] e demonstraram que o poliálcool sorbitol, manitol ou glicerol não complexa os íons Ni^{2+} , estando estes íons na forma de aquo-complexo $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Para soluções de Zn^{2+} não foi possível avaliar se houve ou não a formação de complexo entre os íons Zn^{2+} e os poliálcoois, por meio da técnica espectrofotométrica (UV), já que as soluções de Zn^{2+} são incolores.

Uma das formas de se avaliar a formação de complexos entre os íons metálicos e as demais espécies em solução, se dá por meio da observação do E_{ID} . Caso ocorra a formação de complexo, haverá uma mudança no valor do E_{ID} , geralmente para valores mais negativos. Em nossos estudos não foi observada nenhuma mudança do E_{ID} da liga, -1,15 V, de processos obtidos a partir dos diferentes banhos, como pode ser observado nas Figuras 6.2 (a) à 6.2 (c), pág. 63. As mudanças observadas estavam sempre dentro do erro

experimental de 20 mV. Desta forma, conclui-se que não houve formação de complexo entre os íons Zn^{2+} , ou Ni^{2+} , e o poliálcool sorbitol ou manitol.

Avaliou-se também a variação do pH dos banhos, com o tempo de preparo dos mesmos e em função do número de ciclos voltamétricos aplicados. Os resultados mostraram que os banhos são estáveis com o tempo, uma vez que, o pH dos mesmos permaneceram constante e as soluções apresentaram-se sempre límpidas. No anexo são apresentadas as curvas voltamétricas de deposição da liga que também demonstra a estabilidade dos banhos com o tempo.

Porém, quando mediu-se o pH dos banhos em função do número de deposições voltamétricas (de -0,6 V a -1,8 V) observou-se uma queda nos valores de pH para os banhos de deposição ZnNi1 e ZnNi1 (ou ZnNi2) + glicerol. Inicialmente o pH destes banhos era: ZnNi1, pH ~ 4,05; ZnNi1 + 0,26 M glicerol, pH ~ 4,00; ZnNi1 + 0,39 M glicerol, pH ~3,94 e ZnNi2 + 0,52 M glicerol, pH ~3,88, mostrando que a formação do complexo entre o glicerol e o ácido bórico não foi efetiva [74,75]. Após 12 ciclos voltamétricos de deposição e dissolução, o pH dos banhos caiu para ~ 3,00, sendo este o pH de trabalho. Devido então ao baixo pH de trabalho, 3,00, pôde-se considerar que em banhos contendo ácido bórico e glicerol estes compostos encontraram-se livres em solução, sem formar complexos entre si. Já para banhos contendo ácido bórico e sorbitol, ou manitol, houve a formação de um complexo ácido entre o ácido bórico e o poliálcool [56,74].

6.2- Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni.

6.2.1- Voltametria de deposição e dissolução dos metais puros Zn ou Ni e da liga Zn-Ni a partir de banhos sem poliálcoois.

No estudo do processo de eletrodeposição de ligas metálicas a obtenção de voltamogramas de deposição e dissolução dos metais puros, e da liga, possivelmente formada, é de fundamental importância. Por meio dos voltamogramas é possível avaliar se houve ou não a formação da liga, fazer prognósticos se a liga é heterogênea, conhecer o E_{ID} da mesma, o número de etapas e o tipo de controle do processo de deposição, possíveis fenômenos de adsorção, etc. Deve-se salientar que as informações obtidas da análise de um voltamograma são apenas um indicativo, indício, sendo necessário o emprego de outras técnicas, como por exemplos difração de raios-X, espectrofotométricas (UV), etc, na correta descrição do fenômeno. Assim, um dos primeiros resultados obtidos por nós, no estudo da liga Zn-Ni, foram as curvas de deposição e dissolução dos eletrodepósitos dos metais puros Zn e Ni, e da liga Zn-Ni (Figura 6.1, pág. 61) a partir de banhos sem poliálcoois.

Por meio da Figura 6.1, observa-se que provavelmente houve a formação da liga Zn-Ni, uma vez que o E_{ID} da liga ($\cong -1,15$ V) não coincidiu com os potenciais de deposição dos metais puros Ni ($E_{ID} \cong -1,0$ V) e Zn ($E_{ID} \cong -1,18$ V). Assim, houve um deslocamento do potencial inicial de deposição do Zn em função da presença dos íons Ni. Esse deslocamento, como tem sido discutido na literatura [12,18], seria resultado da deposição do Zn sobre os “clusters” de Ni, que seriam formados primeiramente. Por outro lado o início da deposição da liga, à potenciais mais negativos em relação ao Ni, seria explicado pela inibição da deposição do Ni pelo Zn. Quando se iniciou a

varredura no sentido negativo de potencial os íons Zn^{2+} se adsorveram preferencialmente nos sítios ativos [12,18,19].

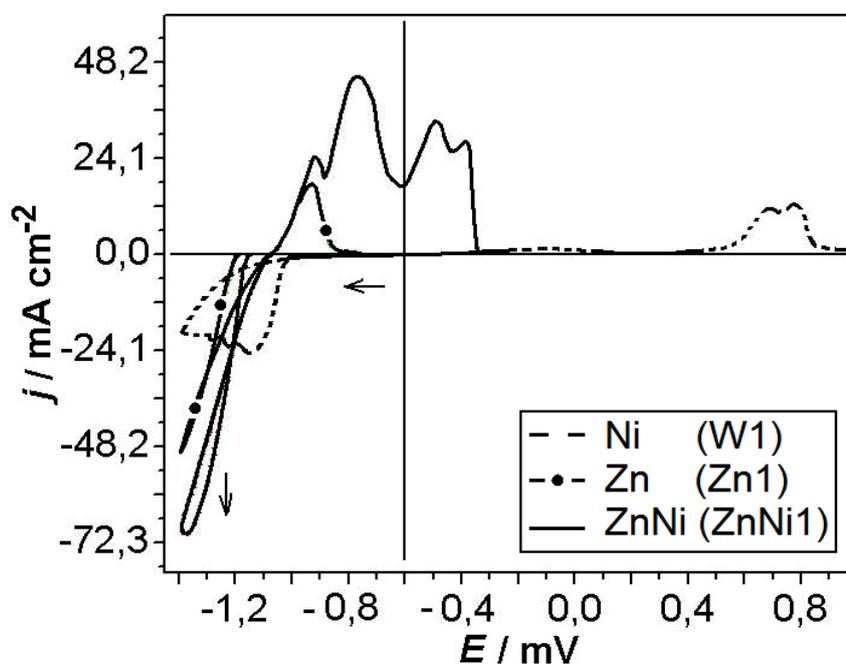


Figura 6.1: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução dos metais puros Zn e Ni, e da liga Zn-Ni, a partir de banhos sem poliálcoois: W1 = 0,22 M $NiSO_4$ + 0,33 M $NiCl_2$ + 0,13 M H_3BO_3 ; Zn1 e ZnNi1 (composição dos banhos ver pág. 32); $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

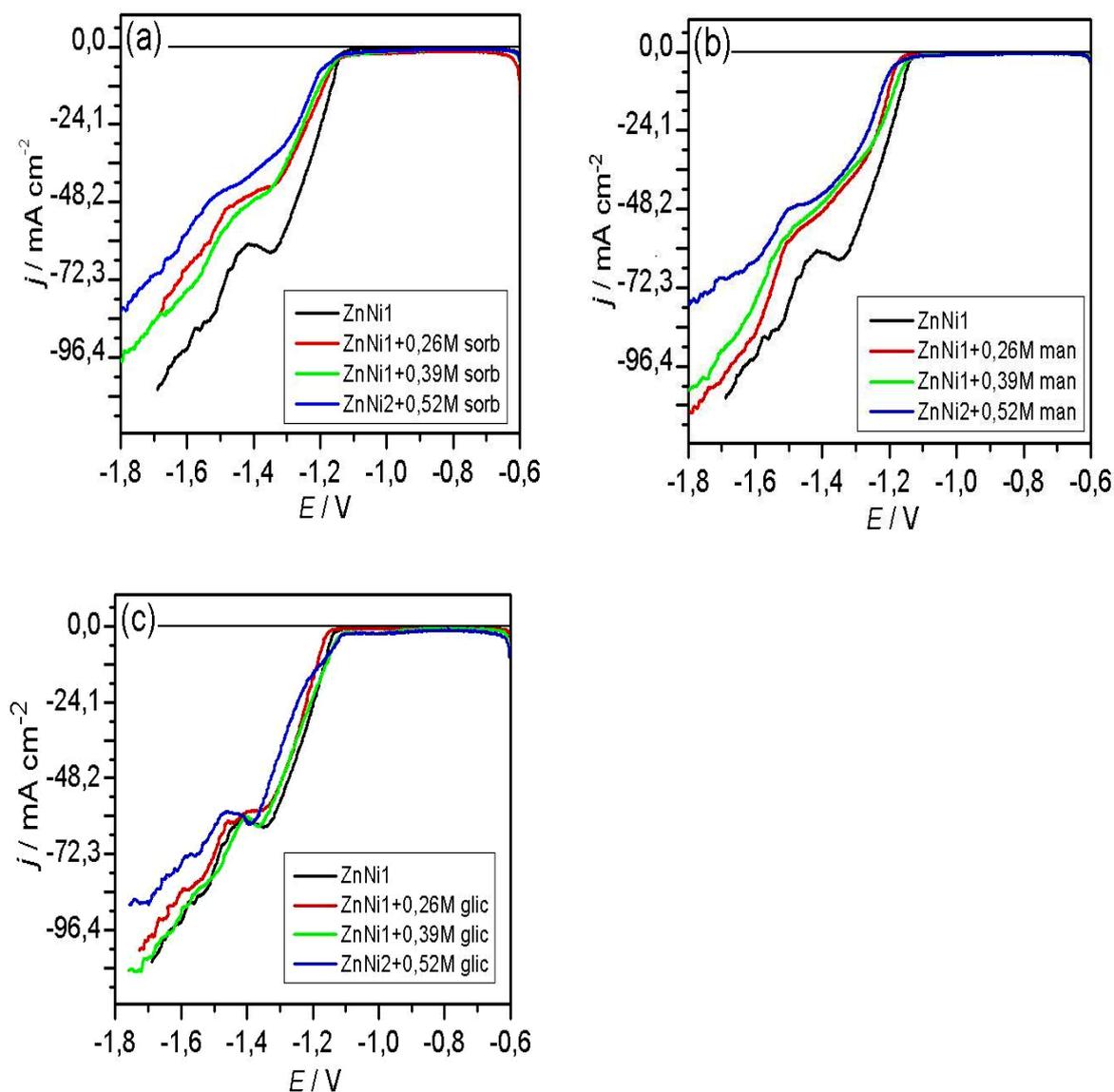
Outro fato que demonstra a formação da liga Zn-Ni são os voltamogramas de dissolução (parte anódica da Figura 6.1). Observa-se que o intervalo de potencial em que ocorreu a dissolução do eletrodepósito de Zn-Ni está entre o intervalo de potencial de dissolução dos metais puros Zn e Ni. Ainda, a liga formada era heterogênea (por possuir mais de um pico de dissolução), possuindo provavelmente alto conteúdo de Zn, já que parte do voltamograma de dissolução da liga se sobrepôs ao do Zn.

Será demonstrado na seção 6.3 (pág. 79) e seção 6.5 (pág. 88) por meio de análises de EDX e raios-X, que a liga obtida de fato é uma liga heterogênea e a codeposição dos metais Zn e Ni do tipo anômala. Lembrando mais uma vez que, a codeposição anômala ocorre devido principalmente à maior densidade de corrente de troca do Zn em relação ao Ni [18], ou seja, o Zn possui maior velocidade de deposição, e à adsorção preferencial de cátions Zn^{2+} sobre a superfície catódica em relação ao Ni^{2+} [12,18].

6.2.2- Voltamograma de deposição da liga Zn-Ni a partir de banhos contendo os poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol.

Nesta etapa do estudo, empregando-se a técnica potenciodinâmica, buscou-se observar qual o efeito dos poliálcoois sorbitol, manitol, ou glicerol, sobre o processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni, quando adicionados ao banho de eletrodeposição, ou seja, se estes compostos agiam como agentes complexantes ou aditivos.

As Figuras 6.2 (a) a 6.2 (c), pág. 63, apresentam as curvas de deposição voltamétrica da liga Zn-Ni a partir do banho sem e com 0,26 M, 0,39 M ou 0,52 M de sorbitol, manitol ou glicerol, em intervalo de potencial no qual ocorre a deposição maciça dos metais. Observa-se por meio da Figura 6.2 (c) que o aditivo glicerol praticamente não mudou os valores de densidade de corrente de deposição (j_D) da liga, indicando que este composto não se adsorveu na superfície catódica. Lembrando que o glicerol encontrava-se em solução na forma livre.



Figuras 6.2 (a) – (c): Curvas voltamétricas de deposição da liga Zn-Ni, obtidas a partir do banho sem poliálcoois, ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol ou c) glicerol, (composição dos banhos ver pág. 32); $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Para banhos contendo sorbitol (Figura 6.2 (a)), ou manitol (Figura 6.2 (b)), houve uma queda da j_D da liga com o aumento da concentração do poliálcool no banho, porém esta queda não foi sistemática. Para as

concentrações de 0,26 M (linha vermelha), ou 0,39 M (linha verde), de sorbitol, ou manitol, houve uma sobreposição das curvas de deposição. Recorrendo-se à estequiometria da reação de formação do complexo [56,74,75], veremos que 0,26 M ou 0,39 M de sorbitol (ou manitol) mais 0,13M de ácido bórico formam sempre 0,13M de complexo bórico-sorbitol (ou manitol). Assim, a queda na densidade de corrente esta diretamente ligada a formação do complexo ácido bórico-sorbitol, ou ácido bórico-manitol, que provavelmente se adsorveu na superfície catódica dificultando a deposição dos metais Zn e Ni. Para concentração máxima de complexo formado, 0,26 M, observa-se uma queda de $\cong 47\%$ na j_D , no potencial de -1,30 V. Assim, espera-se que depósitos obtidos a partir de banhos contendo sorbitol, ou manitol, apresentem morfologia com grãos mais refinados do que aqueles obtidos de banhos sem poliálcoois ou com glicerol. A literatura [56,57] demonstra que a queda na j_D está diretamente relacionada à mudança de morfologia, levando geralmente à obtenção de eletrodepósitos com tamanho de grãos mais refinados.

Como discutido na seção 6.1 (pág. 58) pode-se observar por meio das Figuras 6.2 (a) a 6.2 (c) que não houve mudança do E_{ID} da liga (-1,15 V) de processos obtidos a partir dos diferentes banhos, mostrando que não ocorreu a formação de complexo entre os íons Zn^{2+} , ou Ni^{2+} , e o poliálcoois sorbitol, manitol ou sorbitol adicionado ao banho.

6.2.3- Estudo da eficiência eletroquímica (EE) do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni.

Quando se desenvolve banhos para eletrodeposição de metais espera-se que os mesmos sejam estáveis e não tóxicos, e ainda, que o processo de eletrodeposição apresente alta EE levando a formação de depósitos com

qualidades desejadas a determinada aplicação. Assim, nesta seção são apresentados principalmente os resultados do efeito dos poliálcoois sobre a EE do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni. Estudos complementares para escolha da melhor condição de dissolução dos eletrodepósitos Zn-Ni e estudo das soluções “brancos” também são apresentados nesta seção.

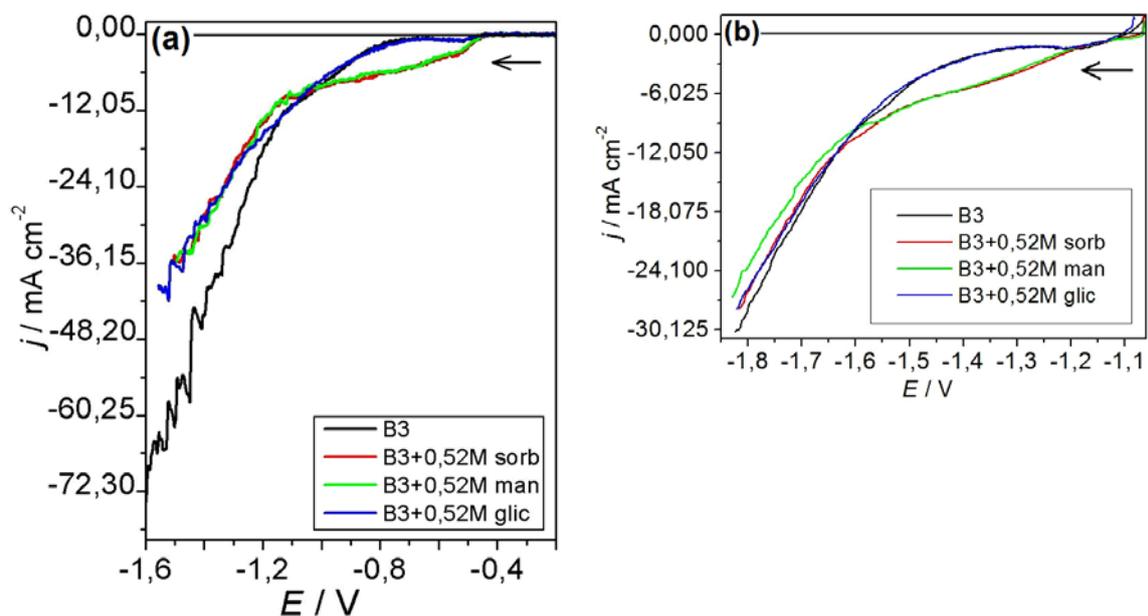
Primeiramente realizou-se voltametrias das soluções “branco” (B3, B3 + 0,52 M de sorbitol, manitol ou glicerol, ver pág. 32) para avaliar o efeito dos poliálcoois sobre a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). O pH das soluções branco foi ajustado para 3,0 a fim de se eliminar a variável relacionada à concentração de H^+ .

As Figuras 6.3 (a) e 6.3 (b), pág. 66, apresentam as curvas voltamétricas das soluções branco sobre eletrodos de Pt e eletrodepósito de Zn-Ni. O eletrodepósito de Zn-Ni foi utilizado buscando-se estudar a RDH numa condição mais próxima da realidade. As medidas voltamétricas sobre o eletrodepósito de Zn-Ni foram totalmente repetitivas. As condições de obtenção do eletrodepósito foram: Zn-Ni₂ + 0,52 M de manitol (solução de deposição), $E_D = -1,40$ V e $q = 4$ C cm⁻².

A Figura 6.3 (a) mostra que antes do início da deposição da liga Zn-Ni, -1,15 V, já havia RDH, sendo esta mais intensa para banhos contendo 0,52 M sorbitol (linha vermelha), ou manitol (linha verde). Após a deposição da liga Zn-Ni, Figura 6.3 (b), a intensidade da RDH caiu porque a liga formada continha grande porcentagem de Zn, que deslocou a RDH para sobrepotenciais mais negativos.

Analisando-se a influência dos poliálcoois sobre a RDH, observa-se que tanto sobre a Pt (Figura 6.3 (a)) quanto sobre eletrodepósito de Zn-Ni (Figura 6.3 (b)) inicialmente temos uma maior RDH para banhos contendo 0,52 M de sorbitol, ou manitol. Depois, à medida que o potencial tornou-se mais

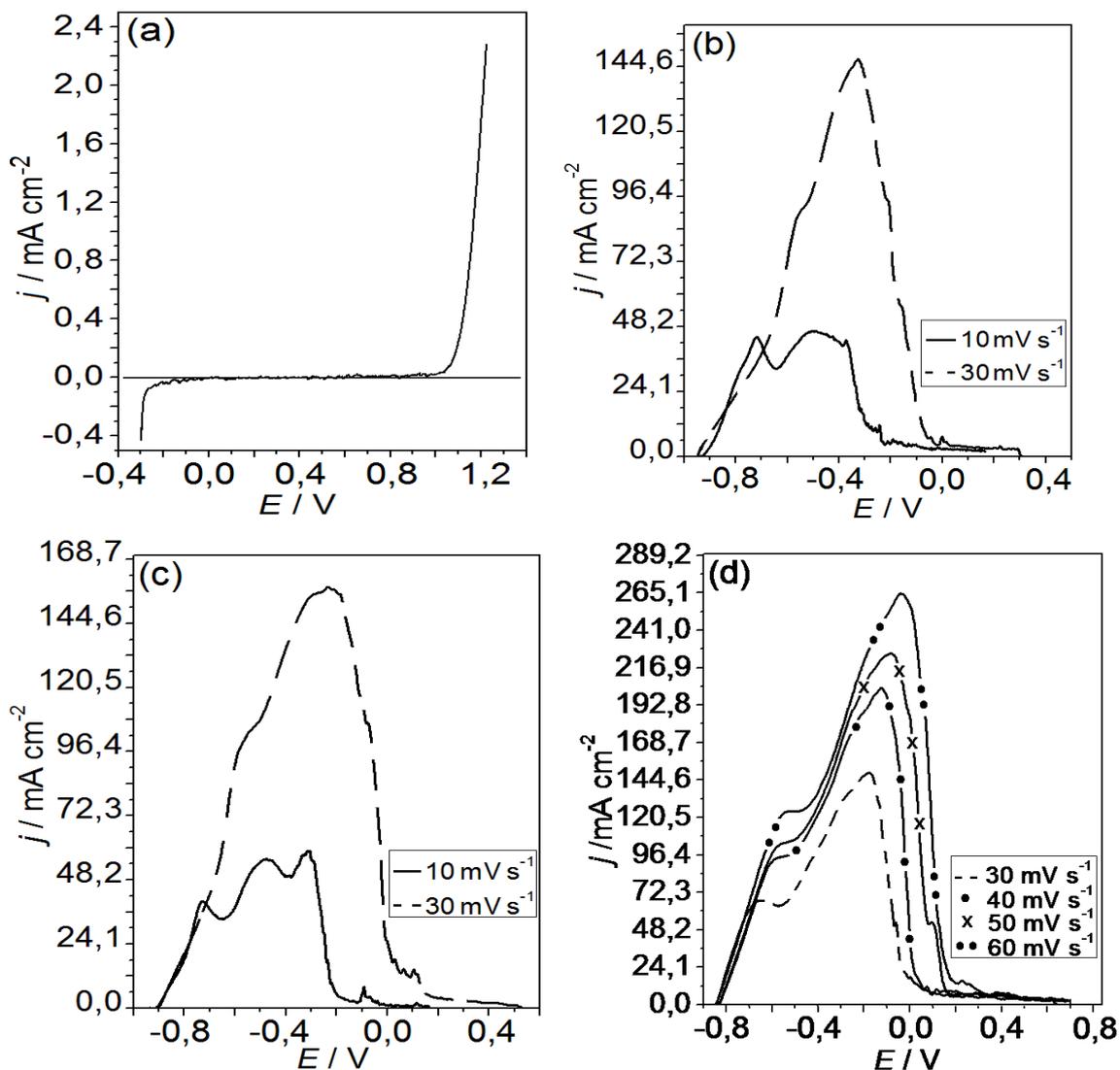
negativos houve uma sobreposição de todas as curvas. Então, pelo estudo das soluções branco espera-se que a EE do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni obtida de banhos contendo sorbitol ou manitol seja menor, em relação aos banhos sem poliálcool ou contendo glicerol, nos E_D próximos ao do E_{ID} da liga, -1,15 V.



Figuras 6.3 (a) e 6.3 (b): Curvas voltamétricas das soluções “branco” B3, B3 + 0,52 M de sorbitol, manitol ou glicerol, todas com pH \sim 3,0 sobre: a) eletrodo de Pt; e b) eletrodepósito de Zn-Ni; (composição dos banhos ver pág. 32); $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A EE do processo de eletrodeposição de Zn-Ni foi obtida por meio da relação: $EE = (q_{\text{dis}} / q_{\text{dep}}) \times 100 \%$. Para que esta relação seja verdadeira é necessário que a reação de dissolução ocorra com eficiência de 100 %, ou seja, o depósito tem que se dissolver totalmente, e eletroquimicamente. Deste modo, foi necessário definir quais as melhores condições de dissolução dos eletrodepósitos de Zn-Ni.

A definição de qual a melhor condição de dissolução foi feita por meio do cálculo da EE, a partir de eletrodepósitos obtidos nas mesmas condições de deposição, variando-se o pH da solução de dissolução NH_4Cl 1M, e a velocidade de varredura na dissolução (Figuras 6.4 (a) à 6.4 (c)). Neste caso considerou-se que a reação de deposição era totalmente repetitiva.



Figuras 6.4 (a) - (d): a) curvas voltamétricas da solução NH_4Cl 1M, pH 1,5 sobre Pt; curvas de dissolução dos eletrodepósitos de Zn-Ni em solução de NH_4Cl 1M, com diferentes pH: b) pH 2,0; c) pH 1,5 e d) pH 1,0, e para diferente ν (ver Figura).

Observa-se por meio da Figura 6.4 (a) que no intervalo de potencial no qual ocorreu a dissolução dos eletrodepósitos de Zn-Ni, não houve reação de oxidação paralela ao processo de dissolução.

A Figura 6.5 apresenta a EE do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni em função das diferentes condições de dissolução (diferentes pH da solução de NH_4Cl 1M e diferentes ν). Observa-se por meio da Figura 6.5 que a maior EE foi obtida para condição: NH_4Cl 1M, pH 1,5 com ν de 30 mV s^{-1} , sendo esta condição escolhida para dissolução dos eletrodepósitos. Para as demais condições foram observados os seguintes problemas: parte do depósito se desprende do eletrodo (NH_4Cl 1M, pH 2,0, com ν de 10 mV s^{-1}), dissolução química dos eletrodepósitos (NH_4Cl 1M, pH 1,5, com ν de 10 mV s^{-1} , e NH_4Cl 1M, pH 1,0, com ν de 30, 40, 50 ou 60 mV s^{-1}).

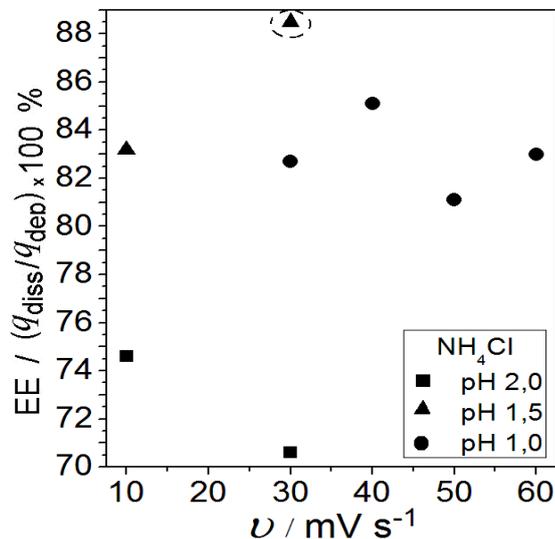


Figura 6.5: EE do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni em função do pH da solução de dissolução, NH_4Cl 1M, e em função da ν de dissolução (ver Figura).

Após definir a melhor condição de dissolução dos eletrodepósitos de Zn-Ni passou-se a estudar a EE do processo de eletrodeposição da liga em função das diferentes condições de deposição (diferentes E_D e diferentes banhos).

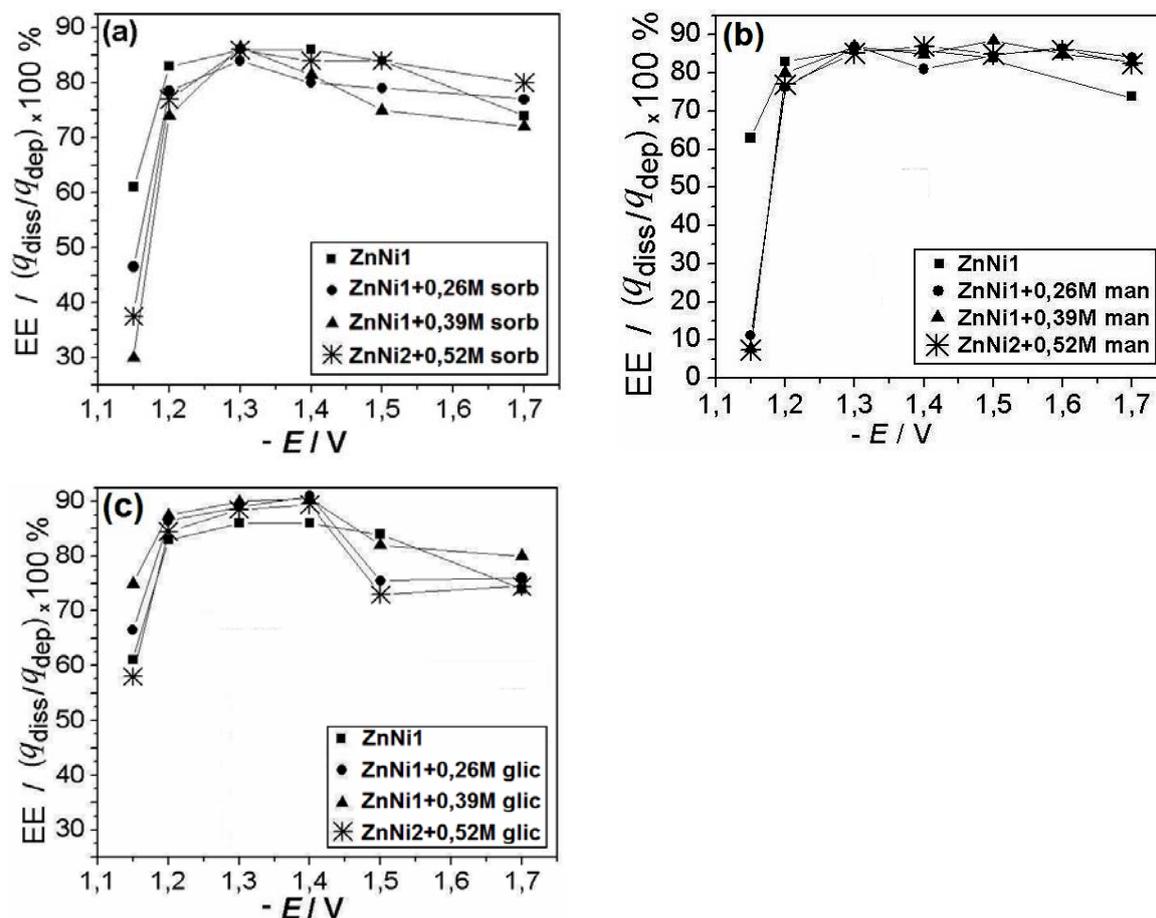
As Figuras 6.6 (a) a 6.6 (c), pág. 70, apresentam a EE do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni, obtido potenciostaticamente para diferentes E_D , com tempo de deposição igual a 40 s, a partir do banho sem poliálcool, ZnNi1, e com diferentes concentrações de sorbitol (Figura 6.6 (a)), manitol (Figura 6.6 (b)) e glicerol (Figura 6.6 (c)). Nas Figuras 6.8 (a) a 6.8 (c) são apresentadas as densidades de cargas (q) obtidas.

Observa-se por meio das Figuras 6.6 (a) a 6.6 (c) que no potencial de -1,15 V foi obtida a menor EE, sendo mais significante a queda para banhos contendo sorbitol, ou manitol, corroborando com os resultados dos “brancos”. O baixo valor da EE deve-se ao fato de que, no potencial -1,15 V a velocidade, j , da RDH, sobre Pt, é maior do que a reação de deposição da liga Zn-Ni.

Para potenciais mais negativos que -1,20 V a EE foi alta, acima dos 80 %, porque a partir deste potencial a velocidade de deposição do Zn e do Ni tornaram-se maior em relação a velocidade da RDH. Além do mais, após a formação da camada de Zn-Ni sobre o eletrodo de Pt, a RDH caiu uma vez que esta foi deslocada para sobrepotenciais mais negativos. Para potenciais de deposição mais negativos que -1,50 V a EE caiu devido a formação de depósitos “queimados” (com muitas áreas escuras).

No intervalo de -1,30 V to -1,40 V foi obtida a maior EE, para todos os banhos estudados, sendo que banhos contendo glicerol apresentaram a maior EE, 90 %, no potencial de -1,40 V. Já os banhos sem poliálcool, ZnNi1, ou banhos contendo sorbitol ou manitol, apresentaram EE entre 82 % - 85 %.

Deste modo, conclui-se que a adição de glicerol no banho de deposição inibe a RDH.



Figuras 6.6 (a) – (c): EE do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni, de depósitos obtidos potenciostaticamente para diferentes E_D , a partir do banho sem polialcool, ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos polialcoois: a) sorbitol, b) manitol e c) glicerol (composição dos banhos ver pág. 32 e a própria Figura).

Embora o aumento na EE da liga Zn-Ni possa ser atribuída a alta porcentagem de Zn na mesma, $\sim 85 \%$ (seção 6.3), ou seja, como discutido no Capítulo 5, sobre substrato de Zn a RDH é deslocada para valores mais negativos, em relação a substratos de Pt. Porém, ao sobrepormos as curvas de

EE de deposição do Ni, de deposição do Zn e de deposição da liga Zn-Ni (Figura 6.7) veremos que o perfil da EE da liga Zn-Ni assemelha-se mais ao perfil da EE do Ni. Assim, mesmo a porcentagem de Ni na liga sendo de $\cong 15\%$ esta é suficiente para mudar as características eletroquímicas do Zn.

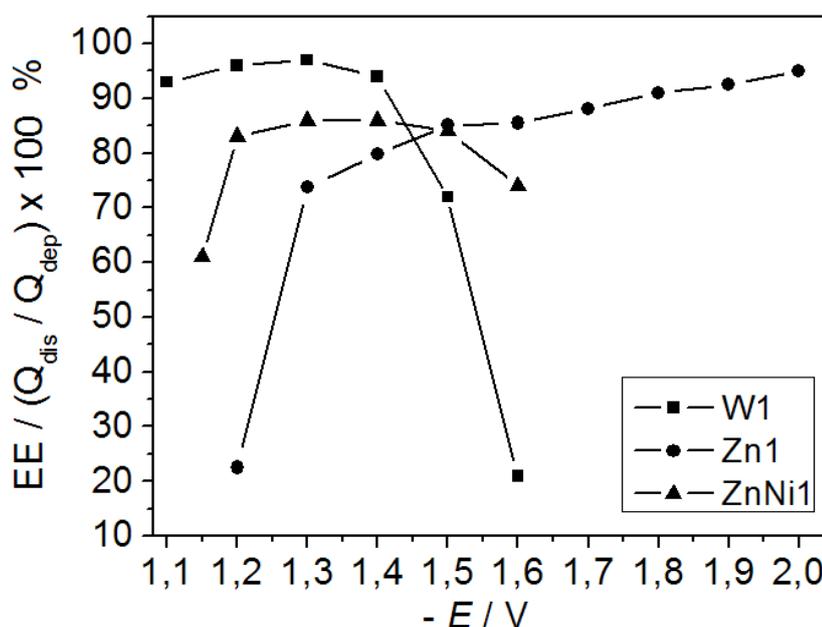
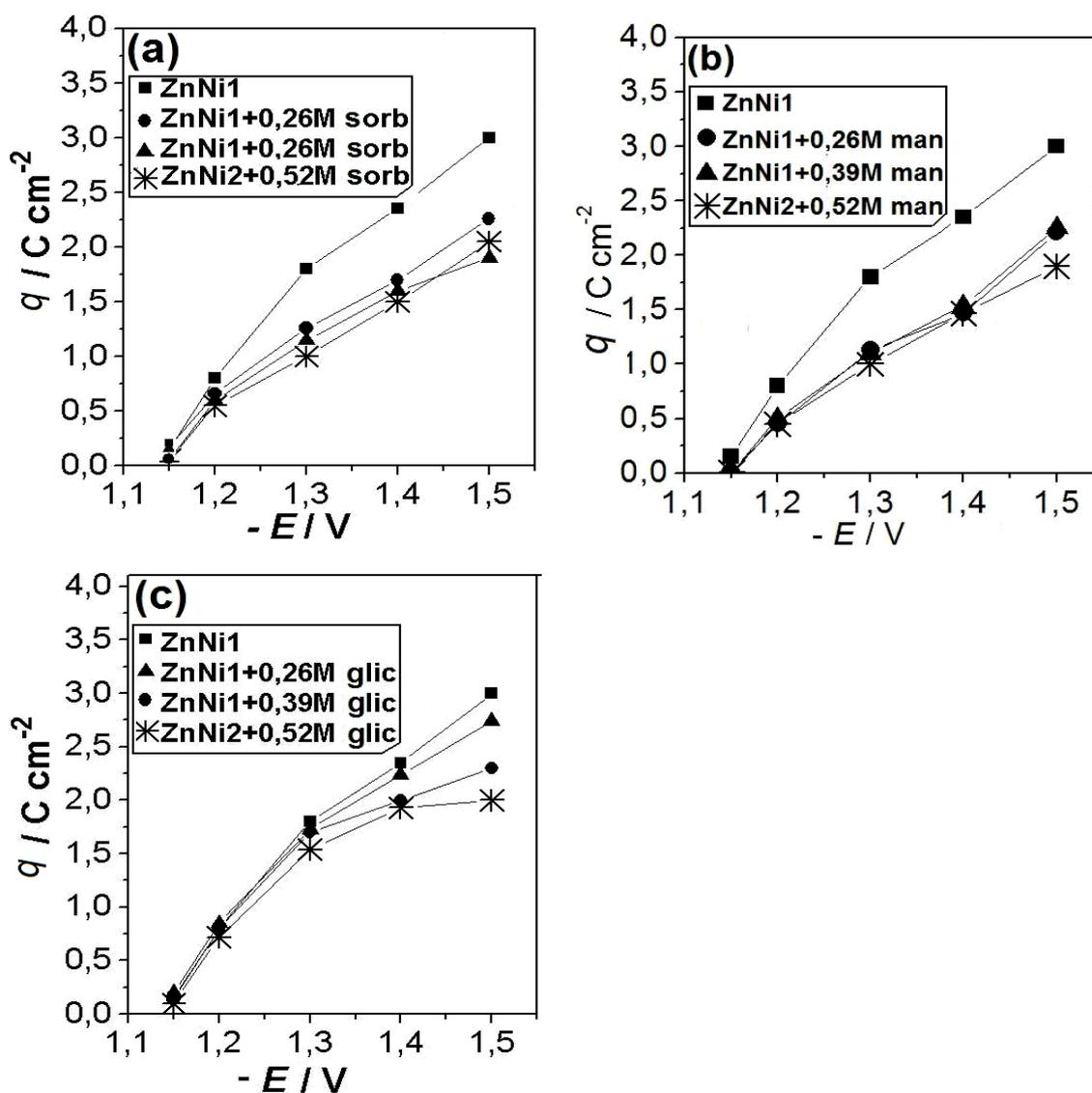


Figura 6.7: EE do processo de eletrodeposição dos metais puros Ni, Zn e da liga Zn-Ni, obtida potenciostaticamente para diferentes E_D , a partir dos banhos W1 (0,22 M NiSO_4 + 0,33 M NiCl_2 + 0,13 M H_3BO_3), Zn1 e ZnNi1 (composição dos banhos ver pág. 32). q_D de 4 C cm^{-2} .

As Figuras 6.8 (a) a 6.8 (c), apresentam as densidades de carga (q) de dissolução dos eletrodepósitos de Zn-Ni, obtidas no cálculo da EE, versus o E_D . Lembrando que a carga de dissolução do metal é igual a carga de deposição do mesmo. Observa-se que eletrodepósitos obtidos a partir de banhos sem poliálcool, ZnNi1, ou contendo 0,39 M de glicerol, apresentaram maior densidade de carga de dissolução (= deposição), seguido por

eletrodepósitos obtidos a partir de banhos contendo 0,26 M ou 0,52 M de glicerol (Figura 6.8 (c)), sorbitol (Figura 6.8 (a)), ou manitol (Figura 6.8 (c)).



Figuras 6.8 (a) - (c): Densidades de carga (q) de dissolução dos eletrodepósitos de Zn-Ni versus o E_D , obtidos de banhos sem e com os poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol ou c) glicerol. Os valores de q foram obtidos no cálculo da EE (ver condições na pág. 69)

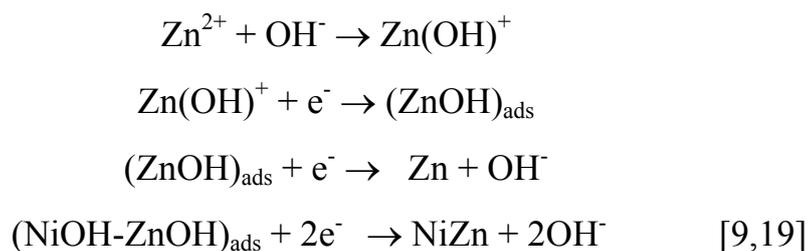
Estes resultados corroboram aqueles apresentados nas Figuras 6.2 (a) a 6.2 (c), ou seja, os estudos voltamétricos mostraram que processos ocorridos a partir de banhos sem poliálcool, ou banhos contendo glicerol tinham maior j_D , enquanto que, banhos contendo sorbitol, ou manitol, a j_D caiu com o aumento da concentração destes composto no banho. Na verdade, não é possível fazer uma relação direta entre as curvas voltamétricas e as densidades de cargas de dissolução, porque no primeiro caso, a j_D observada equivale a soma da j da reação de deposição de Zn e Ni, e j da RDH.

6.2.4- Voltamogramas de deposição e dissolução da liga Zn-Ni.

Nesta seção são apresentados os resultados das voltametrias de deposição e dissolução da liga Zn-Ni, com diferentes potenciais de corte de deposição (E_{CD}), a partir dos banhos sem e com os poliálcoois em estudo. Com isto buscou-se observar o efeito dos poliálcool e do E_{CD} sobre a formação das diferentes fases da liga e sobre a proporção dos metais depositados, ou seja, em quais condições o comportamento anômalo era favorecido.

Inicialmente, nesta etapa realizamos estudos com a solução base sem poliálcool, ZnNi1, que continha ácido bórico, e com uma solução de mesma composição, porém sem ácido bórico, ZnNi, para definir qual a importância do ácido bórico no processo de deposição (Figura 6.9).

Observa-se por meio da Figura 6.9 que na presença de 0,13 M ácido bórico, o potencial inicial de deposição da liga foi deslocado cerca de 40 mV para valores mais negativos, sugerindo que o ácido bórico inibe a deposição da mesma. Esse deslocamento de 40 mV, pode ser atribuído à adsorção preferencial do ácido bórico aos íons H^+ [19] tornando o sobrepotencial de desprendimento de hidrogênio mais negativo. A literatura cita que tanto o Ni quanto o Zn, depositam-se a partir dos seus hidróxidos (reações pág. 75):



Deste modo, a adsorção do ácido bórico inibiu a RDH, inibindo também a formação dos intermediários $(\text{ZnOH})_{\text{ads}}$ e $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$.

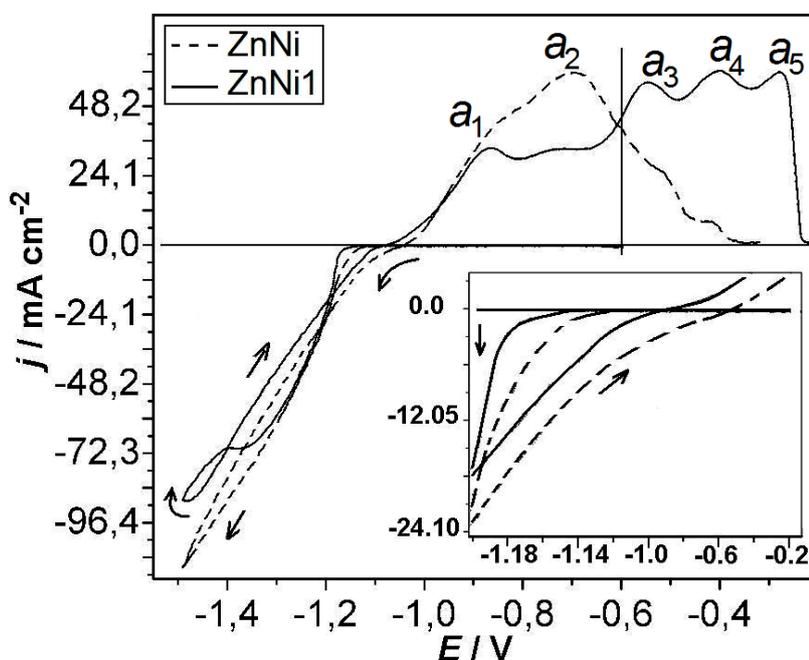
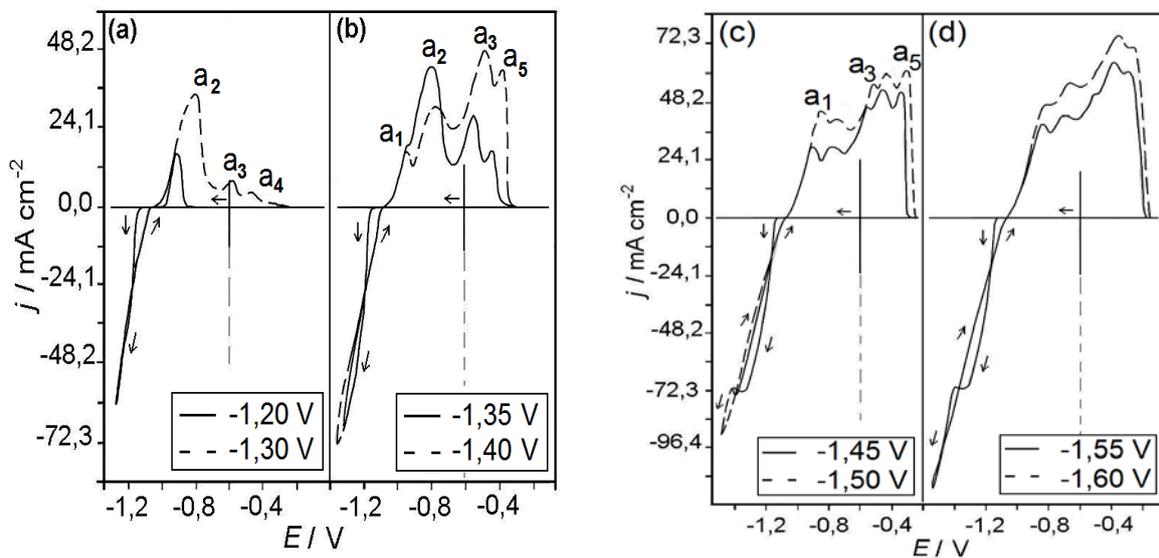


Figura 6.9: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução da liga Zn-Ni, obtidas a partir do banho sem ácido bórico, ZnNi, e com ácido bórico, ZnNi1 (composição do banho ver pág. 32), $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Avaliando-se a parte anódica, curvas de dissolução, da Figura 6.9, observa-se claramente que o ácido bórico inibiu a deposição do Zn em relação ao Ni. Para banhos sem ácido bórico (linha tracejada) os picos referentes às

fases mais ricas em Ni, a_3 , a_4 e a_5 , praticamente não existem, ocorrendo apenas a formação dos picos referentes às fases mais ricas em Zn, a_1 e a_2 , enquanto que para banhos contendo ácido bórico (linha contínua) a área dos picos a_1 e a_2 diminuiu e a área dos picos, a_3 , a_4 e a_5 aumentou significativamente. Assim, como observado na literatura [12], a presença de ácido bórico favoreceu a deposição de Ni, possivelmente pela adsorção preferencial do H_3BO_3 em relação aos íons Zn^{2+} e H^+ , inibindo assim a deposição de Zn e a co-deposição da fase β -Ni, depósito de Ni com alta porcentagem de hidrogênio intersticial [19].

Na etapa seguinte, estudou-se o efeito do E_{CD} sobre a formação das fases na liga Zn-Ni, descritas anteriormente, a partir do banho contendo ácido bórico, ZnNi1 (Figuras 6.10 (a) à 6.10 (d)).

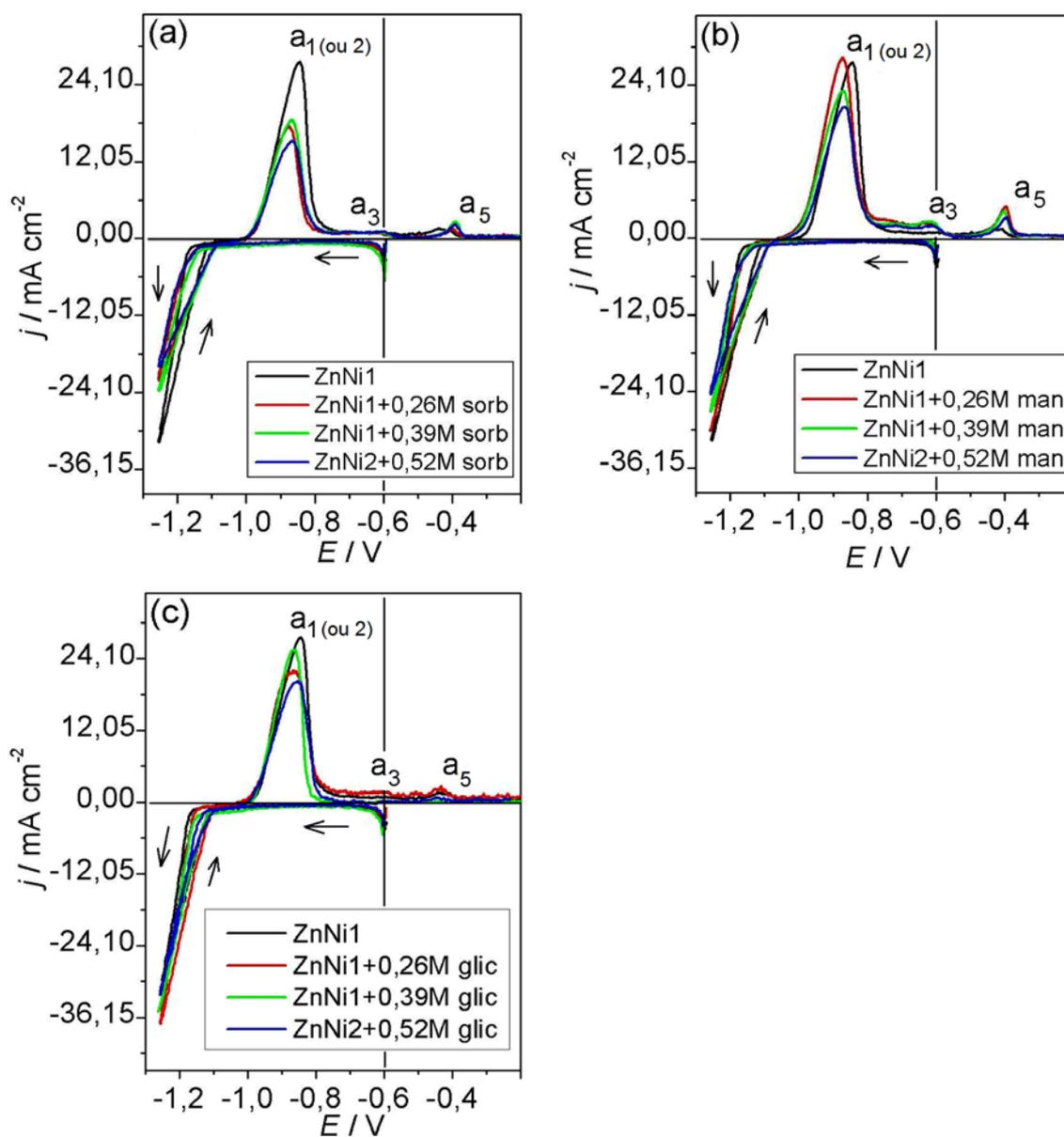


Figuras 6.10 (a) – (d): Curvas voltamétricas de deposição e dissolução da liga Zn-Ni, obtidas a partir da solução ZnNi1 (composição do banho ver pág. 32), para diferentes E_{CD} : a) -1,20V e -1,30V, b) -1,35V e -1,40V, c) -1,45V, -1,50V, e d) -1,55V e -1,60V; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Observa-se por meio das Figuras 6.10 (a) à 6.10 (d) que à medida que o E_{CD} tornou-se mais negativos (parte catódica das Figuras) houve um aumento na área dos picos de dissolução equivalente às fases mais ricas em Ni, a_3 , a_4 e a_5 , (parte anódica das Figuras) sugerindo um aumento na porcentagem de Ni na liga à medida que o E_{CD} tornou-se mais negativo. Resultados similares foram obtidos por Petrauskas et al [21]. Para confirmar esta hipótese, os depósitos de Zn-Ni, obtidos para diferentes E_D , foram submetidos à análise de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX), que estão apresentados na seção 6.3 (pág. 79).

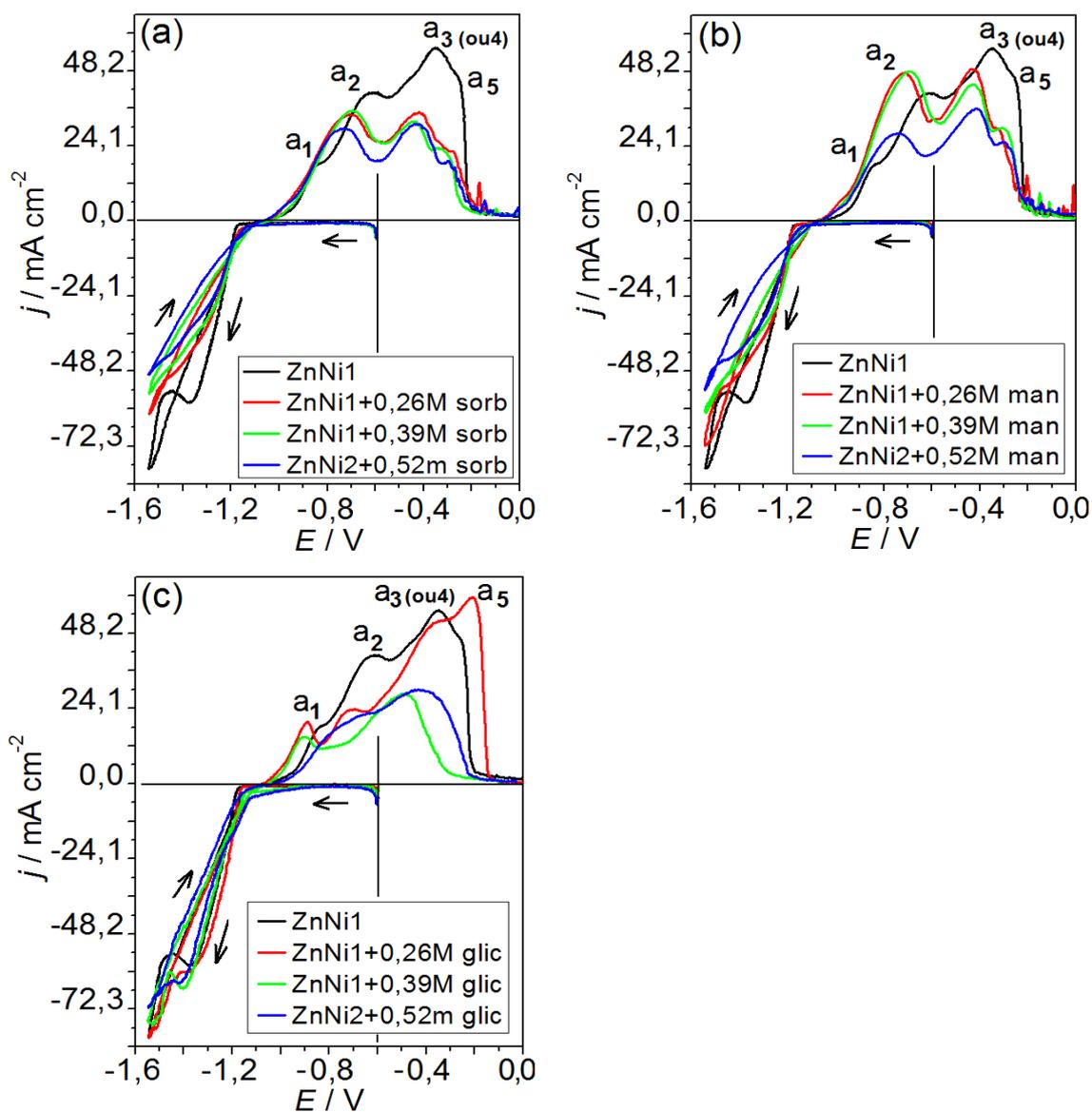
Estudando-se o efeito da adição de sorbitol, manitol ou glicerol, ao banho, sobre a formação das fases na liga Zn-Ni, foram realizadas voltametrias de deposição e dissolução, a partir de banhos contendo diferentes concentrações dos referidos poliálcoois, para o E_{CD} de -1,26 V (Figuras 6.11 (a) a 6.11 (c), pág. 77) e -1,55 V (Figuras 6.12 (a) a 6.12 (c), pág. 78).

Como pode ser visto nas Figuras 6.11 (a) a 6.11 (c), com E_{CD} de -1,26 V a formação do pico a_5 (fase mais rica em Ni) foi mais visível para banhos contendo sorbitol (Figura 6.11 (a)), ou manitol (Figura 6.11(b)), enquanto que para banhos sem aditivos, ZnNi1, praticamente não se observou a ocorrência deste pico. Para banhos contendo glicerol as curvas foram similares àquelas obtidas a partir do banho ZnNi1. Os resultados voltamétricos sugerem um aumento da porcentagem de Ni ou uma mudança na distribuição das fases na liga, para banhos contendo sorbitol, ou manitol, devido ao aumento da área do pico a_5 . Para uma melhor análise destas hipóteses os depósitos obtidos no E_D de -1,26 V foram submetidos à análise por EDX, seção 6.3 (pág. 79), e a análise por difração de raios-X, seção 6.5 (pág. 88).



Figuras 6.11 (a) – (c): Curvas voltamétricas de deposição e dissolução da liga Zn-Ni, para o E_{CD} de -1,26 V, obtidas a partir do banho sem poliálcoois, ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol e c) glicerol (composição dos banhos ver pág. 32 e a própria figura); $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Nas Figuras 6.12 (a) a 6.12 (b) são apresentadas as curvas voltamétricas de deposição e dissolução dos depósitos de Zn-Ni obtidos a partir de banhos sem poliálcoois, ZnNi1, e com diferentes concentrações dos poliálcoois, para o $E_{CD} = -1,55$ V.



Figuras 6.12 (a) – (c): Curvas voltamétricas de deposição e dissolução da liga Zn-Ni, para o E_{CD} de -1,55 V, obtidas a partir do banho sem poliálcoois, ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol e c) glicerol (ver pág. 32 e a própria figura); $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Por meio da Figura 6.12 (c), observa-se que ligas obtidas de banhos contendo glicerol apresentaram curvas de dissolução com características semelhantes às daquelas de ligas obtidas a partir do banho ZnNi1 (linha preta), ou seja, as áreas dos picos a_3 , a_4 e a_5 são maiores do que a área dos picos a_1 e a_2 . Desta forma, pode-se pré-dizer que para banhos contendo glicerol houve também um aumento da porcentagem de Ni na liga à medida que o E_{CD} tornou-se mais negativo.

Já as ligas obtidas de banhos contendo sorbitol (Figura 6.12 (a)), ou manitol (Figura 6.12 (b)), apresentaram curvas de dissolução com características análogas entre si. Observa-se que a proporção entre as áreas dos picos $a_1 + a_2$ e $a_3 + a_4 + a_5$ são próximos de 1, indicando que a presença destes compostos no banho não favoreceu a deposição de nenhum dos metais, Zn ou Ni. Mais uma vez, para confirmar estas implicações os depósitos obtidos no E_D de -1,55 V foram submetidos à análise de EDX, cujos resultados estão apresentados na próxima seção.

6.3- Análise morfológica, química e estrutural da liga Zn-Ni.

6.3.1- Análise da composição da liga Zn-Ni empregando-se a técnica de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX).

Nesta seção são apresentados os resultados da análise de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) dos depósitos de Zn-Ni, a fim de confirmar as proposições surgidas anteriormente durante o estudo do processo de dissolução da liga Zn-Ni, ou seja, avaliar como a porcentagem de Ni na liga varia em função do E_D . Além disto, estudou-se também o efeito da adição dos polialcoois ao banho sobre a porcentagem de Ni na liga, buscando-se obter ligas com porcentagens de Ni entre 10 e 18 %, uma vez que para este intervalo

é obtida a melhor proteção catódica [43]. Os depósitos de Zn-Ni foram obtidos potenciostaticamente com salto de potencial de -0,20V para -1,26 V, -1,40 V e -1,55 V e q de 4 C cm^{-2} . Os banhos empregados no processo de eletrodeposição da liga continham diferentes concentrações dos poliálcoois em estudo.

A Figura 6.13 apresenta os resultados das análises de EDX para depósitos obtidos com E_D igual a -1,26 V, -1,40 V e -1,55 V, a partir dos banhos (1) ZnNi1, (4) ZnNi2 + 0,52 M de sorbitol, (7) ZnNi2 + 0,52 M de manitol e (10) ZnNi2 + 0,52 M de glicerol.

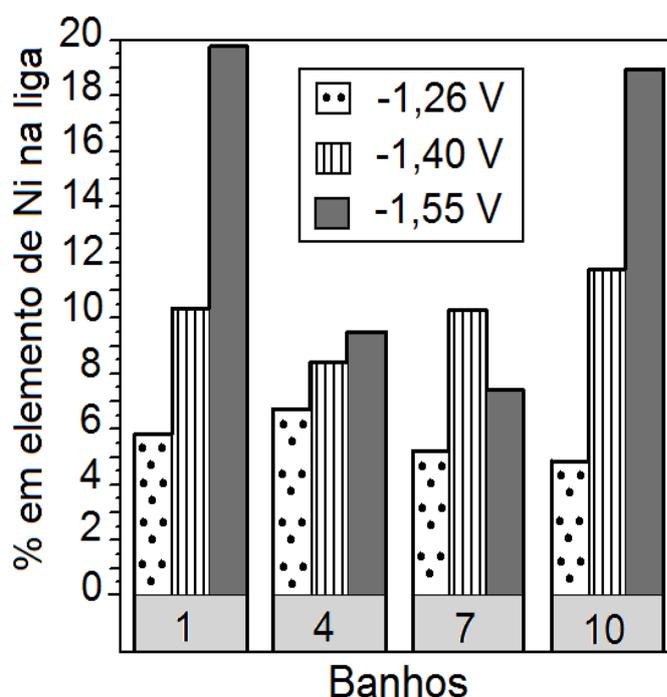


Figura 6.13: Porcentagem em elemento de Ni na liga Zn-Ni obtida para diferente E_D , -1,26 V, -1,40 V e -1,55 V, q de 4 C cm^{-2} , a partir do banho sem poliálcoois, (1) ZnNi1, e de banhos contendo 0,52 M dos poliálcoois: (4) ZnNi2 + 0,52 M de sorbitol, (7) ZnNi2 + 0,52 M manitol e (10) ZnNi2 + 0,52 M glicerol (composição dos banhos ver pág. 32).

Por meio da Figura 6.13 é possível observar que para banhos sem poliálcoois ou para banhos contendo 0,52 M de glicerol, houve um aumento da porcentagem de Ni na liga de $\cong 5\%$ para $\cong 19\%$, à medida que o E_D tornou-se mais negativo (de -1,26 V para -1,55 V), corroborando com os voltamogramas de dissolução (págs. 75 e 78). Deste modo, é possível obter ligas Zn-Ni, a partir destes banhos, com porcentagens de Ni entre 10 e 15 % variando-se o E_D entre -1,40 V e -1,55 V. O aumento da porcentagem de Ni na liga deve-se a adsorção preferencial do H_3BO_3 em relação aos íons H^+ e Zn^{2+} , inibindo assim a deposição de Zn [19], como discutido anteriormente (págs. 73 - 75).

Para banhos contendo 0,52 M de sorbitol, ou manitol, observa-se que a porcentagem de Ni na liga sofreu uma pequena variação. Para o primeiro variou de 7 % a 9,5 % de Ni, e para o segundo de $\cong 6$ a $\cong 10\%$ de Ni. Assim, estes banhos têm a vantagem de não necessitarem de um controle exato do E_D quando se desejar obter ligas Zn-Ni com porcentagem de Ni próximo de 10 %. Embora as ligas obtidas a partir destes banhos apresentaram porcentagem de Ni num intervalo abaixo daquele considerado ótimo, nestes banhos o ácido bórico encontrava-se complexado (complexo ácido bórico-sorbitol, ou manitol). Sendo assim, a adição de ácido bórico em pequeno excesso a estes banhos poderia elevar a porcentagem de Ni na liga para valores compreendidos entre 10 e 18%.

A Figura 6.14, pág. 82, apresenta a porcentagem relativa de Ni na liga Zn-Ni, obtida nos E_D de -1,26 V e -1,40 V, em função das diferentes concentrações dos poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol no banho.

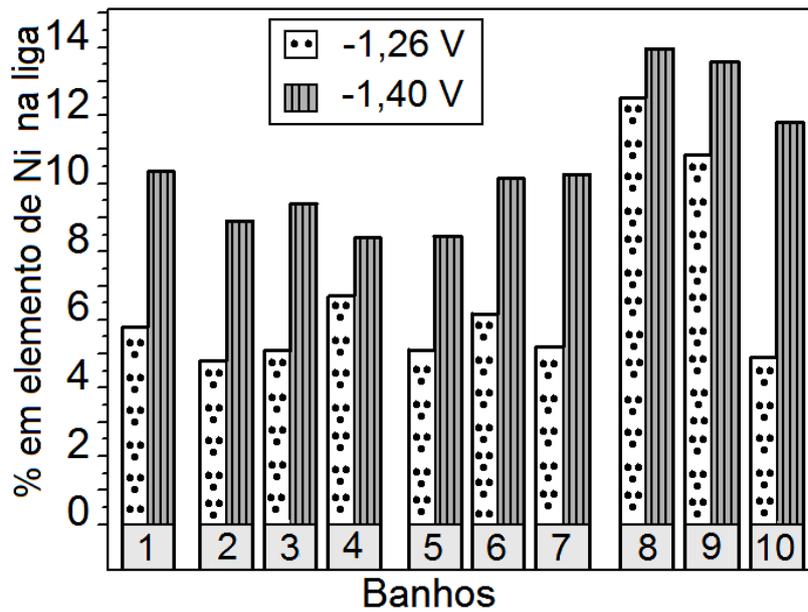


Figura 6.14: Porcentagem em elemento de Ni na liga Zn-Ni obtida para diferentes E_D , -1,26 V e -1,40 V, q de 4 C cm^{-2} , a partir do banho sem polialcoois, (1) ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos polialcoois: (2) ZnNi1 + 0,26 M de sorb., (3) ZnNi1 + 0,39 M de sorb., (4) ZnNi2 + 0,52 M de sorb., (5) ZnNi1 + 0,26 M de man., (6) ZnNi1 + 0,39 M de man., (7) ZnNi2 + 0,52 M de man., (8) ZnNi1 + 0,26 M de glic., (9) ZnNi1 + 0,39 M de glic. e (10) ZnNi2 + 0,52 M de glic. (composição dos banhos ver pág. 32)

Observa-se por meio da Figura 6.14 que para um mesmo potencial de deposição, -1,26 ou -1,40 V, a porcentagem de Ni na liga é praticamente constante em função da concentração dos polialcoois. A única exceção, ocorreu para concentração de 0,52 M de glicerol, no potencial de -1,26 V, a qual não podemos explicar. No potencial de -1,40 V, onde foram obtidos os melhores depósitos, a porcentagem de Ni ficou entre 8,5 % e 10,5 % para ligas obtidas a partir dos banhos ZnNi1 sem e com sorbitol, ou manitol. Neste

mesmo potencial, para ligas obtidas a partir de banhos contendo glicerol a porcentagem de Ni ficou entre 11,5 % e 14 %.

Como conclusões gerais desta seção, que tratou sobre o efeito de algumas variáveis sobre a porcentagem de Ni na liga, temos que:

1- Diferentes concentrações de um mesmo poliálcool no banho não levou a mudanças significativas na porcentagem de Ni para um mesmo E_D ;

2- Diferentes E_D levou a mudanças significativas da porcentagem de Ni apenas para banhos sem poliálcool ou banhos contendo glicerol. Para banhos contendo sorbitol ou manitol a porcentagem de Ni sofreu uma pequena variação com o E_D .

3- Os depósitos obtidos a partir de todos os banhos estudados podem ser aplicados como camadas de proteção catódica, sobre aço, já que a porcentagem de Ni na liga ficou abaixo de 19 %.

6.3.2- Análise morfológica da liga Zn-Ni empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

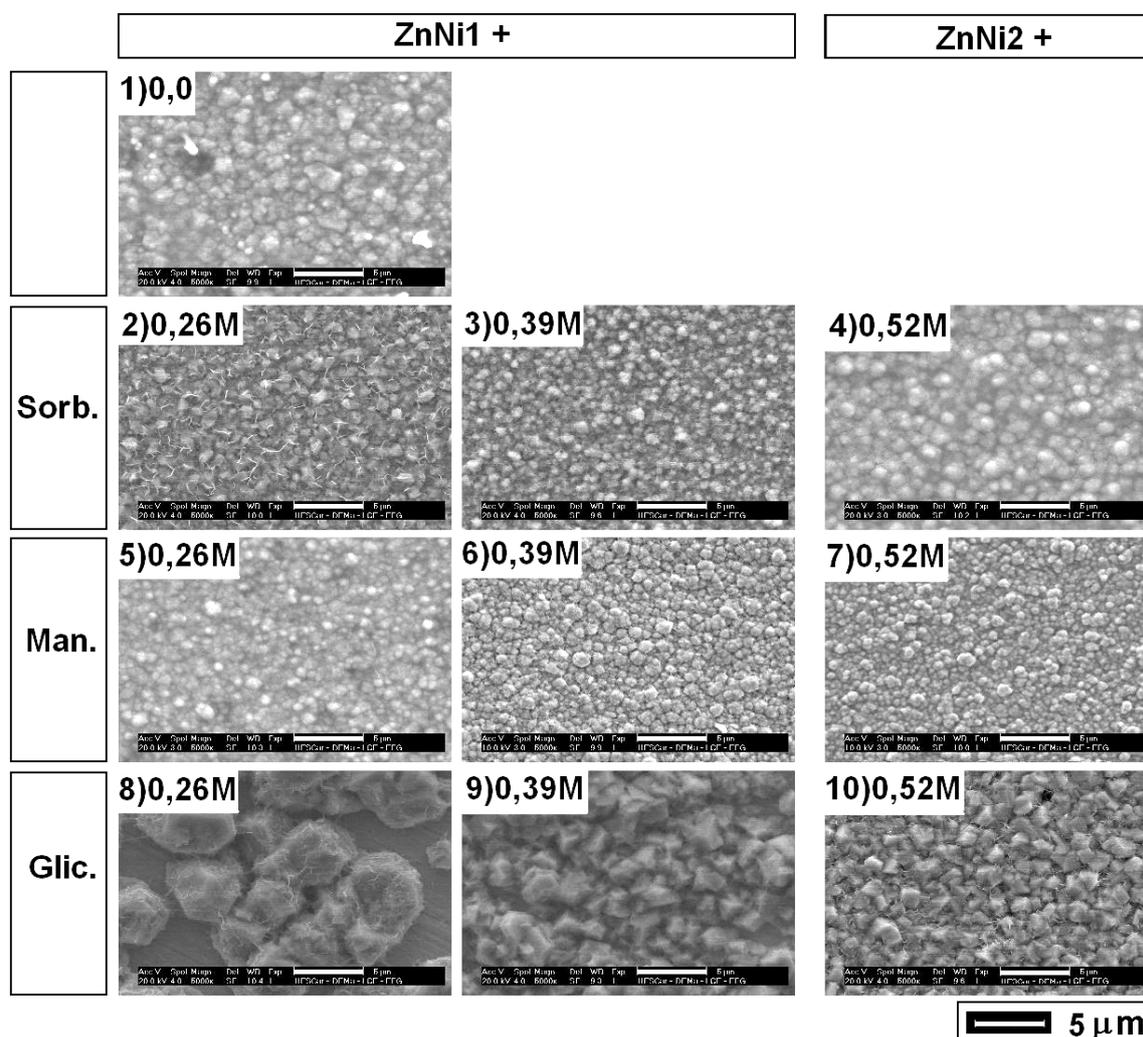
A análise morfológica de eletrodepósitos metálicos, por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), é uma importante técnica, na qual nos permite fazer uma relação direta entre a espécie e a concentração do aditivo adicionado ao banho e as características morfológicas dos depósitos, tais como: tamanho e formatos dos grãos metálicos, depósitos homogêneos, compactos, sem trincas, etc.

Na definição do E_D , na qual as amostras foram obtidas para análise por MEV, primeiramente foi necessário uma inspeção visual a olho nu dos depósitos, para diferentes E_D . Desta inspeção, foi observado que os melhores depósitos foram obtidos no E_D de $-1,40$ V, para todos os banhos estudados, e dentre os banhos, aqueles contendo manitol levou a formação de depósitos de

melhor aspecto (mais homogêneo). Assim, os depósitos submetidos à análises de MEV foram obtidos no potencial de $-1,26$ V e $-1,40$ V.

As Figuras 6.15 (1) a 6.15 (10), pág. 85, apresentam as micrografias dos depósitos de Zn-Ni obtidos potenciostaticamente de $-0,20$ V para $-1,26$ V, q de 4 C cm^{-2} , a partir do banho sem poliálcool, ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações ($0,26$ M, $0,39$ M e $0,52$ M) dos poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol.

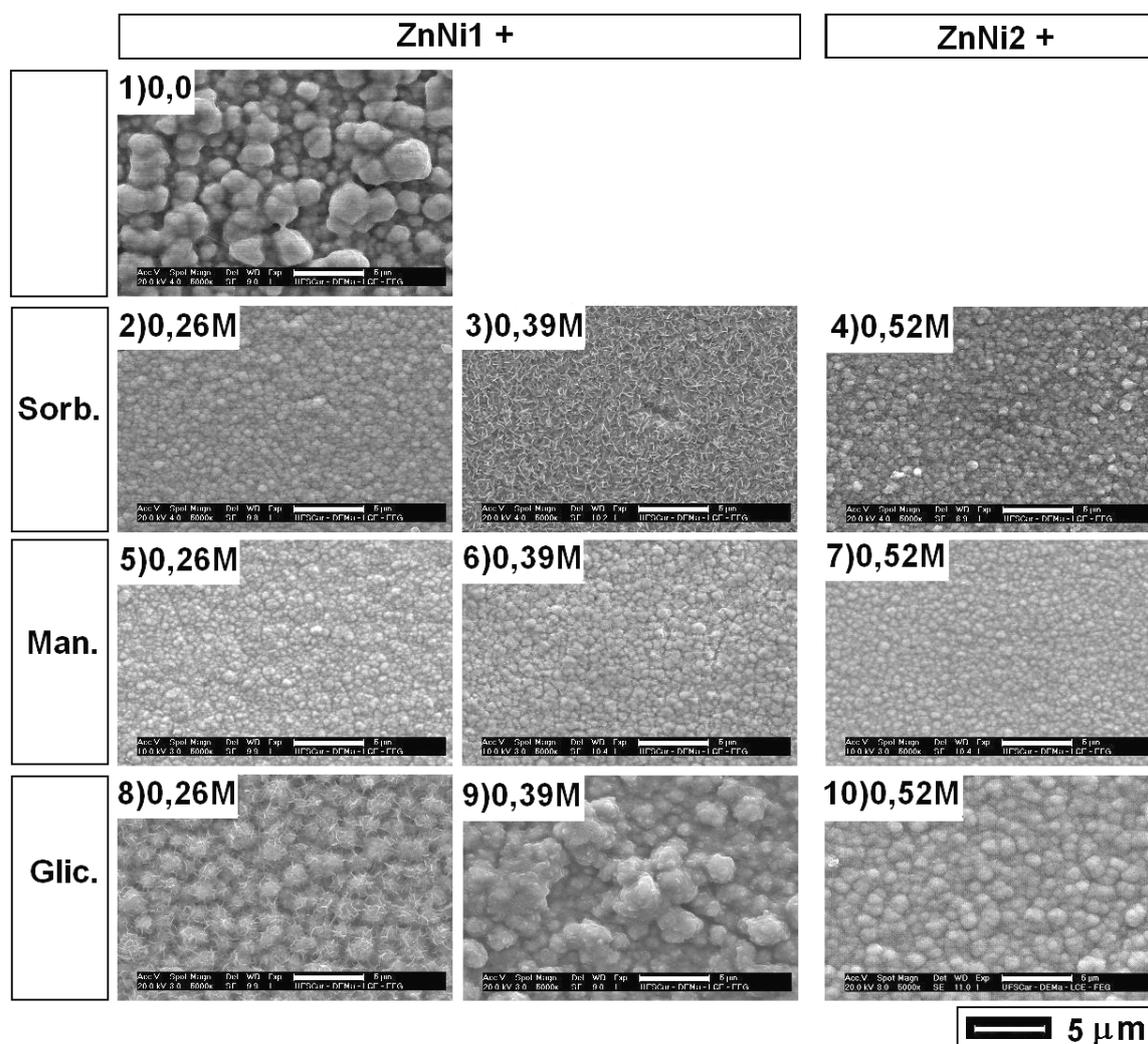
Como pode ser visto na Figura 6.15 (1), o depósito obtido a partir do banho sem poliálcool foi compacto e formado de grãos irregulares. A adição ao banho de diferentes concentrações de sorbitol (Figuras 6.15 (2) a 6.15 (4)), ou manitol (Figuras 6.15 (5) a 6.15 (7)), não levou a mudanças significativas na morfologia dos depósitos em relação àqueles obtidos a partir de banhos sem poliálcool. Houve apenas um pequeno refinamento dos grãos para todas as concentrações de sorbitol, ou manitol, adicionadas. Já a adição de glicerol ao banho (Figuras 6.15 (8) a 6.15 (10)) levou a um refinamento dos grãos à medida que a concentração deste composto no banho aumentou. Porém, os depósitos obtidos foram menos compactos e menos nivelados em relação àqueles obtidos a partir dos banhos contendo sorbitol, ou manitol. Para concentração de $0,52$ M de glicerol (Figura 6.15 (10)), obteve-se um depósito com tamanho de grãos em torno $2 \mu\text{m}$ e de formato hexagonal, enquanto que para banhos contendo sorbitol (Figura 6.15 (4)), ou manitol (Figura 6.15 (7)), o tamanho dos grãos foi de $\cong 1 \mu\text{m}$.



Figuras 6.15 (1) – (10): Micrografias dos depósitos de Zn-Ni obtidos potenciostaticamente de -0,2 V para -1,26 V, $q = 4 \text{ C cm}^{-2}$; a partir do banho sem poliálcoois, (1) ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos poliálcoois: (2) ZnNi1 + 0,26 M de sorb., (3) ZnNi1 + 0,39 M de sorb., (4) ZnNi2 + 0,52 M de sorb., (5) ZnNi1 + 0,26 M de man., (6) ZnNi1 + 0,39 M de man., (7) ZnNi2 + 0,52 M de man., (8) ZnNi1 + 0,26 M de glic., (9) ZnNi1 + 0,39 M de glic. e (10) ZnNi2 + 0,52 M de glic. (composição ver pág. 32); 5.000x.

As figuras 6.16 (1) a 6.16 (10), apresentam as micrografias dos depósitos de Zn-Ni obtidos potenciostaticamente de -0,20V para -1,40 V, e q de 4 C cm^{-2}

², a partir do banho sem poliálcool, ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol (ver Figura).



Figuras 6.16 (1) – (10): Micrografias dos depósitos de Zn-Ni obtidos potenciostaticamente de -0,2V para -1,40 V, $q = 4 \text{ C cm}^{-2}$; a partir do banho sem poliálcoois, (1) ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos poliálcoois: (2) ZnNi1 + 0,26 M de sorb., (3) ZnNi1 + 0,39 M de sorb., (4) ZnNi2 + 0,52 M de sorb., (5) ZnNi1 + 0,26 M de man., (6) ZnNi1 + 0,39 M de man., (7) ZnNi2 + 0,52 M de man., (8) ZnNi1 + 0,26 M de glic., (9) ZnNi1 + 0,39 M de glic. e (10) ZnNi2 + 0,52 M de glic. (composição ver pág. 32); 5.000x.

Observa-se por meio da Figura 6.16 (1) que depósitos obtidos do banho sem poliálcool, ZnNi1, apresentaram morfologia não compacta e com tamanho de grãos em torno de 3 μm . Já os depósitos obtidos de banhos contendo sorbitol (Figuras 6.16 (2) a 6.16 (4)), ou manitol (Figuras 6.16 (5) a 6.16 (7)), foram compactos, formados de cristalitos globulares coalescidos e com tamanho de grão menor que 1 μm . A adição de glicerol ao banho (Figuras 6.16 (8) a 6.16 (10)) também levou a formação de depósitos com grãos mais refinados, porém este comportamento não foi sistemático em função da concentração. Ainda, no E_D de -1,40 V, os depósitos obtidos a partir de banhos contendo glicerol foram menos compactos e menos nivelados em relação àqueles obtidos a partir de banhos contendo sorbitol, ou manitol.

Como conclusões finais das análises de MEV dos eletrodepósitos de Zn-Ni, temos:

- 1- Os melhores depósitos foram obtidos no potencial de -1,40 V a partir de banhos contendo sorbitol, ou manitol, e dentre estes, o melhor depósito foi obtido da solução ZnNi2 + 0,52 M de manitol, (Fig. 6.16 (7)). Não foi observada mudanças significativas na morfologia dos depósitos com a variação da concentração destes poliálcoois no banho. A melhor morfologia dos depósitos obtidos a partir de banhos contendo sorbitol, ou manitol, está diretamente relacionada a formação do complexo ácido bórico-sorbitol, ou ácido bórico-manitol, corroborando com os resultados de deposição voltamétrica (seção 6.3.2). O complexo se adsorveu na superfície do eletrodo durante o processo de eletrodeposição da liga diminuindo assim a velocidade do processo, j_D . Como resultado, houve a formação de depósitos com menores tamanho de grãos, mais compactos e mais nivelados.

2- A adição de glicerol ao banho levou a um pequeno refinamento dos grãos, sendo os depósitos de qualidades inferiores àqueles obtidos a partir de banhos contendo sorbitol ou manitol.

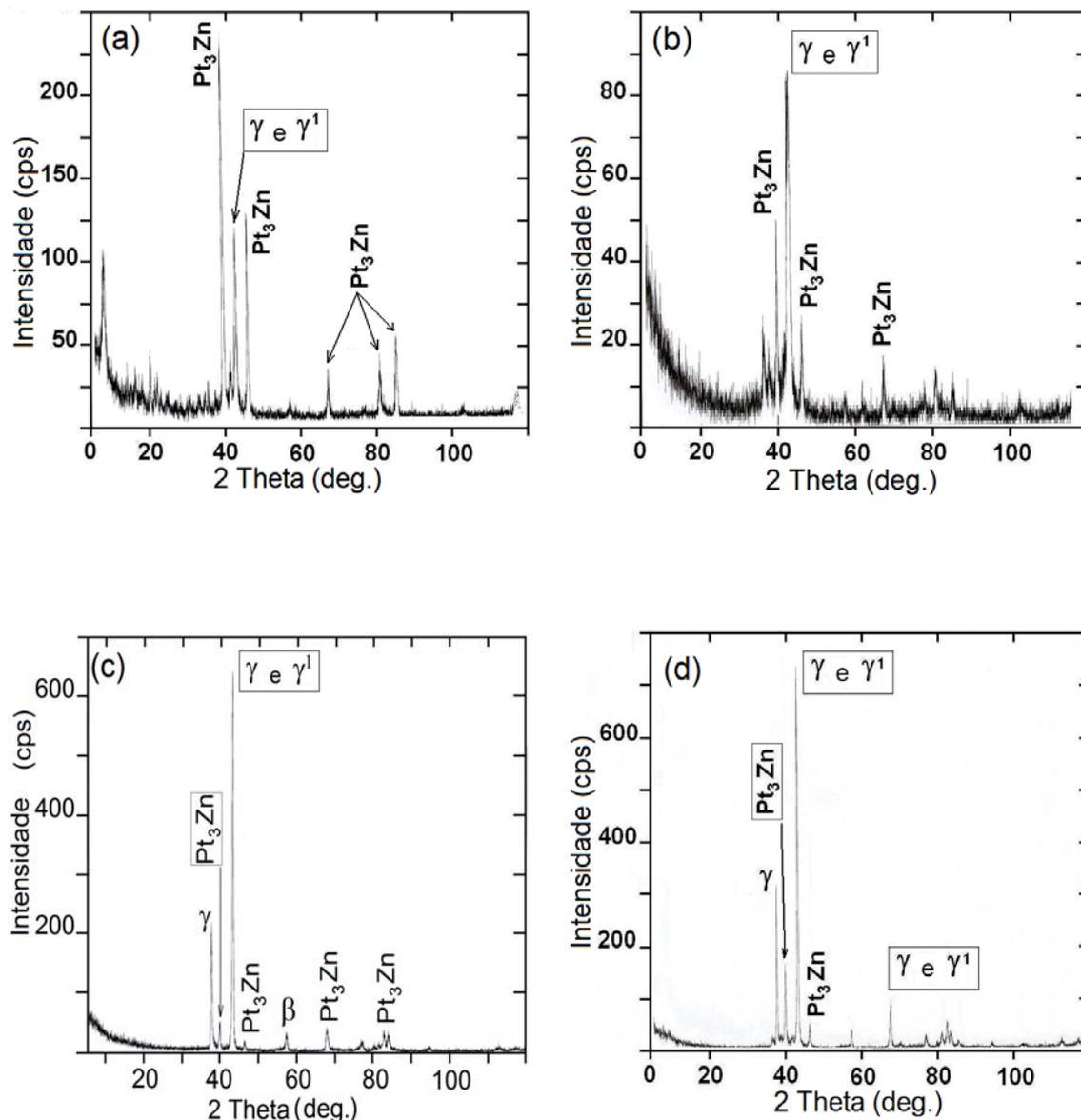
3- Por último, comparando-se os resultados de EDX, Figura 6.14, com os resultados da análise de MEV, conclui-se que apenas para os depósitos obtidos no potencial de -1,26 V, foi possível traçar uma relação entre a porcentagem de Ni na liga e a morfologia observada. Os depósitos com porcentagem de Ni entre 5 e 6,5 % (ZnNi1, ZnNi1 + 0,26 M ou 0,39 M de sorbitol, ou manitol, ZnNi2 + 0,52 M de sorbitol ou manitol, e ZnNi2+0,52 M de glicerol), apresentaram morfologias compactas e com tamanho de grãos menores que 2 μm , enquanto que para depósitos contendo entre 11 e 12,5 % de Ni (ZnNi1 + 0,26 M ou 0,39 M de glicerol), os depósitos não foram compactos e com tamanho dos grãos entre 2 e 5 μm .

6.3.3- Análise estrutural da liga Zn-Ni empregando-se a técnica de espectroscopia de difração de raios-X (raios-X).

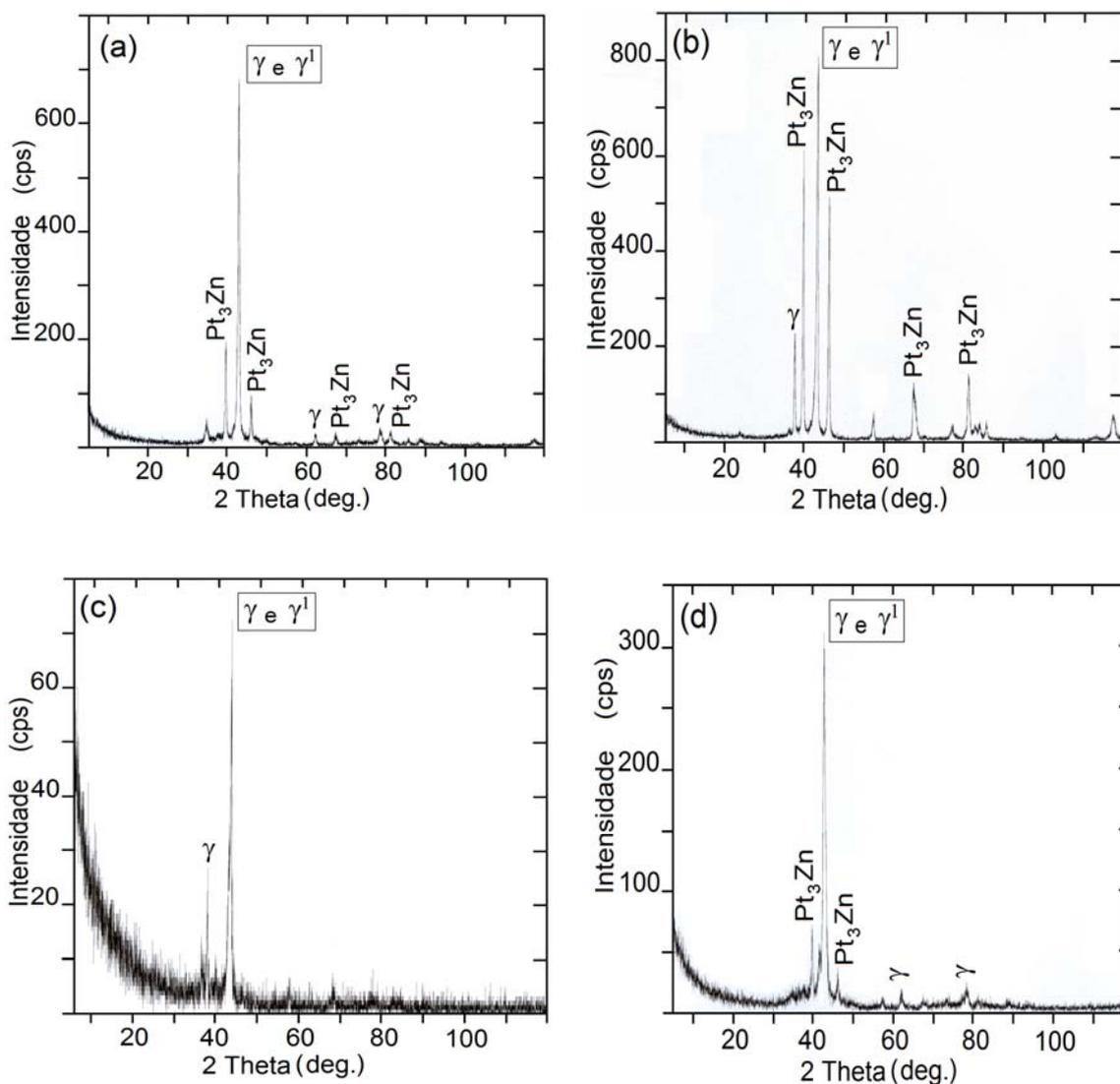
Com o objetivo de determinar o número e as espécies de fases presentes na liga Zn-Ni, os eletrodepósitos foram submetidos a análise de difração de raios-x. Os eletrodepósitos de Zn-Ni foram obtidos potenciostaticamente de -0,20V para -1,26 V ou -1,40 V, com q de 4 C cm^{-2} , a partir do banho sem poliálcool e de banhos com diferentes concentrações dos poliálcoois.

As figuras 6.17 (a) a 6.17 (d), pág. 89, e Figuras 6.18 (a) a 6.18 (d), pág. 90, apresentam os difractogramas dos depósitos de Zn-Ni obtidos a partir do banho ZnNi1 e dos banhos ZnNi2 + 0,52 M de sorbitol, manitol ou glicerol no E_D de -1,26 V e -1,40 V, respectivamente. Os resultados nos mostram que os depósitos de Zn-Ni, obtidos tanto no E_D de -1,26 V quanto no E_D de -1,40 V, a partir dos banhos sem e com os poliálcoois, eram formados principalmente

das fases, γ ($\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$) e γ^1 (Zn_3Ni) uma vez que estas fases apresentam difração em ângulos muito próximos entre si, correspondendo ao pico de maior intensidade no difractoograma de raios-X (ver Figuras).



Figuras 6.17 (a) – (d): Difractogramas de raios-X dos depósitos de Zn-Ni obtidos para o E_D de $-1,26$ V, q de 4 C cm^{-2} , a partir do banho a) ZnNi1, e de banhos contendo $0,52$ M dos polialcoois: b) ZnNi2 + $0,52$ M de sorbitol, c) ZnNi2 + $0,52$ M manitol e d) ZnNi2 + $0,52$ M glicerol, (composição ver pág. 32).



Figuras 6.18 (a) – (d): Difractogramas de raios-X dos depósitos de Zn-Ni obtidos para o E_D de $-1,40$ V, q de 4 C cm^{-2} , a partir do banho a) ZnNi1, e de banhos contendo $0,52$ M dos polialcoois: b) ZnNi2 + $0,52$ M de sorbitol, c) ZnNi2 + $0,52$ M manitol e d) ZnNi2 + $0,52$ M glicerol, (composição ver pág. 32).

Além das fases γ e γ^I , os resultados de raios-x indicaram a presença das fases δ ($\text{Zn}_{22}\text{Ni}_3$) e β (Zn-Ni). A formação da fase β pode ser descartada porque em ligas Zn-Ni com conteúdo de Ni em torno de 15% não é possível a

formação da mesma. Já a eletrodeposição de ligas Zn-Ni com formação da fase δ é possível, porém controversa [79]. Na literatura existem trabalhos que citam a obtenção das fases β [21] e δ [21,28,79] de Zn-Ni por eletrodeposição. No caso da fase β a mesma foi obtida após vários ciclos voltamétricos de deposição e dissolução parcial da liga Zn-Ni [21].

Observa-se também nos difractogramas de raios-X que houve a formação da fase Pt_3-Zn , mas em menor quantidade devido à baixa intensidade dos picos correspondente a esta fase. Para os demais banhos estudados (aqui não apresentados) obteve-se os mesmos resultados.

Como conclusões, temos que os resultados de raios-X corroboram com os potenciodinâmicos (seções 6.2.1 e 6.2.4), ou seja, a liga Zn-Ni obtida foi heterogênea, composta de diferentes fases γ , γ^1 , Pt_3-Zn e possivelmente a fase δ .

Capítulo 7

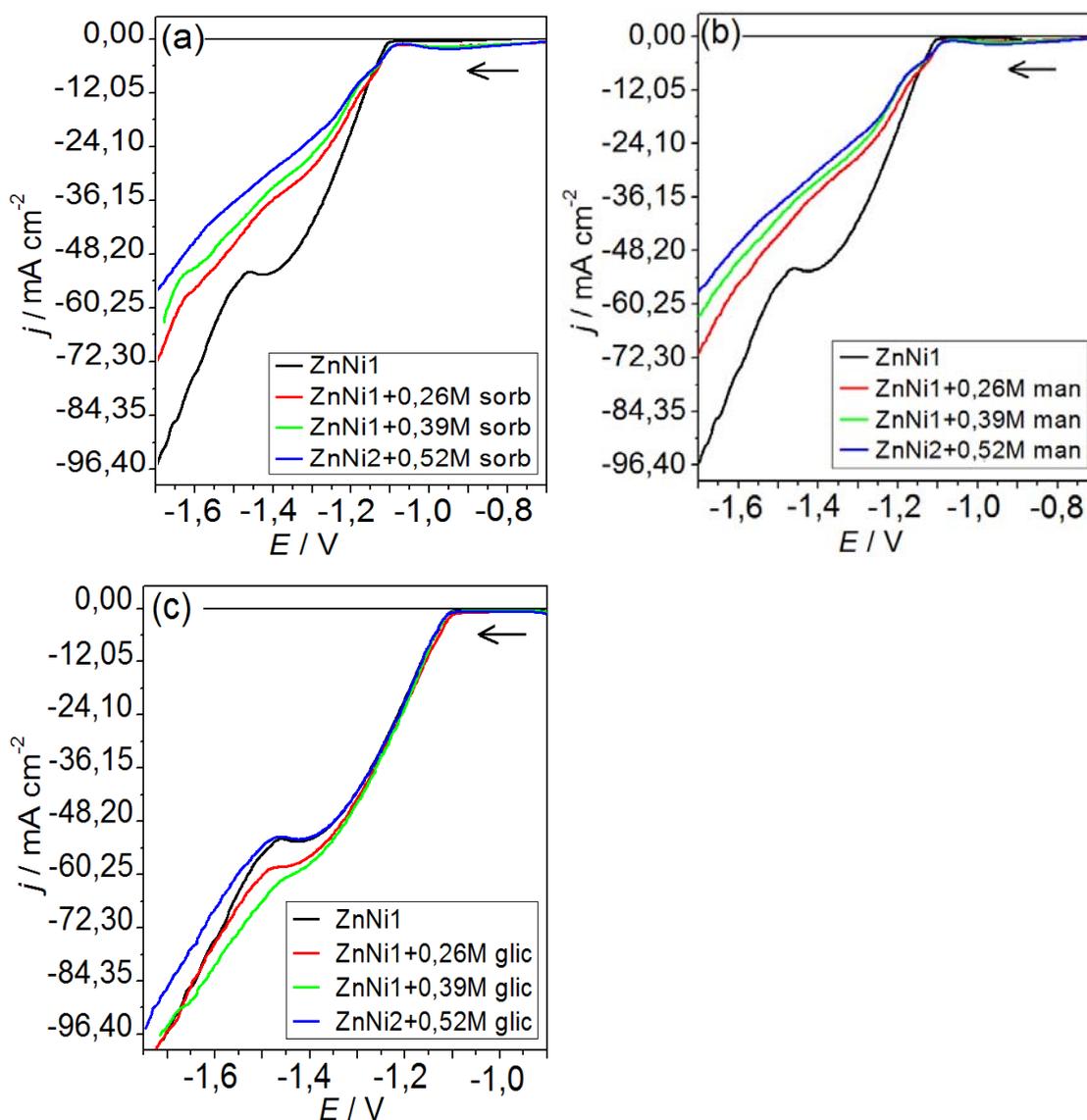
Resultados e discussão do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni, sobre aço 1010, a partir de banhos contendo sorbitol, manitol ou glicerol, e caracterização física.

7.1- Voltametrias e transientes galvanostáticos ($E - t$) de eletrodeposição da liga Zn-Ni, sobre aço 1010, a partir dos banhos sem e com poliálcoois.

Como destacado na página 6 as ligas de zinco são desenvolvidas com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão do metal puro Zn, sobre substrato de aço. Deste modo, inicialmente realizou-se a caracterização do processo de eletrodeposição do Zn, Capítulo 5, e da liga Zn-Ni, Capítulo 6, sobre um substrato (Pt) eletroquimicamente estável e bastante estudado na literatura, empregando-se a técnica voltamétrica, principalmente, e a técnica potencioestática. Numa terceira etapa estudou-se as características químicas, morfológicas e estruturais dos depósitos Zn-Ni obtidos galvanostaticamente sobre substrato de aço 1010. Esta condição esteve mais próxima da realidade industrial, uma vez que as ligas Zn-Ni são empregadas sobre substrato de aço e nas indústrias a eletrodeposição metálica ocorre a corrente constante. Foram realizados também ensaios de corrosão dos eletrodepósitos.

Inicialmente, realizou-se deposições voltamétricas a partir do banho sem poliálcool, e de banhos contendo diferentes concentrações dos poliálcoois sorbitol, manitol e glicerol (Figuras 7.1 (a) a 7.1 (c), pág. 93) com o intuito de observar o efeito dos poliálcoois no processo de deposição da liga Zn-Ni, sobre substrato de aço 1010. Por meio das Figuras 7.1 (a) a 7.1 (c) observa-se que o perfil voltamétrico de deposição da liga sobre aço foi praticamente

idêntico àquele ocorrido sobre Pt (Figuras 6.2 (a) a 6.2 (c), pág. 63), para os mesmos banhos. Sobre substrato de aço o E_{ID} foi de $\sim -1,10$ V, para todos os banhos estudados, mostrando mais uma vez que não houve formação de complexo entre os íons Zn^{2+} e Ni^{2+} e os poliálcoois.



Figuras 7.1 (a) – (c): Curvas voltamétricas de deposição da liga Zn-Ni, sobre aço 1010, obtidas a partir do banho sem poliálcoois, ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos poliálcoois: a) sorbitol, b) manitol ou c) glicerol, (composição dos banhos ver pág. 32); $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Observa-se na Figura 7.1 (c) que a adição de diferentes concentrações de glicerol ao banho praticamente não alterou o perfil voltamétrico de deposição da liga, exceto no potencial $\sim -1,40$ V onde se observar uma pequena mudança nos valores de j para os diferentes banhos. Esta similaridade entre as curvas deve-se ao fato do glicerol encontrar-se livre no banho, não se adsorvendo na superfície do eletrodo de aço, como observado para Pt (Capítulo 6, pág 63).

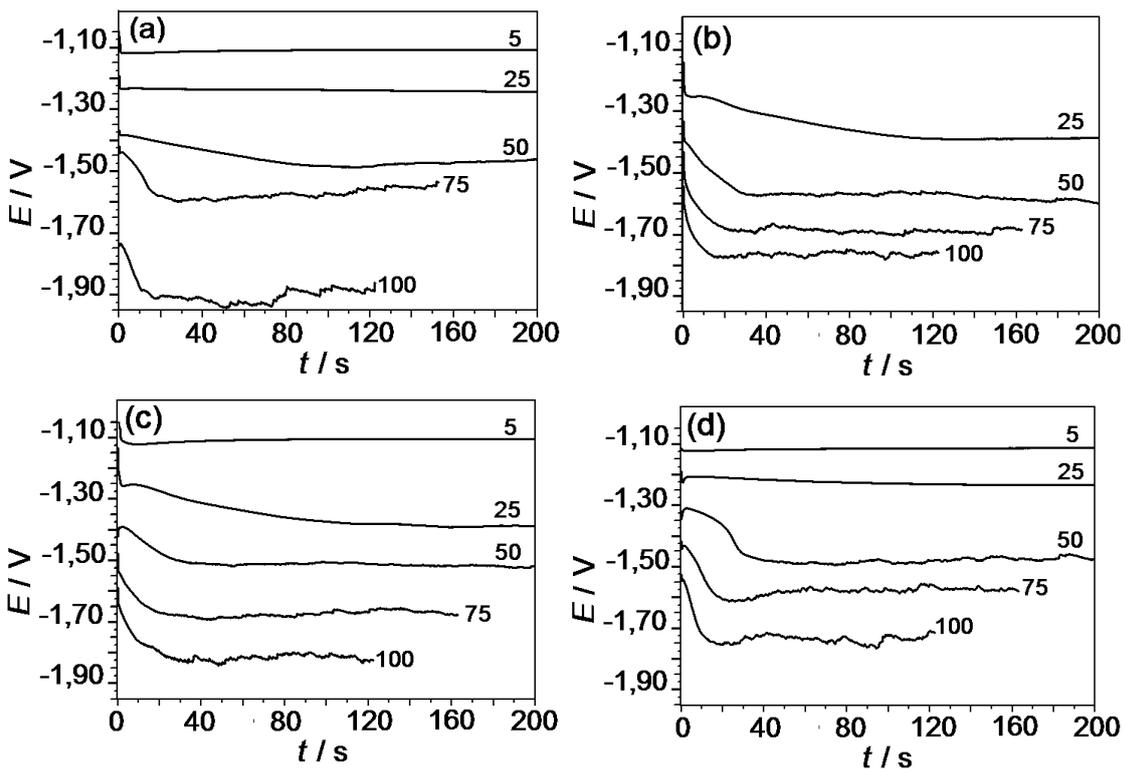
Para os banhos contendo sorbitol (Figura 6.1 (a)), ou manitol (Figura 7.1 (b)), observa-se que houve uma queda sistemática na j_D com o aumento da concentração destes compostos no banho. Mais uma vez, a queda na j_D pode ser atribuída principalmente a adsorção do complexo bórico-sorbitol, ou bórico-manitol, na superfície do eletrodo bloqueando parte dos sítios ativos disponíveis para reação de deposição dos íons Zn^{2+} e Ni^{2+} , como observado também para processos ocorridos sobre Pt (Capítulo 6, pág. 64). Neste caso porém, observa-se que além do complexo, o excesso de sorbitol, ou o manitol, no banho (0,13 M) também se adsorveu na superfície do eletrodo, como pode ser visto para processos de deposição ocorridos a partir do banho ZnNi1 + 0,39 M de sobitol ou manitol (linha verde).

Destes estudos voltamétricos, vale destacar a pequena diferença entre os E_{ID} da liga para processos ocorridos sobre aço e sobre Pt, sendo esta de apenas 50 mV, e novamente, a semelhança entre as curvas voltamétricas de deposição. Desta forma, espera-se que os resultados de EDX, MEV e raios-X de depósitos sobre aço sejam idênticos àqueles de depósitos obtidos sobre eletrodos de Pt.

Na etapa seguinte, os eletrodepósitos de Zn-Ni foram obtidos empregando-se a técnica galvanostática. Para fins de pesquisa, a técnica é empregada principalmente no estudo da qualidade do depósito. Em nossos estudos não realizamos o cálculo do D_0 dos íons Zn^{2+} e Ni^{2+} , já que as

condições de trabalho estavam longe das ideais (soluções diluídas contendo eletrólito suporte, baixas j_D , capilar de Luggin no referência e emprego de micro-eletrodo ($D_{\text{máx.}} = 100 \mu\text{m}$). Nesta etapa buscou-se fazer uma caracterização física dos depósitos e relacionar os transientes $E - t$ com os voltamogramas de deposição.

As Figuras 7.2 (a) a 7.2 (d) apresentam os transientes de $E - t$, do processo de deposição da liga Zn-Ni, para diferentes j_D , a partir dos banhos ZnNi1 (Fig. 7.2 (a)), ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol (Fig. 7.2 (b)), ZnNi1 + 0,39 M de manitol (Fig. 7.2 (c)) e ZnNi2 + 0,52 M de glicerol (Fig. 7.2 (d)). Os valores de j_D (-5, -25, -50, -75 e -100 mA cm^{-2}) foram escolhidos porque



Figuras 7.2 (a) – (c): Curvas transientes de $E - t$ do processo de deposição da liga Zn-Ni para diferentes j_D , -5, -25, -50, -75 e -100 mA cm^{-2} , a partir dos banhos: (a) ZnNi1, (b) ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol, (c) ZnNi1 + 0,39 M de manitol e (d) ZnNi2 + 0,52 M de glicerol (composição ver pág. 32).

estes equivaliam à potenciais que estavam dentro do intervalo, de -1,15 V à -2,0 V, apresentado nas Figuras 7.1 (a) à 7.1 (c),.

Como pode ser observado por meio das Figuras 7.2 (a) a 7.2 (d) os processos de eletrodeposição galvanostáticos ocorridos a partir dos banhos ZnNi1 e ZnNi2 + 0,52 M de glicerol, apresentaram aproximadamente os mesmos patamares de potencial (Pat.E), para as mesmas j_D , a saber: $j_D = -5 \text{ mA cm}^{-2} / \text{Pat.E} \sim -1,12 \text{ V}$; $j_D = -25 \text{ mA cm}^{-2} / \text{Pat.E} \sim -1,23 \text{ V}$; $j_D = -50 \text{ mA cm}^{-2} / \text{Pat.E} \sim -1,48 \text{ V}$ e $j_D = -75 \text{ mA cm}^{-2} / \text{Pat.E} \sim -1,60 \text{ V}$. Estes resultados corroboram com aqueles voltamétricos (Figura 7.1 (c)), ou seja, as curvas obtidas a partir do banho sem poliálcoois ou banhos contendo glicerol foram idênticas, assim como os transientes galvanostáticos. Ainda, se tomarmos os pontos (E, j_D) do transiente galvanostático e compararmos com da curva voltamétrica, veremos que os valores entre as duas técnicas são próximos. Para $j_D = -25 \text{ mA cm}^{-2}$ temos um valor de $\text{Pat.E} \sim -1,23 \text{ V}$, no transiente $E - t$, enquanto que nas curvas voltamétricas, para mesma j_D o valor de E é $\sim -1,22 \text{ V}$.

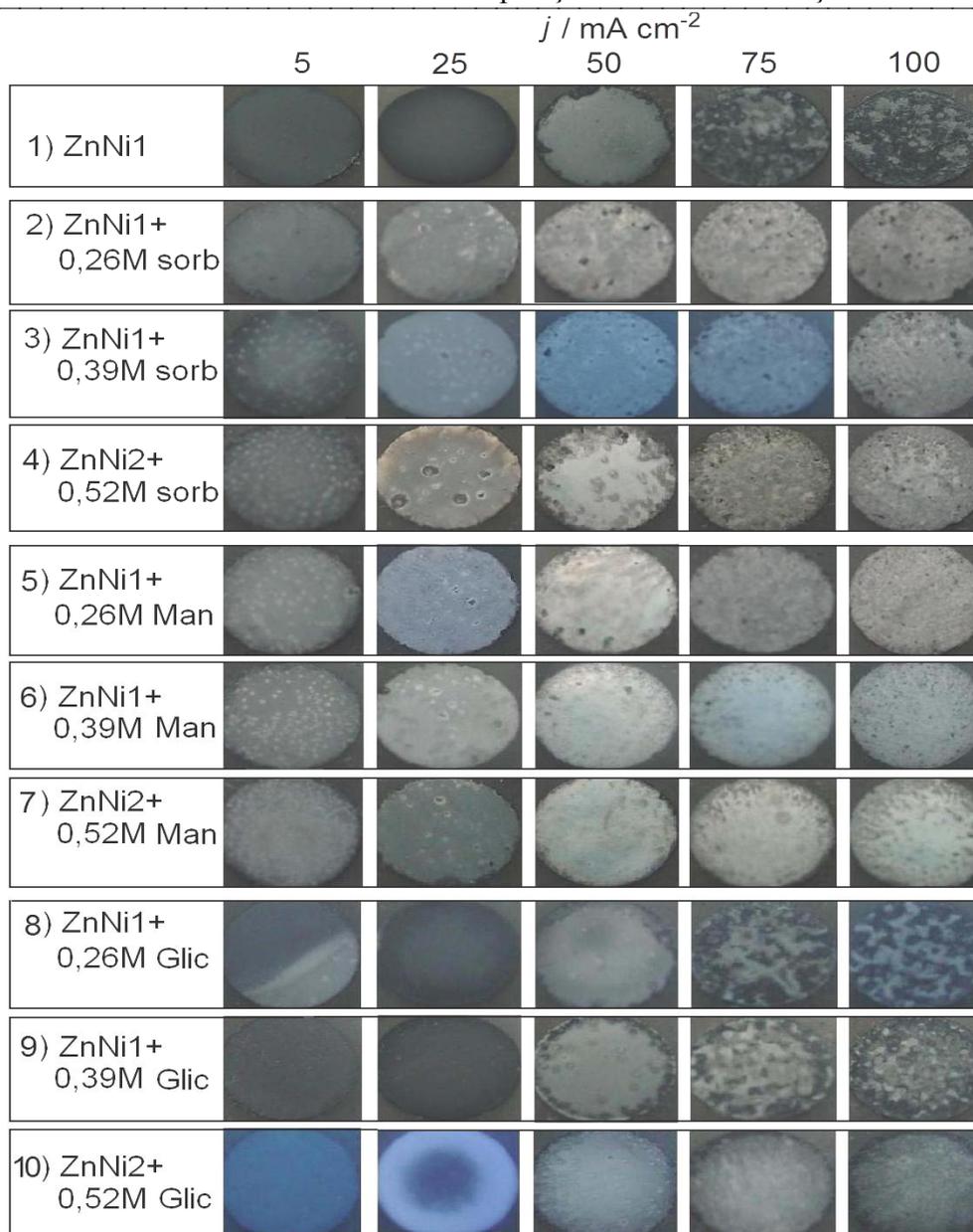
Para banhos contendo sorbitol (Figura 7.2 (b)) e manitol (Figura 7.2 (c)) observa-se uma semelhança entre os transientes galvanostáticos, assim como ocorreu nas curvas voltamétricas. Ainda, para banhos contendo estes compostos, a deposição ocorreu em E mais negativos do que aqueles banhos sem poliálcoois ou banhos contendo glicerol, para mesmas j_D , mostrando mais uma vez que a presença de sorbitol, ou manitol, no banho diminui a velocidade do processo de deposição (j_D).

7.2- Caracterização química, morfológica e estrutural dos depósitos de Zn-Ni, sobre aço, obtidos a partir dos banhos sem e com poliálcoois.

Nesta seção são apresentados os resultados da análise química, morfológica e estrutural, empregando-se as técnicas de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de difração de raios-X (raios-X). Com estes estudos buscou-se mais uma vez obter ligas de Zn-Ni, sobre aço, com porcentagens de Ni entre 10 e 18 %, e ainda, que a adição de poliálcoois ao banho levasse a formação de depósitos mais homogêneos, não dendritos, compactos e com menores tamanhos de grãos.

A definição das melhores condições em que os depósitos seriam obtidos para o estudo de EDX, MEV e raios-X, ou seja, os melhores banhos e j_D , foi feita por uma inspeção visual a olho nu dos depósitos obtidos nas diferentes condições. As Figuras 7.3 (1) a 7.3 (10), pág. 98 apresentam as fotos sem aumento, colhidas com uma câmera digital, dos depósitos de Zn-Ni obtidos galvanostaticamente, para diferentes j_D , - 5, - 25, - 50, -75 e -100 mA cm⁻², q de 12,21 C cm⁻² ($esp_L \sim 5 \mu\text{m}$, ver pag. 34), a partir do banho sem, ZnNi1, e com diferentes concentrações dos poliálcoois.

Observa-se por meio das Figuras 7.3 (1) e 7.3 (8) a 7.3 (10) que os melhores depósitos foram obtidos para j_D de - 5 e - 25 mA cm⁻², a partir do banho ZnNi1 e de banhos contendo glicerol. Ainda, para j_D maiores que - 50 mA cm⁻² os depósitos apresentaram-se não homogêneos, com muitas manchas escuras, devido provavelmente à incorporação de hidróxido durante o processo de deposição. Para solução ZnNi2 + 0,52 M de glicerol não foi observado este problema (Fig. 7.3 (10)), sendo esta solução escolhida para o estudo.



Figuras 7.3 (1) – (10): Fotos sem aumento, colhidas com uma câmera digital, de depósitos de Zn-Ni obtidos para diferente j_D , - 25, - 50 e - 75 mA cm^{-2} , q de 12,21 C cm^{-2} ($\text{esp}_L \cong 5 \mu\text{m}$); a partir do banho sem poliálcoois, (1) ZnNi1, e de banhos com diferentes concentrações dos poliálcoois: (2) ZnNi1 + 0,26 M de sorb., (3) ZnNi1 + 0,39 M de sorb., (4) ZnNi2 + 0,52 M de sorb., (5) ZnNi1 + 0,26 M de man., (6) ZnNi1 + 0,39 M de man., (7) ZnNi2 + 0,52 M de man., (8) ZnNi1 + 0,26 M de glic., (9) ZnNi1 + 0,39 M de glic. e (10) ZnNi2 + 0,52 M de glic. (composição dos banhos ver pág. 32)

Para depósitos obtidos de banhos contendo sorbitol (Figuras 7.3 (2) a 7.3 (4)), ou manitol (Figuras 7.3 (5) a 7.3 (7)), observa-se que os depósitos foram homogêneos em todo intervalo de j_D estudado, mesmo para -100 mA cm^{-2} . Destes, os banhos ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol e ZnNi1 + 0,39 M de manitol foram escolhidos. As fotos de coloração azul deve-se a um problema de iluminação durante a tomada das fotos.

Desta forma, foram escolhidas as j_D de -25 , -50 e -75 mA cm^{-2} e q de $12,21 \text{ C cm}^{-2}$ ($\text{esp}_L \cong 5 \text{ }\mu\text{m}$, ver pág. 34) na obtenção dos eletrodepósitos que foram posteriormente caracterizados fisicamente.

A Figura 7.4 apresenta os resultados das análises de EDX para depósitos obtidos galvanostaticamente, com j_D de -25 , -50 e -75 mA cm^{-2} , a partir dos banhos (1) ZnNi1, (3) ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol, (6) ZnNi1 + 0,39 M de manitol e (10) ZnNi2 + 0,52 M de glicerol. Observa-se por meio desta Figura que para banhos sem poliálcoois ou para banhos contendo 0,52 M de glicerol, houve um aumento da porcentagem de Ni na liga de $\cong 4,5 \%$ para $\cong 19,5 \%$, com o aumento da j_D de -25 para -50 mA cm^{-2} . Estes resultados são análogos àqueles obtidos sobre eletrodo de Pt (Capítulo 6, pág. 80), sendo o aumento da porcentagem de Ni na liga atribuído a presença do ácido bórico no banho [19]. Deste modo, para se obter ligas Zn-Ni com porcentagens de Ni entre 10 e 18 %, galvanostaticamente, a partir destes banhos, a j_D deve estar entre -25 e -50 mA cm^{-2} . Para definição mais precisa da j_D que resultaria na porcentagem de Ni desejada, seriam necessários estudos adicionais neste intervalo de j_D .

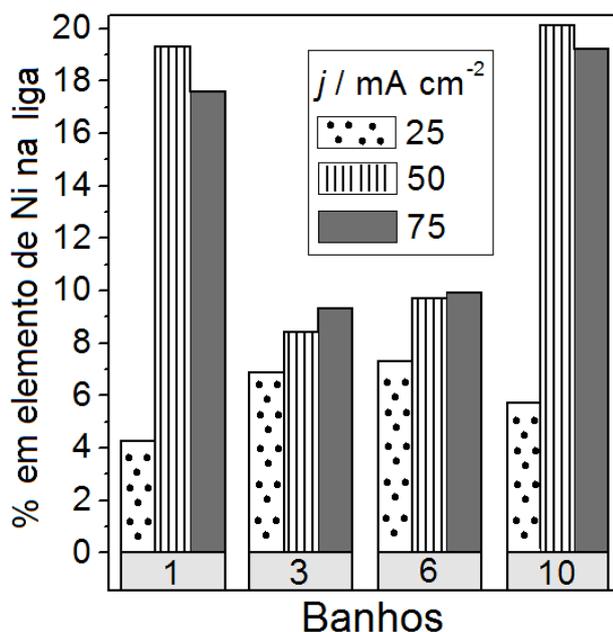
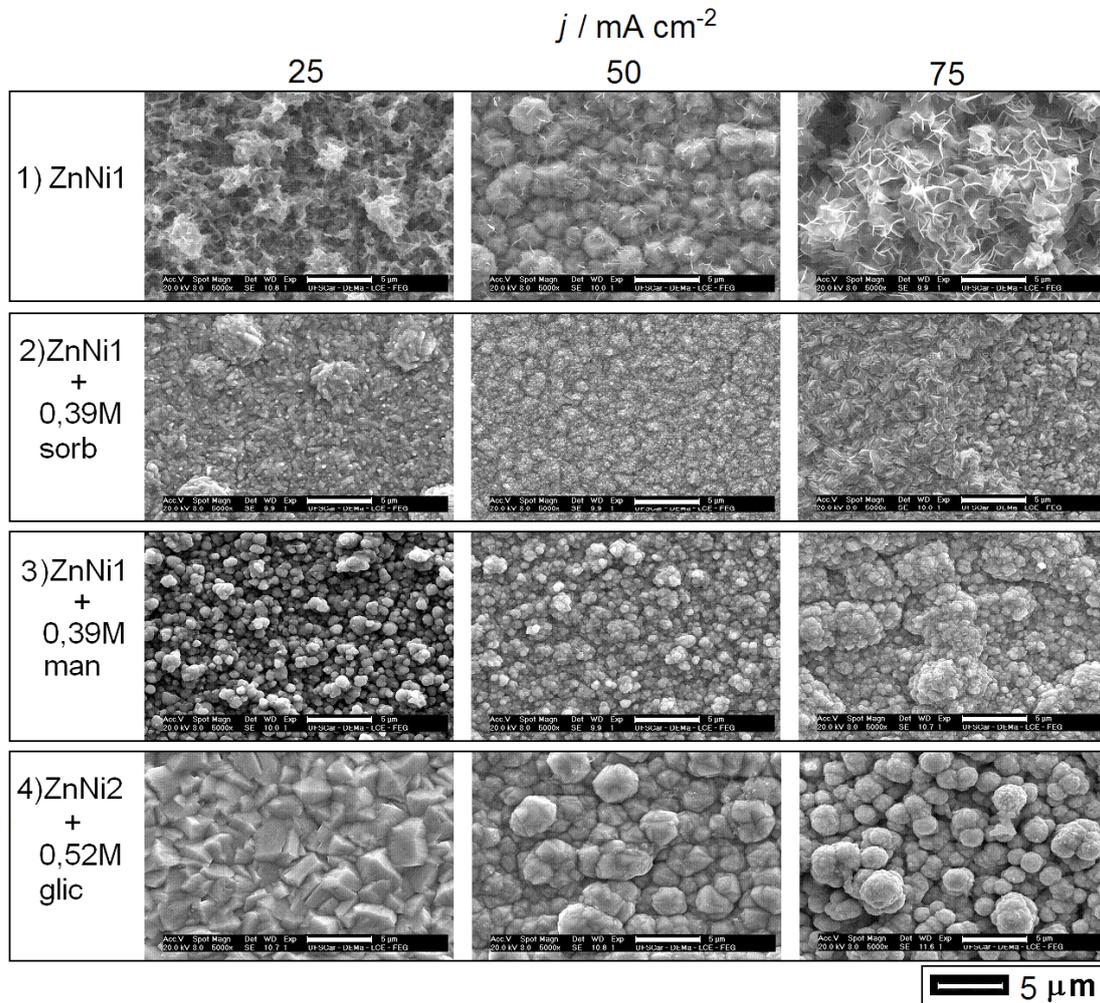


Figura 7.4: Porcentagem em elemento de Ni na liga Zn-Ni obtida para diferente j_D , -25, - 50 e - 75 mA cm⁻², q de 12,21 C cm⁻² ($esp_L \sim 5 \mu\text{m}$), a partir dos banhos: (1) ZnNi1, (3) ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol, (6) ZnNi1 + 0,39 M manitol e (10) ZnNi2 + 0,52 M glicerol. (composição dos banhos ver pág. 32)

Para banhos contendo 0,52 M de sorbitol, ou manitol, observa-se que a porcentagem de Ni na liga sofreu uma pequena variação, entre 7 % e 10 %. Como já destacado no Capítulo 5, estes banhos têm a vantagem de não necessitarem de um controle exato das variáveis elétricas, j_D , quando se deseja obter ligas Zn-Ni com porcentagem de Ni próximo de 10 %. Neste caso também, espera-se que a adição de ácido bórico em pequeno excesso a estes banhos possa elevar a porcentagem de Ni na liga para valores compreendidos entre 10 e 18%.

As análises dos depósitos de Zn-Ni por MEV foram realizadas simultaneamente às análises por EDX. As Figuras 7.5 (1), (3), (6) e (10), pág.

101, apresentam as micrografias dos depósitos Zn-Ni (condições de deposição ver na própria figura).



Figuras 7.5 (1), (3), (6) e (10): Micrografias dos depósitos de Zn-Ni obtidos galvanostaticamente para diferente j_D , - 25, - 50 e - 75 mA cm^{-2} , q de 12,21 C cm^{-2} ($\text{esp}_L \cong 5 \mu\text{m}$), a partir dos banhos: (1) ZnNi1, (3) ZnNi1 + 0,39 M de sorb., (6) ZnNi1 + 0,39 M de man., (7) e (10) ZnNi2 + 0,52 M de glic. (ver pág. 32); 5.000x.

Observa-se por meio da Figura 7.5 (1) que depósitos obtidos de banhos sem poliálcoois apresentaram morfologia não compacta e dendrita para j_D de - 25 e - 75 mA cm⁻². Para j_D de - 50 mA cm⁻² os depósitos foram compactos, com grãos de forma esférica, de tamanho entre 2 e 3 μm, porém sendo maiores em relação àqueles obtidos de banhos contendo sorbitol ou manitol.

Depósitos obtidos de banhos contendo 0,39 M de sorbitol (Figura 7.5 (3)), ou 0,39 M de manitol (Figura 7.5 (6)), apresentaram-se mais compactos do que os demais, com grãos de forma esférica e de tamanho menores que ~ 1 μm, para j_D de - 25 e - 50 mA cm⁻². Para j_D de - 75 mA cm⁻², os depósitos foram menos compactos.

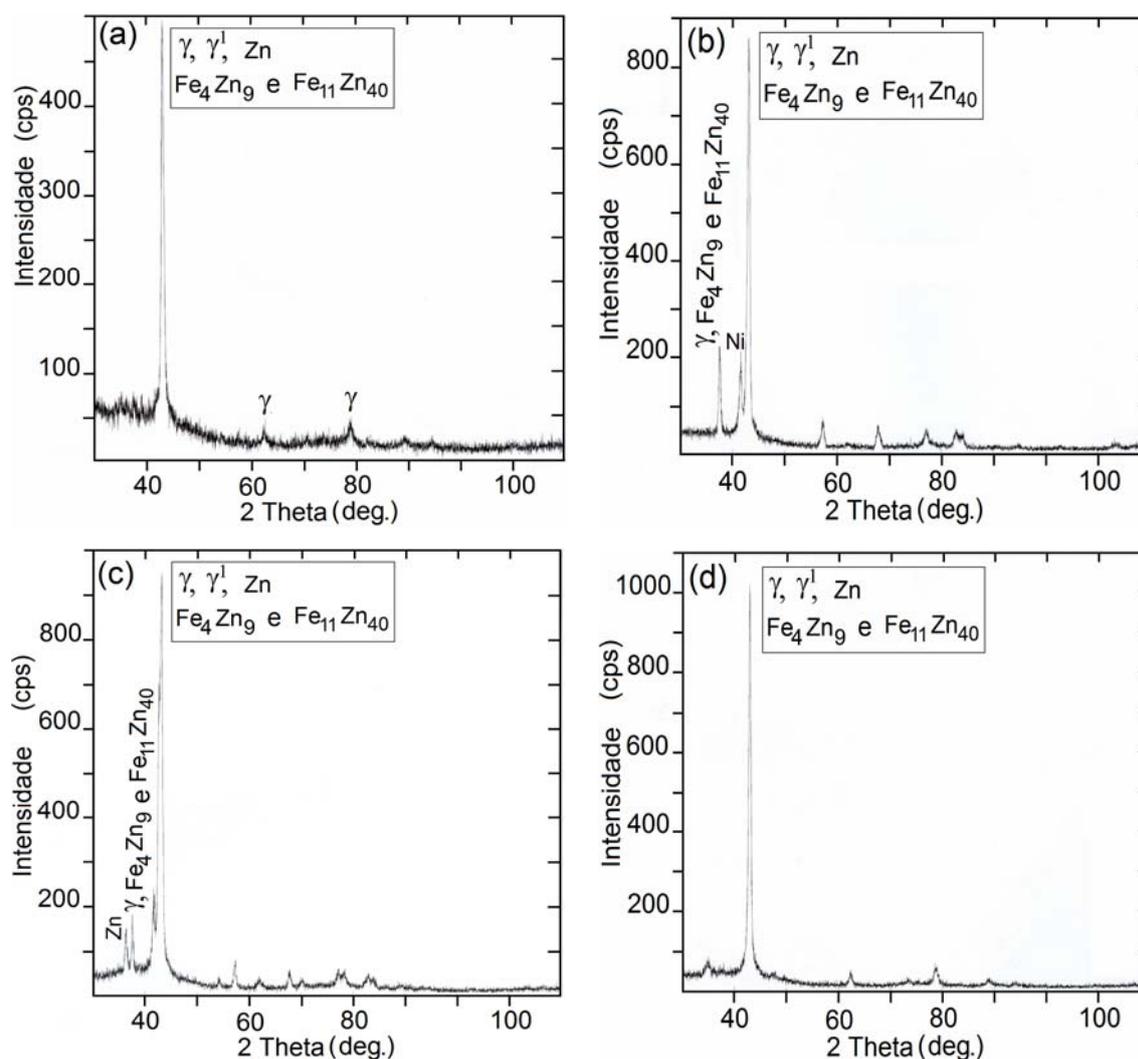
Para depósitos obtidos de banho ZnNi2 + 0,52 M de glicerol (Figura 7.5 (3)), os depósitos apresentaram tamanho de grãos entre 2 e 3 μm, e tornaram-se menos compactos com o aumento na j_D . Para j_D de - 50 e - 75 mA cm⁻² os grãos foram de forma esférica, enquanto que para j_D de - 25 mA cm⁻² os grãos apresentaram diferentes formas geométricas com arestas, tais como cubos, pirâmides, etc.

Os resultados de MEV demonstraram que os compostos sorbitol, ou manitol, assim como já observado na deposição da liga sobre Pt (Capítulo 6, págs. 85 e 86), apresentaram efeito abrillantador, diminuído o tamanho dos grãos, mesmo para altas j_D (- 75 mA cm⁻²). O composto glicerol quando presente no banho, na concentração de 0,52 M, e para j_D de - 25 mA cm⁻², levou a formação de depósitos com grãos de formas geométricas com arestas, o mesmo resultado foi observado para deposições sobre Pt (Figura 6.16 (10), pág. 85). Naquele caso, o E_D de -1,26 V equivale na curva voltamétrica de deposição (Figura 6.2 (c), pág. 63) à j_D de - 25 mA cm⁻². Os resultados de MEV mostram também que os melhores depósitos foram obtidos para j_D menores que - 50 mA cm⁻², para todos os banhos estudados, corroborando

com os resultados das Figuras 7.3 (1) – (10), e ainda, o melhor depósito foi obtido para concentração de 0,39 M de sorbitol e j_D de -50 mA cm^{-2} .

Com o objetivo de determinar o número e as espécies de fases presentes na liga Zn-Ni, os eletrodepósitos foram submetidos a análise de espectroscopia de difração de raios-x. Os eletrodepósitos de Zn-Ni foram obtidos galvanostaticamente com j_D de -25 , -50 e -75 mA cm^{-2} , q de $12,21 \text{ C cm}^{-2}$ ($\text{esp}_L \cong 5 \text{ }\mu\text{m}$, ver pág. 34), a partir dos banhos ZnNi1, ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol, ZnNi1 + 0,39 M de manitol e ZnNi2 + 0,52 M de glicerol.

As Figuras 7.6 (a) a 7.6 (d) apresentam os difractogramas dos depósitos de Zn-Ni obtidos para j_D de -50 mA cm^{-2} , a partir dos banhos citados anteriormente. Os resultados nos mostram que os depósitos de Zn-Ni, obtidos sobre aço 1010, a partir dos banhos sem e com poliálcoois, apresentam as mesmas fases γ ($\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$) e γ^1 (Zn_3Ni) daqueles obtidos sobre Pt (Capítulo 6, pág. 89 - 90), e além destas, as fases Zn, Fe_4Zn_9 , $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ e Zn. Como pode ser visto nas Figuras 7.6 (a) a 7.6 (d), estas fases apresentam difração em ângulos muito próximos entre si, correspondendo ao pico de maior intensidade no difractograma de raios-X. Para as j_D de -25 e -75 mA cm^{-2} foram obtidos os mesmos resultados. Os difractogramas indicaram também a formação das fases δ ($\text{Zn}_{22}\text{Ni}_3$) e β (Zn-Ni), porém a obtenção das mesmas por eletrodeposição é controversa [79].



Figuras 7.6 (a) – (d): Difractogramas dos depósitos Zn-Ni obtidos galvanostaticamente para j_D de -50 mA cm^{-2} , q de $12,21 \text{ C cm}^{-2}$ ($\text{esp}_L \cong 5 \mu\text{m}$), a partir dos banhos: a) ZnNi1, b) Zn-Ni1 + 0,39 M de sorbitol, c) ZnNi1 + 0,39 M de manitol e d) ZnNi2 + 0,52 M de glicerol, (composição ver pág. 32).

Na última etapa do desenvolvimento da tese foram obtidos os potenciais de corrosão (E_{corr}) dos eletrodepósitos, sendo que esta variável está relacionada ao caráter nobre do material. Para tal, empregou-se o método de

polarização linear [80]. Além do E_{corr} , é possível obter por meio desta técnica a densidade de corrente de corrosão (j^*), que esta relacionada à velocidade de corrosão do material, sendo conhecida também como taxa de corrosão e a resistência de polarização.

Os eletrodepósitos submetidos aos testes, foram obtidos galvanostaticamente para as j_d de -25 e -50 mA cm⁻², q de 12,21 C cm⁻² (esp_L \cong 5 μ m, ver pág. 34), sobre substrato de aço 1010, a partir dos banhos ZnNi1, ZnNi1 + 0,39 M sorbitol, ZnNi1 + 0,39 M manitol, ZnNi2 + 0,52 M glicerol e Zn2 + 0,52 M sorbitol, apenas para - 25 mA cm⁻². Na obtenção do E_{corr} foi empregada uma solução de 1 M de Na₂SO₄, pH \cong 5,0. Após a amostra ser introduzida na solução, esperava-se em torno de 10 min até que o potencial entre o eletrodo de trabalho e o referência se tornasse estável. A varredura iniciou-se partindo-se de um potencial \cong 10 mV mais negativo em relação ao potencial de equilíbrio (E^o) em direção ao potencial positivo. A velocidade de varredura do experimento foi de 0,5 mV s⁻¹ com a taxa de aquisição de pontos de 20 pontos s⁻¹. O E_{corr} obtido foi praticamente igual ao E^o .

A tabela 7.1 apresenta os valores do E_{corr} para eletrodepósitos de Zn, eletrodepósitos de Zn-Ni e aço1010. Observa-se por meio da Tabela 7.1 que para todos os eletrodepósitos de Zn-Ni, independentemente do banho, o E_{corr} da liga Zn-Ni (\cong -1,140 V a \cong -1,028 V) ficou entre o E_{corr} do Zn (\cong -1,165 V) e o E_{corr} do aço (\cong -0,720 V), ou seja, a liga Zn-Ni apresentou um caráter nobre intermediário entre o Zn e o aço. Assim, a liga poderá ser empregada como camadas de sacrifício sobre o aço, apresentando uma velocidade de corrosão mais lenta em relação ao eletrodepósito de Zn.

Tabela 7.1: Valores do E_{corr} para os materiais: aço1010, eletrodepósitos de Zn e eletrodepósitos de Zn-Ni obtidos dos banhos: Zn-Ni1, ZnNi+0,39M de sorb., ZnNi+0,39M de man. e ZnNi2+0,52M de glic.

Material		$\cong E_{corr} / \text{V}$
Eletrodep. Zn (50 mA cm ⁻²)		-1,165
Eletrodep. ZnNi1	25 mA cm ⁻²	-1,100
	50 mA cm ⁻²	-1,100
Eletrodep. ZnNi1+0,39M sorb	25 mA cm ⁻²	-1,100
	50 mA cm ⁻²	-1,095
Eletrodep. ZnNi1+0,39M man	25 mA cm ⁻²	-1,140
	50 mA cm ⁻²	-1,140
Eletrodep. ZnNi2+0,52M glic	25 mA cm ⁻²	-1,110
	50 mA cm ⁻²	-1,028
Aço maciço		-0,720

Capítulo 8

Resumo dos principais resultados

- 1- O complexo bórico-sorbitol possui forte ação tamponante. O mesmo fato deve ocorrer para o complexo bórico-manitol.
- 2- Na presença dos poliálcoois sorbitol, ou manitol, houve uma queda nos valores da j_D , das curvas voltamétricas de deposição da liga.
- 3- O ácido bórico favoreceu a deposição de Ni (de ~ 5 % para ~19 %) quando o E_D , ou j_D , variou no intervalo de -1,26 V até -1,55 V, ou de - 25 mA cm⁻² até - 50 mA cm⁻², respectivamente. O mesmo fato foi observado para processos que ocorreram a partir de banhos contendo glicerol.
- 4- O composto sorbitol, ou manitol, praticamente não favoreceu a deposição de nenhum dos metais, para o mesmo intervalo de E_D , ou de j_D , ou seja, a porcentagem de Ni na liga variou de ~ 6 para ~ 10 %.
- 5- A mais alta EE foi obtida no intervalo de - 1,30 V a - 1,40 V, para todos os banhos estudados, sendo que, para banhos contendo glicerol foi obtida a maior EE, 90 %. Já os banhos sem poliálcool ou banhos contendo sorbitol, ou manitol, apresentaram EE entre 82 % - 85 %.
- 6- A adição dos poliálcool sorbitol ou manitol ao banho levou a uma melhora significativa da morfologia dos depósitos de ZnNi com a formação de depósitos mais compactos, formados de cristalitos globulares coalescidos e com tamanho de grão menor que 1 µm.
- 7- Os melhores depósitos foram obtidos potenciostaticamente em -1,40 V, sobre Pt, a partir do banho ZnNi2 + 0,52 M de manitol, e sobre aço, para j_D de - 50 mA cm⁻², a partir do banho ZnNi1 + 0,39 M de sorbitol.
- 8- A adição de glicerol ao banho levou a formação de depósitos de qualidades superiores àqueles banhos sem poliálcool (não compactos e cristalitos

grandes), porém com tamanhos de grãos maiores ($\sim 3 \mu\text{m}$) do que aqueles obtidos a partir de banhos contendo sorbitol, ou manitol ($\sim 1 \mu\text{m}$).

9- As ligas de ZnNi, obtidas a partir de todos os banhos estudados, foram heterogêneas, compostas das fases: γ ($\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$) e γ^1 (Zn_3Ni), e possivelmente da fase δ ($\text{Zn}_{22}\text{Ni}_3$).

10- Ligas Zn-Ni com as mesmas características físicas, foram obtidas tanto para deposições sobre eletrodo de Pt quanto sobre aço, para o mesmo intervalo de potencial, ou j .

11- O E_{corr} da liga ficou entre o E_{corr} do Zn e o E_{corr} do aço 1010.

Conclusão

Os eletrodepósitos de ligas Zn-Ni obtidos a partir dos banhos contendo os poliálcoois sorbitol, manitol ou glicerol foram de qualidade superior aqueles formados a partir do banho sem poliálcool, pois foram mais compactos e com menor tamanho de grãos. Desta forma, estes poliálcoois apresentaram características abrilhantadoras. Análises de EDX e a obtenção do E_{corr} confirmaram também que as ligas Zn-Ni obtidas a partir de banhos sem ou com poliálcoois podem ser aplicadas como camadas de sacrifício na proteção de aço 1010, já que a porcentagem de Ni na liga foi menor que 19 % e o E_{corr} da mesma ficou entre o E_{corr} do Zn e o E_{corr} do aço. Em especial, banhos contendo sorbitol ou manitol requerem menor controle das variáveis do banho e das variáveis elétricas, já que para estes banhos o pH dos mesmos foi constante, devido a formação do complexo bórico poliálcool, e a porcentagem de Ni na liga foi praticamente constante para os diferentes E_D ou j_D .

Referências bibliográficas

- [1] Brenner, A.; *Electrodeposition of alloys – Principles and Practice*, Academic Press, vol. 1, New York, 1963.
- [2] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- [3] Lowenheim, F. A.; *Modern Electroplating*, 2nd ed., Wiley, New York, 1974.
- [4] Pushpavanam, M.; “Critical review on alloy plating: A viable alternative to conventional plating”, *Bull. of Electrochem.* **16**(12): 559, 2000.
- [5] Kim, H.; Popov, B.A. & Chen, K.S.; “A novel electrodeposition process for plating Zn-Ni-Cd alloys” *J. Electrochem. Soc.* **150**(2): C81, 2003.
- [6] Filho, E. B.; *Seleção de metais não ferrosos*; Unicamp, 1992, SP.
- [7] Chaves, C.A.C.; “Novas tendências no tratamento de superfícies”, *Tratamento de Superfície* **139**: 44, 2006.
- [8] Pushpavanam, M.; Natarajan, S.R.; Balakrishnan, K. & Sharma, L.R.; “Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys”, *J. Appl. Electrochem.* **21**: 642, 1991.
- [9] Pushpavanam, M. & Balakrishnan, K.; “Zinc-nickel alloy electrodeposition from uncomplexed acid bath”, *J. Appl. Electrochem.* **26**: 283, 1996.
- [10] Sheela, G.; Pushpavanam, M. & Pushpavanam, S.; “Zinc-Nickel alloy electrodeposits for water electrolysis”, *Internat. J. of hydrog. Energy* **27**: 627, 2002.
- [11] Fratese, R. & Roventi, G.; “Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH₄Cl”, *J. Appl. Electrochem.* **22**: 657, 1992.

- [12] Chassaing, E. & Wiart, R.; “Electrocrystallization mechanism of Zn-Ni alloys in chloride electrolytes”, *Electrochim. Acta* **37**(3): 545, 1992.
- [13] A- H. Fukushima, T. Akiyama & K. Higashi, “Electrodeposition Behavior of Zn--Ni Alloys From Sulfate Baths Over a Wide Range of Current Density”, *Metall* **42**: 242, 1988.
- [14] Higashi, K.; Fukushima, H.; Takayushi, V.; Adaniya, T. & Matsudo K.; *J. Electrochem. Soc.* **128**: 2091, 1981.
- [15] Miranda, F.J.F.; Barcia, O.E.; Mattos, O.R. et al.; “Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes .1. Experimental approach – I e II”, *J. of the Electrochem. Soc.* **144**(10): 3441, 1997.
- [16] Nicol, M.J. & Philip, H.I.; “Underpotential deposition and its relation to the anomalous deposition of metals in alloys”, *J. Electroanal. Chem.* **70**: 233, 1976.
- [17] Swathirajan, S.; “Potenciodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product”, *J. Electrochem. Soc.* **133**: 671, 1986.
- [18] Elkhatabi, F.; Benballa, M.; Sarret, M. et al.; “Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys”, *Electrochim. Acta* **44**(10): 1645, 1999.
- [19] Muller, C.; Sarret, M. & Bendalla, M.; “Some peculiarities in the codeposition of zinc-nickel alloys”, *Electrochim. Acta* **46**: 2811, 2001.
- [20] Elkhatabi, F.; Sarret, M. & Muller, C.; “Chemical and phase compositions of zinc-nickel alloys determined by stripping techniques”, *J. Electroan. Chem.* **404**: 45, 1996.
- [21] Petrauskas, A.; Grinceviciene, L.; Cesuniene, A & Matuliontis E.; “Stripping of Zn-Ni alloys deposited in acetate-chloride alectrolyte under

- potenciodynamic and galvanostatic conditions”, *Surf. & Coat. Technol.* **192**: 299, 2005.
- [22] Stevanovic, J.; Gojkovic, S.; Despic, A. et al., “Hydrogen evolution at Zn-Ni alloys”, *Electrochim. Acta* **43**(7): 705, 1998.
- [23] Massalski, T.B.; Okamoto, H.; Subramanian, P.R.; Kapczprzak, L.; Scott Jr, W.W.; Fleming, M.A.; Boring, R. & Losasso, A.; Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., vol. 3, ASM International, 1992.
- [24] Pourbaix, M.; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon – CEBELCOR, Brussels, 1996.
- [25] Roventi, G.; Fratesi, R.; Della Guardia, R.A. et al., “Normal and anomalous codeposition of Zn-Ni alloys from chloride bath”, *J. of Appl. Electrochem.* **30**(2): 173, 2000.
- [26] Miranda, F.J.F.; Barcia O.E.; Diaz S.L. et al., “Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes”, *Electrochim. Acta* **41**(7-8): 1041, 1996.
- [27] Albalt, R.; Gomez, E.; Muller, C.; Pregonas, J.; Sarret, M. & Valles, E.; “Zinc-nickel coatings: relationship between additives and deposita properties”, *J. Appl. Electrochem.* **21**: 44, 1991.
- [28] Rodriguez-Torres, I.; Valentin, G. & Lapicque, F.; “Electrodeposition of zinc-nickel alloys from ammonia-containing baths”, *J. of Appl. Electrochem.* **29**(9): 1035, 1999.
- [29] Barcelo, G.; Garcia, J.; Sarret, M. et al., “Properties of Zn-Ni alloy deposits from ammonium baths”, *J. of Appl. Electrochem.* **24**(12): 1249, 1994.
- [30] Lin, YP & Selman JR., “Electrodeposition of corrosion-resistente Ni-Zn alloy .1. cyclic voltammetric study”, *J. of the Electrochem. Soc.* **140**(5): 1299, 1993.

- [31] CHEN, L. & LASIA, A.; “Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc alloy electrodes”, *J. of the Electrochem. Soc* **138**(11): 3321, 1991.
- [32] Brooks, I. & Erb, U.; “Hardness of electrodeposited microcrystalline and nanocrystalline γ -phase Zn-Ni alloys”, *Scripta Mater* **44**: 853, 2001.
- [33] Ashassi-Sorkhabi, H.; Hagrah, A.; Parvini-Ahmadi, N. & Manzoori, J.; “Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current”, *Surf. Coat. Technol.* **140**: 278, 2001.
- [34] Pagotto Jr, S.O.; Freire, C.M.A. & Ballester, M.; “Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes”, *Surf. Coat. Technol.* **122**: 10, 1999.
- [35] Wu, Z.; Fedrizzi, L. & Bonora, P.L.; “Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in chloride baths”, *Surf. Coat. Technol.* **85**: 170, 1996.
- [36] Short, N.R.; Zhou, S. & Dennis, J.K.; “Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solutions”, *Surf. Coat. Technol.* **79**: 218, 1996.
- [37] Beltowska-Lehman, E.; Ozga, P. & Swiatek, Z.; “Influence of structural factor on corrosion rate of functional Zn-Ni coatings”, *Crystal Engineering* **5**: 335, 2002.
- [38] Beltowska-Lehman, E.; Ozga, P.; Swiatek, Z. & Lupi, C.; “Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths”, *Surf. Coat. Technol.* **151**: 444, 2002.
- [39] Ivanov, I. & Kirilova, I.; “Corrosion resistance of compositionally modulated multilayered Zn-Ni alloys deposited from a single bath”, *J. Appl. Electrochem.* **33**: 239, 2003.

- [40] Bobrikova, G.; Kukož, F.I.; Selivanov, V.N. & Kopin, A.V.; “On the Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition Mechanism”, *Russian J. of Electrochem.* **38**(10): 1269, 2002.
- [41] Garcia, E.; Sarret, M.; Muller, C. et al.; “Residual stress and other structural characteristics of electroplated ZnNi alloys”, *J. of the Electrochem.* **149**(5): C284, 2002.
- [42] Danilov, F.I.; Shevlyakov, I.A. & Mandryka, M.M.; “Phase compositions and corrosion properties of Zn-Ni coatings deposited from alkaline electrolytes”, *Russian J. of Electrochem.* **35**(12): 1322, 1999.
- [43] Hall, D.E.; “Electrodeposited Zin-Nickel alloy coatings – A review”, *Plat. Surf. Finish* **70**: 59, 1983.
- [44] Muller, C.; Sarret, M. & Benballa, M.; “Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath”, *J. of Electroan. Chem.* **519**(1-2): 85, 2002.
- [45] Jimenéz, A. & Schmidt, H.; “Propriedades e aplicações técnicas dos processos de Zinco-liga”, *Tratamento de Superfície*, **120**: 26, 2003.
- [46] Mertens, M.L.A.D.; “Características do zinco-níquel depositado a partir de eletrólitos alcalinos e ácidos”, *Tratamento de Superfície* **142**: 42, 2007.
- [47] Velichenko, A.B.; Portillo, J.; Alcobe, X. et al.; “Nature of anode passivation in Zn-Ni electroplating baths”, *Electrochim. Acta* **46**(2-3): 407, 2000.
- [48] Zech, N. & Landolt, D.; “The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni-Fe plating electrolytes”, *Electrochim. Acta* **45**: 3461, 2000.
- [49] Tilak, B.V.; Gendron, A.S. & Mosoiu, M.A.; “Borate equilibria in nickel refining electrolytes”, *J. Appl. Electrochem.* **7**: 495, 1997.
- [50] Hoare, J.P.; “On the role of boric acid in the Watts bath”, *J. Electrochem. Soc.* **133**: 2491, 1986.

- [51] Níquel Ji, J., Cooper, W.C.; Dreisinger, D.B. & Peters, E.; “Surface pH measurements during nickel electrodeposition”, *J. Appl. Electrochem.* **25**: 642, 1995.
- [52] Karwas, C. & Hepel, T.; “Morphology and Composition of Electrodeposited Cobalt-Zinc Alloys and the Influence of Boric Acid”, *J. Electrochem. Soc.* **138**(6): 1672, 1989.
- [53] Pine, S.H.; “Organic Chemistry”, 5th ed., McGraw-Hill Book Company, 1987.
- [54] Roberts, J.M. & Caserio, C.; “Basic Principles of Organic Chemistry”, 2 ed., W. A. Benjamin. Inc. 1977.
- [55] <http://pt.wikipedia.org/wiki/manitol> ou <http://pt.wikipedia.org/wiki/sorbitol>, em 28/01/2009.
- [56] Oliveira, E.M.; Finazzi, G.A. & Carlos, I.A.; “Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology”, *Surf. Coat. Technol.* **200**: 5978, 2006.
- [57] Oliveira, E.M. & Carlos, I.A.; “Voltammetric and morphological characterization of zinc electrodeposition from acid electrolytes containing boric-polyalcohol complexes”, *J. Appl. Electrochem.* **38**(9): 1203, 2008.
- [58] Pereira, M.S.; Barbosa, L.L.; Souza, C.A.C.; Moraes, A.C.M. & Carlos, I.A.; “The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath”, *J. Appl. Electrochem.* **36**: 727, 2006.
- [59] Barbosa, L.L.; Almeida, M.R.H.; Carlos, R.M.; Yonashiro, M.; Oliveira, G.M. & Carlos, I.A.; “Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film”, *Surf. Coat. Technol.* **192**: 145, 2005.

- [60] Carlos, I.A.; Siqueira, J.L.; Finazzi, G.A. & Almeida, M.R.H.; “Voltammetric study of lead electrodeposition in the presence of sorbitol and morphological characterization”, *J. P. Sources* **117**: 179, 2003.
- [61] Finazzi, G.A.; Oliveira, E.M. & Carlos, I.A.; “Development of a sorbitol alkaline Cu-Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu-Sn films”, *Surf. Coat. Technol.* **187**: 377, 2004.
- [62] Carlos, I.A. & Almeida, M.R.H.; “Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper-zinc films from a non-cyanide bath”, *J. Electroanal. Chem.* **562**: 153, 2004.
- [63] Almeida, M.R.H.; Carlos, I.A.; Barbosa, L.L.; Carlos, R.M.; Lima-Neto, B.S. & Pallone, E.M.J.A.; “Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte”, *J. Appl. Electrochem.* **32**: 763, 2002.
- [64] Carlos, I.A.; Malaquias, M.A.; Oizumi, M.M. & Matsuo, T.T.; “Study of the influence of glycerol on the cathodic process of lead electrodeposition and on its morphology”, *J. P. Sources* **92**: 56, 2001.
- [65] Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. & Crouch, S.R.; “Fundamentos de Química Analítica”, Tradução da 8^a ed. Americana, Cengage Learning, SP, 2006.
- [66] Greef, R.; Peat, R.; Peter, L.M.; Pletcher, D. & Robinson, J.; “Instrumental Methods in Electrochemistry”, 1^a ed., Ellis Horwood Limited, England, 1985.
- [67] Bard, A. & Faulker, L.R.; “Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications”, John Wiley & Sons, 1980.
- [68] Wang, J.; “Analytical Electrochemistry”, 2^a ed., A. John Wiley & Sons, inc., Publication, New York, 2001.

- [69] Brett, C.M.A. & Brett, A.M.O.; “Electrochemistry – Principles, Methods, and Applications”, Oxford University Press, 1994.
- [70] Goldstein, J.I.; Newbrery, D.E.; Echlin, P.; Joy, D.C.; Roming Jr, A.D.; Lygman, C.E.; Fiori, C. & Lifshin, E.; “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”, 2nd ed., Plunum Press, New York and London, 1992.
- [71] Kestenbach, H.J. & Botta filho, W.J.; “Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura”, Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1989.
- [72] McKie, D. & McKie, C., Crystalline Solids, 1st ed., Thomas Nelson and Sons, London, 1974.
- [73] Kunioshi, C.T.; Correa, O.V.; de Lima, N.B. & Ramanathan, L.V.; “Development of electrodeposited Fe–Cr–P amorphous metallic alloys”, *Surface Engineering*, **15**: 395, 1999.
- [74] Kolthoff, I.M.; Sandell, E.M.; Meehan, E.J. & Bruckestein, S.; “Quantitative Chemical Analysis”, 4th ed., vol. 1, The Macmillan Company, New York, 1969.
- [75] Bassett, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H. & Mendham, J.; “Vogel’s Textbook of Inorganic Quantitative Analysis”, 4th ed., Longman, New York, 1978.
- [76] R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1st ed., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1987, Page D-93.
- [77] Wopschall, R.H. & Shain, I.; “Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography”, *Anal. Chem.* **39**: 1514, 1967.
- [78] Broggi, R. L.; Oliveira, G. M.; Barbosa, L.L.; Pallone, E.M.J.A & Carlos, I.A.; “Study of an alkaline bath for tin deposition in the presence of

- sorbitol and physical and morphological characterization of tin film”, *J. Appl. Electrochem.* **36**: 403, 2006.
- [79] Cavallotti, P.L.; Nobili, L. e Vincenzo, A.; “Phase structure of electrodeposited alloys”, *Electrochim. Acta* **50**: 4557, 2005.
- [80] Wolyneć, S., Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

Anexo

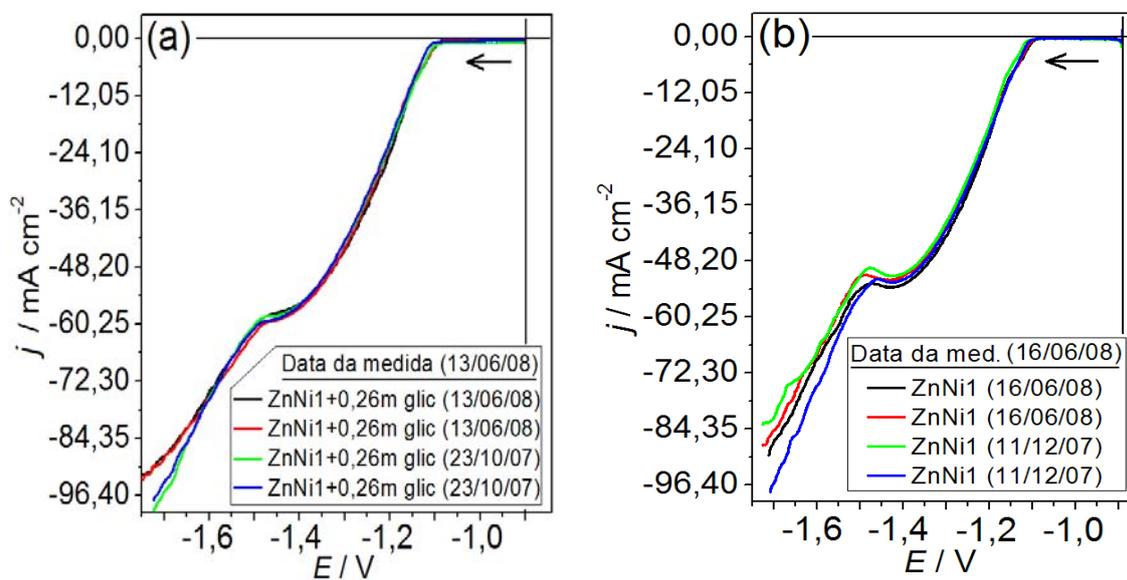


Figura A1: Curvas voltamétricas de deposição da liga ZnNi, sobre eletrodos de aço 1010, obtidas a partir dos banhos: a) ZnNi1 + 0,26 M de glicerol e b) ZnNi1, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. As medidas foram realizadas com banhos em estoque e com banhos recém preparados, olhar figura.