

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

**DESENVOLVIMENTO DE BANHOS PARA
ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Fe-P E Zn-Ni-P.**

Luciana Vieira Mattos*

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

2015

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

M444db Mattos, Luciana Vieira.
Desenvolvimento de banhos para eletrodeposição de
ligas Zn-Fe-P e Zn-Ni-P / Luciana Vieira Mattos. -- São
Carlos : UFSCar, 2015.
148 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2015.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas metálicas. I. Título.

CDD: 543.0874 (20^a)



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Luciana Vieira Mattos, realizada em 30/03/2015:

Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos
UFSCar

Prof. Dr. Sebastiao Elias Kuri
UFSCar

Profa. Dra. Joana Luiza Pires Siqueira
UFPA

Profa. Dra. Tania Maria Cavalcanti Nogueira
UFF

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo
UFSCar

Aos meus pais, Sebastião e Lúcia, meu porto seguro, por todo amor, apoio e compreensão.

Aos meus queridos irmãos, Marcos e Priscila, pelo carinho e incentivo para seguir em frente.

Ao meu companheiro Henrique, pelo amor, paciência e parceria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela dádiva da vida e por colocar em meu caminho pessoas muito especiais que contribuíram para meu desenvolvimento profissional e pessoal.

A meus amados pais, Sebastião e Lúcia, agradeço pela educação, pelo cuidado e amor incondicional. Agradeço também por compreenderem e sempre apoiarem minhas escolhas.

Aos meus queridos irmãos, Priscila e Marcos, pelo amor, amizade, conselhos e constante apoio.

Ao meu querido companheiro Henrique, pelo amor, companheirismo, incentivo e paciência durante esses anos.

Agradeço à Professora Ivani Aparecida Carlos, pela oportunidade, confiança, orientação e parceria, e acima de tudo, pelos ensinamentos, não só científicos, mas ensinamentos de vida. Muito obrigada querida professora.

Ao querido amigo Marcos Fernandes de Carvalho, pela amizade, cumplicidade, ensinamentos, apoio e por tornar meus dias mais alegres nesses quatro anos em que convivemos diariamente.

A amiga Carolina Riverin Cardoso, por me incentivar a seguir firme durante todo o doutorado e por todo carinho e torcida.

Aos colegas do LEEMEL (Laboratório de eletrodeposição e eletrodissolução de metais e ligas), em especial, Elton, Wesley, Matheus, Fernanda e Vanessa, pela colaboração e harmoniosa convivência.

A todos os professores e profissionais do DQ e PPG-Q da UFSCar.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Lista de abreviaturas e símbolos

- ✓ **E_d**: Potencial de eletrodeposição
- ✓ **E_F**: Potencial final
- ✓ **j**: Densidade de corrente
- ✓ **RDH**: Reação de desprendimento de hidrogênio
- ✓ **q_d**: Densidade de carga de eletrodeposição
- ✓ **MEV**: Microscopia eletrônica de varredura
- ✓ **EDX**: Espectroscopia de dispersão de raios-X
- ✓ **DRX**: Difração de raios-X
- ✓ **j_p**: Densidade de corrente de pico catódico
- ✓ **v**: Velocidade de varredura
- ✓ **ω**: Velocidade de rotação do eletrodo
- ✓ **EDR**: Eletrodo disco rotatório

Lista de Tabelas

TABELA 1-Composição das soluções de deposição.....	51
TABELA 2-EDX dos filmes obtidos pela técnica potenciodinâmica.....	71
TABELA 3-Relação percentual entre os conteúdos dos elementos presentes na liga.....	71
TABELA 4-EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 2,0C\text{ cm}^{-2}$	72
TABELA 5-EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0C\text{ cm}^{-2}$	72
TABELA 6-EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0C\text{ cm}^{-2}$..	73
TABELA 7-EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0C\text{ cm}^{-2}$..	73
TABELA 8-EDX do filme Zn-Fe-P obtido pela técnica potenciodinâmica.....	103
TABELA 9-EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0C\text{ cm}^{-2}$...	103
TABELA 10 - EDX dos filmes obtidos pela técnica potenciodinâmica.....	124
TABELA 11-EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0C\text{ cm}^{-2}$	124
TABELA 12 -EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0C\text{ cm}^{-2}$	125
TABELA 13-EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0C\text{ cm}^{-2}$	125

Lista de Figuras

- FIGURA 1: Arranjo de modelagem molecular.....33
- FIGURA 2: (a) Curva de titulação potenciométrica da solução $0,14\text{mol L}^{-1}$ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $0,36\text{mol L}^{-1}$ de sorbitol com $\text{NaOH } 0,98\text{ mol L}^{-1}$ (b) Curva da 1ª e 2ª derivadas.....53
- FIGURA 3: (1) Curva de titulação potenciométrica $0,06\text{ mol L}^{-1}$ de ZnSO_4 , (2) Curva de titulação potenciométrica $0,06\text{mol L}^{-1}$ ZnSO_4 , $0,26\text{ mol L}^{-1}$ H_3BO_3 e $0,52\text{mol L}^{-1}$ de sorbitol.....56
- FIGURA 4: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo $\text{Zn}^{2+} 0,06\text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}^{3+} 0,14\text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{PO}_2^- 0,090\text{ mol L}^{-1} + \text{sorbitol } 0,36\text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 3,0\text{ mol L}^{-1}$. $v = 10\text{mv s}^{-1}$57
- FIGURA 5: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (—) $\text{H}_2\text{PO}_2^- 0,09\text{ mol L}^{-1}$, Sorbitol $0,36\text{mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 3,0\text{mol L}^{-1}$ e (—) sorbitol $0,36\text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 3,0\text{ mol L}^{-1}$. $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$58
- FIGURA 6: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir das soluções contendo (—) $0,06\text{ mol L}^{-1} \text{Zn}^{2+} + 0,36\text{ mol L}^{-1}$ sorbitol + $3,0\text{ mol L}^{-1}$ NaOH ; (—) $0,06\text{ mol L}^{-1} \text{Zn}^{2+} + 0,09\text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{PO}_2^- + 0,36\text{ mol L}^{-1}$ sorbitol + $3,0\text{ mol L}^{-1}$ NaOH . $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$60
- FIGURA 7: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (a) $\text{Zn}^{2+} 0,06\text{ mol L}^{-1} + \text{sorbitol } 0,36\text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 3,0\text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (—) $-1,55\text{V}$; (—) $-1,56\text{V}$ (b) contendo $\text{Zn}^{2+} 0,06\text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{PO}_2^- 0,090\text{ mol L}^{-1} + \text{sorbitol } 0,36\text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 3,0\text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (—) $-1,59\text{V}$; (—) $-1,60\text{V}$61
- FIGURA 8: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (—) $0,14\text{M Fe}^{3+} + 0,36\text{M sorbitol} + 3,0\text{M NaOH}$, (—) $0,14\text{M Fe}^{3+} + 0,09\text{M H}_2\text{PO}_2^- + 0,36\text{M sorbitol} + 3,0\text{M NaOH}$. $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$63
- FIGURA 9: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo $\text{Fe}^{3+} 0,14\text{ mol L}^{-1} + \text{sorbitol } 0,36\text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 3,0\text{ mol L}^{-1}$ em

diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) -0,57V, (—) -1,00V; (b) (—) -1,05V, (—) -1,10V; (b) (—)-1,40V, (—)-1,42V, (—)-1,44V, (—)-1,50.....64

FIGURA 10: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Fe^{3+} 0,14 mol L^{-1} + NaH_2PO_2 0,09 mol L^{-1} + sorbitol 0,36 mol L^{-1} + NaOH 3,0 mol L^{-1} em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) -1,00V; (—) -1,15V; (—) -1,18V (b) (—)-1,42V; (—)-1,43V; (—)-1,45V.....65

FIGURA 11: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} 0,06 mol L^{-1} + Fe^{3+} 0,14 mol L^{-1} + H_2PO_2^- 0,090 mol L^{-1} + sorbitol 0,36 mol L^{-1} + NaOH 3,0 mol L^{-1} (—); Zn^{2+} 0,06 mol L^{-1} + H_2PO_2^- 0,090 mol L^{-1} + sorbitol 0,36 mol L^{-1} + NaOH 3,0 mol L^{-1} (—); Fe^{3+} 0,14 mol L^{-1} + H_2PO_2^- 0,090 mol L^{-1} + sorbitol 0,36 mol L^{-1} + NaOH 3,0 mol L^{-1} (—) $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$...67

FIGURA 12: Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt obtidas a partir da solução contendo Zn^{2+} 0,06 mol L^{-1} + Fe^{3+} 0,14 mol L^{-1} + H_2PO_2^- 0,090 mol L^{-1} + sorbitol 0,36 mol L^{-1} + NaOH 3,0 mol L^{-1} em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) -0,40V (—); -0,60V (—), -0,80V (—), -1,00V (—), (b) -1,00V(—), -1,10V (—), -1,20V (—) e (c) -1,40(—), -1,50 (—), -1,60 (—), -1,70V(—) $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ 69

FIGURA 13: Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt a partir da solução 0,06M Zn^{2+} + 0,14M Fe^{3+} + 0,090M H_2PO_2^- + 0,36M sorbitol + 3,0M NaOH realizado (a) diferentes v : 5,0 mV s^{-1} (—), 20,0 mV s^{-1} (—), 50,0 mV s^{-1} (—), 80,0 mV s^{-1} (—) e 150,0 mV s^{-1} (—); (b) diferentes ω : 0 rpm (—), 120rpm (—), 200rpm (—), 240 rpm (—), 480 rpm (—), 600rpm (—), 660rpm (—), 720 rpm (—), 900 rpm (—), 1020 rpm (—), 1200 rpm (—) v : 5,0 mV s^{-1} 70

FIGURA 14: Variação da relação Fe / Zn em função do E_D para diferentes q_D73

FIGURA 15: Variação da relação P / Zn em função do E_D para diferentes q_D74

FIGURA 16: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 2,0\text{C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V. Aumento 5000X.....77

FIGURA 17: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0\text{C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V. Aumento 5000X.....78

FIGURA 18 - MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V. Aumento 5000X.....80

FIGURA 19: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V. Aumento 5000X.....81

Figura 20: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 2,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V.....84

FIGURA 21: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V.....85

FIGURA 22: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V.....86

FIGURA 23: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V.....87

Figura 24: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} 0,06M + Fe^{3+} 0,14M + $H_2PO_2^-$ 0,090M + sorbitol 0,36M, pH=1,5. $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$ 89

FIGURA 25: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (a) H_2SO_4 , pH = 1,5 e (b) Sorbitol 0,36M, pH=1,5. $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$ 90

FIGURA 26: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir das soluções contendo (—) $0,06\text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,36\text{ mol L}^{-1}$ sorbitol; (—) $0,06\text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,09\text{ mol L}^{-1} H_2PO_2^- + 0,36\text{ M}$ sorbitol. $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$ 91

FIGURA 27: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06\text{ mol L}^{-1} +$ sorbitol $0,36\text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) -0,40V; (—) -0,41V; (—) -0,42V; (b) (—)-1,20V; (—)-1,21V; (—)-1,22V e a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06\text{ mol L}^{-1} + H_2PO_2^-$ $0,090\text{ mol L}^{-1} +$ sorbitol $0,36\text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (c)

(—)-0,45V; (—)-0,46V; (—)-0,47V; (—)-0,50V; (d) (—)-1,20V; (—)-1,21V; (—)-1,30V.....93

FIGURA 28: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo: (—)14 mol L⁻¹ Fe³⁺ + 0,36 mol L⁻¹ sorbitol, (—) 0,14 mol L⁻¹ Fe³⁺ + 0,09 mol L⁻¹ H₂PO₂⁻ + 0,36 mol L⁻¹ sorbitol, pH = 1,5. v = 10,0 mV s⁻¹.....94

FIGURA 29: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Fe³⁺ 0,14 mol L⁻¹ + sorbitol 0,36 mol L⁻¹ + NaOH 3,0 mol L⁻¹ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) +0,30V, (—) +0,28V, (—) +0,25V; (b) (—)-0,30V, (—)-0,70V; (c) (—) -1,00V, (—)-1,20.....96

FIGURA 30: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Fe³⁺ 0,14 mol L⁻¹ + H₂PO₂⁻ 0,09 mol L⁻¹ + sorbitol 0,36 mol L⁻¹ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) + 0,30V, (—) + 0,28V, (—) + 0,25V; (b) (—) -1,00V, (—) -1,15V; (c) (—) - 1,20V, (—) -1,70V.....97

FIGURA 31: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn²⁺ 0,06 mol L⁻¹ + Fe³⁺ 0,14 mol L⁻¹ + H₂PO₂⁻ 0,090 mol L⁻¹ + sorbitol 0,36 mol L⁻¹ (—); Zn²⁺ 0,06 mol L⁻¹ + H₂PO₂⁻ 0,090 mol L⁻¹ + sorbitol 0,36 mol L⁻¹ (—); Fe³⁺ 0,14 mol L⁻¹ + H₂PO₂⁻ 0,090 mol L⁻¹ + sorbitol 0,36 mol L⁻¹ + NaOH 3,0 mol L⁻¹ (—) v = 10,0 mV s⁻¹.....99

FIGURA 32: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn²⁺ 0,06 mol L⁻¹ + Fe³⁺ 0,14 mol L⁻¹ + H₂PO₂⁻ 0,09 mol L⁻¹ + sorbitol 0,36 mol L⁻¹ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) + 0,30V, (—) 0,00V, (—) -0,30V; (b) (—) -1,00V, (—) -1,20V, (—) -1,30V; (c) (—) -1,40V, (—) -1,60V. v = 10,0 mV s⁻¹.....100

FIGURA 33: (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt a partir da solução 0,06M Zn²⁺ + 0,14M Fe³⁺ + 0,090M H₂PO₂⁻ + 0,36M sorbitol, pH = 1,5 a diferentes v: 5,0 mV s⁻¹ (—), 20,0mV s⁻¹ (—), 50,0 mV s⁻¹ (—), 100,0 mV s⁻¹ (—); (b) Variação da densidade de corrente de pico catódico (j_p) vs v^{1/2}101

FIGURA 34: Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt a partir da solução 0,06M Zn²⁺ + 0,14M Fe³⁺ + 0,090M H₂PO₂⁻ + 0,36M sorbitol, pH = 1,5 a diferentes ω: 0 rpm (—), 60rpm (—), 360 rpm (—), 660rpm (—), 720 rpm (—), 900 rpm (—), 1020 v: 5,0 mV s⁻¹102

FIGURA 35: Variação da relação Fe / Zn em função do E_D para diferentes q_D...104

FIGURA 36: Variação da relação P / Zn em função do E_D para diferentes q_D105

FIGURA 37: Micrografias para os filmes ZnFeP sobre Pt obtidos potenciostaticamente em: (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c) -1,50V, (d) -1,70V (e) -1,80V e (f) -2,00V com $q_D = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$. Aumento 1000X.....107

FIGURA 38: Difractogramas dos depósitos de Zn-Fe-P obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ em: (a)-1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V e (d) -2,00V.....108

FIGURA 39: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo $\text{Zn}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{Ni}^{2+} 0,60 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{PO}_2^- 0,15 \text{ mol L}^{-1} + \text{sorbitol } 0,52 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,26 \text{ mol L}^{-1} \nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$111

Figura 40: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,26 \text{ mol L}^{-1} \nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$112

FIGURA 41: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (—) $0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{Zn}^{2+} + 0,52 \text{ mol L}^{-1} \text{sorbitol} + 0,26 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$; (—) $0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{Zn}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{PO}_2^- + 0,52 \text{ mol L}^{-1} \text{sorbitol} + 0,26 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3 \nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$113

FIGURA 42: Curvas voltamétricas para o substrato de Pt obtidas a partir da solução contendo $\text{Zn}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{sorbitol } 0,52 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) -1,22 V (—), -1,23 V (—), -1,25 V (—); (b) -1,23 V (—), -1,25 V (—), -1,30 V (—); (c) -1,20 V (—), -1,30 V (—), -1,40 V (—), -1,50 V (—).....114

FIGURA 43: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (—) $0,60 \text{ mol L}^{-1} \text{Ni}^{2+} + 0,52 \text{ mol L}^{-1} \text{sorbitol} + 0,26 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$; (—) $0,60 \text{ mol L}^{-1} \text{Ni}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{PO}_2^- + 0,52 \text{ mol L}^{-1} \text{sorbitol} + 0,26 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3 \nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$116

FIGURA 44: Curvas voltamétricas para o substrato de Pt obtidas a partir da solução contendo $\text{Ni}^{2+} 0,6 \text{ mol L}^{-1} + \text{sorbitol } 0,52 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) -0,45V (—), -0,50V (—); (b) -1,00 V (—), -1,07 V (—), -1,10 V (—).....117

FIGURA 45: Curvas voltamétricas para o substrato de Pt obtidas a partir da solução contendo $\text{Ni}^{2+} 0,6 \text{ mol L}^{-1} + \text{sorbitol } 0,52 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em

diferentes potenciais de varredura reversa: (a) $-0,45\text{V}$ (—), $-0,50\text{V}$ (—), $-0,60\text{V}$ (—); (b) $-1,00\text{V}$ (—), $-1,07\text{V}$, $-1,10\text{V}$ (—).....118

FIGURA 46: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,060\text{ mol L}^{-1}$ + Ni^{2+} $0,60\text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15\text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52\text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26\text{ mol L}^{-1}$ (—); Zn^{2+} $0,060\text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15\text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52\text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26\text{ mol L}^{-1}$ (—); Ni^{2+} $0,60\text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15\text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52\text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26\text{ mol L}^{-1}$ (—) $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$ 120

Figura 47: Curvas voltamétricas para o substrato de Pt obtidas a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06\text{ mol L}^{-1}$ + Ni^{2+} $0,6\text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15\text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52\text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26\text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) $-0,40\text{V}$ (—), $-0,41\text{V}$ (—), $-0,42\text{V}$ (—); (b) $-0,50\text{V}$ (—), $-0,60\text{V}$ (—), $0,70\text{V}$ (—), $0,80\text{V}$ (—); (c) $-1,10\text{V}$ (—), $-1,50\text{V}$ (—).....121

FIGURA 48: a) Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt obtidas a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06\text{ mol L}^{-1}$ + Ni^{2+} $0,6\text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15\text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52\text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26\text{ mol L}^{-1}$ realizado a diferentes v s: 1 mV s^{-1} (—); 10 mV s^{-1} (—); 50 mV s^{-1} (—); 120 mV s^{-1} (—); 150 mV s^{-1} (—); b) Variação da densidade de corrente de pico catódico (j_p) vs $v^{1/2}$ 122

FIGURA 49: a) Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt a partir da solução Zn^{2+} $0,06\text{ mol L}^{-1}$ + Ni^{2+} $0,6\text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15\text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52\text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26\text{ mol L}^{-1}$ realizado a diferentes ω : 0 rpm (—), 60 rpm (—), 200 rpm (—), 480 rpm (—), 660 rpm (—), 1020 rpm (—); b) Variação da densidade de corrente de pico catódico em função da velocidade de rotação do eletrodo elevada a meio.....123

FIGURA 50: Variação da relação Ni / Zn em função do E_D para diferentes q_D125

FIGURA 51: Variação da relação P / Zn em função do E_D para diferentes q_D127

FIGURA 52: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0\text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a)- $0,87\text{V}$, (b)- $1,18\text{V}$, (c)- $1,50\text{V}$. Aumento 5000X.....129

FIGURA 53: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0\text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a e b)- $0,87\text{V}$, (c e d)- $1,18\text{V}$, (e e f)- $1,50\text{V}$. Aumento 1000X e 5000X.....130

FIGURA 54: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a e b)-0,87V, (c e d)-1,18V, (e e f)-1,50V. Aumento 1000X e 5000X.....131

FIGURA 55: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -0,87V, (b) -1,18V, (c)-1,50V.....132

FIGURA 56: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -0,87V, (b) -1,18V, (c)-1,50V.....133

FIGURA 57: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -0,87V, (b) -1,18V, (c)-1,50V.....134

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE BANHOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Fe-P E Zn-Ni-P. Neste trabalho um banho alcalino e outro ácido, ambos contendo sorbitol, para eletrodeposição da liga Zn-Fe-P sobre Pt, foram desenvolvidos. Além disso, foi desenvolvido também um banho ácido, contendo sorbitol e H_3BO_3 , para eletrodeposição da liga Zn-Ni-P sobre Pt. A caracterização destes banhos por titulação potenciométrica mostrou em qual pH as espécies dos íons metálicos estariam solúveis e estáveis. Dos estudos voltamétricos, pôde-se inferir que foi possível co-depositar Zn, Fe e P e Zn, Ni e P a partir dos banhos propostos. Além disso, curvas voltamétricas dos metais individuais obtidas na ausência e presença de hipofosfito, para os três banhos estudados, mostraram que este composto alterou os perfis voltamétricos de deposição e/ou de dissolução tanto para Zn-P quanto para Fe-P e Ni-P, sugerindo formação dessas ligas. A análise por EDX confirmou a co-deposição de Zn, Fe e P e de Zn, Ni, P. Além disso, mostrou que, para os sistemas de deposição de Zn-Fe-P, existe um potencial crítico de deposição onde as ligas tornam-se ricas em zinco. Em relação à composição dos depósitos de Zn-Ni-P a análise de EDX mostrou que esta depende tanto de E_D quanto de q_D . Também por EDX, foi visto um comportamento de inibição entre Zn e P nos eletrodepósitos produzidos a partir do banho alcalino para deposição de Zn-Fe-P e nos depósitos obtidos a partir do banho para deposição de Zn-Ni-P. Pela análise de MEV observou-se que os depósitos de Zn-Fe-P obtidos a partir do banho alcalino foram de qualidade superior aos depósitos de Zn-Fe-P obtidos a partir do banho ácido e aos depósitos de Zn-Ni-P, por serem, em sua maioria, uniformes e não apresentarem fissuras ou dendritos. A análise de DRX indicou que tanto ligas Zn-Fe-P quanto ligas Zn-Ni-P são formadas por uma mistura de fases.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF BATHS FOR ELECTRODEPOSITION OF ALLOYS Zn-Fe-P AND Zn-Ni-P. In this work, an alkaline and an acid bath, both containing sorbitol, for electrodeposition of Zn-Fe-P on Pt were developed. Furthermore, we also developed an acid bath, containing sorbitol and H_3BO_3 for electrodeposition of Zn-Ni-P on Pt. The characterization of plating baths by potentiometric titration showed in which pH the species of metallic ions were soluble and stable. The voltammetric studies indicated the possible co-deposit Zn, Fe and P and Zn, Ni and P from the proposed baths. Accordingly, the voltammetric curves of the individual metals obtained in the absence and presence of hypophosphite, for the three proposed baths, showed that this compound changed voltammetric deposition and dissolution profiles for Zn-P, Fe-P and Ni-P, suggesting the formation of these alloys. EDX analysis was used to confirm the co-deposition of Zn-Fe-P and Zn-Ni-P. Furthermore, indicate a critical potential where the alloy becomes rich in zinc in the Zn-Fe-P deposits system and shows that Zn-Ni-P deposits depends to E_D and q_D . Furthermore, it was possible to observe an inhibition behavior between Zn and P produced from the alkaline bath deposition of Zn-Fe-P and deposits obtained from the bath deposition of Zn-Ni-P.

SEM analysis showed that Zn-Fe-P obtained from the alkaline bath was more superior than Zn-Fe-P deposits obtained from the acid bath and Zn-Ni-P deposits because it is, most often, uniform and doesn't have cracks neither dendrites. XRD analysis indicated that both Zn-Fe-P alloys as Zn-Ni-P alloys are formed by a mixture of phases.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1. Ligas metálicas.....	29
2.1.1. Eletrodeposição de Ligas.....	29
2.1.2. Variáveis que afetam o processo de eletrodeposição.....	31
2.2. O poliálcool sorbitol.....	33
2.3. Complexo Ferro-Sorbitol.....	34
2.4. Complexo bórico-sorbtiol.....	35
2.5. Ligas Zn-Fe-P e Zn-Ni-P.....	36
2.5.1. Ligas Zn-Fe-P.....	36
2.5.2. Ligas Zn-Ni-P.....	40
3. OBJETIVOS.....	47
3.1. Objetivos Específicos.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1. Equipamentos e Acessórios.....	49
4.1.1. pHmetro.....	49
4.1.2. Potenciostato/Galvanostato.....	49
4.1.3. Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX).....	49
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
4.1.5. Espectroscopia de Difração de Raios-X (DRX).....	49
4.1.6. Célula Eletroquímica e Eletrodos.....	50
4.2. Reagentes.....	50
4.3. Procedimentos Experimentais.....	50
4.3.1. Limpeza dos Materiais.....	50
4.3.2. Otimização do eletrodo de trabalho.....	51
4.3.3. Preparo das soluções.....	51

5. RESULTADO E DISCUSSÃO.....	53
5.1. Estudo Potenciométrico.....	53
5.1.1. Sistema Zn-Fe-P.....	53
5.1.2. Sistema Zn-Ni-P.....	55
5.2. Banho de deposição alcalino Zn-Fe-P.....	56
5.2.1. Caracterização do processo de deposição.....	56
5.2.1.1. Estudo: soluções contendo NaOH, H_2PO_2^- e sorbitol.....	58
5.2.1.2. Estudo: Soluções contendo ZnSO_4 , NaH_2PO_2 , sorbitol, e NaOH.....	59
5.2.1.3. Estudo: Soluções contendo FeCl_3 , NaH_2PO_2 , sorbitol e NaOH.....	62
5.2.1.4. Voltamogramas Zn-Fe-P, Zn-P e Fe-P.....	66
5.2.1.5. Análise do processo de deposição da liga Zn-Fe-P por meio da técnica da varredura reversa.....	67
5.2.1.6. Análise do processo de deposição da liga Zn-Fe-P por meio das técnicas de diferentes velocidades de varredura e do eletrodo de disco rotatório.....	69
5.2.2. Caracterização química por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX).....	70
5.2.2.1. Eletrodepósitos produzidos voltametricamente.....	70
5.2.2.2. Eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente.....	71
5.2.3. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
5.2.4. Caracterização estrutural por Difração de Raios-X (DRX).....	82
5.2.5. Resumo dos principais resultados.....	88
5.3. Banho de deposição ácido Zn-Fe-P.....	88
5.3.1. Caracterização do processo de deposição.....	89
5.3.1.1. Estudo: soluções contendo sorbitol e H_2SO_4	90
5.3.1.2. Estudo: Soluções contendo ZnSO_4 , NaH_2PO_2 e sorbitol.....	91
5.3.1.3. Estudo: Soluções contendo FeCl_3 , NaH_2PO_2 e sorbitol.....	94

5.3.1.4. Voltamogramas Zn-Fe-P, Zn-P e Fe-P.....	98
5.3.1.5. Análise do processo de deposição da liga Zn-Fe-P por meio da técnica da varredura reversa.....	99
5.3.1.6. Análise do processo de deposição da liga Zn-Fe-P por meio das técnicas de diferentes velocidades de varredura (v) e do eletrodo de disco rotatório.....	101
5.3.2. Caracterização química por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX).....	102
5.3.2.1. Eletrodepósitos produzidos voltametricamente.....	102
5.3.2.2. Eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente.....	103
5.3.3. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	105
5.3.4. Caracterização estrutural por Difração de Raios-X (DRX).....	108
5.3.5. Resumo dos principais resultados.....	109
5.4. Banho de deposição ácido Zn-Ni-P.....	110
5.4.1. Caracterização do processo de deposição.....	110
5.4.1.1. Estudo: solução contendo sorbitol e H_3BO_3	110
5.4.1.2. Estudo: Soluções contendo $ZnSO_4$, NaH_2PO_2 , sorbitol e H_3BO_3	112
5.4.1.3. Estudo: Soluções contendo $NiSO_4$, NaH_2PO_2 , sorbitol e H_3BO_3	115
5.4.1.4. Voltamogramas Zn-Ni-P, Zn-P e Ni-P.....	119
5.4.1.5 - Análise do processo de deposição da liga Zn-Ni-P por meio da técnica da varredura reversa.....	120
5.4.1.6. Análise do processo de deposição da liga Zn-Ni-P por meio das técnicas de diferentes velocidades de varredura e do eletrodo de disco rotatório.....	122
5.4.2. Caracterização química por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX).....	123
5.4.2.1. Eletrodepósitos produzidos voltametricamente.....	123
5.4.2.2. Eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente.....	124

5.4.3. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	127
5.4.4. Caracterização estrutural por Difração de Raios-X (DRX).....	131
5.4.5. Resumo dos principais resultados.....	135
6. CONCLUSÃO.....	137
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os processos de deposição de metais puros e ligas metálicas são de grande interesse econômico, pois permitem que materiais menos nobres e conseqüentemente mais baratos sejam empregados industrialmente, com excelentes resultados. Revestimentos metálicos conferem à superfície do substrato novas propriedades físico-química, mecânicas, elétricas e eletroquímicas, boa aparência e, em muitas ocasiões, melhor resistência à corrosão [1-2].

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, de construções civis e automobilísticas [3].

Com a finalidade de proporcionar resistência à corrosão zinco e ligas de zinco são largamente utilizadas para galvanização de chapas de aço, principalmente em indústrias automotivas [4]. Sabe-se que a resistência à corrosão de revestimentos de zinco puro sobre o aço não é satisfatória sob condições atmosféricas severas. Já ligas cristalinas tais como, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe e Zn-Mn, são interessantes alternativas em relação ao Zn puro devido às suas melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão [5].

A literatura reporta que a incorporação P às ligas Zn-Ni e Zn-Fe exerce um efeito benéfico não só sobre a resistência à corrosão [6,7], mas também sobre outras propriedades e características tais como adesão e microestrutura [7-9].

Dentre os métodos de obtenção de ligas metálicas a eletrodeposição parece ser altamente competitiva, pois permite obter ligas dentro de uma ampla faixa de composição e espessura, além do que a liga obtida por esse método toma a forma do substrato, eliminando assim outras operações de grande dificuldade tecnológica como também de alto custo [10].

Introdução

A eletrodeposição de ligas de Zn-Fe-P tem sido investigada até o momento apenas a partir de banhos ácidos [6, 11, 12]. Os banhos ácidos utilizados nestes estudos podem apresentar desvantagens como elevada corrosividade e difícil manuseio, o que torna interessante o desenvolvimento e estudo de um banho alcalino para a eletrodeposição desta liga. No entanto, como os elementos do grupo do ferro como Fe, Co e Ni tendem a formar precipitados de hidróxido em meio alcalino, um agente complexante é necessário. Muitos banhos para a deposição de Zn-Fe usam cianeto e amônia. No entanto, o desenvolvimento de banhos alcalinos eficientes, não cianetados e livres de amônia têm sido alvo de estudo. Sendo assim, agentes complexantes não tóxicos, como o sorbitol, por exemplo, têm sido empregados tornando possível a co-deposição de Zn-Fe em meio alcalino [13].

Já os eletrodepósitos de Zn-Ni-P têm sido obtidos tanto a partir de banhos ácidos quanto alcalinos. Os banhos ácidos são utilizados com mais frequência no processo de deposição de Zn-Ni, devido à sua elevada taxa de deposição e eficiência catódica. No entanto, banhos ácidos para eletrodeposição de Zn-Ni-P utilizam em sua composição cloreto ou sulfato de amônio como aditivo. Quando se trabalha com banhos ácidos à base de amônia, em que o par iônico $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ funciona como um agente tamponante, há a dificuldade de remover os complexos de Ni-amônia no tratamento de efluente [14]. Portanto, o desenvolvimento e estudo de um banho ácido para a deposição da liga Zn-Ni-P com a substituição dos sais de amônio por outro eletrólito, como o ácido bórico, por exemplo, torna-se relevante.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Ligas metálicas

Ligas metálicas são substâncias que apresentam propriedades metálicas e são compostas de dois ou mais elementos químicos, onde pelo menos um é metal [1]. Esta definição inclui a combinação de um metal com um não-metal, fornecendo uma combinação que possui propriedades metálicas.

As ligas geralmente possuem propriedades diferentes das dos elementos que as originaram como diminuição ou aumento do ponto de fusão, aumento da dureza e aumento da resistência à corrosão.

As ligas metálicas podem ser obtidas por processos de eletrodeposição ou por processos metalúrgicos tais como fusão e compressão.

Por permitir preparar depósitos numa ampla faixa de espessura e composição, além de possibilitar o revestimento de substratos com as mais variadas formas geométricas, o método de obtenção de ligas por eletrodeposição parece ser competitivo em relação aos demais métodos [10].

2.1.1. Eletrodeposição de Ligas [15-17]

A eletrodeposição de ligas permite que materiais menos nobres e conseqüentemente mais baratos sejam empregados industrialmente com excelentes resultados, e por isso tem grande relevância econômica.

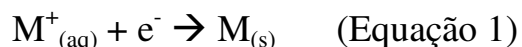
O processo de eletrodeposição consiste em se depositar sobre um eletrodo uma camada metálica que pode ter como finalidade: decorar, proteger contra a corrosão e alterar as dimensões do substrato, dentre outras.

Este método de obtenção de ligas oferece vantagens em relação às outras técnicas uma vez que além de permitir maior controle sobre as características dos

Revisão Bibliográfica

depósitos formados, torna possível a obtenção de filmes finos e com porcentagem definida de elemento na liga.

O processo de eletrodeposição envolve a redução de íons metálicos a partir de soluções aquosas que pode ser representada por:



O processo ocorre na interface entre um eletrodo metálico e a solução, permitindo o estudo de processos fundamentais como o processo de deposição, cinética e mecanismo do processo, nucleação e crescimento na superfície do eletrodo de uma nova fase e além da estrutura e propriedade dos eletrodepósitos.

A velocidade da deposição eletroquímica geralmente é governada pelas velocidades dos processos de:

- A. Difusão dos íons da solução à superfície do eletrodo;
- B. Transferência de elétrons;
- C. Perda parcial ou completa da camada de solvatação, resultando na formação de ad-átomos;
- D. Difusão superficial dos ad-átomos;
- E. Agrupamento dos ad-átomos para formar núcleos críticos sobre uma superfície lisa ou sobre um substrato com imperfeições;
- F. Incorporação de ad-átomos nos sítios do retículo;
- G. Desenvolvimento das características cristalográficas e morfológicas do depósito.

O mecanismo de deposição é determinado pela etapa limitante do processo: é controlado por transporte de massa, quando a difusão das espécies eletroativas à superfície do eletrodo é lenta, ou por transporte de carga, quando a transferência de

elétrons entre a espécie eletroativa e o eletrodo é lenta.

2.1.2. Variáveis que afetam o processo de eletrodeposição

A composição de uma liga eletrodepositada é função de um grande número de variáveis, tais como: eletrodo (natureza do substrato, geometria), transporte de massa (difusão, migração e convecção), variáveis externas (temperatura, pressão), variáveis elétricas (potencial, corrente) e variáveis da solução (concentração dos íons, aditivos, pH, agentes complexantes).

Para a obtenção de camadas com boas características físicas e mecânicas é necessário um controle das variáveis de composição da solução.

1) Concentração dos metais:

Em geral, com o aumento da porcentagem do metal no banho de eletrodeposição, há um aumento na porcentagem deste metal no depósito obtido. Da mesma forma, com a diminuição da concentração do metal no banho, diminui a porcentagem deste metal no depósito.

2) Acidez do banho de deposição:

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, ou seja, não complexados, o que geralmente é possível em banhos ácidos. Porém tem um grande efeito quando os íons metálicos encontram-se complexados, tendo altas constantes de instabilidade, geralmente banhos alcalinos [1].

Também a acidez do banho influencia o potencial de descarga do hidrogênio. Sendo assim, para soluções ácidas ocorre maior desprendimento de hidrogênio.

3) Presença de aditivos

Revisão Bibliográfica

Os aditivos, em banhos de eletrodeposição de ligas, são de grande importância, pois pequenas quantidades dessa substância podem influenciar significativamente a forma ou a estrutura dos depósitos formados e permitir a obtenção de depósitos mais uniformes, brilhantes e/ou aderentes, pois estes podem tanto ser adsorvidos na superfície do eletrodo como formar complexos com íons metálicos, dificultando a ocorrência de deposição maciça do metal, a qual leva à depósitos não aderentes, com trincas ou com dendritos.

Dependendo do efeito causado, os aditivos recebem denominações diferentes, a saber:

Abrilhantadores: São substâncias refinadoras de grãos, conduzindo a formação de depósitos de granulação fina, o qual será brilhante se não possuir irregularidades maiores que 0,15nm em sua superfície total.

Niveladores: Agem diminuindo a rugosidade do substrato, evitando assim a formação de eletrodepósitos dendríticos, conduzindo a uma melhora na qualidade do mesmo.

Tensoativos: São utilizados na obtenção de filmes mais uniformes, pois impedem que bolhas de gás hidrogênio se adsorvam sobre o eletrodepósito.

Agentes Complexantes: A principal função dessas substâncias é a de influenciar a deposição de um filme homogêneo de propriedades físicas desejadas sob condições nas quais sem o uso de agentes complexantes resultaria em depósitos frágeis, irregulares e de pouco brilho.

Quando o íon metálico é complexado este será depositado em potenciais mais negativos. 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.

Além disso, uma outra vantagem em se utilizar um agente complexante está no fato da presença deste aproximar os potenciais de redução de alguns pares de metais, fornecendo ligas estáveis, homogêneas e com propriedades adequadas.

2.2. O poliálcool sorbitol [18-22]

O sorbitol é um poliálcool, também chamado de glucitol. Apesar de ser naturalmente encontrado em muitas frutas como cereja, ameixa, pêra e maçã sua extração a partir destas fontes naturais não é economicamente viável. Sendo assim, o sorbitol é produzido industrialmente mediante hidrogenação catalítica da D-glicose, estando disponível em forma de pó cristalino ou em solução aquosa. Tem gosto suave e tem sido usado satisfatoriamente em processos alimentícios e também em produtos farmacêuticos e cosméticos.

Possui fórmula molecular ($C_6H_{14}O_6$) e sua estrutura pode ser observada na figura 1.

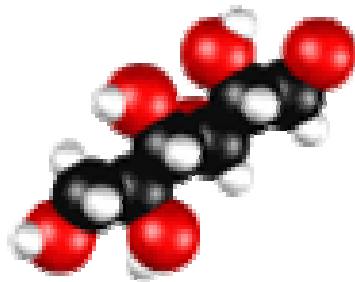


FIGURA 1: Arranjo de modelagem molecular do sorbitol [22].

Na indústria alimentícia é utilizado como:

- umectante, em produtos que necessitam de proteção contra a perda de umidade;
- adoçante, na confecção de condimentos, como os chicletes "sem açúcar";

- edulcorante, emulsificante, sequestrante e espessante.

Na farmacologia pode ser usado como:

- laxante, quando ingerido em doses maiores que 50 a 80 gramas ao dia;
- diurético;
- solução irrigante para alguns procedimentos médicos
- produtos para diabéticos.
- Base não cariogênica em xaropes.

Além destas aplicações, estudos utilizando sorbitol como aditivo em banhos de deposição de Ni [23], Zn [24,25], Cu [26] e Cu-Zn [27] demonstraram que a presença do mesmo no banho, além de levar a depósitos mais brilhantes, permite a deposição a potenciais mais catódicos sem que ocorra a “queima” dos filmes, ou seja, sem que ocorra a formação de óxidos que levam a depósitos escurecidos.

É conhecido que os poliálcoois, como o sorbitol, podem ser utilizados para aumentar a solubilidade de óxidos ou hidróxidos de metais em soluções alcalinas. Este efeito tem sido explicado, quer pela formação de complexos solúveis ou pela estabilização de soluções coloidais [28].

2.3. Complexo Ferro-Sorbitol

De acordo com a literatura, em soluções fortemente alcalinas o íon Fe (III) forma complexos na presença de sorbitol [28, 29, 30].

De acordo com RICH et al. [28] o complexo presente em uma solução alcalina, com pH > 10,5, é a espécie dinuclear $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_4]^{4-}$, a qual confere a esta solução uma coloração verde. Ainda de acordo com este autor, a adição cuidadosa e lenta de um ácido fraco a esta solução, leva a uma mudança na coloração de verde para marrom quando o pH se torna <10,5. Neste estágio,

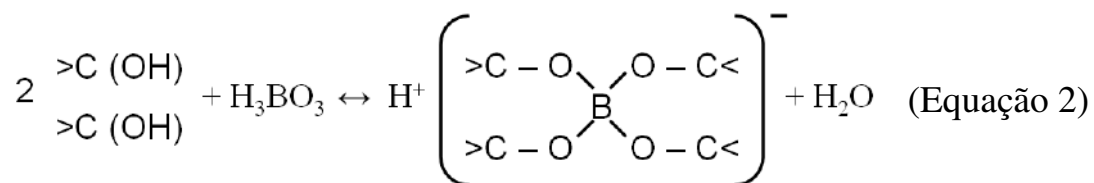
complexos polinucleares de baixo peso molecular contendo de 5-8 átomos de Fe (III) são formados. Além disso, o autor afirma que a pH 6,0 ocorre precipitação.

A formação de complexos ferro-sorbitol em soluções alcalinas também foi investigada WINKLER et al. [29]. Os resultados de EXAFS sugerem a formação de uma espécie complexa mononuclear a pH 14, uma espécie complexa dinuclear a pH 13, além de espécies oligonucleares na faixa de pH 10-13.

CHEN [30] et al. utilizaram a técnica da titulação potenciométrica para estudar a interação Fe(III)-sorbitol para seis diferentes razões molares (6:1-1:1). Os resultados mostraram que o íon Fe(III) reage com o sorbitol e forma complexos com várias razões molares para o sistema Fe(III)-sorbitol 6:1. O autor relata que na faixa de pH de 3,7-11 há formação de precipitado, sendo que acima de pH 11 o precipitado é transformado em um complexo solúvel.

2.4. Complexo bórico-sorbitol

De acordo com a literatura [31] o poliálcool sorbitol reage com o ácido bórico, resultando em um complexo com duas moléculas do poliálcool para cada íon borato.



A literatura reporta ainda que o complexo bórico-sorbitol tem apresentado propriedades tamponantes quando presente nos banhos de deposição da liga Zn-Ni, ou seja, após utilização intensiva da solução o pH da mesma não sofre alteração, [32,33].

2.5. Ligas Zn-Fe-P e Zn-Ni-P

Zinco e ligas de zinco são largamente utilizadas como revestimentos de aço, proporcionando-lhes resistência à corrosão. No entanto, revestimentos de zinco puro chegam a ser insatisfatórios quando expostos a condições atmosféricas severas [34].

Sabe-se que ligas de zinco com metais do grupo do ferro, como Fe, Co e Ni, são mais resistentes à corrosão do que o zinco puro [1, 35]. Estas excelentes propriedades de revestimento tornam as ligas de Zn-Fe e Zn-Ni muito promissoras, especialmente para aplicações na área automobilística [36].

A inclusão de P em ligas Zn-Fe e Zn-Ni pode ainda melhorar, dentre outras propriedades, a resistência à corrosão desta ligas, o que torna relevante o estudo e desenvolvimento das mesmas.

Portanto, abaixo segue uma revisão de literatura com o objetivo de apresentar trabalhos desenvolvidos para a eletrodeposição de ligas Zn-Fe-P e Zn-Ni-P.

2.5.1. Ligas Zn-Fe-P

De acordo com a literatura, eletrodepósitos de Zn-Fe-P apresentam interessantes propriedades, tais como: excelente resistência à corrosão, excelente recebimento à pintura e boa aderência [6,9].

Estas propriedades e características estão relacionadas às porcentagens de Zn, Fe e P presentes nos depósitos.

Filmes de Zn-Fe-P com excelente aderência ao substrato e recebimento à pintura foram obtidos, em 1984 por KAWASAKI STEEL CORPORATION [9] no Japão, quando 0,1 a 0,5% em massa de fósforo foram mantidos no eletrodepósito.

De acordo com AHN E LEE [11] a taxa molar entre Fe/Zn, para um banho de deposição ácido, deve ser mantida em aproximadamente 4,5 para que a

porcentagem de Fe na liga Zn-Fe-P seja em torno de 15 a 20%, o que é desejado para aplicação na indústria automobilística.

Uma avaliação das propriedades anticorrosivas de ligas Zn-Fe modificadas pela incorporação de P foi realizada por ORDINE et al. [6] utilizando como meio corrosivo uma solução contendo sulfato de amônio e cloreto de sódio. Para esta finalidade, três ligas foram eletrodepositadas sobre aço. A primeira, uma liga cristalina Zn-Fe, obtida em pH 4,0, a segunda uma liga Zn-Fe-P amorfa (ZnFeP1), obtida em pH 1,5, e a terceira uma liga Zn-Fe-P cristalina (ZnFeP2), obtida em pH 4,0. Os autores relataram que as ligas cristalinas (ZnFe e ZnFeP2) apresentaram maior conteúdo de zinco do que de ferro e, não foi detectado a presença de P no depósito ZnFeP2. Já para a liga ZnFeP1, rica em Fe, detectou-se a presença de P no depósito. Dessa forma, os autores destacam que no processo de co-deposição houve um efeito de inibição entre Zn e P. Então, concluiu-se que a liga amorfa foi obtida frente a um alto conteúdo de ferro depositado, enquanto que ligas cristalinas foram obtidas com altos conteúdos de Zn. Constatou-se ainda que a liga amorfa evitou melhor a propagação da corrosão quando comparada a liga cristalina Zn-Fe-P.

O efeito de inibição mútua entre Zn e P no processo de deposição observado por ORDINE et al. [6] foi relatado também em outros estudos realizados a respeito da liga Zn-Fe-P [11,12].

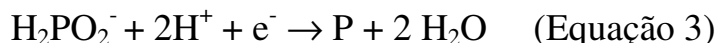
Em 2002, ZHANG et al. [12] realizaram um estudo sobre o comportamento de cooperação de Fe e P na eletrodeposição de Zn-Fe-P através da variação dos parâmetros: concentração de P no banho, pH e temperatura. Observou-se que com o aumento da concentração de P no banho de deposição houve um aumento na %P e na %Fe nos depósitos obtidos. Com o aumento do pH de 1 para 4 observou-se que também houve um aumento na %Fe e %P nos depósitos. Já com o aumento da temperatura (de 20 a 50°C) houve uma queda na %Fe e %P nos depósitos. Logo, os autores afirmam que fósforo e ferro promovem a redução um do outro e seus

Revisão Bibliográfica

conteúdos nos revestimentos Zn-Fe-P mudam sincronicamente. Ainda uma explicação do ponto de vista da química quântica é proposta. De acordo com estes autores uma vez que o raio do orbital 4s do átomo de ferro é menor do que o do átomo de zinco a sobreposição integral de ferro e fósforo (SFe-P) é menor do que zinco e fósforo (SZn-P) o que resulta na variação sincrônica do conteúdo de fósforo e ferro nos eletrodepósitos, sendo que este efeito cooperativo também foi observado em eletrodepósitos como Zn-Ni-P e Zn-Co-P [37].

Pode-se observar pela revisão de literatura que a eletrodeposição de ligas de Zn-Fe-P tem sido investigada, até o momento, apenas a partir de banhos ácidos. Além disso, os mecanismos propostos para deposição de fósforo também têm sido encontrados apenas para este meio.

De acordo com SOTSKAYA et al. [38] a inserção de fósforo em um depósito ocorre através da adsorção dos ânions hipofosfito sobre o eletrodo e sua subsequente redução de acordo com a equação:



Já Zeller e Landau [39] propuseram, através de experimentos com eletrodos de disco rotatório e dados termodinâmicos, que o mecanismo para a eletrodeposição de ligas de fósforo contendo metais do grupo ferro ocorre através da formação de fosfina.

Etapa	Reação	Tipo de reação	
1	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	eletroquímica	(Equação 4)
2	$\text{M}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}^0$	eletroquímica	(Equação 5)
3	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	eletroquímica	(Equação 6)
4	$2\text{PH}_3 + 3 \text{M}^{++} \rightarrow 3\text{M}^0 + 2\text{P}^0 + 6\text{H}^+$	química	(Equação 7)

Revisão Bibliográfica

Pôde-se verificar desta revisão que existe pouca literatura a respeito de deposição da liga Zn-Fe-P, e todos os banhos estudados são ácidos. Consideramos que isto se deve a dificuldade de estabilização dos íons Fe(II) e Fe(III) em meio alcalino. Os banhos ácidos utilizados nestes estudos podem apresentar desvantagens como elevada corrosividade e difícil manuseio. Embora não seja discutido na literatura considera-se que estas soluções ácidas são em geral instáveis devido ao alto desprendimento de hidrogênio durante o processo de deposição o que possibilita a precipitação dos íons Fe(II) ou dos íons Fe(III) gerados no ânodo pela oxidação dos íons Fe(II) do banho de deposição, os quais podem contaminar o filme de liga depositado. Este tipo de contaminação do filme leva a perda de suas propriedades fragilizando o mesmo, como já observado em estudos da eletrodeposição de Fe realizados por Carlos et al. [40, 41]. Além disso, banhos ácidos têm a desvantagem de serem corrosivos necessitando de equipamentos especiais para eletrodeposição [13]. Por isso, o desenvolvimento de banhos alcalinos Zn-Fe-P, utilizando Fe (III) em vez de Fe(II), constitui uma interessante alternativa para substituir banhos ácidos que são muito agressivos.

No entanto, como os elementos do grupo do ferro como Fe, Co e Ni tendem a formar precipitados de hidróxido em meio alcalino, um agente complexante é necessário. Muitos banhos para a deposição de Zn-Fe usam cianeto e amônia para este fim. No entanto, o desenvolvimento de banhos alcalinos eficientes, não cianetados e livres de amônia têm sido alvo de estudo.

BARBOSA et al. [13] verificaram que a utilização do agente complexante sorbitol, em um banho alcalino para a eletrodeposição de Zn-Fe, teve um efeito benéfico deslocando o potencial de redução de Fe (III) para próximo do potencial de Zn (II) levando a co-deposição de ferro e zinco.

Portanto esta revisão mostra a importância de desenvolvimento de banhos alcalinos para deposição de ligas Zn-Fe-P e dos estudos das condições de obtenção

de depósitos com boas propriedades e com condições de aplicabilidade, ou seja, resistentes à corrosão, aderentes e sem defeitos.

2.5.2. Ligas Zn-Ni-P

É conhecido que a incorporação de P em ligas Zn-Ni exerce um efeito benéfico não só sobre a resistência à corrosão, mas também sobre a estrutura e morfologia dos eletrodepósitos. Por exemplo, a presença de fósforo em ligas Zn-Ni em pequenas quantidades (menos do que 1 wt.%) leva a mudanças na microestrutura, tensão residual [7] e também pode resultar na melhoria da aderência entre o revestimento e o substrato [8].

A resistência à corrosão de filmes de Ni-Zn-P (ligas ricas em níquel), obtidos por eletroless, em comparação a filmes Ni-P foi avaliada por HAMID et al. [42] através de estudos de polarização utilizando solução de NaCl como meio corrosivo. Os autores verificaram que a inclusão de 7,4% em massa de Zn no depósito alterou a morfologia e estrutura da liga, que passou de amorfa para cristalina. Além disso, uma baixa taxa de corrosão foi observada para esta liga.

BOUANANI et al. (1999a) [7] estudaram a mudança na morfologia, microestrutura e resistência à corrosão de ligas Ni-Zn-P (ligas ricas em níquel), obtidas por eletroless, em função da variação do pH do banho de deposição. Foi observado que ocorreram alterações na morfologia dos depósitos com a mudança de pH do banho. Quanto à estrutura, uma transição de amorfa para cristalina ocorreu com o aumento da alcalinidade do banho e com a diminuição do conteúdo de fósforo nos depósitos. Em relação à resistência à corrosão, que foi estudada através de medidas de potenciais de corrosão e resistência à polarização feitas em solução de NaCl 3%, os autores afirmam que esta depende fortemente da morfologia e da composição química, e que depósitos obtidos na faixa de pH 9,0-9,5 e com 11,4-12,5% Zn e 11,2-11,8%P exibiram melhor resistência à corrosão.

Revisão Bibliográfica

SWATHIRAJAN E MIKHAIL [43] estudaram a resistência a corrosão, através de medidas de resistência à polarização em solução de NaCl 5%, de cinco diferentes ligas Zn-Ni-P: duas ricas em zinco, duas ricas em níquel e uma com proporções equivalentes de Zn e Ni. Tanto as ligas ricas em zinco, quanto as ligas ricas em níquel apresentaram menor taxa de corrosão quando comparadas à liga contendo quantidades equivalentes de Zn e Ni.

De acordo com VEERARAGHAVAN et al. [44] depósitos Ni-Zn-P com altos conteúdos de níquel (80-90%) apresentam potencial de corrosão (-476mV vs SCE) mais positivo que do aço (-590 mV sc SCE) e que apesar destes depósitos oferecerem excelente resistência à corrosão eles não oferecem proteção sacrificial para o aço. Devido a isso, um estudo com o objetivo de aumentar a %Zn na liga foi desenvolvido. Uma liga Ni-Zn-P contendo 16%Zn, 74%Ni e 10%P, foi obtida por eletroless. Segundo o autor, através de testes de corrosão realizados em uma solução contendo Na_2SO_4 e H_3BO_3 , concluiu-se que esta liga é um revestimento promissor para substituir o Cd como proteção sacrificial para o aço, uma vez que exibe um potencial de corrosão (-652mV) mais negativo que o do aço.

Alterando-se as concentrações de Zn no banho deposição ORDINE et al. [6] estudaram propriedades anticorrosivas de três diferentes ligas obtidas por eletrodeposição. A primeira, uma liga cristalina Zn-Ni, a segunda uma liga Zn-Ni-P amorfa (ZnNiP1), e a terceira uma liga Zn-Ni-P cristalina (ZnNiP2), todas obtidas em pH 4,0. Por análise de EDX foi mostrado que as ligas cristalinas (Zn-Ni e ZnNiP2) eram ricas em zinco. Já a liga amorfa, ZnNiP1, foi rica em Ni, sendo que para este depósito detectou-se a presença de P por EDX. Dessa forma, o autor destaca que no processo de co-deposição houve um efeito de inibição mútuo entre Zn e P. Além disso, os autores concluíram que a liga amorfa só foi obtida frente a um alto conteúdo de níquel depositado, enquanto que ligas cristalinas foram obtidas com altos conteúdos de Zn. Constatou-se ainda que a liga cristalina Zn-Ni-P

(ZnNiP₂), neste caso, uma liga rica em zinco, evitou melhor a propagação da corrosão quando comparada às ligas Zn-Ni e Zn-Ni-P amorfa. Os autores concluem ainda que, os fenômenos descritos parecem estar além das simples características da amorfia dessas ligas.

O fato da deposição do Zn inibir a deposição de fósforo, para a liga Zn-Ni-P também foi verificado por outros autores [45,46].

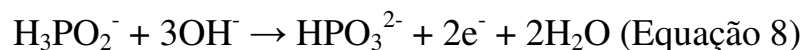
Em um trabalho feito por BOUANANI et al. (1999b) [46] avaliou-se a influência da temperatura (50-90°C), do pH (6,0-11,2) e da [Zn] (0,005-0,1mol/L) no banho de deposição na composição de depósitos obtidos por eletroless. Foi encontrado que o aumento na concentração de zinco no banho leva a uma diminuição na taxa de deposição da liga e a uma inibição da deposição de fósforo. Já o aumento na temperatura do banho de deposição não alterou de forma significativa a composição dos depósitos. O estudo do efeito da variação de pH (6,0-12,0) sobre a composição dos depósitos mostrou que, aumentando-se o pH até 8 a %Zn nos depósitos aumenta enquanto que, a %P diminui. Acima desse pH o conteúdo de ambos diminui.

Em 2012, BACHVAROV et al. [47] estudaram o processo de eletrodeposição de ligas ternárias Zn-Ni-P sobre aço, variando-se o pH do banho de deposição e a densidade de corrente de deposição. Variando-se o pH do eletrólito de 2-3 e as densidades de corrente de 1-2 A dm⁻², depósitos com diferentes teores de P e constituídos por uma fase amorfa, rica em níquel foram obtidos. O aumento do pH até 4 e da densidade de corrente (5 A dm⁻²) levaram à deposição de ligas Zn-Ni-P ricas em zinco, com vestígios de fósforo.

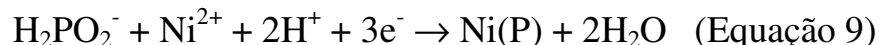
De acordo com os relatos da literatura [6, 45, 46, 47], a % Zn em depósitos Zn-Ni-P tende a aumentar com o aumento da alcalinidade da solução, enquanto que a % P tende a diminuir nesse sentido.

Revisão Bibliográfica

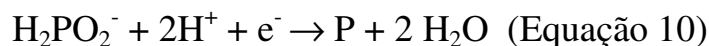
Segundo BOUANANI et al. (1999b) [46] quando o valor de pH aumenta a taxa de oxidação do hipofosfito, de acordo com a reação (8) proposta por Pourbaix [48], também aumenta e, como consequência a quantidade de fósforo incorporada é reduzida.



Segundo SWATHIRAJAN E MIKHAIL [43] a redução catódica do hipofosfito para elemento fósforo durante a eletrodeposição de níquel ou ligas ricas em níquel, frequentemente leva a um alto conteúdo de fósforo no depósito.



De acordo com BOUANANI [46] a inserção de fósforo em um depósito ocorre como um resultado da adsorção dos ânions hipofosfito sobre o eletrodo e sua subsequente redução:



Pela revisão de literatura nota-se que, a liga Zn-Ni-P pode ser obtida tanto a partir de banhos ácidos quanto alcalinos. No entanto, no processo de deposição de ligas Zn-Ni os banhos ácidos têm sido utilizados com mais frequência, devido à sua elevada taxa de deposição e eficiência catódica [33, 49]. Além disso, no processo de deposição de Zn-Ni-P os banhos ácidos são promissores para obtenção de depósitos com maiores porcentagens de Ni e P [6, 44, 45, 46].

Os banhos ácidos para deposição de Zn-Ni-P são constituídos basicamente de cloreto de Zn e Ni, sulfato de Zn e Ni ou sulfato e cloreto de Zn e Ni. Além dos sais de Zn e Ni, o banho pode conter sulfato ou cloreto de amônio, ácido bórico, cloreto de sódio ou potássio, acetato de sódio, citrato de sódio, etc.

Revisão Bibliográfica

Embora banhos contendo cloreto ou sulfato de amônio sejam alvo de estudos [6, 7, 46, 47] sabe-se que, quando se trabalha com banhos ácidos à base de amônia, em que o par iônico $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ funciona como um agente tamponante, há a dificuldade de remover os complexos de Ni-amônia no tratamento de efluente [14]. Portanto, há uma forte tendência para substituir o cloreto de amônio por outro eletrólito, como o ácido bórico que além de apresentar ação tamponante se adsorve em sítios disponíveis para H^+ favorecendo a deposição de Ni, uma vez que o H^+ compete com o Ni^{2+} por sítios ativos [50,51]. Assim, o ácido bórico tem sido utilizado como um substituto para o cloreto de amônio com bons resultados em banhos para deposição de Zn-Ni [24,32 e 33].

Estudos sobre a presença de aditivos como os poliálcoois sorbitol e glicerol na eletrodeposição de metais e ligas [23, 24, 33] demonstram excelentes resultados, com a formação de depósitos lisos que não queimam, mesmo em região de alta evolução de hidrogênio. Fundamentalmente, estes aditivos orgânicos não são tóxicos.

Em nosso grupo de pesquisa [33] realizou-se um estudo avaliando-se a influência de sorbitol ou glicerol como aditivos sobre o processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni, e sobre a morfologia, composição e estrutura dos eletrodepósitos Zn-Ni. Através de análises de microscopia eletrônica de varredura constatou-se que a adição de sorbitol ao banho levou a depósitos mais compactos, formados por grãos esféricos de $1\mu\text{m}$, quando comparados aos depósitos onde adicionou-se glicerol aos banhos.

Em um outro estudo [32], também realizado por nosso grupo de pesquisa, o efeito de manitol sobre a eletrodeposição de ligas Zn-Ni e sobre a morfologia, composição e estrutura dos depósitos foi avaliado. Constatou-se que a adição de manitol levou a formação de depósitos de Zn-Ni compostos por grãos globulares aglutinados com diâmetros menores que $1\mu\text{m}$. O teor de Ni nos depósitos de ZnNi

Revisão Bibliográfica

produzidos na presença de manitol apresentou um aumento de 6 a 10% no intervalo de -1,26V a -1,40V. Sugeriu-se que os depósitos Zn-Ni produzidos nestes banhos provavelmente oferecem proteção sacrificial ao substrato.

Os estudos acima mostram que os poliálcoois são bastante promissores quando presentes nos banhos para eletrodeposição de ligas e metais.

Portanto, o desenvolvimento e estudo de um banho ácido para a deposição da liga Zn-Ni-P, com a substituição dos sais de amônio por outro eletrólito, como o ácido bórico, por exemplo, e contendo um poliálcool como aditivo, torna-se relevante.

Capítulo 3

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de banhos ácidos ou alcalinos utilizando sorbitol como aditivo. Também, é importante caracterizar os eletrodepósitos obtidos a partir de diferentes técnicas.

3.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a estabilidade dos banhos (límpidos) de eletrodeposição em toda a faixa de pH por meios de estudos potenciométricos.

- A compreensão do processo de deposição.

- A caracterização morfológica, da composição química e da composição de fase dos eletrodepósitos obtidos utilizando estes eletrólitos e as condições para obtenção de depósitos de Zn-Fe-P e Zn-Ni-P de boa qualidade e promissores para futuras aplicações.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Equipamentos e Acessórios

4.1.1. pHmetro

Para o estudo potenciométrico dos banhos propostos para a eletrodeposição de Zn-Fe-P e Zn-Ni-P foi utilizado um pHmetro micronal B 474.

4.1.2. Potenciostato

Para a realização dos estudos voltamétricos e para obtenção de depósitos utilizou-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB – 800mA.

4.1.3. Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX)

Para análise da composição química dos filmes utilizou-se um equipamento Zeiss/Leica SEM (LEO 440).

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análises morfológicas dos eletrodepósitos utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Phillips (XL 30 Oxford FEG).

4.1.5. Espectroscopia de Difração de Raios-X (DRX)

Para determinação estrutural dos depósitos obtidos utilizou-se um difratômetro de Raios-X Rigaku Rotaflex RU200B.

4.1.6. Célula Eletroquímica e Eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram efetuados utilizando-se uma célula eletroquímica do tipo Methron com tampa de Teflon® para três eletrodos.

Para investigar o processo de eletrodeposição um eletrodo de disco de platina embutido em teflon com $0,196 \text{ cm}^2$ de área geométrica, foi utilizado como eletrodo de trabalho.

Como eletrodo auxiliar (contra eletrodo) foi utilizado uma placa de platina e como eletrodo de referência, ao qual todos os potenciais foram referidos, foi utilizado o calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/ 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$, $E^0 \sim 0,268\text{V}$).

4.2. Reagentes

Água deionizada foi utilizada na preparação das soluções bem como para lavagem dos materiais.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico:

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Sorbitol
- H_3BO_3
- NaOH
- H_2SO_4

4.3. Procedimentos Experimentais

4.3.1. Limpeza dos Materiais

Todo material utilizado foi previamente lavado com detergente neutro e água corrente e enxaguado com água deionizada e seco ao ar. Antes da utilização, o material foi descontaminado utilizando-se uma solução de sulfonítrica (2HNO_3 : $1\text{H}_2\text{SO}_4$).

4.3.2. Otimização do eletrodo de trabalho

O eletrodo de platina ($0,196 \text{ cm}^2$) embutido em teflon foi polido na politriz com um pano feltro umedecido com água e alumina $0,3\mu\text{m}$. Em seguida, o eletrodo foi colocado por poucos segundos em uma solução de sulfonítrica para remoção de impurezas e lavado com água destilada antes das medidas.

4.3.3. Preparo das soluções

A composição das soluções utilizadas no estudo do processo de eletrodeposição das ligas Zn-Fe-P e Zn-Ni-P são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 - Composição das soluções de deposição.

Composição	Zn-Fe-P alcalino	Zn-Fe-P ácido	Zn-Ni-P
ZnSO ₄ .7H ₂ O (mol L ⁻¹)	0,06	0,06	0,06
FeCl ₃ .6H ₂ O (mol L ⁻¹)	0,14	0,14	-
NiSO ₄ .6H ₂ O(mol L ⁻¹)	-	-	0,60
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O(mol L ⁻¹)	0,09	0,09	0,15
Sorbitol (mol L ⁻¹)	0,36	0,36	0,52
NaOH (mol L ⁻¹)	3,00	-	-
H ₃ BO ₃ (mol L ⁻¹)	-	-	0,26
pH	3M (NaOH)	1,5	2,5

A composição dos diferentes banhos foi proposta com base em soluções da literatura [6, 43, 52, 53], de forma a se obter depósitos com altos teores Fe ou Ni e consequentemente de P.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo Potenciométrico

A caracterização dos banhos de eletrodeposição por meio de titulação potenciométrica foi realizada com o intuito de verificar a influência da acidez do meio na estabilidade dos mesmos.

5.1.1. Sistema Zn-Fe-P

A Figura 2 apresenta o resultado da titulação potenciométrica de 50mL de solução contendo $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ de sorbitol, utilizando como titulante uma solução de NaOH $0,98 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi acidificada com $0,5 \text{ mL}$ de H_2SO_4 concentrado com o objetivo de se evitar a hidrólise dos íons Fe(III).

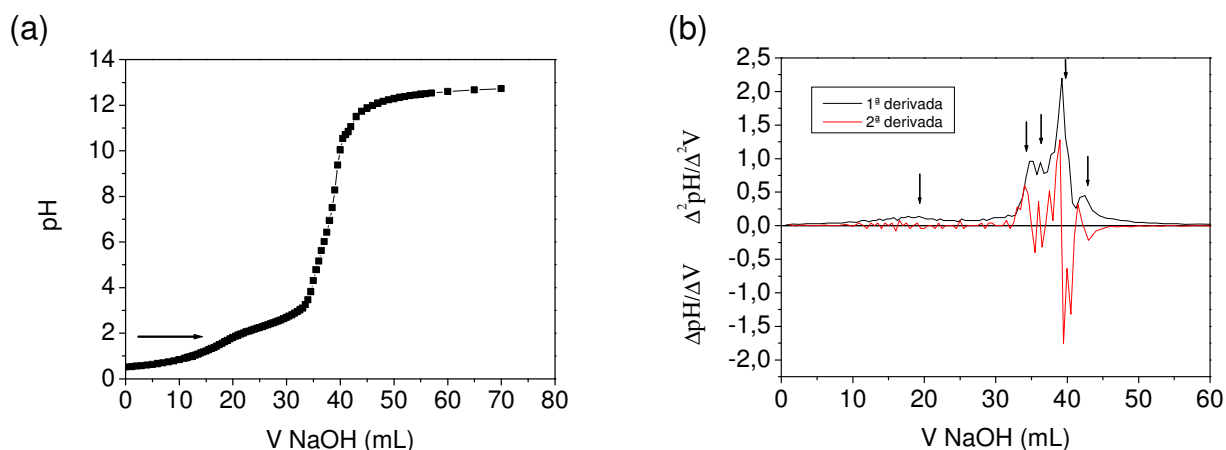


FIGURA 2: (a) Curva de titulação potenciométrica da solução $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ de sorbitol com NaOH $0,98 \text{ mol L}^{-1}$ (b) Curva da 1ª e 2ª derivadas.

Inicialmente a solução apresentava coloração amarelo claro e tornou-se avermelhada com o decorrer da titulação.

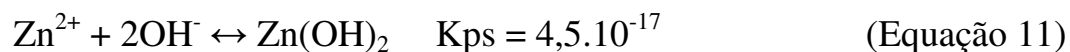
Resultados e Discussão

O primeiro ponto de equivalência (pH ~ 1,7, $V_{eq} = 19,25$ mL) encontrado por meio das Figuras 2(a) e 2(b) representa a reação de neutralização do H_2SO_4 , uma vez que o volume teórico de NaOH 0,98M gasto para titular 0,5 mL de H_2SO_4 conc é de 19,14 mL.

Com o decorrer da titulação, verificou-se que a solução manteve límpida até o pH 3,02, a partir do qual a solução tornou-se turva devido ao surgimento de um precipitado marrom-avermelhado, que pode ser atribuído a formação de complexos polinucleares de ferro e sorbitol. De acordo com Rich et al. [28], abaixo de pH 6 complexos polinucleares de ferro insolúveis são formados. Pode-se observar pela Figura 2(b) outros pontos de equivalência que sugerem a formação de diferentes complexos polinucleares de ferro-sorbitol no decorrer da titulação potenciométrica. Continua adição de base tornou a solução vermelho intenso, com a dissolução total do precipitado. Experimentalmente isto ocorreu a partir de pH = 10,84.

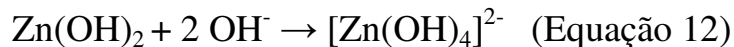
Um estudo potenciométrico da solução com adição de $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ mostrou que a solução manteve-se límpida até o pH 3,10, a partir do qual a solução tornou-se turva, devido à precipitação de complexos de ferro e sorbitol, como já discutido. Continua adição de base não levou à dissolução total do precipitado, sendo que em pH 11,93 a solução tornou-se menos leitosa, mas permaneceu turva. Após decantar, observou-se a presença de um precipitado branco e um sobrenadante de coloração marrom-avermelhada. Pôde-se concluir que o precipitado obtido ao final da titulação é proveniente do Zn adicionado, já que na solução estudada anteriormente, contendo apenas $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e sorbitol, não observou-se precipitado ao final da titulação.

A equação 11 representa a reação de formação do hidróxido de zinco, um precipitado de coloração branca.



Resultados e Discussão

Como o sorbitol não complexa íons Zn(II) o banho de deposição alcalino precisa ter íons hidroxila suficientes para estabilizem os íons Zn(II) em solução como zincato.



Também foi realizada a titulação potenciométrica da uma solução contendo FeCl₃, ZnSO₄, sorbitol e NaH₂PO₂. Este estudo mostrou que a solução manteve-se límpida até o pH 3,16. Em pH 12,03 a solução tornou-se menos leitosa, porém continuou turva. Após decantar, observou-se a presença de um precipitado branco e o sobrenadante de coloração marrom-avermelhada. Como já discutido, esse precipitado é proveniente do Zn e, portanto, o fósforo adicionado parece não influenciar na estabilidade do banho.

5.1.2. Sistema Zn-Ni-P

A figura 3 apresenta o resultado da titulação potenciométrica de 50 mL de solução 0,06 mol L⁻¹ ZnSO₄ (1) e de 50 mL de solução 0,06 mol L⁻¹ de ZnSO₄, 0,26 mol L⁻¹ H₃BO₃ e 0,52 mol L⁻¹ de sorbitol (2), utilizando como titulante uma solução de NaOH 0,96 mol L⁻¹.

Inicialmente ambas as soluções eram límpidas e incolor, e com o decorrer da titulação tornaram-se turvas, com formação de um precipitado branco em pH 6,25 para a solução 1 e 6,79 para a solução 2.

Observa-se pela Figura 3 que a solução contendo H₃BO₃ e sorbitol (2) possui um forte poder tamponante, uma vez que para ocorrer formação do precipitado foram necessários ~ 20 mL de NaOH, enquanto que para o banho contendo apenas ZnSO₄ foram necessários apenas 6,5 mL. Isso ocorre devido à formação do complexo ácido bórico-sorbitol na solução (2), o qual funciona como um tampão.

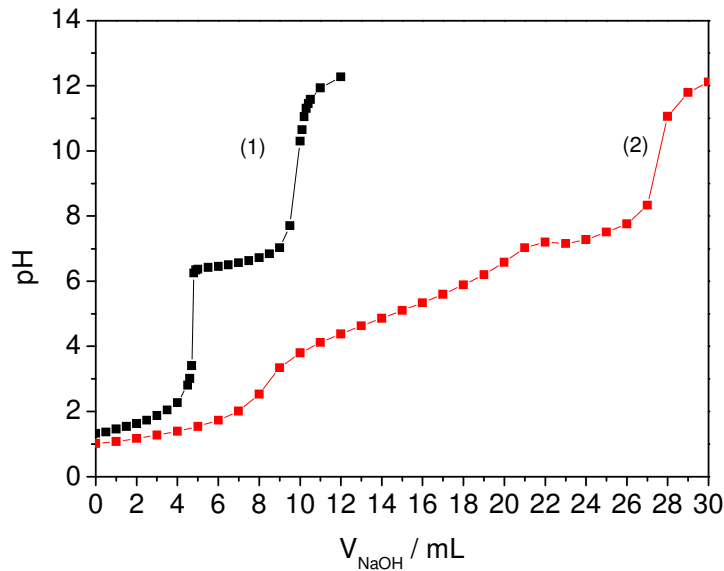


FIGURA 3: (1) Curva de titulação potenciométrica $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de ZnSO_4 , (2) Curva de titulação potenciométrica $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ ZnSO_4 , $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ H_3BO_3 e $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ de sorbitol.

O estudo potenciométrico da solução com adição de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mostrou que a solução manteve-se límpida até o pH 6,23, a partir do qual houve a formação de um precipitado verde.

Estes resultados nos levam a inferir que o banho de deposição é estável até pH 6,23.

5.2. Banho de deposição alcalino Zn-Fe-P

5.2.1. Caracterização do processo de deposição

Os estudos voltamétricos para eletrodeposição da liga ternária Zn-Fe-P foram realizados a partir de um banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, FeCl_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,09 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Resultados e Discussão

A Figura 4 apresenta o voltamograma registrado sobre platina para este banho. Nota-se que o voltamograma é caracterizado por uma onda catódica c_1 (-1,06 a -1,45 V) e por um ombro e dois picos anódicos, a_2 (-1,27V a -1,16V), a_1 ($E_{\text{pico}} = -1,10\text{V}$) e a ($E_{\text{pico}} = 0,00\text{V}$), respectivamente. O aumento da densidade de corrente (j) a partir de -1,45V está relacionado a reação de evolução de hidrogênio (RDH) em paralelo à deposição de Zn-Fe-P.

A onda c_1 pode ser atribuída à redução de íons complexos de ferro-sorbitol, simultânea a redução de H_2PO_2^- e de Zn^{2+} , enquanto que os processos anódicos a_1 e a_2 estão relacionados à dissolução/passivação do depósito Zn-Fe-P, uma vez que observou-se que o filme não se dissolveu completamente ao final da varredura. Já o pico anódico a ($E_{\text{pico}} = 0,00\text{ V}$), melhor visto no inserto da figura, está relacionado ao processo de oxidação do sorbitol.

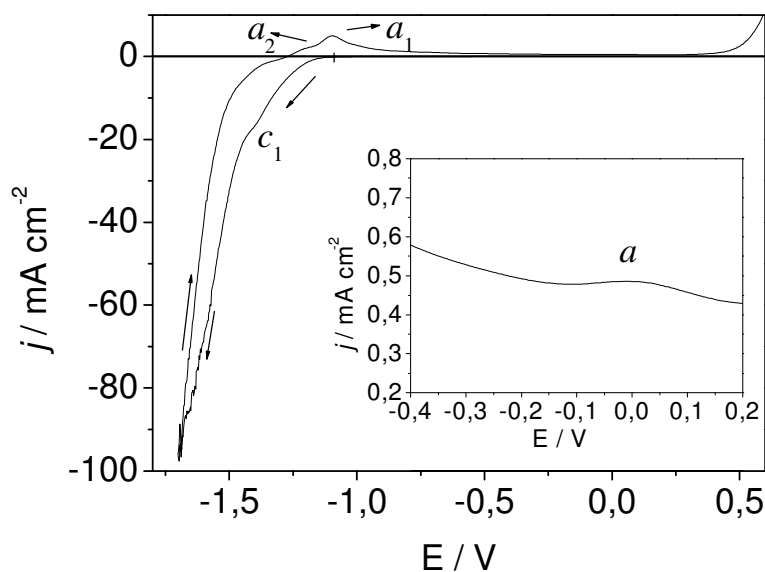


FIGURA 4: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06\text{ mol L}^{-1}$ + Fe^{3+} $0,14\text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,090\text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36\text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0\text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

As reações catódicas e anódicas que acabam de ser descritas, foram caracterizadas através de estudos da solução na ausência dos íons metálicos e na presença dos metais individuais e fósforo.

5.2.1.1. Estudo: soluções contendo NaOH, H_2PO_2^- e sorbitol

Para investigar a formação do pico anódico a ($E_{\text{pico}} \sim 0,00\text{V}$), obteve-se um voltamograma da Pt em uma solução contendo apenas sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (linha azul), mostrado na Figura 5. Também, para comparação, a curva voltamétrica da Pt em uma solução contendo sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$, H_2PO_2^- $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (linha preta) foi obtida.

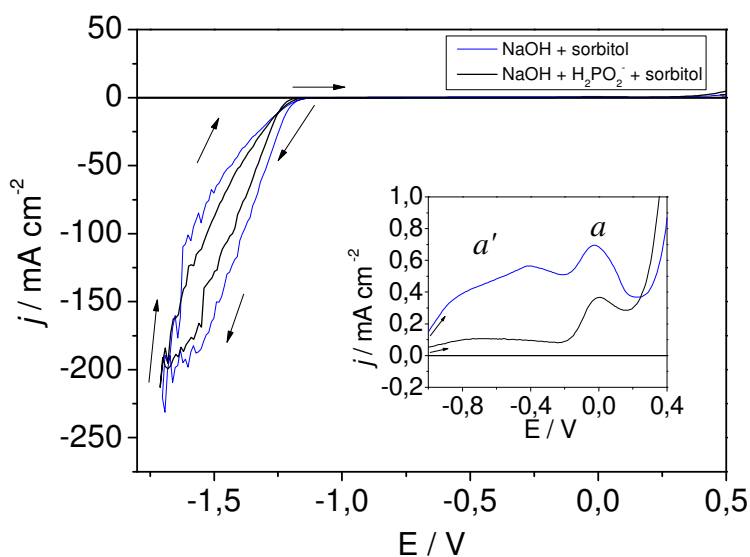


FIGURA 5: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (—) H_2PO_2^- $0,09 \text{ mol L}^{-1}$, Sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

No ramo anódico da curva obtida para a solução contendo sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (linha azul) pode-se notar a presença de uma região anódica a' ($-1,08 \text{ V}$ a $-0,20 \text{ V}$) e de um pico anódico a ($E_{\text{pico}} = -0,02\text{V}$), os quais correspondem à oxidação do sorbitol [13, 54].

Segundo BARBOSA et al. [13], que realizaram estudos do eletrodo de Pt em uma solução contendo $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol, um pico anódico, devido à oxidação do sorbitol, é visto em $\sim -0,58 \text{ V}$ (versus $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/1,0\text{M KCl}$). Também, um estudo da oxidação do sorbitol foi realizado por PASTA et al. [54].

Através de análises de HPLC foi mostrado que a oxidação eletroquímica de sorbitol produz além de ácido glucônico, que é o produto mais abundante, outras espécies químicas.

Para a solução contendo sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$, H_2PO_2^- $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ pode-se notar também a presença de uma região a' ($\sim -1,11 \text{ V}$ a $\sim -0,28 \text{ V}$) e de um pico anódico a ($E_p \sim +0,010 \text{ V}$), também atribuídos à oxidação do sorbitol. Além disso, pode ser visto que j para estes processos anódicos diminui quando comparado à curva obtida a partir da solução contendo apenas NaOH e sorbitol. Este resultado nos leva a inferir que a presença de hipofosfito inibe a oxidação do sorbitol.

5.2.1.2. Estudo: Soluções contendo ZnSO_4 , NaH_2PO_2 , sorbitol, e NaOH

As reações que ocorrem durante a eletrodeposição de Zn-Fe-P (Figura 4) foram identificadas através de estudos voltamétricos de deposição dos metais individuais e destes na presença de P.

A figura 6 apresenta os voltamogramas de eletrodeposição para Zn e Zn-P obtidos sobre platina.

O perfil voltamétrico para a eletrodeposição de Zn (linha vermelha) foi obtido a partir de um banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. As principais características desse voltamograma são a presença de um pico catódico c ($E_{\text{pico}} = -1,55 \text{ V}$), e dos picos anódicos b' ($E_{\text{pico}} = -1,42 \text{ V}$), a' ($E_{\text{pico}} = -0,36 \text{ V}$) e a ($E_{\text{pico}} = 0,00 \text{ V}$). O pico c está relacionado à deposição de Zn e o aumento na densidade de corrente (j) além deste, pode ser atribuído à ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em paralelo a deposição de zinco. No ramo anódico, o pico b' ($E_{\text{pico}} = -1,42 \text{ V}$) é referente ao processo de dissolução do zinco, e os picos a' ($E_{\text{pico}} = -0,36 \text{ V}$) e a

Resultados e Discussão

($E_{\text{pico}} = 0,0056\text{V}$), melhor vistos no inserto da figura 6, estão na região de oxidação do sorbitol.

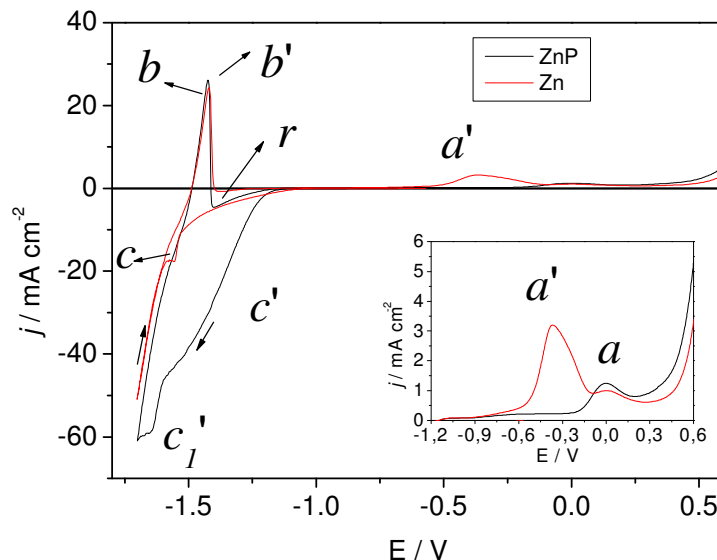


FIGURA 6: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir das soluções contendo (—) $0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,36 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$; (—) $0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,09 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{PO}_2^- + 0,36 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$. $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

O perfil voltamétrico para a eletrodeposição de Zn-P (linha preta) foi obtido a partir de um banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,09 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Analisando-se o voltamograma, nota-se que a adição de hipofosfito ao banho alterou o perfil voltamétrico, pois neste caso, há a presença de uma onda catódica c' ($-1,08\text{V}$ a $-1,59\text{V}$) e de um pico catódico c'' ($E_{\text{pico}} = -1,65\text{V}$). O aumento na densidade de corrente (j), além deste pico, pode ser atribuído à ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em paralelo a deposição de Zn-P. Quando a varredura foi revertida observou-se a presença de um pico anódico b ($E_{\text{pico}} = -1,42 \text{ V}$), referente à dissolução de Zn-P e de um pico anódico a ($E_{\text{pico}} = 0,08\text{V}$), melhor visto no inserto da figura 6, relacionado à oxidação do sorbitol. Além disso, nos dois voltamograma apresentados na Figura

6, pode ser visto que, após os picos de dissolução (b e b'), há a formação de uma região catódica r . Tem sido relatado na literatura [55, 56] que, após a dissolução de eletrodepósitos de Zn, uma reativação da RDH ocorre, o que explica a presença da região r mostrada nos dois voltamogramas da Figura 6.

Com o objetivo de melhor caracterizar os potenciais de deposição para Zn e Zn-P as varreduras foram revertidas em diversos potenciais finais (E_F).

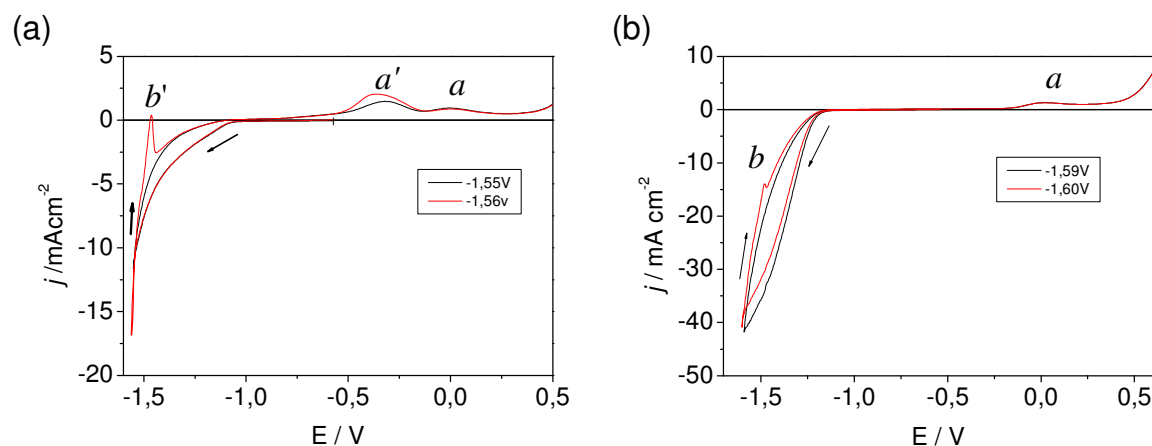


FIGURA 7: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (a) Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (—) $-1,55V$; (—) $-1,56V$ (b) contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $H_2PO_2^-$ $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (—) $-1,59V$; (—) $-1,60V$.

A figura 7(a) apresenta voltametrias onde as varreduras foram revertidas a diferente E_F para o banho contendo $ZnSO_4$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Quando a varredura é revertida no $E_F = -1,55V$ observa-se apenas a presença dos picos anódicos a' ($E_{\text{pico}} = -0,36V$) e a ($E_{\text{pico}} = 0,00V$) que, como já discutido, estão relacionados à oxidação do sorbitol. Nota-se que quando a varredura é revertida no $E_F = -1,56V$ há o aparecimento pico anódico b' ($E_{\text{pico}} = -1,46V$), o qual é atribuído à dissolução de Zn. Logo, pode-se afirmar que a partir deste potencial deposição de zinco já ocorre.

Resultados e Discussão

A figura 7(b) apresenta voltametrias onde as varreduras foram revertidas a diferente E_F para o banho contendo $ZnSO_4$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,09 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e $NaOH$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Quando a varredura foi revertida no $E_F = -1,59V$ observa-se apenas a presença do pico anódico *a*, relacionado à oxidação do sorbitol. Quando a varredura é revertida no $E_F = -1,60V$ surge o processo anódico *b* ($E_{pico} = -1,48V$), correspondente à dissolução de Zn-P.

Apesar de não se observar pico referente à dissolução de Zn quando as varreduras foram revertidas em E_F mais positivos que $-1,60V$, deposição de zinco a subpotencial (UPD), ou seja, na região da onda *c'* ($-1,08V$ a $-1,59V$), pode ocorrer. Vários autores que investigaram a eletrodeposição de Zn a partir de soluções alcalinas relataram a formação de uma sub-monocamada de Zn sobre o substrato [57-64]. Além disso, a deposição a subpotencial (UPD) é esperada quando o valor da função trabalho (Φ) do metal eletrodepositado é menor do que a do substrato de metal [65]. Os valores de funções trabalho para superfícies policristalinas de Zn e Pt a partir de Trasatti [66], são $4,30 \text{ eV}$ e $5,03 \text{ eV}$, respectivamente. Logo, a UPD não é inesperada e essa interação de Zn e Pt pode ocorrer a potenciais mais positivos do que potencial de Nernst ($E_{calc} = -1,56V$) para a deposição de Zn [67].

Portanto, para verificar a ocorrência de deposição de zinco a UPD realizou-se análise de fluorescência de raios-X (FRX) em um eletrodepósito produzido voltametricamente revertendo-se a varredura no $E_F = -1,50 \text{ V}$ e retornando até *j* igual a zero (região de onda *c'*, Fig. 12). Este depósito foi produzido a partir do banho contendo $ZnSO_4$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,09 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e $NaOH$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. O teor de Zn, P e Pt no eletrodepósito foram de $0,020 \text{ m\%}$, $34,15 \text{ m\%}$ e $65,83 \text{ mt\%}$, respectivamente. Logo pode-se afirmar que na região da onda *c'* ($-1,08V$ a $-1,59V$) ocorre deposição de Zn a UPD. Este resultado está de acordo com o obtido por Carvalho e Carlos [55].

5.2.1.3. Estudo: Soluções contendo FeCl₃, NaH₂PO₂, sorbitol e NaOH

A figura 8 apresenta os voltamogramas de eletrodeposição para Fe e Fe-P obtidos sobre platina.

O perfil voltamétrico para eletrodeposição de Fe (linha preta) foi obtido a partir de uma solução contendo FeCl₃ 0,14 mol L⁻¹, sorbitol 0,36 mol L⁻¹ e NaOH 3,0 mol L⁻¹ e o voltamograma para a eletrodeposição de Fe-P (linha vermelha) foi obtido a partir de uma solução contendo FeCl₃ 0,14 mol L⁻¹, NaH₂PO₂ 0,09 mol L⁻¹, sorbitol 0,36 mol L⁻¹ e NaOH 3,0 mol L⁻¹.

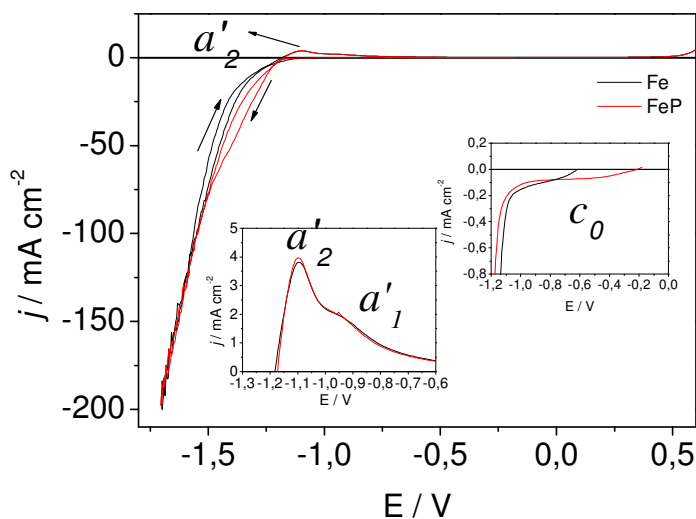


FIGURA 8: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (—) 0,14M Fe³⁺ + 0,36M sorbitol + 3,0M NaOH, (—) 0,14M Fe³⁺ + 0,09M H₂PO₂⁻ + 0,36M sorbitol + 3,0M NaOH. $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Analisando-se a Figura 8, nota-se que os voltamogramas obtidos na presença e na ausência de hipofosfito são bastante similares, pois tanto o voltamograma para deposição de Fe (linha preta) quanto o voltamograma para deposição de Fe-P (linha vermelha) apresentam no ramo anódico um único processo, a onda c_0 . Quando a varredura é revertida observa-se, para ambos os voltamogramas, a presença de um ombro e de um pico anódicos, a'_1 ($\approx -1,07$ a $\approx -0,87$ V) e a'_2 ($E_{\text{pico}} = -1,10$ V), respectivamente. Estes processos estão associados a dissolução/passivação dos

Resultados e Discussão

depósitos, uma vez que pôde-se verificar ao final da varredura que estes não se dissolveram completamente.

Com o objetivo de melhor caracterizar os processos catódicos e anódicos as varreduras foram revertidas a diversos E_F .

A Figura 9 apresenta voltametrias onde as varreduras foram revertidas em diferentes E_F para o banho contendo FeCl_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

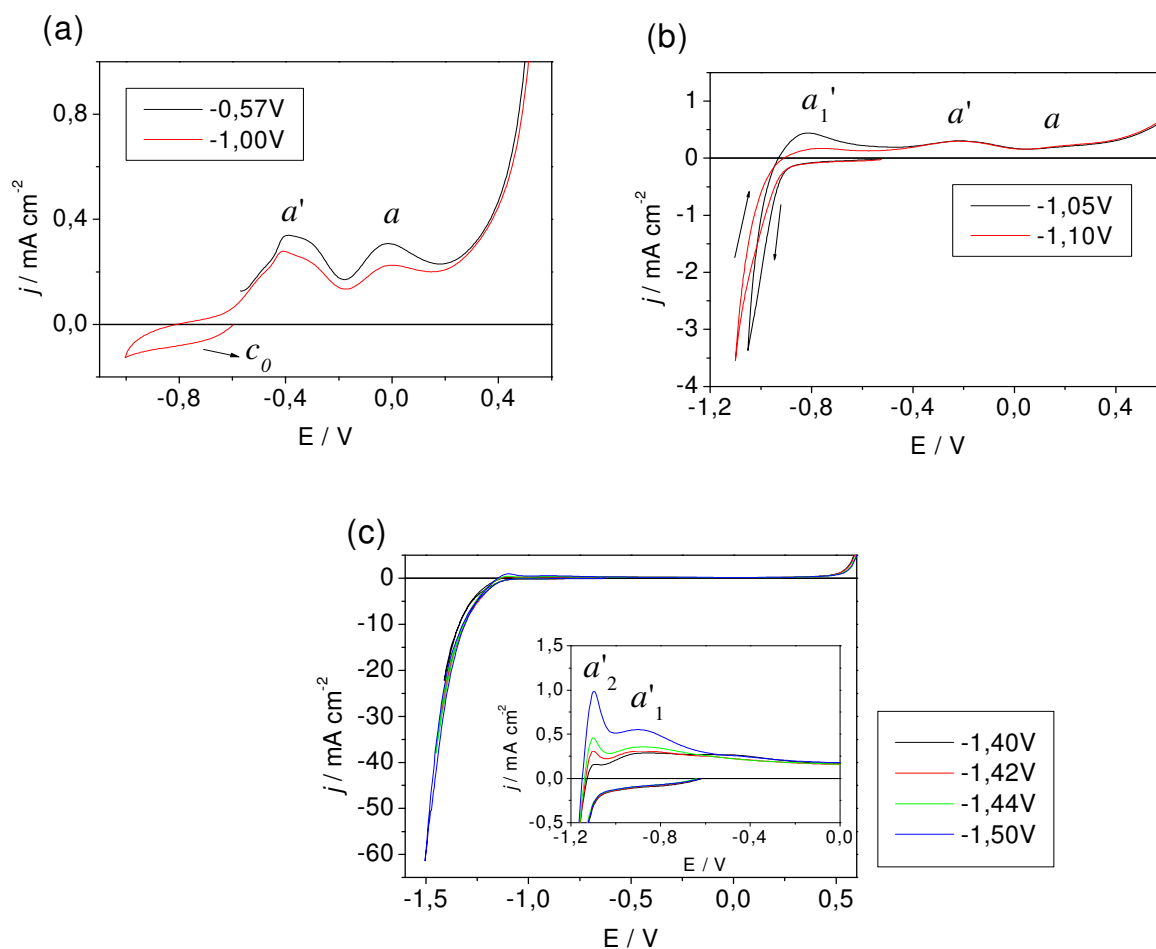


FIGURA 9: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) $-0,57\text{V}$, (—) $-1,00\text{V}$; (b) (—) $-1,05\text{V}$, (—) $-1,10\text{V}$; (b) (—) $-1,40\text{V}$, (—) $-1,42\text{V}$, (—) $-1,44\text{V}$, (—) $-1,50\text{V}$.

A Figura 9(a) mostra que quando as voltametrias foram revertidas em potenciais menos negativos ou em $E_F = -1,00\text{V}$ constatou-se a presença dos picos

Resultados e Discussão

anódicos, $a'(E_{\text{pico}} = -0,37\text{V})$ e $a(E_{\text{pico}} = 0,00\text{V})$, que como já discutido, estão relacionados à oxidação do sorbitol. Também pela figura 9(a) é possível observar a presença da onda catódica c_0 ($\sim -0,60\text{ V}$ a $\sim -1,00\text{ V}$). Apesar de não se observar nenhum pico anódico de dissolução, UPD de ferro pode estar ocorrendo na região da onda c_0 . A Figura 9(b) mostra que deposição bulk de Fe ocorre a partir de $E_F = -1,05\text{V}$, uma vez que se observa o pico de dissolução $a_1'(E_{\text{pico}} = -0,91\text{V})$. Já a figura 15(c) mostra que quando a varredura é revertida no $E_F -1,40\text{V}$ há o surgimento de um ombro, e que quando a varredura é revertida no $E_F -1,42\text{V}$ este ombro torna-se o pico $a_2'(E_{\text{pico}} = -1,09\text{V})$. De acordo com POURBAIX [48] dissolução/passivação do Fe ocorre aproximadamente em $\text{pH} = 8$. Então os picos a_1' e a_2' relacionam-se aos processos de dissolução/passivação de Fe.

A Figura 10 apresenta voltametrias onde as varreduras foram revertidas em diferentes E_F para o banho contendo FeCl_3 $0,14\text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,09\text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36\text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $3,0\text{ mol L}^{-1}$.

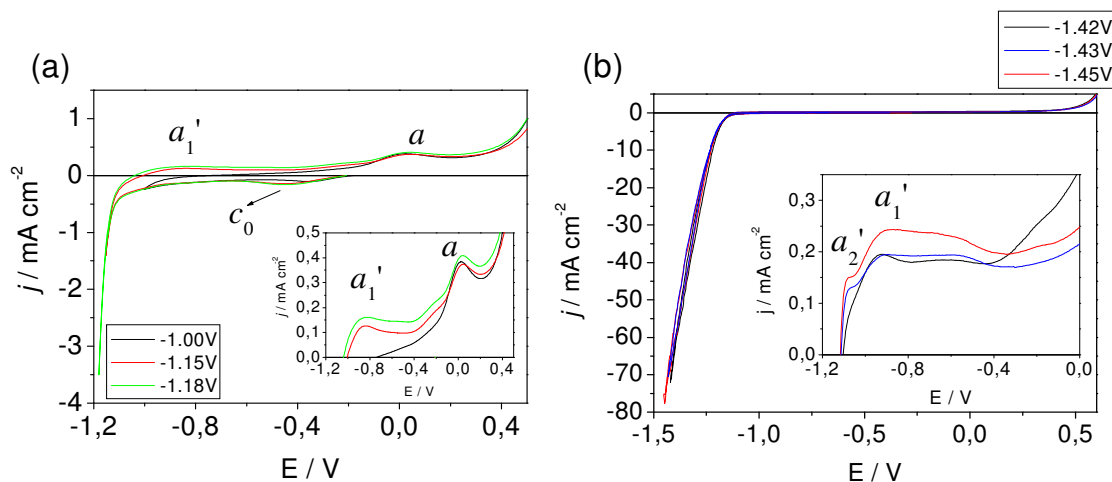


FIGURA 10: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Fe^{3+} $0,14\text{ mol L}^{-1}$ + NaH_2PO_2 $0,09\text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36\text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0\text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) $-1,00\text{V}$; (—) $-1,15\text{V}$; (—) $-1,18\text{V}$ (b) (—) $-1,42\text{V}$; (—) $-1,43\text{V}$; (—) $-1,45\text{V}$.

A Figura 10(a) mostra que quando a varredura é revertida a potenciais mais positivos que $E_F = -1,15\text{V}$ pode ser visto a onda catódica c_0 , enquanto que na

varredura anódica somente o pico a , relacionado à oxidação do sorbitol, aparece. Para avaliar a ocorrência de deposição a UPD de Fe na região da onda c_0 realizou-se análise de fluorescência de raios-X (FRX) em um eletrodepósito produzido voltametricamente revertendo-se a varredura no $E_F = -1,00$ V e retornando até j igual a zero (região de onda c_0). O resultado de FRX mostrou a presença 0.15 wt% Fe, 34.32 wt% P and 65.52 wt% Pt. Logo, pode-se afirmar que deposição de Fe-P já ocorre na região da onda c_0 . Ainda a Figura 10(a) mostra que deposição bulk de Fe-P ocorre em $E_F = -1,15$, uma vez que nota-se o aparecimento do pico anódico a_1' ($E_{\text{pico}} = -0,85$ V).

Pela Figura 10(b) pode-se observar que quando a varredura é revertida no $E_F = -1,43$ V surge um ombro a_2' ($\sim -1,10$ V), o qual se torna um pico à medida em que a varredura é revertida à potenciais mais negativos (ver Figura 8). Os picos a_1' ($E_{\text{pico}} = -0,85$ V) e a_2' ($\sim -1,10$ V) podem estar relacionados aos processos de dissolução de Fe-P e dissolução/passivação de Fe.

5.2.1.4. Voltamogramas Zn-Fe-P, Zn-P e Fe-P

As curvas voltamétricas do eletrodo de Pt obtidas a partir de soluções para deposição de Zn-Fe-P, Zn-P e Fe-P são apresentadas conjuntamente na Figura 11.

Pelos estudos anteriores sabe-se que co-deposição de Zn e P já ocorre na região da onda c' ($\sim -1,08$ V a $\sim -1,59$ V) (linha vermelha). Comparando-se a curva potenciodinâmica para deposição de Zn-Fe-P (linha preta) com a curva para deposição de Zn-P (linha vermelha), pode ser visto que a onda c_1 ($-1,06$ V a $-1,45$ V) está na região da onda c' ($\sim -1,08$ V a $\sim -1,59$ V). Assim, eletrodepósitos de Zn-Fe-P produzidos nesta região já contém Zn e P. Em relação à deposição de Fe-P constatou-se que a mesma já ocorre na região de onda c_0 ($\sim -0,21$ V a $\sim -1,08$ V), (linha azul). Portanto é de se esperar que na região da c_1 ($-1,06$ V a $-1,45$ V) deposição de Fe-P já ocorra. Logo, pode-se inferir que, no voltamograma para

Resultados e Discussão

deposição de Zn-Fe-P (linha preta), a onda c_1 (-1,06V a -1,45 V) está relacionada a co-deposição de Zn, Fe e P.

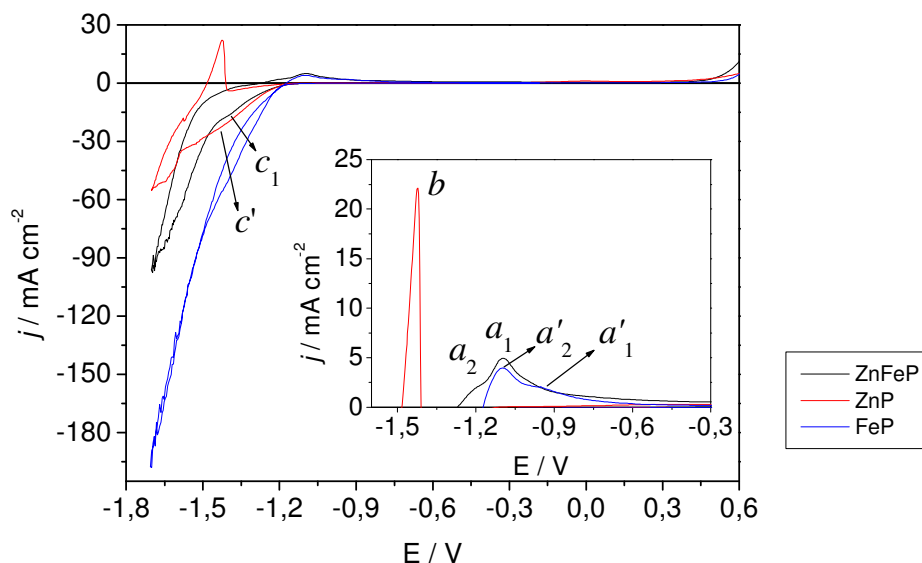


FIGURA 11: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (—); Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (—); Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (—) $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Através do inserto da figura 11 é possível observar que os potenciais de dissolução do ombro a_2 (-1,23V a -1,16V) e do pico a_1 ($E_{\text{pico}} = -1,10\text{V}$) (linha preta) são mais anódicos do que o potencial de dissolução do pico b ($E_{\text{pico}} = -1,42\text{V}$) (linha vermelha). Além disso, nota-se também que o pico a_1 está na região de dissolução de Fe-P (linha azul). O fato do intervalo de potencial em que ocorreu a dissolução do eletrodeposição de Zn-Fe-P estar entre o intervalo de potencial de dissolução de Fe-P e Zn-P nos leva a inferir que houve a formação da liga Zn-Fe-P.

5.2.1.5. Análise do processo de deposição da liga Zn-Fe-P por meio da técnica da varredura reversa

Para melhor caracterizar os processos que ocorrem nas diferentes regiões da curva voltamétrica de Zn-Fe-P reverteu-se as varreduras em diversos E_F (Figura 12(a)-(c)).

Pela análise da figura 12(a) nota-se que quando a varredura é revertida nos E_F -0,40V, -0,60V, -0,80V e -1,00V apenas o pico anódico a ($E_{pico} \sim 0,05V$), devido à oxidação do sorbitol é visto. A figura 12(b) mostra que quando a varredura é revertida no E_F -1,20V o pico anódico a_1 ($E_{pico} \sim -0,92V$), aparece.

Quando E_F torna-se mais negativo do que -1,40 V (Fig. 11 (c)), uma grande região anódica ($\sim -1,23$ a $-0,23$) é formada, a qual corresponde a dissolução/passivação do eletrodepósito. Além disso, pode ser visto que esta região anódica aumenta com a quantidade de metal eletrodepositado, ou seja, à medida que a varredura é revertida para potenciais cada vez mais negativos. Deve-se ressaltar que, no E_F -1,70 V, quantidade de eletrodepósito aumentou significativamente e a formação do ombro a_2 é vista.

Resultados e Discussão

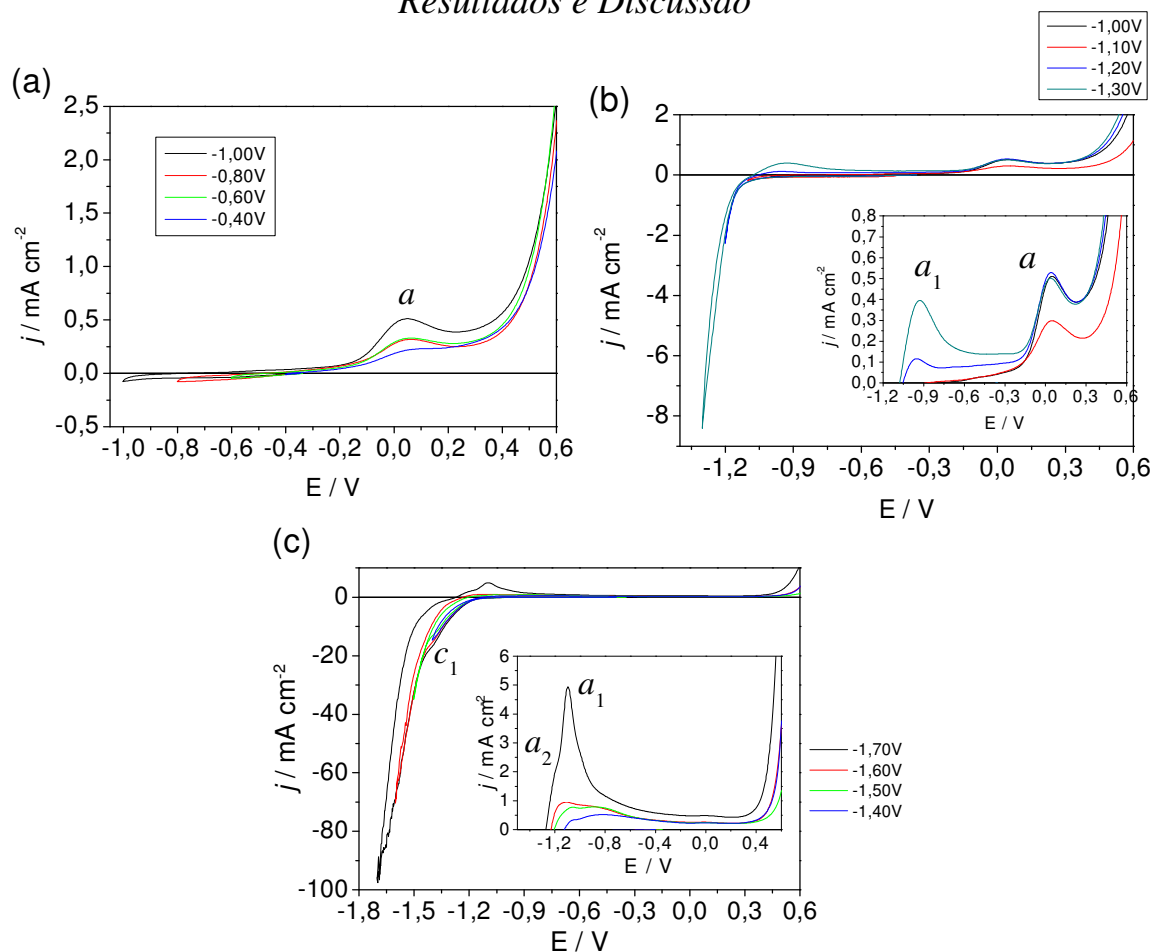


FIGURA 12: Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt obtidas a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) $-0,40\text{V}$ (—); $-0,60\text{V}$ (—), $-0,80\text{V}$ (—), $-1,00\text{V}$ (—), (b) $-1,00\text{V}$ (—), $-1,10\text{V}$ (—), $-1,20\text{V}$ (—) e (c) $-1,40$ (—), $-1,50$ (—), $-1,60$ (—), $-1,70\text{V}$ (—) $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

5.2.1.6. Análise do processo de deposição da liga Zn-Fe-P por meio das técnicas de diferentes velocidades de varredura e do eletrodo de disco rotatório.

Para verificar o tipo de controle cinético durante a deposição da liga Zn-Fe-P, deposição voltamétrica a diferentes velocidades de varredura (v) foi realizada, Figura 13(a). Pela análise da Figura 13(a), pode-se verificar que a densidade de corrente de deposição (j_d) varia com o aumento de v . Também pode ser observado que na região da onda catódica c_1 ($-1,06\text{V}$ a $-1,45 \text{ V}$), j_d aumenta com o aumento de

v, sugerindo que o processo de deposição de Zn-Fe-P é controlado por transporte de massa [68,69].

A deposição de Zn-Fe-P também foi estudada utilizando um eletrodo de disco rotatório (EDR). Os resultados mostram é controlado por transporte de massa, já que há um aumento de j à medida que ω aumenta [16].

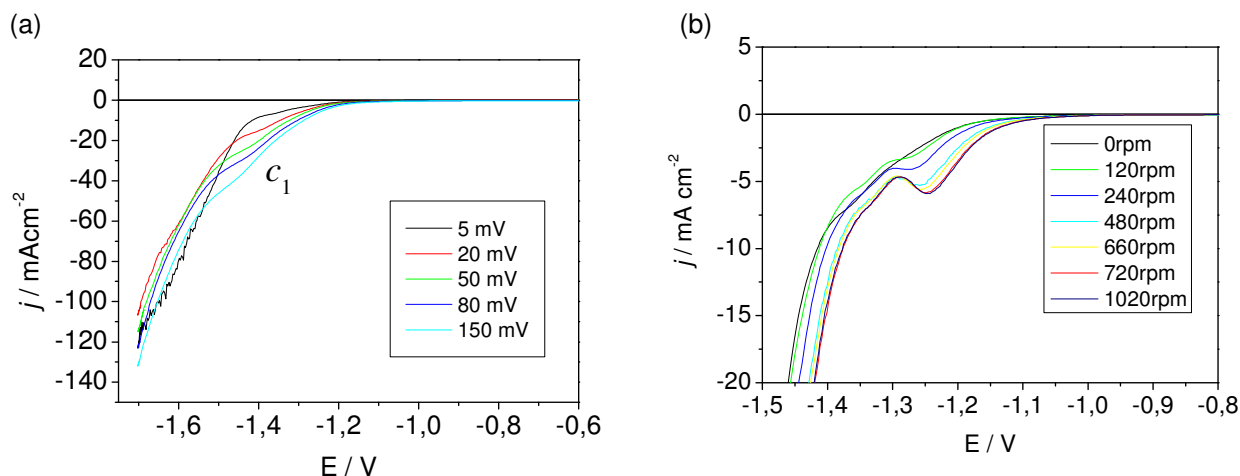


FIGURA 13: Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt a partir da solução 0,06M Zn²⁺ + 0,14M Fe³⁺ + 0,090M H₂PO₂⁻ + 0,36M sorbitol + 3,0M NaOH realizado (a) diferentes v : 5,0 mV s⁻¹ (—), 20,0mV s⁻¹ (—), 50,0 mV s⁻¹ (—), 80,0 mV s⁻¹ (—) e 150,0 mV s⁻¹ (—); (b) diferentes ω : 0 rpm (—), 120rpm (—), 200rpm (—), 240 rpm (—), 480 rpm (—), 600rpm (—), 660rpm (—), 720 rpm (—), 900 rpm (—), 1020 rpm (—), 1200 rpm (—) v : 5,0 mV s⁻¹.

5.2.2. Caracterização química por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX)

5.2.2.1. Eletrodepósitos produzidos voltametricamente

A fim de caracterizar o depósito de Zn-Fe-P obtido pela técnica potenciodinâmica (Figura 4) e confirmar proposições sugeridas anteriormente realizou-se análise de EDX do filme produzido voltametricamente partindo-se do

Resultados e Discussão

potencial de circuito aberto até o potencial final de -1,70V e retornando ao potencial onde $i = 0$.

O resultado mostrado na Tabela 2 corrobora com as sugestões voltamétricas (ver secção 5.2.1), já que observa-se que codeposição de Zn, Fe e P de fato ocorreu. Pode-se ainda notar que o depósito obtido é rico em zinco para estas condições.

A Tabela 2 também apresenta análise de EDX para filmes de Fe-P e Zn-P produzidos nas mesmas condições anteriores, de onde se conclui que houve codeposição entre Fe e P e Zn e P.

TABELA 2- EDX dos filmes obtidos pela técnica potenciodinâmica.

(% m) Elemento	Fe-P	Zn-P	Zn-Fe-P
Zn	-	0,41	3,50
Fe	7,25	-	2,61
P	2,45	4,31	2,55
O	33,40	6,26	29,72
Pt	56,90	89,04	61,62

TABELA 3 - Relação percentual entre os conteúdos dos elementos presentes na liga.

(% m) Elemento	Fe-P	Zn-P	Zn-Fe-P
%Fe / %Zn	-	-	0,74
%P / %Fe	0,33	-	0,97
%P / %Zn	-	10,51	0,72

5.2.2.2. Eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente

Depósitos Zn-Fe-P obtidos potenciostaticamente em diferentes potenciais (E_D) e densidades de cargas de deposição (q_D) foram submetidos a análise de EDX com o objetivo de avaliar como os conteúdos de Zn, Fe e P nos eletrodepósitos variam em função desses parâmetros.

As tabelas 4 e 5 mostram o resultado da análise de EDX para depósitos obtidos em diferentes E_D (-2,00V, -1,80V, -1,70V, -1,50V, -1,40V e -1,35V) e com

Resultados e Discussão

q_D igual a $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $5,0 \text{ C cm}^{-2}$, respectivamente. Pode-se observar que nestas condições, independentemente do E_D , co-deposição de Zn, Fe e P sempre ocorreu.

TABELA 4 - EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$.

Elemento(m%)	-2,00V	-1,80V	-1,70V	-1,50V	-1,40V	-1,35V
Fe	4,54	2,66	2,93	2,14	1,58	0,77
Zn	7,45	3,12	6,04	1,98	0,66	0,52
P	2,61	1,54	1,49	2,00	3,04	3,77
O	41,18	50,69	29,71	46,79	17,52	5,27
Cl	0,92	0,36	0,38	0,01*	0,54	-
Pt	43,31	41,64	59,44	47,08	76,65	89,67

* ≤ 2 sigma

TABELA 5 - EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$.

Elemento(m%)	-2,00V	-1,80V	-1,70V	-1,50V	-1,40V	-1,35V
Fe	7.57	11.81	10.26	4.21	2.04	1.20
Zn	16.19	23.28	13.91	3.75	0.77	0.29*
P	1.26	1.49	1.72	2.01	0.80*	1.93
O	28.38	11.75	14.84	32.62	33.25	17.38
Cl	0.07*	-	0.01*	0.13*	1.02	0.06*
Pt	46.53	51.67	59.25	57.28	62.11	79.13

* ≤ 2 sigma

No entanto, as tabelas 6 e 7, que apresentam o resultado da análise de EDX para depositos obtidos nos diferentes E_D com q_D igual a $20,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $40,0 \text{ C cm}^{-2}$, respectivamente, mostram que para essas condições a co-deposição de Zn, Fe e P depende do E_D . Nos E_D em que co-deposição de Zn-Fe-P ocorre, o conteúdo de P obtido é menor quando comparado ao conteúdo desse elemento nos depósitos obtidos em q_D igual a $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $5,0 \text{ C cm}^{-2}$.

Resultados e Discussão

TABELA 6 - EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0C\text{ cm}^{-2}$.

Elemento(m%)	-2.00V	-1.80V	-1.70V	-1.50V	-1.40V	-1.35V
Fe	23.99	27.40	26.05	9.75	27.08	24.37
Zn	47.27	52.63	63.38	6.58	8.08	3.95
P	0.05*	0.13*	-	1.18	0.90	0.37
O	21.47	11.96	6.32	34.00	26.82	21.34
Cl	-	-	0.11*	0.07*	1.58	0.08
Pt	7.22	7.87	4.14	48.42	35.55	49.89

* ≤ 2 sigma

TABELA 7 - EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0C\text{ cm}^{-2}$.

Elemento (m%)	-2.00V	-1,80V	-1,70V	-1.50V	-1.40V	-1.35V
Fe	31.36	27.42	30.33	41.98	30.38	39.95
Zn	62.24	57.40	64.46	24.81	8.78	5.43
P	0.04*	0.03*	-	0.26*	0.57	0.76
O	6.02	14.80	5.10	13.76	34.45	33.53
Cl	0.11*	0.07*	0.03*	0.17*	0.09*	0.04*
Pt	0.30*	0.27*	0.08*	19.05	25.74	20.29

* ≤ 2 sigma

A Figura 14 apresenta um gráfico da relação entre a porcentagem de ferro e a porcentagem de zinco (Fe / Zn) em função de E_D e q_D .

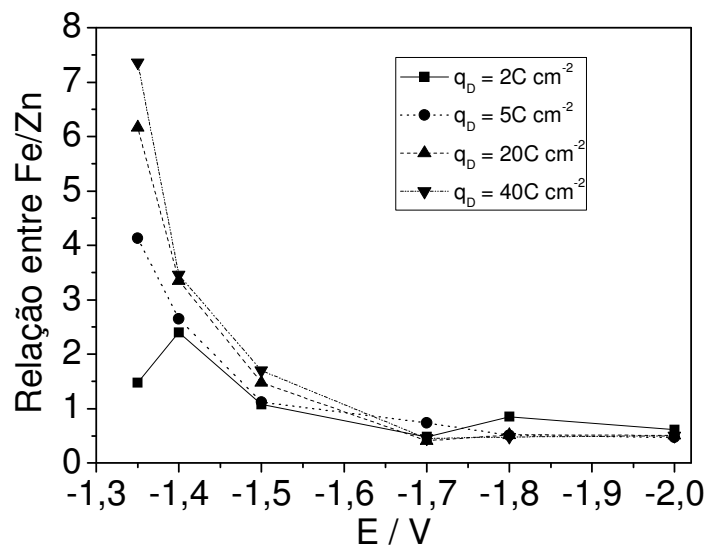


FIGURA 14: Variação da relação Fe / Zn em função do E_D para diferentes q_D .

Resultados e Discussão

Pela análise da figura 14, pode-se observar que, para um determinado E_D , a tendência é que relação Fe/Zn decresça com o aumento de q_D . Por exemplo, para o E_D -1,40V as relações entre Fe/Zn para as q_D 2,0, 5,0, 20,0 e 40,0 $C\ cm^{-2}$ são 2,39, 2,65, 3,34 e 3,46, respectivamente. Isto mostra que com o aumento de q_D ocorre uma redução na %Zn no depósito já que a relação Fe/Zn aumenta. Quanto a variação de E_D é possível observar que a tendência é que relação Fe/Zn decresça à medida que E_D torna-se mais negativo. Então, a % Zn tende a aumentar em depósitos obtidos em E_D mais negativos. Logo, de um modo geral, podemos afirmar que o teor de Zn nos eletrodepósitos aumenta quando q_D diminui e E_D torna-se mais negativo.

Além disso, pode-se notar que a razão Fe / Zn foi maior do que 1 para os eletrodepósitos obtidos em E_D -1,35V, -1,40V e -1,50V, independentemente da q_D . Portanto, depósitos obtidos sob essas condições são ricos em ferro. Em contrapartida, verifica-se que para depósitos obtidos em E_D -1,70V, -1,80V e -2,00V, independentemente do q_D , a razão Fe/Zn foi sempre menor que 1. Logo, estes depósitos são ricos em zinco. Estes resultados levam a inferir que existe, independentemente de q_D , um E_D crítico, onde eletrodepósitos de Zn-Fe-P tornam-se ricos em Zn e que este E_D está além de -1,50V, no sentido negativo.

A Figura 15(a) e (b) mostra a relação entre a porcentagem de fósforo e a porcentagem de zinco (P / Zn) em função de E_D e q_D .

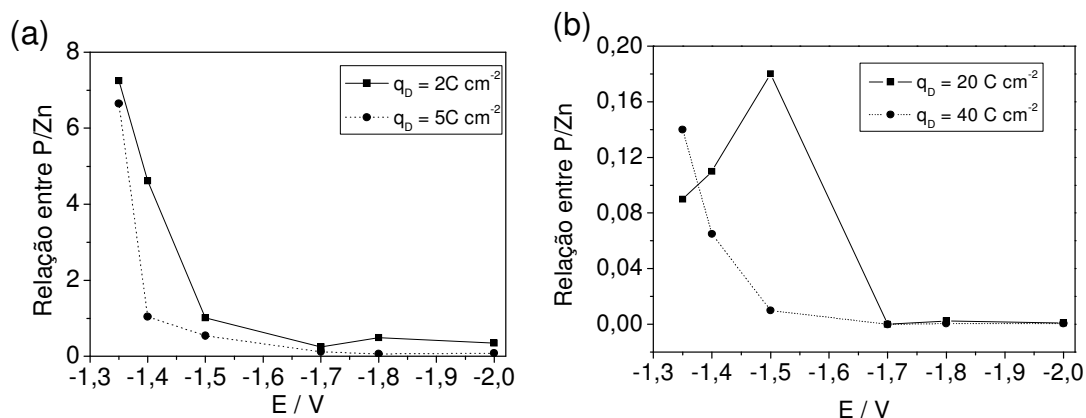


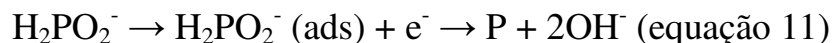
FIGURA 15 - Variação da relação P / Zn em função do E_D para diferentes q_D

Resultados e Discussão

Pode ser visto em ambas as figuras que, para um determinado E_D , a tendência é que relação P/Zn decresça com o aumento de q_D . Por exemplo, para o E_D -1,40V as relações entre P/Zn para as q_D 2,0, 5,0, 20 e 40 C cm⁻² são 4,61, 1,04, 0,11 e 0,065, respectivamente. Também é possível observar que com a variação de E_D , a relação P/Zn tende a diminuir à medida que este torna-se mais negativo. Neste sentido, como visto pela análise da Figura 14, o teor de Zn no depósito aumenta. Logo, quando a %Zn no depósito aumenta a %P diminui. Este efeito de inibição mútua entre Zn e P no processo de deposição corrobora com outros estudos realizados a respeito dessa liga [6,11,12].

Verificou-se da revisão de literatura a respeito da deposição da liga Zn-Fe-P que, até o momento, todos os banhos estudados são ácidos, e, portanto os mecanismos propostos para redução do hipofosfito encontrados, são também para este meio.

Baseado em Pourbaix, que mostra ser possível a redução $H_2PO_2^-$ a P, em meio alcalino, propõe-se o seguinte mecanismo para deposição de P neste meio:



Além disso, a revisão de literatura também nos mostra que a %P incorporado nos depósitos de Zn-Fe-P, nos diversos estudos em meio ácido [9, 11 e 12], é baixa, sendo menor que 1% m. Então, do presente estudo, podemos inferir que independentemente da acidez a incorporação de P parece ser baixa no processo de deposição da liga Zn-Fe-P. Além disso, podemos sugerir também que as ligas de Zn-Fe-P obtidas nos E_D -1,35V, -1,40V e -1,50V, independentemente de q_D , são ligas ricas em ferro e com maior teor P quando comparadas às ligas obtidas nos demais potenciais, o que pode conferir a estes depósitos propriedades interessantes no que se refere à propagação da corrosão, aderência e recebimento de pintura [6, 9]. Já as ligas obtidas nos demais potenciais (E_D -1,70V, -1,80V e -2,00V) são promissoras para serem utilizadas como camadas de sacrifício na proteção de aço,

uma vez que estas ligas são ricas em zinco, podendo desta forma oferecer proteção catódica ao substrato.

5.2.3. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Depósitos de Zn-Fe-P obtidos potenciostaticamente em diferentes potenciais (E_D) e densidades de carga de deposição (q_D) foram submetidos a análise de MEV com o objetivo de avaliar como a morfologia dos eletrodepósitos varia em função desses parâmetros.

Comparando-se as Figuras 16-19 pode-se observar que os eletrodepósitos possuem diferentes morfologias.

A Figura 16(a)-(f) mostra as micrografias de eletrodepósitos produzidos com q_D $2,0C\text{ cm}^{-2}$. Pode-se observar que o eletrodepósito produzido em E_D -1,35V (Figura 16(a)) é composto por uma fina camada que recobre totalmente o substrato. Além disso, a micrografia também mostra regiões com cristaltos na forma de bastões sobre a primeira camada. As micrografias dos eletrodepósitos produzidos em E_D - 1,40 V (Figura 16(b)) e -1,50V (Figura 16(c)), revela que o substrato está recoberto por uma fina película. Também pode ser visto na primeira micrografia a presença de alguns cristaltos arredondados e irregulares dispersos, além de buracos que surgiram devido a bolhas de hidrogênio (figura 16(b)). No segundo caso, a micrografia também mostra a presença de cristaltos dispersos, na forma de bastões, sobre a fina camada de eletrodepósito (figura 16(c)). Para E_D -1,70 V, a análise de MEV mostra que o eletrodepósito é formado por uma camada de cristais parcialmente coalescidos (Figura 16(d)). No entanto, para E_D -1,80V (Figura 16(e)), e -2,00V (figura 16(f)), as micrografias mostram que os eletrodepósitos são formados por uma camada rugosa com furos pequenos, devido à formação de

Resultados e Discussão

bolhas de hidrogénio durante o processo de deposição. Além disso, para E_D -2,00V (Figura 16(f)), um número significativo de pequenos cristais dispersos e de tamanhos diferentes pode ser visto sobre o eletrodepósito.

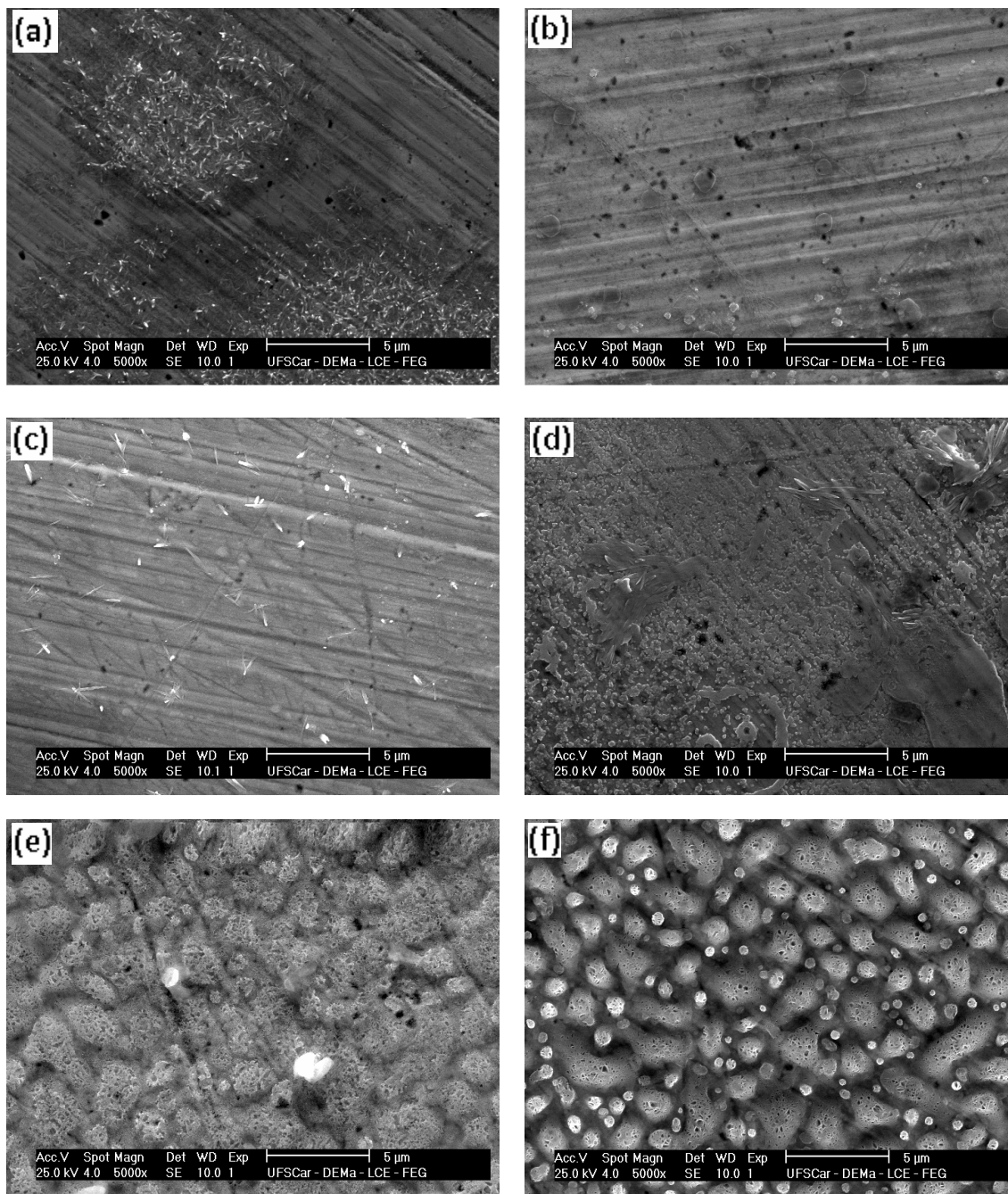


FIGURA 16: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 2,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V. Aumento 5000X.

Resultados e Discussão

A Figuras 17(a)-(f) mostra micrografias de eletrodepósitos produzidos com q_D $5,0C\text{ cm}^{-2}$.

As micrografias dos eletrodepósitos produzidos em E_D -1,35V (Figura 17(a)) e -1,40V (Figura 17(b)), revelam que o substrato está recoberto por uma fina camada

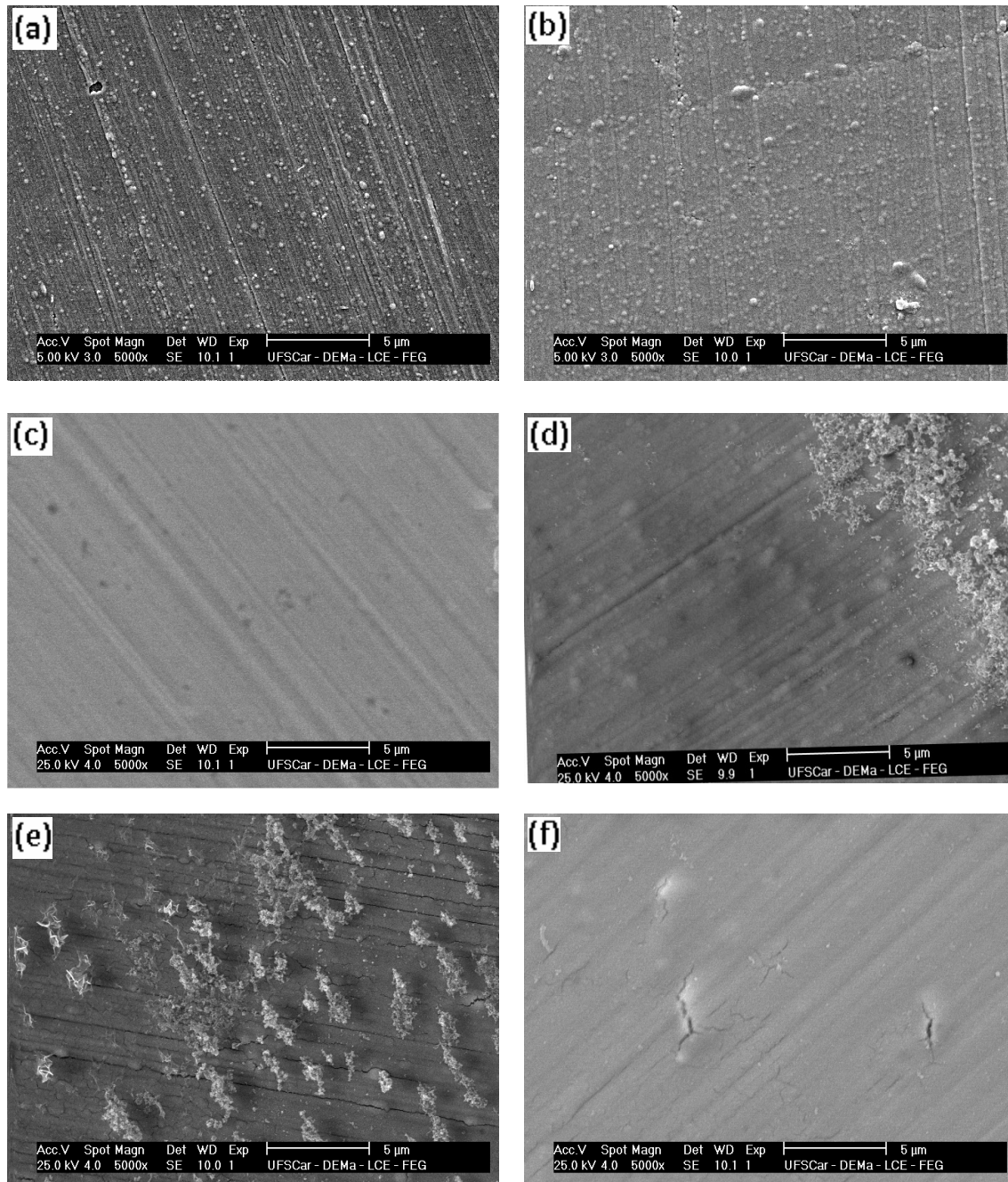


FIGURA 17: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V. Aumento 5000X.

Resultados e Discussão

eletrodepósito e sobre esta cristallitos globulares dispersos de diferentes tamanhos podem ser vistos. No entanto, para E_D -1,70 V (Figura 17(d)), a micrografia mostra que o substrato está recoberto por um fino eletrodepósito que apresenta, em uma determinada região, cristais irregulares aglomerados. Para E_D -1,80V, um eletrodepósito fino e com cristallitos irregulares dispersos foi visto (Figura 17(e)). Já as análises de MEV de eletrodepósitos produzidos em E_D -1,50V e -2,00V mostram que ambos são formados por uma camada lisa com pequenos buracos (Figura 17(c)) ou fissuras (Figura 17(f)) devido à formação de bolhas de hidrogênio durante o processo de deposição.

A Figura 18(a)-(f) mostra micrografias de eletrodepósitos produzidos com q_D 20,0C cm⁻². Pode ser visto pela figura 18(a) que o eletrodepósito produzido em E_D -1,35V é formado por cristallitos globulares totalmente coalescidos, o que resulta em um depósito compacto. Além disso, pode-se observar sobre este depósito alguns cristallitos irregulares e globulares dispersos. No entanto, o depósito produzido em E_D -1,40V, figura 18(b), apresenta uma morfologia diferente do anterior, uma vez que este é formado por cristallitos globulares coalescidos de tamanhos diferentes, e além disso há também a presença de aglomerados de cristallitos globulares dispersos sobre a camada coalescida. Já para o depósito obtido em E_D -1,50 V (Figura 18(c)) a micrografia mostra que o substrato é recoberto por um filme com alguns cristallitos irregulares ou globulares dispersos. Além disso, nota-se também alguns buracos que surgem devido a formação de bolhas de hidrogênio durante o processo de deposição. Para E_D -1,80V (Figura 18(e)) obteve-se um depósito formado por uma camada aparentemente lisa, coberta por cristallitos em forma de musgos não totalmente coalescidos.

A micrografia do eletrodepósito produzido em E_D -1,70V (Figura 18(d)) mostra que este é formado por cristais globulares colalescidos, de diferentes tamanhos. A análise de MEV para o depósito obtido no E_D -2,00V (Figura 18(f)) mostra que o

Resultados e Discussão

substrato está totalmente recoberto por um filme compacto e sobre este há a presença cristalitas globulares dispersos de diferentes tamanhos.

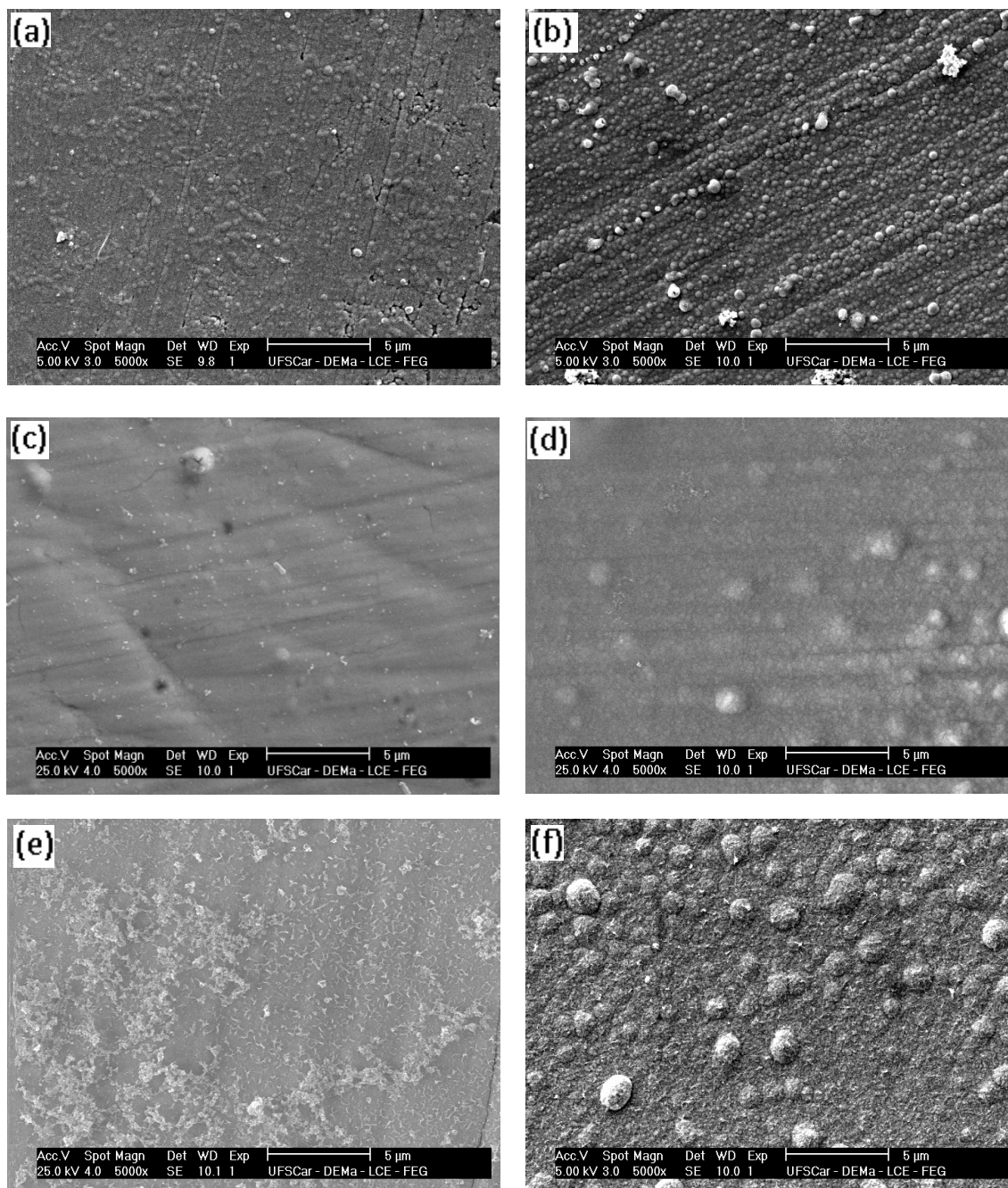


FIGURA 18 - MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) $-1,35V$, (b) $-1,40V$, (c) $-1,50V$, (d) $-1,70V$, (e) $-1,80V$, (f) $-2,00V$.

As figuras 19(a)-(f) mostram micrografias de eletrodepósitos produzidos com $q_D = 40,0C\text{ cm}^{-2}$. A figura 19(a) mostra que o eletrodepósito produzido em $E_D -1,35V$ é

Resultados e Discussão

compacto e formado por cristalitos globulares coalescidos. Além disso, pode ser visto sobre este depósito alguns cristais irregulares dispersos.

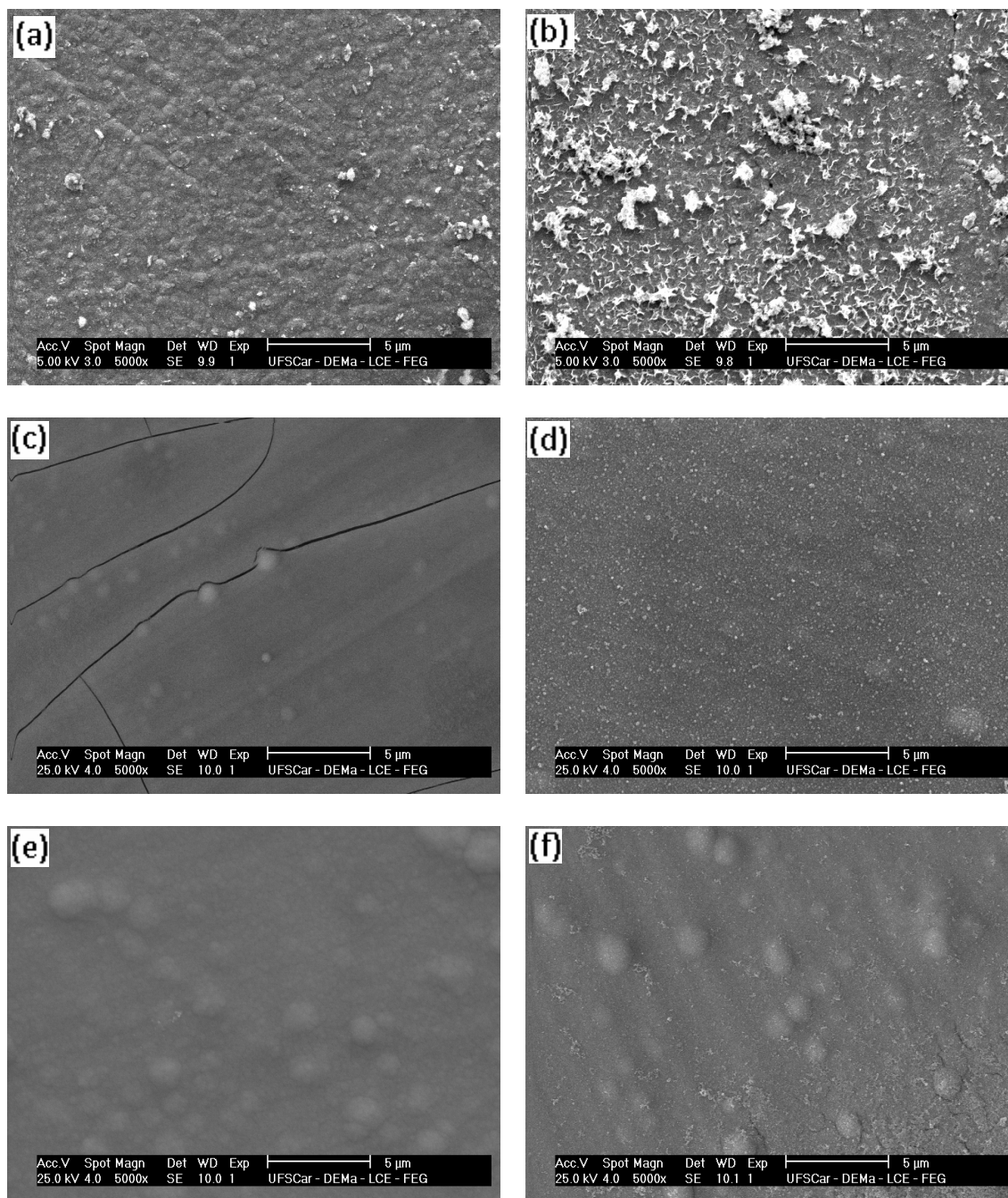


FIGURA 19: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c)-1,50V, (d)-1,70V, (e)-1,80V, (f)-2,00V.

A micrografia para o depósito obtido em E_D -1,40V (Figura 19(b)) mostra a formação de uma camada compacta com cristaltos dispersos na forma de musgos sobre a mesma. As micrografias para eletrodepósitos obtidos em E_D -1,50V, -1,70V, -1,80V e -2,00V mostraram que estes foram formados por cristais globulares de diferentes tamanhos totalmente coalescidos. Além disso, para o depósito obtido no E_D -1,50V (figura 19(c)) pode-se observar a presença de trincas e para o depósito obtido no E_D -1,70V (figura 19(d)) observa-se pequenos cristais irregulares dispersos sobre o eletrodepósito.

5.2.4. Caracterização estrutural por Difração de Raios-X (DRX)

Depósitos de Zn-Fe-P obtidos potenciostaticamente em diferentes potenciais (E_D) e densidades de carga de deposição (q_D) foram submetidos a análise de DRX com o objetivo de avaliar a influência desses parâmetros na estrutura de fase dos mesmos.

As Figuras 20-23 mostram os difratogramas para depósitos obtidos em diferentes E_D e q_D . As distâncias cristalográficas observadas foram comparadas com os valores esperados de acordo com JCPDS [70].

A Figura 20(a) apresenta o difratograma para o depósito produzido com $q_D = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ e E_D -1,35 V. A análise da figura indica uma mistura de fases contendo Fe, ZnP_2 , FeP, FeZn_{15} , Fe_2O_3 , ZnO e $\text{Fe}_{0.723}\text{OZn}_{0.128}$ (Y). Este difratograma é semelhante aos obtidos para os eletrodepósitos produzidos em E_D -1,70V e -1,80V (Figs. 20 (d) e (e)). Os difratogramas de depósitos obtidos nos E_D -1,40 V e -1,50 V, com $q_D 2,0 \text{ C cm}^{-2}$, revelam que estes depósitos são formados por uma mistura de fases contendo Fe, ZnP_2 , FeP, FeZn_{15} , $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ e $\text{Fe}_{0.723}\text{OZ}_{0.128}$ (Y)(Figs. 20 (b) e (c)). Já o difratograma do eletrodepósito produzido no E_D -2.00V (Figura 20(f)) indica uma mistura de Zn, Fe, ZnP_2 , FeP, FeZn_{15} , Fe_2O_3 e $\text{Fe}_{0.723}\text{OZ}_{0.128}$.

Resultados e Discussão

A Figura 21(a) mostra o difratograma do depósito produzido no E_D -1,35 V com q_D 5,0 C cm⁻², o qual é semelhante ao difratograma obtido para o depósito produzido no E_D -1,40 com a mesma q_D (Fig. 21(b)). Os picos de difração presentes nestes difratogramas são atribuídos às fases de Fe, ZnP₂, FeP, FeZn₁₅ e Fe_{0.723}OZn_{0.128}. Para os depósitos obtidos nos E_D -1,50V e -1,70 V, além destas fases é observada também a fase de Zn (Figs. 21 (c) e (d)). Além disso, resultados semelhantes foram encontrados para depósitos produzidos nos E_D -1,80 V e -2,00 V com q_D 5,0C cm⁻² (Figs 21(e) e (f)).

A Figura 22 apresenta os difratogramas obtidos para depósitos produzidos com $q_D = 20,0$ C cm⁻². Os resultados obtidos a partir da análise destes difratogramas são similares aos obtidos para os depósitos com $q_D = 5$ Ccm⁻², ou seja, depósitos obtidos nos E_D -1,35 e -1,40V apresentam picos referentes as fases Fe, ZnP₂, FeP, FeZn₁₅ e Y(Fe_{0.723}OZn_{0.128}), enquanto que para depósitos obtidos nos E_D -1,50V, -1,70V, -1,80 e -2,00V também são observados picos referentes a fase de Zn.

A Figura 23 (a) apresenta o difratograma do depósito produzido no $E_D = -1.35$ V e com $q_D = 40,0$ C cm⁻², o qual indica que o depósito é formado por uma mistura de Fe, ZnP₂, FeP, FeZn₁₅ e Fe_{0.723}OZn_{0.128}. Para os depósitos obtidos nos ED -1,40V e -1,50V (Figs. 23(b) e (c)) os resultados das análises DRX indicam as mesmas fases reportadas anteriormente, além da fase Fe₃Zn₁₀. Além disso, depósitos obtidos nos E_D -1,70V, -1,80V e -2,00 V mostram a presença de fases de Zn, Fe, ZnP₂, FeP, FeZn₁₅, Fe₃Zn₁₀, Fe₂O₃, ZnO e Fe_{0.723}OZn_{0.128}.

Resultados e Discussão

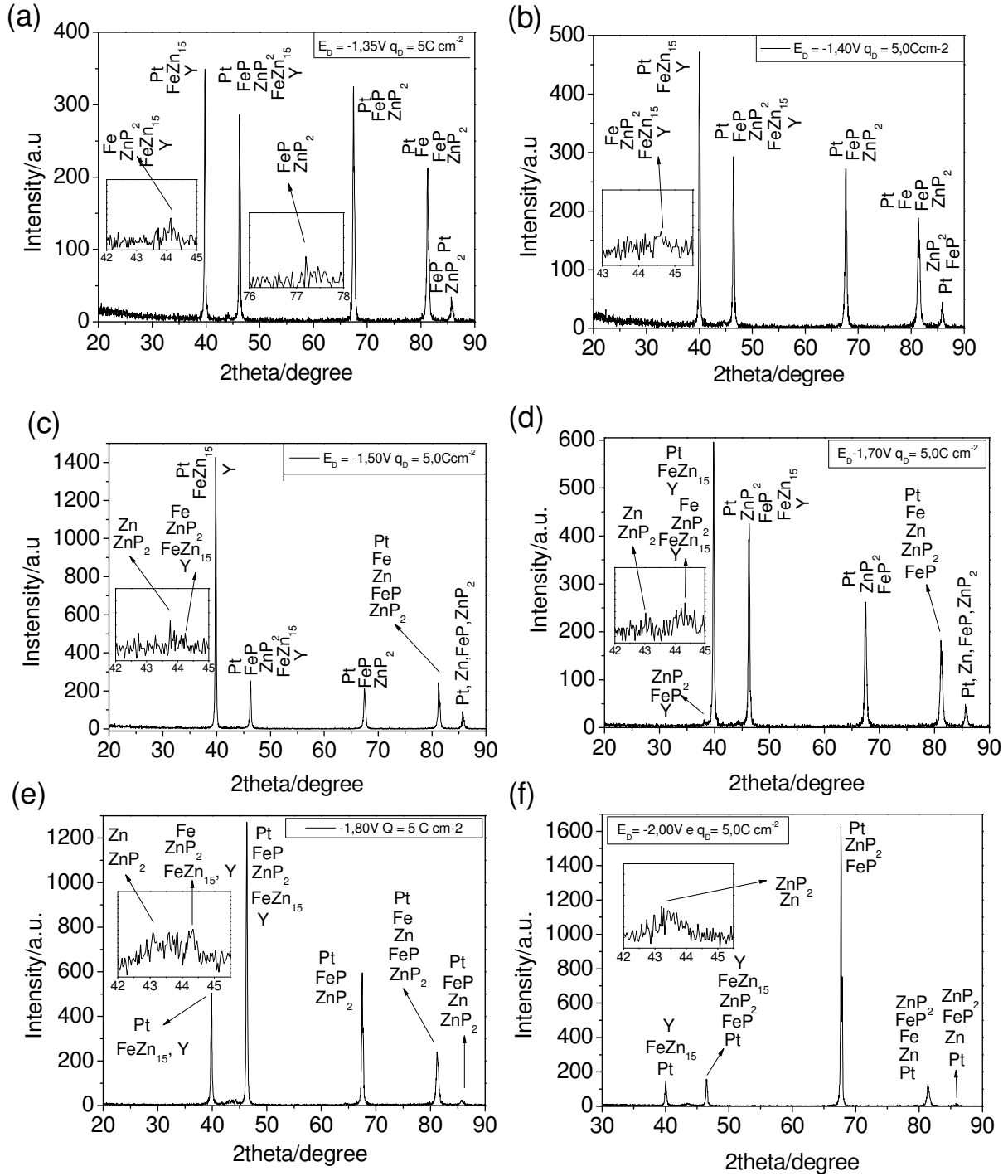


FIGURA 21: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0C\text{cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c) -1,50V, (d) -1,70V, (e) -1,80V, (f) -2,00V.

Resultados e Discussão

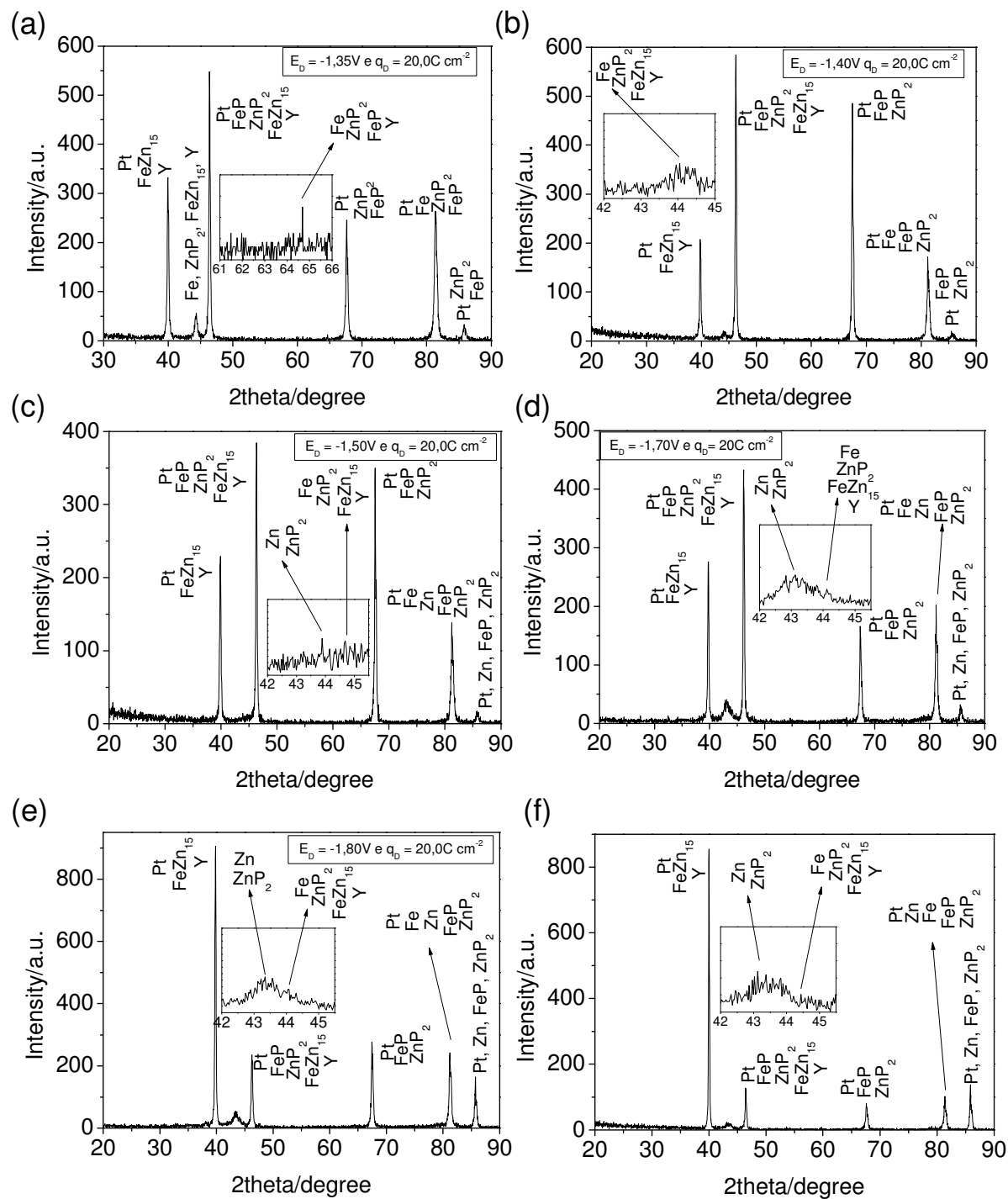


FIGURA 22: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) $-1,35 \text{ V}$, (b) $-1,40 \text{ V}$, (c) $-1,50 \text{ V}$, (d) $-1,70 \text{ V}$, (e) $-1,80 \text{ V}$, (f) $2,00 \text{ V}$.

Resultados e Discussão

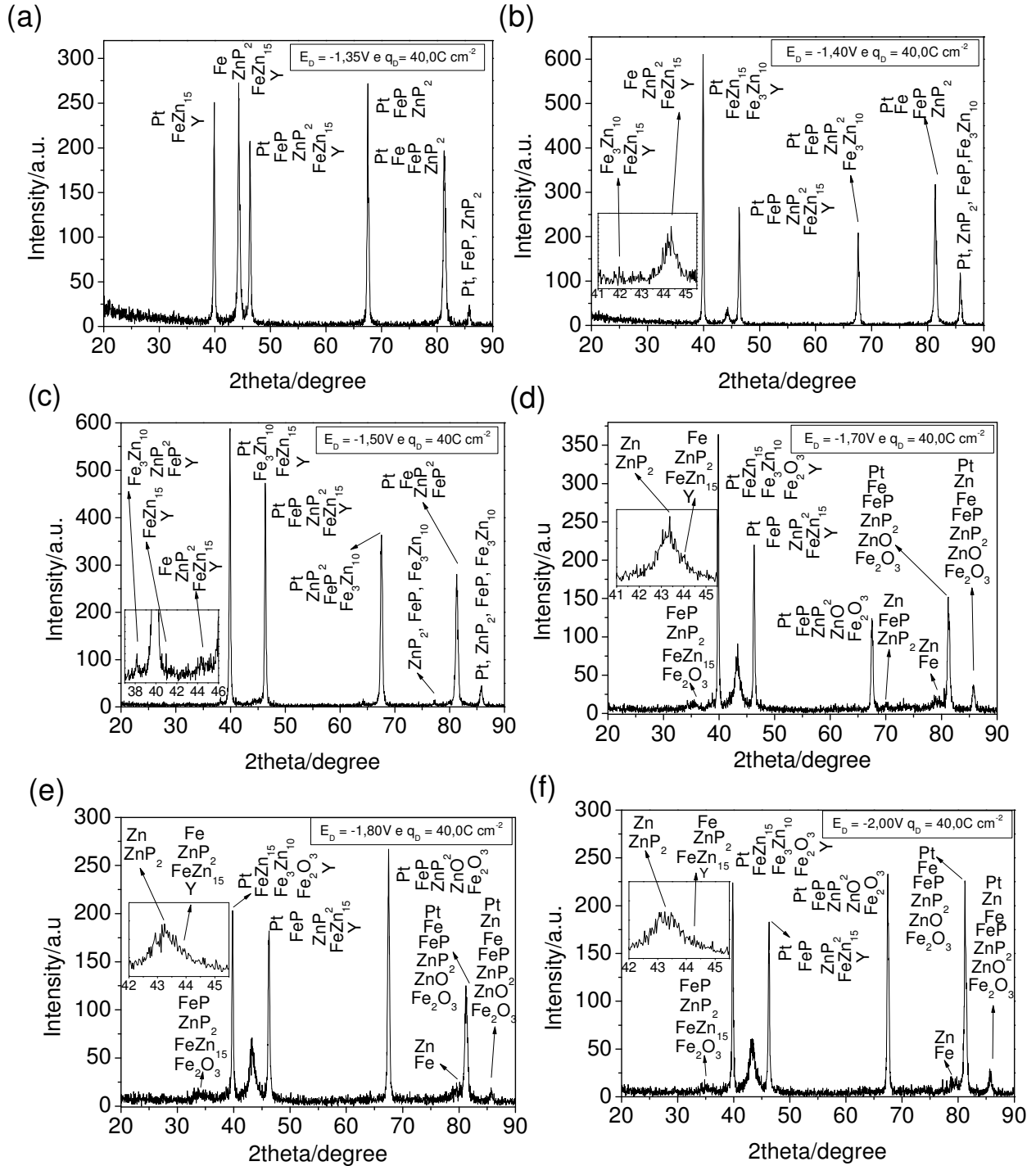


FIGURA 23: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0C\ cm^{-2}$ em diferentes E_D : (a) $-1,35V$, (b) $-1,40V$, (c) $-1,50V$, (d) $-1,70V$, (e) $-1,80V$, (f) $-2,00V$.

5.2.5. Resumo dos principais resultados

Eletrodepósitos de Zn-Fe-P foram produzidos com sucesso a partir do banho alcalino proposto.

O perfil voltamétrico para o banho alcalino Zn-Fe-P mostra somente um processo catódico, a onda c_1 , associada a redução simultânea de Zn, Fe e P, e três processos anódicos: a , associado com a oxidação de sorbitol e a_1 e a_2 , referentes a dissolução/passivação do eletrodepósito. Estudos voltamétricos e análises de FRX mostram que deposição UPD de Fe-P e Zn-P ocorre sobre platina. Além disso, curvas voltamétricas dos metais individuais obtidas na ausência e presença de hipofosfito mostram que este composto altera os potenciais e as densidades de corrente de deposição tanto para Zn-P quanto para Fe-P.

A partir da análise EDS foi possível confirmar a co-deposição de Zn, Fe e P. Além disso, para os eletrodepósitos de Zn-Fe-P produzidos potenciostaticamente, concluiu-se que existem E de transição onde a liga torna-se rica em zinco, sendo que estes potenciais são mais negativos que -1,50 V.

SEM mostrou que eletrodepósitos de Zn-Fe-P uniformes e sem fissuras ou dendritos podem ser obtidos e que a morfologia destes muda em função de E_D e q_D .

Os difratogramas dos eletrodepósitos Zn-Fe-P indicaram a formação da liga ternária, sendo que, em geral, para E_D menos negativos que -1,70 V estavam presentes as fases Fe, ZnP_2 , FeP, e $FeZn_{15}Fe_{0.723}OZn_{0.128}$, enquanto que para E_D mais negativos que -1,70 a fase Zn também foi formada.

5.3. Banho de deposição ácido Zn-Fe-P

Como os banhos para deposição de Zn-Fe-P relatados pela literatura, até o momento, são sempre ácidos, tornou-se interessante a investigação do processo de eletrodeposição de Zn-Fe-P a partir do banho proposto em meio ácido.

Resultados e Discussão

Com esta finalidade, o processo de deposição a partir de um banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, FeCl_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,09 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 1,5 foi estudado. Além disso, avaliou-se a composição química, morfológica e estrutural de eletrodepósitos obtidos potenciostaticamente nesse meio.

5.3.1. Caracterização do processo de deposição

A figura 24 mostra o voltamograma da platina para o banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, FeCl_3 $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,09 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,5.

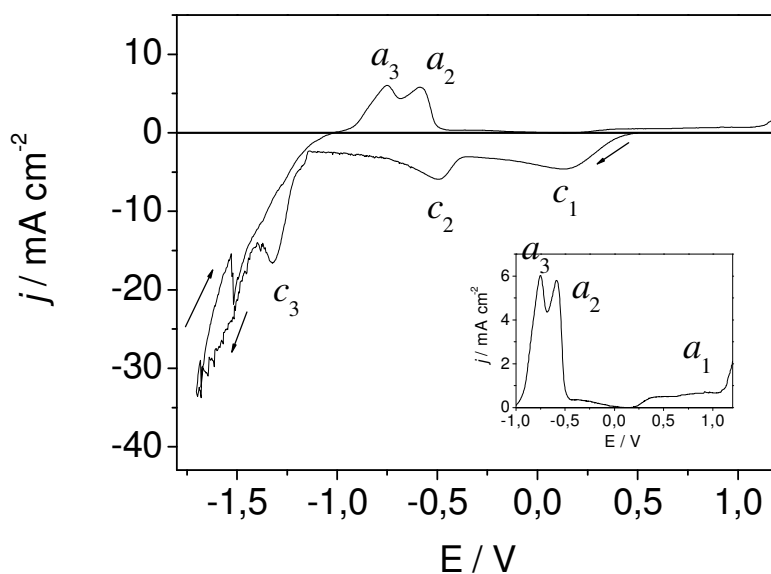


FIGURA 24: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$, pH=1,5. $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

O voltamograma é caracterizado pela presença de três picos catódicos, c_1 ($E_{\text{pico}} = +0,13 \text{ V}$), c_2 ($E_{\text{pico}} = -0,49 \text{ V}$) e c_3 ($E_{\text{pico}} = -1,32 \text{ V}$) e por dois picos anódicos, a_3 ($E_{\text{pico}} = -0,75 \text{ V}$), a_2 ($E_{\text{pico}} = -0,58 \text{ V}$), além de uma região anódica a_1 ($+0,21 \text{ V} \sim +1,06 \text{ V}$), melhor vista no inserto da figura 24. O aumento na densidade de corrente além do pico c_3 pode ser atribuído à RDH em paralelo à deposição de Zn-Fe-P.

Resultados e Discussão

O pico catódico c_1 ($E_{\text{pico}} = +0,13$ V) pode ser atribuído à redução de íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , enquanto que o pico catódico c_2 ($E_{\text{pico}} = -0,49$ V) relaciona-se a RDH em paralelo a deposição de Fe. Já na região do pico c_3 ($E_{\text{pico}} = -1,32$ V) ocorre deposição de Zn-Fe-P.

Os picos anódicos a_3 ($E_{\text{pico}} = -0,75$ V) e a_2 ($E_{\text{pico}} = -0,58$ V) estão relacionados ao processo de dissolução do depósito. Já o pico a_1 está relacionado à oxidação de íons Fe^{2+} , formados durante a varredura catódica, a íons Fe^{3+} .

As reações catódicas e anódicas que acabam de ser descritas foram caracterizadas por meio de estudos, apresentados a seguir, da solução na ausência dos íons metálicos e na presença dos metais individuais e fósforo.

5.3.1.1. Estudo: soluções contendo sorbitol e H_2SO_4

Para o desenvolvimento do banho ácido com pH 1,5 foi necessária a adição de H_2SO_4 concentrado ao meio.

A figura 25(a) apresenta o voltamograma obtido para a Pt a partir de uma solução contendo apenas H_2SO_4 , pH = 1,5. Observa-se na varredura catódica a presença de um pico c ($E_{\text{pico}} = -0,62$ V) e após este a j aumenta significativamente. De acordo a literatura, este pico está relacionado a RDH [24, 71].

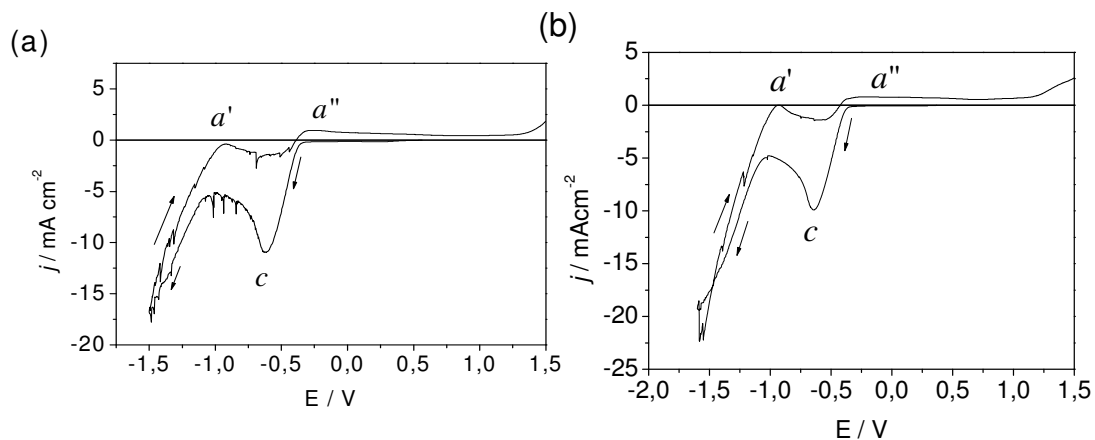


FIGURA 25: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (a) H_2SO_4 , pH = 1,5 e (b) Sorbitol 0,36 mol L⁻¹, pH=1,5. $\nu = 10,0$ mV s⁻¹.

Resultados e Discussão

Quando a varredura é revertida nota-se a presença de dois picos anódicos, a' ($E_{\text{pico}} = -0,92\text{V}$) e a'' ($E_{\text{pico}} = -0,24\text{V}$), que podem ser atribuídos à oxidação do hidrogênio molecular sobre o eletrodo de Pt [24].

A figura 25(b) apresenta o voltamograma contendo sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=1,5$. Nota-se que não ocorre mudança no perfil voltamétrico com a adição de sorbitol e, portanto, nesse caso, picos relacionados à oxidação do mesmo não foram identificados.

5.3.1.2. Estudo: Soluções contendo ZnSO_4 , NaH_2PO_2 e sorbitol

A figura 26 apresenta os voltamogramas de eletrodeposição de Zn e Zn-P obtidos sobre platina.

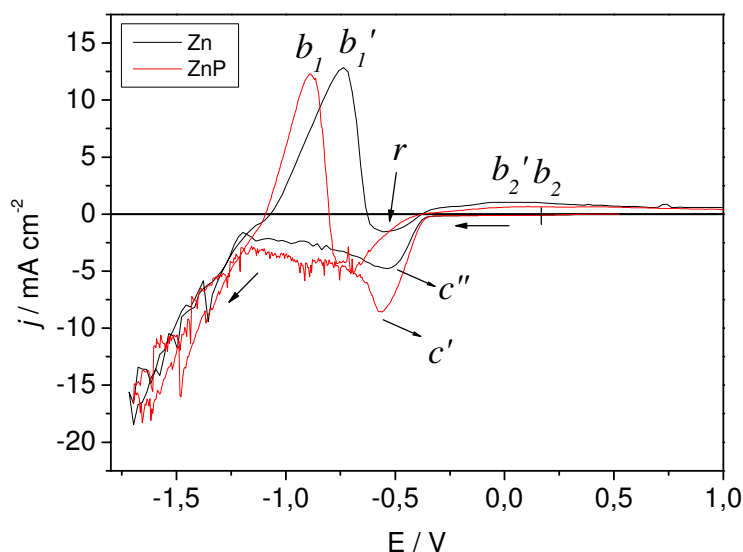


FIGURA 26: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir das soluções contendo (—) $0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,36 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol; (—) $0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,09 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{PO}_2^- + 0,36 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol. $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

O perfil voltamétrico para a eletrodeposição de Zn (linha preta), foi obtido a partir de um banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ e sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} 1,5$. As principais características desse voltamograma são um pico catódico c'' ($E_{\text{pico}} = -0,53 \text{ V}$), um pico anódico b_1' ($E_{\text{pico}} = -0,73 \text{ V}$) e uma onda anódica b_2' ($-0,37\text{V}$ a

Resultados e Discussão

0,69 V). O pico b_1' , no ramo anódico, relaciona-se ao processo de dissolução do metal. Pode ser visto que após a dissolução de Zn ocorre a formação de uma região catódica r que está relacionada à reativação da RDH. Este mesmo comportamento foi observado para o banho de eletrodeposição de Zn na presença de P (linha vermelha).

O perfil voltamétrico para a eletrodeposição de Zn-P (linha vermelha) foi obtido a partir de um banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ e sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,5$. Também neste caso o voltamograma é caracterizado pela presença de um pico catódico c' ($E_{\text{pico}} = -0,56\text{V}$). Além disso, observa-se que quando a varredura é revertida um pico b_1 ($E_{\text{pico}} = -0,88\text{V}$) aparece. O deslocamento de $\sim 32\text{mV}$, no sentido negativo, deste pico em relação ao pico b_1' sugere a formação de uma liga Zn-P. Ainda na varredura anódica nota-se a presença de uma onda b_2 ($-0,37\text{V}$ a $0,69 \text{ V}$).

Com o objetivo de melhor caracterizar os potenciais e os processos de deposição/dissolução para Zn e Zn-P as varreduras foram revertidas em diversos potenciais finais (E_F). As Figuras 27(a)-(b) apresentam voltametrias onde as varreduras são revertidas a diferentes E_F para o banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ e sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} 1,5$, e as Figuras 27(c)-(d) apresentam voltametrias para o banho com adição de H_2PO_2^- $0,09 \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se pelas figuras 26 (a)-(d) que os picos catódicos c'' (Figura 27 (a) e (b)) e c' (Figura 27 (a) e (d)) surgem antes da deposição maciça de Zn. Pela varredura reversa nota-se que os picos b_2' e b_2 estão relacionados à formação dos picos c'' e c' , respectivamente. Além do mais, os processos catódicos c' e c'' estão na região do pico c da Figura 25. Logo, os picos c'' e c' podem estar relacionados à reação de redução de H^+ enquanto que os processos b_2' e b_2 se referem à oxidação de hidrogênio molecular. Analisando-se as Figuras 27(b) e (d) observa-se na varredura anódica o aparecimento dos picos b_1' (Figura 27 (b)) e b_1 (Figura 27(d)) que são correspondentes à dissolução de Zn e

Resultados e Discussão

Zn-P, uma vez só são observados quando as varreduras são revertidas em potenciais mais negativos que $E_F = -1,20V$.

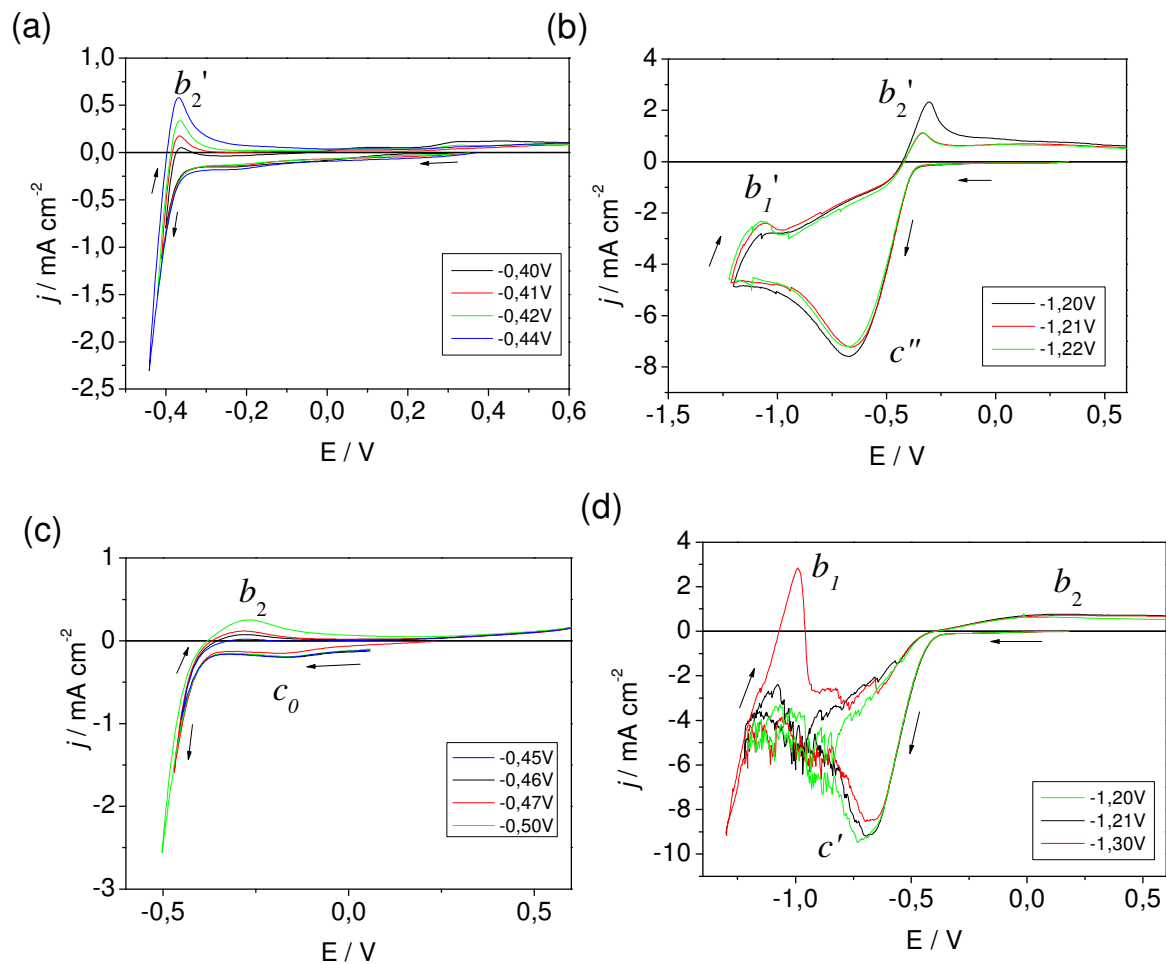


FIGURA 27: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) $-0,40V$; (—) $-0,41V$; (—) $-0,42V$; (b) (—) $-1,20V$; (—) $-1,21V$; (—) $-1,22V$ e a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $H_2PO_2^-$ $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (c) (—) $-0,45V$; (—) $-0,46V$; (—) $-0,47V$; (—) $-0,50V$; (d) (—) $-1,20V$; (—) $-1,21V$; (—) $-1,30V$.

5.3.1.3. Estudo: Soluções contendo FeCl₃, NaH₂PO₂ e sorbitol

A fim de caracterizar as reações catódicas e anódicas referentes aos processos de deposição e dissolução de Fe e Fe-P foram realizados estudos voltamétricos a partir de uma solução contendo FeCl₃ 0,14 mol L⁻¹ e sorbitol 0,36 mol L⁻¹, e outra contendo FeCl₃ 0,14 mol L⁻¹, NaH₂PO₂ 0,09 mol L⁻¹ e sorbitol 0,36 mol L⁻¹, ambas em pH 1,5.

A figura 28 apresenta os perfis voltamétricos obtidos para as diferentes soluções. Nota-se que o voltamograma obtido a partir da solução contendo FeCl₃ e sorbitol (linha preta) é caracterizado pela presença dos picos catódicos c_1'' ($E_{\text{pico}} = +0,23$ V) e c_2'' ($E_{\text{pico}} = -0,52$ V). O potencial inicial de redução (E_{IR}) do processo catódico c_1'' é +0,46V, o qual está bastante próximo do potencial de Nernst calculado para a redução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺ ($E_{\text{calc}} = +0,44$ V). Portanto o pico c_1'' é atribuído à redução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺. Já o pico c_2'' encontra-se na região do pico c da Figura 25, e portanto, nessa região RDH ocorre. Além disso, o potencial de Nernst calculado para a redução de íons Fe²⁺ a Fe⁰ ($E_{\text{calc}} = -0,72$ V) está no final do processo catódico c_2'' . Portanto, o processo catódico c_2'' relaciona-se à redução de íons Fe²⁺ a Fe⁰ em paralelo a RDH.

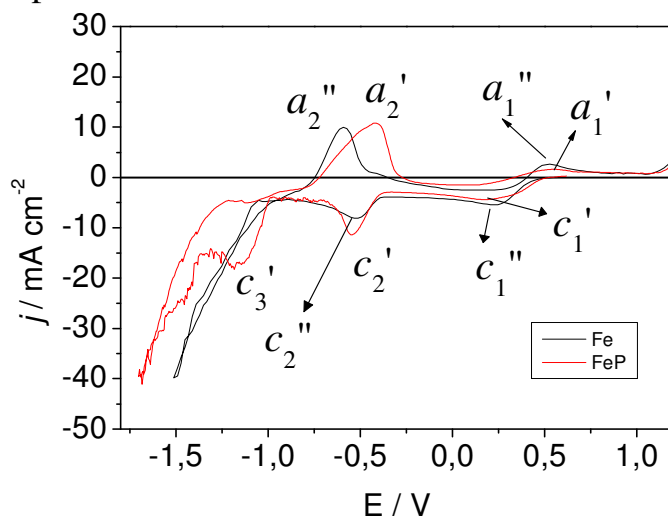


FIGURA 28: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo: (—) 14 mol L⁻¹ Fe³⁺ + 0,36 mol L⁻¹ sorbitol, (—) 0,14 mol L⁻¹ Fe³⁺ + 0,09 mol L⁻¹ H₂PO₂⁻ + 0,36 mol L⁻¹ sorbitol, pH = 1,5. $v = 10,0$ mV s⁻¹.

Resultados e Discussão

Quando a varredura é revertida observa-se no ramo anódico a presença dos picos anódicos a_2'' ($E_{\text{pico}} = -0,59\text{V}$), relacionado à dissolução de Fe e a_1' ($E_{\text{pico}} \sim +0,52\text{V}$), relacionado a oxidação de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} . O voltamograma apresentado para a solução contendo hipofosfito (linha vermelha) é muito semelhante ao que acaba de ser descrito, a não ser pela presença de um terceiro pico catódico c_3' ($E_{\text{pico}} \sim -1,18\text{V}$), que pode ser atribuído à deposição de Fe-P em paralelo à RDH. Note ainda, que na varredura anódica, o pico a_2' está deslocado, aproximadamente, 180mV no sentido positivo em relação ao pico a_2'' , fato que sugere formação da liga Fe-P.

Para melhor caracterizar os potenciais de deposição para Fe e Fe-P reverteu-se as varreduras em diversos potenciais finais (E_F).

A Figura 29 apresenta voltametrias onde as varreduras foram revertidas a diferentes E_F para o banho contendo FeCl_3 $0,14\text{ mol L}^{-1}$ e sorbitol $0,36\text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se pela figura 29(a) que o pico anódico a_1'' surge quando a varredura é revertida no $E_F = +0,28\text{V}$, indicando que neste E_F redução Fe^{3+} a Fe^{2+} já ocorre. Pode ser visto na Figura 29(b) que a magnitude deste pico aumenta à medida que a varredura é revertida a E_F mais negativos. Além disso, pode-se perceber que este pico está diretamente relacionado ao pico c_1'' . Quando a varredura é revertida no $E_F = -1,00\text{V}$ (figura 29(c)) nota-se o surgimento do pico a_2'' ($E_{\text{pico}} \sim -0,64\text{V}$), relacionado à dissolução de Fe. Pode-se observar ainda, que este pico só surge no final do processo catódico c_2'' .

Resultados e Discussão

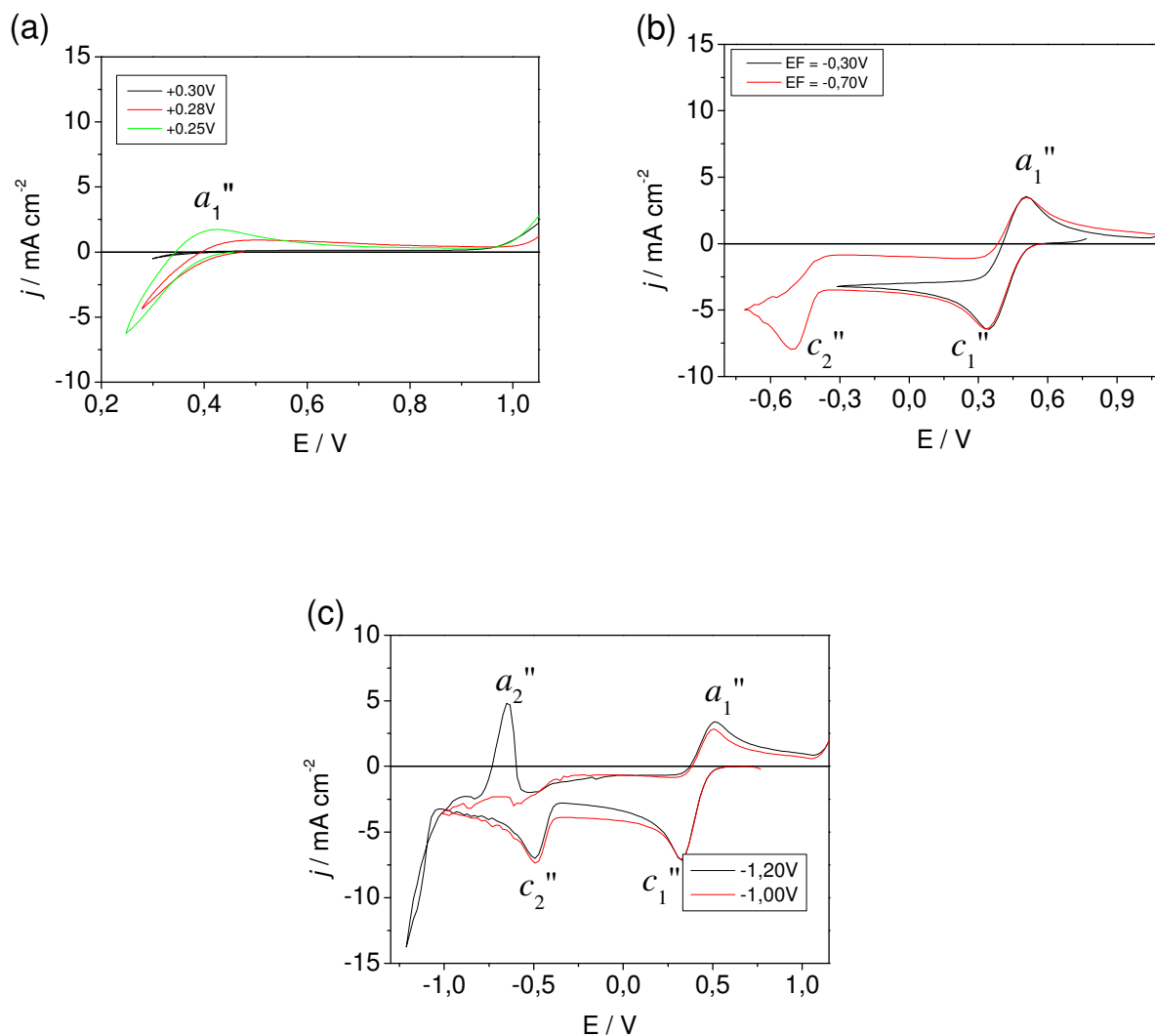


FIGURA 29: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) $+0,30\text{V}$, (—) $+0,28\text{V}$, (—) $+0,25\text{V}$; (b) (—) $-0,30\text{V}$, (—) $-0,70\text{V}$; (c) (—) $-1,00\text{V}$, (—) $-1,20$.

A figura 30 apresenta voltametrias onde as varreduras foram revertidas a diferentes E_F para o banho com adição de NaH_2PO_2 $0,09 \text{ mol L}^{-1}$. Neste caso, pode ser visto pela figura 30(a) que o pico relacionado à oxidação Fe^{2+} a Fe^{3+} , aqui denominado a_1' , também surge quando a varredura é revertida no $E_F = +0,28\text{V}$. Pela figura 30(b) observa-se que quando a varredura é revertida no $E_F = -1,15\text{V}$ o pico a_2' ($E_{\text{pico}} \sim -0,41\text{V}$), relacionado à dissolução de Fe aparece. Pela figura 30(c)

Resultados e Discussão

pode-se ver que a magnitude deste pico aumenta à medida que a varredura é revertida a E_F mais negativos.

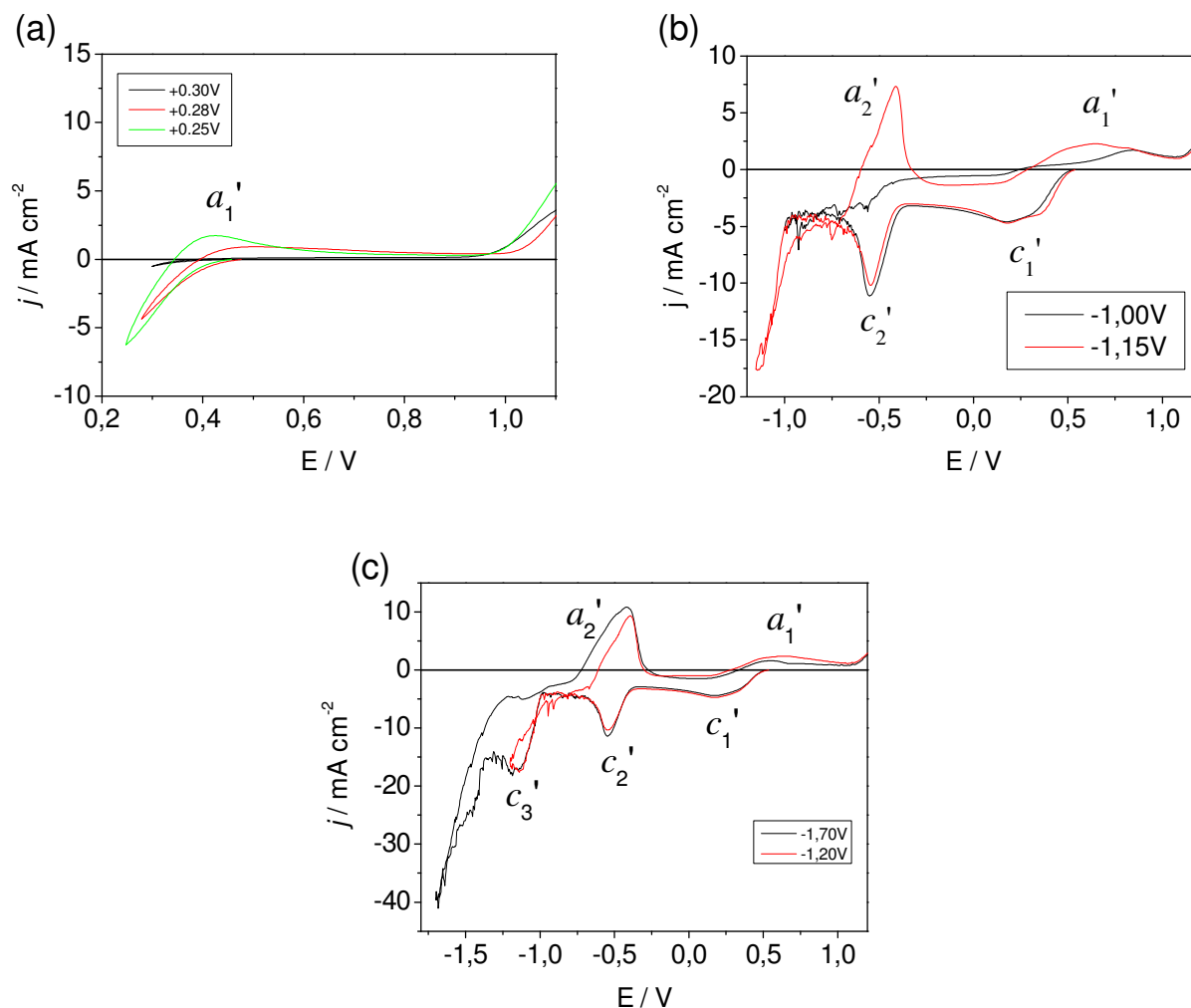


FIGURA 30: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) + 0,30V, (—) + 0,28V, (—) + 0,25V; (b) (—) -1,00V, (—) -1,15V; (c) (—) - 1,20V, (—) -1,70V.

5.3.1.4. Voltamogramas Zn-Fe-P, Zn-P e Fe-P

As curvas voltamétricas do eletrodo de Pt obtidas a partir de soluções para deposição de Zn-Fe-P, Zn-P e Fe-P são apresentadas conjuntamente na figura 31.

Comparando-se a curva potenciodinâmica para deposição de Zn-Fe-P (linha preta) com a curva para deposição Fe-P (linha verde) nota-se que o pico c_1 ($E_{\text{pico}} = +0,13$ V) do voltamograma para deposição de Zn-Fe-P, está na região do pico c_1' ($E_{\text{pico}} = +0,23$ V), o qual foi atribuído à redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} através dos estudos anteriores. Assim, pode-se considerar que o pico c_1 também está relacionado a este processo.

Já o pico c_2 ($E_{\text{pico}} = -0,49$ V), do voltamograma para deposição de Zn-Fe-P, está tanto na região do pico c_2' ($E_{\text{pico}} = -0,52$ V) (linha verde) quanto do pico c' ($E_{\text{pico}} = -0,56$ V) (linha vermelha). Através dos estudos anteriores pôde-se concluir que o pico c' ($E_{\text{pico}} = -0,56$ V) está relacionado à RDH e que o pico c_2' relaciona-se à RDH em paralelo à deposição de Fe. Logo, pode-se inferir que o pico c_2 está relacionado à deposição de Fe em paralelo à RDH. O pico c_3 está na região do pico c_3' , atribuído a redução de Fe-P, e na região da RDH em paralelo à deposição de Zn e P do voltamograma de deposição para Zn-P. Logo, o pico c_3 está relacionado à deposição de Zn-Fe-P.

Ainda pela figura 31 pode-se sugerir que houve a formação da liga Zn-Fe-P uma vez que o intervalo de potencial em que ocorreu a dissolução do eletrodepósito de Zn-Fe-P está entre o intervalo de potencial de dissolução de Fe-P e Zn-P.

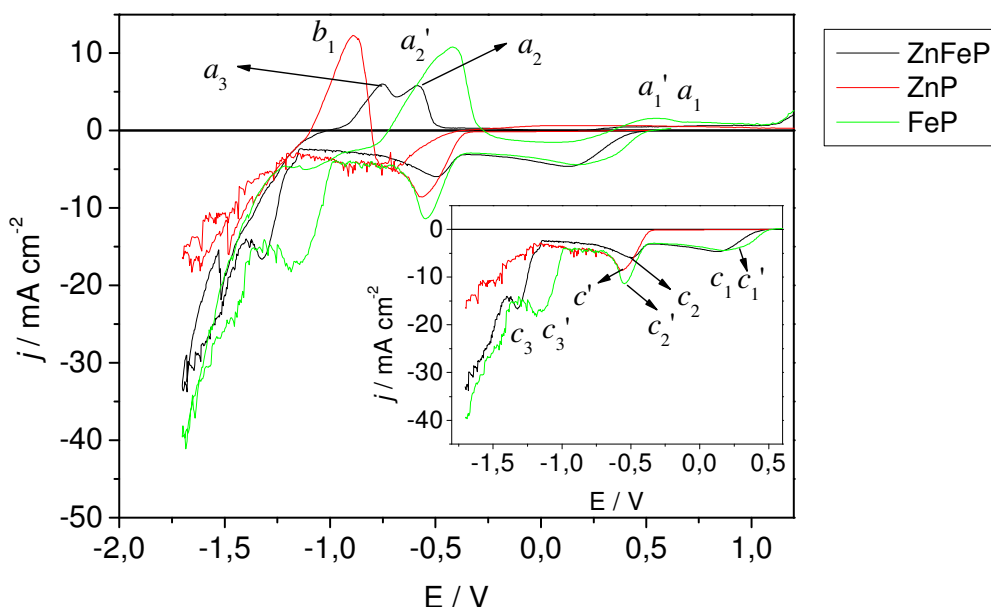


FIGURA 31: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ (—); Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ (—); Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (—) $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

5.3.1.5. Análise do processo de deposição da liga Zn-Fe-P por meio da técnica da varredura reversa

Para melhor caracterizar os processos que ocorrem nas diferentes regiões da curva voltamétrica durante a eletrodeposição de Zn-Fe-P reverteu-se as varreduras em diversos E_F (Figura 32(a)-(c)).

Pela análise da Figura 32(a) nota-se que quando a varredura é revertida no $E_F = 0,00\text{V}$ o pico a_1 , o qual é atribuído à oxidação de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , pode ser visto. Este fato indica que neste E_F os íons Fe^{3+} já são reduzidos a Fe^{2+} . Também pode-se observar que este pico está diretamente relacionado ao pico catódico c_1 . Pela figura 32(b) observa-se que quando a varredura foi revertida no $E_F -1,20\text{V}$ houve o aparecimento de uma região anódica formada por dois picos: a_2 ($E_{\text{pico}} = -0,66\text{V}$) e a_3 ($E_{\text{pico}} = -0,97\text{V}$), relacionados ao processo de dissolução do depósito. Note que

Resultados e Discussão

isto acontece após o pico c_2 . Pela Figura 32(c) Pode ser visto que esta região anódica aumentou com a quantidade de metal eletrodepositado, o qual aumenta à medida que a varredura catódica é revertida para potenciais cada vez mais negativos.

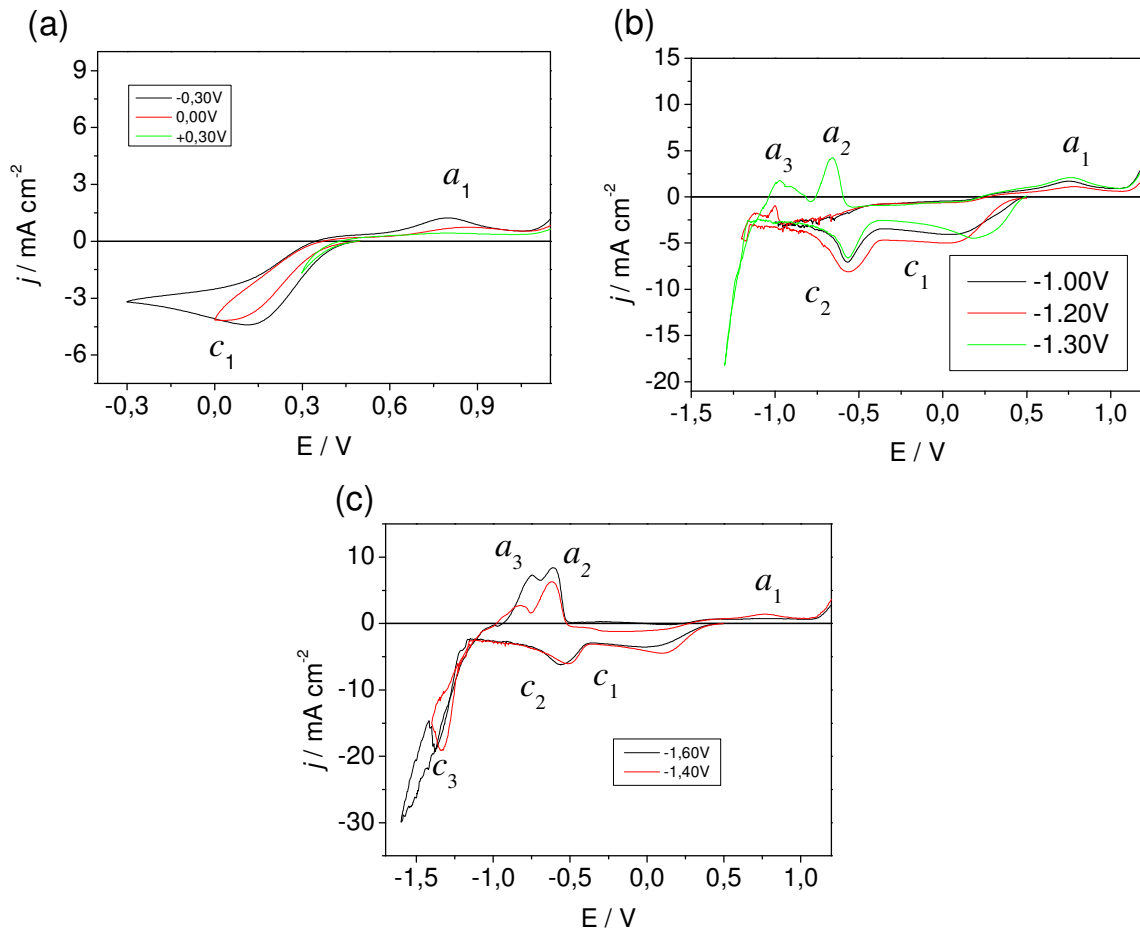


FIGURA 32: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + Fe^{3+} $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) (—) $+0,30\text{V}$, (—) $0,00\text{V}$, (—) $-0,30\text{V}$; (b) (—) $-1,00\text{V}$, (—) $-1,20\text{V}$, (—) $-1,30\text{V}$; (c) (—) $-1,40\text{V}$, (—) $-1,60\text{V}$. $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

5.3.1.6. Análise do processo de deposição da liga Zn-Fe-P por meio das técnicas de diferentes velocidades de varredura (v) e do eletrodo de disco rotatório.

Para melhor entendimento da cinética do processo de deposição realizou-se varreduras catódicas em diferentes velocidades (v). Pode-se verificar por meio da Figura 33 (a) que a densidade de corrente de pico (j_p) aumenta com o aumento de v . Além disso, a Figura 33(b) mostra que j_p dos picos c_1 , c_2 e c_3 aumentam linearmente com $v^{1/2}$. Estes resultados sugerem que os processos de redução podem ser controlados por transporte de massa [68-69].

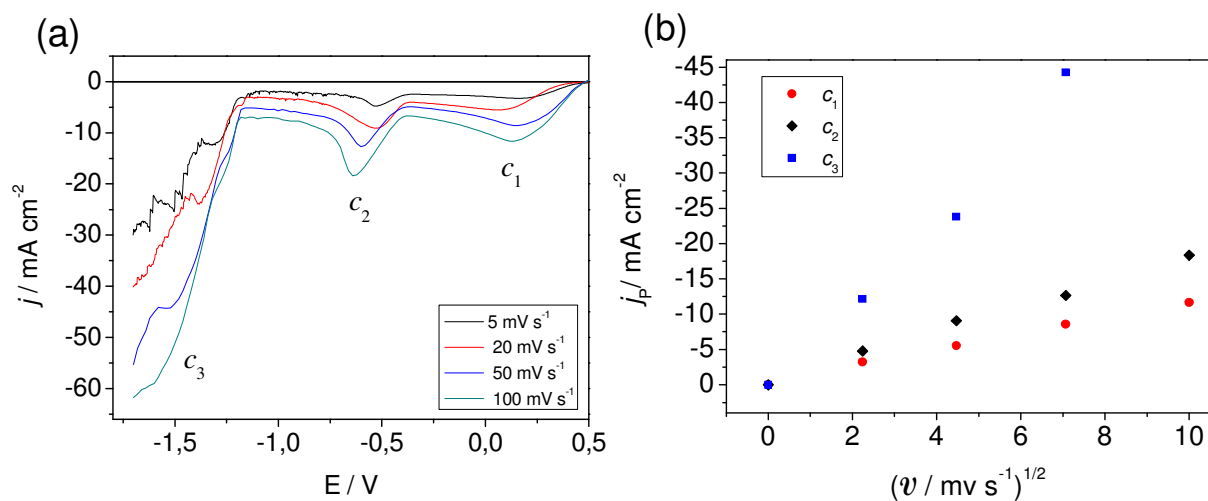


FIGURA 33: (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt a partir da solução 0,06M Zn^{2+} + 0,14M Fe^{3+} + 0,090M $H_2PO_2^-$ + 0,36M sorbitol, pH = 1,5 a diferentes v : 5,0 $mV s^{-1}$ (—), 20,0 $mV s^{-1}$ (—), 50,0 $mV s^{-1}$ (—), 100,0 $mV s^{-1}$ (—); (b) Variação da densidade de corrente de pico catódico (j_p) vs $v^{1/2}$.

O processo de redução também foi estudado utilizando um eletrodo de disco rotatório (EDR). A Figura 34 mostra o voltamograma para a deposição de Zn-Fe-P em diferentes velocidades de rotação (ω). Pode ser observado que houve um aumento em j à medida que ω aumentou.

Resultados e Discussão

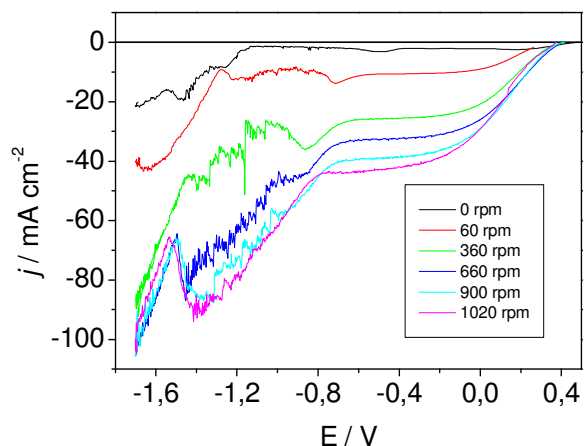


FIGURA 34: Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt a partir da solução $0,06\text{M Zn}^{2+} + 0,14\text{M Fe}^{3+} + 0,090\text{M H}_2\text{PO}_2^- + 0,36\text{M}$ sorbitol, $\text{pH} = 1,5$ a diferentes ω : 0 rpm (—), 60rpm (—), 360 rpm (—), 660rpm (—), 720 rpm (—), 900 rpm (—), 1020 ν : $5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Esses resultados confirmam que o processo de eletrodeposição foi controlado por transporte de massa [16].

5.3.2. Caracterização química por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX)

5.3.2.1. Eletrodepósitos produzidos voltametricamente

A fim de caracterizar o depósito de Zn-Fe-P obtido pela técnica potenciodinâmica (Figura 24) e confirmar proposições sugeridas anteriormente realizou-se análise de EDX do filme produzido voltametricamente partindo-se do potencial de circuito aberto até o potencial final de $-1,70\text{V}$ e retornando ao potencial onde $i = 0$.

O resultado mostrado na Tabela 8 corrobora com as sugestões voltamétricas (ver secção 5.3.1), já que observa-se que codeposição para Zn, Fe e P ocorre. Pode-se notar ainda que, diferentemente do depósito obtido através do banho alcalino, o filme de Zn-Fe-P obtido é rico em Fe.

Resultados e Discussão

A Tabela 8 também apresenta análise de EDX para filmes de Fe-P e Zn-P produzidos nas mesmas condições anteriores, de onde se conclui que houve co-deposição entre Fe e P e Zn e P.

TABELA 8- EDX do filme Zn-Fe-P obtido pela técnica potenciodinâmica

Elemento (% m)	Fe-P	Zn-P	Zn-Fe-P
Fe	1,14	-	3,34
Zn	-	1,17	1,03
P	0,98	0,18*	2,60
O	27,56	9,42	33,39
Pt	70,32	89,59	59,54

5.3.2.2. Eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente

Depósitos Zn-Fe-P obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0C\text{ cm}^{-2}$ em diferentes E_D foram submetidos a análise de EDX com o objetivo de avaliar como os conteúdos de Zn, Fe e P variam nos eletrodepósitos em função do E_D .

TABELA 9 - EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0C\text{ cm}^{-2}$.

Elemento (% m)	-2,00V	-1,80V	-1,70V	-1,50V	-1,40V	-1,35V
Fe	44,80	25,91	28,38	22,31	17,85	3,40
Zn	25,34	16,35	24,17	13,19	11,17	3,94
P	1,54	1,81	1,30	1,30	1,07	1,66
O	27,46	42,46	32,67	44,03	37,26	44,87
Cl	0,53	8,70	12,73	0,07*	12,65	0,01
Pt	0,34*	4,77	0,76	19,10	20,00	46,03

A Tabela 9 mostra que independentemente de E_D co-deposição de Zn, Fe e P sempre ocorreu.

A Figura 35 apresenta um gráfico da relação entre a porcentagem de ferro e a porcentagem de zinco (Fe / Zn) nos depósitos em função de E_D . Pode-se notar que a

relação Fe / Zn foi maior que 1,0 para eletrodépósitos obtidos no E_D -1,40 V, -1,50 V, -1,70V, -1,80V e -2,00V. Portanto, esses depósitos são ricos em Fe.

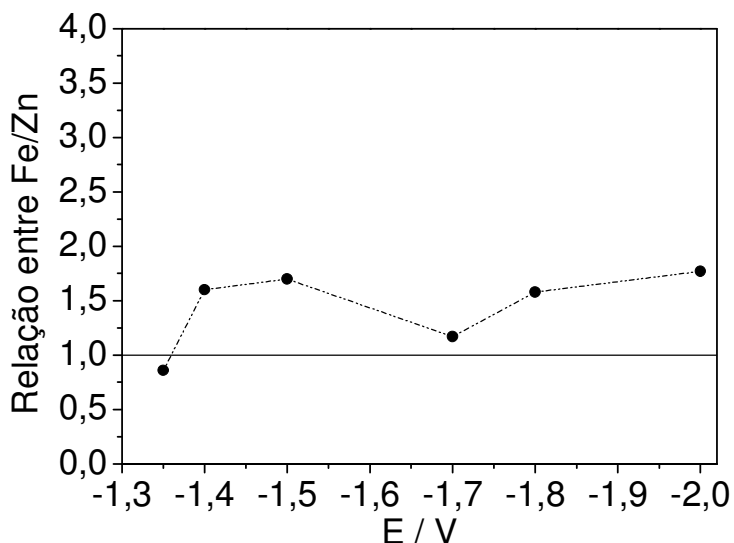


FIGURA 35: Variação da relação Fe / Zn em função do E_D para diferentes q_D .

Em contrapartida, verifica-se que para o depósito obtido em E_D -1,35V a razão Fe / Zn foi menor que 1. Logo, este depósito é rico em zinco, sendo promissor para ser utilizado como camada de sacrifício na proteção de aço.

Estes resultados levam a concluir que a composição dos depósitos de Zn-Fe-P é influenciada pelo E_D de deposição. Além disso, pode-se inferir que existe um E_D crítico, onde o depósito torna-se rico em zinco, o qual está entre -1,35V e -1,40V, para as condições estudadas.

Destes resultados podemos afirmar que o comportamento de deposição de Zn e Fe em função do E_D foi oposto ao comportamento observado para deposição desta liga a partir do banho alcalino.

A figura 36 mostra a relação entre a porcentagem de fósforo e a porcentagem de zinco (P / Zn) em função de E_D .

Pode ser visto pela figura que a tendência é que relação P/Zn decresça à medida que este torna-se mais negativo. Neste sentido, observamos pela Figura 37 que o teor de Zn no depósito também diminui. Portanto, para este estudo, o

comportamento de inibição mútua de deposição entre Zn e P reportado pela literatura [6,11,12] não foi observado.

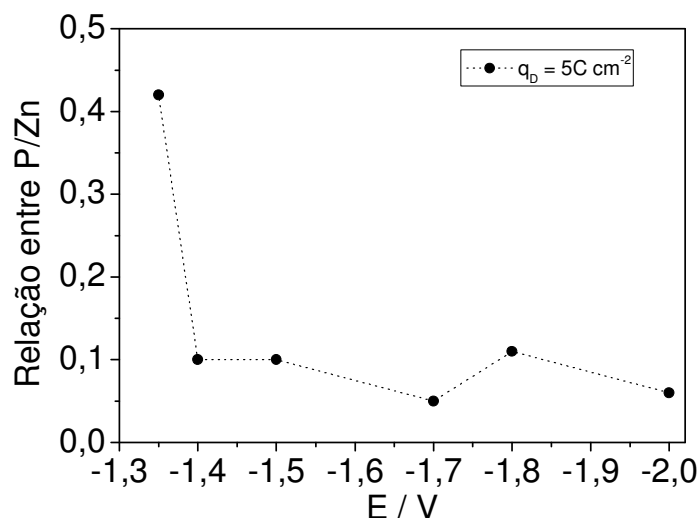
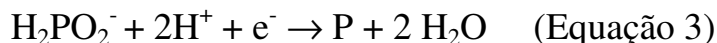


FIGURA 36: Variação da relação P / Zn em função do E_D para diferentes q_D

De acordo com SOTSKAYA et al. [38] a inserção de fósforo em um depósito ocorre através da adsorção dos ânions hipofosfito sobre o eletrodo e sua subsequente redução de acordo com a equação:



De acordo com este mecanismo pode-se inferir que o aumento no valor do pH do meio leva a uma queda no conteúdo de fósforo incorporado aos eletrodepósitos.

Em nosso trabalho, a queda no teor de P a medida que E_D torna-se mais negativo pode então estar relacionada ao fato de que a RDH nestas condições foi intensa o suficiente para elevar o pH da interface metal/solução produzindo assim depósitos com baixo teor de P.

Analisando-se a %P incorporada nestes depósitos e a %P incorporada nos filmes produzidos, sob as mesmas condições, a partir do banho alcalino, podemos mais uma vez inferir que, independentemente da acidez, a incorporação de P parece ser baixa no processo de deposição da liga Zn-Fe-P.

5.3.3. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os depósitos de Zn-Fe-P obtidos potenciostaticamente em diferentes potenciais (E_D) e com q_D $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ foram submetidos a análise de MEV com o objetivo de avaliar como a morfologia destes varia em função de E_D .

A figura 37 apresenta as micrografias dos eletrodepósitos obtidos com aumento de 1000X. Comparando as micrografias (Figura 37 (a) -(f)) pode-se observar que os eletrodepósitos Zn-Fe-P têm morfologias diferentes. No entanto, pode ser visto que, independentemente do E_D , todos os depósitos têm fissuras.

O eletrodepósito produzido no E_D -1.35V (Figura 37 (a)), é composto por uma fina camada que recobre totalmente o substrato. Além disso, nota-se que alguns cristais irregulares dispersos estão presentes sobre a camada fina. Para E_D -1,40 V, a fotomicrografia mostra que o eletrodepósito é formado por uma camada de cristalitos globulares, de tamanhos diferentes, fundidos (Figura 37 (b)). Além disso, essa camada apresenta trincas. As imagens do depósito produzido no E_D -1.50V (Figura 37 (c)) revelam que esta é composta de duas camadas, sendo que a interior apresenta algumas fissuras e a exterior é totalmente trincada. O depósito produzido no E_D -1.70V (Figura 39 (d)) é formado por uma camada densa, que recobre completamente o substrato e que apresenta furos (devido a bolhas de hidrogênio) e rachaduras finas, em comparação aos depósitos das Figuras 37(b) e (c). Finalmente, para E_D -1.80V (Figura 37 (e)) e -2.00V (Figura 37 (f)), os eletrodepósitos são formados, em geral, por aglomerados de cristalitos irregulares não coalescidos totalmente devido à presença de fissuras.

As fissuras observadas nos eletrodepósitos podem ser eventualmente atribuídas à presença de Cl nos mesmos (ver Tabela 9).

Resultados e Discussão

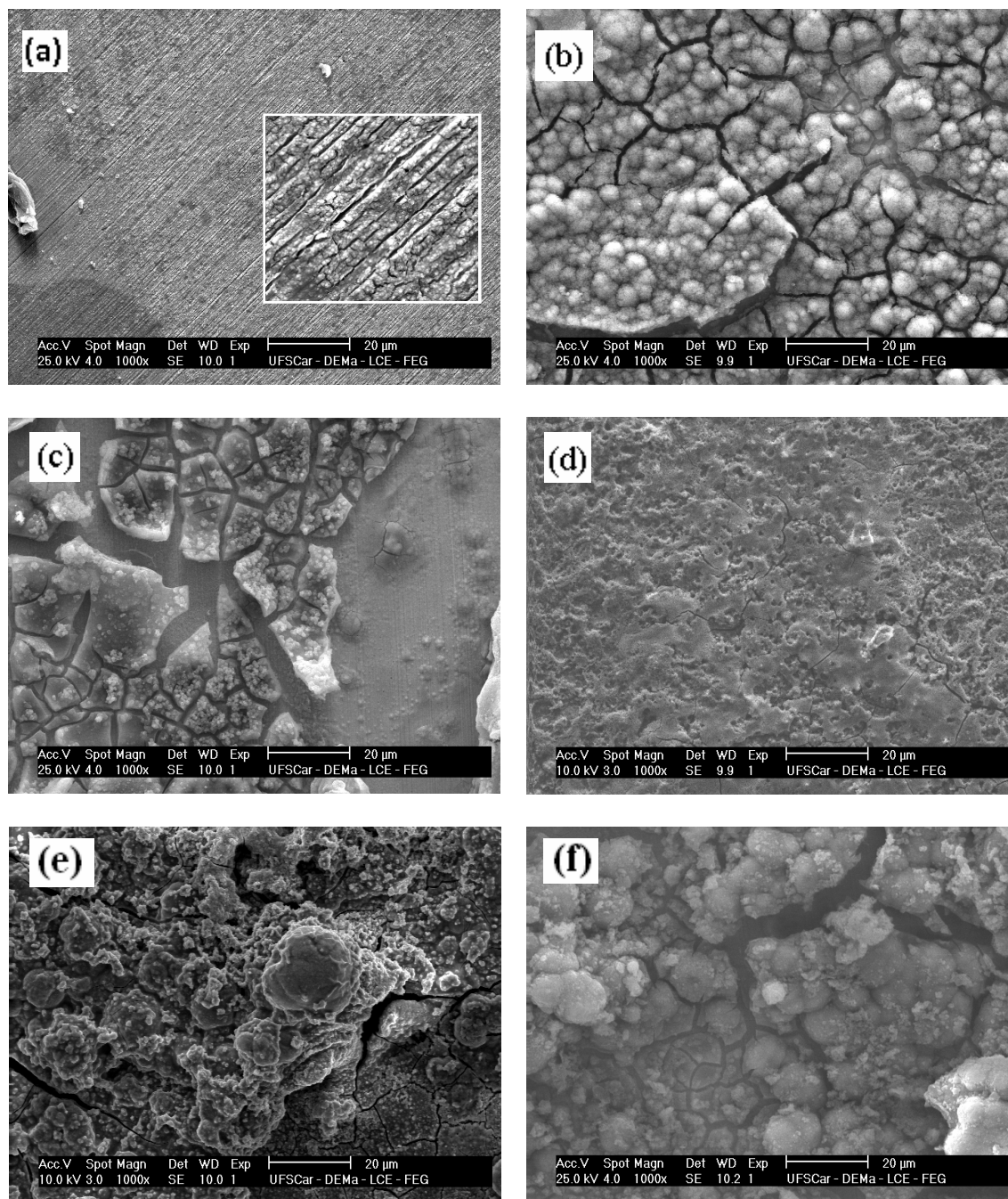


FIGURA 37: Micrografias para os filmes ZnFeP sobre Pt obtidos potenciostaticamente em: (a) -1,35V, (b) -1,40V, (c) -1,50V, (d) -1,70V (e) -1,80V e (f) -2,00V com $q_D = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$. Aumento 1000X.

Destes estudos podemos concluir que os filmes de Zn-Fe-P obtidos a partir do banho alcalino são de qualidade superior uma vez que não apresentam trincas

FeP, FeZn₁₅, Fe₃Zn₁₀ e Fe_{0.723}OZn_{0.128} (Y). Este difratograma é semelhante aos obtidos para os eletrodepósitos produzidos em E_D -1,50V e -2,00V (Figs. 38 (c) e (d)). O difratograma do depósito obtidos no E_D -1,40 V revela que este depósito é formado por uma mistura de fases contendo ZnP₂, FeP, FeZn₁₅, Fe₃Zn₁₀ e Fe_{0.723}OZ_{0.128} (Y)(Figs. 38 (b)).

5.3.5. Resumo dos principais resultados

Eletrodepósitos de Zn-Fe-P foram produzidos com sucesso a partir do banho ácido proposto.

O perfil voltamétrico para o banho ácido Zn-Fe-P mostra três processos catódicos e três processos anódicos: c_1 (E_{pico}= +0,13 V), atribuído à redução de íons Fe³⁺ a Fe²⁺, c_2 (E_{pico}= -0,49 V) relacionado a RDH em paralelo a deposição de Fe, c_3 (E_{pico}= -1,32 V) atribuído à deposição de Zn-Fe-P, a_3 (E_{pico}= -0,75 V) e a_2 (E_{pico}= -0,58 V), relacionados ao processo de dissolução do depósito, e a_1 relacionado à oxidação de íons Fe²⁺ a Fe³⁺. Curvas voltamétricas dos metais individuais obtidas na ausência e presença de hipofosfito mostram que este composto altera os potenciais e as densidades de corrente de deposição tanto para Zn-P quanto para Fe-P.

A partir da análise EDS dos eletrodepósitos de Zn-Fe-P produzidos potenciostaticamente, concluiu-se que um existe potencial de transição onde a liga torna-se rica em zinco, sendo que este potencial está entre -1,35V e -1,40V para as condições estudadas.

SEM mostrou que eletrodepósitos de Zn-Fe-P, sem exceção, apresentam trincas, as quais podem ser atribuídas à presença de cloreto nos eletrodepósitos.

Os difratogramas dos eletrodepósitos Zn-Fe-P indicaram a formação da liga ternária, sendo que, para E_D -1,40V estavam presentes as fases ZnP₂, FeP, FeZn₁₅,

$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10} \text{Fe}_{0.723}\text{OZn}_{0.128}$, enquanto que para os demais E_D fases de Zn e Fe também foram observadas.

5.4. Banho de deposição ácido Zn-Ni-P

5.4.1. Caracterização do processo de deposição

Os estudos voltamétricos para eletrodeposição da liga ternária Zn-Ni-P foram realizados a partir de um banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, NiSO_4 $0,60 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,5.

A Figura 39 apresenta o voltamograma registrado sobre platina para este banho. Nota-se que o voltamograma é caracterizado por uma onda catódica c_1 (-0,43V a -1,17V) e um pico c_2 ($E_{\text{pico}} = -1,23\text{V}$) e por dois picos anódicos, a_1 ($E_{\text{pico}} = -0,33 \text{ V}$) e a_3 ($E_{\text{pico}} = -0,48 \text{ V}$), e por uma região anódica a_2 (~0,04 a ~0,74).

As ondas c_1 e c_2 podem ser atribuídas à deposição simultânea de Zn, Ni e P. O aumento na densidade de corrente (j), além da onda c_2 , está relacionado à ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em paralelo a deposição de Zn-Ni-P. Pôde-se observar ao final da varredura anódica que o filme se dissolveu totalmente. Logo, os processos anódicos a_1 , a_2 e a_3 são atribuídos à dissolução do depósito.

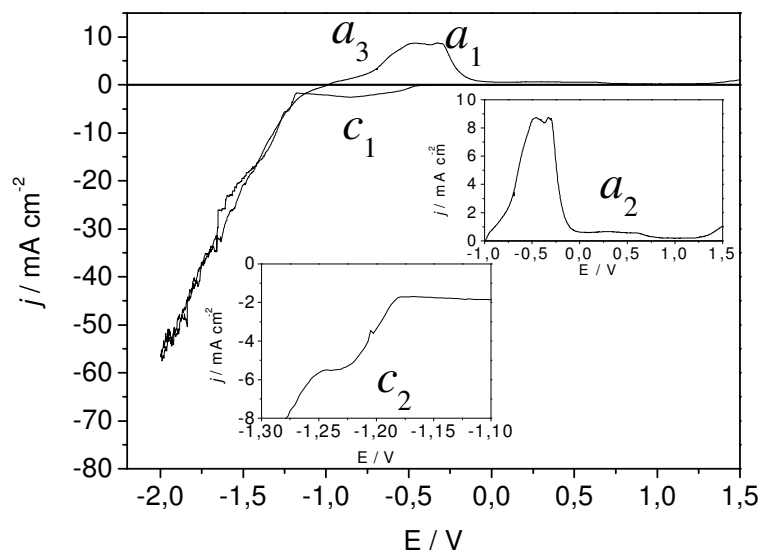


FIGURA 39: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + Ni^{2+} $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

As reações catódicas e anódicas que acabam de ser descritas foram caracterizadas por meio de estudos, apresentados a seguir, da solução na ausência dos íons metálicos e na presença dos metais individuais e fósforo.

5.4.1.1. Estudo: solução contendo sorbitol e H_3BO_3

Para verificar a ocorrência de processos catódicos ou anódicos na ausência dos metais realizou-se voltametria de um banho contendo sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$, Figura 40.

Como pode ser visto, não há a presença de picos ou ombros catódicos. Porém, pode-se observar neste ramo que a reação de evolução de hidrogênio (RDH) ocorre a partir do $E = -0,45\text{V}$. Quando a varredura é revertida pode-se observar a presença de uma região anódica a' ($\sim -0,46\text{V}$ a $\sim 1,16\text{V}$) que pode estar relacionada à oxidação do sorbitol [72,73].

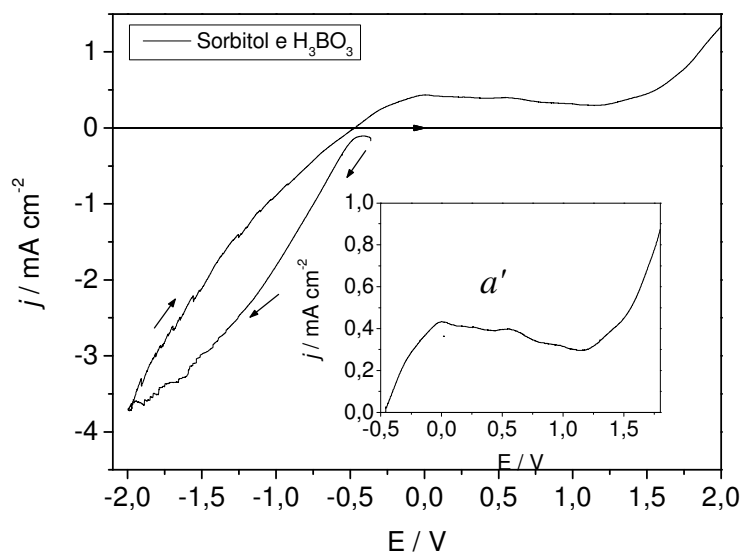


Figura 40: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

5.4.1.2. Estudo: Soluções contendo ZnSO_4 , NaH_2PO_2 , sorbitol e H_3BO_3

A Figura 41 apresenta voltamogramas de eletrodeposição para Zn e Zn-P obtidos sobre platina.

O perfil voltamétrico para a eletrodeposição de Zn (linha preta), foi obtido a partir de um banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5. As principais características desse voltamograma são duas ondas catódicas, c_1'' (- 0,42V a -1,15 V) e c_2'' (-1,27V a - 1,62 V), e um pico anódico b' ($E_{\text{pico}} = -0,40 \text{ V}$). A presença da onda c_1'' (- 0,42V a -1,15 V) sugere que deposição de zinco pode estar ocorrendo a um potencial mais positivo do que o potencial de Nernst ($E_{\text{calc}} = -1,08\text{V}$). Este fato caracteriza deposição a subpotencial (UPD) e, como discutido anteriormente, sabe-se que a UPD de Zn sobre Pt não é inesperada, uma vez que o valor da função trabalho (Φ) do metal eletrodepositado é menor do que o valor da Φ do substrato [65]. Já a onda c_2'' (-1,27V a - 1,62 V) pode ser atribuída à deposição a sobrepotencial (OPD) de Zn. Quando a varredura

foi revertida, observou-se no ramo anódico um pico b' ($E_{\text{pico}} = -0,40 \text{ V}$), referente ao processo de dissolução do metal.

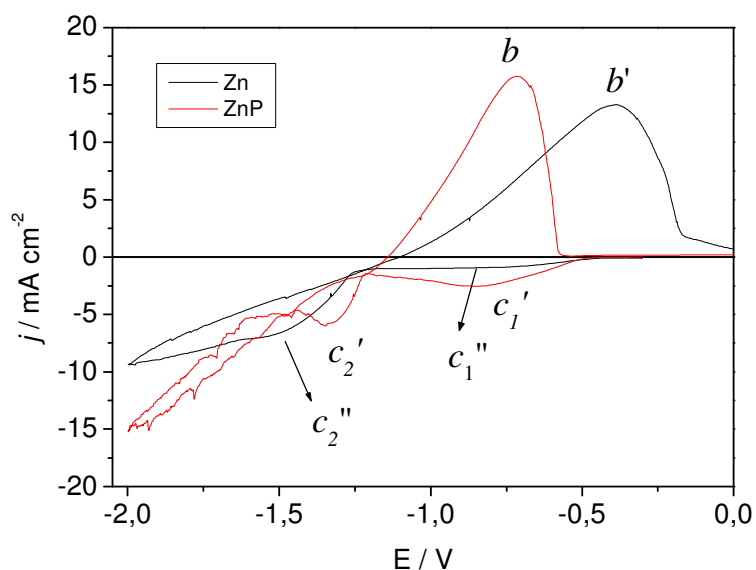


FIGURA 41: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (—) $0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,52 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,26 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$; (—) $0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{PO}_2^- + 0,52 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,26 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A figura 41 apresenta ainda o perfil voltamétrico para a eletrodeposição de Zn-P (linha vermelha) que foi obtido a partir de um banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$. O voltamograma é caracterizado pela presença de uma onda catódica c_1' ($-0,46 \text{ V}$ a $-1,20 \text{ V}$), e um pico catódico c_2' ($E_{\text{pico}} = -1,33 \text{ V}$). Aqui, a onda c_1' também sugere a ocorrência de deposição de Zn à UPD, enquanto que o pico c_2' pode ser atribuído à deposição de Zn-P. Além disso, observa-se que quando a varredura é revertida há o surgimento no ramo anódico do pico b ($E_{\text{pico}} = -0,73 \text{ V}$), referente à dissolução do depósito. O deslocamento de $\sim 33 \text{ mV}$ deste pico, no sentido negativo, em relação ao pico b' , sugere a formação de uma liga Zn-P.

Resultados e Discussão

Com o objetivo de melhor caracterizar os potenciais e os processos de deposição/dissolução para Zn e Zn-P as varreduras foram revertidas em diversos potenciais finais (E_F).

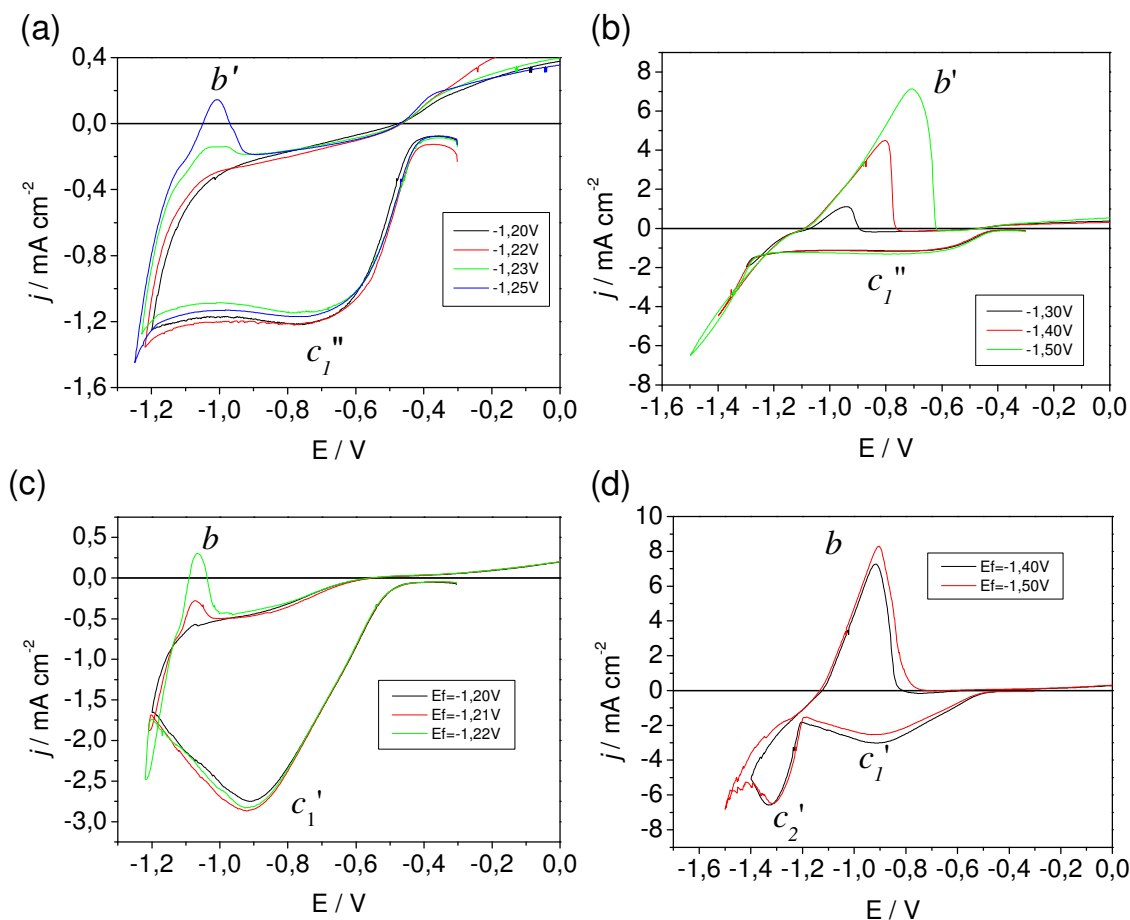


FIGURA 42: Curvas voltamétricas para o substrato de Pt obtidas a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) $-1,22 \text{ V}$ (—), $-1,23 \text{ V}$ (—), $-1,25 \text{ V}$ (—); (b) $-1,23 \text{ V}$ (—), $-1,25 \text{ V}$ (—), $-1,30 \text{ V}$ (—); (c) $-1,20 \text{ V}$ (—), $-1,30 \text{ V}$ (—), $-1,40 \text{ V}$ (—), $-1,50 \text{ V}$ (—).

As Figuras 42(a) e (b) apresentam voltametrias onde as varreduras são revertidas a diferentes E_F para o banho contendo $ZnSO_4$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5.

Nota-se que quando a varredura é revertida no $E_F = -1,23 \text{ V}$ (Figura 42(a)) há o aparecimento do pico anódico b' ($E_{\text{pico}} = -1,00 \text{ V}$) que se relaciona ao processo de

dissolução de Zn. Logo, pode-se afirmar que a partir desse potencial deposição bulk de zinco já ocorre. Pela figura 42(b), pode-se observar um aumento na magnitude desse pico à medida que a varredura é revertida a potenciais mais negativos.

As figuras 42(c) e (d) apresentam voltametrias, onde as varreduras foram revertidas a diferente E_F para o banho contendo ZnSO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,5.

Nota-se, no ramo anódico, o surgimento de um pico b ($E_{\text{pico}} = -1,07 \text{ V}$) quando a varredura é revertida no $E_F = -1,20 \text{ V}$, indicando que a partir desse potencial deposição de Zn-P já ocorre. A figura 42 (d) mostra um aumento na magnitude deste pico à medida que a varredura é revertida a potenciais mais negativos, pois neste sentido a quantidade de Zn e P depositados aumenta.

5.4.1.3. Estudo: Soluções contendo NiSO_4 , NaH_2PO_2 , sorbitol e H_3BO_3

A Figura 43 apresenta os voltamogramas de eletrodeposição para Ni e Ni-P obtidos sobre platina.

O perfil voltamétrico para eletrodeposição de Ni (linha preta) foi obtido a partir de uma solução contendo NiSO_4 $0,60 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ e o voltamograma para a eletrodeposição de Ni-P (linha vermelha) foi obtido a partir de uma solução contendo NiSO_4 $0,60 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,5.

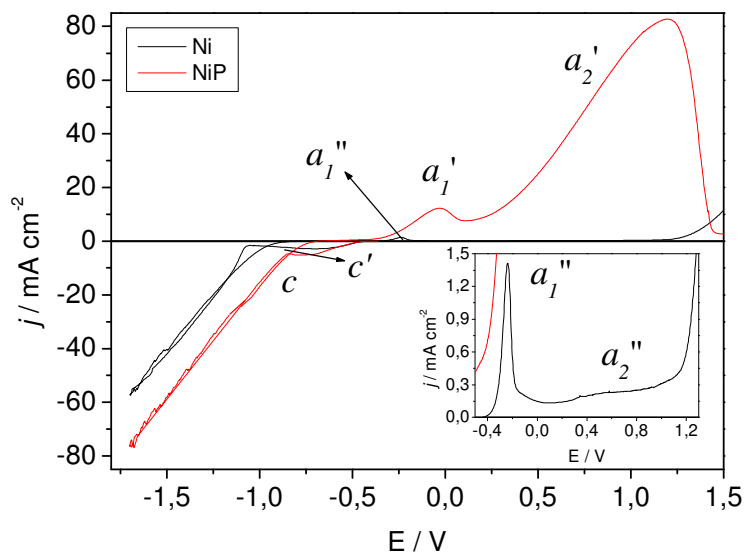


FIGURA 43: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo (—) $0,60 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}^{2+} + 0,52 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,26 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$; (—) $0,60 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{PO}_2^- + 0,52 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,26 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

O voltamograma obtido a partir do banho na ausência de hipofosfito (linha preta) apresenta durante a varredura catódica uma onda c' ($-0,44\text{V}$ a $-1,02\text{V}$) e após esta a densidade de corrente (j) aumenta significativamente devido a RDH paralela a deposição de Ni. Quando a varredura é revertida, observa-se, pelo inserto da Figura 43, a presença de um pico a_1'' ($E_{\text{pico}} = -0,24\text{V}$) e uma onda a_2'' ($\sim +0,10\text{V}$ a $\sim +0,80\text{V}$). Estes processos podem ser atribuídos à dissolução de diferentes fases cristalográficas de níquel presentes no depósito [53, 74, 75]. Analisando-se o voltamograma obtido para o banho na presença de hipofosfito (linha vermelha) pode-se constatar que a curva catódica é semelhante a anterior (linha preta), ou seja, para este banho a varredura catódica também é caracterizada apenas por uma onda c ($-0,44\text{V}$ a $-0,84\text{V}$) e após a mesma j aumenta significativamente devido a RDH paralela a deposição de Ni-P. Na varredura anódica, além do primeiro pico, a_1' ($E_{\text{pico}} = -0,03\text{V}$), o voltamograma apresenta outro pico, a_2' ($E_{\text{pico}} = +1,20\text{V}$), que sugere a formação da liga Ni-P. Além do mais, pode-se verificar que a densidade

de corrente de redução de Ni na presença de hipofosfito é maior que na ausência do mesmo levando a inferir que a presença de hipofosfito aumentou a velocidade do processo de deposição de Ni.

Comparando-se os dois voltamogramas da Figura 43 nota-se que a densidade de carga de dissolução do pico a_1' ($q_{\text{dissol.}} = 0,41 \text{ C cm}^{-2}$), é significativamente maior quando comparada ao pico a_1'' ($q_{\text{dissol.}} = 0,14 \text{ C cm}^{-2}$) do voltamograma na ausência de hipofosfito. Este resultado corrobora que a presença de hipofosfito aumentou a velocidade do processo de deposição.

Para melhor caracterizar os potenciais de deposição para Ni e Ni-P reverteu-se as varreduras em diversos potenciais finais (E_F).

As Figuras 44(a) e (b) apresentam voltametrias onde as varreduras são revertidas a diferentes E_F para o banho contendo NiSO_4 $0,60 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5.

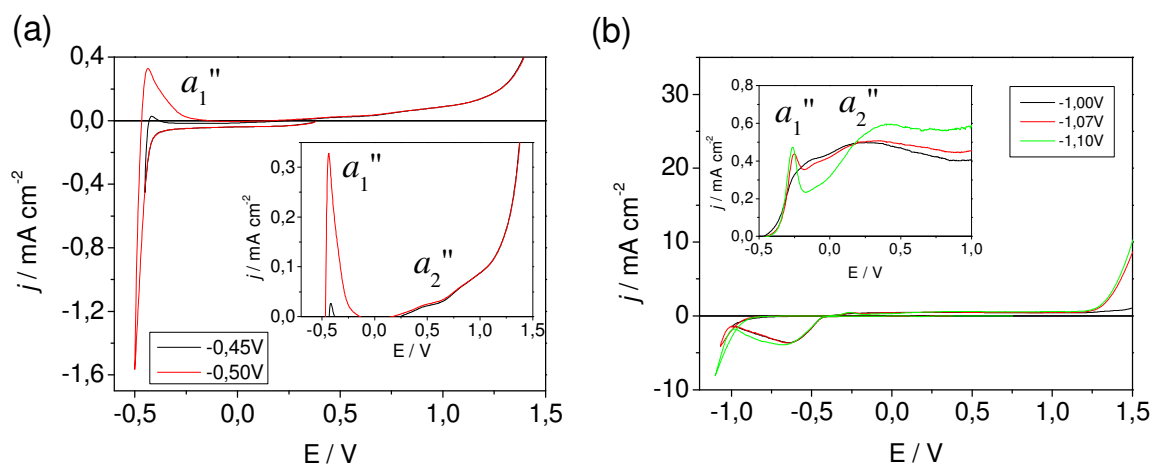


FIGURA 44: Curvas voltamétricas para o substrato de Pt obtidas a partir da solução contendo Ni^{2+} $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) $-0,45\text{V}$ (—), $-0,50\text{V}$ (—); (b) $-1,00 \text{ V}$ (—), $-1,07 \text{ V}$ (—), $-1,10 \text{ V}$ (—).

Pela Figura 44(a) observa-se que o pico a_1'' ($E_{\text{pico}} = -0,43\text{V}$) surge quando a varredura é revertida no potencial $-0,45\text{V}$, sugerindo que deposição de Ni já ocorre neste potencial. Este pico pode ser atribuído a dissolução de níquel puro. Além

Resultados e Discussão

disso, pela Figura 44 (a) pode-se observar a presença da onda anódica a_2'' ($\sim 0,10V$ a $\sim 0,80V$) a qual se refere à dissolução de β -Ni, fase rica em hidrogênio, sendo esta uma liga formada por átomos de H e Ni com relação atômica H/Ni máxima de 0,6. Esta fase é formada principalmente nos estágios iniciais de deposição, e a sua formação é favorecida por um baixo pH [74]. A Figura 44(b) mostra um aumento na magnitude do pico a_1'' e da onda anódica a_2'' a medida que a varredura é revertida a E_F mais negativos.

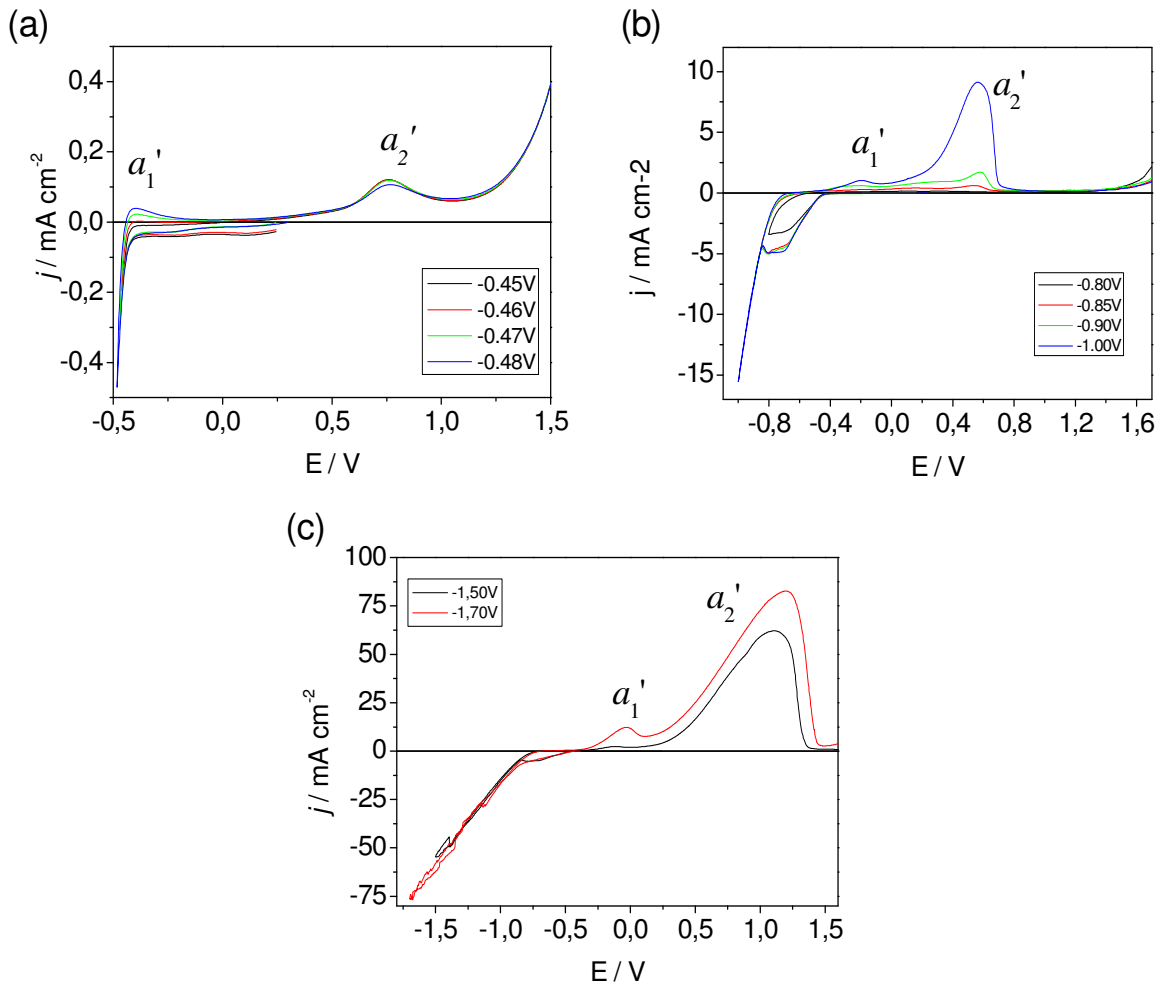


FIGURA 45: Curvas voltamétricas para o substrato de Pt obtidas a partir da solução contendo Ni^{2+} $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) $-0,45V$ (—), $-0,46V$ (—), $-0,47V$ (—), $-0,48V$ (—); (b) $-0,80V$ (—), $-0,85V$ (—), $-0,90V$ (—), $-1,00V$ (—); (c) $-1,50V$ (—), $-1,70V$ (—).

As Figuras 45(a)-(d) apresentam voltametrias onde as varreduras são revertidas a diferentes E_F para o banho contendo NiSO_4 $0,60 \text{ mol L}^{-1}$, NaH_2PO_2 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5.

A Figura 45(a) mostra que quando varredura é revertida no $E_F = -0,47\text{V}$ há o aparecimento do pico a_1' ($E_{\text{pico}} = -0,39\text{V}$). Além disso, pela Figura 45 (a) pode-se observar também a presença do pico anódico a_2' . As Figuras 45(b) e 45(c) mostram que à medida que a varredura é revertida a potenciais mais negativos a magnitude de ambos os picos aumenta, indicando um aumento na quantidade de Ni-P depositado nesse sentido.

5.4.1.4. Voltamogramas Zn-Ni-P, Zn-P e Ni-P

As curvas voltamétricas do eletrodo de Pt obtidas a partir de soluções para deposição de Zn-Ni-P, Zn-P e Ni-P são apresentadas conjuntamente na Figura 46.

Para o voltamograma de deposição de Zn-P pôde-se inferir, pelos estudos anteriores, que deposição de Zn já ocorre na região da onda c_1' ($-0,46\text{V}$ a $-1,20\text{V}$). Comparando-se a curva potenciodinâmica para deposição de Zn-Ni-P (linha preta) com a curva para deposição de Zn-P (linha vermelha), pode ser visto que a onda c_1 ($-0,43\text{V}$ a $-1,17\text{V}$) está na região da onda c_1' ($-0,46\text{V}$ a $-1,20\text{V}$). Assim, pode-se inferir que eletrodepósitos produzidos, nesta região, a partir do banho de deposição para Zn-Ni-P já contém zinco. Em relação à deposição de Ni-P, inferiu-se que a mesma já ocorre na região da onda c ($-0,44\text{V}$ a $-0,84\text{V}$). Portanto é de se esperar que na região da onda c_1 ($-0,43\text{V}$ a $-1,17\text{V}$) deposição de Ni-P já ocorra. Logo, pode-se concluir que, no voltamograma para deposição de Zn-Ni-P (linha preta), a onda c_1 ($-0,43\text{V}$ a $-1,17\text{V}$) está relacionada a co-deposição de Zn, Ni e P.

Ainda pela análise da figura 46 pode-se sugerir que houve a formação da liga Zn-Ni-P uma vez que a parte anódica dessa figura mostra que o intervalo de

potencial em que ocorreu a dissolução do eletrodepósito de Zn-Ni-P está entre o intervalo de potencial de dissolução para Zn-P e Ni-P.

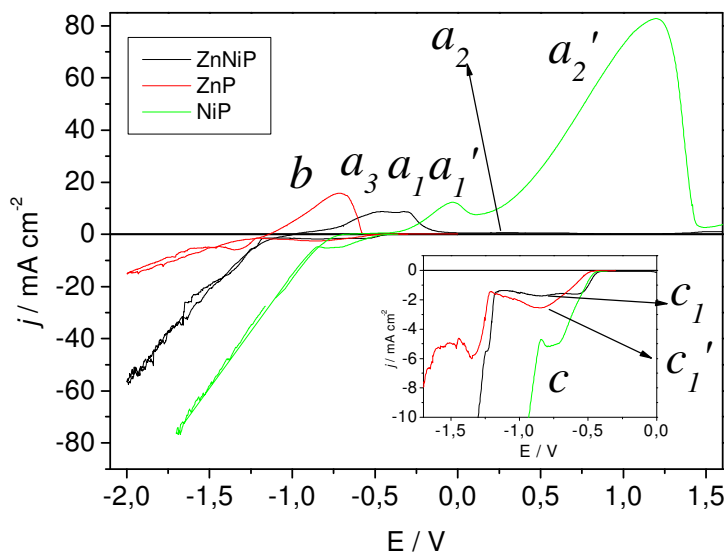


FIGURA 46: Curva voltamétrica do eletrodo de Pt obtida a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,060 \text{ mol L}^{-1}$ + Ni^{2+} $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ (—); Zn^{2+} $0,060 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ (—); Ni^{2+} $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ (—) $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

5.4.1.5 - Análise do processo de deposição da liga Zn-Ni-P por meio da técnica da varredura reversa.

A análise da deposição potenciodinâmica torna-se mais clara quando a varredura catódica é revertida em vários potenciais, como mostra a figura 47.

Pela figura 47 (a) nota-se que o pico de dissolução a_1 ($E_{\text{pico}} = -0,38\text{V}$) surge quando a varredura é revertida no potencial $-0,41\text{V}$, o que nos leva a inferir que a partir desse potencial já ocorre deposição. Pela figura 47 (b) nota-se que o pico de dissolução a_2 ($E_{\text{pico}} = +0,21\text{V}$) surge quando a varredura é revertida a potenciais mais negativos que $-0,50\text{V}$. Esse pico pode estar relacionado à dissolução de fases

Resultados e Discussão

de Ni-P uma vez que se encontra na região de dissolução desta liga, como pode ser visto na figura 46. Pela figura 47(c) pode-se observar o surgimento do pico a_3 ($E_{\text{pico}} = -0,80\text{V}$). Como pode ser visto na figura 46 os picos a_3 e a_1 estão entre o intervalo de potencial de dissolução para Zn-P e Ni-P. Este resultado nos leva a inferir que estes picos estão relacionados à dissolução de Zn-Ni-P.

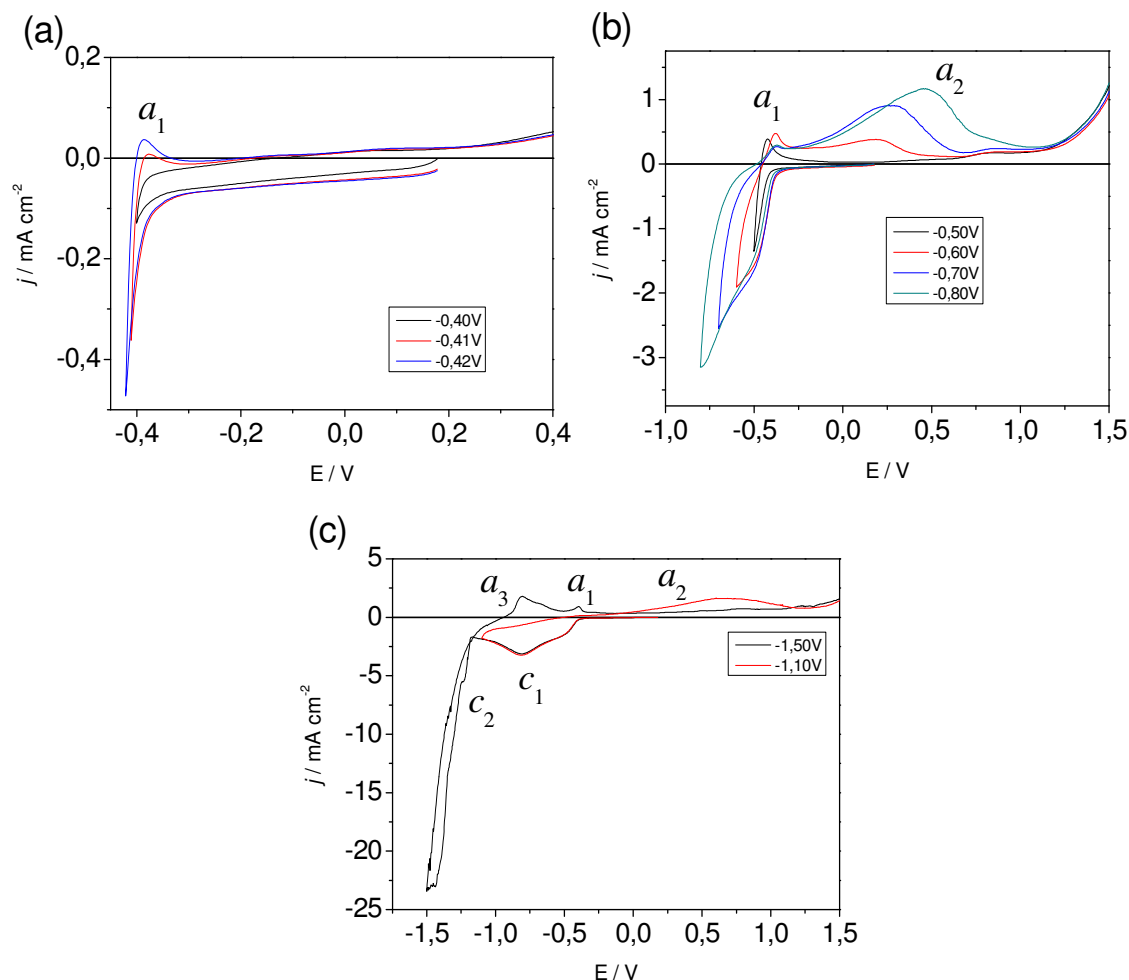


Figura 47: Curvas voltamétricas para o substrato de Pt obtidas a partir da solução contendo Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + Ni^{2+} $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais de varredura reversa: (a) -0,40 V (—), -0,41 V (—), -0,42 V (—); (b) -0,50 V (—), -0,60 V (—), 0,70 V (—), 0,80 V (—); (c) -1,10 V (—), -1,50 V (—).

5.4.1.6. Análise do processo de deposição da liga Zn-Ni-P por meio das técnicas de diferentes velocidades de varredura e do eletrodo de disco rotatório.

Para verificar o tipo de controle cinético durante a deposição da liga Zn-Ni-P, realizou-se deposição voltamétrica a diferentes velocidades de varredura (v), Figura 48. Pode se verificar que na região da onda catódica c_1 , para $v \geq 1,0 \text{ mV s}^{-1}$, j aumenta à medida que v aumenta. Além disso, a figura 48(b) mostra que j_p do pico c_1 aumenta linearmente com $v^{1/2}$. Este resultado sugere que o processo de deposição de Zn-Ni-P é controlado por transporte de massa nessa região [68,69].

A deposição de Zn-Ni-P também foi estudada utilizando um eletrodo de disco rotatório (EDR). A Figura 49 mostra os voltamogramas obtidos a diferentes velocidades de rotação (ω).

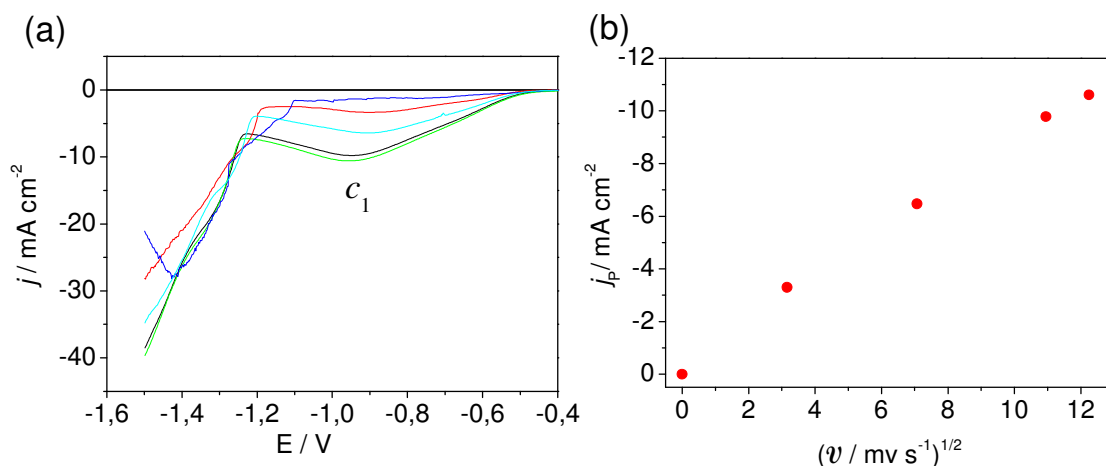


FIGURA 48: a) Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt obtidas a partir da solução contendo $\text{Zn}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{Ni}^{2+} 0,6 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{PO}_2^- 0,15 \text{ mol L}^{-1} + \text{sorbitol } 0,52 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,26 \text{ mol L}^{-1}$ realizado a diferentes v s: $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—); $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—); 50 mV s^{-1} (—); 120 mV s^{-1} (—); 150 mV s^{-1} (—); b) Variação da densidade de corrente de pico catódico (j_p) vs $v^{1/2}$.

Resultados e Discussão

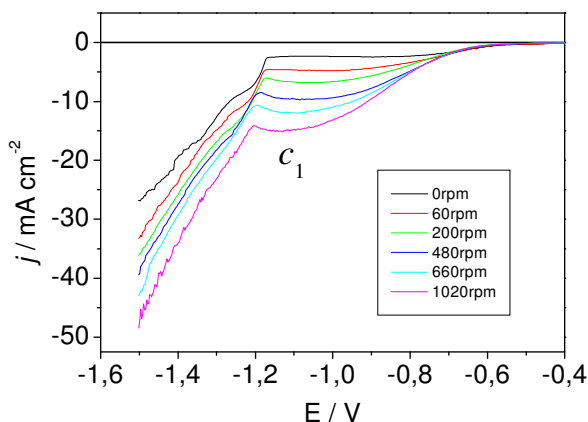


FIGURA 49: Curvas voltamétricas do eletrodo de Pt a partir da solução Zn^{2+} $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + Ni^{2+} $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2PO_2^- $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + sorbitol $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ realizado a diferentes ω : 0 rpm (—), 60 rpm (—), 200 rpm (—), 480 rpm (—), 660 rpm (—), 1020 rpm (—).

Observa-se que há um aumento em j à medida que ω aumenta. Esses resultados confirmam que o processo de deposição é controlado por transporte de massa desde os momentos iniciais do processo voltamétrico.

5.4.2. Caracterização química por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX)

5.4.2.1. Eletrodepósitos produzidos voltametricamente

A fim de caracterizar o depósito de Zn-Ni-P obtido pela técnica potenciodinâmica (Figura 39) e confirmar proposições sugeridas anteriormente realizou-se análise de EDX do filme produzido voltametricamente partindo-se do potencial de circuito aberto até o potencial final de $-1,70\text{V}$ e retornando ao potencial onde $i = 0$.

O resultado mostrado na Tabela 10 corrobora com as sugestões voltamétricas (ver secção 5.4.1), já que observa-se que co-deposição para Zn, Ni e P ocorre. Pode-se notar ainda que o depósito Zn-Ni-P obtido é rico em Ni.

TABELA 10-EDX dos filmes obtidos pela técnica potenciodinâmica

(% m) Elemento	Ni-P	Zn-P	Zn-Ni-P
Zn	-	0,48	0,16
Ni	35,78	-	0,53
P	1,53	-	2,11
O	25,38	9,32	8,65
Pt	37,31	90,19	88,62

A Tabela 10 também apresenta análise de EDX para filmes de Ni-P e Zn-P produzidos nas mesmas condições anteriores, de onde se conclui que houve co-deposição entre Ni e P.

5.4.2.2. Eletrodepósitos produzidos potencioestaticamente

Depósitos Zn-Ni-P foram obtidos potencioestaticamente a fim de se avaliar como as porcentagens de Ni, Zn e P variam em função do potencial de deposição (E_D) e da densidade de carga de deposição (q_D).

As Tabelas 11, 12 e 13 mostram o resultado da análise de EDX para depósitos obtidos em diferentes E_D (-1,50V, -1,18V e -0,87V) e com q_D igual a $5,0C\text{ cm}^{-2}$, $20,0C\text{ cm}^{-2}$ e $40,0C\text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Pode-se observar que, independentemente de E_D e q_D , co-deposição de Zn, Ni e P sempre ocorreu.

TABELA 11-EDX dos filmes obtidos potencioestaticamente com $q_D = 5,0C\text{ cm}^{-2}$

Elemento(wt%)	-1,50V	-1,18V	-0,87V
Ni	16,42	11,30	6,11
Zn	50,04	35,98	12,12
P	0,92	1,38	1,74
O	19,25	17,23	19,40
Cl	-	-	-
Pt	13,37	34,12	60,57

Resultados e Discussão

TABELA 12-EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0C\text{ cm}^{-2}$

Elemento(wt%)	-1,50V	-1,18V	-0,87V
Ni	20,88	19,03	9,02
Zn	39,03	10,57	0,87
P	1,30	1,46	4,22
O	29,26	48,67	25,01
Cl	-	-	-
Pt	9,44	20,36	60,83

TABELA 13-EDX dos filmes obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0C\text{ cm}^{-2}$

Elemento(wt%)	-1,50V	-1,18V	-0,87V
Ni	28,02	22,84	7,58
Zn	29,22	56,85	0,61
P	2,28	1,93	5,54
O	44,85	19,24	20,90
Cl	-	-	-
Pt	4,27*	0,81*	65,39

A relação entre a porcentagem de níquel e a porcentagem de zinco (Ni / Zn) nos eletrodepósitos em função de E_D e q_D está representada no gráfico da figura 50.

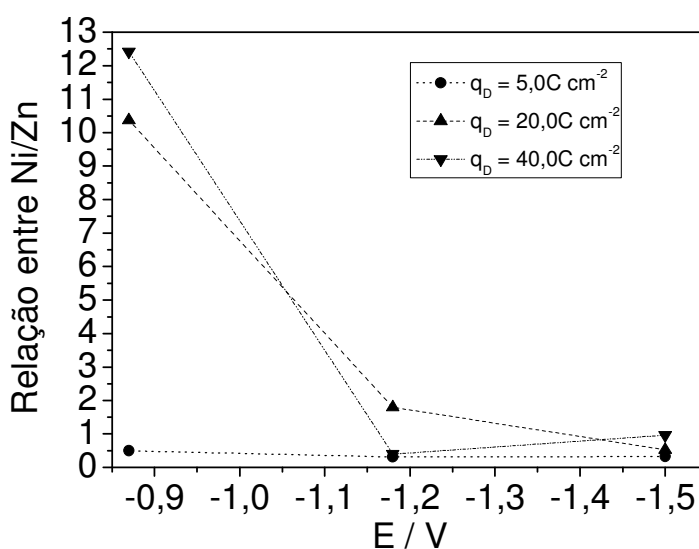


FIGURA 50 - Variação da relação Ni / Zn em função do E_D para diferentes q_D .

Resultados e Discussão

Em relação a variação de E_D é possível observar, para as três cargas estudadas, que a relação Ni/Zn tende a decrescer à medida que E_D torna-se mais negativo. Neste sentido, pode-se afirmar que a % Zn no depósito tende a aumentar à medida que E_D torna-se mais negativo ou ainda, que a %Ni no depósito tende a decrescer nesse sentido.

Também pela análise do gráfico, pode-se observar que, para um determinado E_D , a tendência é que a relação Ni/Zn aumente com o aumento de q_D . Por exemplo, para o E_D -0,87V as relações entre Ni/Zn para as q_D 5,0, 20,0 e 40,0 C cm⁻² são 0,50, 10,37 e 12,42, respectivamente. Isto mostra que com o aumento de q_D ocorre um aumento na %Ni e uma queda na % Zn no depósito.

Além disso, pode-se notar que a razão Ni / Zn foi menor do que 1 para todos os eletrodepósitos obtidos com $q_D = 5,0$ C cm⁻², independentemente do E_D . Portanto, depósitos obtidos sob essas condições são ricos em zinco. Para $q_D = 20,0$ C cm⁻² o depósito obtido em $E_D = -0,87$ V apresenta maior %Ni e os demais maior %Zn. Em contrapartida, verifica-se que para depósitos obtidos com $q_D = 40,0$ C cm⁻² a razão Ni / Zn foi sempre maior que 1. Logo, estes depósitos são ricos em níquel. Estes resultados levam a inferir que a composição dos eletrodepósitos é influenciada tanto pela q_D quanto pelo E_D , podendo-se obter ligas ricas em Zn ou Ni, dependendo desses parâmetros.

A Figura 51(a) e (b) mostra a relação entre a porcentagem de fósforo e a porcentagem de zinco (P / Zn) em função de E_D e q_D .

Pode ser visto pela Figura que, para um determinado E_D , a tendência é que a relação P/Zn cresça com o aumento de q_D . Por exemplo, para o E_D -0,87V as relações entre P/Zn para as q_D 5,0, 20,0 e 40,0 C cm⁻² são 0,14, 4,85 e 9,08, respectivamente. Também é possível observar que à medida que E_D torna-se mais negativo a %P no depósito tende a diminuir e, como já visto na figura 50, nesse sentido a %Zn no depósito tende a aumentar. Este comportamento, de inibição

mútua de deposição entre Zn e P corrobora com resultados reportados na literatura [6,11,12].

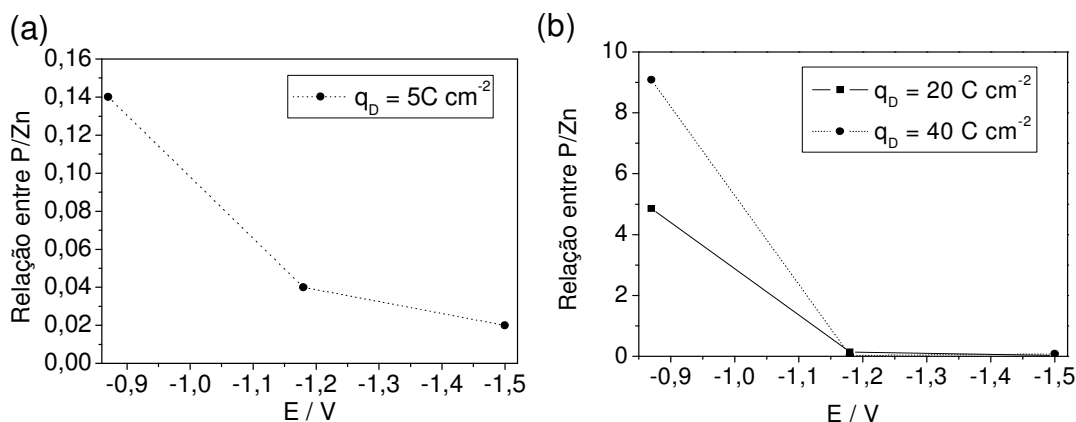
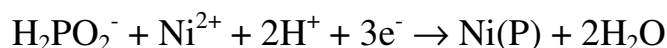


FIGURA 51: Variação da relação P / Zn em função do E_D para diferentes q_D

A literatura ainda reporta que [6, 46], o aumento no valor do pH do meio leva a uma queda no conteúdo de fósforo incorporado a eletrodepósitos de Zn-Ni-P, o que está de acordo com o seguinte mecanismo proposto [43] para deposição de P em meio ácido:



Em nosso trabalho, a queda no teor de P a medida que E_D torna-se mais negativo pode então estar relacionada ao fato de que a RDH nestas condições foi intensa o suficiente para elevar o pH da interface metal/solução produzindo assim depósitos com baixo teor de P.

5.4.3. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Depósitos de Zn-Ni-P obtidos potenciostaticamente em diferentes potenciais (E_D) (-0,87 V, - 1,18 V e -1,50 V) e densidades de carga de deposição (q_D) (5,0 C

Resultados e Discussão

cm^{-2} , $20,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $40,0 \text{ C cm}^{-2}$) foram submetidos a análise de MEV. As figuras 52, 53 e 54 apresentam as imagens obtidas para cada depósito.

Pode-se observar pela figura 52 (a-b) que os depósitos formados apesar de finos, são coalescidos e apresentam alguns cristalitos dispersos de diferentes tamanhos. No entanto, para $E_D = -1,50 \text{ V}$, figura 52 (c), o depósito é formado por uma camada compacta não totalmente coalescida e clusters de cristalitos globulares dispersos de vários tamanhos.

As figuras 53(a)-(f) mostram micrografias, com aumento de 1000X e 5000X, de eletrodepósitos produzidos com $q_D = 20,0 \text{ C cm}^{-2}$.

Observa-se que os depósitos obtidos em $-0,87 \text{ V}$ e $-1,50 \text{ V}$, Fig 53(a-b) e (e-f) são formados por uma primeira camada bastante densa, com rachaduras, e, sobre esta há a presença de clusters de cristalitos grandes. Já o depósito obtido com $E_D = -1,18 \text{ V}$, Figura 53 (c-d), é formado por camadas densas com rachaduras. O mesmo padrão dos depósitos pode ser observado na Figura 54 (c-f), que apresenta os depósitos obtidos em $q_D = 40,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $E_D = -1,18 \text{ V}$ e $-1,50 \text{ V}$. Estes também apresentam uma primeira camada densa com rachaduras, e sobre esta clusters de cristalitos grandes. O depósito obtido em $q_D = 40,0 \text{ C cm}^{-2}$ no $E_D = -0,87 \text{ V}$ (Figura 54 a-b) é formado por uma camada compacta totalmente coalescida com rachaduras.

Resultados e Discussão

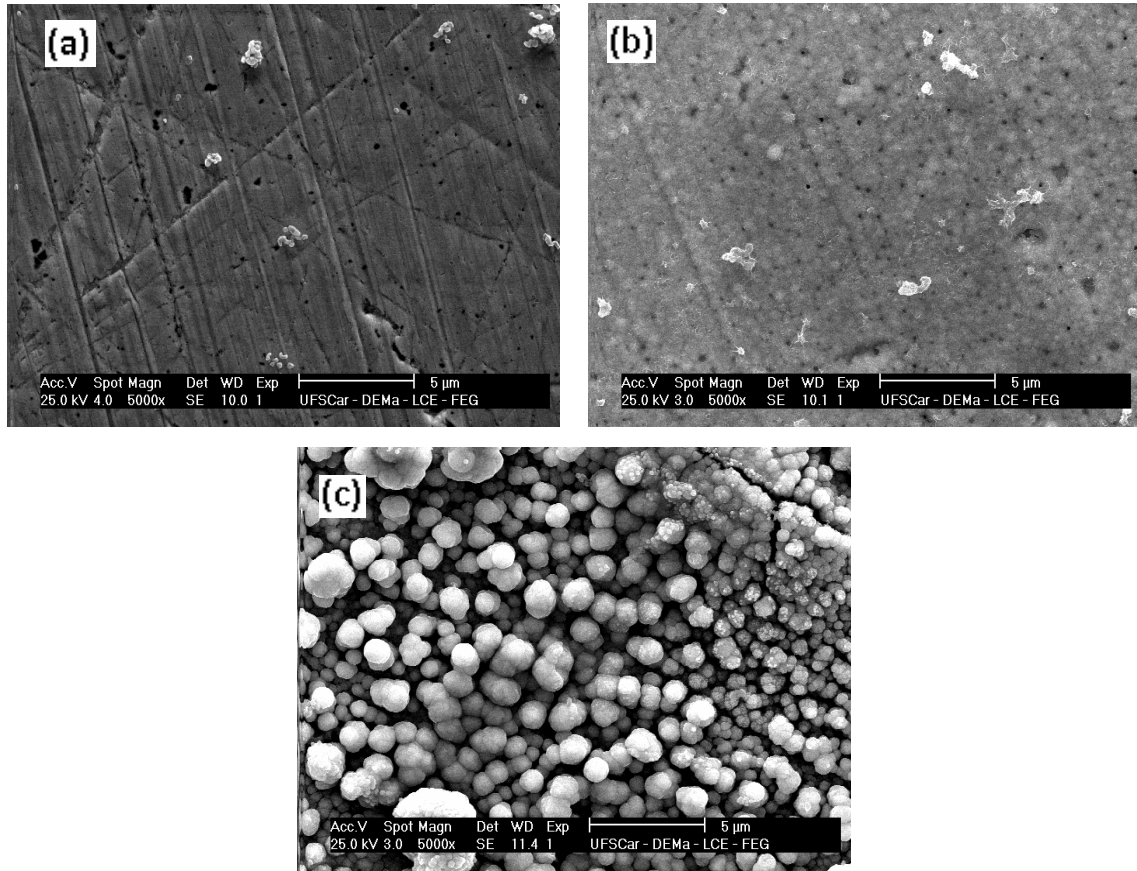


Figura 52: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a)-0,87V, (b)-1,18V, (c)-1,50V. Aumento 5000X.

Resultados e Discussão

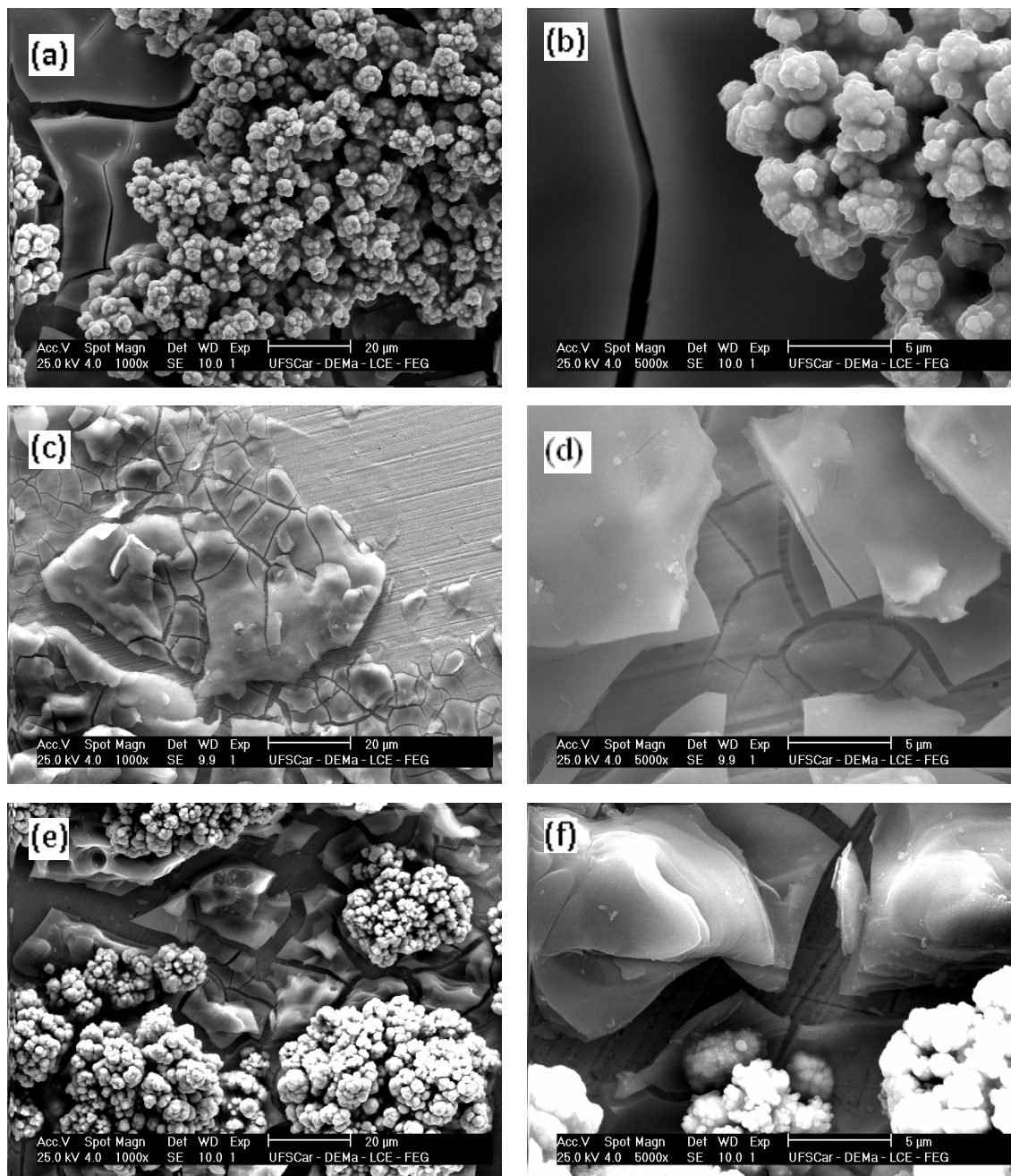


FIGURA 53: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20 C cm^{-2}$ em diferentes E_D : (a e b)-0,87V, (c e d)-1,18V, (e e f)-1,50V. Aumento 1000X e 5000X.

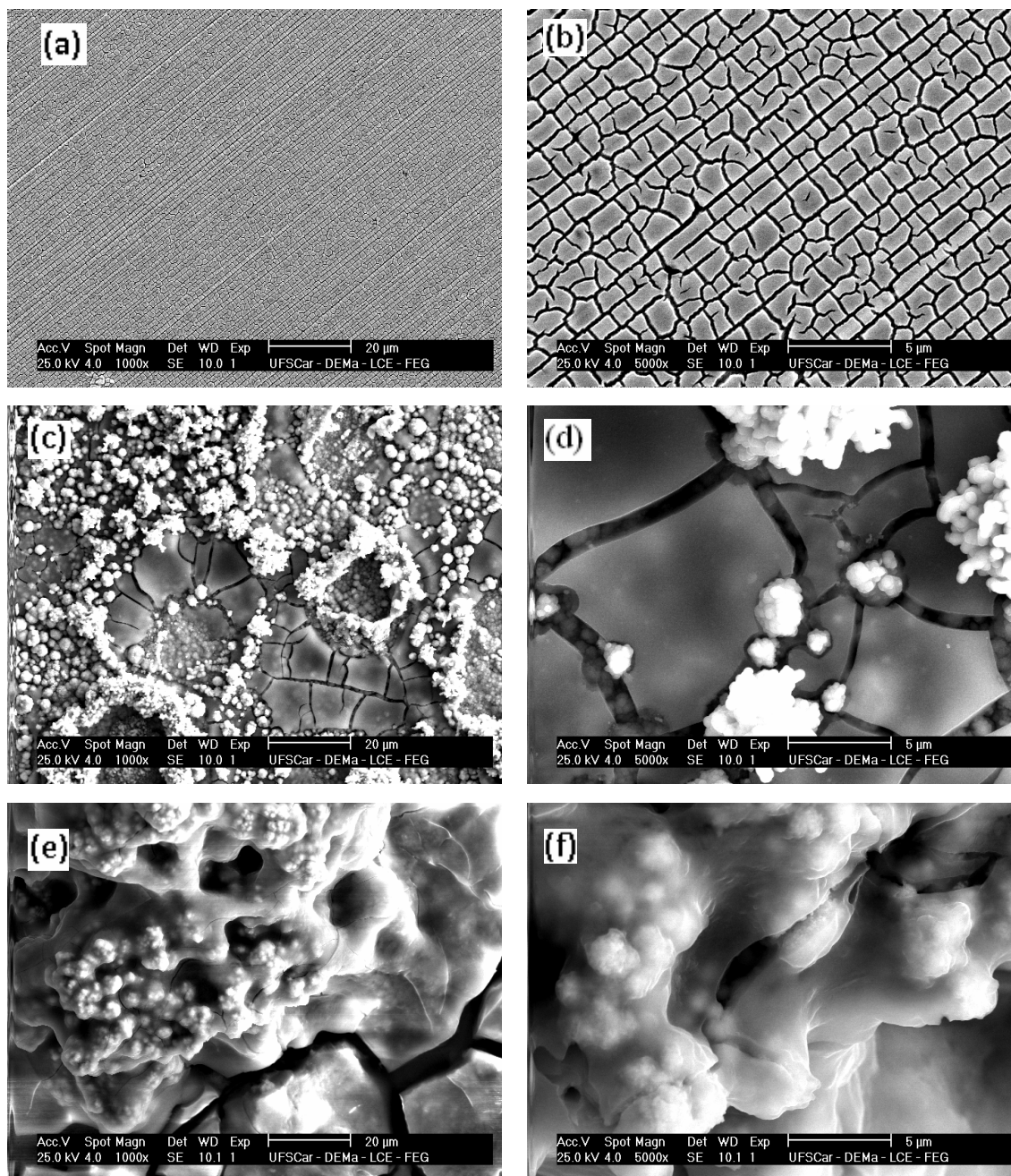


FIGURA 54: MEV dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a e b)-0,87V, (c e d)-1,18V, (e e f)-1,50V. Aumento 1000X e 5000X.

5.4.4. Caracterização estrutural por Difração de Raios-X (DRX)

Depósitos de Zn-Ni-P obtidos potenciostaticamente em diferentes potenciais (E_D) e densidades de carga de deposição (q_D) foram submetidos a análise de DRX

Resultados e Discussão

com o objetivo de avaliar a influência desses parâmetros na estrutura de fase dos mesmos.

As figuras 55-57 mostram os difratogramas para depósitos obtidos em diferentes E_D e q_D . As distâncias cristalográficas observadas foram comparadas com os valores esperados de acordo com JCPDS [70].

Os depósitos de Zn-Ni-P produzidos com $q_D = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ são apresentados na Figura 55.

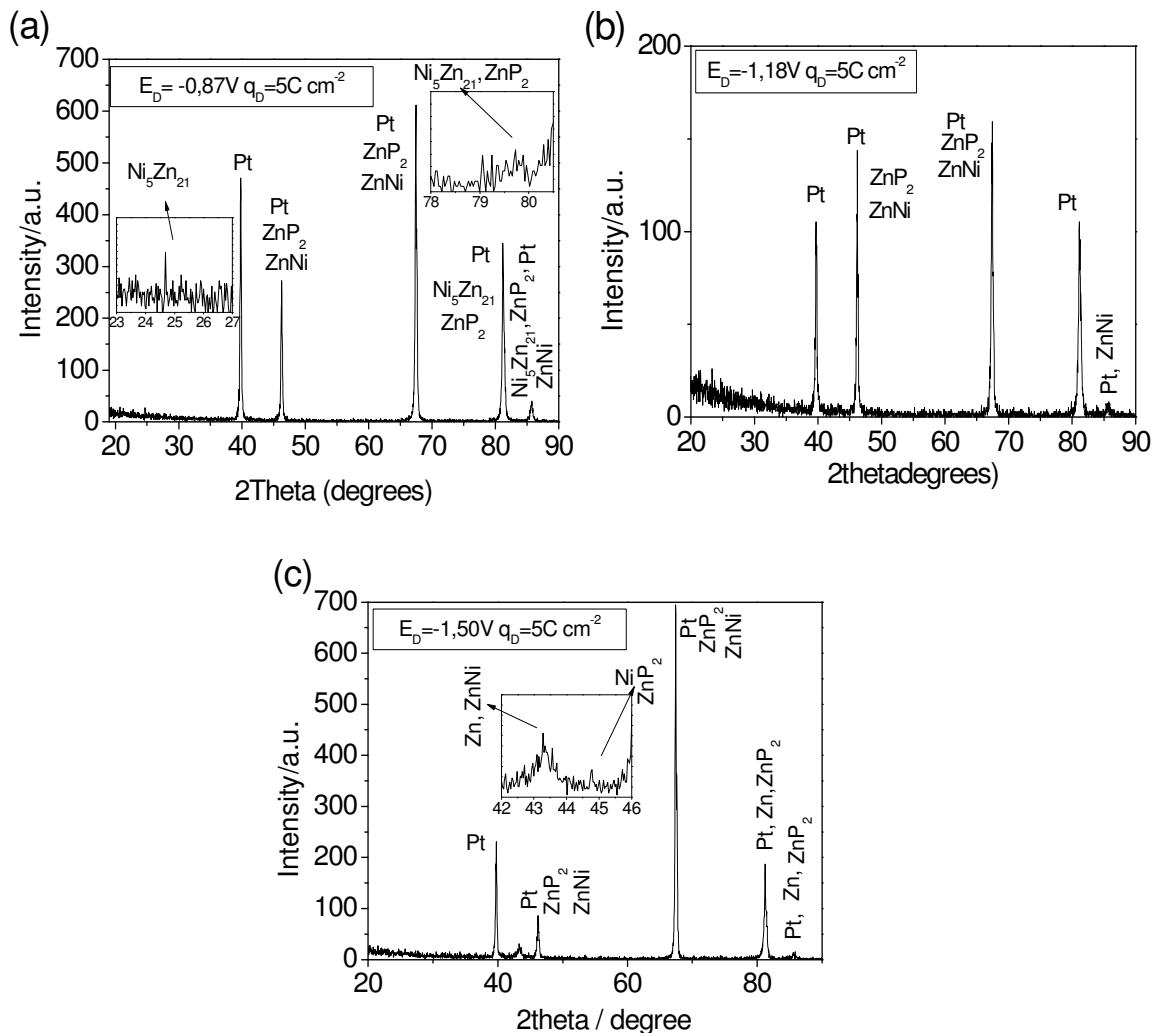


FIGURA 55: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) -0,87V, (b) -1,18V, (c) -1,50V.

O difratograma do eletrodepósito obtido no $E_D = -0,87 \text{ V}$ (Figura 55(a)), apresenta picos de difração referentes às fases Pt, ZnP_2 , ZnNi e $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Já o

Resultados e Discussão

difratograma (Figura 55 (b)) do depósito obtido nesta mesma carga com $E_D = -1,18V$ só não apresenta a fase Ni_5Zn_{21} . Para o eletrodeposição (Figura 55 (c)) obtido no $E_D = -1,50V$ além das fases Pt, ZnP_2 e ZnNi está presente também fase de Zn.

Os difratogramas dos depósitos de Zn-Ni-P obtidos com $q_D = 20,0 C cm^{-2}$ são apresentados na Figura 56.

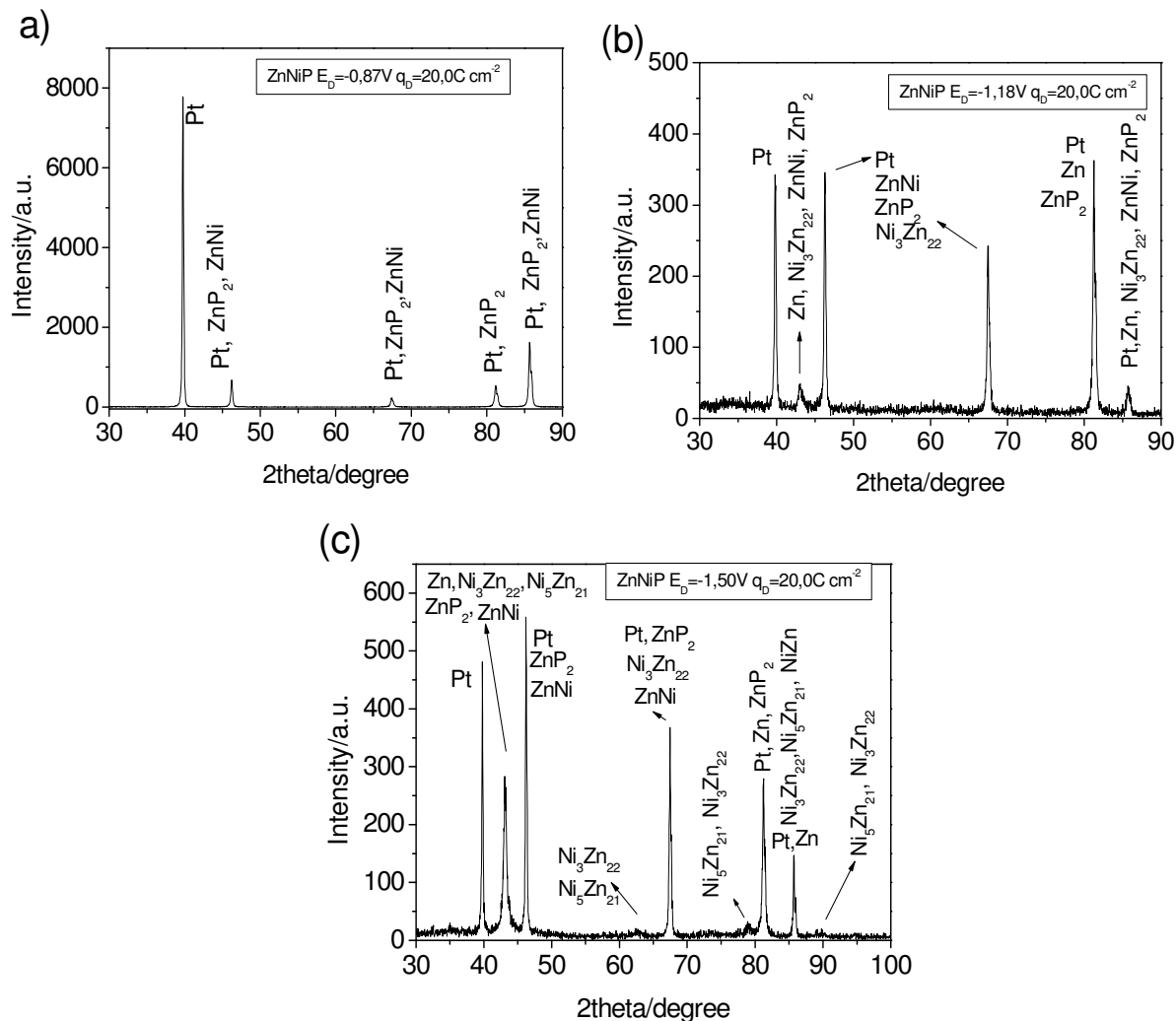


FIGURA 56: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 20,0 C cm^{-2}$ em diferentes E_D : (a) $-0,87V$, (b) $-1,18V$, (c) $-1,50V$.

O difratograma do eletrodeposição produzido no $E_D = -0,87 V$ (Figura 56 (a)), apresenta fases de Pt, ZnP_2 e ZnNi. Além dessas fases, o depósito obtido no $E_D = -1,18 V$, (Figura 56(b)), apresenta também fases de Zn e Ni_3Zn_{22} . Já o depósito

Resultados e Discussão

obtido com $q_D = 20,0 \text{ C cm}^{-2}$ no $E_D = -1,50 \text{ V}$ (Figura (56(c)) apresenta as fases Pt, Zn, ZnNi, ZnP_2 , $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ e $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$).

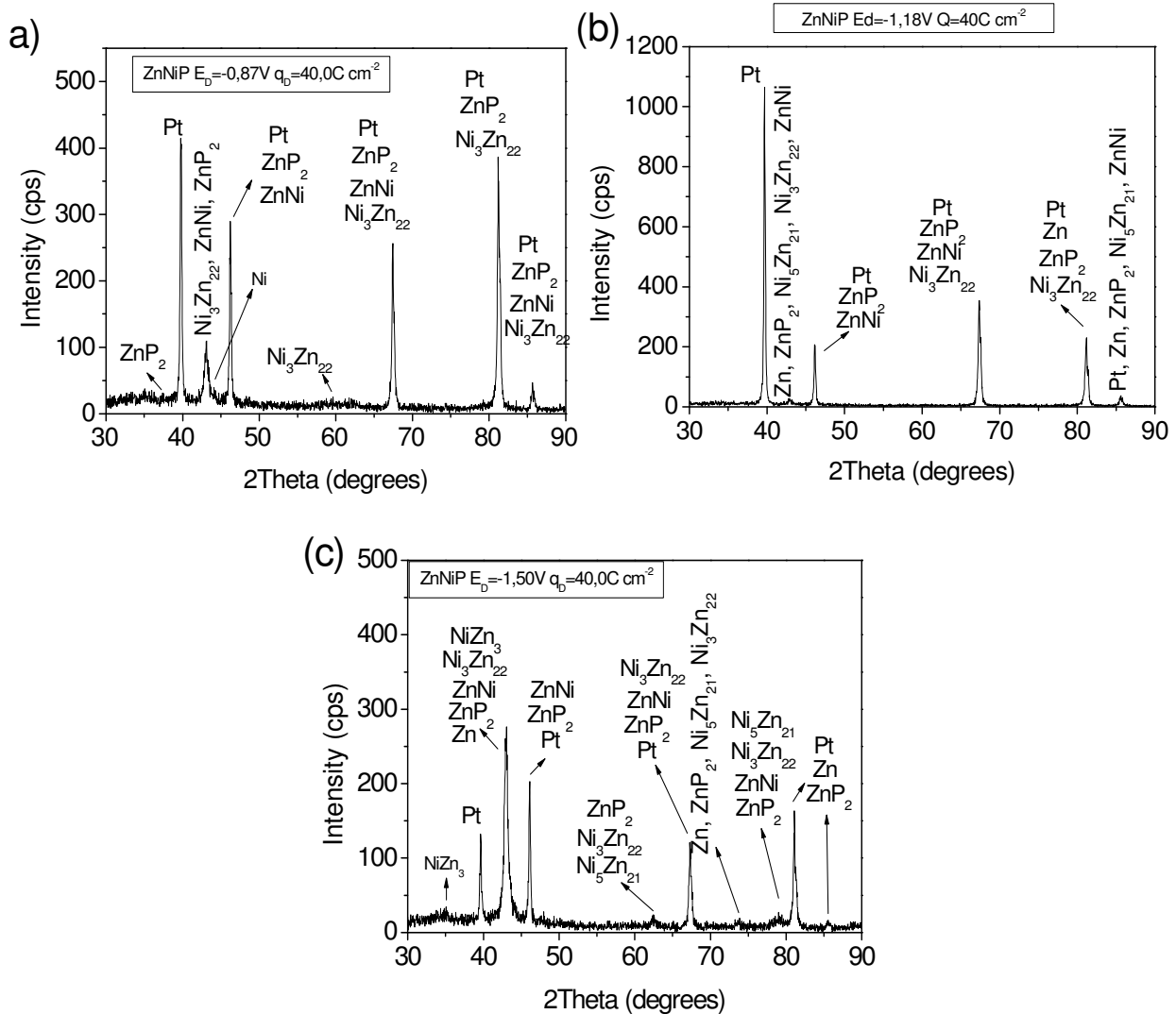


FIGURA 57: DRX dos depósitos obtidos potenciostaticamente com $q_D = 40,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_D : (a) $-0,87 \text{ V}$, (b) $-1,18 \text{ V}$, (c) $-1,50 \text{ V}$.

A Figura 57(a) apresenta o difratograma do depósito obtido no $E_D = -0,87 \text{ V}$ e $q_D = 40,0 \text{ C cm}^{-2}$. As seguintes fases foram identificadas para este depósito: Pt, ZnP_2 , ZnNi, $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$. Para o depósito obtido nesta mesma carga no $E_D = -1,18 \text{ V}$ (Figura 57(b)), além destas fases, estão presentes também fases de Zn e $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Já

para o depósito obtido em $E_D = -1,50V$ (Figura 57(c)) a fase $NiZn_3$ também está presente.

5.4.5. Resumo dos principais resultados

Eletrodepósitos de Zn-Ni-P foram produzidos satisfatoriamente a partir do banho proposto.

O perfil voltamétrico para o banho Zn-Ni-P mostra dois processos catódicos, a onda c_1 e o pico c_2 , ambos associadas à redução simultânea de Zn, Ni e P, e três processos anódicos: a_1 , a_2 e a_3 , atribuídos à dissolução do depósito. Estudos voltamétricos sugerem que deposição UPD de Zn-P ocorre sobre platina. Além disso, curvas voltamétricas dos metais individuais obtidas na ausência e presença de hipofosfito mostram que este composto altera os potenciais e as densidades de corrente de deposição tanto para Zn-P quanto para Ni-P. Ainda através dos estudos voltamétricos pôde-se sugerir que houve a formação da liga Zn-Ni-P uma vez que o intervalo de potencial em que ocorreu a dissolução do eletrodepósito de Zn-Ni-P estava entre o intervalo de potencial de dissolução para Zn-P e Ni-P.

A partir da análise EDS foi possível confirmar a co-deposição de Zn, Ni e P. Além disso, a partir da análise dos eletrodepósitos de Zn-Ni-P produzidos potenciostaticamente, concluiu-se que a composição é influenciada tanto pela q_D quando pelo E_D , podendo-se obter ligas ricas em Zn ou Ni, dependendo desses parâmetros.

SEM mostrou que os eletrodepósitos de Zn-Ni-P apresentam mudanças de morfologia em função de E_D e q_D . Além disso, as imagens mostram que a maioria dos depósitos apresentam trincas.

Os difratogramas dos eletrodepósitos Zn-Ni-P indicaram que estes são formados por uma mistura de fases.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

Para os três banhos propostos foi possível co-depositar Zn e Fe ou Zn e Ni com o metalóide P.

Dos estudos de titulação potenciométrica conclui-se que o banho contendo Zn, Fe e P é estável até $\text{pH} = 3,16$ ou em excesso de NaOH, onde são formados complexos solúveis de Fe-sorbitol e $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Além disso, o banho de deposição contendo Zn, Ni e P é solúvel até $\text{pH} = 6,23$.

As curvas voltamétricas obtidas na ausência e presença de hipofosfito, para os três banhos estudados, mostram que este composto alterou tanto a termodinâmica (potenciais de deposição e dissolução) quanto à cinética (densidades de corrente de deposição e dissolução) do processo de eletrodeposição de Zn-P, Fe-P e Ni-P.

Pelos estudos de MEV foi possível concluir que, os eletrodepósitos de Zn-Fe-P obtidos a partir do banho alcalino por serem, em sua maioria, uniformes e não apresentarem fissuras ou dendritos foram, em geral, de qualidade superior aos depósitos de Zn-Fe-P obtidos a partir do banho ácido e aos depósitos de Zn-Ni-P, os quais apresentaram, em sua maioria, trincas.

A partir das análises de EDX concluiu-se que para os dois sistemas de deposição de Zn-Fe-P existe um potencial crítico de deposição onde as ligas tornam-se ricas em zinco, enquanto que a composição dos eletrodepósitos de Zn-Ni-P é influenciada tanto pela q_D quanto pelo E_D , podendo-se obter ligas ricas em Zn ou Ni, dependendo desses parâmetros. Além disso, para eletrodepósitos produzidos a partir do banho alcalino para deposição de Zn-Fe-P e para depósitos obtidos a partir do banho para deposição de Zn-Ni-P, verificou-se um comportamento de inibição mútua entre Zn e P. Já para o banho ácido de deposição de Zn-Fe-P este comportamento de inibição entre Zn e P não foi observado.

Conclusão

Pela análise de DRX concluiu-se que tanto as ligas Zn-Fe-P quanto ligas as Zn-Ni-P foram formadas por uma mistura de fases.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRENNER, A. "Electrodeposition of Alloys" Principles and Practice, Academic Press, New York, V.1, 1963.
2. LOWENHEIN, F. A. "Modern Electroplating", John Wiley & Sons, New York, 1974.
3. GENTIL, V. "Corrosão", LTC, Rio de Janeiro, 3ª edição, 1996.
4. MOTTATE, T. "Current status of anti-corrosion technology for the automotive Industry". Corrosion Engineering, **735**, 1989.
5. PUSHPAVANAM, M. "Critical review on alloy plating: A viable alternative to conventional plating". Bull. of Electrochem., **559**, 2000.
6. ORDINE, A.P.; D'IAZ, S.L.; MARGARIT, I.C.P.; MATTOS, O.R. "Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties". Electrochimica Acta, **49**, 2004.
7. BOUANANI, M.; CHERKAOUI, F.; FRATESIG, R.; ROVENTI, G.; BARUCCA, G. "Microstructural characterization and corrosion resistance of Ni-Zn-P alloys electrolessly deposited from a sulphate bath". Journal of Applied Electrochemistry, **29**, 1999a.
8. SWATHIRAJAN, S.; MIKHAIL, Y.M. US Patent No. 4,758,479, 1988.
9. KAWASAKI STEEL CORPORATION. "Corrosion-resistant steel strip having Zn-Fe-P alloy electroplated thereon". JP 0125657 A1, 1984.
10. ZECHEVIC, S.K.; ZOTOVIC, J.B.; GOJKOVIC, S.Lj.; RADMILOVIC, V. "Electrochemically deposited thin films of amorphous Fe-P alloy Part I. Chemical composition and phase structure characterization". Journal of Electroanalytical Chemistry, **448**, 1998.
11. AHN, J.G. & LEE, E.C. "A kinetic study on the electrodeposition of Fe-Zn-P ternary alloys". Metals and Materials, **3**, 199.

Referências Bibliográficas

12. ZHANG, Z.; LENG, W.H.; LI, J.F.; ZHANG, J.Q.; WANG, J.M.; CAO, C.N. “Cooperation behavior of iron and phosphorus in electrodeposition of zinc–iron phosphorus coating”. *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 2002.
13. BARBOSA, L.L.; CARLOS, I.A. “Development of a novel alkaline zinc–iron plating bath containing sorbitol and the chemical, physical and morphological characterization of the Zn–Fe films”. *Surface & Coatings Technology*, **201**, 2006.
14. MERTENS, M.L.A.D. “Características do zinco-níquel depositado a partir de eletrólitos alcalinos e ácidos”. *Tratamento de Superfície*, 142: 42, 2007.
15. PLETCHER, D. “Industrial Electroplating”. New York, Chapman & Hall, 1982.
16. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. “Electrochemical Methods – Fundamentals and applications”. New York, John Wiley & Sons, 1980.
17. ATKINS, P.W. “Physical Chemistry”, Oxford University Press, 5ª Ed, 1994.
18. BARBOSA, L. L. Estudo de Um Banho Alcalino Para Deposição de Cobre Tendo Sorbitol Como Agente Complexante. (Supervisor CARLOS I.A.), São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado.
19. OLIVEIRA, E. M. Caracterização Eletroanalítica Do Efeito Do Sorbitol no Banho De Watts Para Deposição De Níquel E Caracterização Morfológica Do Filme De Níquel. (Supervisor CARLOS I.A.), São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2003. Dissertação de Mestrado.
20. <http://pt.wikipedia.org/wiki/sorbitol>, acessado em 01/09/2012.
21. http://www.atanor.com.ar/por/negocios_domesticos/quimicos/productos/sorbitol.php, acessado em 01/09/2012.
22. <http://iconbazaar.com/molecules/carbohydrates/sorbitol.html>

Referências Bibliográficas

23. 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”. *Surface & Coatings Technology*, **200**, 2006.
24. OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A. “Voltammetric and morphological characterization of zinc electrodeposition from acid electrolytes containing boric–polyalcohol complexes”, *J. Appl. Electrochem.*, **38** (2008).
25. PEREIRA, M.S.; BARBOSA, L.L.; SOUZA, C.A.C.; 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.
26. 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.
27. 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.
28. RICH, H.W.; HEGETSCHWEILER, K.; STREIT, H.M.; ERNI, I.; SCHNEIDER, W. “Mononuclear, oligonuclear and polynuclear iron (III) complexes with polyalcohols formed in alkaline aqueous media”. *Inorganica Chimica Acta*, **187**, 1991.
29. WINKLER, H.; MEYER, W.; TRAUTWEIN, A.X.; HEGETSCHWEILER, K.; H. F. NOLTING, H.F. “EXAFS studies on Iron (III) sorbitol complexes” *Physica B* 208&209, 1995.
30. CHEN, D.; MARTELL, A.E.; MOTEKAITIS, R.J.; NIU, S.; MCMANUS, D. “Potentiometric determination of the equilibrium constants for the formation of Fe(III)–sorbitol complexes” *Inorganica Chimica Acta*, **293** (1999).

Referências Bibliográficas

31. VOGEL, A. I.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, Rio de Janeiro, Guanabara dois, 4^a edição, 1981.
32. OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A.; “Study of effect of mannitol on the ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition and structural of the deposit.” *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 2009.
33. OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A.; “ZnNi alloy electrodeposition from acid baths containing sorbitol or glycerol and characterization of ZnNi deposits.” *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 2009.
34. TSURU, T.; KOBAYASHI, S.; AKIYAMA, T.; FUKUSHIMA, H.; GOGIA, S.K.; KAMMEL, R. “Electrodeposition behavior of zinc-iron group metal alloys from a methanol bath” *J. Appl. Electrochem.*, 27:209, 1997.
35. JIMENÉZ, A.SCHMIDT,H. “Propriedades e aplicações técnicas dos processos zinco-liga” *Tratamento de Superfícies*, 120:26, 2003.
36. LAN, C.J.; LIU, W.Y.; KE, S.T.; CHIN, T.S. “Potassium salt based alkaline bath for deposition of Zn–Fe alloys”. *Surface & Coatings Technology*, **201**, 2006.
37. AKIYAMA, T.; FUKUSHIMA, H. “Recent Study on the Iron-group Metal Alloys” *ISIJ International*, 32: 7, 1992.
38. SOTSKAYA, N. V.; DOLGIKH, O. V. “Kinetics of cathodic reduction of hypophosphite nions in aqueous solutions”. *Russian Journal of Electrochemistry*, 41:12, 2005.
39. ZELLER, R.L. &LANDAU, U. “Electrodeposition of Ni-P amorphous alloys-modeling and experimental verification”. *Electrochemical Society*, Princeton, New York p.322-337, 1998.
40. CARLOS, I.A.; CARLOS, R.M.; CARUSO, C.S. “Chemical, physical and morphological characterization of the electrodeposited iron fragile layer on aluminum substrate” *J. Pauer Sources*, 69:35, 1997.

Referências Bibliográficas

41. CARLOS, I. A., CARUSO, C.S. “Electrodeposition fo iron fragile layer on nickel substrate with emphasis on iron power production”. *J. Power Sources*, 73:199, 1998.
42. HAMID, Z.A.; GHANEM, W.A.; ENIN, S.A.A. “Process aspects of electroless deposition for nickel–zinc–phosphorous alloys”. *Surf. Interface Anal.*, **37**, 2005.
43. SWATHIRAJAN, S.; MIKHAIL, Y. M.; “Rotating cylinder electrode study of the electrodeposition of new corrosion-resistant nickel-zinc-phosphorus alloys”. *J. Electrochem. Soc.*, 136:8, 1989.
44. VEERARAGHAVAN, B.; HARAN, B.; KUMARAGURU, S.P.; POPOV, B. “Corrosion protection of steel using nonanomalous Ni-Zn-P coatings”. *Journal of the Electrochemical Society*, 150: 4, (2003).
45. VALOVA, E.; GEORGIEV, I.; ARMYANOV, S.; DELPLANCKE, J.-L.; TACHEV, D.; TSACHEVA, TS.; DILLEB, J. “Incorporation of Zinc in Electroless Deposited Nickel-Phosphorus Alloys”. *Journal of The Electrochemical Society*, 148:4 (2001).
46. BOUANANI, M.; CHERKAOUI, F.; CHERKAOUI, M.; BELCADI, S.; FRATESI, R.; ROVENTI, G. “Ni-Zn-P alloy deposition from sulfate bath: inhibitory effect of zinc”. *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 1999b.
47. BACHVAROV, V.; PESHOVA, M.; VITKOVA, S.; BOSHKOV, N. “Electrodeposition, structure and composition of ternary Zn-Ni-P alloys”. *Materials Chemistry and Physics*, 136, 2012.
48. POURBAIX, M. “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, v. 3, Marcel Dekker, New York, 1975.
49. MULLER, C.; SARRET, M.; BENBALLA, M. “Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath”. *J. of Electroan. Chem.*, 519:85, 2002.

Referências Bibliográficas

50. PUSHPAVANAM, M.; BALAKRISHNAM, K. “Zinc-nickel alloys electrodeposition from uncomplexed acid bath”. *J. Appl. Electrochem.*, 26:283, 1996.
51. 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.
52. BARBOSA, L.L. Estudo de Um Banho Alcalino Para Deposição de Cobre Tendo Sorbitol Como Agente Complexante. (Supervisor CARLOS I.A.), São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2001. Tese de doutorado.
53. OLIVEIRA, E. M. Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga Zn-Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes Zn-Ni. (Supervisor CARLOS I.A.), São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008. Tese.
54. PASTA, M.; RUFFO, R.; FALLETTA, E.; MARI, C.M.; PINA, C.D. “Alkaline glucose oxidation on nanostructured gold electrodes”. *Gold Bulletin*, 43:1, 2010.
55. DE CARVALHO, M.F.; BARBANO, E.P.; CARLOS. I.A. “Influence of disodium ethylenediaminetetraacetate on Zinc Electrodeposition Process and on the Morphology, Chemical Composition and Structure of the Electrodeposits”. *Electrochim. Acta*, 109:798, 2013
56. NICOL, M.J.; PHILIP, H.I. “Underpotential deposition and its relation to the anomalous deposition of metals in alloy”. *J. Electroanal. Chem.*, 663:98, 2011.
57. WIJENBERG, J.H.O.J.; STEVELS, J.T.; DE WIT, J.H.W. “Galvanic coupling of zinc to steel in alkaline solutions”. *Electrochimica Acta*, 43:649, 1997.

Referências Bibliográficas

58. ORTIZ-APARICIO, J.L.; MEAS, Y.; TREJO, G.; ORTEGA, R.; CHAPMAN, T.W.; CHAINET, E. "Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes". *Journal of Applied Electrochemistry*, 43:289, 2013.
59. ORTIZ-APARICIO, J.L.; MEAS, Y.; TREJO, G.; ORTEGA, R.; CHAPMAN, T.W.; CHAINET, E.; OZIL, P. "Effect of quaternary ammonium compounds on the electrodeposition of ZnCo alloys from alkaline gluconate baths". *Journal of The Electrochemistry Society*, 155:167, 2008.
60. ORTIZ-APARICIO, J.L.; MEAS, Y.; TREJO, G.; ORTEGA, R.; CHAPMAN, T.W.; CHAINET, E.; OZIL, P. "ZnCo-electrodeposition baths based on alkaline chloride-gluconate electrolytes containing quaternary ammonium compounds". *Journal of the Electrochemistry Society*, 156:205, 2009.
61. TITOVA, V.N.; JAVICH, A.A.; PETROVA, N.V.; KAZAKOV, V.A.; BIALLOZOR, S. "Studies on electrodeposition of zinc from alkaline electrolyte with surfactants". *Bulletin of Electrochemistry*, 16:425, 1995.
62. ORTIZ-APARICIO, J.L.; MEAS, Y.; TREJO, G.; ORTEGA, R.; CHAPMAN, T.W.; CHAINET, E.; OZIL, P. "Effect of Cl⁻ ions and benzylideneacetone/ethanol on the underpotential deposition of zinc in acidic media: cyclic voltammetry and EQCM studies". *Electrochimica Acta*, 52:4742, 2007.
63. MALEEVA, E.A.; PEDAN, K.S.; PONJOMAREV, I.I. "The underpotential deposition of zinc on iron from an alkali zincate electrolyte in the presence of an organic additive". *Russian Journal of Electrochemistry*, 32:1380, 1996.
64. ORTIZ-APARICIO, J.L.; MEAS, Y.; TREJO, G.; ORTEGA, R.; CHAPMAN, T.W.; CHAINET, E.; OZIL, P. "Effect of aromatic aldehydes on the electrodeposition of ZnCo alloy from cyanide-free alkaline-gluconate electrolytes". *Journal of Applied Electrochemistry*, 41:669, 2011.
65. GERISCHER, H.; TOBIAS, C.W. "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering". Wiley-Interscience, New York, V.11, 1987.

Referências Bibliográficas

66. TRASATTI, S. “Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”. Wiley-Interscience, New York, V. 10, 1977.
67. KOLB, D.M.; PRZASNYSKI, M.; GERISCHER, H. “Underpotential deposition of metals and work function differences”. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 54:25, 1974.
68. MAMANTOV, G.; MANNING, D.L.; DALE, J.M. “Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 9, 1965.
69. BERZINS, T.; DELAHAY, P. “Oscillographic Polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrodes”. *Journal of the American Chemical Society*, 75, 1953.
70. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, Powder Diffraction File-PDF2. Database Sets 1-49, ICDD, Pennsylvania, 2000 (CDROM).
71. OLIVEIRA, E.M.; CARLOS, I.A. “Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol”. *Surface & Coatings Technology*, **206**, 2011.
72. FONSECA, I.; LOPES, M. I. S.; SANTOS J. L.; PROENÇA. L. “Electro-oxidation of D-sorbitol on platinum in perchloric medium: a voltammetric study”. *Electrochimica Acta*, 40:17, 1995.
73. PROENÇA, L.; LOPES, M.I.S.; FONSECA, I.; KOKOH, K.B.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. “Electrocatalytic oxidation of D-sorbitol on platinum in acid medium: analysis of the reaction products”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **432**, 1997.
74. SARABY-REINTJES A.; FLEISCHMANN, M. “ Kinetics of electrodeposition of nickel from Watts baths”. *Electrochimica Acta*, 29:4, 1984.
75. SARABY-REINTJES A.; FLEISCHMANN, M. “The simultaneous deposition of nickel and hydrogen on vitreous carbon”. *Electrochimica Acta*, 29:1, 1984.