

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PREPARAÇÃO E ESTUDO ELETROQUÍMICO DE ZINCO
SOBRE AÇO CFF E EFEITO DE HIDROGÊNIO GERADO *IN
SITU.***

JOSÉ ANTONIO AVELAR BAPTISTA

DOUTORADO EM QUÍMICA

2011

JOSÉ ANTONIO AVELAR BAPTISTA

**PREPARAÇÃO E ESTUDO ELETROQUÍMICO DE ZINCO SOBRE
AÇO CFF E EFEITO DE HIDROGÊNIO GERADO *IN SITU*.**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita
Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara.

Co-orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Araraquara

2011

JOSÉ ANTONIO AVELAR BAPTISTA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 21 de outubro de 2011.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



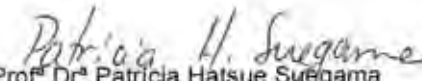
Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
Faculdade de Engenharia – UNESP, Guarantiguetã



Prof. Dr. Zeki Naal
Faculdade de Ciências Farmacêuticas –USP, Ribeirão Preto



Dr. Roberto Garcia
General Motors do Brasil – GM, São Caetano do Sul



Prof.ª Dr.ª Patricia Hatsue Sugama
Universidade Federal da Grande Dourados – UGD, Dourados-MS

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Cecílio Sadao Fugivara e Assis Vicente Benedetti, pela confiança, amizade e ensinamentos durante esses anos.

Aos amigos e colegas de trabalho: Patrícia, Adriano, Fabíola, Dilton, Rodrigo pela convivência e companheirismo.

Aos funcionários do Departamento de Físico Química do Instituto de Química: Maria Helena, Sebastião e Neide pela amizade, boa vontade e principalmente pela ajuda que sempre me dispensaram.

Às funcionárias da seção de Pós-Graduação pela dedicação, eficiência e simpatia.

Aos funcionários e amigos desta Instituição que colaboraram direta ou indiretamente com o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família que sempre me apoiou todo o tempo dedicado a esse trabalho.

Aos colegas de trabalho: Prof^a. Ayd, Prof^a Raquel, Prof^a Letícia, Prof. André Müller pela amizade, companheirismo e confiança.

Principalmente, a minha companheira Lidiana que esteve ao meu lado nos momentos mais complicados, sempre me apoiando e me dando força para terminar esse trabalho.

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À UNIGRAN pelo apoio financeiro e moral.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome Jose Antonio Avelar Baptista
Nascimento 22/10/1970 – Campo Grande/MS – Brasil
CPF 52923932153

Formação Acadêmica/Titulação

- 2007** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: PREPARAÇÃO E ESTUDO ELETROQUÍMICO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO SOBRE AÇOS E EFEITO DE HIDROGÊNIO GERADO IN SITU.
Orientador: Assis Vicente Benedetti
- 1996 – 1998** Mestrado em Química.
Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, Brasil
Título: Inibidores de corrosão, Ano de obtenção: 1998
Orientador: Almir Spinelli
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 1992 – 1995** Graduação em QUÍMICA.
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, Campo Grande, Brasil

Atuação profissional

2001 Centro Universitário da Grande Dourados – UNIGRAN

Vínculo institucional

2006 – Atual Vínculo: Horista , Enquadramento funcional: Professor Universitário , Carga horária: 40, Regime: Integral

Atividades

06/2006 – Atual Pesquisa e Desenvolvimento, Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde
Linhas de Pesquisa:
Físico-Química

06/2006 – Atual Projetos de pesquisa, Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde
Participação em projetos:
Estudo Eletroquímico do Fungicida Trifloxystrobin em eletrodos de ouro e carbono

02/2006 – Atual Graduação, Farmácia
Disciplinas Ministradas:
Química Analítica Qualitativa – Farmácia , Química Geral – Farmácia , Química Inorgânica – Farmácia

2. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – UEMS

Vínculo institucional

2005 – 2007 Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Professor Colaborador , Carga horária: 36, Regime: Parcial

Atividades

04/2005 – 03/2007 Graduação, Química
Disciplinas Ministradas:
Química Geral Experimental , Mineralogia , Química Inorgânica I , Química Inorgânica II

3. Faculdades Estácio de Sá – FES

Vínculo institucional

2001 – 2006 Vínculo: Celetista , Enquadramento funcional: Professor de Química , Carga horária: 16, Regime: Parcial

Atividades

03/2001 – 01/2006 Graduação, Farmácia Bioquímica e Industrial

Disciplinas Ministradas:

Química Analítica Qualitativa , Química Geral , Química Inorgânica

Produção bibliográfica

1. Artigos completos publicados em periódicos

BAPTISTA, J. A. A.; AKITA, A. H.; FERREIRA, E. A.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Um sistema para aquecimento de células eletroquímicas de baixo custo. **Química Nova. Submetido**

2. TRABALHOS COMPLETOS APRESENTADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

BAPTISTA, J. A. A.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Deposição de zinco sobre aço CFF em soluções contendo íons nitrato em soluções com diferentes valores de pH. Voltametria Cíclica. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31., 2008, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: SBQ, 2008.

BAPTISTA, J. A. A.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Deposição de zinco sobre aço CFF em soluções contendo íons citrato em soluções com diferentes valores de pH. Voltametria Cíclica. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 17., 2009, Fortaleza. **Anais...** São Paulo: SIBEE, 2009.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a permeação de hidrogênio no aço CFF durante a eletrodeposição de zinco em diferentes soluções de eletrodeposição, densidade de corrente e o tempo. Estes estudos foram feitos empregando-se as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria do hidrogênio permeado em um eletrodo bipolar, microscopias óticas e de varredura eletrônica. As voltametrias cíclicas foram feitas para analisar o comportamento do aço diante das soluções empregadas para a eletrodeposição e para determinar o comportamento dos depósitos de zinco formados em diferentes banhos em solução tampão borato (pH 8,4). Observou-se que as soluções de eletrodeposição de zinco que continham citrato de sódio (NaCit), os voltamogramas cíclicos não mostraram a região de oxidação do zinco eletrodepositado e respectiva oxidação, indicando que o íon zinco está na forma de um complexo estável, o que dificulta a deposição de zinco, tornando o depósito mais compacto. A maioria dos voltamogramas cíclicos dos revestimentos de zinco sobre aço CFF mostrou a presença de um pico em torno de -1,0 V, que foi relacionado à deposição do zinco. Em potenciais mais positivos após a deposição do zinco ocorre oxidação da superfície formando um óxido que bloqueia a superfície do eletrodo, porém em este fenômeno não é observado após a formação do depósito para soluções que contém citrato de sódio (NaCit). As imagens de MEV dos depósitos mostraram diferentes morfologias dos depósitos de zinco nos banhos estudados, que dependem da corrente aplicada e do tempo de deposição. A composição do banho também influencia na morfologia dos depósitos obtidos, sendo que, entre as soluções estudadas, a que continha somente citrato de sódio, sulfato de zinco e cloreto de potássio em sua composição formaram depósitos mais compactos, aderentes e menos rugosos. O crescimento e a formação dos revestimentos foram observados *in situ* por imagens de microscopia ótica, mostrando que a corrente de deposição influencia na formação de bolhas de hidrogênio logo que começa a aplicação de corrente para a deposição, e, conseqüentemente, na morfologia do depósito formado, devido às alterações do pH na superfície do aço CFF. O aumento da densidade de corrente de deposição reduz o tempo de eletrólise, mas não produz depósito eficiente. As permeações do hidrogênio mostraram que o revestimento de zinco diminui a velocidade de permeação do hidrogênio no aço quando comparadas com as permeações obtidas no aço CFF sem o depósito de zinco. Ainda, observou-se que a solução de deposição contendo sulfato de zinco, cloreto de potássio e citrato de sódio apresentou uma diminuição do valor estimado para o coeficiente de difusão de hidrogênio em relação as demais soluções estudadas, incluindo a formação de um depósito mais compacto.

Palavras-chave: aço CFF, zinco, eletrodeposição, permeação de hidrogênio, citrato de sódio.

ABSTRACT

In this work, the hydrogen permeation into CFF steel, during the zinc electrodeposition, was studied using different baths, current densities and deposition time. These studies were carried out by employing the following techniques: cyclic voltammetry, chronoamperometry of the permeated hydrogen in a bipolar electrode, optical and electronic microscopy. The cyclic voltammetry was conducted in order to analyze the steel behavior with relation to the utilized solutions for its electrodeposition and also to determine the behavior of the formed zinc deposits in different baths in borate buffer solution (pH 8.4). It was observed that cyclic voltammograms for the solutions of zinc electrodeposition containing sodium citrate (NaCit) did not show the region corresponding to the oxidation of electrodeposited zinc, indicating that the zinc ion is forming a stable complex. In this situation, the complex hinders the zinc deposition and therefore the deposit becomes more compact. Most of cyclic voltammograms for zinc coatings into CFF steel exhibited the presence of a peak at about -1.0 V, which is related to the zinc deposition. At more positive potentials after the zinc deposition, it takes place surface oxidation, forming an oxide that blocks the electrode surface. However, this phenomenon is not noticed after the deposit formation for solutions containing sodium citrate (NaCit). The SEM images of the zinc deposits presented different morphologies depending on the bath, applied current density and deposition time. The bath composition also influences on the obtained deposits morphology, where the bath containing only sodium citrate, zinc sulfate and potassium chloride formed more compact, adherent and less rough deposits. The growth and formation of the zinc coatings were observed in situ by optical microscopy, showing that the deposition current influences on the formation of hydrogen bubbles right after the current application and consequently on the deposit morphology, due to the pH changes on the CFF steel surface. The increase in the current density reduces the electrolysis time; however, it does not lead to an efficient deposit. The hydrogen permeation study showed that the zinc coating decreases the hydrogen permeation velocity into the steel when compared to that of CFF steel with no zinc deposit. In addition, it was noticed that the bath containing zinc sulfate, potassium chloride and sodium citrate presented a decrease of the estimated value for the hydrogen diffusion coefficient with respect to the other baths. Moreover, this bath led to the formation of a more compact deposit.

Keywords: CFF steel, zinc, electrodeposition, hydrogen permeation, sodium citrate

LISTA DE FIGURAS

| | | Página |
|------------------|---|--------|
| Figura 1 | Variação da concentração de hidrogênio gerado potenciostaticamente (a) e, corrente anódica de permeação de hidrogênio através da membrana em condições de fluxo constante (b) ⁴³ | 46 |
| Figura 2 | Diagrama de Pourbaix para o sistema zinco-água, a 25°C | 54 |
| Figura 3 | (a) Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas. (a) eletrodo de trabalho; (b) eletrodo auxiliar (espiral de platina); (c) eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl 3 mol L ⁻¹); (d) capilar de Luggin. (b) Célula eletroquímica utilizada para as medidas de microscopia ótica <i>in situ</i> ⁷⁷ . | 59 |
| Figura 4 | Célula de permeação de hidrogênio | 61 |
| Figura 5 | : Voltamogramas cíclicos para aço CFF em solução de NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 5,0, v = 10 mV s ⁻¹ | 66 |
| Figura 6 | Voltamogramas cíclicos para aço CFF em solução 1, em pH 5, em diferentes intervalos de varredura de potencial. v = 10 mV s ⁻¹ . | 67 |
| Figura 7 | Voltamogramas cíclicos para aço CFF em solução de ZnSO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e ácido cítrico 0,07 mol L ⁻¹ em diferentes intervalos de varredura. v = 10 mV s ⁻¹ , pH 5,0. | 68 |
| Figura 8 | Voltamogramas cíclicos para aço CFF em solução de ácido cítrico 0,07 mol L ⁻¹ , pH 5,0 e v = 10 mV s ⁻¹ . | 69 |
| Figura 9 | Voltamogramas cíclicos de aço CFF em pH 5,0 em diferentes soluções: (a) solução 1; (b) solução 2; (c) solução 3; (d) solução 4. v = 5 mV s ⁻¹ . | 71 |
| Figura 10 | Voltamogramas cíclicos do aço CFF em solução contendo ZnSO ₄ 0,83 mol L ⁻¹ , Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,09 mol L ⁻¹ e NH ₄ Cl 0,3 mol L ⁻¹ : (c1) sem inibidor; (c2) com inibidor (hexametiltetramina) 0,35%, v = 5 mV s ⁻¹ . | 72 |
| Figura 11 | Voltamogramas cíclicos do aço CFF em solução contendo ZnSO ₄ 0,834 mol L ⁻¹ , MgSO ₄ 0,25 mol L ⁻¹ e NH ₄ Cl 0,3 mol L ⁻¹ : (a) sem inibidor; (b) com inibidor (hexametilenotetramine) 0,35%, v = 5 mV s ⁻¹ . | 73 |
| Figura 12 | Voltamogramas cíclicos do aço CFF em diferentes soluções com pH 5,0. (a) solução 1; (b) solução 2; (c) solução 9, v = 5 mV s ⁻¹ . | 74 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 13 | Voltamogramas cíclicos de aço CFF em diferentes soluções em pH 5,0: (a) solução 2; (b) solução 3; (c) solução 4. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 76 |
| Figura 14 | Voltamogramas cíclicos de aço CFF em diferentes soluções mantendo o pH 5,0 constante, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 77 |
| Figura 15 | Voltamogramas cíclicos em tampão borato, pH 8,4. (a) depósito formado através de eletrodeposição de zinco a partir da solução 1, aplicando-se $-10 \text{ mA cm}^{-2}/15$ minutos; (b) aço CFF; (c) zinco puro. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 80 |
| Figura 16 | Imagens MEV do depósito de zinco obtido da solução 1, pH 5,0, (a) aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$; (b) aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$ à 22°C . Magnificação: 1000x. | 81 |
| Figura 17 | Voltamogramas cíclicos dos depósitos de Zn sobre aço CFF obtidos em tampão borato, pH 8,4. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 82 |
| Figura 18 | Imagens de MEV do depósito de zinco obtido através de eletrodeposição a partir da solução 2 contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_3\text{BO}_3$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}/\text{NaCit}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}/\text{KCl}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (solução 2), pH 5, (a) aplicando-se $i_{\text{cat}} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 15 min; (b) aplicando-se $i_{\text{cat}} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 min. Magnificação: 1000x. | 83 |
| Figura 19 | Voltamogramas cíclicos dos depósitos de Zn sobre aço CFF em tampão borato, pH 8,4. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ | 84 |
| Figura 20 | Imagens de MEV do depósito de zinco obtido da solução 3, contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{NaCit}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}/\text{KCl}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0 aplicando-se (a) $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$; (b) $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$, à 22°C . Magnificação: 1000x. | 86 |
| Figura 21 | Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF. (b) zinco puro. (c) depósito formado pela eletrodeposição de zinco a partir da solução 5 aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$; (d) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 5 aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$, em pH 4,5. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 87 |
| Figura 22 | Voltametria cíclica em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF. (b) zinco puro. (c) depósito formado pela eletrodeposição de zinco a partir da solução 7, pH 6,0, aplicando-se $-10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$; (d) depósito formado pela eletrodeposição de zinco a partir da solução 6 aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 88 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 23 | Voltamograma cíclico em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF. (b) zinco puro. (c) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 7, aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$; (d) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 8, aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$; (e) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 7, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min. (f) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 8, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$ $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 89 |
| Figura 24 | Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF; (b) zinco puro; (c) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 9 aplicando-se $-10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 90 |
| Figura 25 | Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF; (b) zinco puro.; (c) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 9, em pH 5,0, aplicando-se -10 mA cm^{-2} por um tempo de 15 min. (d) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 1, aplicando-se -10 mA cm^{-2} por um tempo de 15 min, em pH 5,0. $V = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 91 |
| Figura 26 | Voltamogramas cíclicos do depósito de zinco obtido em pH 5,0 em diferentes soluções de eletrodeposição, $i_{cat} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min. (a) solução 3; (b) solução 4; (c) solução 2, em pH 5,0. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 92 |
| Figura 27 | Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão borato (pH 8.4), dos depósitos de zinco sobre aço CFF, em pH 5,0, aplicando-se $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min: (a) solução 1; (b) solução 2; (c) solução 3 e (d) solução 9. | 93 |
| Figura 28 | Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco obtidos aplicando-se $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 min em diferentes banhos: (a) solução 2; (b) solução 3; (c) solução 4. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 94 |
| Figura 29 | Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco obtidos aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 min em diferentes soluções: (a) solução 5 e (b) solução 6. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 95 |
| Figura 30 | : Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco sobre aço CFF obtidos aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 min: (a) solução 7 e (b) solução 8. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 96 |
| Figura 31 | Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco obtidos a partir da solução 1, aplicando-se: (a) $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min.; (b) $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 97 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Figura 32 | Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco obtidos a partir da solução 2, aplicando-se: (a) $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min.; (b) $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min.. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 98 |
| Figura 33 | Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco sobre aço CFF obtidos a partir da solução 3, aplicando-se: (a) $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min. (b) $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 99 |
| Figura 34 | Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco sobre aço CFF obtidos a partir das soluções 5 e 8 aplicando-se: (a) $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min; (b) $i_{cat} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. | 100 |
| Figura 35 | Imagens MEV do depósito de zinco obtido da solução 1 contendo ZnSO_4 0,1 M/ H_3BO_3 0,2M/KCl 0,2M, pH 5,0 aplicando-se $i = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 15 minutos, 500X. (a) 22°C, (b) 40°C e (c) 60°C | 103 |
| Figura 36 | Imagens MEV do depósito de zinco obtido a partir da solução 1 contendo ZnSO_4 0,1 mol L^{-1} / H_3BO_3 0,2 mol L^{-1} /KCl 0,2 mol L^{-1} , pH 5,0 aplicando-se $i_{cat} = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 15 min. Magnificação: 500x. (a) 22°C (b) 40°C e (c) 60°C. | 104 |
| Figura 37 | Imagens MO (magnificação: 80x) do depósito de zinco sobre aço CFF obtido a partir da solução 1 contendo ZnSO_4 0,1 mol L^{-1} , H_3BO_3 0,2 mol L^{-1} e KCl 0,2 mol L^{-1} , em pH 5,0, aplicando-se $i_{cat} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ em diferentes tempos de eletrólise/s: (a) 0; (b) 20; (c) 40; (d) 300; (e) 600 e (f) 900, à 22°C. | 106 |
| Figura 38 | Imagens MO (magnificação: 80x) do depósito de zinco sobre aço CFF obtido a partir da solução 3 contendo ZnSO_4 0,1 mol L^{-1} , NaCit 0,2 mol L^{-1} e KCl 0,2 mol L^{-1} , em pH 5,0, aplicando-se $i_{cat} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ em diferentes tempos de eletrólise/s: (a) 0; (b) 10; (c) 40; (d) 300; (e) 600 e (f) 900, à 22°C. | 106 |
| Figura 39 | Imagens MO (magnificação: 80x) do depósito de zinco sobre aço CFF obtido a partir da solução contendo ZnSO_4 0,1 mol L^{-1} , NaCit 0,2 mol L^{-1} e KCl 0,2 mol L^{-1} , em pH 5,0, aplicando-se $i_{cat} = 16 \text{ mA cm}^{-2}$ e diferentes tempos de eletrólise/s: (a) 0; (b) 5; (c) 20; (d) 60; (e) 300 e (f) 900, à 22°C. | 107 |
| Figura 40 | Imagens MEV e espectros EDS dos depósitos de Zn preparados a partir da solução 1 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. Magnificação:1000x. | 109 |
| Figura 41 | Imagens MEV e espectro EDS para os depósitos de Zn preparados através da solução 2 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. 1000X. | 110 |

| | | |
|------------------|--|-----|
| Figura 42 | Imagens MEV e espectro EDS para os depósitos de Zn preparados através da solução 3 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. 1000X. | 111 |
| Figura 43 | Imagens MEV e espectro EDS para os depósitos de Zn preparados através da solução 9 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. 1000X. | 112 |
| Figura 44 | Imagens MEV e espectros EDS para os depósitos de Zn preparados através da solução 1 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos, após o pico de oxidação do zinco visualizado na voltametria cíclica em tampão borato (pH 8,4). 1000X. | 113 |
| Figura 45 | Imagens MEV para os depósitos de Zn sobre aço CFF, em pH 5,0, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. (a) solução 1; (b) solução 2; (c) solução 3 e (d) solução 9. 10000X | 114 |
| Figura 46 | Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante a eletrodeposição de Zn na solução 1 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, por 60 minutos. | 117 |
| Figura 47 | Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn na solução 2 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, por 60 minutos. | 118 |
| Figura 48 | Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em solução 3 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, por 60 minutos. | 119 |
| Figura 49 | Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em solução 9 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, por 60 minutos | 119 |
| Figura 50 | Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF em solução 1 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, por 60 minutos. | 120 |
| Figura 51 | Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF em solução 2 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, por 60 minutos. | 121 |
| Figura 52 | Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em solução 4 (pH 5,0), aplicando $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos. | 124 |
| Figura 53 | Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em solução 4 (pH 5,0), aplicando $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, por 10 minutos. | 124 |

LISTA DE TABELAS

| | | Página |
|-----------------|--|--------|
| Tabela 1 | Composição química do aço CFF (% em massa) | 57 |
| Tabela 2 | Composição das diferentes soluções de deposição e respectivos pH | 64 |
| Tabela 3 | Valores da diferença de massa do aço CFF após a eletrodeposição de Zn, aplicando-se $i_{cat} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 minutos, e valores da espessura do depósito obtidos através da equação de Faraday. | 108 |
| Tabela 4 | Parâmetros da permeação de hidrogênio obtidos em aço CFF durante eletrodeposição de zinco em diferentes soluções aplicando-se $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, em pH 5,0 | 123 |
| Tabela 5 | Parâmetros da permeação de hidrogênio obtidos em aço CFF sem a eletrodeposição de zinco em diferentes soluções aplicando-se $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, em pH 5,0. | 123 |
| Tabela 6 | Parâmetros da permeação de hidrogênio obtidos em aço CFF durante eletrodeposição de zinco em solução 4 aplicando-se $i_{cat} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, em pH 5,0, em diferentes tempos de deposição, 5 min; 10 min; 30 min. | 125 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------------|---|
| aço CFF | Chapa de aço fina laminado a frio |
| mA | miliAmperes |
| min | Minutos |
| m | massa (g) |
| V | Volts |
| v | Velocidade de varredura |
| A | Área (cm ²) |
| d | Densidade |
| MM | Massa Molar |
| I | Corrente |
| I_c | Corrente catódica |
| E | Potencial |
| E_{pit} | potencial de pite |
| HIH | N' - [(1E)-(4 hidróxi fenil) metileno |
| HIMH | N' - [(1E)-(4 hidróxi-3- metóxi fenil) metileno |
| IR | Infra vermelho |
| SCE | Eletrodo de calomelano saturado |
| HIC | Fissura induzida por hidrogênio |
| AES | espectroscopia de elétrons Auger |
| TDS | espectroscopia de dessorção térmica |
| EDTA | ácido etilenodiaminotetracético |
| VC | Voltametria cíclica |
| TU | Tiouréia |
| BTA | Benzotriazol |
| HMTA | Hexametiltetramina |

| | |
|---------------------------------|---|
| μm | Micrômetro |
| $V_{entrada}$ | velocidade de entrada de hidrogênio |
| $V_{saída}$ | velocidade de saída de hidrogênio |
| t_L | time lag |
| CC | concentração constante |
| t | Tempo |
| D | Coeficiente de difusão do hidrogênio |
| L | Espessura |
| FC | Fluxo constante |
| i_{∞} | densidade de corrente de limite |
| PDENE | Princípio de difusão no estado não estacionário |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| COSIPA | Companhia Siderúrgica Paulista |
| I_{diss} | densidade de corrente de dissolução |
| Q | carga (C) |
| F | Faraday |
| EDS | Energia Dispersiva de Raio X |
| C_{app} | Concentração aparente de hidrogênio |
| MO | Microscopia ótica |

SUMÁRIO

| | Página |
|---|---------------|
| 1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 21 |
| 2.1. Eletrodeposição | 21 |
| 2.2. Deposição e ligas de zinco | 23 |
| 2.3. Aço CFF | 32 |
| 2.4. Permeação de hidrogênio | 32 |
| 2.4.1 Determinação dos coeficientes de difusão e concentração de hidrogênio empregando técnicas eletroquímicas | 45 |
| 2.4.1.1 Time lag (t_L) | 48 |
| 2.4.1.2 Princípio da difusão no estado não estacionário (PDENE). | 51 |
| 2.5. Banhos ácidos, agentes complexantes e densidade de corrente eletrodeposição | 53 |
| 2.6. Voltametria cíclica (VC) | 54 |
| 2.7. Caracterização da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 55 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 56 |
| 3.1. Limpeza da célula eletroquímica e seus componentes | 56 |
| 3.2. Preparação dos eletrodos de aço CFF | 57 |
| 3.3. Célula eletroquímica | 58 |
| 3.4. Técnicas eletroquímicas e equipamentos | 61 |
| 3.5. Determinação da espessura do filme de zinco | 62 |
| 3.6. Técnicas não eletroquímicas e equipamentos | 63 |
| 3.7. Soluções eletrolíticas (Banhos) | 63 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 65 |
| 4.1. Estudo voltamétrico de ao DFF em diferentes banhos de deposição mantendo o pH dos banhos constantes (pH 5,0). | 65 |
| 4.2. Conclusões Parciais | 78 |
| 4.3. Voltamogramas cíclicos, microscopias óticas e MEV e EDS dos depósitos obtidos sobre aço CFF em diferentes banhos de deposição mantendo o pH dos banhos constante (pH 5,0). | 79 |
| 4.4. Conclusões Parciais | 101 |
| 4.5. Imagens de MEV dos depósitos de zinco sobre aço CFF em diferentes soluções (solução 1 e solução 3) aplicando-se corrente de deposição, $i_{cat} = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ em diferentes temperaturas: temperatura ambiente, 40°C e 60°C. | 103 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 4.6 | Microscopias óticas do crescimento dos depósitos de zinco sobre aço CFF em diferentes soluções (soluções 1 e 3) aplicando-se diferentes correntes de deposição, $i_{\text{cat}} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $i_{\text{cat}} = 16 \text{ mA cm}^{-2}$ | 103 |
| 4.7 | Conclusões Parciais | 115 |
| 4.8 | Permeação de hidrogênio sobre o aço CFF em diferentes soluções sem e com aplicação de corrente de deposição, $i_{\text{cat}} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. | 116 |
| 5. | CONCLUSÕES FINAIS | 127 |
| 6. | REFERÊNCIAS | 129 |

1 – INTRODUÇÃO

A corrosão é o fenômeno que atinge a maioria dos metais e principalmente o ferro que se encontra em maior quantidade na composição de aços. O aço é muito utilizado em várias áreas industriais. Portanto, o processo de corrosão é exaustivamente estudado. Essa corrosão pode ser relacionada aos elementos que são adicionados ao aço para melhorar sua plasticidade e aumentar a resistência mecânica¹. Além dos elementos de liga adicionados ao ferro na formação do aço, a presença de ácido sulfuroso e ácido sulfúrico no meio ambiente também é responsável pelo tipo de corrosão ao qual o aço está exposto à poluição atmosférica²⁹.

Muitos ânions presentes na atmosfera podem ser os responsáveis pelo diferentes tipos de corrosão observada em regiões distintas. Em áreas industriais, a presença de ácido sulfuroso e ácido sulfúrico na atmosfera, e em regiões litorâneas a presença de íons cloreto. Os ânions provenientes dos ácidos citados e os íons cloreto acarretam corrosão nas estruturas metálicas utilizadas em tubulações, postes de iluminação, cabos elétricos, etc. ocasionando perdas diretas e indiretas, além de desperdício de material e energia, impactos ambientais em relação à saúde e segurança da sociedade civil^{1, 29, 105}.

Todos os tipos de ligas de ferro são susceptíveis aos fenômenos de fragilização que podem causar falhas em serviços por ruptura, reduzindo a vida útil dos componentes ou causando graves acidentes. Não existe uma forma de se determinar quando a fragilização ocorre²⁹.

Os revestimentos de zinco são bastante empregados para melhorar a proteção contra a corrosão de aços por dois métodos principais, proteção por barreira e proteção galvânica. Na proteção por barreira, o revestimento de zinco ocupada a superfície metálica impedindo que o meio ambiente entre em contato com o aço. Na proteção galvânica, o zinco vai ser eletrodepositado na superfície do aço e vai se corroer para proteger o aço, visto que, o zinco é menos nobre ou mais anódico que o aço, mesmo que parte do aço esteja exposta, ou se houver um defeito (fratura, trinca) no revestimento protetor².

O processo mais empregado para a deposição do zinco é a eletrólise com corrente contínua devido à simplicidade de construção dos eletrolisadores. Contudo, neste processo ocorre um crescimento dendrítico do depósito na superfície do aço, produzindo uma deposição não uniforme, resultando numa proteção menos eficiente. Além disso, a eletrodeposição do zinco ocorre simultaneamente com a reação de descarga do hidrogênio, especialmente no estágio inicial, onde é gerada uma grande quantidade de hidrogênio atômico, que traz como principal consequência a fragilização da peça metálica, quando este hidrogênio é absorvido pelo metal¹.

O outro problema que a eletrodeposição acarreta é a formação de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição²⁹. Esse hidrogênio atômico formado penetra na peça de aço durante o processo e provoca a fragilização do aço. Uma das possibilidades de remover o hidrogênio absorvido no revestimento da camada protetora de zinco seria por meio de um recozimento das amostras a aproximadamente 200 °C, depois de depositada a camada por via eletroquímica. Entretanto, este processo não é eficaz, pois quase nada do hidrogênio absorvido na camada de zinco foi retirado após o recozimento. Além disso, o recozimento pode fazer com que o hidrogênio retido na camada de zinco adentre para o interior da peça metálica, diminuindo a eficiência do método⁵².

Por conseguinte esta tese está focada no desenvolvimento de novos métodos de proteção de materiais metálicos no combate à corrosão, baseados na modificação por adição de uma camada protetora (revestimento) de zinco (galvanização) utilizando variações na composição da solução de eletrodeposição a fim de se descobrir uma solução que forme um depósito de zinco compacto e que apresente valores baixos para os parâmetros de permeação de hidrogênio. Métodos esses que devem fornecer estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão do metal, além de levar em consideração fatores econômicos e ambientais, primordiais numa sociedade moderna.

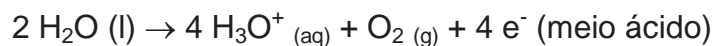
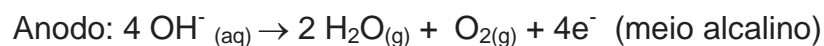
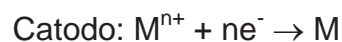
Capítulo II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – ELETRODEPOSIÇÃO

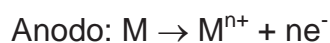
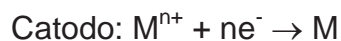
A eletrodeposição de metais é um processo bastante empregado nos revestimentos para a proteção de outros materiais contra à corrosão e na produção de metais e ligas metálicas. É um processo economicamente viável e possibilita obter filmes extremamente finos e pouco porosos, além da facilidade de controlar a quantidade de material a ser depositado. No processo de eletrodeposição, o catodo é o metal ou material a ser protegido e o anodo pode ser anodicamente solúvel feito do elemento ou liga do revestimento protetor ou um material inerte e condutor. Os tipos de anodo são¹:

- a) Insolúveis ou inertes: Pt, Ti revestido com Pt, grafite e DSA (anodos dimensionalmente estáveis, Ti recoberto com RuO₂)

As reações que acontecem durante o processo são:



- (a) Solúveis: Cu, Zn, Ni, Ag, Au etc.



A espessura e as propriedades do depósito dependem da densidade de corrente aplicada, pH da solução, concentração dos íons em solução, da presença de aditivos (inibidores e surfactantes) e da natureza do substrato a ser protegido ¹.

Tanto a deposição de metais puros ou de ligas foram estudados por vários autores ^{2-12, 17}. As ligas, geralmente, podem ser formadas por diferentes quantidades dos metais, por isso são motivo de muitas publicações, uma vez que podem ser obtidas por codeposição de dois ou mais metais diferentes ¹².

Segundo Schlesinger e Paunovic ¹² existem três estágios na deposição catódica tanto para ligas como para metais puros.

- (1) **Migração iônica:** o íon hidratado é transportado para o catodo sob influência do potencial aplicado, por difusão ou convecção;
- (2) **Transferência de elétrons:** os íons hidratados adentram a dupla camada elétrica e os íons metálicos se fixam na superfície metálica, após se desidratarem, onde são neutralizados e adsorvidos;
- (3) **Incorporação:** os átomos ligam-se ao catodo e desenvolvem a formação de grãos até crescerem e formarem os depósitos.

Estes depósitos podem apresentar dois tipos de crescimento: epitaxial e pseudomorfismo ^{1, 12}

- (a) **Epitaxial:** quando o crescimento ocorre como uma continuidade da morfologia e/ou estrutura do substrato;
- (b) **Pseudomorfismo:** acontece quando a estrutura interna de um cristal não é similar a estrutura externa do cristal.

Como exemplo de crescimento epitaxial podem ser citados os trabalhos de Allongue e colaboradores ¹³⁻¹⁶, que desenvolveram tintas magnéticas de crescimento epitaxial para camadas magnéticas ultrafinas de Ni, Co e Fe sobre Au (111) ¹³, semicondutores ^{14,15} e Ni em ligas Pd/Au(111) ¹⁶. Alguns problemas relacionados com a eletrodeposição são: depósitos irregulares, *cracking*, depósitos pouco aderentes e aumento da corrosão devido à formação de células galvânicas entre o revestimento e substrato metálico. Outro fator é a geração de hidrogênio durante a eletrodeposição, pois a difusão do hidrogênio através do revestimento e posteriormente no substrato pode causar fragilização no metal ¹². A permeação do hidrogênio, principalmente em elementos de fixação, é vista como um fenômeno que requer bastante atenção, já que pode modificar as propriedades do depósito e torná-lo inútil¹².

2.2 - DEPOSIÇÃO DE ZINCO E LIGAS DE ZINCO

Os revestimentos de zinco são bastante empregados para melhorar a proteção contra a corrosão de aços. Essa proteção ocorre por dois métodos principais: proteção por barreira e proteção galvânica. Na última, o zinco é corroído para proteger o aço, visto que, o zinco é menos nobre ou mais anódico que o aço, mesmo que parte do aço esteja exposta à solução, ou caso haja um defeito (fratura ou trinca) no revestimento ².

Devido à baixa resistência à corrosão, geralmente esses aços são revestidos com uma camada de zinco obtida por eletrodeposição que produz um depósito mais fino, compacto e aderente em relação ao processo de imersão a quente. O processo de imersão a quente, apesar do seu baixo custo, produz um revestimento mais poroso e forma uma camada de óxidos de ferro na interfase zinco-aço. Entretanto,

durante a eletrodeposição de zinco sobre o aço ocorre um sério problema que é a absorção de hidrogênio. Essa absorção de hidrogênio pode fragilizar o aço causando modificações nas suas propriedades mecânicas. Essa fragilização é bastante crítica, principalmente nos elementos de fixação que apresentam elevada dureza e são submetidos a elevadas tensões mecânicas ¹⁷.

A adição de determinados componentes no banho altera as condições e natureza dos depósitos. Segundo Jugovic *et al.* ²⁶ e Wu *et al.* ²⁷, a presença de íons citrato na solução facilita a eletrodeposição de Zn sobre o substrato. Esta substância forma um complexo de Zn, $Zn(cit)^{-1}$ com uma constante de estabilidade, $pK_{stab} = 4,8$. Esse assunto foi estudado por alguns pesquisadores ^{26, 27} que buscaram adicionar outros compostos à solução que contém íons citrato e verificar a influência dos mesmos na proteção contra a corrosão.

Outro problema encontrado para se determinar a resistência do aço em relação à corrosão é a chuva ácida. O aço galvanizado sofre um drástico aumento de sua corrosão quando exposto em ambientes propícios à precipitação de chuvas fortemente ácidas, com valores de pH próximos de 3,0. Por meio de análises de impedância eletroquímica foi constatado um aumento na espessura do filme de óxido formado na superfície do aço nestas condições, provavelmente devido à diminuição das espécies intermediárias adsorvidas (Zn^{2+}_{ads}) colaborando para o decréscimo na difusão dos íons Zn^{2+} e resultando no aumento da espessura do filme de óxido ⁹.

O zinco metálico sofre passivação natural devido à formação de algumas espécies em sua superfície: óxido de zinco, hidróxi-cloreto de zinco, hidróxi-sulfato de zinco e hidróxi-carbonato de zinco. Essas espécies formam um filme na

superfície, protegendo o metal da corrosão. Porém, a variação das condições do meio, principalmente do pH, influenciam diretamente a estabilidade desses filmes devido à constante de produto de solubilidade dos mesmos, sugerindo que em um pH aproximadamente 3,0 estes filmes são instáveis e se solubilizam com facilidade, expondo o metal base ao eletrólito, permitindo que ocorra a corrosão ³. As soluções de eletrodeposição sofrem muitas variações para se determinar as melhores condições tanto com relação à formação do depósito protetor quanto em relação à formação e incorporação de hidrogênio no material estudado ^{4-8, 18-27}.

A deposição química de Zn na forma de vapor formaram uma camada porosa no topo do revestimento, exceto para aqueles obtidos em longos tempos de exposição (\approx 2 horas). A espessura dos filmes formados aumentava gradativamente com o tempo devido a uma melhor difusão do Zn sobre o substrato ferroso. A utilização desta técnica resultava em camadas que apresentam grande resistência à corrosão uniforme, porém, apresentavam-se muito susceptíveis à corrosão por estresse ^{28, 29}.

De acordo com Narmada et al. ³⁰, a presença de fosfato de t-butila (TBP) em solução, além de íons Zn e citrato apresentaram uma eficiência de proteção contra a corrosão de aproximadamente 96%. Essa eficiência está relacionada com a formação de uma camada de $Zn(OH)_2$ e o complexo de $Fe^{2+}/Fe^{3+} + TBP + citrato$ que modificam a reação catódica. A eletrodeposição da liga de Cu-Zn também foi estudada na solução contendo íons citrato e também nos metais puros, Zn e Cu. Entretanto, para os metais puros ocorreram comportamento inverso. O aumento da velocidade de rotação do eletrodo favoreceu a deposição do Cu, porém, em baixas velocidades de rotação e elevadas correntes, ocorreu inicialmente a deposição do Zn. Observou-se ainda, que ocorreu a formação de um precipitado de hidróxido de

zinco na superfície do eletrodo, que segundo Narmada et al.³⁰ está relacionada com a presença do complexo Zn-citrato no intervalo de pH 4,08 a 6,30. Além disso, a decomposição do complexo e a hidrólise dos íons citrato podem contribuir para o surgimento de espécies hidroxiladas próximo à superfície do eletrodo, facilitando a formação do $Zn(OH)_2$ na superfície do metal. Com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, os hidróxidos são removidos da superfície e com isto, diminui a formação de $Zn(OH)_2$ ⁴.

A presença de outros compostos nos banhos de deposição de zinco como borato de sódio na presença e ausência de alguns íons agressores ao Zn como Cl^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ e S^{2-} podem modificar as características do depósito. Assim, na ausência de cloretos as curvas de polarização apresentam picos distintos indicando a formação de $Zn(OH)_2$ ou ZnO, e depois o potencial aumenta linearmente com o tempo. O aumento da concentração de íons cloreto na solução leva a resultados bem diferentes: a) em baixas concentrações deste íon as curvas de polarização não apresentavam nenhuma característica singular de formação de óxido como, por exemplo, ZnO ou $Zn(OH)_2$; b) em altas concentração de íons agressores (Cl^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ e S^{2-}) verificaram uma oscilação do potencial na região de evolução de oxigênio, sugerindo que estes íons interferem nesta reação e devem ser os responsáveis pela quebra do filme passivo formado na superfície do metal^{18, 19}. Além disso, na presença de íons SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ e S^{2-} , a curva de polarização anódica do eletrodo de Zn apresentou uma variação linear do potencial, quando o pH das soluções foi mantido entre 9,46 e 10,45. O potencial inicial deslocou-se para valores mais negativos com o aumento da densidade de corrente aplicada e o tempo de passivação diminuiu. Como observado para íons cloreto, baixas concentrações de ânions agressores não afetam o mecanismo de passivação do zinco, mas em altas

concentrações, todos os ânions provocaram a destruição do filme passivo e repassivação pela corrente anódica. Verificaram também que a presença destes íons em solução provocou uma diminuição na velocidade de formação do filme de óxido, e, conseqüentemente diminuiu a passivação do zinco ¹⁹.

Por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas, voltametria cíclica, SEM e EDX, foi possível observar o comportamento do Zn em uma solução neutra desoxigenada de nitrito de sódio. Nestas condições foi observada a presença de uma transição ativo/passiva antes da quebra da passivação e início da corrosão do substrato por pites. Os potenciais de pite (E_{pit}) obtidos eram dependentes da velocidade de varredura aplicada, da concentração de íons nitrito em solução e da temperatura. O aumento da concentração de NO_2^- provocou a diminuição do valor de E_{pit} , e com o aumento da velocidade de varredura, os valores de E_{pit} foram deslocados para valores mais positivos. A adição de inibidores inorgânicos, tais como molibdatos, tungstos e silicatos na solução de nitrito aumentou a resistência do Zn à corrosão por pites, fato confirmado pelos resultados da análise de superfície feita por EDX ³¹.

Os surfactantes são compostos orgânicos que também podem ser utilizados para facilitar a formação de depósitos mais regulares que apresentem resultados satisfatórios em relação à corrosão. Os surfactantes podem agir de diferentes formas, tanto se adsorvendo na superfície do substrato quanto simplesmente melhorando as condições para que ocorra a formação do depósito protetor. Quando os surfactantes adsorvem sobre os substratos modificam a cinética de transferência de carga e, conseqüentemente, o processo de eletrodeposição, por meio da modificação no tamanho dos cristais, morfologia e estrutura da camada eletrodepositada ²⁰.

Os surfactantes possibilitam ainda a preparação de depósitos com diferentes orientações, tipo e tamanho de cristais, que resultam na formação de depósitos uniformes que diminuem a taxa de corrosão. Contudo, a ausência destas moléculas orgânicas provocou a formação de uma superfície não uniforme devido ao fato da eletrodeposição de zinco ser acompanhada da geração e adsorção de hidrogênio sobre a camada protetora ²¹.

Dois compostos parecidos, derivados de hidrazidas, “N’- [(1E)-(4 hidróxi fenil) metileno]”, HIH e “N’- [(1E)-(4 hidróxi-3- metóxi fenil) metileno]”, HMIH, também foram utilizados como inibidores de corrosão. Um deles contendo grupamento metóxi (HMIH) e outro não (HIH). Foi observado que ambos os compostos mostraram bons resultados para a eficiência de inibição da corrosão, sendo que o HMIH apresentou resultados melhores em relação ao HIH. Esta diferença pode estar relacionada à presença do grupamento metóxi do HMIH. A inibição ocorre por adsorção dos inibidores na superfície do aço. Isso foi confirmado através de espectros de infravermelho, IR e as imagens de MEV que mostraram que a presença dos inibidores tornou a superfície do aço mais lisa e pouco atacada pelo meio ácido ²⁵.

Além dos surfactantes, também foram estudados a influência nos depósitos de zinco, compostos de derivados de nitrogênio e outros ânions, tais como, Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e S^{2-} além do borato de sódio ¹⁸⁻¹⁹; NO_2^- , molibdatos, tungstos e silicatos ³¹; íons citrato e TBP ²⁶⁻²⁷; moléculas orgânicas ²⁰⁻²¹; derivados de hidrazidas ²⁵.

Foi comprovado que alguns cátions (Ca^{+2} , Mg^{+2} e Na^+) presentes na solução teste apresentam grande influência na corrosão do zinco e do aço-carbono, sendo

que a habilidade destes íons em formar produtos de corrosão insolúveis na superfície metálica, pode resultar numa determinada proteção contra a corrosão. O fator determinante da corrosividade dos cátions nos metais estudados é a tendência destes cátions se hidrolisarem causando uma alteração do pH na superfície metálica. No caso do zinco, a diminuição da taxa de corrosão está relacionada com a formação da simonkolleita $[Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O]$, evitando a formação de carbonatos em pH 8,0 que são solúveis e aumentariam a corrosão, além de bloquear áreas catódicas na superfície do metal ³².

Vários sistemas têm sido estudados extensivamente na proteção contra a corrosão, dentre eles estão as ligas de Zn com outros metais como: níquel, cobalto, ferro e mangânes, devido a grande aplicação destas ligas nas diferentes indústrias: automotiva, aeroespacial e até mesmo nas indústrias de construção civil ³³. A eletrodeposição simultânea de Zn e Ni sobre aço diminuiu a formação de hidrogênio atômico e conseqüentemente a permeação de hidrogênio devido à pequena diferença de potenciais que existe entre o aço e a camada galvânica de Zn-Ni. A camada de Zn-Ni apresenta uma grande diferença na cinética de descarga de hidrogênio em relação ao aço, sendo uma reação mais lenta, demonstrando que a camada Zn-Ni pode ser utilizada satisfatoriamente como camada inibidora de permeação de hidrogênio ⁵.

Entre tantos materiais, as ligas de Zn são aquelas que apresentam as melhores propriedades de resistência à corrosão, inclusive em relação ao zinco puro. Na liga de Zn-Mn, a eletrodeposição do Zn é um processo controlado por difusão das espécies da solução, visto que foi observado um aumento da corrente catódica com a agitação da solução. O revestimento obtido nesta liga apresentava uma morfologia do tipo "couve-flor" ⁷. A liga Zn-Mn também foi estudada em tampão

borato, onde foi observado que o ácido bórico adicionado à solução de zincagem age como tampão para controlar o pH no catodo entre 2,5 a 5. Nesta solução tampão, a geração do hidrogênio é reduzida e evita a precipitação de hidróxido de Zn⁸. O máximo efeito tamponante para um ácido fraco ocorre quando o valor do pH se iguala ao pK_a. O pK_a do ácido bórico é igual a 9,00 e o efeito tamponante do ácido bórico é suficientemente elevado para o controle efetivo do pH no banho.

A caracterização do revestimento obtido durante a eletrodeposição de uma liga de Zn-Fe aplicando potencial pulsado resultou em estruturas parecidas com placas hexagonais rugosas. As ligas ricas em Zn só eram formadas quando a concentração de Fe variava entre 0 e 4%³⁴.

A formação de filmes de ZnO/Zn(OH)₂ durante o processo de eletrodeposição de Zn em metais provoca alterações na estrutura do depósito formado. A presença de camadas iniciais ricas em ZnO causa a diminuição da espessura da camada, devido a uma maior aderência e uniformidade desta camada. Durante o processo de galvanização, a camada rica em ZnO atuou como um inibidor preventivo da difusão do Zn, mas devido à dispersão da camada formada, ocorreram falhas no recobrimento, facilitando a difusão de Zn. Contudo, a presença de ZnO nas camadas anteriores preveniu a penetração de íons agressivos como Cl⁻ e ClO₄⁻ durante a polarização anódica. Também é responsável pelo reforço efetivo da estrutura e pela formação de uma camada mais compacta da liga³⁶. A presença de ZnO – V₂O₅, como aditivos no banho utilizado para a formação depósito de zinco sobre o aço, provocou um aumento da espessura do filme formado, mas com uma superfície do filme muito irregular. As propriedades físico-químicas da camada reforçada com ZnO – V₂O₅ eram superiores em relação à camada convencional. O óxido de zinco incorporado à primeira camada aumenta a compactação desta camada, diminuindo

a espessura da mesma e influenciando beneficemente a performance galvânica desta camada ³⁷.

A formação de um filme de ZnO na superfície de um eletrodo de disco rotatório em solução desoxigenada, mostrou que essa eletrodeposição é um processo muito lento. A formação desse filme ocorre em potenciais inferiores a $-0,7$ V vs. SCE. A pequena variação observada nos cálculos da isoterma de adsorção de Langmuir para a solução estudada, indica que as espécies de Zn^{+2} adsorvido sobre o filme de ZnO formado anteriormente são bastante estáveis. A reação de íons nitrato em solução consome íons H^+ da solução, facilitando a formação de ZnO e $Zn(OH)_2$ na superfície do substrato ³⁸.

A presença de ZnO e $Ca(NO_2)_2$ como inibidores de corrosão mostrou que existe semelhança de comportamento entre ambos, visto que quando usados simultaneamente, houve uma grande diminuição na taxa de corrosão do aço. Este fato é causado pela passivação do aço devido à reação do ZnO com $Ca(NO_2)_2$ formando um filme do composto $Ca [Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$. Este filme é pouco poroso e mantém a passivação por um período mais longo de tempo, mesmo que o aço seja exposto num meio contendo grande concentração de íon cloreto ³⁹.

A redução catódica do O_2 em meio aquoso facilita a formação de um depósito de Zn ou de suas ligas em meio alcalino devido ao seu elevado sobrepotencial. Porém, na reação de redução ocorre a formação de peróxido de hidrogênio que pode causar corrosão por pites ou simplesmente atacar o depósito formado facilitando a corrosão. Apesar deste fato, na reação de redução do O_2 , a espessura e a natureza do filme formado são mantidos, observado pelo aumento da capacitância do filme com o potencial do aço ⁶.

2.3 – Aço CFF

O aço CFF é a chapa de aço carbono fina laminada a frio, é obtida através de técnicas siderúrgicas segundo a norma ABNT EB-295-EEP em laminador contínuo, onde procurasse a temperatura de acabamento mais alta possível e a temperatura de bobinamento no limite inferior da faixa operacional. Onde o material foi reduzido a frio e o recozimento é acompanhado de forma a se obter baixa velocidade de aquecimento para que não haja muita deformação ou para que a deformação da estrutura seja controlada⁶⁸.

A laminação a frio proporciona uma diminuição dos custos e gastos de energia, que giram em torno de 3 a 4% do PNB⁶⁸.

2.4 - Permeação de hidrogênio

Os diferentes tipos de aço, por se tratarem de ligas a base de ferro, são susceptíveis a vários fenômenos de fragilização. Esta fragilização promove falhas em serviço, por ruptura, que podem reduzir a vida útil dos componentes ou causar graves acidentes²⁹.

Entretanto, nem todos os problemas podem ser detectados e, conseqüentemente, prevenidos, e podem aparecer durante o manuseio ou em algumas etapas de fabricação da peça para a utilização na indústria⁴⁰.

Aços carbono e ligas metálicas, onde o elemento ferro é predominante, podem sofrer fragilização quando expostos a diferentes processos físicos,

principalmente, o tratamento térmico, indicando que o grau de fragilização do material é influenciado pela sua microestrutura. As impurezas são caracterizadas pela presença de grãos menores na estrutura do material, que podem ser mais susceptíveis a fragilização, pois existe um deslocamento das impurezas para os contornos de grãos, uma vez que é maior a superfície de contato. A fragilização pelo hidrogênio é a mais freqüente nos aços médio e alto C e demais ligas de ferro influenciando o comportamento e as propriedades destes materiais ^{40, 41}.

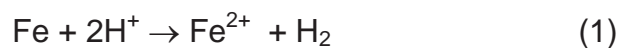
Verifica-se que esta fragilização tem sido observada também em materiais soldados, onde pode se distinguir várias regiões: da solda, afetada pelo calor e região não afetada pelo calor.

Apesar das intensas pesquisas ^{5, 12, 17, 24, 42} sobre a prevenção da fissura induzida pelo hidrogênio (HIC) em peças soldadas, ainda existem sérios problemas na fabricação de aço ⁴². Essa fissura surge devido à fadiga causada pela tensão residual e absorção de hidrogênio durante o processo de solda.

Convém destacar aqui alguns dos mais importantes processos durante os quais o hidrogênio é absorvido pelo aço ou metal ⁴³:

1) Elevada solubilidade do hidrogênio no metal no estado líquido, o que leva a grandes concentrações no metal solidificado na forma de peças fundidas ou na região da solda. O hidrogênio provém quase sempre da reação do metal com a umidade ou materiais orgânicos.

2) Decapagem por meio de ataques químicos ou eletroquímicos, onde o hidrogênio é gerado pela ação de ácidos sobre o metal:



ou deposição eletrolítica de metais, onde o hidrogênio, juntamente com o metal a ser depositado, é formado no catodo:



3) Ação de gases ricos em hidrogênio em condições de temperatura e pressão favoráveis, incluindo casos de tratamento térmico em atmosferas redutoras, equipamentos como reatores e tanques na indústria química e petroquímica;

4) Deposição térmica de hidrocarbonetos em temperaturas elevadas:



5) Craqueamento de amônia:



6) Reações generalizadas com água quando um metal reage formando óxido e liberando hidrogênio:



A presença ou formação de hidrogênio não produz nenhum efeito benéfico no aço ou ligas de ferro, apenas prejuízo, que pode ser observado pela quebra ou ruptura repentina da peça ⁴⁰. Os aços carbono sofrem uma maior influencia da permeação de hidrogênio, devido à reação do hidrogênio com o carbono produzindo

metano, diminuindo a resistência mecânica do aço através do aparecimento de fissuras e trincas na estrutura do aço e, ainda, podendo diminuir a ductilidade e a tenacidade dos aços ⁴⁴.

A fragilização do material pode ser resultado da combinação da permeação de hidrogênio com a microestrutura do material que em aços com estrutura perlítica produzem uma superfície fraturada com trincas por cisalhamento ⁴⁵. Esta fragilização também é observada em outros materiais, como os materiais soldados, apesar de intensas pesquisas sobre permeação de hidrogênio e suas consequências. Em peças soldadas, a fissura induzida pelo hidrogênio é resultado da absorção de hidrogênio e da fadiga provocada pela tensão residual durante a aplicação da solda ⁴².

A fragilização do aço também pode ser resultado da presença de alguns elementos, tais como: oxigênio, telúrio, fósforo, enxofre entre outros nos contornos de grão, que podem apresentar fraturas intergranulares mesmo em temperatura ambiente sem provocar alteração ou deformação na estrutura do aço. A determinação da presença destes elementos na estrutura intergranular do aço é feita por espectroscopia de elétrons Auger (AES). A presença de pequenas quantidades de enxofre e carbono, 2 ppm e 0,5 ppm, respectivamente, provocaram o aumento da concentração de oxigênio nos contornos de grão em amostras de ferro. A partir dos dados obtidos por AES observa-se que mesmo em quantidades muito baixas, 10 ppm, o enxofre causa a fragilização do ferro ⁴⁰.

Uma das principais fontes de enxofre é o ácido sulfídrico, H_2S , que pode ser encontrado em combustíveis fósseis, causando muitos prejuízos à indústria, principalmente, à indústria do petróleo. Este gás pode reagir com o ferro produzindo

hidrogênio, que ao penetrar na estrutura do ferro causa sua fragilização e, mais tarde, sua ruptura. Esta ruptura pode ocorrer por duas vias principais:

- (a) Fratura por corrosão sob fadiga provocada por sulfeto;
- (b) Fratura induzida por hidrogênio, que penetra e atravessa a membrana metálica ⁴⁶⁻⁴⁷.

Alguns autores ⁴⁷ discutem os efeitos do filme de ferro presente na superfície da amostra sobre o teor de hidrogênio no aço enquanto o aço fica exposto a H₂S úmido.

Outros pesquisadores observaram que compostos contendo fósforo, arsênio, enxofre e outros elementos facilitam a entrada de hidrogênio no ferro quando seus hidretos coexistem na superfície do metal. No entanto, sugerem que o processo inverso é dificultado pela presença destes hidretos ⁴⁸.

Processos de tratamento térmico podem fragilizar aços e ligas de ferro dependendo da microestrutura do material. Quanto maior a superfície de contorno, ou seja, menor o tamanho dos grãos, maior será a intensidade da fragilização (42). A presença de enxofre e manganês intensifica ainda mais o aparecimento de trincas no material metálico ⁴⁸.

Uma forma de diminuir a fragilização pelo hidrogênio é impedir o deslocamento do hidrogênio. Após o processo de eletrodeposição pode-se submeter o material a um tratamento térmico, já que o revestimento age como uma barreira. Através deste processo ocorre uma redistribuição do hidrogênio pelo material, podendo, o hidrogênio ocupar os *traps* que são os sítios internos que aprisionam o

hidrogênio. Todavia, quando os *traps* estão saturados é liberada parte do hidrogênio²⁹.

Os *traps* são os defeitos cristalinos do metal ou liga tais como contornos de grão, discordâncias, inclusões e carbonetos, que imobilizam o hidrogênio atômico móvel. Os *traps* podem ser classificados em reversíveis e irreversíveis. Os reversíveis são aqueles onde o hidrogênio pode superar facilmente a barreira de energia de ativação, ou seja, a energia de ligação é pequena, isto facilita a liberação do hidrogênio. Os irreversíveis são aqueles que aprisionam o hidrogênio bloqueando sua difusão, ou seja, apresentam elevada energia de ligação o que impede que o hidrogênio se movimente pelo material. A eficiência dos *traps* na tensão do hidrogênio pode ser estimada medindo-se a carga para injetar hidrogênio a corrente controlada, durante um pequeno intervalo de tempo, e em seguida, a carga para removê-lo pela aplicação de um potencial controlado e suficiente para oxidá-lo²⁹.

A capacidade de saturação dos *traps* influencia na fragilização do material por hidrogênio. Quanto menor for a capacidade de saturação, maior será a fragilização. Portanto, a fragilização de uma liga metálica vai depender muito da microestrutura do material em estudo⁴⁹.

Para que se inicie a formação de uma fratura é necessário que a concentração de hidrogênio presente em um determinado defeito seja grande o suficiente para que se atinja a concentração crítica. No entanto, quando isso não acontece o aço apresenta certa resistência à fragilização por hidrogênio⁴⁹.

A fragilização por hidrogênio é tão importante que há tentativas de desenvolvimento de várias metodologias diferentes que permitam determinar o coeficiente de difusão e a solubilidade do hidrogênio em diferentes tipos de

materiais. Podem ser citadas como principais: a eletroquímica ⁴⁹, a determinação de dessorção térmica (TDS) ⁵⁰ e a de determinação do perfil de microdureza ⁵¹.

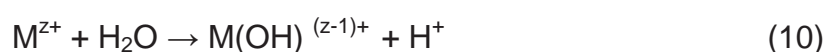
As técnicas de TDS e eletroquímica são utilizadas com maior frequência, tanto separadamente quanto ao mesmo tempo. Além de ser mais simples, a técnica eletroquímica usa equipamentos mais baratos, apresenta elevada sensibilidade e não necessita de aquecimento da amostra durante as medidas, podendo ser aplicada à temperatura ambiente. O tratamento dos dados, dependendo do tipo de material, permite calcular tanto a densidade de *traps* quanto a energia de ligação dos *traps* reversíveis.

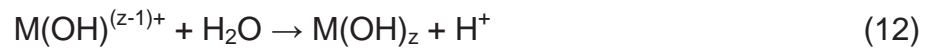
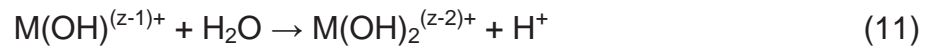
As reações de corrosão que ocorrem em processos industriais podem agir como uma importante fonte de hidrogênio. No potencial de circuito aberto, as velocidades de transferência de elétrons nas reações anódicas e catódicas devem ser iguais ⁴² e os processos anódicos e catódicos durante a corrosão podem ser descritos pelas seguintes equações:

Dissolução anódica do metal:



Hidrólise dos cátions:





Geralmente são aceitos dois mecanismos de reação de geração de hidrogênio. O mecanismo mais aceito é o mecanismo proposto por Volmer-Tafel, eq.13 e 14:



O hidrogênio pode ser gerado e penetrar nos metais e suas ligas durante vários processos diferentes, como: solidificação, usinagem das peças, limpeza química da superfície, contato com água ou outro contaminante líquido ou gasoso, que contenha hidrogênio, a partir do hidrogênio puro na forma de gás, na eletrodeposição de metais etc. ^{29, 52, 78}. A formação de hidrogênio nos metais deve causar modificações nas propriedades mecânicas do material. O problema mais sério para os elementos de fixação é a absorção e fragilização pelo hidrogênio.

A susceptibilidade do aço à permeação do hidrogênio depende da limpeza da superfície, dos seus constituintes microestruturais, da dureza do material e do nível

de tensão aplicada à peça. Por isso, aços que apresentam um aumento da porcentagem de carbono e, conseqüentemente, aumento de sua dureza possuem maior susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio²³.

Os estudos sobre permeação de hidrogênio são feitos utilizando, na maioria das vezes, a célula de permeação de Devanathan e Stachurski^{22, 67}. Nesta célula, o aço é utilizado como membrana para separar os dois lados da célula, onde num dos lados é feita a eletrodeposição do zinco utilizando-se as diferentes soluções de eletrodeposição, e do outro lado é feita a medida de permeação de hidrogênio que se forma durante a eletrodeposição de zinco em solução de tampão borato (pH 8,4). Uma determinação prévia da permeação de hidrogênio frente ao aço CFF em solução de tampão borato (pH 8,4) já havia sido feita anteriormente⁵³.

Uma das possibilidades de remover o hidrogênio absorvido no revestimento protetor de zinco seria por meio de um recozimento das amostras a aproximadamente 200 °C, depois de depositada a camada por via eletroquímica. Entretanto, Rebak e col.⁵² mostraram que parafusos não revestidos apresentaram uma concentração 7 vezes menor de hidrogênio que os parafusos zincados. Antes do recozimento, detectaram que aproximadamente 86% de hidrogênio estavam presentes na camada de zinco e, após o recozimento, observaram que ainda havia, aproximadamente, 75% de hidrogênio no revestimento. Além disso, também observaram que após o recozimento 23% do hidrogênio presente no interior do parafuso foi removido, mas em torno de 5% do hidrogênio que se encontravam na superfície do zinco migraram para dentro do parafuso, diminuindo a eficiência do método.

Outra solução que pode ser usada para se determinar o efeito da permeação de hidrogênio sobre aço é uma solução tamponada contendo ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) em tampão borato, (pH 8,4) e NaOH (12,4). Estudos demonstram que a presença de EDTA dificulta a formação do filme passivo sobre o aço SAE 10B22, aumenta a corrente de oxidação do mesmo em solução alcalina, facilitando o ingresso de hidrogênio e diminuindo o número de doadores do filme passivo. Esses resultados e outros dados de impedância eletroquímica sugerem que o ingresso de hidrogênio no aço SAE 10B22 desestabiliza a superfície metálica e aumenta sua área superficial. Para o filme passivo, os resultados mostraram que houve um decréscimo nos defeitos estruturais e eletrônicos do filme que, provavelmente, está relacionado com o aumento da espessura do filme passivo²².

A permeação de hidrogênio foi estudada em aço X-65 e X-70 “pipeline” (para tubulações) na presença de compostos orgânicos, como também, na presença de íons sulfeto em diversas soluções com valores de pH próximos de 7,0. Para o aço X-65 “pipeline”, a presença de compostos orgânicos inibe a permeação de hidrogênio pela diminuição de sua concentração na superfície do aço; enquanto que em soluções contendo íons sulfeto foi observado que ocorreu a permeação de hidrogênio, a qual se deu pela recombinação de hidrogênio e consequente aumento da concentração do hidrogênio na superfície do aço. Com isso, sugeriu que a evolução de hidrogênio provocou o aparecimento de trincas na estrutura do aço, observadas através de imagens de MEV⁵⁴. Já para o aço X-70 “pipeline” foi utilizada uma solução contendo bicarbonato de sódio, e, como técnicas eletroquímicas voltametria cíclica (CV), impedância eletroquímica (EIS) e testes de permeação de hidrogênio, visando estudar o mecanismo de reação de permeação de hidrogênio.

Foi observado que o hidrogênio presente na superfície do aço era resultado da redução de moléculas de água, seguido por uma reação de recombinação eletroquímica do hidrogênio ou uma reação de absorção de hidrogênio na superfície do aço. Concluiu-se que, o pH próximo de 7,0 é capaz de gerar um efeito catalítico para a reação de evolução de hidrogênio na superfície. O aumento da quantidade de hidrogênio na superfície do aço pode estar relacionado à ativação do aço pré-polarizado catodicamente provocando um aumento da dissolução do aço ⁵⁵.

A presença de alguns filmes metálicos na superfície da amostra do lado da oxidação do hidrogênio facilita as medidas de permeação de hidrogênio. A deposição de paládio e níquel geralmente por eletrólise é feita para se evitar a oxidação do ferro que fica em contato direto com a solução tampão (pH 8,4), o que provocaria a formação de óxidos-hidróxidos de ferro que dificultariam as medidas de permeação. O paládio dificulta a entrada de hidrogênio no aço, a velocidade de permeação varia muito, porém se estabiliza em valores muito baixos em relação ao aço sem o depósito de paládio. Ainda, diminui a sua permeabilidade por causa da maior velocidade de recombinação de hidrogênio sobre o paládio em relação ao ferro, diminuindo a quantidade de hidrogênio presente no cátodo. O paládio e suas ligas têm sido largamente utilizados como eletrodos para difusão de hidrogênio devido a sua alta resistência à fratura e sua aplicação em células a combustíveis ^{56, 57, 83-84}. Já, o níquel apresenta um coeficiente de difusão da ordem de $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, o que dificulta a difusão de hidrogênio. Contudo, o níquel e suas ligas absorvem o hidrogênio com facilidade por polarização catódica ⁵⁶. A absorção do hidrogênio pela membrana metálica ocorre na forma de átomos de H e não na forma de moléculas de H_2 , estas formam bolhas em espaços vazios. Entretanto, a absorção de hidrogênio provoca uma forte ação inibidora de hidrogênio adsorvido sobre a

dissolução do níquel⁵⁶. Platina e paládio agem como catalisadores para a reação de combinação de H promovendo a formação de H₂, minimizando a tendência à absorção pelo substrato.

Independente do tipo de tratamento usado para os dados de permeação admite-se que a concentração inicial de hidrogênio no lado da oxidação seja zero. Contudo, o polimento e o estado de oxidação da superfície da membrana podem interferir nos resultados obtidos⁵⁸, como, por exemplo, a presença de uma camada de óxido interfere na difusão do hidrogênio. Os valores dos coeficientes de difusão do hidrogênio⁵⁹ nos óxidos de ferro, presentes na superfície do aço, variam entre 10⁻¹⁸ e 10⁻¹⁶ cm² s⁻¹. Devido a este fato, deve-se ter muito cuidado na preparação da superfície da amostra para remover os possíveis óxidos da superfície do aço CFF.

Para se evitar ou pelo menos diminuir a formação destes óxidos na superfície, alguns autores adicionaram EDTA no lado catódico da célula para que ocorra um aumento da velocidade de permeação e, também, porque o EDTA age como agente complexante para ferro facilitando a redução dos possíveis óxidos formados na superfície do aço⁶⁰.

O hidrogênio formado na superfície do substrato durante a eletrodeposição de zinco deve ter sido resultado da dissociação da água e não da difusão de hidrogênio na interface Fe/H₂O, tanto em solução aerada (rica em oxigênio) como em solução desaerada (sem oxigênio). Lapuerta e colaboradores⁶¹ observaram, através da irradiação de prótons, que a corrosão do ferro aumenta em altas concentrações de oxigênio dissolvidas no meio. Em soluções que contém pouco oxigênio dissolvido também foi observado esse aumento da taxa de corrosão. Esta corrosão é explicada pela formação de radicais H[•] e OH[•], a qual é maior em água desoxigenada. Estes

radicais H^{\bullet} migram para a superfície do ferro ou induzem o processo de corrosão do material. A presença do hidrogênio na interface Fe/H₂O ocorre tanto em solução rica em oxigênio quanto em solução praticamente sem oxigênio dissolvido ⁶¹.

Uma expressão matemática para a permeação de hidrogênio em ferro utilizando uma fina camada de Pd foi obtida por Bruzzoni e colaboradores ⁶² utilizando impedância eletroquímica (EIS) como técnica associada à permeação de hidrogênio. Observaram que o coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro a 25°C foi de $9,6 (\pm 0,6) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, independente da espessura da camada de Pd e do pH da solução. Já Zakroczymski e colaboradores ⁶³ estudaram a permeação de hidrogênio em ferro em solução de NaOH, por meio de técnicas galvanostáticas, e observaram que houve uma variação contínua do potencial catódico durante a polarização catódica.

Vários outros compostos orgânicos são estudados como inibidores de permeação de hidrogênio, dentre eles estão: tiouréia (TU), benzotriazol (BTA), hexametiltetramina (HMTA) e algumas hidrazidas, (HIH, HMIH). A tioureia (TU) e o benzotriazol (BTA) apresentaram comportamentos contrários em relação à inibição da permeação de hidrogênio em aço de baixo carbono. A inibição do BTA foi relacionada à diminuição da reação de Volmer, e a não inibição da TU foi relacionada à redução da velocidade de reação de recombinação que aumentou a quantidade de hidrogênio na superfície facilitando a permeação do hidrogênio no aço ²³. O HMTA inibiu a reação de permeação de hidrogênio em uma membrana de Pd em ferro em meio ácido em todas as concentrações estudadas, e isso provocou a diminuição da densidade de corrente de troca, a velocidade de descarga e a presença de hidrogênio na superfície do ferro ²⁴.

2.4.1 – Determinação dos coeficientes de difusão e concentração de hidrogênio empregando técnicas eletroquímicas.

Nestes experimentos de permeação, o hidrogênio é gerado na superfície do aço CFF durante a eletrodeposição de Zn aplicando-se corrente controlada. O hidrogênio é absorvido pelo aço e se difunde através do mesmo para ser oxidado no outro compartimento da célula de permeação^{22, 67} sob potencial controlado, 0,0V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. O potencial aplicado deve ser suficiente para oxidar o hidrogênio e é medido em relação a um eletrodo de referência (Ag/AgCl) e assegurar que a concentração interfacial seja igual a zero ($C_H = 0$) na camada inferior a superfície metálica.

Para obter valores confiáveis de velocidade de permeação, a ionização do hidrogênio no compartimento de saída deve ser mais rápida que a reação de recombinação dos átomos de hidrogênio⁵⁶. A corrente anódica medida deve ser resultado somente do processo de oxidação do hidrogênio, não podendo haver contribuição de nenhum outro processo diferente, como por exemplo, a oxidação do metal. Para isso, alguns autores propõem que seja feita a deposição de uma fina camada de paládio sobre a membrana metálica do lado que será oxidado o hidrogênio⁶⁷. No entanto, o paládio apresenta alguns fatores que inviabilizam sua utilização como seu alto custo e sua dificuldade de formar filmes finos reproduzíveis. Por isso, uma alternativa mais viável é a eletrodeposição de uma fina camada de níquel com espessura de 0,2 a 1 μm , que praticamente apresenta valores de coeficientes de difusão iguais aos obtidos para uma fina camada de paládio^{68, 80}.

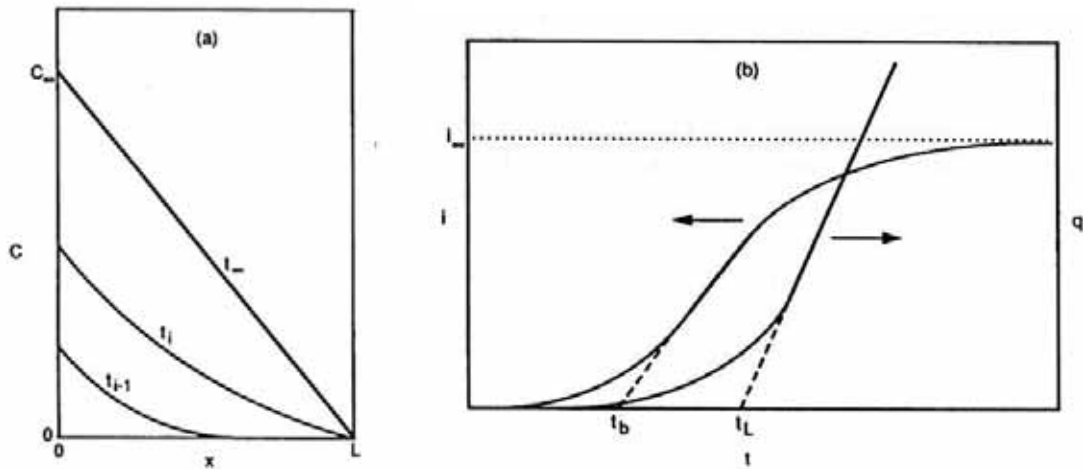


Figura 1: Variação da concentração de hidrogênio gerado potenciostaticamente (a) e, corrente anódica de permeação de hidrogênio através da membrana em condições de fluxo constante (b) ⁴³.

Em geral, admite-se que o coeficiente de difusão seja constante. Como dito anteriormente, a permeação pode ser obtida por corrente controlada ou por potencial controlado, sendo que o mais utilizado pelos pesquisadores tem sido a de corrente controlada. A **figura 1** mostra os perfis das curvas de $Q \times t$, **figura 1a**, de $I \times t$, e curvas **figura 1b**, durante a oxidação do hidrogênio.

Para que as equações de transporte de massa fossem ajustadas corretamente, desprezaram-se os efeitos de transporte de massa ⁶⁹.

Pela análise teórica dos transientes de corrente de oxidação do hidrogênio até alcançar as condições de estado estacionário para a permeação, alguns autores sugeriram duas condições limites:

- a) Quando a concentração de hidrogênio diminuir rapidamente a zero no lado da geração de hidrogênio após cessar a geração, que pode ser observado pelo rápido decaimento de corrente. Admitindo que t é o tempo de aplicação de

corrente, x é a superfície de geração de hidrogênio e C é a concentração no lado de geração de hidrogênio.

$$t > 0 \text{ e } x = 0; C = 0 \quad (15)$$

b) Quando todo o hidrogênio que entrou na membrana for removido pelo lado anódico. Isto só ocorre quando é removido lentamente somente por um dos lados, no caso, do lado da oxidação. Admitindo que t é o tempo, x é a superfície de oxidação do hidrogênio permeado, que leva em consideração a espessura, L , da peça metálica.

$$t > 0; x = L \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0 \quad (16)$$

Admitindo que a V_{entrada} é a velocidade estacionária de entrada de hidrogênio e $V_{\text{saída}}$ a velocidade de saída do hidrogênio no lado anódico da membrana, tem-se:

$$\text{caso a: } V_{\text{entrada}} \approx V_{\text{saída}} \gg (C_{H^0}, D) / L \quad (17)$$

$$\text{caso b: } V_{\text{entrada}} \approx (C_{H^0}, D) / L \gg V_{\text{saída}} \quad (18)$$

Fundamentalmente podem ser empregados dois métodos para calcular os coeficientes de difusão de hidrogênio⁵⁵: tempo para atingir o estado estacionário (time lag) e principio da difusão no estado não estacionário.

2.4.1.1 - Time lag (t_L)

Pode ser definido como o tempo necessário para atingir o fluxo de hidrogênio de estado estacionário através da amostra, após o início da geração de hidrogênio na superfície de entrada, aplicando potencial ou corrente controladas. O valor de *time lag* é obtido da extrapolação do trecho linear da curva carga x tempo até a intersecção no eixo do tempo, **figura 1a**. Admitindo-se que a carga do hidrogênio foi obtida em condições potencioestáticas, deve ser aplicado o modelo de concentração constante (CC) ⁶⁹. Este modelo admite que se alcance a concentração de estado estacionário do hidrogênio logo que se inicie a permeação de hidrogênio. As condições de contorno para este caso são:

$$\text{para: } t = 0; C = 0$$

$$\text{para: } t > 0; C_{x=0} = C_{eq} \text{ e } C_{x=L} = 0$$

onde t é o tempo, $C_{x=0}$ e $C_{x=L}$ são as concentrações de hidrogênio nas superfícies de entrada e saída, respectivamente e C_{eq} é a concentração de equilíbrio de hidrogênio que depende da fugacidade do hidrogênio e do potencial aplicado. Nestas condições, o coeficiente de difusão do hidrogênio (D_H) pode ser calculado por:

$$D = \frac{L^2}{6t_L}$$

(19)

onde L é a espessura da membrana e t_L é o time lag. Neste caso, o fluxo de hidrogênio da permeação no estado estacionário é inversamente proporcional à espessura da membrana. Se testes de permeação forem realizados com amostras de diferentes espessuras, o recíproco do fluxo da permeação deve ser diretamente proporcional à espessura e deve apresentar tendência a atingir o zero quando for extrapolado para zero. Entretanto, os resultados experimentais mostram que o fluxo é inversamente proporcional à espessura, mas não atinge o zero ⁵⁷. Isto pode ocorrer devido à formação de filmes de óxidos na superfície ou a uma reação rápida de adsorção ou recombinação de hidrogênio atômico, que diminui a entrada de hidrogênio na superfície metálica.

No modelo de fluxo constante (**FC**), o fluxo de entrada de hidrogênio é mantido por uma densidade de corrente constante. Neste caso, as condições de contorno são:

$$\text{para: } t = 0; C = 0;$$

$$\text{para: } t > 0; -D \frac{\partial C}{\partial x} = i_{\infty} \quad C_{x=L} = 0$$

i_{∞} corresponde à densidade de corrente em fluxo constante e o coeficiente de difusão pode ser obtido a partir do valor de *time lag* pela equação:

$$t_L = \frac{L^2}{2D}$$

(20)

No modelo do fluxo constante, o fluxo da permeação no estado estacionário é constante e independente da espessura da amostra. O método de *time lag* é bastante simples, pois ignora os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio. É apropriado para amostras finas. As correntes de oxidação do hidrogênio absorvido são integradas pelo método do trapézio⁷⁰ e as cargas Q_H são determinadas em diferentes tempos por meio da seguinte equação:

$$Q_H = \Delta t \left[\left(\frac{I_1 + I_2}{2} \right) + \left(\frac{I_2 + I_3}{2} \right) + \dots + \left(\frac{I_{n-1} + I_n}{2} \right) \right] \quad (21)$$

sendo I_1, I_2, \dots, I_n as correntes nos tempos $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$.

2.4.1.2 - Princípio da difusão no estado não estacionário (PDENE)^{11, 50, 83}

Ao contrário da difusão do estado estacionário, na qual a velocidade de entrada do hidrogênio em uma membrana é igual a velocidade de saída na superfície oposta, na difusão no estado não estacionário, estas velocidades são diferentes. Admitindo-se que na superfície de saída da membrana, a remoção do hidrogênio é controlada potenciostaticamente, têm-se as seguintes condições:

- 1) O valor de cobertura pelo hidrogênio adsorvido na superfície de entrada é constante e igual a zero na saída;

- 2) A cinética de entrada do hidrogênio deve ser rápida o suficiente para manter um equilíbrio na superfície de entrada, resultando em uma concentração de hidrogênio constante abaixo da superfície;
- 3) O hidrogênio absorvido é imediatamente oxidado na superfície de saída, mantendo a concentração abaixo dessa superfície praticamente igual a zero.

O tratamento matemático para a permeação a partir de carga galvanostática de hidrogênio deve admitir condições de contorno de fluxo constante (J_{in}) na superfície de entrada da membrana. Assim, se o fluxo de entrada do hidrogênio é mantido constante e $J_{in} = -D (\partial C / \partial x)_{x=0} = 0$, então a variação na concentração do hidrogênio na camada abaixo da superfície de entrada é similar à encontrada quando a carga de hidrogênio é obtida com potencial controlado. Nos materiais que não possuem sítios de retenção do hidrogênio e o coeficiente de difusão do hidrogênio (D_H) independe da concentração do hidrogênio, pode ser aplicada a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

(22)

Para os transientes das curvas ascendentes e descendente, as condições iniciais e de contorno são dadas por:

| | | |
|-------------|---------------------------|-----------|
| $0 < x < L$ | $t < 0$ | $C = 0$ |
| $x = 0$ | $t = 0$ | $C = C_0$ |
| $x = L$ | $t > 0 \text{ ou } t < 0$ | $C = 0$ |

Estas condições determinam que:

- a) Antes da carga, a membrana não contém hidrogênio;
- b) No início da carga catódica, a $t = 0$, a concentração de hidrogênio (C_0) é constante na primeira camada de átomos do metal na superfície de entrada ($x = 0$), sendo proporcional à densidade de corrente aplicada;
- c) Na superfície de saída ($x = L$), a concentração de hidrogênio em qualquer tempo t é igual a zero. Portanto, na superfície de saída recoberta com uma fina camada de níquel deve ser aplicado um potencial suficiente para oxidar todo o hidrogênio que atravessa a membrana.

Admitindo que a difusão do hidrogênio através do aço CFF é a etapa determinante da permeação, as outras etapas podem ser consideradas em equilíbrio. Outra forma de se obter o coeficiente de difusão do hidrogênio, em um único experimento sequencial com várias densidades de corrente, é o seguinte: aplicar um dado valor de corrente e após atingir um valor de estado estacionário, a corrente no lado catódico é aumentada e novamente registrado o transiente até novo estado estacionário. Assim, pode-se obter sucessivos transientes de corrente no lado anódico aplicando sucessivos valores de corrente negativa na amostra no lado de geração de hidrogênio. Contudo, a concentração inicial do hidrogênio para o segundo e os transientes subsequentes não é mais igual a zero.

2.5 – Banhos ácidos, agentes complexantes e densidade de corrente durante eletrodeposição.

A adição de agentes complexantes no banho de deposição sofrem grande influência do pH do meio, pois é necessário considerar a reação de formação dos hidróxidos e principalmente a reação de geração de hidrogênio, que estão diretamente relacionadas com a acidez do banho. Analisando o diagrama de Pourbaix para o Zn ¹¹⁰ (**figura 2**), pode-se verificar que a acidez do banho deve ser mantida abaixo de 6 para evitar a precipitação de hidróxidos de Zn durante o processo de deposição. No entanto, o pH também não pode ser muito baixo, < 2,0, porque a principal reação que ocorre no catodo é a reação de geração de hidrogênio, o que acarretaria a fragilização do depósito e do substrato.

A densidade de corrente aplicada durante a eletrodeposição pode influenciar a natureza do depósito de um metal ou de uma liga metálica sobre um substrato com a finalidade de proteger este metal contra a corrosão. Vários autores estudaram a influência da densidade de corrente na estrutura de um depósito ^{65, 108, 109}.

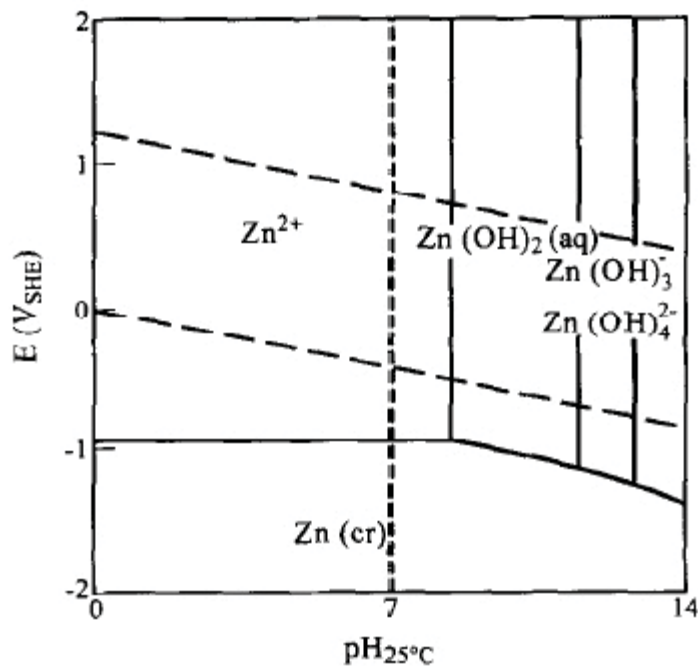


Figura 2: Diagrama de Pourbaix para o sistema zinco-água, a 25°C ¹¹⁰.

2.6 - Voltametria cíclica (VC)

A voltametria é amplamente empregada por químicos analíticos, inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos para estudos fundamentais de (1) processos de oxidação e redução em vários meios, (2) processos de adsorção às superfícies e (3) mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas de eletrodos.

Para fins analíticos, vários tipos de voltametria encontram-se em uso atualmente. A voltametria de redissolução é, atualmente, um método relevante na análise de traços, particularmente na determinação de metais em amostras de interesse ambiental. A polarografia de pulso diferencial e a voltametria de varredura rápida são importantes na determinação de espécies de interesse farmacêutico. Os

detectores voltamétricos, são freqüentemente empregados na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e na eletroforese capilar. Técnicas amperométricas são amplamente utilizadas na tecnologia de sensores e no acompanhamento de titulações e reações de interesse biológico. Os métodos voltamétricos modernos continuam a ser ferramentas poderosas empregadas por vários tipos diferentes de químicos interessados no estudo e no emprego de processos de oxidação, redução e adsorção¹⁰⁷.

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que permite obter informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química através de curvas I x E. Por esta técnica é possível estudar as reações e processos que ocorrem na superfície de um eletrodo e, para eletrodeposição é uma técnica bastante importante¹⁰⁷.

Esta técnica permite caracterizar a cinética do processo de deposição, ou seja, se o mesmo é controlado por transferência de carga, transporte de massa etc. A técnica também permite observar fenômenos de adsorção, deposição e nucleação, entre outros¹⁰⁷.

2.7 – Caracterização da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica é importante não apenas para analisar a morfologia dos depósitos, mas também, para confirmar os mecanismos propostos a partir de estudos de eletrodeposição voltamétrica ou cronoamperométrica. A interpretação de imagens de MEV é muito mais direta que outras técnicas como Microscopia

Eletrônica de Transmissão devido à similaridade com imagens observadas por microscopia óptica. Na maioria dos casos é possível associar as características superficiais da amostra com as imagens obtidas. Técnicas microscópicas, incluem metalografia ótica (OM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A utilização destas técnicas permite observar os filmes formados na superfície dos substratos independente do método utilizado para essa formação, e ainda, permite observar detalhadamente as características morfológicas dos depósitos¹⁰⁵.

Capítulo 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Limpeza da célula eletroquímica e seus componentes

A célula eletroquímica e seus componentes foram lavadas em solução detergente de EXTRAN NEUTRO (MERCK) 5% à temperatura ambiente durante um período de 6 a 8 horas para a remoção de gorduras. Em seguida, foram submetidas a seguidas lavagens com água deionizada e água de qualidade Milli-Q ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

3.2.1 – Preparação dos eletrodos de aço CFF

O aço carbono laminado a frio (CFF) (COSIPA, Brasil) na forma de placas de $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0,32 \text{ mm}$ foi utilizado como eletrodo de trabalho. O aço CFF, para este trabalho, foi fornecido com certificado de análise química (**tabela 1**), tendo sido

fabricado de acordo com as técnicas siderúrgicas adequadas para a aplicação em bobinas.

Tabela 1: Composição química do aço CFF (% em massa) *

| Composição do aço CFF | % (m/m) |
|------------------------------|----------------|
| Carbono | 0,05 |
| Manganês | 0,13 |
| Alumínio | 0,05 |
| Cromo | 0,04 |
| Cobalto | 0,03 |
| Enxofre | 0,02 |
| Fósforo | 0,02 |
| Silício | 0,02 |
| Zinco | 0,02 |
| Ferro balanço | 99,7 |

* Companhia Siderúrgica Paulista - COSIPA

Antes dos ensaios, as amostras foram lavadas com isobutanol em banho de ultrassom durante 5 minutos, para remoção de gorduras e outras partículas sólidas adsorvidas. Em seguida, os corpos-de-prova foram polidos com lixas da Buehler de granulometria 600 e 1200. Após o polimento, as amostras foram novamente imersas em isobutanol e lavadas em banho de ultrassom durante 5 minutos para remover partículas de abrasivo resultantes do polimento. A acetona, geralmente usada na limpeza das peças no ultrassom pode causar cavitação seca, causando deformação da superfície. Os corpos-de-prova foram, então secos com ar comprimido isento de óleo e colocados na célula eletroquímica.

3.3 - Célula eletroquímica

A célula eletroquímica foi construída em vidro Pyrex de 5 cm de diâmetro por 8 cm de altura, tendo na parte inferior um orifício onde um anel de Viton vedava o eletrodo de trabalho da solução e expunha à solução uma área de $0,76 \text{ cm}^{-2}$.

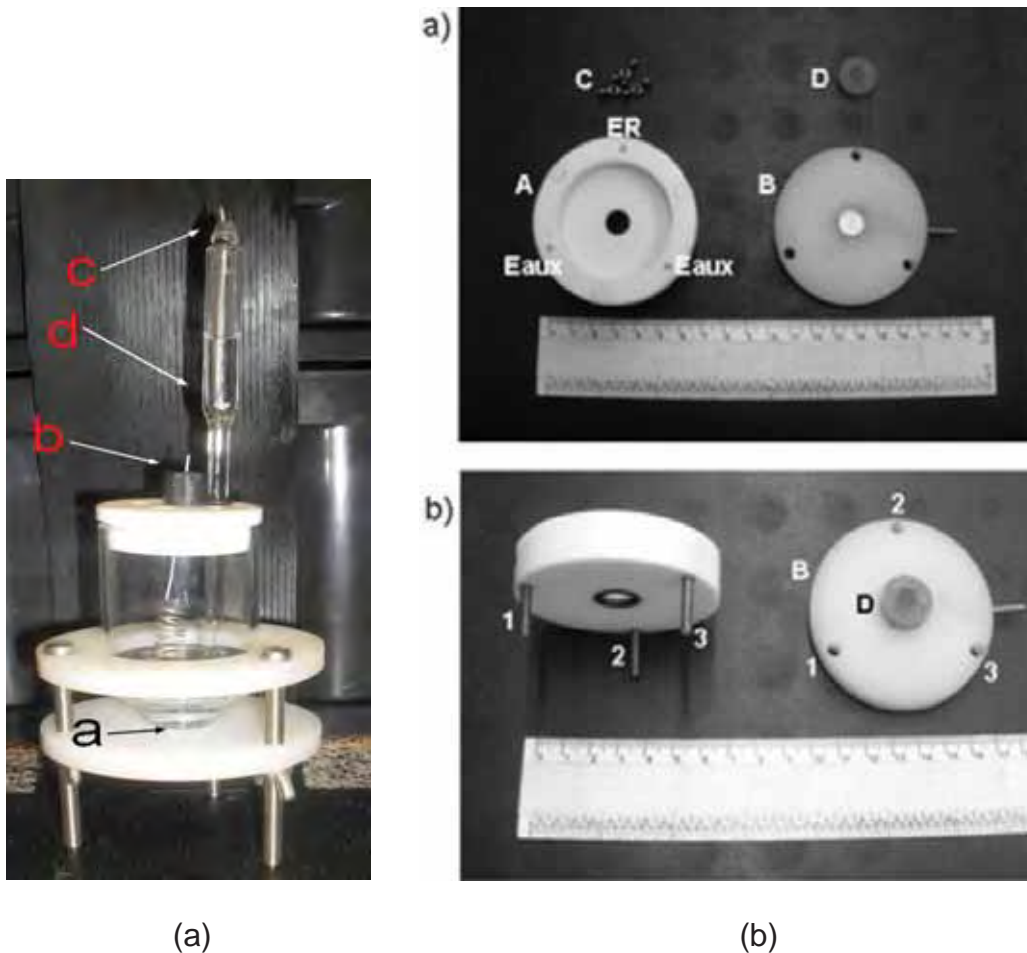


Figura 3: (a) Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas. (a) eletrodo de trabalho; (b) eletrodo auxiliar (espiral de platina); (c) eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$); (d) capilar de Luggin. (b) Célula eletroquímica utilizada para as medidas de microscopia ótica *in situ*⁷⁷.

A célula eletroquímica (**Figura 3a**) possuía uma tampa de Teflon onde eram encaixados os seguintes componentes:

(a) Eletrodo de trabalho;

(b) Eletrodo auxiliar, espiral de fio de platina de 0,3 mm de diâmetro e 5 cm de comprimento soldado num tubo de vidro ;

(c) Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ colocado dentro de um capilar de Luggin contendo solução KCl 3 mol L⁻¹ posicionado a 1 mm do eletrodo de trabalho;

Os potenciais foram medidos e referidos em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ e a temperatura do eletrólito (50 mL) foi mantida constante em 25 °C, exceto nas eletrodeposições com diferentes temperaturas. Como anodo foi utilizado Zn puro.

O eletrodo de trabalho (aço CFF) após polimento e limpeza conforme descrito anteriormente foi polarizado aplicando -1,0V durante 5 minutos para reduzir os óxidos/hidróxidos de ferro formados espontaneamente ao ar⁷⁰.

Com os eletrodos de aço revestido com zinco foram obtidos os voltamogramas cíclicos a 5 mV s⁻¹, em solução tampão borato (pH 8,4). Nesta solução, o zinco é quimicamente estável e, portanto, os voltamogramas podem revelar o comportamento eletroquímico da superfície.

Para as medidas de permeação do hidrogênio foi utilizada uma célula do tipo proposto por Devanathan e Stachurski^{22, 53, 67} (**Figura 4**) com dois compartimentos de vidro de 125 mL conectados por uma membrana metálica funcionando como eletrodo bipolar. Em cada lado da membrana colocou-se um anel de vedação de

Viton que expunha à solução uma área de $0,78 \text{ cm}^2$. A célula de permeação do hidrogênio foi utilizada no estudo da permeação durante a eletrodeposição de zinco em diferentes soluções. Esta célula contém dois compartimentos, sendo um dos lados (esquerdo) para eletrodeposição do zinco e geração de hidrogênio sobre a membrana, aplicando-se uma densidade de corrente catódica de 1 e 10 mA cm^{-2} . O hidrogênio gerado na superfície da membrana do lado da eletrodeposição do zinco permeia através desta membrana e no lado oposto da célula será oxidado a $0,0\text{V vs Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$.

Antes de se iniciar a eletrodeposição de zinco foi aplicado um potencial constante de $+ 0,25\text{V vs. Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ no lado da detecção do hidrogênio até atingir um valor de corrente estacionário próximo de zero. Este procedimento é usado para remover o hidrogênio que estivesse retido no interior da amostra. Do contrário este hidrogênio poderia contribuir para a corrente medida durante o experimento de permeação.

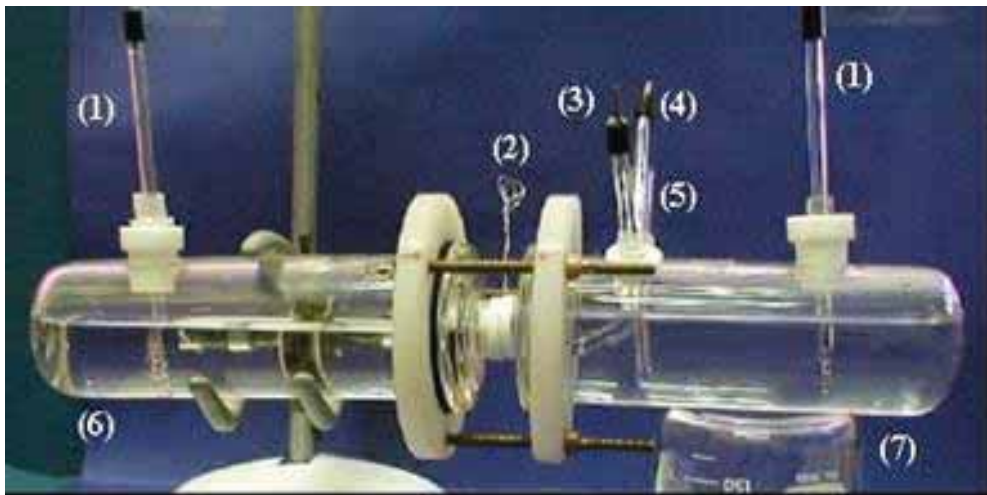


Figura 4: Célula de permeação de hidrogênio. (1) eletrodo de zinco ou de platina, (2) eletrodo bipolar de trabalho (chapa de aço CFF), (3) eletrodo auxiliar de platina), (4) eletrodo de referência ($\text{Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) dentro de um capilar de Luggin (5).

3.4- Técnicas eletroquímicas e equipamentos

Os voltamogramas cíclicos foram registrados num potenciostato-galvanostato MQPG-01 da Microquímica e um computador com Windows 98.

As permeações de hidrogênio e eletrodeposição de zinco foram realizados num galvanostato MQFTE55 da Microquímica (Florianópolis – SC) acoplado a um multímetro MINIPA ET – 2082 – C. Para eletrodeposição do zinco foi empregada uma corrente catódica de 1 ou 10 mA cm⁻² e um potenciostato MQPG-01 (Microquímica) para oxidar o hidrogênio que permeou a potencial controlado de 0,0V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹.

3.5 - Determinação da espessura do filme de zinco

A espessura do revestimento de zinco sobre o aço foi obtida de duas formas: a) pela diferença de massa de Zn eletrodepositada ou b) a partir da dissolução anódica do revestimento de zinco em solução de (NH₄)₂SO₄ 0,5 M aplicando uma corrente anódica (i_{diss}) de 10 mA cm⁻² até atingir o potencial do substrato²⁹.

A massa de Zn depositada sobre a chapa de aço foi determinada pela diferença entre a massa do revestimento de zinco com a massa da placa de aço polida e lavada em isopropanol no aparelho de ultrassom. Neste procedimento admitiu-se que a variação de massa era devida apenas ao metal zinco, ou seja,

desconsiderou-se a possível absorção de hidrogênio e a formação de óxidos. A espessura do filme foi determinada a partir da relação:

$$espessura = \frac{m}{d \times A} \quad (23)$$

sendo m , a massa de zinco eletrodepositado, d é a densidade do zinco e A é a área da superfície exposta à solução.

A partir do tempo necessário para dissolver o revestimento de zinco (t_{diss}), determinado pelo aumento súbito do potencial medido em relação a um eletrodo de referência, a espessura foi calculada utilizando o valor da massa obtida pela equação de Faraday (Equação 24), considerando-se rendimento anódico de 100% para a dissolução do Zn:

$$m = \frac{MM \times Q}{n F} \quad (24)$$

onde MM = massa molar do zinco, n= número de elétrons para a deposição de cada íon zinco, F = constante de Faraday e Q é a carga elétrica que atravessou a célula dada por: $I_{diss} \times t_{diss}$.

3.6- Técnicas não eletroquímicas e equipamentos

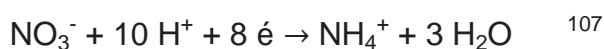
As imagens dos revestimentos de zinco obtidos com as correntes catódica de 1 ou 10 mA cm⁻² foram obtidas num Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL T-330 A com magnificações de 500, 1000 e 2000 vezes. Também foi utilizado um microscopio

eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-MEV), JEOL JSM-7500F, com ampliações de 1000, 2000, 5000 e 10000 vezes, e para obtenção dos espectros de EDS.

As microscopias óticas dos depósitos e do crescimento *in situ* dos depósitos foram obtidas em um microscópio metalográfico óptico Nikon Eclipse TS100 com câmera digital Coolpix 5400, com aumentos de 40, 80 e 120 X.

3.7 - Soluções eletrolíticas (Banhos)

Os banhos aquosos para zincagem continham ZnSO_4 0,1 mol L^{-1} e KCl 0,2 mol L^{-1} além de aditivos. Os seguintes aditivos foram utilizados separadamente: a) citrato de sódio (NaCit), para complexar o zinco em solução, tornando a deposição mais lenta e homogênea; b) ácido bórico, H_3BO_3 , para minimizar a redução de íons H^+ no cátodo; nitrato de sódio, NaNO_3 , pode consumir os íons H^+ em solução através da reação:



Os banhos foram preparados a partir de reagentes de grau P.A. e água de qualidade Milli-Q, com resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega$. O pH das soluções (1, 2, 3, 4 e 9) foi ajustado para 5,0.

Tabela 2: Composição das diferentes soluções de deposição e respectivos pH.

| Solução | Composição | pH |
|---------|---|-----|
| 1 | ZnSO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , H ₃ BO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ e KCl 0,2 mol L ⁻¹ | 5,0 |
| 2 | ZnSO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , H ₃ BO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ , NaCit 0,2 mol L ⁻¹ e KCl 0,2 mol L ⁻¹ | 5,0 |
| 3 | ZnSO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , NaCit 0,2 mol L ⁻¹ e KCl 0,2 mol L ⁻¹ | 5,0 |
| 4 | ZnSO ₄ 0,01 mol L ⁻¹ , H ₃ BO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ , NaCit 0,2 mol L ⁻¹ e KCl 0,2 mol L ⁻¹ | 5,0 |
| 5 | ZnSO ₄ 0,834 mol L ⁻¹ , MgSO ₄ 0,25 mol L ⁻¹ e NH ₄ Cl 0,3 mol L ⁻¹ | 4,5 |
| 6 | ZnSO ₄ 0,834 mol L ⁻¹ , MgSO ₄ 0,25 mol L ⁻¹ , NH ₄ Cl 0,3 mol L ⁻¹ + inibidor (hexametiltetramina) 0,35% (m/v); | 6,1 |
| 7 | ZnSO ₄ 0,834 mol L ⁻¹ , Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,087 mol L ⁻¹ e NH ₄ Cl 0,3 mol L ⁻¹ | 3,2 |
| 8 | ZnSO ₄ 0,834 mol L ⁻¹ , Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,087 mol L ⁻¹ e NH ₄ Cl 0,3 mol L ⁻¹ + inibidor (hexametiltetramina) 0,35% (m/v); | 3,9 |
| 9 | ZnSO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , H ₃ BO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ , NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ e KCl 0,2 mol L ⁻¹ | 5,0 |

Capítulo 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios eletroquímicos dos revestimentos de zinco foram realizados em solução de tampão borato (pH 8,4) porque nesta solução o zinco é quimicamente praticamente inerte e a possibilidade de aplicação de um potencial no qual, seja possível manter uma velocidade adequada para o crescimento de um filme para estudos *in situ*⁷⁰.

4.1- Estudo voltamétrico de aço CFF em diferentes banhos de deposição mantendo o pH dos banhos constante (pH 5,0).

Um estudo voltamétrico do aço CFF foi feita na solução contendo ou não íons zinco (solução base), com e sem os aditivos, para determinar o comportamento do substrato em relação a cada componente e as misturas destes componentes.

A **figura 5** mostra os voltamogramas cíclicos para aço CFF em solução base contendo nitrato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se que independente da amplitude da varredura de potencial, todas as curvas apresentam o mesmo comportamento, não sendo notada a presença de picos de oxidação e redução; aparentemente só é observada uma corrente de redução de hidrogênio.

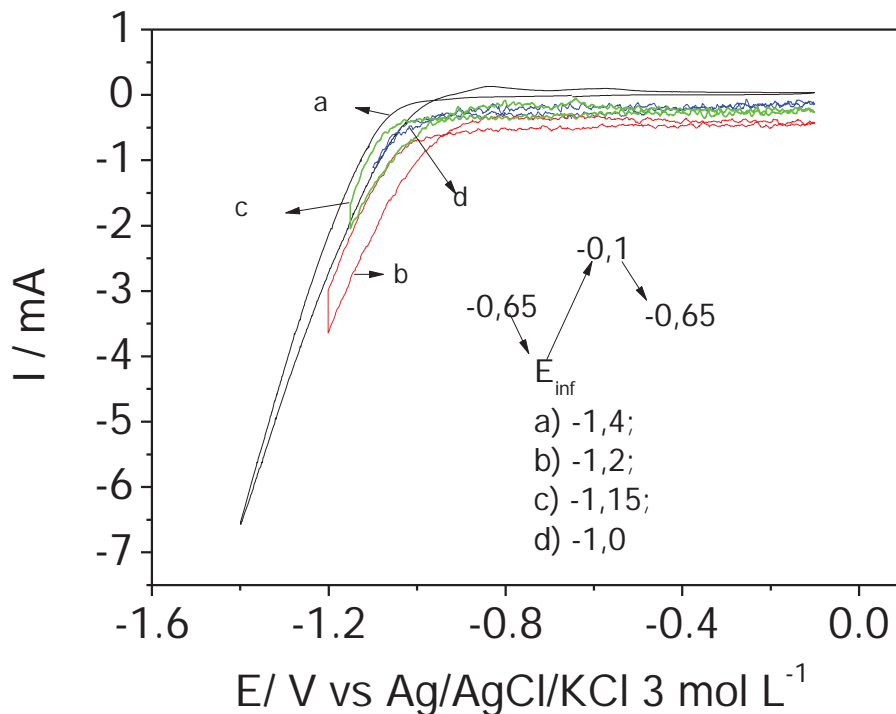


Figura 5: Voltamogramas cíclicos para aço CFF em solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Na **figura 6** mostra os voltamogramas cíclicos do estudo do aço CFF na solução 1. A diminuição da amplitude de varredura de potencial mostra que as curvas I-E obtidas são diferentes. A presença de um pico acentuado na **curva a**, em torno de $-0,6 \text{ V}$ pode estar relacionado ao processo de redução da H_2O e do zinco, que estariam ocorrendo simultaneamente. Na **figura 6**, **curvas a**, **b** e **c**, se observa que ocorre o cruzamento das curvas em potenciais próximos de $-1,0 \text{ V}$ vs. $\text{Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$, que pode estar relacionado ao processo de nucleação de zinco na superfície do eletrodo de trabalho. Na mesma **curva a**, acima de $-0,5 \text{ V}$ nota-se a presença de um pico em aproximadamente $-0,4 \text{ V}$, que deve estar relacionado ao substrato. As **curvas b** e **c** mostram comportamentos semelhantes. São observados dois picos distintos, um em torno de $-0,8 \text{ V}$ atribuído a oxidação do zinco e, outro por volta de $-0,4 \text{ V}$ que está relacionado a oxidação do substrato.

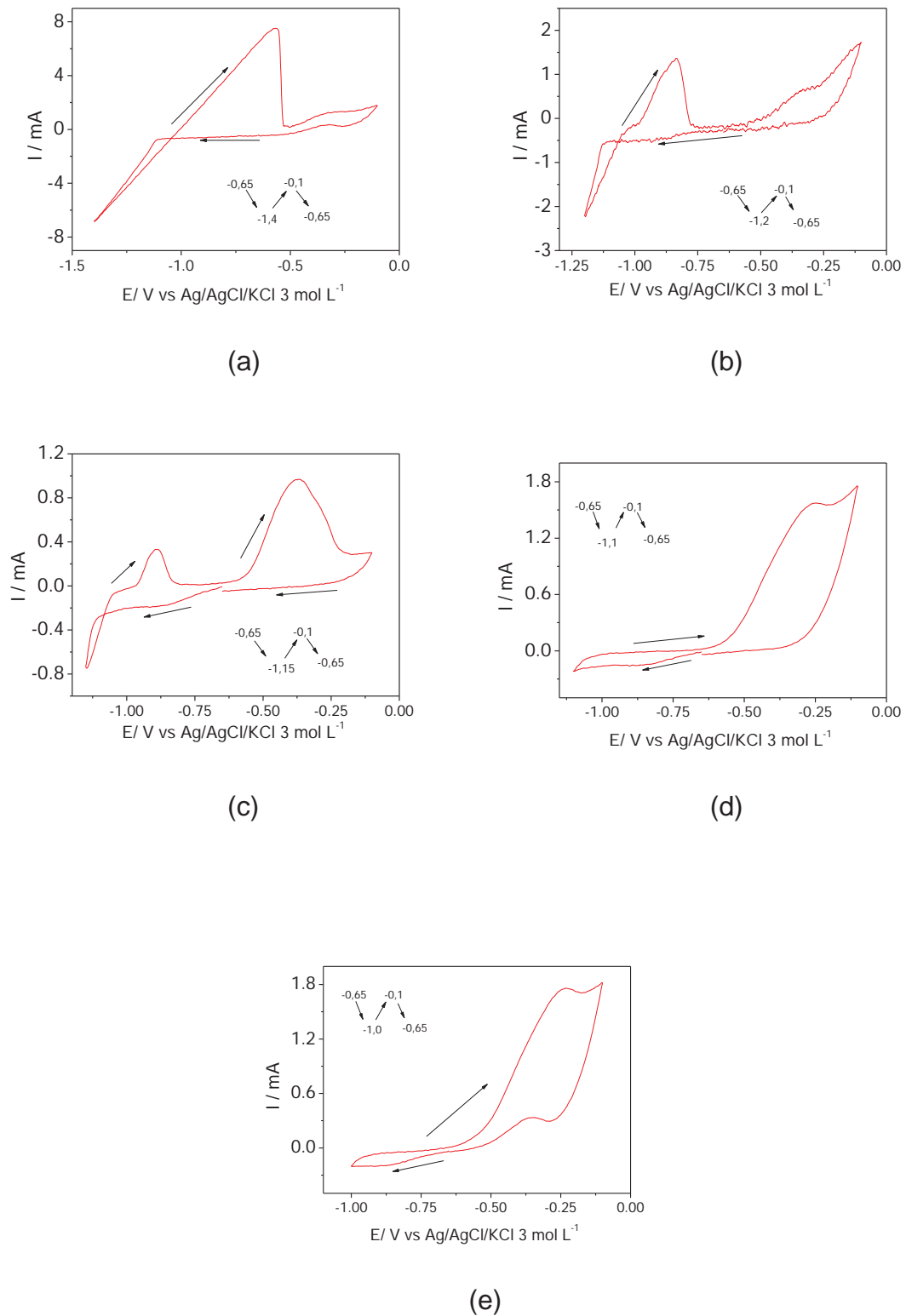


Figura 6: Voltamogramas cíclicos para aço CFF em solução 1, em pH 5, em diferentes intervalos de varredura de potencial. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Outro fato interessante é que se aumentando o potencial de -1,2 V (**curva b**) para -1,15 V (**curva c**), o pico relacionado à oxidação do zinco diminui consideravelmente enquanto o pico relacionado ao substrato aumenta. Este fato pode estar relacionado com a diminuição do zinco depositado na superfície do substrato, visto que diminuiu o potencial para a redução do zinco, deixando maior quantidade de íons em solução. Quando o potencial é menos negativo ou igual a -1,1 V, como observado na **curva d** e **curva e**, há somente o pico referente à oxidação do ferro presente no substrato, indicando que nestas condições não houve redução dos íons zinco presentes na solução, pois o potencial para este processo não foi atingido. Verifica-se também na **curva e** um pico de corrente anódica na varredura inversa em torno de -0,25 V. Este pico pode ser atribuído à reativação do ferro.

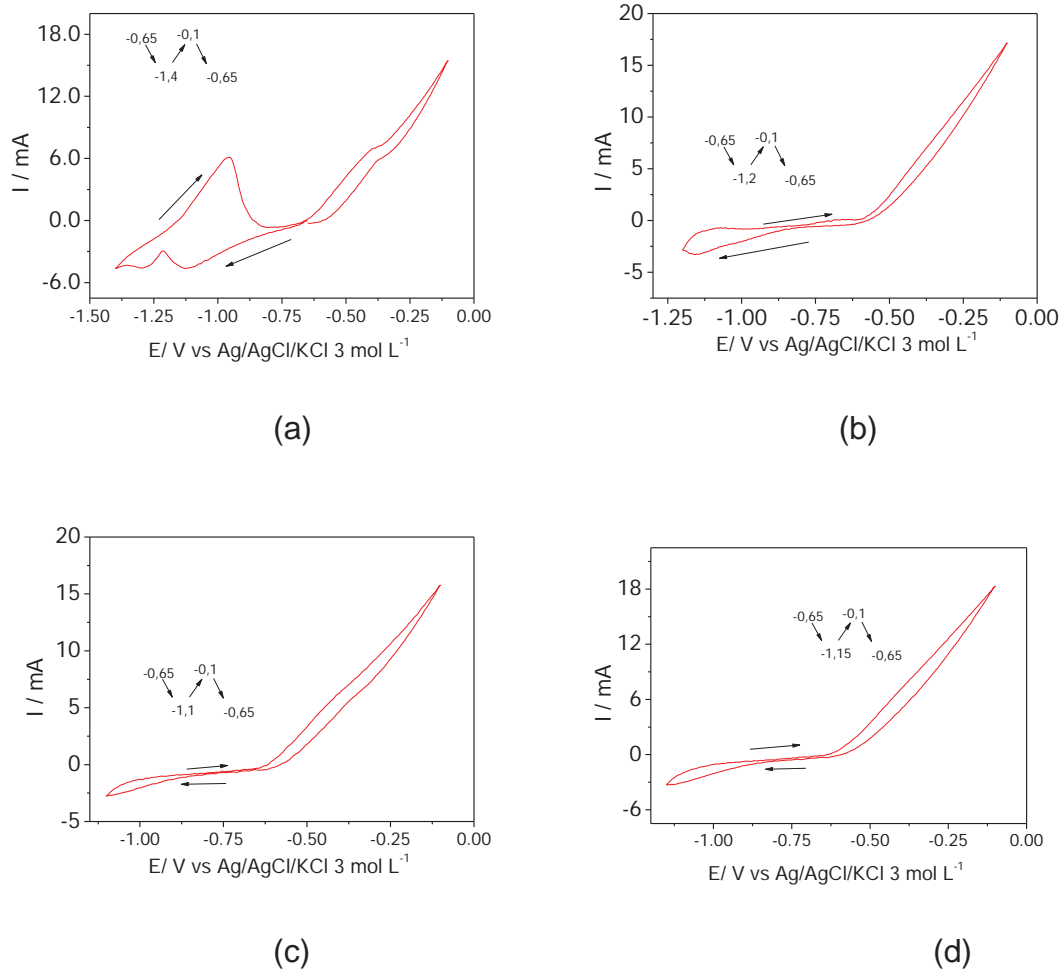


Figura 7: Voltamogramas cíclicos para aço CFF em solução de ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido cítrico $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes intervalos de varredura. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, pH 5,0.

Na **figura 7** observam-se os voltamogramas cíclicos em diferentes intervalos para o aço CFF em solução contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido cítrico $0,07 \text{ mol L}^{-1}$. A **curva a** mostra dois picos de redução, o primeiro em torno de $-1,15 \text{ V}$ que, de acordo com os resultados obtidos por Jugovic et al. ²⁶, está relacionado à redução de íons zinco e, outro, em torno de $-1,3 \text{ V}$ que pode estar relacionado à redução de íons Zn^{2+} . Na varredura inversa, o pico ao redor de -1 V está relacionado à oxidação do zinco. Em seguida observa-se o pico de oxidação ao redor de $-0,35 \text{ V}$ que pode ser atribuído à reativação do ferro presente no substrato. Conforme diminui o intervalo de potencial percebe-se que o pico relacionado à oxidação do zinco na varredura no sentido de potenciais crescentes, decresce e quando o potencial negativo tem um mínimo em torno de $-1,1 \text{ V}$, ocorre o desaparecimento do pico devido a oxidação do zinco metálico, indicando que não está ocorrendo deposição de zinco sobre o substrato na varredura direta.

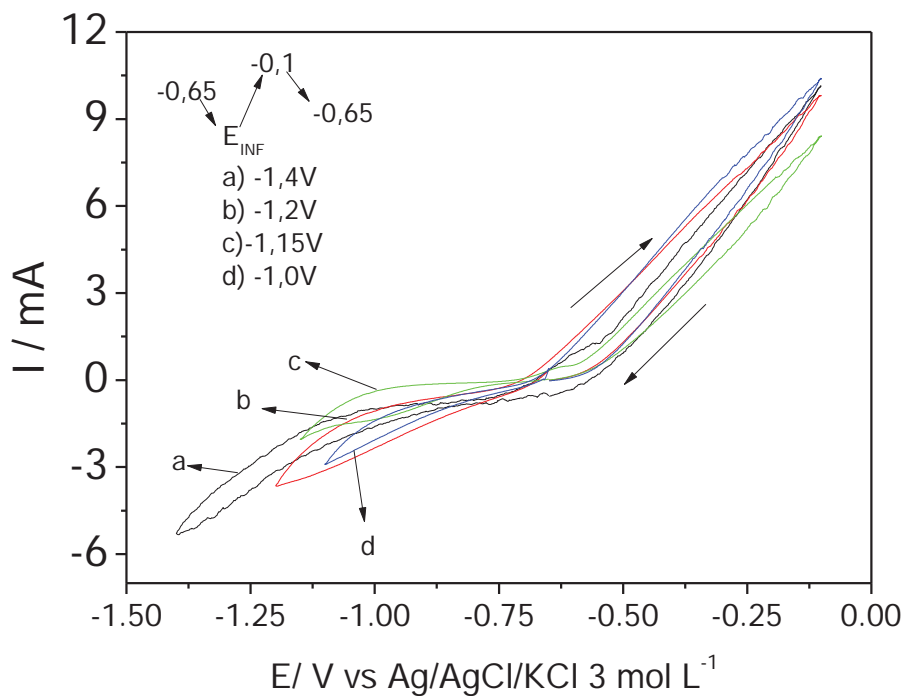
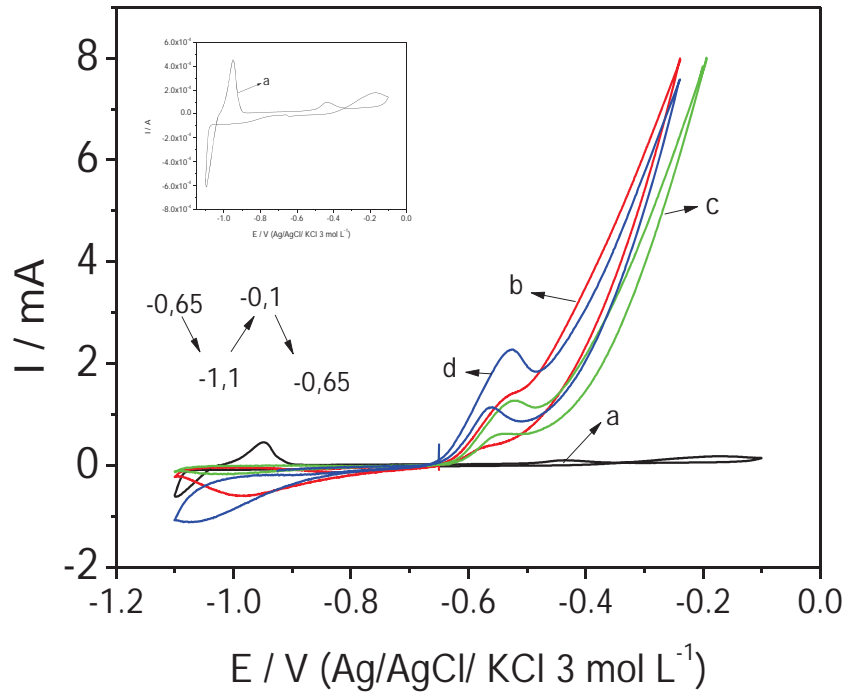


Figura 8: Voltamogramas cíclicos para aço CFF em solução de ácido cítrico $0,07 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 8** mostra os voltamogramas cíclicos para o aço CFF em solução contendo somente ácido cítrico e KCl. É possível observar que os perfis I-E independem do intervalo de varredura de potenciais. Verifica-se um aumento da corrente anódica a partir de -0,50 V devido à dissolução do substrato (aço CFF) e um aumento da corrente catódica para potenciais inferiores a -0,8 V devido à redução de espécies oxidadas de ferro (óxidos/hidróxidos) e da água ou de prótons à medida que o potencial torna-se mais negativo.

Também foram estudadas, por meio de voltametria cíclica diferentes soluções contendo ZnSO_4 , NaCit, H_3BO_3 , NaNO_3 e KCl, variando as combinações e as concentrações entre os reagentes nas soluções de eletrodeposição para determinar o comportamento do aço CFF nestas soluções. Esses estudos ajudam na interpretação dos resultados obtidos com os depósitos de zinco preparados pela aplicação de $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 15 minutos e aplicação de $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. Também permite uma comparação entre os resultados obtidos com zinco puro e aço CFF puro em solução tampão borato (pH 8,4). As **figuras 9-14** mostram os voltamogramas cíclicos obtidos para esses sistemas.

Os voltamogramas cíclicos do aço CFF registrados no intervalo de -0,65V → -1,1V → -0,1V → -0,65 V (**figura 9**) mostram que não é possível observar os picos característicos do zinco, -1,2 V, para as soluções que apresentam citrato de sódio (NaCit) em sua composição (soluções 2, 3 e 4). Isso ocorreu porque o intervalo de potenciais utilizado não atingiu os potenciais de redução de íons zinco e oxidação desse metal. Porém, a curva relacionada à solução 1, ZnSO_4 0,1 mol L⁻¹, H_3BO_3 0,2 mol L⁻¹, KCl 0,2 mol L⁻¹, sem NaCit, apresenta os picos referentes a redução do zinco em solução e oxidação do metal zinco. Isto pode ser explicado pela formação de um complexo muito estável de íons citrato e zinco, $\text{Zn}(\text{cit})^{-1}$, que apresenta um $\text{pK}_{\text{est}} = 4,8$, como observado por Wu et al. ²⁷ e Jugovic et al. ²⁶, que deve dificultar a eletrodeposição do zinco na presença de citrato, deslocando os potenciais para valores mais negativos. As soluções que possuem NaCit em sua composição também apresentaram um aumento na corrente anódica em potenciais menos negativos do que para o aço CFF na ausência de citrato, indicando que a complexação do ferro também facilita sua oxidação. Em potenciais mais positivos também se verifica um aumento da corrente que pode ser devido à reativação do ferro.



| | | | |
|--------------------------------|---|---------------------|--|
| a) Solução 1 | b) Solução 2 | c) Solução 3 | d) Solução 4 |
| ZnSO ₄ | ZnSO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ | ZnSO ₄ | ZnSO ₄ 0,01 mol L ⁻¹ |
| H ₃ BO ₃ | H ₃ BO ₃ | NaCit | H ₃ BO ₃ |
| KCl | NaCit | KCl | NaCit |
| | KCl | | KCl |

Figura 9: Voltamogramas cíclicos de aço CFF em pH 5,0 em diferentes soluções: (a) solução 1; (b) solução 2; (c) solução 3; (d) solução 4. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

O comportamento da solução de eletrodeposição comercial, ZnSO₄ 0,834 mol L⁻¹, Al₂(SO₄)₃ 0,087 mol L⁻¹ e NH₄Cl 0,3 mol L⁻¹, foi estudado com e sem a presença de hexametiltetramina (HMTA) 0,35%. A hexametiltetramina é um composto que se adsorve fortemente na superfície do aço e inibe a reação de permeação de hidrogênio em meio ácido. Este inibidor provoca uma diminuição da densidade de corrente, a velocidade de descarga e a presença de hidrogênio na superfície do ferro

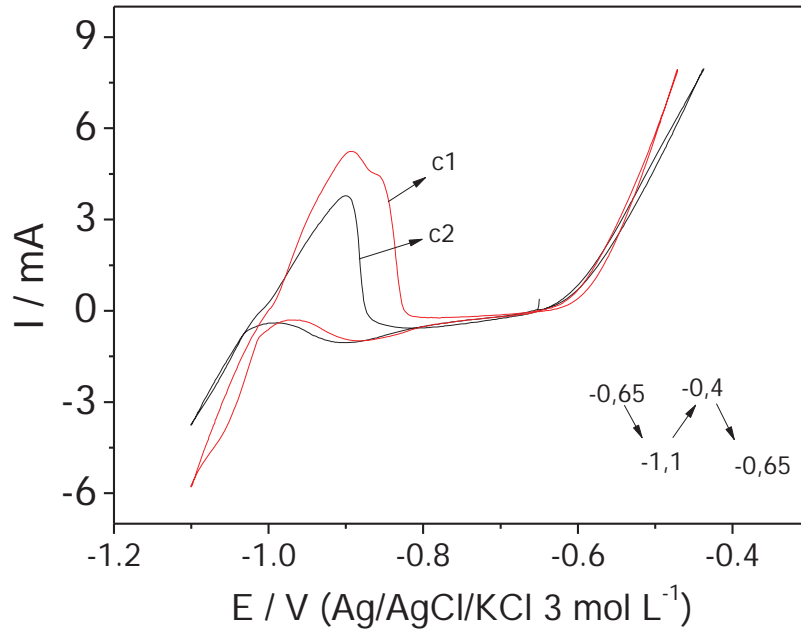


Figura 10: Voltamogramas cíclicos do aço CFF em solução contendo ZnSO_4 $0,83 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4Cl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$: (c1) sem inibidor; (c2) com inibidor (hexametiltetramina) 0,35%, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 10** mostra os voltamogramas cíclicos para o aço CFF em solução comercial sem inibidor (c1) e com inibidor (c2). Observa-se que a presença de inibidor diminui a intensidade do pico referente à oxidação de zinco e a ausência do inibidor provoca o aparecimento de um segundo pico, que pode ser relacionado a um segundo processo na superfície do eletrodo de trabalho, deve estar relacionado a formação de óxidos/hidróxidos de Zn.

A solução comercial de eletrodeposição foi alterada trocando-se o sulfato de alumínio pelo sulfato de magnésio, mas mantendo os demais compostos. Estudou-se o comportamento do aço CFF nesta nova solução na presença ou ausência do inibidor hexametiltetramina 0,35%. A **figura 11** mostra os voltamogramas cíclicos registrados nessa solução. Observa-se que, tanto a curva referente à solução sem a presença de inibidor, **curva a**, quanto a curva referente à solução com a presença de inibidor, **curva b**, apresentam características semelhantes na região de -0,85 a -1,10 V, que está relacionada com a deposição e oxidação do zinco depositado. Todavia, em potenciais mais positivos, na solução sem inibidor, **curva a**, observa-se

um aumento brusco da corrente de dissolução, que deve estar relacionado, principalmente, com a oxidação de ferro presente no aço. Para a solução que apresenta inibidor, **curva b**, observam-se duas regiões bem distintas na varredura no sentido de potenciais crescentes, uma por volta de -0,9 V, devido à oxidação do zinco depositado e outra em torno de -0,4 V, relacionada à oxidação aço CFF. Essa oxidação do aço ocorre com formação de pico que pode ser relacionada à formação de óxidos/hidróxidos de ferro, seguida da dissolução de ferro com evolução de oxigênio.

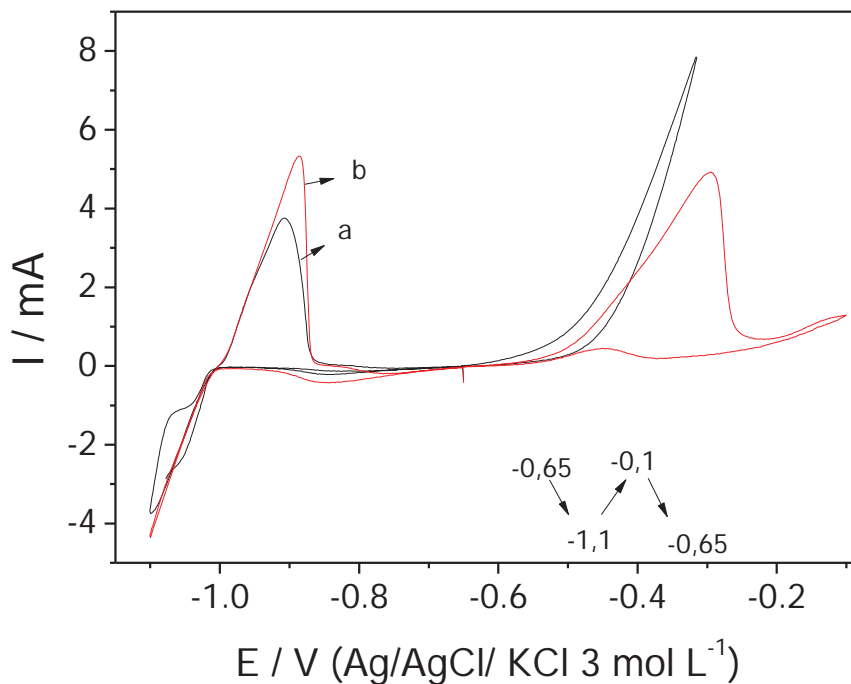
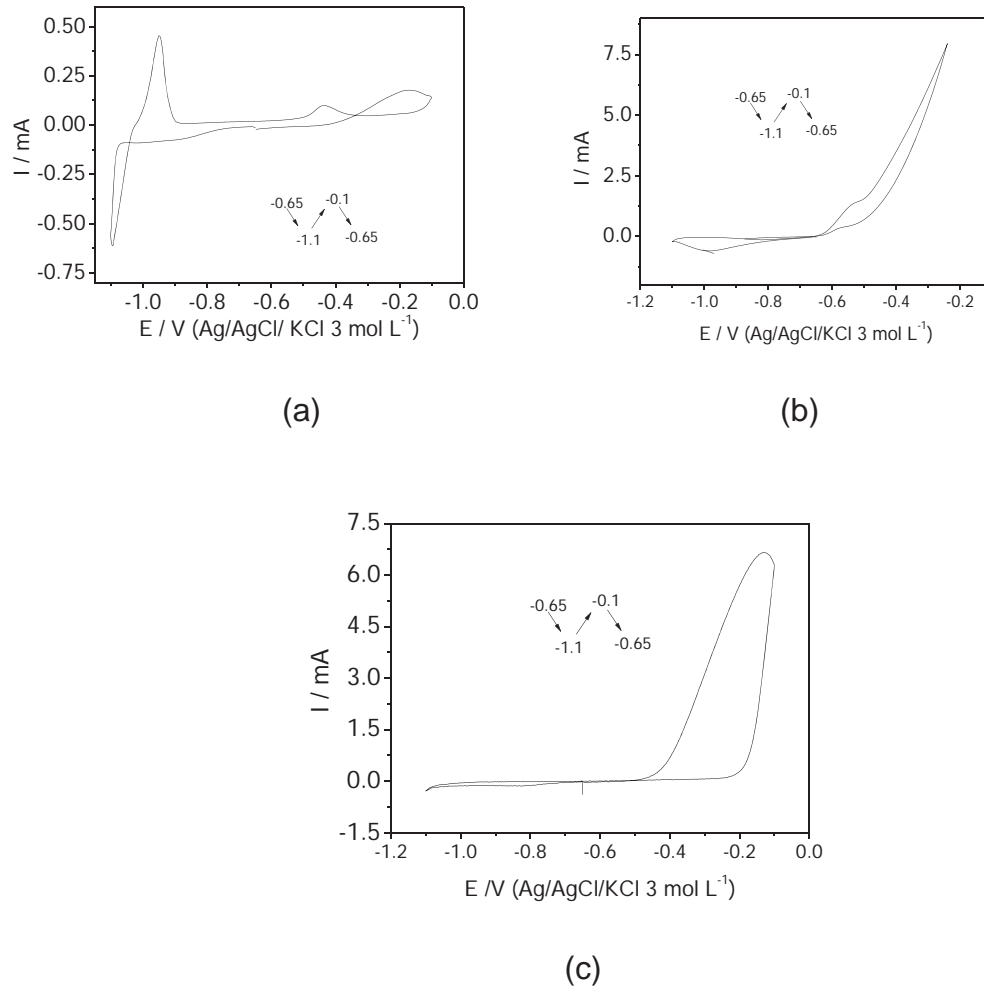


Figura 11: Voltamogramas cíclicos do aço CFF em solução contendo ZnSO_4 $0,834 \text{ mol L}^{-1}$, MgSO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4Cl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$: (a) sem inibidor; (b) com inibidor (hexametiltetramina) $0,35\%$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A principal diferença entre os voltamogramas cíclicos registrados nas duas soluções é que em presença de sulfato de magnésio e inibidor o pico de oxidação do zinco ficou maior, sugerindo uma deposição ligeiramente maior de zinco do que na ausência, e na região da oxidação do ferro houve a formação de um pico de corrente anódica, que pode estar relacionado com uma maior alcalinidade na superfície do eletrodo. Durante o processo de eletrodeposição ocorre um aumento

do pH local sobre o substrato, esse aumento de pH facilita a formação de óxidos/hidróxidos sobre a superfície metálica^{6, 7, 76}.



a) Solução 1

ZnSO₄
H₃BO₃
KCl

b) Solução 2

ZnSO₄ 0,1 mol L⁻¹
H₃BO₃
NaCit
KCl

Solução 9

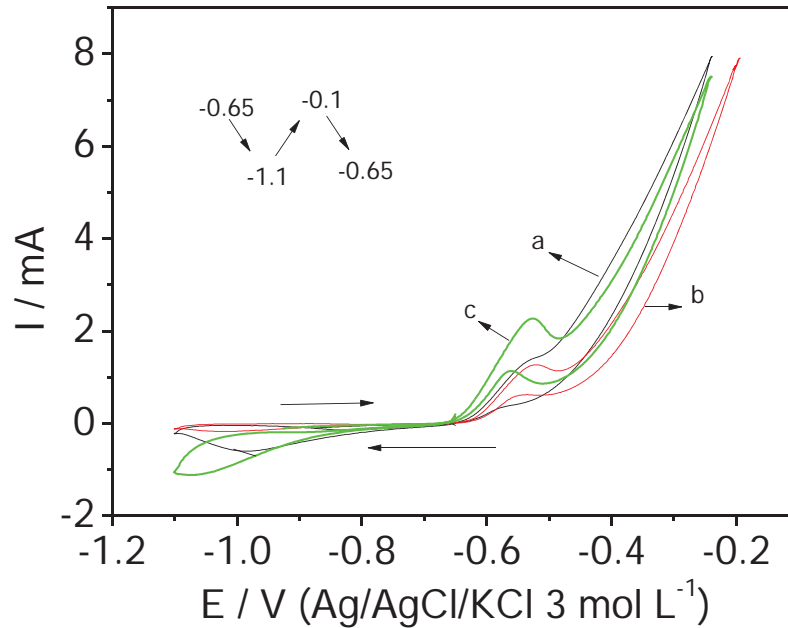
ZnSO₄
H₃BO₃
NaNO₃
KCl

Figura 12: Voltamogramas cíclicos do aço CFF em diferentes soluções com pH 5,0. (a) solução 1; (b) solução 2; (c) solução 9, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 12** mostra a variação do comportamento do aço CFF em diferentes soluções contendo H₃BO₃. Observa-se que os comportamentos são completamente

diferentes. A **curva a** refere-se à solução 1 que contém ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Nesta solução ocorre o aparecimento de picos definidos em torno de $-1,0 \text{ V}$ relacionados à redução de íons zinco da solução e oxidação do zinco metálico depositado sobre o aço, e depois uma corrente anódica relativamente baixa sugerindo certa passivação do eletrodo de trabalho (aço CFF). A **curva b** mostra o voltamograma cíclico obtido na solução 3, contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, onde não se observa o pico referente ao zinco, mas um ombro de corrente próximo de $-0,5 \text{ V}$ que está relacionado à oxidação do ferro seguido de grande aumento da corrente de dissolução. A **curva c**, mostra o voltamograma cíclico para o aço CFF em solução de ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Nesta figura observa-se um pico de corrente anódica em torno de $-0,2 \text{ V}$, relacionado ao processo de oxidação do aço e não se observam picos relacionados com a deposição ou oxidação do zinco.

A **figura 13** mostra os voltamogramas cíclicos do aço CFF em soluções contendo: (a) solução 2; (b) solução 3; (c) solução 4, todas em pH 5,0. Observa-se que independente da concentração de zinco em solução e da presença ou não de H_3BO_3 , não ficou clara a deposição do zinco. Todas as curvas apresentaram picos característicos do ferro, houve um deslocamento deste pico de acordo com a solução utilizada. A solução com a menor concentração de zinco, **figura 13, curva c**, apresenta o pico deslocado para regiões de potenciais mais negativas e em valores de corrente anódica maior na região do ferro.

**a) Solução 2**

ZnSO₄ 0,1 mol L⁻¹
 H₃BO₃
 NaCit
 KCl

b) Solução 3

ZnSO₄
 NaCit
 KCl

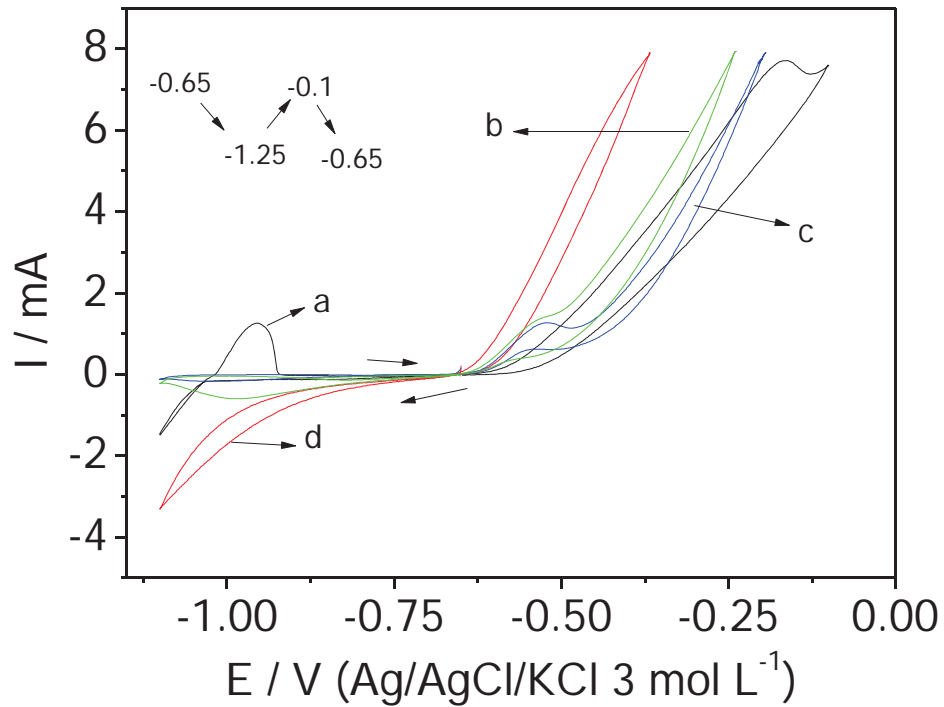
c) Solução 4

ZnSO₄ 0,01 mol L⁻¹
 H₃BO₃
 NaCit
 KCl

Figura 13: Voltamogramas cíclicos de aço CFF em diferentes soluções em pH 5,0: (a) solução 2; (b) solução 3; (c) solução 4. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 14** mostra os voltamogramas cíclicos do aço CFF em solução contendo Zn e íons citrato para se determinar a influência dos dois componentes juntos.

A **curva a** mostra o voltamograma cíclico na solução que contém ZnSO₄ 0,1 mol L⁻¹ e KCl 0,2 mol L⁻¹ e ausência de citrato. Neste voltamograma observa-se um pico em -0,9 V, referente à oxidação do Zn eletrodepositado, mostrando que houve a redução dos íons zinco. Para os demais voltamogramas cíclicos, **curva b**, **curva c** e **curva d**, este pico referente à oxidação do zinco não aparece. Este fato deve estar relacionado com a presença de íons citrato, que formam um complexo estável com zinco tornando difícil a presença de íons zinco livres em solução. A formação do complexo de zinco-citrato desloca potencial de redução do zinco para valores mais negativos, fora do intervalo estudado.



| | | | |
|-------------------|---|---------------------|-------------------|
| a) Solução | b) Solução 2 | c) Solução 3 | d) Solução |
| ZnSO ₄ | ZnSO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ | ZnSO ₄ | NaCit |
| KCl | H ₃ BO ₃ | NaCit | KCl |
| | NaCit | KCl | |
| | KCl | | |

Figura 14: Voltamogramas cíclicos de aço CFF em diferentes soluções mantendo o pH 5,0 constante, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2 – Conclusões Parciais

Com base nos estudos de voltametria cíclica do aço CFF em diferentes banhos pode-se concluir que:

- os voltamogramas cíclicos do aço CFF em solução que contém somente íons nitrato, em todo o intervalo de potencial estudado, mostram o mesmo perfil I-E;
- para soluções contendo ácido cítrico, o aço CFF apresenta variações nos picos de corrente dependendo do intervalo de potenciais estudado devido à formação de complexos de zinco-citrato. Quando a varredura atinge potenciais mais negativos ocorre o aparecimento de pico de corrente anódica em torno de $-1,0$ V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} referente ao processo de oxidação do zinco. Com o aumento dos potenciais de inversão da varredura, o pico de oxidação do zinco praticamente desaparece, indicando que não ocorre o processo de redução dos íons zinco para formar o zinco metálico em potenciais mais positivos;
- os voltamogramas cíclicos das soluções que apresentam NaCit (citrato de sódio) em sua composição mostram os picos característicos dos processos de oxidação e redução do zinco quando o potencial de inversão for $\leq -1,1$ V vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} . Isto pode ser explicado pela formação de um complexo muito estável de zinco com íons citrato. Na região de potenciais mais positivos observa-se o mesmo comportamento encontrado para o aço CFF na solução 1;
- para potenciais $\geq -1,0$ V não se observam picos referentes à redução de íons zinco ou oxidação do zinco metálico porque o pico de redução de íons zinco foi deslocado para potenciais mais negativos. Observa-se o aparecimento de um pico ou ombro de corrente anódica próximo de $-0,5$ V que se deve à oxidação do ferro do aço CFF, devido à formação de óxidos/hidróxidos de ferro, seguido de intensa corrente de dissolução do substrato;
- na solução base, contendo somente ZnSO_4 $0,1$ M e KCl $0,2$ M, o pico característico do processo de oxidação do zinco metálico é bem nítido em torno de $-1,0$ V.

4.3 - Voltamogramas cíclicos, imagens de MO, imagens de MEV e espectros de EDS dos depósitos obtidos sobre aço CFF em diferentes banhos de deposição mantendo o pH dos banhos constante (pH 5,0).

Os estudos de voltametria cíclica dos depósitos de zinco foram realizados em solução de tampão borato (pH 8.4). O aço CFF foi polido com lixa de granulometria 600 e 1200, e lavado em banho de ultrassom em isobutanol por 5 minutos conforme descrito na parte experimental. A eletrodeposição foi realizada nas diferentes soluções de deposição, soluções 1 a 10, aplicando-se correntes catódicas de -1 mA cm^{-2} (60 minutos) e -10 mA cm^{-2} (15 minutos), retirou-se a solução de deposição, lavou-se a amostra e colocou-se em solução tampão borato para obtenção dos voltamogramas cíclicos. Os resultados obtidos, **figura 15**, foram analisados e comparados com os voltamogramas cíclicos do aço CFF, **figura 14 (curva a)**, e de zinco puro, **figura 14 (curva b)** em tampão borato (pH 8,4) para se determinar se este depósito apresenta algumas falhas estruturais que diminuem a proteção do substrato contra a corrosão.

O voltamograma cíclico, **figura 15**, mostra que o depósito de zinco foi formado sobre a superfície do aço CFF, visto que, o pico referente ao depósito obtido a partir da solução 1, em pH 5,0, encontra-se próximo ao pico observado para o zinco puro em solução tampão borato, pH 8,4. Porém, este pico encontra-se deslocado para potenciais mais positivos. Também é possível notar o aparecimento de mais dois picos, 1 e 2 (inserto), que estão relacionados à dissolução de zinco e óxidos/hidróxidos de zinco. O pico que apresenta a maior corrente deve estar relacionado ao zinco presente nas camadas mais próximas do substrato, visto que o depósito obtido apresenta-se rugoso e irregular como observado nas imagens de MEV do depósito obtido aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min, **figura 16, curva a**.

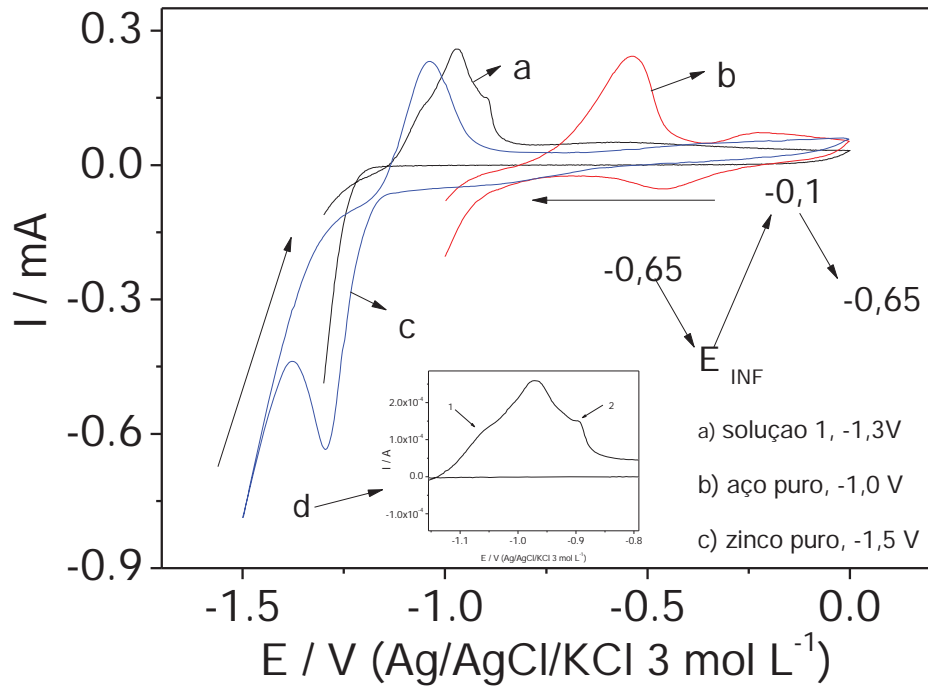
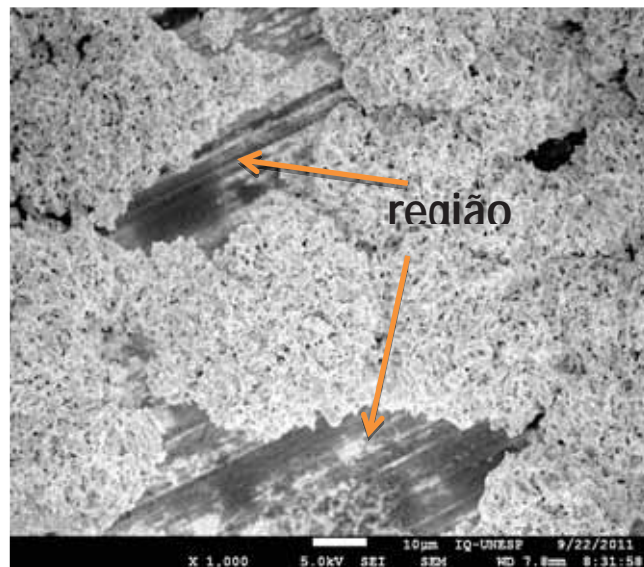


Figura 15: Voltamogramas cíclicos em tampão borato, pH 8,4. (a) depósito formado através de eletrodeposição de zinco a partir da solução 1, aplicando-se -10 mA cm^{-2} /15 minutos; (b) aço CFF; (c) zinco puro. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 16 b** mostra as imagens de MEV para a superfície do aço CFF após aplicar $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ / 60 minutos. Nesta figura, também, é possível observar que mesmo aplicando uma densidade de corrente menor durante a eletrodeposição, o depósito continua sendo irregular apresentando muitas falhas em sua estrutura, por exemplo, região 1 da **figura 16 b**.



a



b

a) Solução 1ZnSO₄H₃BO₃

KCl

Figura 16: Imagens MEV do depósito de zinco obtido da solução 1, pH 5,0, (a) aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$; (b) aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$ à 22°C. Magnificação: 1000x.

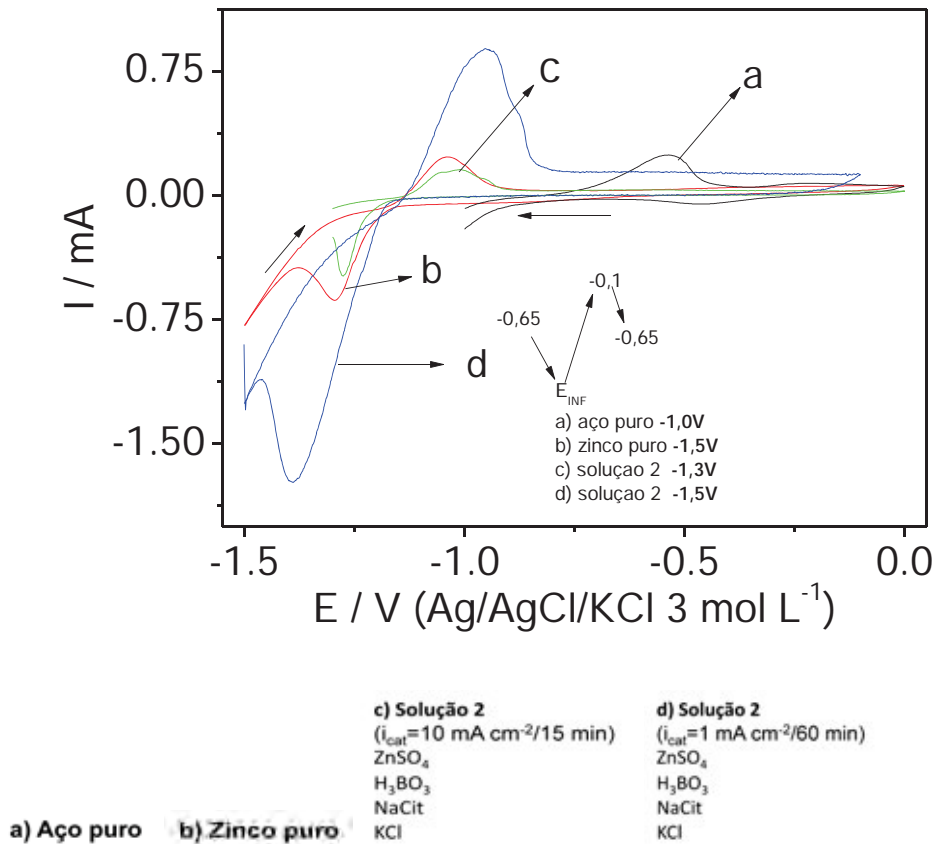
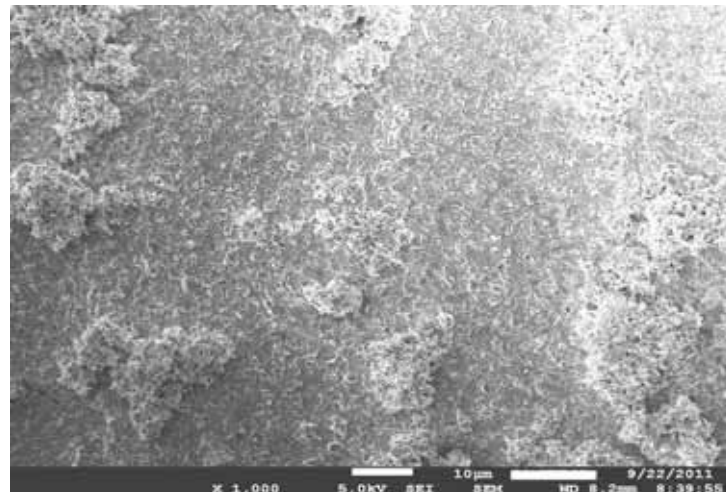


Figura 17: Voltamogramas cíclicos dos depósitos de Zn sobre aço CFF obtidos em tampão borato, pH 8,4. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 17, curva c** representa o voltamograma cíclico do depósito de Zn obtido em solução ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (solução 2), pH 5,0, aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, durante 15 minutos, registrado em tampão borato (pH 8,4). A **figura 17, curva d** mostra a curva I-E referente ao depósito formado a partir da mesma solução aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 min. Ambos voltamogramas cíclicos mostram um pico similar ao obtido para Zn puro em solução de tampão borato (pH 8,4). Este resultado sugere que o mesmo processo está sendo observado, ou seja, a oxidação de zinco metálico ao redor de $-0,9 \text{ V}$ e a redução de óxidos/hidróxidos ao redor de $-1,25 \text{ V}$. Outro fato interessante é a ausência do pico referente à oxidação do aço CFF, **figura 17, curva a**, em aproximadamente $-0,5 \text{ V}$. Isto sugere que houve um bloqueio da superfície através da não remoção de todo o zinco presente na superfície do aço CFF em tampão borato, pH 8,4.



a

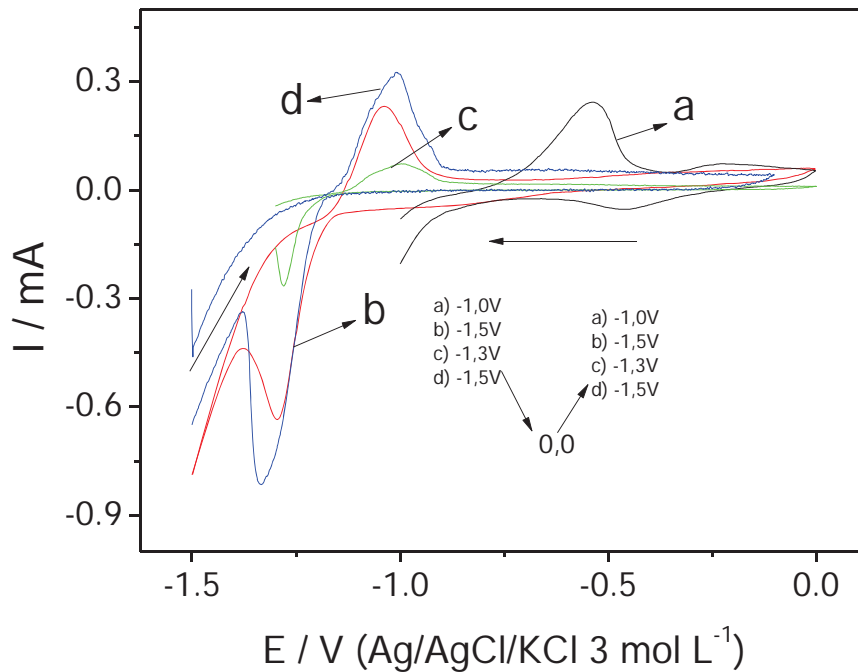


h

Figura 18: Imagens de MEV do depósito de zinco obtido através de eletrodeposição a partir da solução 2, contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ / NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5, (a) aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ / 15 min; (b) aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ / 60 min. Magnificação: 1000x.

Apesar da **figura 17**, **curvas b** e **c** apresentarem comportamentos semelhantes, a imagem de MEV, **figura 18 a**, obtida do depósito formado a partir da solução 2 ($i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) em pH 5,0, mostra que o depósito é rugoso e apresenta formato de agulhas. Esta morfologia dendrítica e rugosa pode estar relacionada ao crescimento de zinco sobre zinco e não sobre o aço. As imagens de MEV dos depósitos preparados aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ mostram que o depósito

realmente não é regular e homogêneo. Todavia, comparando com os resultados obtidos para os depósitos da solução 1, estes são melhores.



| | | |
|-------------------|---|---|
| | c) Solução 3 ($i_{cat}=10 \text{ mA cm}^{-2}/15 \text{ min}$) ZnSO ₄ NaCit KCl/ | d) Solução 3 ($i_{cat}=1 \text{ mA cm}^{-2}/60 \text{ min}$) ZnSO ₄ NaCit KCl |
| a) Aço CFF | b) Zinco puro | |

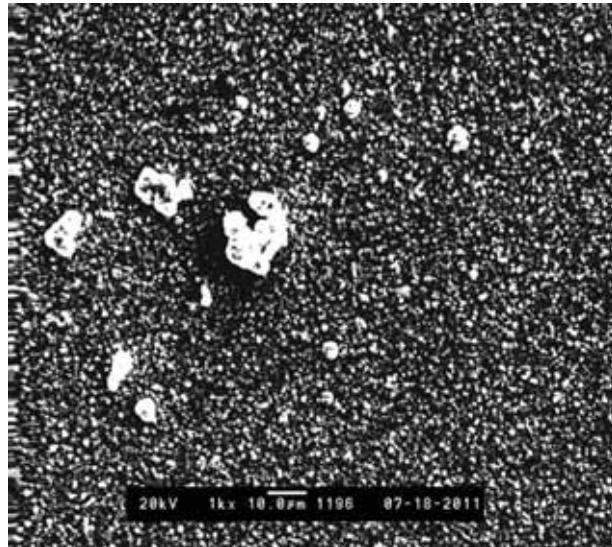
Figura 19: Voltamogramas cíclicos dos depósitos de Zn sobre aço CFF em tampão borato, pH 8,4. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

A **figura 19** apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o aço CFF, zinco puro e depósito de Zn sobre aço CFF, preparado por eletrodeposição a partir da solução contendo ZnSO₄ 0,1 mol L⁻¹, NaCit 0,2 mol L⁻¹, KCl 0,2 mol L⁻¹ (solução 3) em diferentes densidades de corrente, curva a: $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min}$ e curva b: $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min}$ em pH 5,0. Observa-se que para o depósito obtido nesta solução, **figura 19 curva b**, a baixa amplitude do pico que aparece em torno de -1,1V sugere que o depósito de Zn contenha uma menor quantidade de Zn em relação às soluções anteriores, **figuras 16 e 17**.

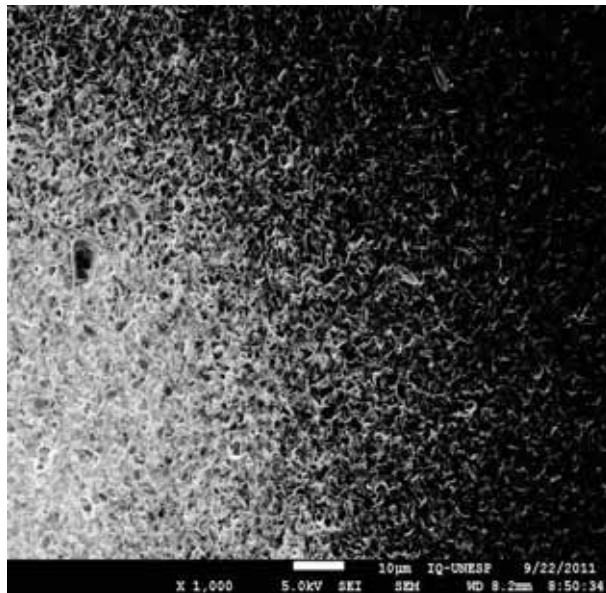
Os íons citrato em solução provocam a formação de complexo com Zn, $[\text{ZnCit}]^{-1}$, tornando o zinco complexado mais difícil de ser depositado. Contudo quando forma o depósito este se torna mais aderente e mais homogêneo, ou seja, é mais difícil de ser formado, porém, apresenta melhores características. Comparando as imagens MEV da **figura 20** com as anteriores, **figuras 16 e 18**, percebe-se que o depósito apresenta-se mais regular e aparentemente, menos rugoso. E também, a ausência de íons borato em solução diminui a quantidade de óxidos sobre a superfície do aço CFF, que tem como consequência a formação de um depósito de zinco bem melhor desde a primeira camada de Zn sobre o aço.

Também foi feito um estudo comparativo entre as soluções comerciais que podem ser utilizadas para a eletrodeposição de Zn sobre aços, ZnSO_4 $0,83 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4Cl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, com (solução 8) e sem o inibidor hexametiltetramina (HMTA) (solução 7) e ZnSO_4 240 g L^{-1} , MgSO_4 30 g L^{-1} , NH_4Cl 16 g L^{-1} com (solução 6) e sem o inibidor hexametiltetraamina (HMTA) (solução 5), o aço CFF e zinco puro em relação à solução de tampão borato (pH 8,4), **figuras 21 a 24**.

Os voltamogramas obtidos nas soluções contendo ZnSO_4 240 g L^{-1} , MgSO_4 30 g L^{-1} , NH_4Cl 16 g L^{-1} , sem (solução 5) e com inibidor (HMTA) (solução 6) apresentam comportamentos diferenciados. A **figura 21** mostra o voltamograma cíclico da solução contendo ZnSO_4 240 g L^{-1} , MgSO_4 30 g L^{-1} , NH_4Cl 16 g L^{-1} sem inibidor aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min}$. Observa-se que o pico de oxidação do Zn encontra-se deslocado para potenciais mais positivos, facilitando a deposição e aumentando a quantidade de zinco presente no depósito. Após este pico verifica-se um aumento da corrente, fato este que pode ser relacionado à remoção de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e as irregularidades na estrutura do depósito, indicando que o mesmo apresenta-se muito poroso. O mesmo comportamento é observado quando se aplica $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min}$, indicando que, nesta solução, o depósito formado aparentemente é mais compacto independente da corrente aplicada para a obtenção do depósito.

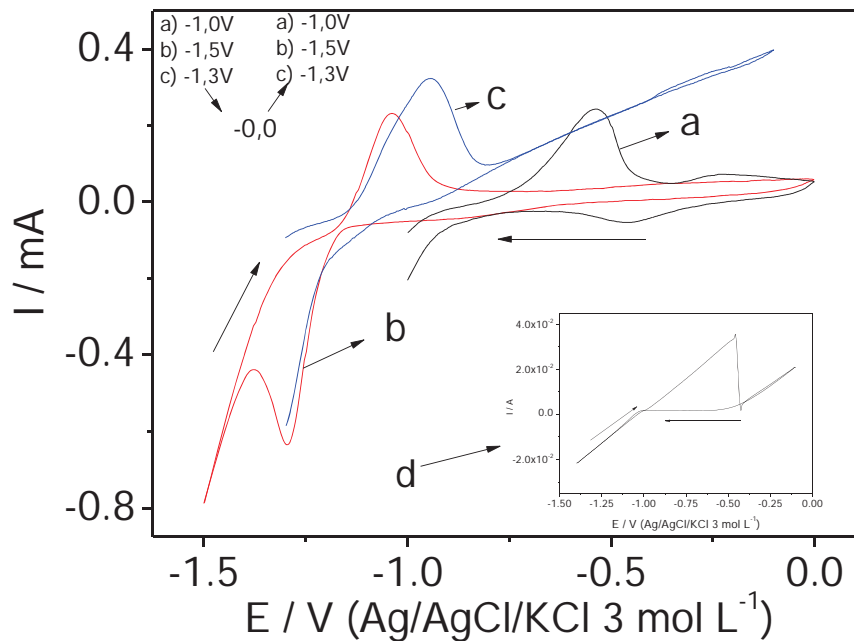


a



b

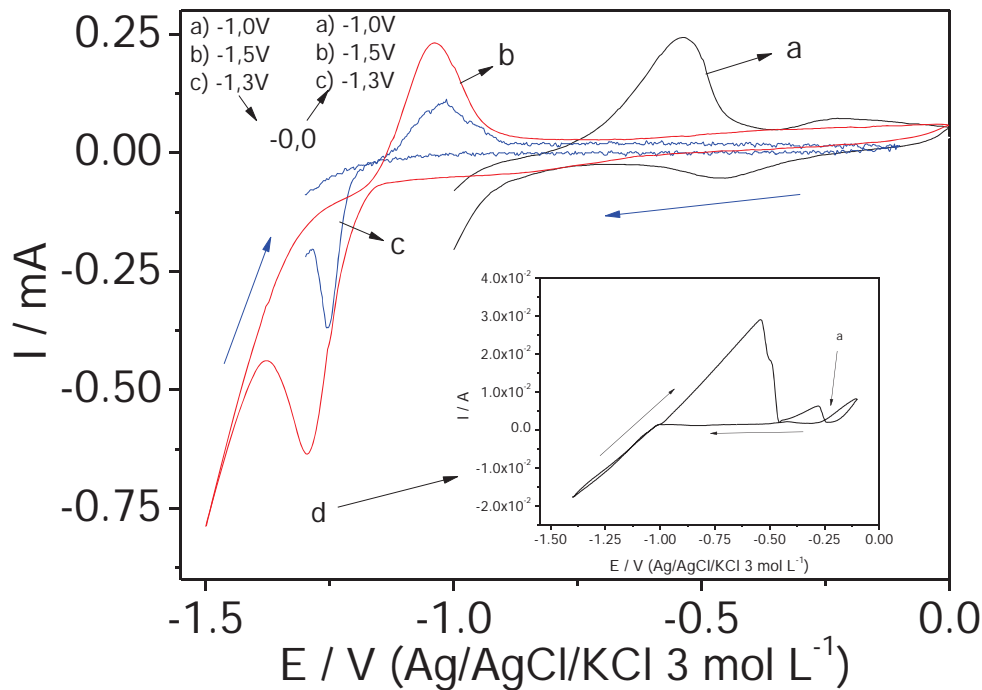
Figura 20: Imagens de MEV do depósito de zinco obtido da solução 3, contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0 aplicando-se (a) $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ / 15 min; (b) $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ / 60 min, à 22°C . Magnificação: 1000x.



| | | |
|--------------------|--|---|
| | c) Solução 5 ($i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$) ZnSO ₄ MgSO ₄ NH ₄ Cl | d) Solução 6 ($i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$) ZnSO ₄ MgSO ₄ NH ₄ Cl |
| a) Aço puro | b) Zinco puro | |

Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF. (b) zinco puro. (c) depósito formado pela eletrodeposição de zinco a partir da solução 5 aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$; (d) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 5 aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$ em pH 4,5. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 22** apresenta os voltamogramas cíclicos para a solução 6 contendo ZnSO₄ 240 g L⁻¹, MgSO₄ 30 g L⁻¹, NH₄Cl 16 g L⁻¹ + 0,35% (m/m) de hexametiltetramina (HMTA) como inibidor. Percebe-se que o pico referente à oxidação do revestimento de zinco encontra-se na mesma região que o pico apresentado pelo zinco puro, porém, com menor intensidade. Ainda é possível perceber que, em potenciais na região da oxidação do aço não ocorre o aumento da corrente, indicando que o substrato encontra-se protegido. Provavelmente o depósito formado é menos poroso que o obtido para a solução 5 ou ocorreu a formação de óxidos na superfície do aço CFF impedindo que o substrato ficasse exposto a solução.



| | | | |
|--------------------|----------------------|--|---|
| | | c) Solução 7 ($i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$) ZnSO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ NH ₄ Cl | d) Solução 7 ($i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$) ZnSO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ NH ₄ Cl |
| a) Aço puro | b) Zinco puro | | |

Figura 22: Voltametria cíclica em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF. (b) zinco puro. (c) depósito formado pela eletrodeposição de zinco a partir da solução 7, pH 6,0, aplicando-se $-10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$; (d) depósito formado pela eletrodeposição de zinco a partir da solução 6 aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 21, curva d**, mostra o voltamograma cíclico do depósito de zinco obtido a partir da solução 6 aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$ Observa-se um pico semelhante ao obtido para zinco puro, contudo o potencial de deposição do zinco encontra-se deslocado para valores menos negativos, indicando maior facilidade de eletrodeposição de Zn. O potencial de oxidação do zinco também encontra-se deslocado para valores mais positivos, isto indica que houve dissolução do Zn eletrodepositado. Em valores ainda maiores, próximos de $-0,1 \text{ V}$ aparece um segundo pico referente à oxidação de $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ do substrato. Também é observado o cruzamento das curvas anódica e catódica sugerindo um processo de

nucleação na região do processo de oxidação e redução de espécies de ferro, região a (inserto).

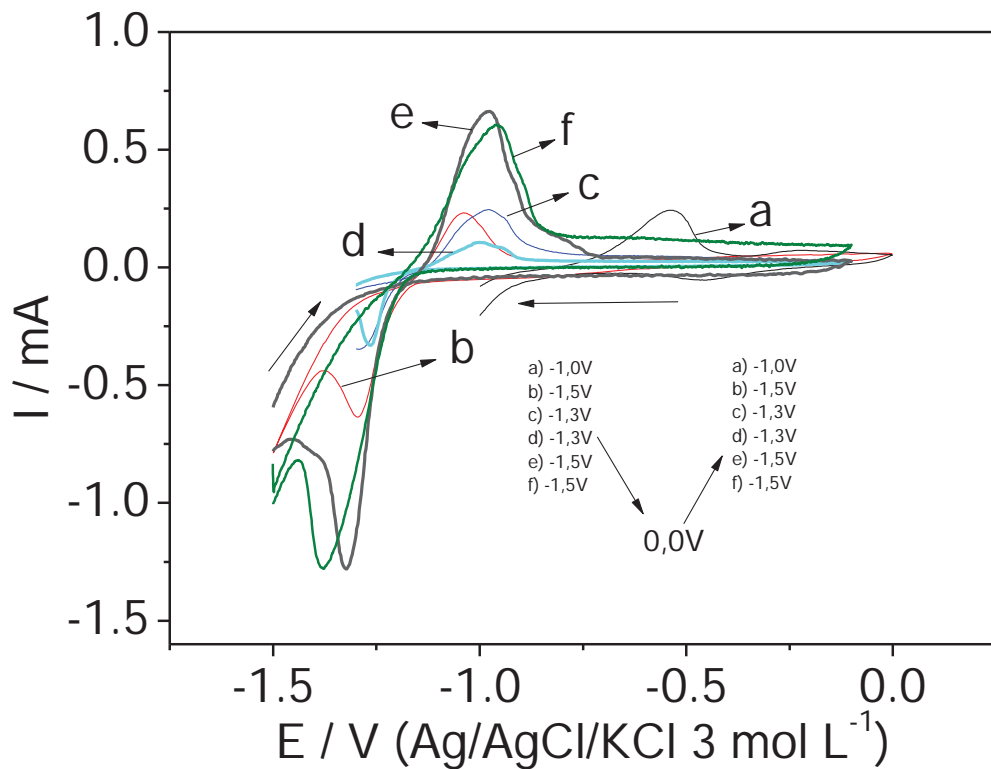


Figura 23: Voltamograma cíclico em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF. (b) zinco puro. (c) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 7, aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$; (d) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 8, aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$; (e) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 7, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min. (f) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 8, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2} / 60 \text{ min.}$ $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

As **figuras 23 e 24** apresentam os voltamogramas cíclicos da comparação entre as soluções de ZnSO_4 $0,83 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4Cl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, com inibidor (solução 7) e sem inibidor (solução 8). Observa-se comportamentos similares. Para a solução de ZnSO_4 $0,834 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,087 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4Cl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ sem inibidor os picos do depósito e do zinco puro são praticamente iguais, com um pequeno deslocamento dos potenciais. Para essa mesma solução de ZnSO_4 $0,834 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4Cl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, com inibidor,

observa-se que o pico referente ao zinco apresenta-se menos intenso e deslocado para regiões de menor potencial, quando comparado com o depósito obtido na mesma solução na ausência de inibidor. Percebeu-se também que durante a eletrodeposição ocorreu uma diminuição no desprendimento de bolhas, ou seja, diminuindo a quantidade de hidrogênio formado durante o processo de redução.

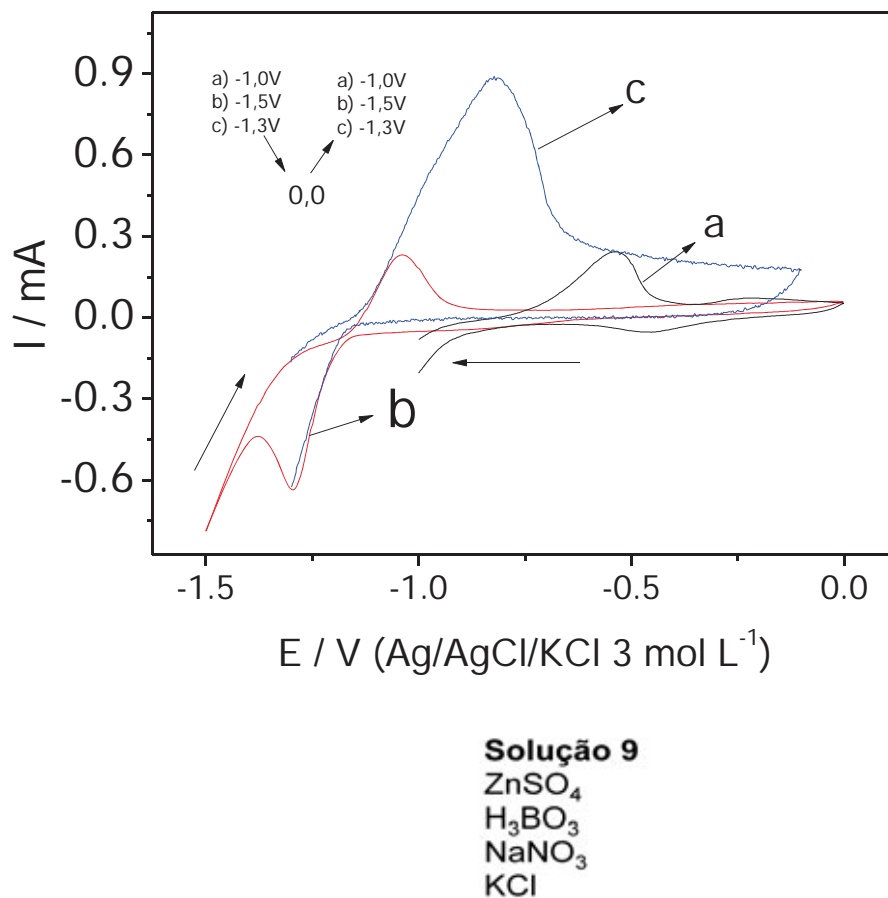


Figura 24: Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF; (b) zinco puro; (c) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 9 aplicando-se $-10 \text{ mA cm}^{-2} / 15 \text{ min.}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Observa-se nos voltamogramas das **figuras 23e** e **23f**, referentes aos depósitos feitos a partir das soluções 7 e 8 aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, a mesma forma dos voltamogramas cíclicos obtidos para os depósitos preparados aplicando $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, com a diferença entre essas curvas representada pelas amplitudes maiores com relação aos picos referentes ao zinco. Essa diferença é explicada pelo

aumento do tempo de eletrólise, ou seja, quanto maior o tempo de deposição maior será a quantidade de zinco presente no depósito.

A presença de íons borato em solução provoca a formação de um depósito irregular na superfície do aço CFF, quando NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é adicionado à solução de deposição que contém ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0, **figura 24**, observa-se que ocorre a formação de um único pico em torno de $-0,75 \text{ V}$. Este pico está deslocado para a região intermediária entre os picos obtidos para o aço CFF e o zinco puro, apresentando uma corrente muito maior quando relacionado com os resultados obtidos para as outras soluções estudadas. Isto sugere que a quantidade de zinco presente neste depósito é muito grande, porém, o depósito é pouco aderente, se destacando da superfície do aço CFF com facilidade, o que caracteriza o depósito como pobre e irregular. Nos demais voltamogramas cíclicos não se observam diferenças em relação aos anteriores.

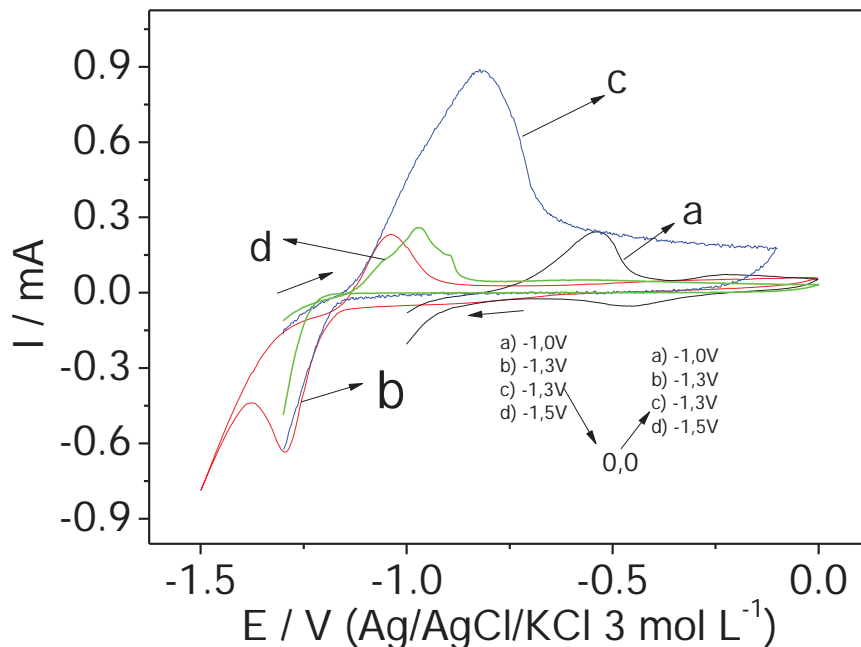


Figura 25: Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato, pH 8,4. (a) aço CFF; (b) zinco puro.; (c) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 9, em pH 5,0, aplicando-se -10 mA cm^{-2} por um tempo de 15 min. (d) depósito formado pela eletrodeposição a partir da solução 1, aplicando-se -10 mA cm^{-2} por um tempo de 15 min, em pH 5,0. $V = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Na figura 26 percebe-se que a presença de íons borato em solução, **figura 26c**, faz com que o pico relacionado à oxidação do zinco encontra-se mais pronunciado em relação aos demais. Portanto, a presença de íons borato em solução pode estar dificultando a formação do complexo de íons zinco com íons citrato ²⁶⁻²⁷ mesmo em baixas concentrações, visto que o voltamograma que apresenta o menor pico na região de oxidação do zinco é referente à solução 3 que contém ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Isso pode indicar que a maior parte dos íons zinco em solução deve estar na forma de complexo.

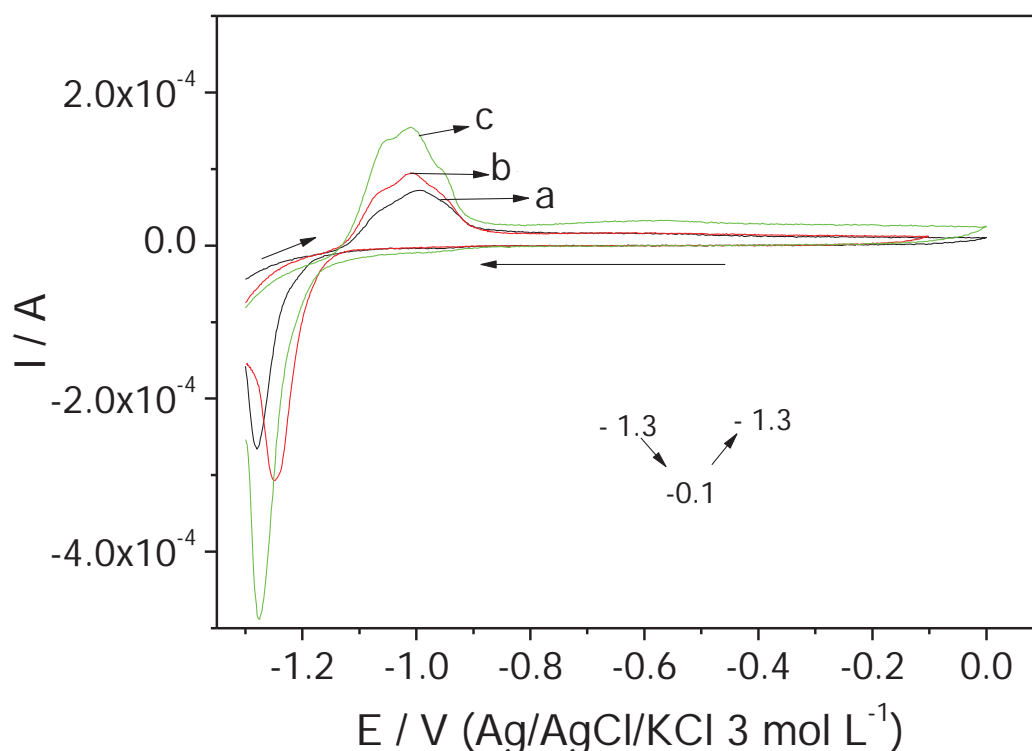


Figura 26: Voltamogramas cíclicos do depósito de zinco obtido em pH 5,0 em diferentes soluções de eletrodeposição, $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min. (a) solução 3; (b) solução 4; (c) solução 2, em pH 5,0. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 27** mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão borato (pH 8,4) dos depósitos obtidos em diferentes soluções aplicando -1 mA cm^{-2} para a deposição por um período de 60 minutos. Observa-se que em todos os casos houve deposição de zinco sobre o aço CFF, e este depósito apresenta certa homogeneidade em sua estrutura, visto que, após o pico referente ao zinco, $-0,95\text{V}$, o comportamento das curvas é sempre o mesmo, bloqueio da superfície metálica. Observa-se, também, que ocorre o cruzamento das curvas em todos os experimentos na mesma região de potencial. Esse cruzamento indica que está ocorrendo o mesmo processo independente da solução utilizada para eletrodeposição. Esse cruzamento é um indicativo do processo de nucleação que deve estar ocorrendo na superfície metálica, e conclui-se pelo potencial que provavelmente é nucleação de zinco (**região 1**).

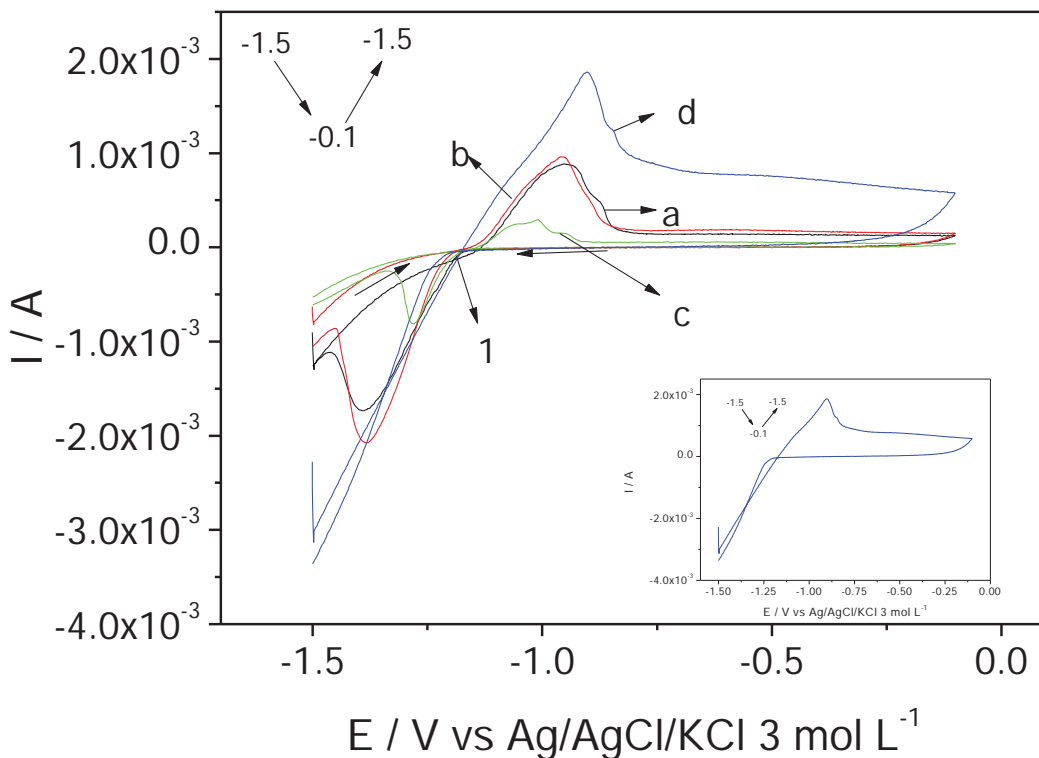


Figura 27: Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão borato (pH 8,4), dos depósitos de zinco sobre aço CFF, em pH 5,0, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min: (a) solução 1; (b) solução 2; (c) solução 3 e (d) solução 9.

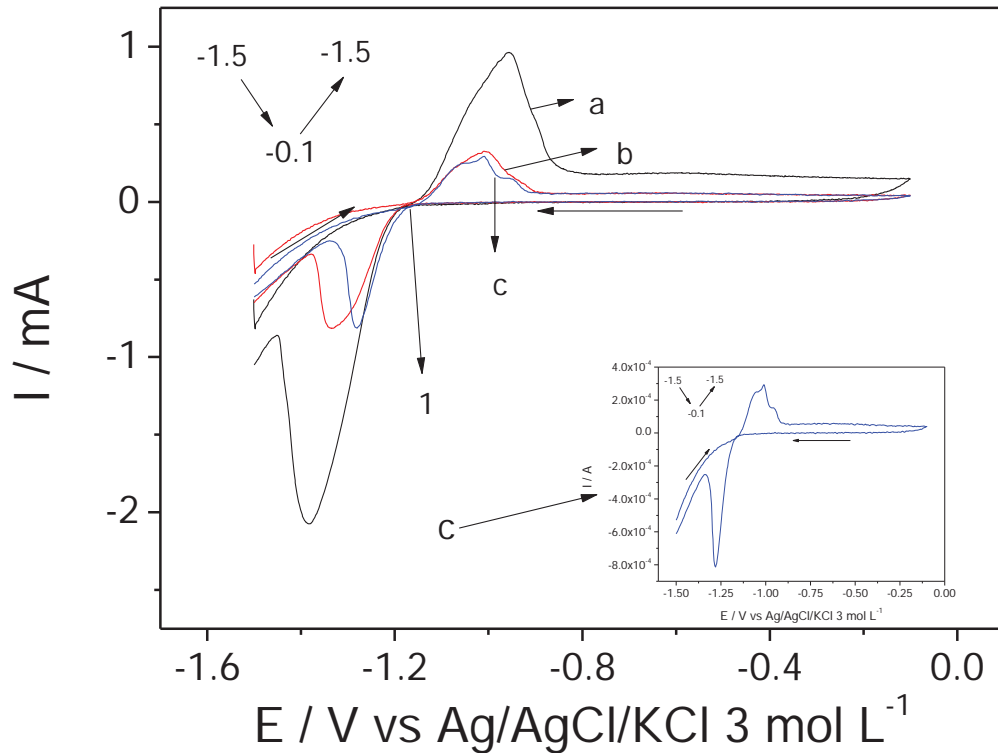


Figura 28: Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco obtidos aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 min em diferentes banhos: (a) solução 2; (b) solução 3; (c) solução 4. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Na **figura 28**, os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão borato (pH 8,4) dos depósitos obtidos em diferentes soluções aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min, é possível observar que em todos os casos houve deposição de zinco sobre o aço CFF. Observa-se que as soluções que contém H_3BO_3 em sua composição, solução 2 (**figura 28a**) e solução 4 (**figura 28b**) apresentaram resultados considerados piores em relação a solução que não contém H_3BO_3 (solução 3). É possível observar este fato pelo perfil dos voltamogramas: o voltamograma cíclico do depósito obtido a partir da solução 2 apresenta um pico de corrente maior do que os demais voltamogramas, indicando que a quantidade de zinco depositada é maior, porém, as imagens MEV demonstram que o depósito formado é muito irregular e pouco homogêneo; o voltamograma cíclico do depósito obtido a partir da solução 4, que apresenta uma concentração 10 vezes menor de sulfato de zinco, tem a corrente de pico da oxidação do zinco bastante diminuída, mostrando que, conforme esperado, a concentração de sulfato de zinco influencia na

quantidade de zinco depositado. Assim como na **figura 27**, ocorre o cruzamento das curvas na mesma região de potencial, -1.15V , indicando, novamente, a ocorrência do processo de nucleação na superfície do aço CFF.

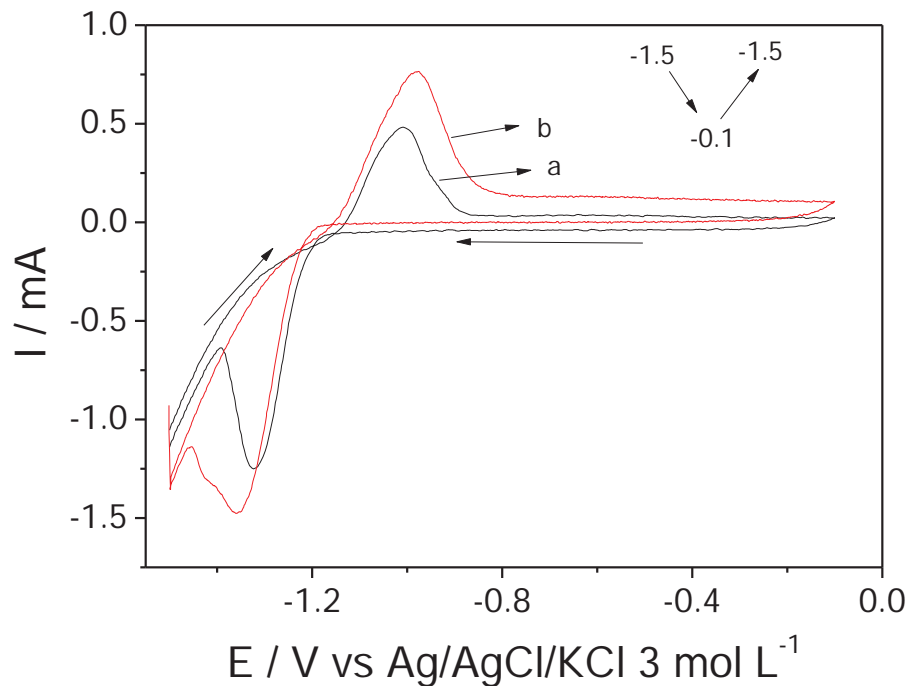


Figura 29: Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco obtidos aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 min em diferentes soluções: (a) solução 5 e (b) solução 6. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 29** mostra os voltamogramas cíclicos registrados em solução de tampão borato (pH 8.4) para os depósitos obtidos nas soluções 5 e 6, aplicando corrente catódica de 1 mA cm^{-2} por um período de 60 min. Observa-se o cruzamento de curvas de corrente anódica e catódica característico de um processo de nucleação de zinco metálico na superfície do aço para ambas as soluções. Contudo, a presença do inibidor na solução 6 provocou um deslocamento no potencial referente à redução dos íons zinco produzidos na dissolução do depósito para potenciais mais positivos, facilitando a formação do novo depósito de zinco sobre aço CFF. Também, observa-se que a corrente de oxidação do zinco é maior para o

depósito obtido na solução 6 contendo inibidor, indicando uma maior área de superfície (superfície rugosa) ou maior concentração de zinco no depósito. No entanto, é interessante observar que após a oxidação do zinco a corrente anódica é pequena e não corresponde à dissolução do substrato, que está passivado.

A **figura 30** refere-se aos voltamogramas cíclicos dos depósitos obtidos a partir dos banhos comerciais com inibidor (solução 7) e sem inibidor (solução 8). Os perfis I-E com e sem inibidor são muito parecidos, porém, observa-se que o depósito preparado na presença do inibidor tem seu pico de oxidação do zinco metálico e redução de seus íons mais reversível do que o depósito preparado no banho sem inibidor.

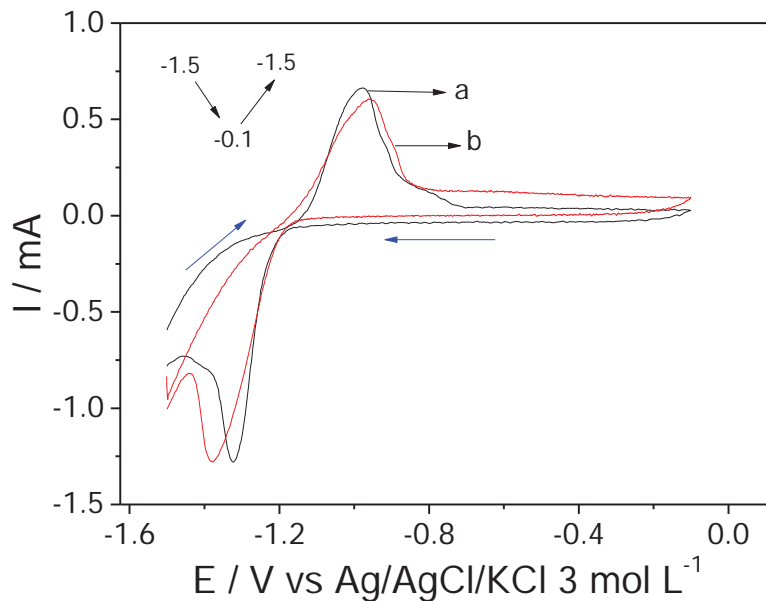


Figura 30: Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco sobre aço CFF obtidos aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 min: (a) solução 7 e (b) solução 8. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 31** mostra os voltamogramas cíclicos para os depósitos obtidos aplicando diferentes correntes catódicas, 1 mA cm^{-2} e 10 mA cm^{-2} . Observa-se que diminuindo a corrente e aumentando o tempo de deposição ocorre um aumento da

intensidade do pico de zinco que pode estar relacionado a uma maior quantidade de zinco depositado sobre o aço CFF.

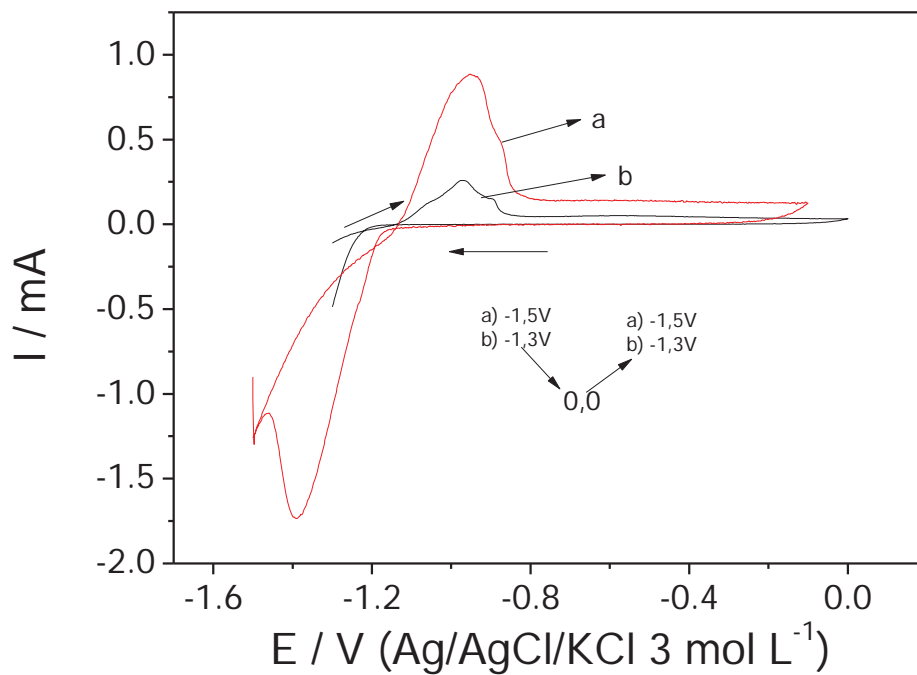


Figura 31: Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco obtidos a partir da solução 1, aplicando-se: (a) $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min.; (b) $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 32** mostra a diferença entre os voltamogramas cíclicos dos depósitos obtidos a partir da solução 2, aplicando diferentes correntes de eletrodeposição e diferentes tempos de deposição. Percebe-se que o comportamento é similar ao apresentado para a solução 1 nas mesmas condições de deposição, demonstrando que para ambas as soluções a densidade de corrente e o tempo de deposição influenciam a quantidade de zinco presente no depósito e podem influenciar a morfologia do depósito.

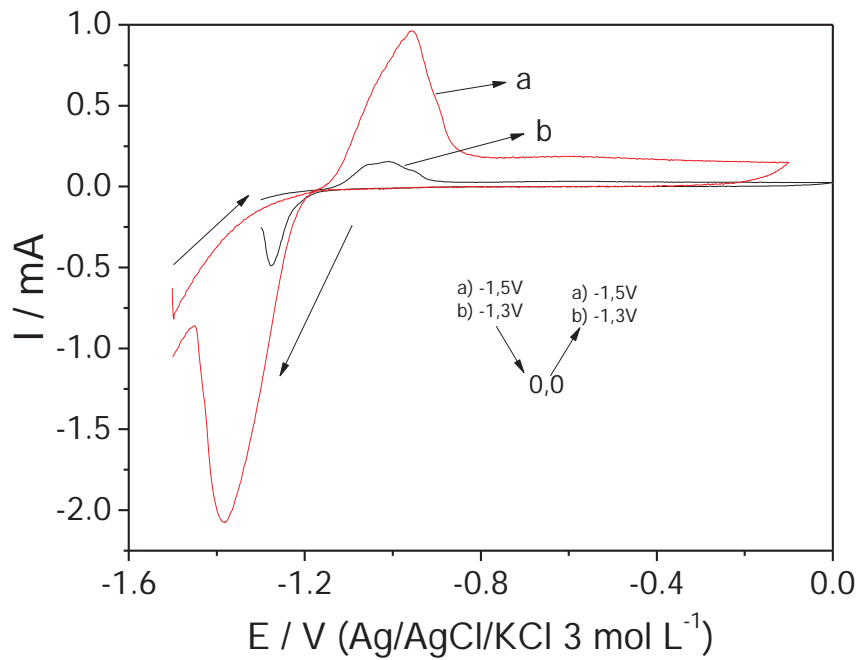


Figura 32: Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco obtidos a partir da solução 2, aplicando-se: (a) $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min.; (b) $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min.. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 33** mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para depósitos preparados com diferentes densidades de corrente para a solução 3, e novamente observa-se que em correntes menores e tempos maiores de deposição a quantidade de zinco aumenta consideravelmente. A presença de íons citrato em solução ajuda muito na formação de um depósito mais regular ^{26, 27}.

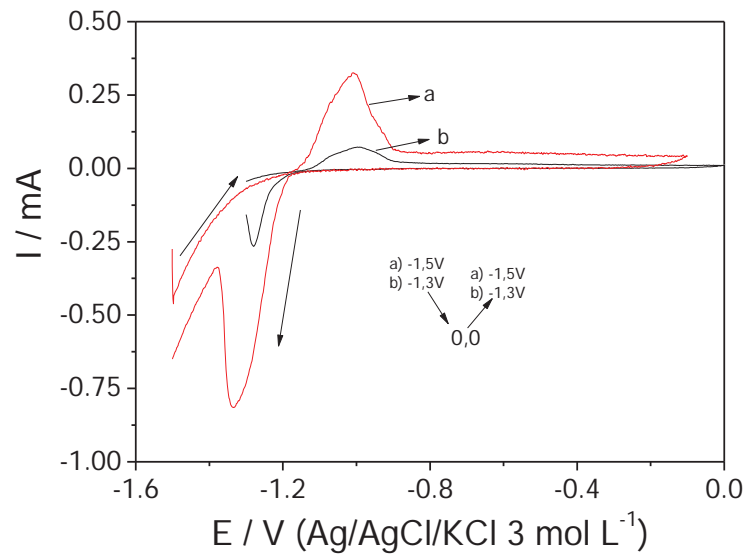
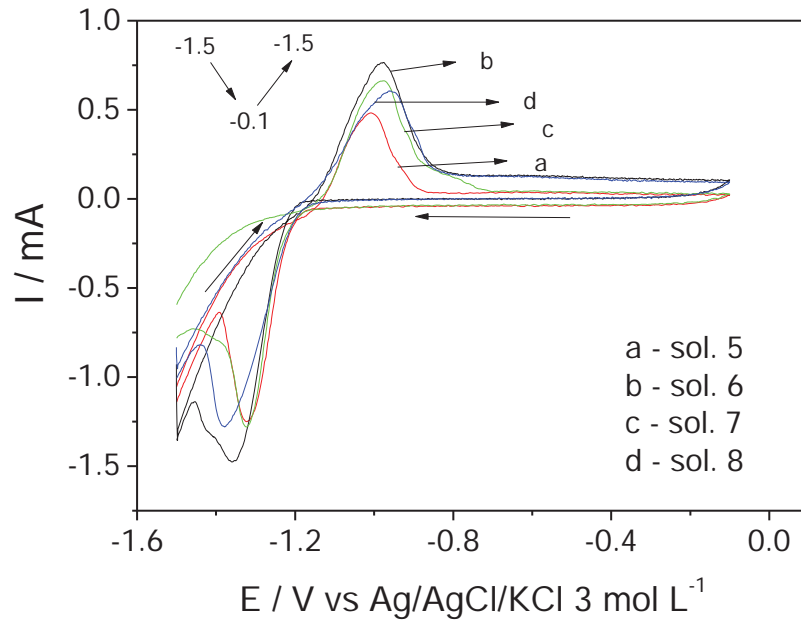
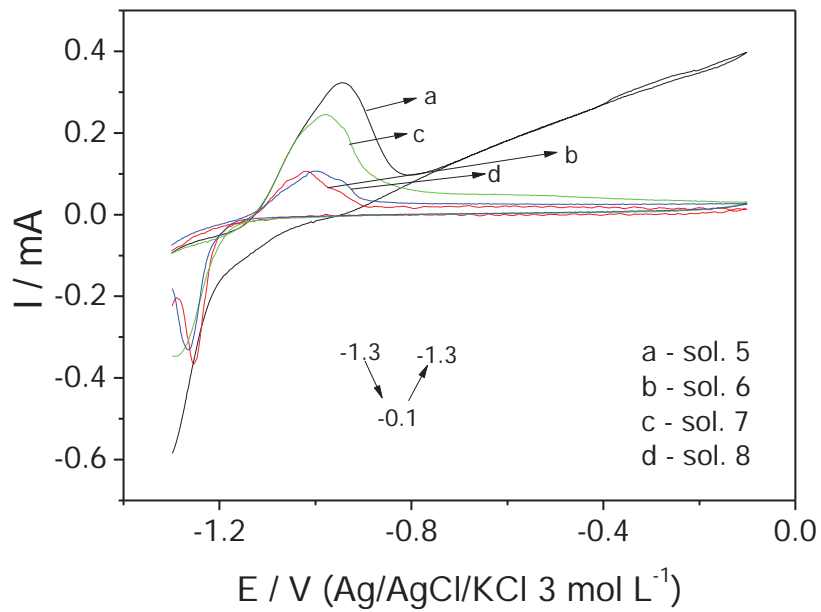


Figura 33: Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco sobre aço CFF obtidos a partir da solução 3, aplicando-se: (a) $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min. (b) $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A **figura 34** mostra os voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8,4) para os depósitos obtidos a partir das soluções comerciais com (solução 5 e 8) com e sem inibidor aplicando diferentes densidades de corrente e tempo de eletrólise. Os voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato, pH 8,4 para os depósitos obtidos a partir das soluções comerciais com e sem inibidor, soluções 5 a 8, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, **figura 34a**, e $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, **figura 34b** apresentam comportamentos semelhantes quando a mesma densidade de corrente foi utilizada. Já no caso da densidade de corrente 10 mA cm^{-2} , os comportamentos são semelhantes somente para as soluções que contém inibidor; as soluções sem inibidor apresentaram comportamentos distintos de acordo com a composição da solução utilizada para a deposição.



(a)



(b)

Figura 34: Voltamogramas cíclicos registrados em tampão borato (pH 8.4) para os depósitos de zinco sobre aço CFF obtidos a partir das soluções 5 e 8 aplicando-se: (a) $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min; (b) $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 min. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

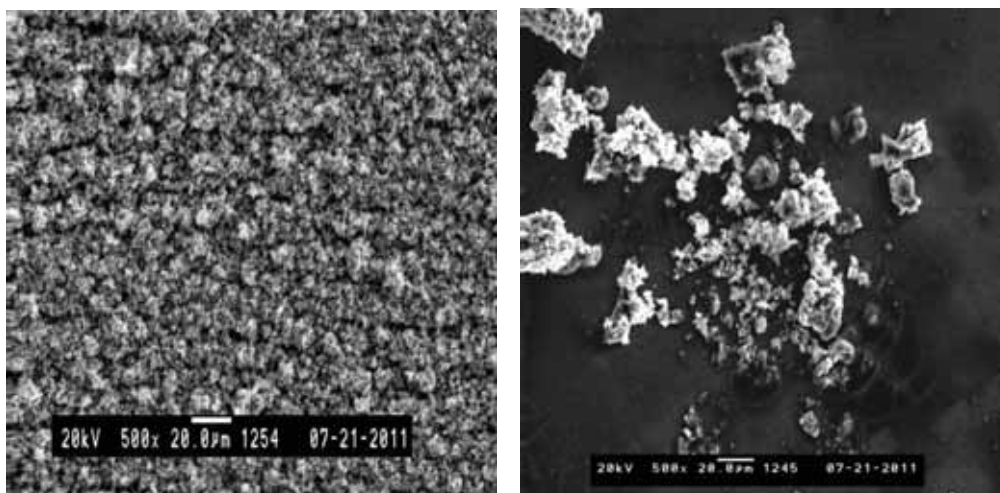
4.4 – Conclusões Parciais

Os estudos voltamétricos realizados em tampão borato (pH 8,4) para os depósitos sobre aço CFF obtidos a partir de diferentes banhos de deposição e as imagens MEV mostram que:

- independente da composição da solução utilizada para eletrodeposição de Zn sobre aço CFF, todos os voltamogramas cíclicos apresentaram características semelhantes com relação à presença de um pico de oxidação referente ao Zn, em torno de -1,0 V;
- em potenciais maiores que -0,4 V, as soluções que continham Zn em solução apresentaram uma diminuição da corrente de oxidação, indicando que a superfície do substrato encontra-se bloqueada, impedindo a dissolução do metal;
- os voltamogramas cíclicos dos depósitos obtidos a partir da solução 1 apresentam, independente da corrente de deposição aplicada e do tempo de deposição, depósitos irregulares e rugosos;
- depósitos obtidos a partir de soluções que continham íons citrato (solução 2, solução 3 e solução 4) apresentam-se menos rugosos, mais regulares e homogêneos quando se diminui a corrente aplicada para a deposição;
- as imagens de MEV mostram que a corrente de deposição influencia diretamente na morfologia do depósito formado: quanto menor for a corrente aplicada e maior for o tempo de deposição, mais regular será a morfologia do depósito formado, podendo apresentar pouca rugosidade e maior homogeneidade;
- a diminuição da corrente de deposição de 10 mA cm^{-2} para 1 mA cm^{-2} e o aumento do tempo de deposição provocaram um aumento considerável na área dos picos referentes a presença do zinco sobre o aço CFF, indicando que estas mudanças aumentam a quantidade de zinco depositado sobre o metal;

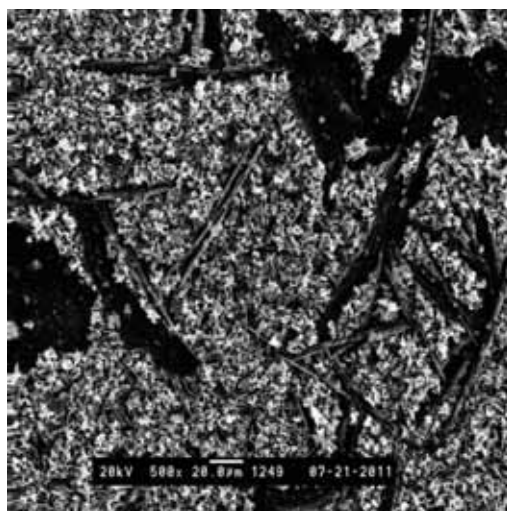
- a solução 6 apresenta um bloqueio da superfície do metal quando a corrente de deposição, i_c , passa de 10 mA cm^{-2} para 1 mA cm^{-2} , indicando que em corrente menores o depósito é menos rugoso;
- as soluções 7 e 8 apresentaram resultados muito semelhantes em correntes de deposição menores e tempo maiores de deposição, indicando que em baixas correntes a presença do inibidor não afeta o depósito de zinco.

4.6 – Imagens de MEV dos depósitos de zinco sobre aço CFF em diferentes soluções (solução 1 e solução 3) aplicando-se corrente de deposição, $i_c = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ em diferentes temperaturas: 22°C, 40°C e 60°C.



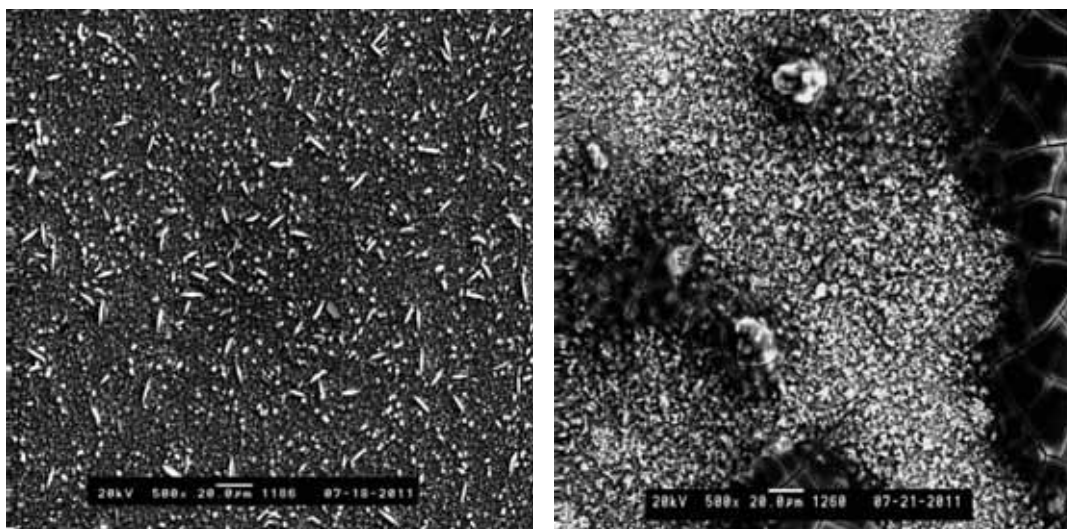
(a)

(b)



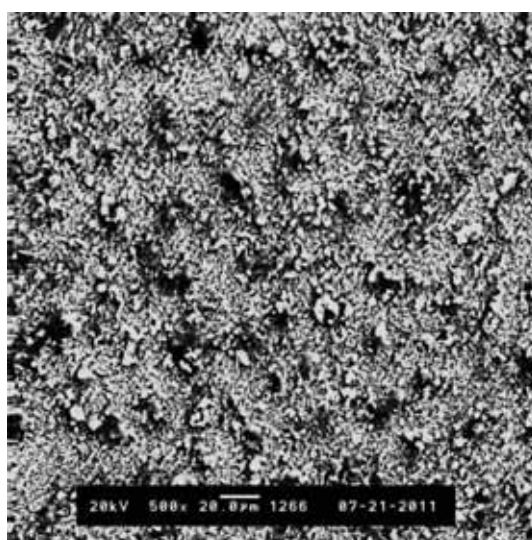
(c)

Figura 35: Imagens MEV do depósito de zinco obtido a partir da solução 1 contendo ZnSO_4 0,1 mol L^{-1} / H_3BO_3 0,2 mol L^{-1} / KCl 0,2 mol L^{-1} , pH 5,0 aplicando-se $i_c = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 15 min. Magnificação: 500x. (a) 22°C, (b) 40°C e (c) 60°C.



(a)

(b)



(c)

Figura 36: Imagens MEV do depósito de zinco sobre aço CFF obtido a partir da solução 3 contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0 aplicando-se -5 mA cm^{-2} durante 15 min. Magnificação: 500x. (a) 22°C ; (b) 40°C e (c) 60°C .

A **figura 35** apresenta a variação na morfologia dos depósitos formados em solução 1 contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0 aplicando-se $i_c = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 15 min, variando-se a temperatura do banho de eletrodeposição, observa-se que o aumento da temperatura provoca o aumento das

irregularidades no filme sendo caracterizado pelo aparecimento de falhas no depósito, como pode ser observado das micrografias.

A **figura 36** mostra as imagens de MEV do depósito de zinco obtido a partir da solução 3 contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0 aplicando-se -5 mA cm^{-2} durante 15 minutos. A morfologia é praticamente independente da solução utilizada para eletrodeposição, porém observa-se um aumento da irregularidade com o aumento da temperatura do banho. Verifica-se também que parece haver um aumento da rugosidade do depósito com o aumento da temperatura. Isto pode ser explicado pela formação do óxido de zinco na superfície do substrato que pode causar essas irregularidades na formação do depósito com o aumento da temperatura como observado por Goux et al. ¹⁰².

4.6 – Imagens de Microscopias óticas do crescimento dos depósitos de zinco sobre aço CFF em diferentes soluções (soluções 1 e 3) aplicando-se diferentes correntes de deposição, $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $i_c = 16 \text{ mA cm}^{-2}$.

A **figura 37** (solução 1) mostra que o depósito cresce rapidamente, visto que, as marcas relacionadas com a preparação da amostra ficam praticamente imperceptíveis após 5 minutos de eletrodeposição, indicando que o filme obtido cobriu a superfície do substrato, aço CFF. Já para a solução 3, o comportamento observado é praticamente o mesmo, porém o depósito apresenta-se com lacunas, espaços vazios, que apareceram pela formação de bolhas de hidrogênio características da eletrodeposição de Zn, durante os momentos iniciais da eletrodeposição (**figura 38**).

O depósito foi observado por microscopia ótica em função do tempo de eletrólise para: solução 1 e solução 3 mantendo-se o pH constante (5,0) e aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $i_c = 16 \text{ mA cm}^{-2}$.

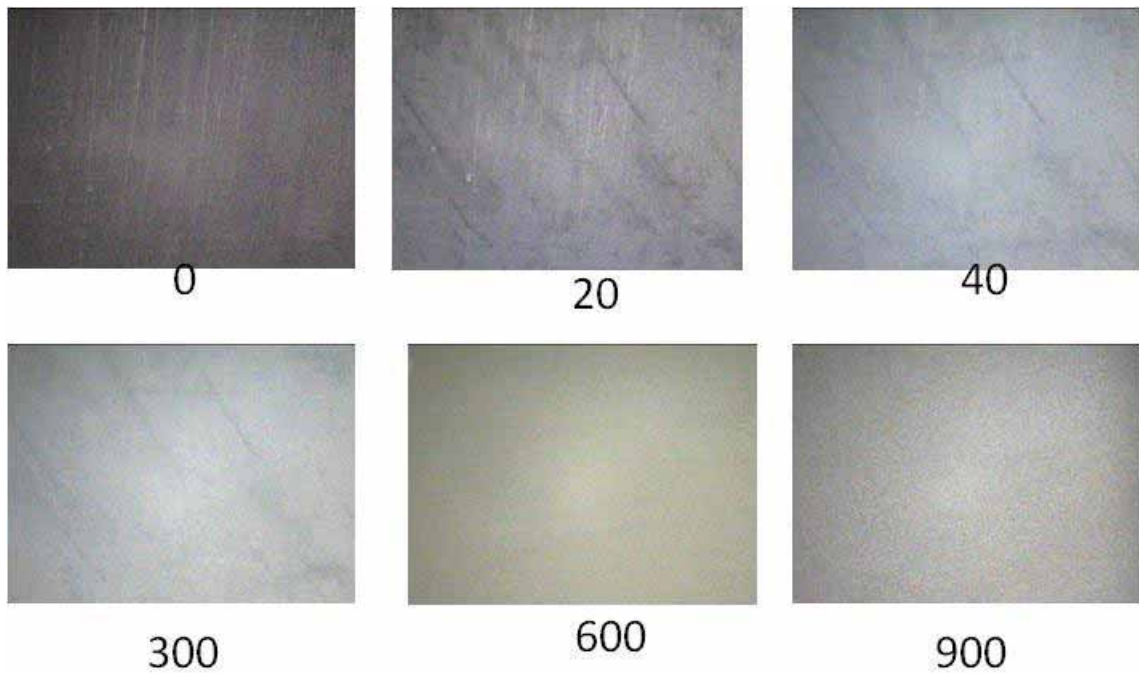


Figura 37: Imagens MO (magnificação: 80x) do depósito de zinco sobre aço CFF obtido a partir da **solução 1** contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 5,0, aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ em diferentes tempos de eletrólise/s: (a) 0; (b) 20; (c) 40; (d) 300; (e) 600 e (f) 900, à 22°C .

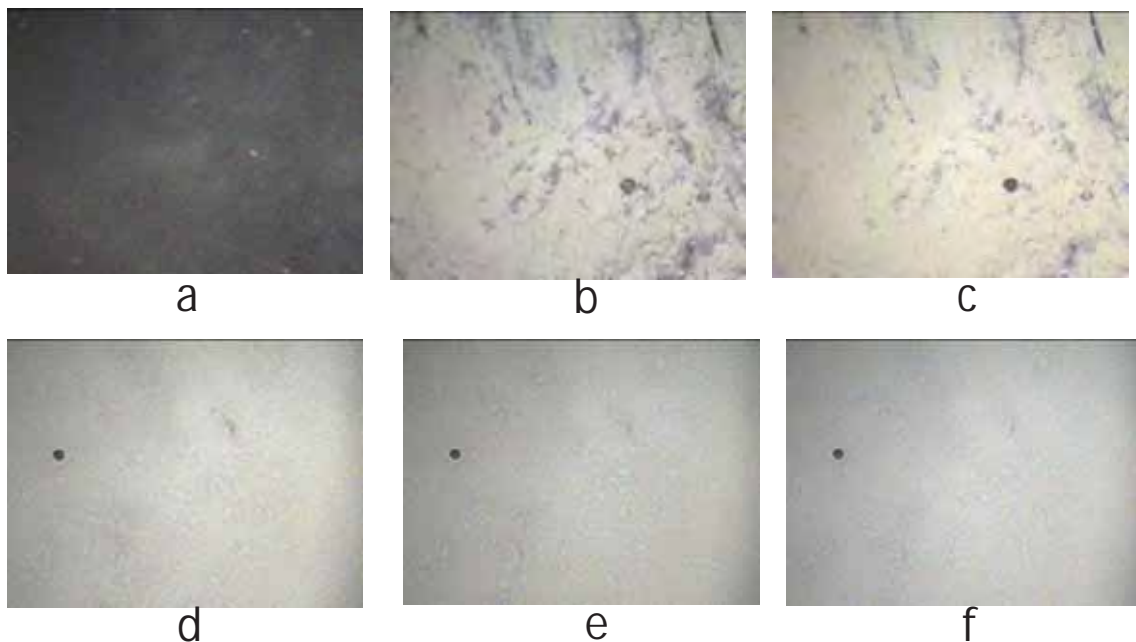


Figura 38: Imagens MO (magnificação: 80x) do depósito de zinco sobre aço CFF obtido a partir da **solução 3** contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 5,0, aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ em diferentes tempos de eletrólise/s: (a) 0; (b) 10; (c) 40; (d) 300; (e) 600 e (f) 900, à 22°C .

A **figura 39** mostra as microscopias ópticas do crescimento do depósito de zinco sobre aço CFF a partir da **solução 3**, aplicando-se $i_c = 16 \text{ mA cm}^{-2}$ para a eletrodeposição. Observa-se que o aumento da corrente catódica aplicada para a eletrodeposição proporciona o aparecimento de muitas bolhas de hidrogênio na superfície do aço CFF. Essas bolhas são provenientes da formação de hidrogênio durante o processo de deposição. É possível observar que o depósito se forma rapidamente, em torno de 5 s de aplicação de corrente, onde se verifica início da formação do depósito. Com o tempo de eletrólise aumentando percebe-se que as bolhas vão diminuindo até o ponto onde praticamente não aparecem mais na superfície do substrato. Porém, a formação destas bolhas durante a deposição pode acarretar irregularidades na morfologia dos depósitos fazendo com que, os mesmos, tornem-se mais porosos e rugosos, o que de certa forma é prejudicial à proteção do substrato, pois depósitos porosos permitem que o eletrólito alcance rapidamente o substrato, que poderá sofrer corrosão.

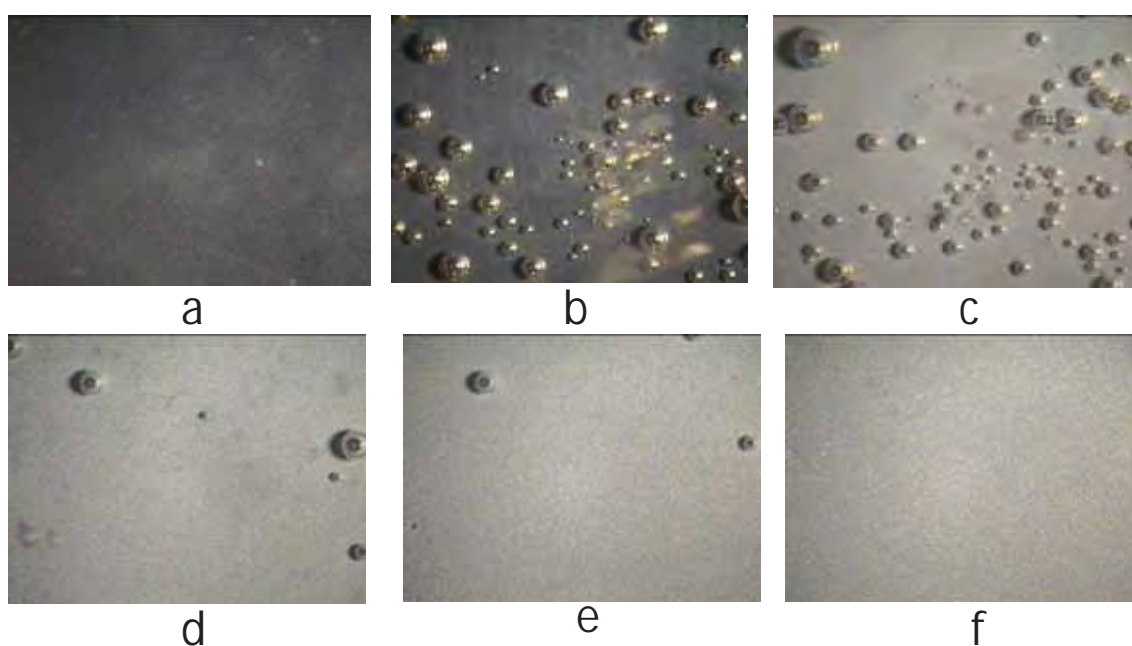


Figura 39: Imagens MO (magnificação: 80x) do depósito de zinco sobre aço CFF obtido a partir da solução contendo ZnSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 5,0, aplicando-se $i_c = 16 \text{ mA cm}^{-2}$ e diferentes tempos de eletrólise/s: (a) 0; (b) 5; (c) 20; (d) 60; (e) 300 e (f) 900, à 22°C .

A **tabela 3** apresenta os valores das espessuras dos depósitos obtidos por eletrólise. A espessura foi calculada pela diferença de massas das amostras antes e

depois das deposições usando as equações 23 e 24, admitindo 100% de rendimento para a deposição de zinco. Observa-se que as soluções 5 e 7 apresentaram os depósitos com menor número de defeitos. Entre as demais soluções, a solução 1 apresentou a maior espessura, mas as imagens de MEV demonstram que esse depósito apresenta muitas irregularidades.

As soluções 2 e 3 contendo íons citrato em sua composição, produziram depósitos com mesma diferença de massa e mesma espessura, além do que as imagens de MEV mostram que esses depósitos são mais regulares e homogêneos.

Tabela 3: Valores da diferença de massa do aço CFF após a eletrodeposição de Zn, aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 15 minutos, e valores da espessura do depósito obtidos usando as equações 23 e 24.

| Soluções de eletrodeposição | Diferença de massa da amostra em miligramas | Espessura (μm) |
|-----------------------------|---|-----------------------------|
| (solução 1) (pH 5,0) | 1,5 | 4,4 |
| (solução 2) (pH 5,0) | 1,0 | 2,93 |
| (solução 3) (pH 5,0) | 1,0 | 2,93 |
| (solução 4) (pH 5,0) | 0,5 | 1,46 |
| (solução 5) (pH 4,5) | 0,6 | 1,76 |
| (solução 6) (pH 6,1) | 1,2 | 3,52 |
| (solução 7) (pH 3,2) | 2,1 | 6,16 |
| (solução 8) (pH 3,9) | 1,3 | 3,81 |
| (solução 9) (pH 5,0) | 0,6 | 1,76 |

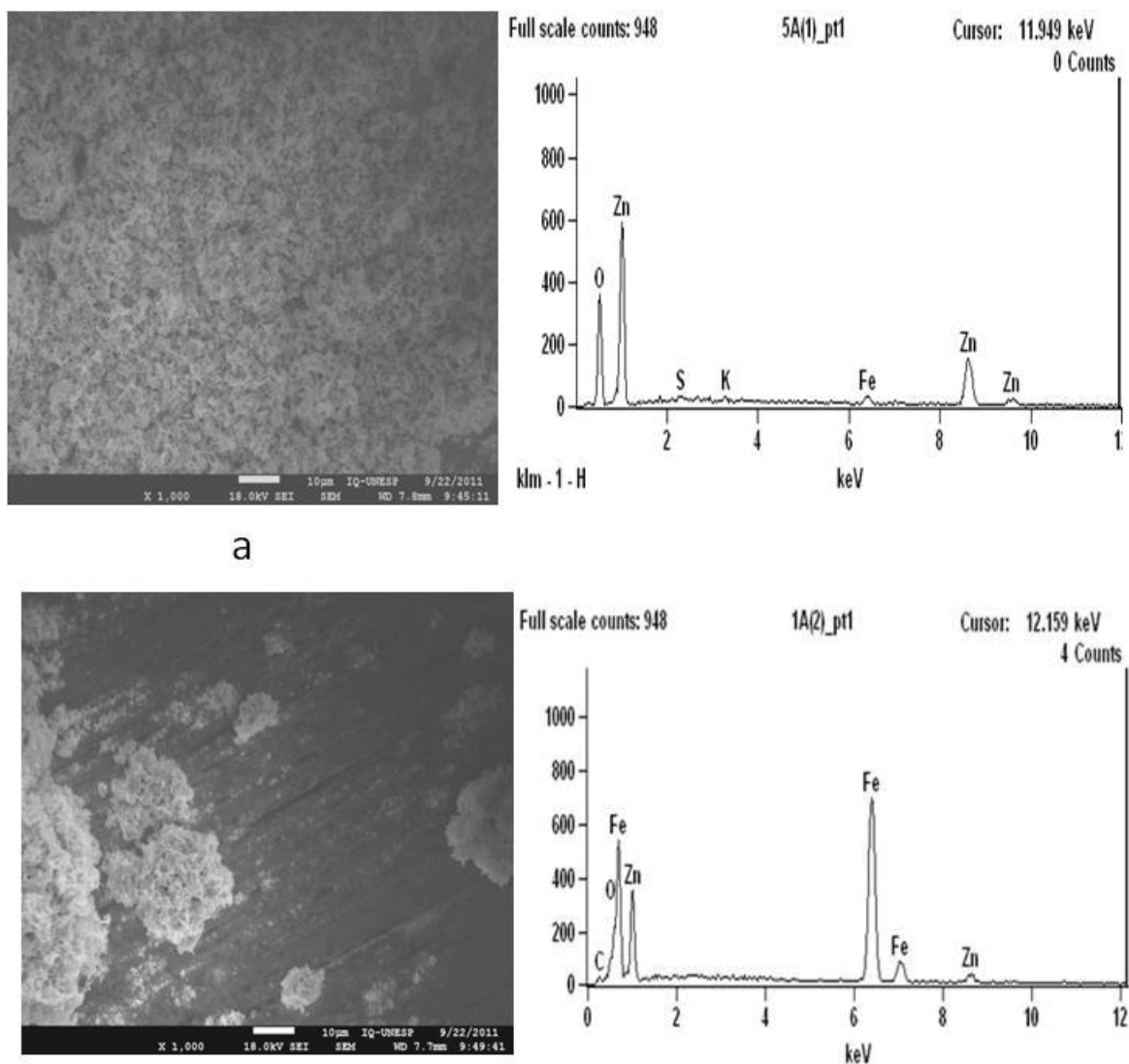


Figura 40: Imagens MEV e espectros EDS dos depósitos de Zn preparados a partir da solução 1 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. Magnificação:1000x.

A **figura 40** mostra a imagem MEV de uma região e o EDS para a mesma região de cada depósito de zinco sobre aço CFF obtido a partir da solução 1, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. Observa-se que o depósito nestas condições apresenta-se muito irregular e poroso, por isso foram feitas duas medidas de EDS uma em cada região: **figura 40a**, região mais rica em depósito e **figura 40b**, região mais rugosa e menor presença de depósito de Zn. Percebe-se que independente da região do depósito estudada os espectros EDS são praticamente iguais caracterizando o depósito como sendo irregular e poroso, possivelmente não cobrindo totalmente a superfície do substrato.

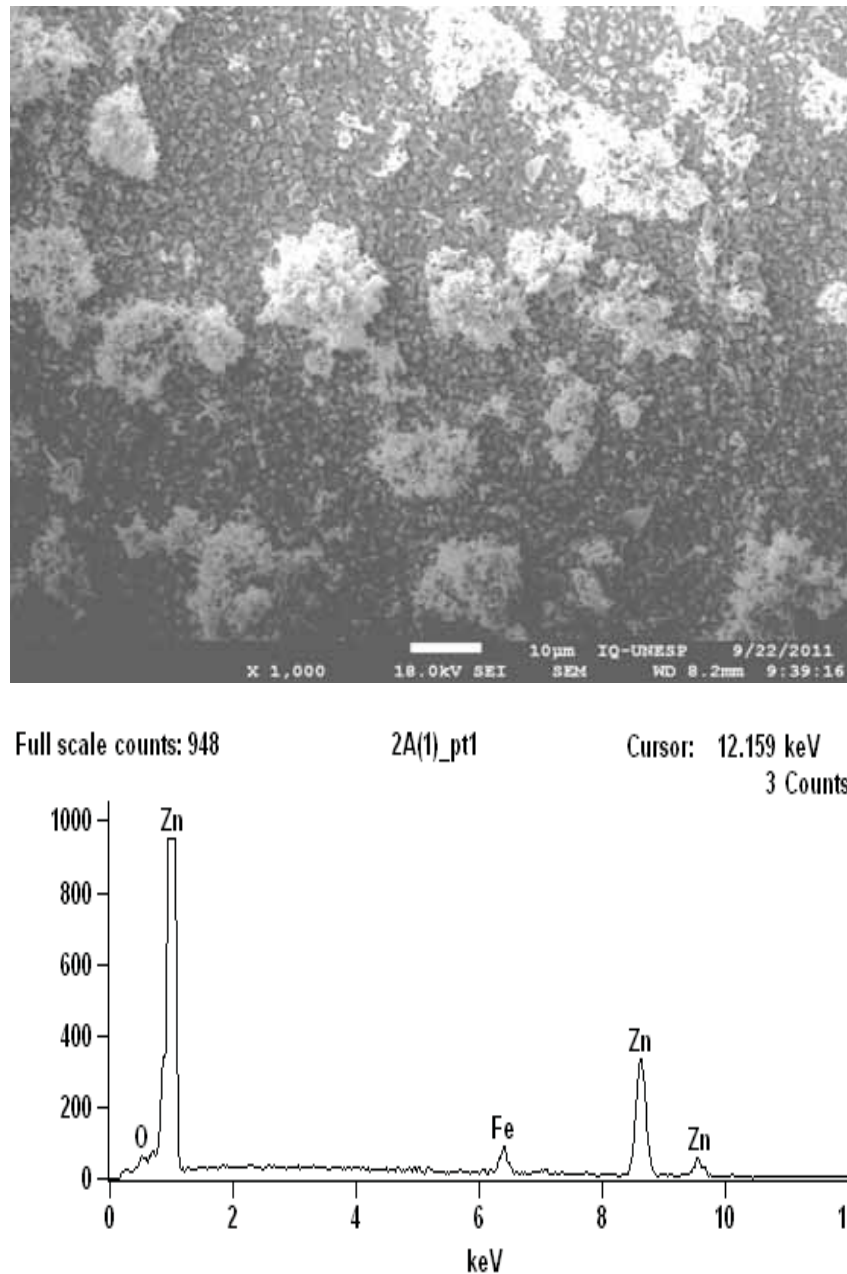


Figura 41: Imagens MEV e espectro EDS para os depósitos de Zn preparados através da solução 2 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. 1000X.

A figura 41 mostra a região e o EDS para cada depósito de zinco sobre aço CFF obtido em solução 2, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. Percebe-se que nestas condições o depósito apresenta-se menos poroso que o obtido através da solução 1, contudo ainda existe o aparecimento de ferro no EDS, que apesar de ser um resultado qualitativo, pode nos dar a noção aproximada da estrutura do depósito formado.

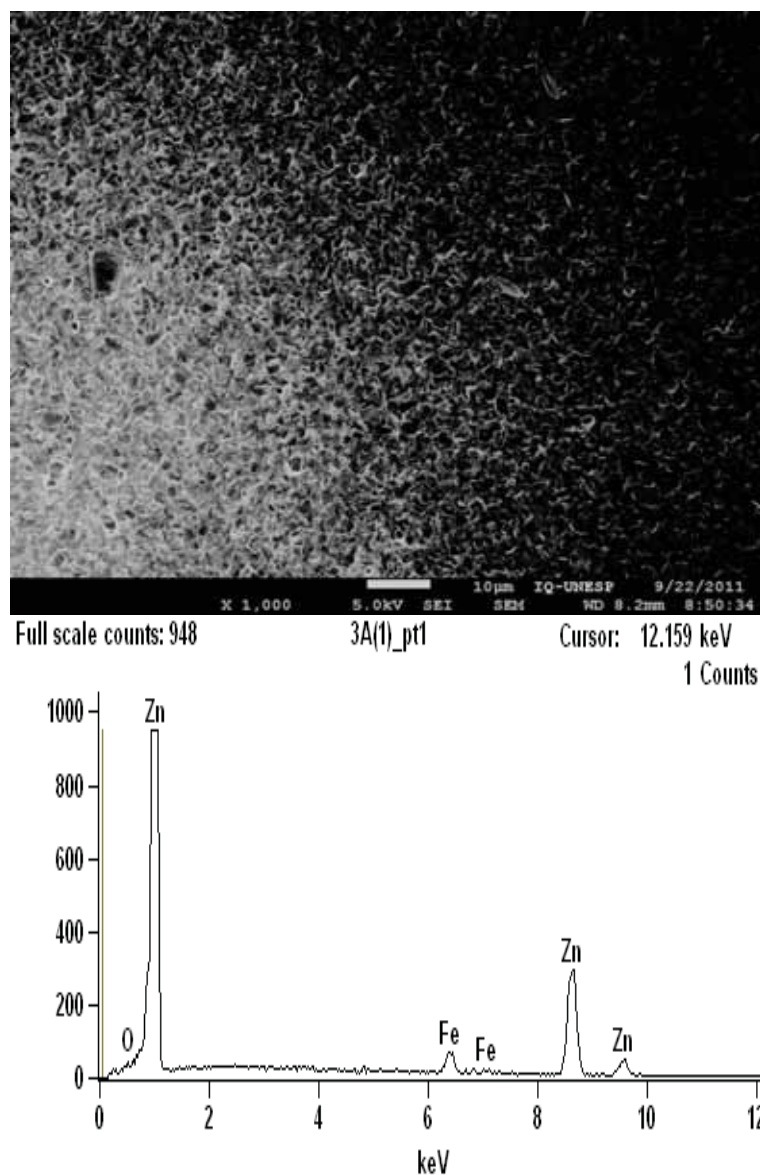


Figura 42: Imagens MEV e espectro EDS para os depósitos de Zn preparados através da solução 3 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_{cat} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. 1000X.

A figura 42 mostra a microscopia MEV e o EDS para o depósito de Zn sobre aço CFF obtido em solução 3 aplicando-se, $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. Observa-se que o depósito tem aparência homogênea, porém, ainda ocorre o aparecimento de ferro no EDS. Isto pode estar relacionado a espessura do depósito, ou seja, o depósito formado deve ser muito fino deixando que o feixe de elétrons atinja o substrato, ou ainda que o depósito apresente lacunas na sua estrutura.

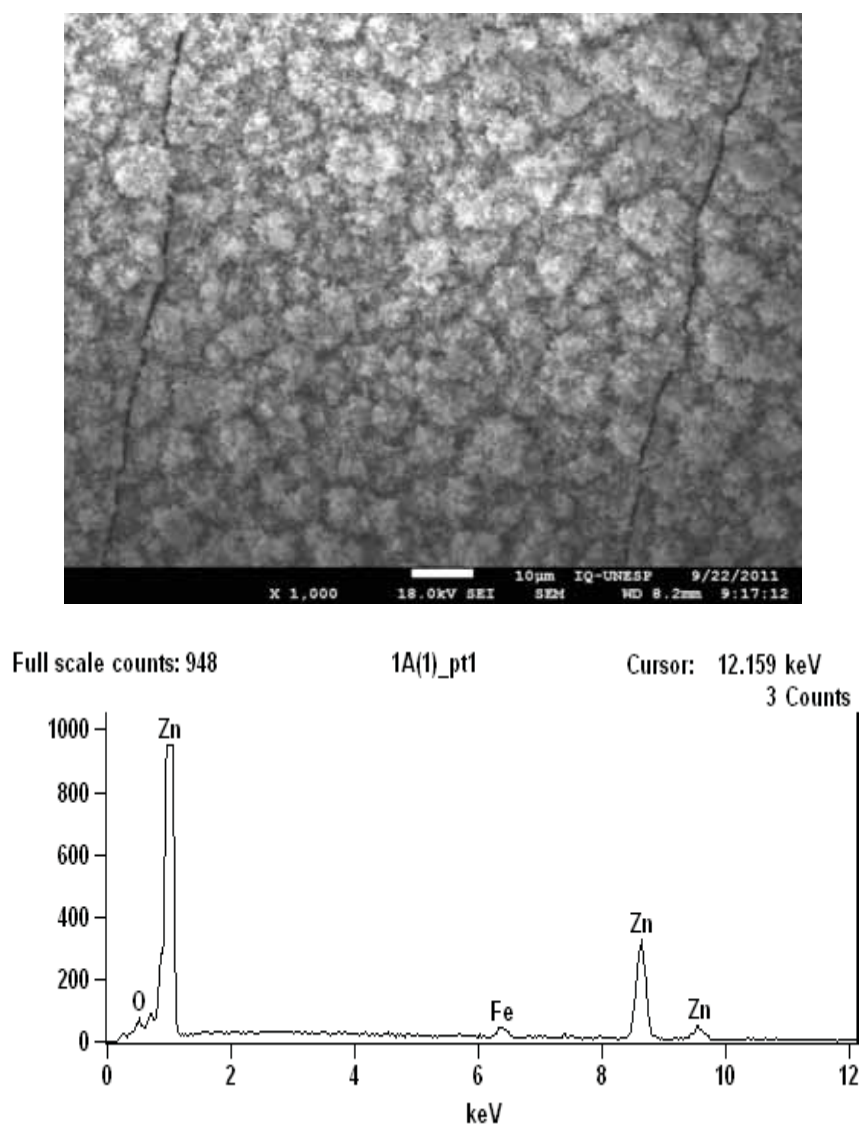


Figura 43: Imagens MEV e espectro EDS para os depósitos de Zn preparados através da solução 9 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. 1000X.

O depósito obtido a partir da solução 9, figura 43, apresenta uma quantidade muito pequena de zinco, como observado no EDS para o depósito. Esse depósito apresentou como característica uma coloração escura e uma aderência muito baixa, visto que, o filme se soltou da superfície do aço CFF facilmente, indicando que essa solução não apresenta bons resultados para deposição com essa composição.

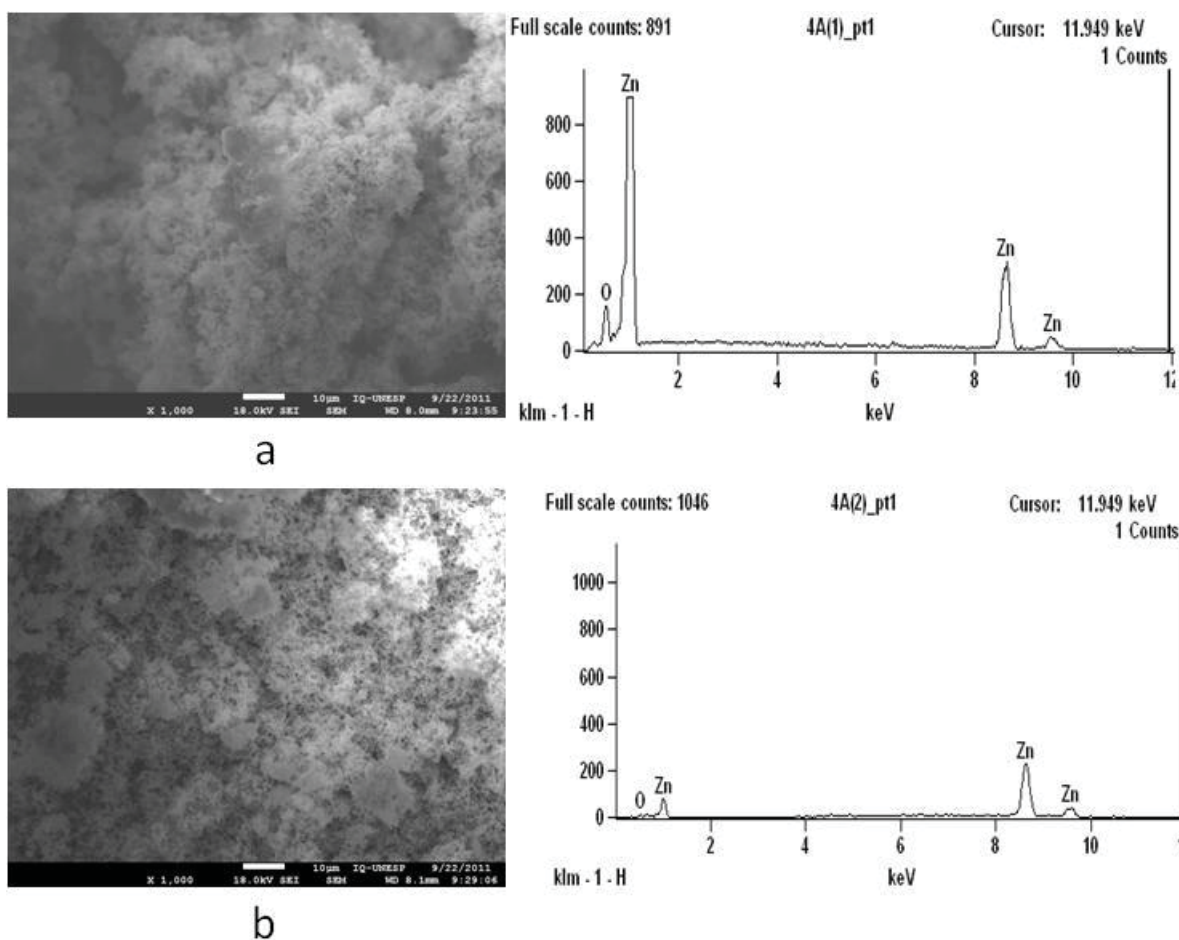


Figura 44: Imagens MEV e espectros EDS para os depósitos de Zn preparados através da solução 1 sobre aço CFF, em pH 5,0, $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos, após o pico de oxidação do zinco visualizado na voltametria cíclica em tampão borato (pH 8,4). 1000X.

Na figura 44 é possível observar que existem duas regiões distintas de depósitos presentes após a voltametria cíclica. Após o processo de oxidação do zinco existe uma região muito rica em zinco, figura 44a, e outra região onde a quantidade de zinco é pelo menos 3 vezes menor, figura 44b. o zinco que sofre oxidação durante a voltametria cíclica deve estar se agrupando em determinadas regiões do substrato, enquanto outras regiões encontram-se praticamente desprotegidas.

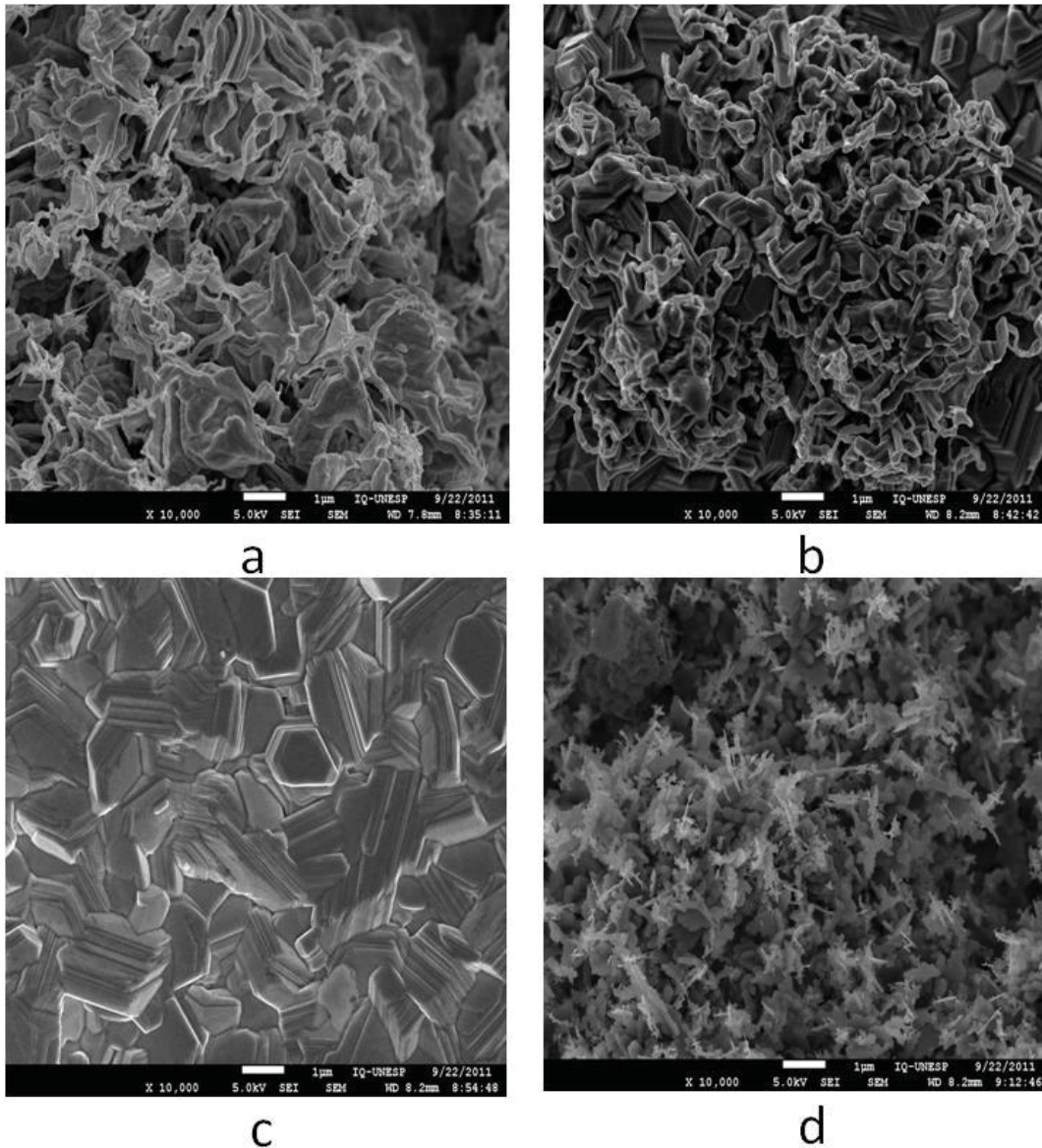


Figura 45: Imagens MEV para os depósitos de Zn sobre aço CFF, em pH 5,0, aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos. (a) solução 1; (b) solução 2; (c) solução 3 e (d) solução 9. 10000X

Através da figura 45 conclui-se que, somente a solução 3 apresenta uma forma cristalina bem definida, enquanto para os depósitos obtidos pelas demais soluções isso não é observado. O depósito obtido em solução 9 apresenta a formação de dendritas, e, as outras soluções 1 e 2 apresentam estruturas similares. O fato interessante é que somente a solução 3 não contém H_3BO_3 em sua composição tornando a estrutura do depósito irregular. E talvez a presença de íons

nitrito na solução 9 possa estar provocando a formação das dendritas, mesmo em densidades de corrente baixas.

4.7 – Conclusões Parciais

- o aumento da corrente de deposição aumenta a velocidade de deposição do Zn sobre o aço CFF, porém também, aumenta a formação de bolhas de hidrogênio no início da deposição, que diminui com a formação do depósito;

- o aumento da temperatura durante a deposição provoca a obtenção de um depósito mais irregular e rugoso, provavelmente pela formação de óxidos de Zn na superfície do substrato, que dificultaria a formação de um depósito mais homogêneo;

- utilizando as equações 23 e 24 e a diferença entre as massas das peças de aço CFF antes e depois da deposição, percebe-se que as soluções que apresentaram as maiores espessuras foram às soluções utilizadas comercialmente. As demais soluções apresentaram resultados semelhantes variando entre 1,4 e 4,5 μm ;

- os depósitos obtidos a partir de soluções que contém H_3BO_3 em sua composição apresentaram os maiores valores com relação à diferença de massa, que, conseqüentemente, apresenta maiores valores de espessura. Contudo, estes depósitos apresentaram-se pouco aderentes a superfície metálica, desprendendo-se com facilidade;

- os depósitos obtidos em soluções contendo NaCit em sua composição com ou sem a presença de H_3BO_3 apresentaram valores de espessura aproximados 3 vezes menores que as soluções onde o NaCit não estava presente. Todavia, estes depósitos apresentaram-se mais aderentes e mais regulares que os demais;

- as micrografias de MEV e espectros EDS dos depósitos obtidos a partir das soluções 1, 2, 3 e 9 mostram que todas essas soluções formam depósitos com quantidades razoáveis de zinco na superfície do metal, contudo, os filmes

apresentam-se irregulares para as soluções 1 e 9, e mais homogêneos para as soluções 2 e 3;

- as imagens de MEV com uma magnificação de 5000x apresentaram as características dos depósitos obtidos sobre aço CFF a partir das soluções 1, 2, 3 e 9, é possível observar que o depósito formado a partir da solução 3 é aquele que apresenta a estrutura mais bem definida. Para a solução 9, percebe-se a formação de dendritas.

4.8 – Permeação de hidrogênio sobre o aço CFF em diferentes soluções sem e com aplicação de corrente de deposição, $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos.

A **figura 46** mostra a curva de permeação para o hidrogênio para aço CFF durante a eletrodeposição de Zn a partir da solução 1, pH 5,0. Observa-se que após, aproximadamente, 30 minutos de eletrodeposição a curva apresenta um aumento de corrente que está relacionado à formação e permeação de hidrogênio através do aço CFF. Esta curva apresenta um ponto máximo de corrente, $i_\infty = 1,905 \times 10^{-6} \text{ A}$, e, após cerca de 60 minutos de eletrodeposição ocorre uma diminuição desta corrente, demonstrando que a permeação está diminuindo drasticamente, o que pode estar relacionado com a supersaturação em relação ao H, ou, também, pela formação de um depósito fino na superfície do substrato que impede a entrada do H pelo aço CFF. A partir destes dados, foi possível obter a curva $Q \times t$ (inserto), de onde se obtém o valor do *time lag*, que vai auxiliar nos cálculos do coeficiente de difusão (D), solubilidade aparente do hidrogênio (C_{app}) e da massa de hidrogênio que permeou pelo aço CFF nestas condições.

As **figuras 47 e 48** referentes às curvas de permeação do hidrogênio para aço CFF recoberto com Zn através de eletrodeposição em pH 5,0, solução 3 (**figura 47**) e solução 4 (**figura 48**) apresentam o mesmo perfil para as curvas de permeação, um rápido aumento da corrente que atinge seu valor máximo e logo

depois diminui drasticamente até atingir valores muito baixos, como os resultados apresentados por Modiano²² e Martins⁷².

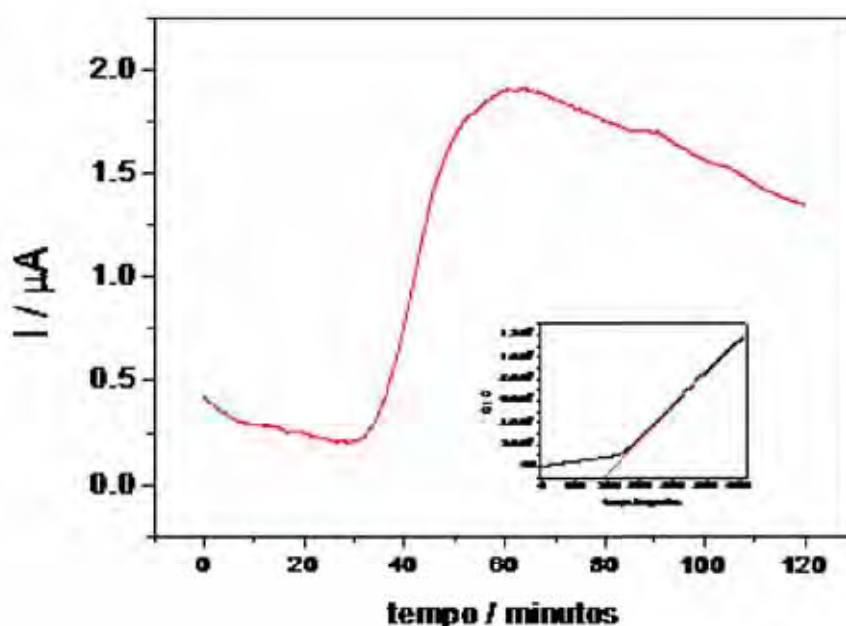
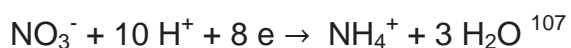


Figura 46: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante a eletrodeposição de Zn na solução 1 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos.

Observa-se que a solução 4, que apresenta uma concentração 10 vezes menor de Zn em solução apresenta um rápido aumento da corrente, atingindo o máximo de corrente, assim que a eletrodeposição começa, porém, a queda de corrente acontece na mesma velocidade. Isto pode estar acontecendo exatamente por causa da concentração de íons Zn em solução. Como a concentração é muito pequena, 10 mmol L^{-1} , deve ser consumida rapidamente, evitando a formação de hidrogênio na superfície metálica. Mas, também, pode estar relacionada à formação de um depósito mais contínuo e homogêneo, na solução 3, dificultando a permeação de hidrogênio através do aço CFF.

Na **figura 49** percebe-se que a variação da corrente em relação à corrente inicial é muito pequena (**região a**). Este fato pode estar relacionado à presença de íons nitrato em solução. Este íon pode estar reagindo com o hidrogênio formando íons amônio através da reação:



Nesta reação ocorre consumo dos íons hidrogênios presentes nas proximidades da superfície do substrato dificultando sua permeação. A ausência de íons citrato em solução também pode estar influenciando este resultado, já que íons citrato complexam os íons Zn com facilidade dificultando sua deposição, podendo formar depósitos mais regulares e homogêneos²⁶⁻²⁷.

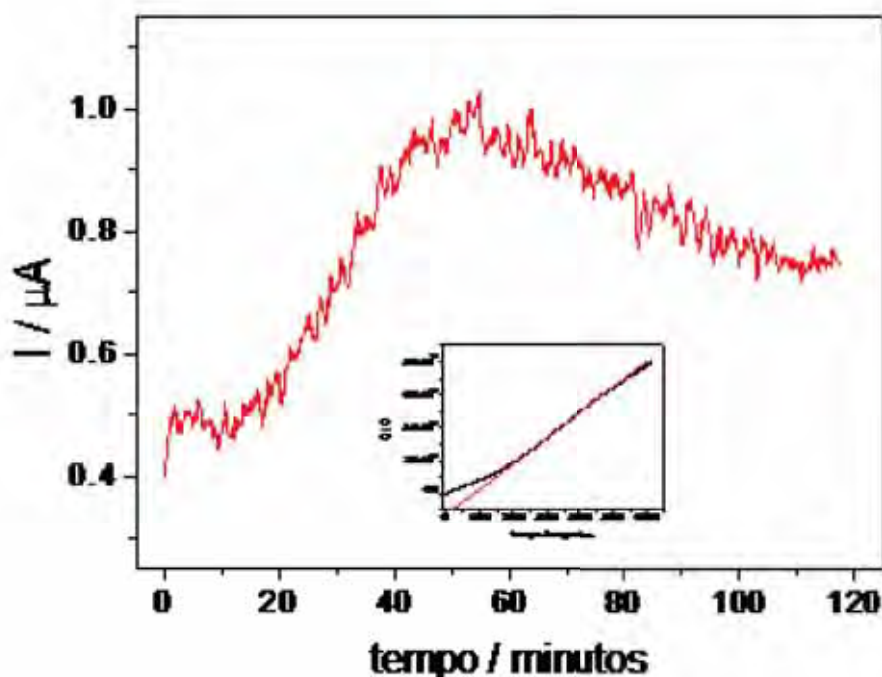


Figura 47: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn na solução 2 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos.

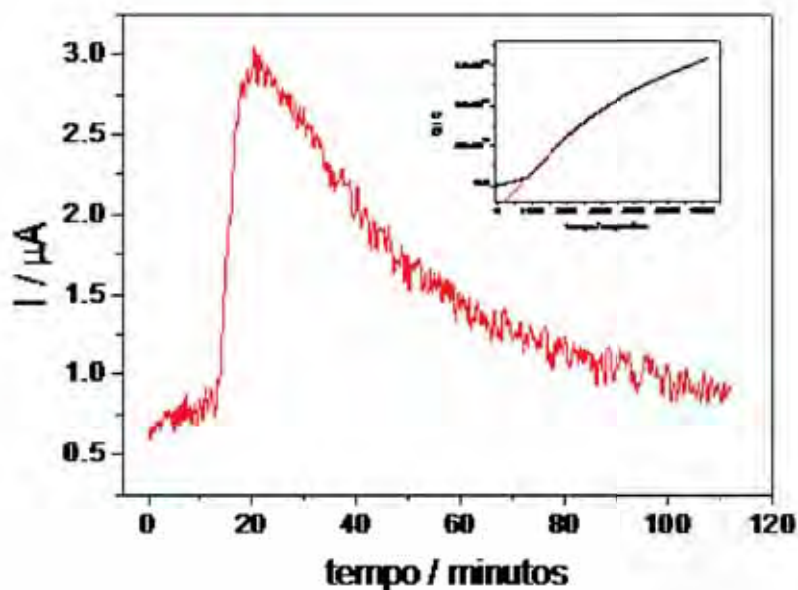


Figura 48: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em solução 3 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos.

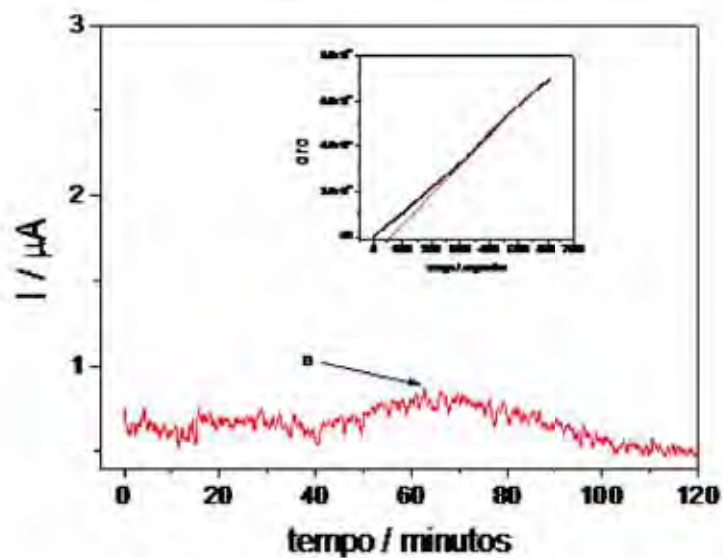


Figura 49: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em solução 9 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos.

A **figura 50** refere-se à curva de permeação de hidrogênio para aço CFF em solução 1 na ausência de eletrodeposição do zinco. Observa-se que a aplicando corrente de geração de hidrogênio, $i_c = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, a corrente do hidrogênio permeado é aproximadamente 10 vezes maior que a corrente inicial indicando que ocorre uma grande formação e permeação de hidrogênio sobre o aço CFF. Este fato pode estar ocorrendo devido ao fato de não existir um depósito na superfície do metal, facilitando desta forma a formação e, conseqüente permeação do hidrogênio pelo substrato.

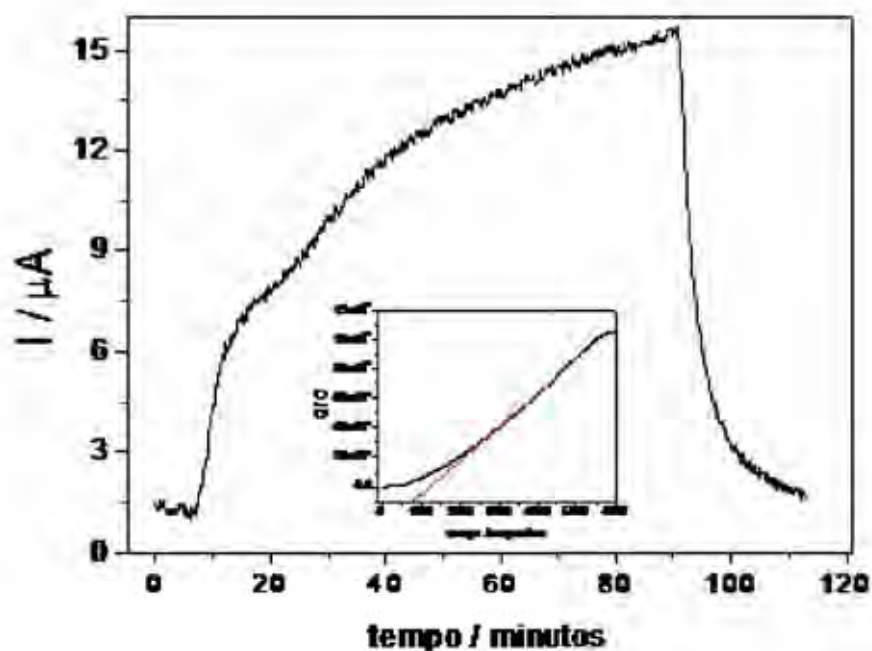


Figura 50: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF em solução 1 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos.

Também, percebe-se que durante a aplicação da corrente sem o processo de eletrodeposição ocorre uma grande formação de bolhas na solução indicando que a reação de recombinação de hidrogênio está acontecendo mais rapidamente. Isto pode ter contribuído para a diminuição da corrente após cerca de 90 minutos de eletrodeposição. Outros autores relacionam esta diminuição com a formação ou

presença de filmes de óxidos de ferro na superfície do aço que também pode influenciar a permeação do hidrogênio pelo metal ¹⁰².

Fazendo uma comparação entre as **figuras 46 e 50** observa-se que a presença do depósito de zinco na superfície do aço CFF diminui a permeação de hidrogênio. O processo de eletrodeposição de zinco provocou uma diminuição da ordem de 10 vezes entre as correntes máximas. Isto está relacionado à formação do depósito de zinco, que mesmo sendo irregular e heterogêneo, como visto na **figura 16**, provoca a proteção contra a permeação de hidrogênio, como observados por outros autores ^{87, 92, 96, 97}.

A **figura 51** mostra a curva de permeação de hidrogênio para o aço CFF em solução 2 (pH 5,0) aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos.

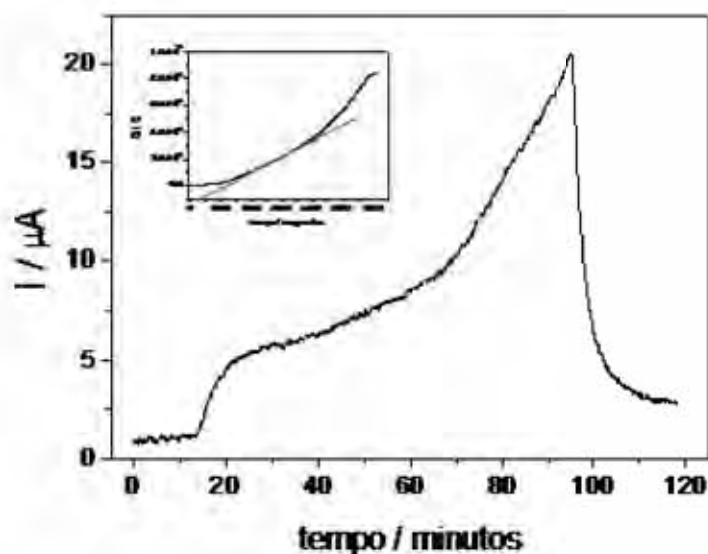


Figura 51: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF em solução 2 (pH 5,0), aplicando $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos.

A curva de permeação para o aço CFF na solução 2 sem a presença de depósito de zinco apresenta um perfil semelhante ao da **figura 50**. Contudo, nota-se que ocorrem dois aumentos distintos de corrente, o primeiro próximo de 15 minutos, que deve estar relacionado às primeiras passagens do hidrogênio pelo aço e o segundo após 60 minutos de aplicação de corrente. Provavelmente, o segundo

aumento esteja relacionado com o acúmulo dos átomos de hidrogênio no revestimento de zinco antes de chegar até a superfície de saída do metal.

As **tabelas 4 e 5** mostram os valores de time lag (t_L), coeficiente de difusão do hidrogênio (D), corrente máxima (i_∞), concentração aparente de hidrogênio (C_{APP}), massa de hidrogênio e espessura da peça metálica (L).

Tanto para aço CFF sem deposição quanto para o mesmo aço CFF durante a deposição de zinco percebe-se que quando o hidrogênio é gerado na solução de tampão borato também podem ser formados íons OH^- que fazem crescer um filme de espécies hidroxiladas de ferro, criando uma barreira para a entrada de hidrogênio. No lado de saída do hidrogênio sobre o aço revestido com Ni, a corrente aumenta até um determinado valor e depois permanece praticamente constante por um período de tempo e tende a diminuir novamente.

Também, foram feitos experimentos de permeação de hidrogênio, variando-se a corrente catódica (10 mA cm^{-2}) e o tempo de eletrodeposição de 5 e 30 minutos. Observa-se que com o aumento da corrente catódica e do tempo de eletrodeposição ocorre um aumento nos valores do coeficiente de difusão (D), concentração aparente (C_{app}) e da massa de hidrogênio permeada. Este fato já era esperado, pois aumentando a corrente aplicada e o tempo de aplicação, a quantidade de hidrogênio deve aumentar até atingir um valor máximo, maior que o apresentado em correntes menores, indicando que a quantidade de hidrogênio está diretamente relacionada à reação de redução de zinco.

Tabela 4: Parâmetros da permeação de hidrogênio obtidos em aço CFF durante eletrodeposição de zinco em diferentes soluções aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, em pH 5,0.

| | I_{\max} (A) | D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) | C_{app} (ppm) | L (cm) |
|------------------|----------------------|--------------------------------------|------------------------|--------|
| Solução 1 | $1,91 \cdot 10^{-6}$ | $2,83 \cdot 10^{-7}$ | 2,25 | 0,032 |
| Solução 2 | $9,43 \cdot 10^{-7}$ | $1,02 \cdot 10^{-6}$ | 0,31 | 0,032 |
| Solução 3 | $9,89 \cdot 10^{-7}$ | $3,56 \cdot 10^{-7}$ | 0,0093 | 0,032 |
| Solução 4 | $2,96 \cdot 10^{-6}$ | $3,27 \cdot 10^{-6}$ | 0,30 | 0,032 |
| Solução 9 | $8,18 \cdot 10^{-7}$ | $1,11 \cdot 10^{-6}$ | 0,25 | 0,032 |

Tabela 5: Parâmetros da permeação de hidrogênio obtidos em aço CFF sem a eletrodeposição de zinco em diferentes soluções aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, em pH 5,0.

| | I_{\max} (A) | D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) | C_{app} (ppm) | L (cm) |
|------------------|----------------------|--------------------------------------|------------------------|--------|
| Solução 1 | $1,57 \cdot 10^{-5}$ | $6,44 \cdot 10^{-7}$ | 8,13 | 0,032 |
| Solução 2 | $2,05 \cdot 10^{-5}$ | $1,89 \cdot 10^{-6}$ | 3,61 | 0,032 |
| Solução 3 | $2,89 \cdot 10^{-5}$ | $3,75 \cdot 10^{-7}$ | 25,7 | 0,032 |
| Solução 4 | $2,05 \cdot 10^{-5}$ | $1,89 \cdot 10^{-6}$ | 3,61 | 0,032 |
| Solução 9 | ----- | ----- | ----- | 0,032 |

A **figura 52** mostra a curva de permeação para hidrogênio durante a eletrodeposição de zinco em aço CFF na solução 4 durante 30 minutos. Comparando com os resultados obtidos para a mesma solução em correntes de deposição menores observa-se que o aumento da corrente provoca um grande aumento de corrente de permeação. Isto era esperado já que o aumento da corrente

de eletrodeposição aumenta a quantidade de hidrogênio formada durante a eletrodeposição do zinco.

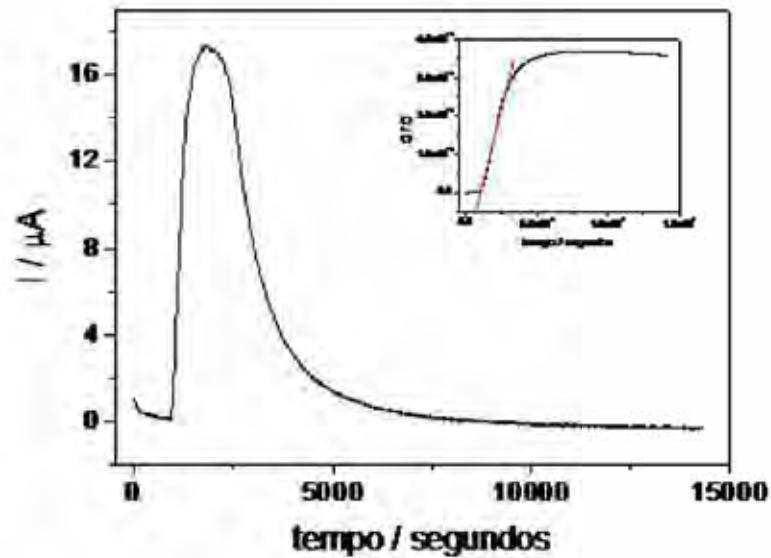


Figura 52: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em solução 4 (pH 5,0), aplicando $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.

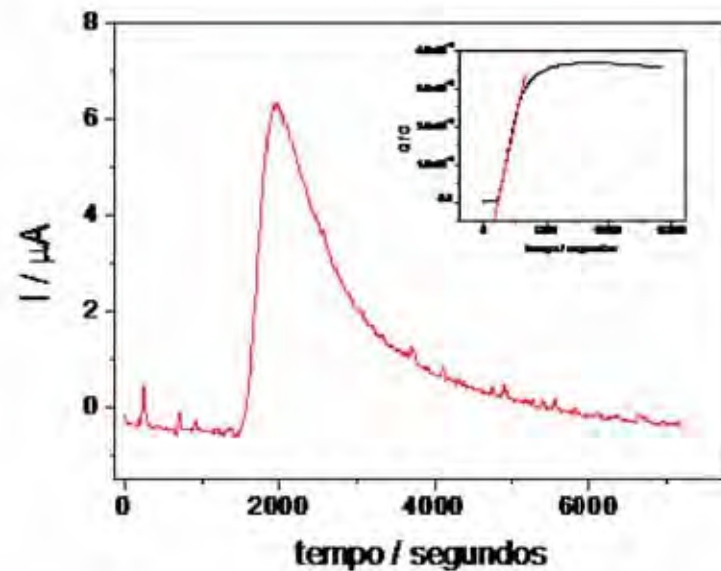


Figura 53: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em solução 4 (pH 5,0), aplicando $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, por 10 minutos.

A **figura 53** mostra a curva de permeação para hidrogênio durante a eletrodeposição de zinco em aço CFF em solução 4 durante 10 minutos. Comparando com os resultados obtidos para a mesma solução em correntes de deposição menores observa-se que o aumento da corrente provoca um grande aumento de corrente de permeação, independente do tempo de deposição. As **figuras 52 e 53** apresentam perfis semelhantes. A **tabela 6** traz os valores dos parâmetros da permeação de hidrogênio obtidos em aço CFF durante eletrodeposição de zinco em solução 4 aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, em pH 5,0 em diferentes tempos de deposição, observa-se que os valores dos parâmetros da permeação aumentam de acordo com o tempo de deposição. Isto já era esperado, pois o aumento do tempo de deposição provoca um aumento na quantidade de hidrogênio formada durante o processo.

Tabela 6: Parâmetros da permeação de hidrogênio obtidos em aço CFF durante eletrodeposição de zinco em solução 4 aplicando-se $i_c = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, em pH 5,0, em diferentes tempos de deposição, 5 min; 10 min; 30 min.

| | I_{\max} (A) | D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) | C_{app} (ppm) | L (cm) |
|---------------------------|----------------------|--------------------------------------|------------------------|--------|
| Solução 4 (5 min) | $1,05 \cdot 10^{-5}$ | $1,83 \cdot 10^{-6}$ | 1,9 | 0,032 |
| Solução 4 (10 min) | $6,30 \cdot 10^{-6}$ | $6,96 \cdot 10^{-7}$ | 3,2 | 0,032 |
| Solução 4 (30 min) | $1,73 \cdot 10^{-5}$ | $6,59 \cdot 10^{-7}$ | 8,3 | 0,032 |

A **tabela 6** mostra os resultados para os parâmetros de permeação de hidrogênio para deposição de zinco sobre aço CFF em solução 4. Percebe-se que o aumento do tempo de deposição de zinco diminui a corrente máxima e o coeficiente de difusão do hidrogênio. Isto pode estar relacionado a formação do depósito de zinco sobre o aço CFF que impede a passagem do hidrogênio pelo aço CFF.

5 - Conclusões Finais

► nos estudos voltamétricos do comportamento do aço CFF nas soluções de deposição utilizadas nesta pesquisa, observou-se que a presença de íons citrato em solução de deposição dificulta o processo de oxidação do zinco na superfície do metal. Isto pode ser explicado pela formação de um complexo estável de zinco com íons citrato, $Zn(cit)^{-1}$, de acordo com estudos anteriores^{26, 27}. A formação deste complexo dificulta a eletrodeposição de zinco, tornando o depósito formado mais homogêneo.

► os voltamogramas cíclicos dos depósitos obtidos sobre aço CFF em diferentes soluções de deposição aplicando-se $i_c = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ou 10 mA cm^{-2} apresentaram resultados semelhantes em relação a presença de zinco na superfície do substrato. Contudo a solução 9 foi a que apresentou os piores resultados com relação a aderência do filme à superfície. Relacionando tempo e corrente aplicada com homogeneidade de depósitos percebe-se que em correntes menores e tempos maiores de deposição na solução 3 contendo $ZnSO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaCit $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, foi a que apresentou os melhores resultados.

► os depósitos obtidos em soluções que contém H_3BO_3 em sua composição apresentaram os maiores valores com relação à diferença de massa, que, conseqüentemente, apresenta maiores valores de espessura. Contudo, estes depósitos apresentaram-se pouco aderentes na superfície metálica, desprendendo-se com facilidade. Já os depósitos obtidos em soluções contendo NaCit em sua composição com ou sem a presença de H_3BO_3 apresentaram valores de espessura aproximados 3 vezes menores que as soluções isentas de NaCit. Todavia, estes depósitos apresentaram-se mais aderentes e mais regulares que os demais.

► as imagens de MEV e EDS dos depósitos obtidos para as soluções 1, 2, 3 e 9 mostram que todas essas soluções formam depósitos com quantidades razoáveis de

zinco na superfície do metal, contudo, os filmes apresentam-se irregulares para as soluções 1 e 9, e mais homogêneos para as soluções 2 e 3. Nas imagens de MEV com um aumento de 5000X apresentaram as características dos depósitos obtidos sobre aço CFF nas soluções 1, 2, 3 e 9. É possível observar que o depósito formado em solução 3 é aquele que apresenta a estrutura mais bem definida. Para a solução 9, percebe-se a formação de dendritas.

► a eletrodeposição de zinco a partir de soluções contendo sulfato de zinco, ácido bórico, citrato de sódio e nitrato de sódio mostra que o valor da corrente de permeação depende da corrente aplicada durante a eletrodeposição do zinco, isto é, quanto maior é a corrente de eletrodeposição maior será a carga correspondente. A presença de uma camada de zinco fina na superfície da peça metálica dificulta a difusão do hidrogênio. A camada de zinco serve como barreira para a dessorção de hidrogênio, pois o hidrogênio pode se acumular na camada de zinco não passando para o metal. Além disso, a cinética de geração do hidrogênio no zinco é mais lenta que no aço. Observando os resultados obtidos para as diferentes soluções tanto para deposição quanto para a permeação em cada solução estudada, a que apresentou os melhores resultados foi a solução 3. A solução 9 não apresentou permeação de hidrogênio durante a eletrodeposição de zinco sobre aço CFF.

PREVISÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- estudo a morfologia dos depósitos formados para as diferentes soluções de deposição;
- estudar a superfície do aço CFF recoberto com um depósito de zinco em todas as soluções propostas;
- caracterizar o estágio inicial da deposição de zinco sobre a superfície de aço CFF variando a densidade de corrente e o tempo de deposição, mantendo a carga aplicada constante.

6 - Referências

- 1 GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- 2 BRODD, R. J.; LEGER, V. E. **Zinc in encyclopedia of electrochemistry of the elements**. New York: Marcel Dekker, 1976.
- 3 MUSTER, T. H.; COLE, I. S. The protective nature of passivation films on zinc: surface charge. **Corrosion Science**, n. 46, p. 2319-2335, 2004.
- 4 FERREIRA, F. B. A.; SILVA, F. L. G.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface modelling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 473-481, 2007.
- 5 COLEMAN, D. H.; POPOV, B. N.; WHITE, R. E. Hydrogen permeation inhibition by thin layer Zn-Ni alloy electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 28, p. 889-894, 1998.
- 6 PILBÁTH, Zs.; SZIRÁKI, L. The electrochemical reduction of oxygen on zinc corrosion films in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3218-3230, 2008.
- 7 SYLLA, D.; CREUS, J.; SAVALL, C.; ROGGY, O.; GADOULEAU, M.; REFAIT, Ph. Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel from acidic Zn-Mn chloride solutions. **Thin Solid Films**, v. 424, p. 171-178, 2003.
- 8 KARWAS, C.; HEPEL, T. Influence of boric acid on electrodeposition and stripping of Ni-Zn alloys. **Journal of Electrochemical Society**, v. 135, n. 4, p. 839-844, 1988.
- 9 MAGAINO, S.; SOGA, M.; KAWAGUCHI, A.; ISHIDA, N.; IMAI, H. Zinc corrosion in simulated acid rain. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4307-4312, 1999.
- 10 MEITES, L.; SHIA, G. A. The acquisition and processing of current time data in controlled-potential electrolyses. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 87, n. 11, p. 369-380, 1978.
- 11 McBREEN, J.; NANIS, L.; BECK, W. A method for determination of the permeation rate of hydrogen through metal membranes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 113, n. 11, p. 1218-1222, 1966.
- 12 SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern electroplating**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 2010.
- 13 ALLONGUE, P.; MAROUN, F.; JURCA, H. F.; TOURNERIE, N.; SAVIDAND, G.; CORTÈS, R. Magnetism of electrodeposited ultrathin layers: challenges and opportunities. **Surface Science**, v. 63, n. 10-12, p. 1831-1840, 2009.

- 14 ALLONGUE, P.; SOUTEYRAND, E. Metal electrodeposition on semiconductors: Part. 2. Description of the nucleation processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 362, n. 1-2, p. 79-87, 1993.
- 15 ALLONGUE, P.; SOUTEYRAND, E.; ALLEMAND, L. Metal electrodeposition on semiconductors: Part III: description of charge transfer and implication for the formation of Schottky diodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 362, n. 1-2, p. 89-95, 1993.
- 16 DAMIAN, A.; MAROUN, F.; ALLONGUE, P. Electrochemical growth and dissolution of Ni on bimetallic Pd/Au (111) substrates. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 8087-8099. 2010.
- 17 CASANOVA, T.; SOTO, F.; EYRAUD, M.; CROUSIER, J. Hydrogen absorption during zinc plating on steel. **Corrosion Science**, v. 39, n. 3, p. 529-537, 1997.
- 18 ABD EL AAL, E. E. Effect of Cl⁻ anions in zinc in borate solution. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1-16, 2000.
- 19 ABD EL AAL, E. E. Factors affecting the anodic behaviour of zinc electrode in borate solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 343-360, 2006.
- 20 GOMES, A.; SILVA PEREIRA, M. I. da. Zn electrodeposition in the presence of surfactants. Part I: voltammetric and structural studies. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 863-871, 2006.
- 21 GOMES, A.; SILVA PEREIRA, M. I. da. Pulsed electrodeposition of zinc in the presence of surfactants. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.1342-1350, 2006.
- 22 MODIANO, S.; CARREÑO, J. A.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.; MATTOS, O. R. Effect of hydrogen charging on the stability of SAE 10B22 steel surface in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 641-648, 2005.
- 23 AMOKRANE, N.; GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; MIRKOVA, L. Effect of organic additives on hydrogen permeation into an iron membrane studied by frequency analysis techniques. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 1962-1971, 2007.
- 24 AL-FAQEER, F. M.; WEIL, K. G.; PICKERING, H. W. Analysis of hydrogen absorption under competitive adsorption conditions. Effect of hexamethylenetetramine. **Journal of Electrochemical Society**, v. 150, n. 5, B211-B216, 2003.
- 25 SHANBHAG, A. V.; VENKATESHA, T. V.; PRABHU, R. A.; KALKHAMBKAR, R. G.; KULKARNI, G. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using hydrazide derivatives. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 279-287, 2008.
- 26 JUGOVIC, B. Z.; TRISOVIC, T. Lj.; STEVANOVIC, J. S.; MAKSIMOVIC, M. D.; GRGUR, B. N. Comparative studies of chloride and chloride/citrate based electrolytes for zinc-polyaniline batteries. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 6268-6274, 2006.

- 27 WU, Z. Y.; CAI, J. H.; NI, G. ZnO films fabricated by chemical bath deposition from zinc nitrate and ammonium citrate tribasic solution. **Thin Solid Film**, v. 516, p. 7318-7322, 2006.
- 28 CHALIAMPALIAS, D.; VOURLAIS, G.; PISTOFIDIS, N.; PAVLIDOU, E.; STERGIOU, A.; STERGIODIS, G.; POLYCHRONIADIS, E. K.; TSIPAS, D. Deposition of zinc coatings with fluidized bed technique. **Materials Letters**, v. 61, p. 223-226, 2007.
- 29 McCARTY, E. D.; WETZWL, D. KLOBERDANZ, B. S. Hydrogen embrittlement in automotive fastener applications. **Society of Automotive Engineers**, p. 117-145, 1996. Special issue.
- 30 NARMADA, P.; VENKATESWARA RAO, M.; VENKATACHARI, G.; APPA RAO, B. V. Synergistic inhibition of carbon steel by tertiary butyl phosphonate, zinc ions and citrate. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 53, n. 5, p. 310-314, 2006.
- 31 AMIN, M. A.; HASSAN, H. H.; ABD EL REHIM, S. S. On the role of NO_2^- ions in passivity breakdown of Zn in deaerated neutral sodium nitrite solutions and the effect of some inorganic inhibitors. Potentiodynamic polarization, cyclic voltametric, SEM and EDX studies. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2600-2609, 2008.
- 32 PROSEK, T.; THIERRY, D.; TAXÉN, C.; MAIXNER, J. Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2676-2693, 2007.
- 33 PUSHPAVANAM, M. Critical review on alloy plating: a viable alternative to conventional plating. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 16, n. 12, p. 559-566, 2000.
- 34 GÓMEZ, E.; ALCOBE, X.; VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc-iron alloys: II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 475, n. 1, p. 66-72, 1999.
- 35 BENEDETTI, A. V.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; MOREIRA, A. H. Influence of iron addition on the microstructure and the electrochemical corrosion of Al-Zn-Mg alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 293-300, 2001.
- 36 SHIBLI, S. M. A.; MANU, R. Development of zinc oxide-rich inner layers in hot-dip zinc coating for barrier protection. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2358-2363.
- 37 SHIBLI, S. M. A.; MANU, R.; BEEGUM, S. Studies on the influence of metal oxides on galvanic characteristics of hot-dip zinc coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 1733-1737, 2008.
- 38 YOSHIDA, T.; KOMATSU, D.; SHIMOKAWA, N.; MINOURA, H. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. **Thin Solid Films**, v. 451-452, p. 166-169, 2004.

- 39 RINCÓN, O.T.; PÉREZ, O.; PAREDES, E.; CALDERA, Y.; URDANETA, C.; SANDOVAL, I. Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor. **Cement & Concrete Composites**, v. 24, p. 79-87, 2002.
- 40 SPROWLS, O. Evaluation of corrosion fatigue. In: METALS handbook. 10th ed. Materials Park: ASM International, 1990. v. 1, p. 291-302.
- 41 GAO, M.; CHEN, S.; WEI, R. P. Crack paths, microstructure, and tearing topography surface as the zone associated with hydrogen embrittlement processes in pearlitic steel. **Metallurgical Transactions**, v. 23A, p.1573-1584, 1992.
- 42 DAVIDSON, J. L. Hydrogen-induced cracking of low carbon-low alloy steel weldments. **Materials Forum**, v. 19, p. 35-51, 1995.
- 43 BARBOZA, J. **Estudo do comportamento dos aços ligados ao boro quando submetidos à corrosão sob Tensão**. 2001. 151 f. Tese (Doutorado em Físico Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- 44 HARDIE, D.; LIU, S. The effect of stress concentration on hydrogen embrittlement of a low alloy steel. **Corrosion Science**, v. 38, p. 721-733, 1996.
- 45 TORIBIO, J.; LANCH, A. M.; ELICES, M. The tearing topography surface as the zone associated with hydrogen embrittlement processes in pearlitic steel. **Metallurgical Transactions**, v. 23A, p. 1573-1584, 1992.
- 46 TSAI, S. Y.; SHIH, H. C. Correlation between acoustic emission signals and hydrogen permeation in high strength, low alloy steel cracking in wet H₂S. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 1968-1976, 1998.
- 47 AZEVEDO, C.; BEZERRA, P. S. A.; ESTEVES, F.; JOIA, J. B. M.; MATTOS, O. R. Hydrogen permeation studied by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4431-4442, 1999.
- 48 CABRINI, M.; MAFFI, S.; RAZZINI, G. Evaluation of the hydrogen embrittlement behaviour by means of the permeation current measure in slow strain rate conditions of a micro-alloyed steel. **Material Science Forum**, v. 289-292, p. 1245-1256, 1998.
- 49 YANG, M. Z.; LUO, J. L.; YANG, Q.; QIAO, Z. Q.; NORTON, P. R. Effects of hydrogen on semiconductivity of passive films and corrosion behavior of 310 stainless steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 6, p. 2107- 2112, 1999.
- 50 NAGUMO, M.; TAKAI, K.; OKUDA, N. Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293-295, p. 310-316, 1999.
- 51 BALASUBRAMANIAM, R. Determination of hydrogen diffusivity by subscale microhardness profiling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293-295, p. 279-281, 1999.

- 52 REBAK, R. B.; MUCHJIN, L.; SEKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Hydrogen diffusion and accumulation in automotive fasteners. **Corrosion**, v. 53, n. 6, p. 481-488, 1997.
- 53 MODIANO, S.; CARREÑO, J. A. V.; FUGIVARA, C. S.; TORRESI, R. M.; VIVIER, V.; BENEDETTI, A.V.; MATTOS, O. R. Changes on iron electrode surface during hydrogen permeation in borate buffer solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3670-3679, 2008.
- 54 CHENG, Y. F. Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1269-1276, 2007.
- 55 CHENG, Y. F.; NIU, L. Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 558-562, 2007.
- 56 DRIVER, R. Electrodeposition of palladium on iron and steel for electrochemical hydrogen permeation studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 128, n. 11, p. 2367-2369, 1981.
- 57 DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 111, n. 5, p. 619-623, 1964.
- 58 MANOLATOS, P.; JEROME, M.; DURET-THUAL, C.; LECOZE, J. The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: interpretation difficulties. **Corrosion Science**, v. 37, n. 11, p. 1773-1783, 1995.
- 59 BRUZZONI, P.; GARAVAGLIA, R. Anodic iron oxide films and their effect on the hydrogen permeation through steel. **Corrosion Science**, v. 33, n. 11, p. 1797-1807, 1992.
- 60 SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; ZAKROCZYMSKY, T.; FAN, C. J. Effect of EDTA on the cathodic reduction of oxide films on iron in sodium hydroxide solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. 11, p. 2543-2547, 1985.
- 61 LAPUERTA, S.; MILLARD-PINARD, N.; MONCOFFRE, N.; BÉRERD, N.; JAFFREZIC, H.; BRUNEL, G.; CRUSSET, D.; MENNECART, Th. Origin of the hydrogen involved in iron corrosion under irradiation. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 8197-8201, 2007.
- 62 BRUZZONI, P.; CARRANZA, R. M.; COLLET LACOSTE, J. R.; CRESPO, E. S. Hydrogen diffusion in α -iron studied an electrochemical permeation transfer function. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2693-2704, 1999.
- 63 ZAKROCZYMSKI, T.; FLIS, J. Impedance characterization of the activation of iron surface for hydrogen entry from alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 41, p.1245-1250, 1996.

- 64 MODIANO, S. **Influência do hidrogênio no comportamento eletroquímico e no processo de corrosão do aço ao boro quando submetidos à corrosão sob tensão**. 2005. 245 f. Tese (Doutorado em Físico Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 65 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. 2nd. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- 66 SAWYER, D. T.; ROBERTS, J. L. Jr. **Experimental electrochemistry for chemists**. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- 67 DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z.; BECK, W. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 110, n. 8, p. 886-890, 1963.
- 68 LUU, W. C.; WU, J. K. The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels. **Corrosion Science**, v. 28, n. 2, p. 239-245, 1996.
- 69 ZHANG, T. Y.; ZHENG, Y. P.; WU, Q. Y. On the boundary conditions of electrochemical hydrogen permeation through iron. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p. 1741- 1750, 1999.
- 70 SCHMUKI, P.; VIRTANEN, S.; DAVENPORT, J.; VITUS, C. M. *In situ* X-ray absorption near-edge spectroscopic study of the cathodic reduction of artificial iron oxide passive films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 2, p. 574-582, 1996.
- 71 GOUX, A.; PAUपोर्टÉ, T.; CHIVOT, J.; LINCOT, D. Temperature effects on ZnO electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2239-2248, 2005.
- 72 MARTINS, Q. V.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Eletrodeposição de Zinco sobre aço CFF empregando corrente contínua ou alternada. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17., 2005, Araraquara. **Anais...** São Paulo: UNESP, 2005.
- 73 GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: inhibitory effect of zinc with convection and pH of solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p. 177-184, 1995.
- 74 EL HAJJAMI, A.; GIGADENT, M. P.; DE PETRIS-WERY, M.; CATONNE, J. C.; DUPRAT, J. J.; THIERY, L. Hydrogen permeation inhibition by zinc-nickel alloy plating on steel XC68. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 1654-1660, 2008.
- 75 VAN PARYS, H.; TELIAS, G.; NEDASHKIVSKYI, V.; MOLLAY, B.; VANDERDAEL, I.; VAN DAMME, S.; DECONINCK, J.; HUBIN, A. On the modeling of electrochemical systems with simultaneous gas evolution. Case study: the zinc deposition mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5709-5718, 2010.
- 76 CACHET, C.; WIART, R. Influence of a perfluorinated surfactant on the mechanism of zinc deposition in acidic electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4743-4751, 1999.

77 ALENCAR, M. A. S.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; MESSADEQ, Y. Construção de célula eletroquímica para observação de amostras *in situ* em estereomicroscópio. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1394-1397, 2010.

78 VANDER VOORT, G. F. Embrittlement of steels technology corporation. In: METALS handbook. 10th ed. Materials Park: ASM International, 1990. v. 1, p. 689-736.

79 BOCKRIS, O. M. J.; SUBRAMANYAN, P. K. Hydrogen embrittlement and hydrogen traps. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 118, n. 7, p. 1114-1119, 1971.

80 KEDZIERZAWSKI, P.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; SMIALOWSKI, M. A pulse technique employed for studying egress of hydrogen from iron polarized cathodically in As^{3+} - containing solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 127, n. 12, p. 2550-2555, 1980.

81 AMERICAN INDUSTRIAL INSTITUTE. **Automotive steel design**. [S. l.]: AISI, 1986. p. 3.5-3 - 3.5-7.

82 POUND, B. G. Eletrochemical techniques to study hydrogen ingress in metals. In: BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1993. n. 25, p. 63-133.

83 ZAKROCZYMSKI, T.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Activation of the iron surface to hydrogen absorption resulting from a long cathodic treatment in NaOH solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. 11, p. 2548-2552, 1985.

84 YANG, T. H.; PYUN, S.; YOON, Y. G. Hydrogen transport through Pd electrode: current transient analysis. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 11, p. 1701-1708, 1997.

85 MONTELLA, C. Discussion on permeation transients in terms of insertion reaction mechanism and kinetics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 465, p. 37-50, 1999.

86 ZHANG, Y.; MAEDA, R.; KOMAKI, M.; NISHIMURA, C. Hydrogen permeation and diffusion of metallic composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 269, p. 60-65, 2006.

87 JAKSIC, M. N. Impurity effects on the macromorphology of electrodeposited zinc. I: theoretical considerations and a review of existing knowledge. **Surface Technology**, v. 24, p. 193-217, 1985.

88 RAEISSI, K.; SAATCHI, A.; GOLOZAR, M. A.; TUFANI, A.; SZPUNAR, J. A.; The effect of electrochemical adsorbates on texture and morphology development during zinc and zinc-cobalt electrodepositions. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4674-4678, 2008.

89 BONOU, L.; EYRAND, M.; DENOYEL, R.; MASSIANI, Y. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanism in acid solution: direct current study supported by

non-electrochemical measurements. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 4139-4148, 2002.

90 ZAKROCZYMSKI, T. Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2261-2266, 2006.

91 TAZHIBAEVA, I. L.; KLEPIKOV, A. Kh.; ROMANENKO, O. G.; SHESTAKOV, V. P. Hydrogen permeation through steels and alloys with different protective coatings. **Fusion Engineering and Design**, v. 51-52, p. 199-205, 2000.

92 CHEN, S. C.; HUNG, C. C. Y.; TU, G. C.; REI, M. H. Perturbed hydrogen permeation of a hydrogen mixture – new phenomena in hydrogen permeation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 1880-1889, 2008.

93 ZAJEC, B.; NEMANIČ, V. Determination of parameters in surface limited hydrogen permeation through metal membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 280, p. 335-342, 2006.

94 LUU, W. C.; KUO, H. S.; WU, J. K. Hydrogen permeation through nickel-plated steels. **Corrosion Science**, v. 39, n. 6, p. 1051-1059, 1997.

95 ADDACH, H.; BREÇOT, P.; REZRARZI, M.; TAKADOUM, J. Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron. **Corrosion Science**, v. 51, p. 263-267, 2009.

96 DAPOR, M.; MIOTELLO, A.; SABBIONI, A. Hydrogen permeation through a slab sample in the case of high hydrogen concentration. **Thin Solid Films**, v. 496, p. 735-739, 2006.

97 MENG, G.; SUN, F.; WANG, S.; SHAO, Y.; ZHANG, T.; WANG, F. Effect of electrodeposition parameters on the hydrogen permeation during Cu-Sn alloy electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 2238-2245, 2010.

98 ZAJEC, B. Hydrogen permeation barrier – recognition of defective barrier film from transient permeation rate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 7353-7361, 2011.

99 DESPIĆ, A. R.; JOVANOVIĆ, Dj.; RAKIĆ, T. Kinetics and mechanism of deposition of zinc from zincate in concentrated alkali hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, v. 21, p. 63-77, 1976.

100 ICHINO, R.; CACHET, C.; WIART, R. Mechanism of zinc electrodeposition in acidic sulfate electrolytes containing Pb^{2+} ions. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1031-1039, 1996.

101 GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; MIRKOVA, L.; PERROT, H.; TRIBOLLE, B. Transfer function analysis of hydrogen permeation through a metallic membrane in a Devanathan cell. I. Theory. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, p. 1-14, 2006.

- 102 GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; MIRKOVA, L.; PERROT, H. Transfer function analysis of hydrogen permeation through a metallic membrane in a Devanathan Cell. Part II: experimental investigation on iron membrane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, p.15-25, 2006.
- 103 GARCIA, R.; BARBOZA, J.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, S. S. Processos químicos, não agressivos ao meio ambiente para preparação de superfícies metálicas ferrosas. In: CONGRESSO DA SAE BRASIL, 8., 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: SAE Brasil, 2001. p. 3973.
- 104 EIN-ELI, Y.; AUINAT, M.; STAROSVETSKY, D. Electrochemical and surface studies os zinc in alkaline solutions containing organic corrosion inhibitors. **Journal of Powder Sources**, v. 114, p. 330-337, 2003.
- 105 UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control**. 3rd ed. John Wiley & Sons, 1985.
- 106 BAPTISTA, J. A. A.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Deposição de zinco sobre aço CFF em soluções contendo íons nitrato em soluções com diferentes valores de pH. Voltametria Cíclica. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31., 2008, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: SBQ, 2008.
- 107 SKOOG, D. A. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. Rio de Janeiro: Thomson, 2005.
- 108 FRATESI, R.; ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH₄Cl. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, p. 657-662, 1992.
- 109 ELKHATABI, F.; BENBALLA, M.; SARRET, M.; MÜLLER, C. Dependence of coating characteristic on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 10, p. 1645-1653, 1999.
- 110 BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagrams for zinc at 25-300°C. **Corrosion Science**, v. 39, n. 1, p. 107-114, 1997.
- 111 RAMANAUSKAS, R.; MULESHKOVA, L.; MALDONADO, L.; DOBROVOLSKIS, P. Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: atmospheric and accelerated tests. **Corrosion Science**, v. 40, n. 2/3, p. 401-410, 1998.
- 112 GIMENEZ-ROMERO, D.; GARCIA-JAREÑO, J. J.; VICENTE, F. EQCM and EIS studies of $Zn^{2+}_{aq} + 2 e^{-} \rightleftharpoons Zn^0$ electrochemical reaction in moderated acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 558, p. 25-33, 2003.
- 113 OLIVE, J. M.; CWIEK, D. Quantification of hydrogen produced during corrosion fatigue crack propagation. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1076-1078, 1999.
- 114 BUCLHER, M.; SCHMUKI, P.; BOHNI, H. Formation and dissolution of the passive film on iron studied by a light reflectance technique. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 7, p. 2307-2312, 1997.