



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, UFBA

ESCOLA POLITÉCNICA

**DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA,
PPEQ**

MICHELE DAVID DE JESUS

**EFEITO DO GLICEROL COMO ADITIVO PARA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO REVESTIMENTO DE
ZINCO OBTIDO ATRAVÉS DE ELETRODEPOSIÇÃO**

Salvador

2015

MICHELE DAVID DE JESUS

**EFEITO DO GLICEROL COMO ADITIVO PARA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DO REVESTIMENTO DE ZINCO OBTIDO ATRAVÉS DE
ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPEQ, área de concentração em Materiais de Construção, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza

CoOrientadora: Dra. Graziella Aguiar Gomes Pedroza

Salvador

2015

J58 Jesus, Michele David de.
Efeito do glicerol como aditivo para resistência à corrosão do revestimento de zinco obtido através de eletrodeposição. / Michele David de Jesus – Salvador, 2015.
80 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza.

Co-orientação: Dra. Graziella Aguiar Gomes Pedroza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2015.

1. Revestimentos. 2. Zinco. 3. Corrosão. 4. Glicerol. 5. Eletrodeposição. I. Souza, Carlos Alberto Caldas de. II. Pedroza, Graziella Aguiar Gomes. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD.: 667.9

Dedico este trabalho a todas as pessoas que de alguma forma me apoiaram na conclusão do mesmo.

AGRADECIMENTOS

- *Agradeço especialmente a DEUS, pelas graças alcançadas e por renovar minha fé sempre;*
- *Aos meus pais, Aloísio e Márcia e irmãs, Silvana e Graziela, pelo amor e dedicação;*
- *Ao meu marido Jorge, por encher minha vida de amor e felicidade;*
- *À CNPq pela bolsa de mestrado durante os dois anos de pesquisa o que tornou possível a finalização deste trabalho;*
- *Ao meu professor orientador Dr. Carlos Alberto Caldas, pela confiança e grande ajuda durante todo este trabalho;*
- *À amiga e coOrientadora Dra. Graziella Pedroza pelo amizade e fundamental apoio que sempre necessitei nesta jornada;*
- *Aos alunos de iniciação científica pela grande ajuda na parte prática desta pesquisa;*
- *Aos professores do DCTM e do PPEQ que de alguma forma contribuíram para que a pesquisa fosse concluída.*

JESUS, Michele David. Efeito do glicerol como aditivo para resistência à corrosão do revestimento de zinco obtido através de eletrodeposição. 80 f. il 2015 Dissertação de mestrado - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

RESUMO

O processo de galvanização por meio do zinco é bastante utilizado pelas indústrias na proteção contra corrosão de ligas ferrosas. O depósito de zinco tem um custo relativamente baixo comparado a outros revestimentos com esta mesma finalidade, no entanto, sua resistência à corrosão é inferior à maioria dos depósitos protetores. Pesquisas relacionadas a avaliação da resistência contra corrosão da liga de Zn-Ni utilizando o glicerol como aditivo no banho de eletrodeposição, mostraram elevação na resistência à corrosão e na eficiência de deposição. Este trabalho avaliou o efeito do mesmo aditivo, o glicerol, na resistência à corrosão, eficiência de deposição e morfologia do depósito de zinco, obtido por eletrodeposição. Utilizaram-se 6 (seis) concentrações diferentes do glicerol no banho de eletrodeposição do zinco comparando-os com o banho sem o aditivo, sendo estas: 0,03 mol/L; 0,07 mol/L; 0,14 mol/L; 0,27 mol/L; 0,55 mol/L; 0,82 mol/L. As eletrodeposições foram realizadas sobre o aço AISI 1020 que atuou como substrato, utilizando uma densidade de corrente de 10 mA/cm², obtendo um filme de 5 µm de espessura. A avaliação da resistência à corrosão foi feita por meio de ensaios eletroquímicos como, Voltametria Cíclica e Polarização Linear e através do ensaio de Perda de Massa no meio corrosivo NaCl 0,5 M. A eficiência de deposição foi realizada através da comparação entre as massas, teórica e real do revestimento. A morfologia e estrutura do filme foi analisada através das técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Difração de Raios X (DRX). Os resultados obtidos mostraram ser promissora a adição do glicerol no banho de eletrodeposição para obtenção do revestimento de zinco.

Palavras chave: zinco, eletrodeposição, glicerol, corrosão, revestimento.

JESUS, Michele David. Effect of glycerol as additive for corrosion resistance of the zinc coating obtained by electrodeposition. 80 pp. ill. 2015. Master Dissertation – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

ABSTRACT

The process of galvanizing by zinc is widely used by industries in the corrosion protection of ferrous alloys. The zinc deposit has a relatively low cost compared to other coatings with the same purpose, however, its corrosion resistance is lower than most guards deposits. Searches related to the evaluation of the corrosion resistance of the Zn-Ni alloy using glycerol as additive in the electrodeposition bath showed increase in the corrosion resistance and the deposition efficiency. This work was intended evaluate the effect of the same additive, glycerol corrosion resistance, deposition efficiency and morphology of the zinc deposit obtained by electrodeposition. Were used six (6) different concentrations of glycerol in the electrodeposition bath of zinc comparing them with the bath without the additive, these being: 0.03 mol / L; 0.07 mol / L; 0.14 mol / L; 0.27 mol / L; 0.55 mol / L; 0.82 mol / L. The electrodeposition were carried out on AISI 1020 steel that served as substrate, using a current density of 10 mA/cm², obtaining a film of 5 μm thick. Evaluation of corrosion resistance was performed by means of electrochemical tests like Cyclic Voltammetry and Linear Polarization, and by testing on the corrosion weight loss means 0.5 M NaCl. The deposition efficiency was performed by comparing the masses, nominal-actual coating. The morphology and structure of the film was analyzed using the techniques Scanning Electron Microscopy (SEM) and Spectrometry X-Ray Diffraction (XRD). The results showed promising be the addition of glycerol in the electrodeposition bath to obtain the zinc coating.

Keywords: zinc, electroplating, glycerol, corrosion, coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Várias formas de pite segundo a ASTM (Fonte: GENTIL, 1996).....	19
Figura 2 – Corpos de prova com faces circular e retangular.....	36
Figura 3- Representação esquemática da célula eletrolítica (esquerda) e foto do circuito (direita).....	40
Figura 4 – Curva utilizada para cálculo da Rp. Extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão, Ecorr (Fonte: GENTIL, 1996).....	44
Figura 5 – Comportamento dos valores de pH e condutividade dos banhos avaliados.....	47
Figura 6 – Comportamento das eficiências de deposição galvanostática.....	48
Figura 7 – Curva voltamétrica do processo de deposição e dissolução do zinco, sem adição do glicerol.....	49
Figura 8 – Curvas voltamétricas do processo de deposição e dissolução do zinco, com potenciais de inversão (Ec) diferentes. Banho Zn + 0,03 mol/L de glicerol.....	50
Figura 9 – Curvas voltamétricas do branco e do banho contendo o cátion Zn ⁺² , na ausência e presença do glicerol.....	51
Figura 10 - Voltamograma obtida com o banho na ausência de cátions metálicos, Zn ⁺²	52

Figura 11 - Voltamogramas de deposição e dissolução do Zn com diferentes teores de glicerol, 0; 0,03; 0,82 mol/L.....	53
Figura 12 - Curvas voltamétricas com todos os teores de glicerol estudados.....	54
Figura 13 - Comparação das áreas catódicas (a) e anódicas (b) em função do teor de glicerol.....	55
Figura 14 - Comportamento dos dados do ensaio de Perda de Massa, 14h de imersão em NaCl 0,5 mol/L.....	58
Figura 15 - Comportamento dos dados do ensaio de Perda de Massa, 11h de imersão em NaCl 0,5 mol/L.....	59
Figura 16 - Comportamento dos dados do ensaio de Perda de Massa, 8h de imersão em NaCl 0,5 mol/L.....	60
Figura 17 - Comportamento dos dados do ensaio de Perda de Massa, 5h de imersão em NaCl 0,5 mol/L.....	61
Figura 18 - Comportamento dos dados da taxa de corrosão em função do tempo de imersão para todas as concentrações do glicerol.....	62
Figura 19 - Curva de polarização potenciodinâmica para um depósito de zinco, sem glicerol, a partir de uma solução NaOH 2 mol/L. Velocidade de varredura de 10 mV/s.....	63
Figura 20 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos depósitos de zinco na ausência e com 0,03M e 0,82 M de glicerol, a partir de uma solução NaOH 2 M. Velocidade de varredura de 10 mV/s.....	64
Figura 21 - Gráfico mostrando valores de máximo, mínimo e média de R_p versus glicerol adicionado ao banho.....	66

Figura 22 - MEV do Zn eletrodepositado em aço AISI 1020. Banhos: (a) A; (b) B; (c) E; (d) G. Ampliação de 500X, 15 μm de espessura e tempo de eletrodeposição 54 min.....	68
Figura 23 - MEV do Zn eletrodepositado em aço AISI 1020. Banhos: (a) A; (b) B; (c) E; (d) G. Ampliação de 1000X, 15 μm de espessura e tempo de eletrodeposição 54 min.....	69
Figura 24 - Comparação dos eletrodepósitos na ausência do glicerol, com espessura de 5 μm (a) e 15 μm (b), ambos com ampliação de 1000X, indicando a presença de camadas diferentes na figura (b).....	70
Figura 25- Difractogramas dos revestimentos obtidos na presença de 0,14 M; 0,27 M; 0,82 M e na ausência do glicerol.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e propriedades mecânicas do aço AISI 1020 (CALLISTER, 2008).....	36
Tabela 2 - Concentração molar dos reagentes no banho de deposição.....	37
Tabela 3 - Concentrações do glicerol utilizadas nos banhos de eletrodeposição.....	38
Tabela 4 - Valores de pH e condutividade dos banhos avaliados.....	46
Tabela 5 - Dados do ensaio de eficiência de deposição, em %.....	48
Tabela 6 - Dados de potencial e corrente do pico catódico para os diferentes banhos eletroquímicos.....	54
Tabela 7 - Dados do ensaio Perda de Massa, 14 h de imersão em NaCl 0,5 mol/L.....	57
Tabela 8 - Dados do ensaio Perda de Massa, 11 h de imersão em NaCl 0,5 mol/L.....	58
Tabela 9 - Dados do ensaio Perda de Massa, 8 h de imersão em NaCl 0,5 mol/L.....	59
Tabela 10 - Dados do ensaio Perda de Massa, 5 h de imersão em NaCl 0,5 mol/L.....	60
Tabela 11 - Dados de taxa de corrosão em função do tempo de imersão.....	61

Tabela 12 - Dados de densidade de corrente e potencial no pico de transição ativo/passivo.....64

Tabela 13 - Dados de Rp na ausência e em três teores analisados do glicerol65

Tabela 14: Valores calculados de tensão de compressão dos depósitos, a partir da DRX.....72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVO	18
2.1 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 CORROSÃO	19
3.1.1 Corrosão por Pite.....	20
3.1.2 Corrosão sob Tensão	21
3.1.3 Fragilização por Hidrogênio.....	22
3.1.4 Corrosão em Aço Zincado.....	22
3.2 Métodos de Proteção	25
3.2.1 Imersão a Quente	26
3.2.2 Cladização.....	27
3.2.3 Aspersão Térmica	28
3.2.4 Eletrodeposição.....	29
3.3 Aditivos.....	33
3.3.1 Sorbitol	34
3.3.2 EDTA	35
3.3.3 Glicerol	35
4 METODOLOGIA.....	37
4.1 OBTENÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS	37
<i>Determinação do tempo de deposição</i>	<i>41</i>
<i>Deteminação da Corrente de Eletrodeposição</i>	<i>42</i>
4.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.....	43
4.2.1 Eficiência de Deposição.....	43
4.2.2 Estudo das Regiões Catódica e Anódica - Deposição Potenciodinâmica	43

4.3 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO	44
4.3.1 Taxa de Corrosão - Perda de Massa	44
4.3.2 Análise das Regiões Ativa, Passiva e Transpassiva – Curvas de Polarização Potenciodinâmica.....	45
4.3.3 Obtenção da Rp Através das Curvas de Polarização Potenciodinâmica	45
4.4 AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA DO DEPÓSITO.....	47
4.4.1 Estudo da Morfologia do Revestimento – Microscopia Eletrônica de Varredura...	47
4.4.2 Caracterização do Eletrodepósito – Difração de Raios X	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.....	49
5.1.1 Eficiência de Deposição	49
5.1.2 Estudo das Regiões Catódicas e Anódicas – Deposição Potenciodinâmica	50
5.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO	56
5.2.1 Taxa de Corrosão – Perda de Massa	56
5.2.2 Análise das Regiões Ativa, Passiva e Transpassiva – Curvas de Polarização Potenciodinâmica.....	61
5.2.3 Obtenção da Resistência à Polarização (Rp) Através das Curvas de Polarização Potenciodinâmica.....	63
5.3 AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA DOS ELETRODEPÓSITOS.....	64
5.3.1 Estudo da Morfologia do Depósito – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
5.3.2 Caracterização do Eletrodepósito – Difração de Raios X (DRX)	66
6 CONCLUSÕES	69
7 REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo quase todos os casos de deterioração por corrosão existentes na natureza. Estes grupos podem ser assim classificados: corrosão eletroquímica e corrosão química. Os processos de corrosão eletroquímica são os mais frequentes na natureza e se caracterizam basicamente por ocorrerem necessariamente na presença de água líquida, em temperaturas abaixo do ponto de orvalho, sendo a grande maioria na temperatura ambiente e acontecem devido à formação de pilhas. Os processos de corrosão química são por vezes denominados corrosão ou oxidação em altas temperaturas. Estes processos são menos frequentes na natureza e surgiram basicamente com a industrialização, envolvendo operações em temperaturas elevadas. Tais processos corrosivos se caracterizam basicamente por acontecerem necessariamente na ausência de água líquida, formam-se, em geral, em temperaturas elevadas, sempre acima do ponto de orvalho, ocorrerem devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo, não havendo deslocamento de elétrons, como no caso das pilhas de corrosão eletroquímica (GEMELLI, 2001).

A corrosão é responsável por muitos prejuízos mundiais não só no âmbito financeiro, mas também, causando acidentes de grandes proporções. Ocorre nas atividades da indústria naval, química, de construção civil, automobilística, de transporte, dos meios de comunicação, medicina e arquitetura (GENTIL, 1996). Diante de todos os impactos que a corrosão pode ocasionar, é evidente a necessidade de utilizar métodos de proteção cada vez mais eficientes e com custos viáveis no sentido de diminuir o processo de corrosão. Entre as diversas técnicas existentes, o revestimento metálico por eletrodeposição se destaca por proporcionar um aumento da resistência à corrosão e uma melhora significativa das propriedades mecânicas do material com custos bastante atraentes (SPERB, 2001).

Nos tempos atuais o ferro e o aço se fazem presentes em praticamente todos os ramos das atividades que movem o mundo. Contudo, sozinho estes materiais apresentam pouca resistência à ação das intempéries, que causa uma rápida degradação devida à corrosão. Diante deste problema se faz necessário e muitas vezes imprescindível o uso de uma proteção contra a ação da natureza nestes materiais (PEREZ, 2004). É daí a importância dos revestimentos de zinco, que nestes casos se comporta como uma proteção catódica, impedindo ou retardando a ação da corrosão nas peças metálicas.

O revestimento de zinco sofre uma corrosão ambiental mínima, o que proporciona uma vida longa aos materiais e vem ganhando espaço na indústria por ser um método eficaz e de baixo custo. O zinco proporciona uma proteção de sacrifício ao aço e ao ferro, o que significa que se ocorrer alguma imperfeição ou rachadura no revestimento expondo o metal, a corrosão se concentrará preferencialmente na camada de zinco circundante, proporcionando assim uma proteção eletroquímica da parte exposta (MARS, 1978).

O zinco é o material mais utilizado para a proteção do aço contra a corrosão. O sucesso da utilização de zinco como um revestimento de aço pode ser atribuída à sua natureza sacrificial, baixo custo e facilidade de aplicação. Na indústria aeroespacial, o cádmio é utilizado devido à sua excelente proteção de superfície sacrificial (por exemplo, revestimentos de Cd duram mais tempo do que Zn), no entanto, o uso de Cd tem sido muito limitado devido a regulamentos ambientais severos, SRIRAMAN (apud WILCOX *et al.* 1993).

Muitas investigações estão sendo realizadas com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão de eletrodos de zinco através da adição de aditivos orgânicos. Os aditivos adicionados ao banho eletrolítico são também conhecidos por controlar a morfologia da superfície e refinar o tamanho do grão, MOUANGA (apud YOUSSEF *et al.* 2004). Entre os seus principais usos estão, a sua aplicação em um grande número de componentes da indústria eletrônica, materiais domésticos e de peças de automóveis. Por exemplo, o banho ácido de zinco é utilizado onde se deseja ter uma alta taxa de deposição com a máxima eficiência de corrente, PEREIRA (apud PARTASARADHY, 1989).

Indícios da utilização de compostos orgânicos, como aditivos para o banho de eletrodeposição do zinco podem ser encontrados em documentos desde o início do século XX, quando pesquisadores relataram que a adição de formaldeído em pequenas quantidades no banho de galvanização teve o efeito de reduzir o tamanho do grão do depósito, tornando-o mais refinado e compacto. Hoje em dia, uma grande variedade de aditivos orgânicos são usados em galvanoplastia de zinco, sendo o seu objetivo melhorar a aparência e as propriedades do depósito, como brilho e nivelamento e/ou para melhorar a eficiência de eletrodeposição do banho (BOTO, 1975).

Entre os aditivos citados na literatura estão a gelatina e a glicerina. Resultados de pesquisas relacionadas ao uso da gelatina (SOARES *et al.* 2006), mostraram uma elevação da eficiência da deposição galvanostática e da resistência a corrosão do depósito de Zn-Ni. Em trabalhos mais recentes tem sido constatado que a adição da glicerina no banho de deposição

do revestimento de Zn-Ni eleva eficiência da deposição potenciodinâmica (OLIVEIRA & CARLOS, 2009) e eleva a eficiência da deposição galvanostática além de elevar a resistência à corrosão do depósito em uma solução de NaOH 2,0 mol/L (PEDROZA *et al.* 2012). O efeito da adição da glicerina está relacionado com o fato de que a presença desse aditivo resulta no refino de grãos e, em um compósito mais compacto. No entanto, este estudo, até então, não foi realizado com o depósito de zinco e o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da adição do glicerol ao banho eletrolítico do depósito de zinco, com relação a eficiência de deposição galvanostática e com relação a resistência à corrosão num meio de NaCl 0,5 mol/L, obtido a partir de um banho ácido contendo cloreto de zinco, cloreto de potássio, ácido bórico e diferentes concentrações de glicerol, identificando os teores deste aditivo que proporcionam os melhores resultados de custo benefício.

2 OBJETIVO

O objetivo principal desta pesquisa é avaliar o efeito da adição do glicerol ao banho eletrolítico do processo de eletrodeposição de Zn em substrato de aço carbono AISI 1020, analisando a eficiência de deposição galvanostática e a resistência à corrosão do depósito.

2.1 Objetivos Específicos

- ❖ Analisar a eficiência do processo de eletrodeposição galvanostática na ausência e presença de diferentes teores de glicerol;
- ❖ Analisar o efeito do glicerol com relação a resistência à corrosão do revestimento de Zn, identificando quais teores proporcionam os melhores resultados de custo benefício, por meio de ensaios de perda de massa em meio corrosivo NaCl 0,5 mol/L e através de ensaios eletroquímicos, como, Voltametria Cíclica e Polarização Linear;
- ❖ Estudar o efeito do glicerol na morfologia do depósito de Zn, através das técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CORROSÃO

Uma definição ampla e bastante utilizada pelos especialistas é que a corrosão é um processo de oxidação química ou eletroquímica, em que ocorrem transferências de elétrons do metal para o ambiente passando por uma mudança de valência de zero a um valor positivo. O meio ambiente pode ser um líquido, gás ou solo. Esses ambientes são chamados de eletrólitos, uma vez que têm a sua própria condutividade para a transferência de elétrons. Assim, o processo de corrosão, que pode ser de natureza química ou eletroquímica, devido a um fluxo de corrente, requer, pelo menos, duas reações, anódica e catódica, que devem ocorrer em um ambiente corrosivo especial (PEREZ, 2004). Assim, a corrosão pode incluir materiais não metálicos, como concreto, cerâmicos e plásticos e ocorrem em mecanismos como fissura acompanhados da perda do material (SCHOFIELD, 2001).

O problema da corrosão metálica é de proporções significativas; em termos econômicos, foi estimado que aproximadamente 5% das receitas de uma nação industrializada sejam gastos na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão (CALLISTER, 2008). Gentil (1996) classificou as perdas relacionadas a este problema em perdas direta ou indireta, podendo ser citadas como diretas, o custo com substituição de peças que sofreram corrosão e os custos com implantação e manutenção dos processos de proteção contra o desgaste dos materiais. Como indiretos foram citadas as paralisações acidentais dos processos, perda de produto, perda de eficiência, contaminação de produtos e o superdimensionamento dos projetos. Outro aspecto importante dos problemas de corrosão está relacionado com a preservação das reservas minerais pois, sendo a corrosão um processo espontâneo, ela está permanentemente consumindo os metais. Deste modo há a necessidade de uma produção adicional destes materiais, para a reposição do que foi deteriorado (NUNES, 2011).

Os tipos de corrosão recebem designações diferentes, de acordo com as condições particulares em que se processam, com a natureza do meio corrosivo, com o tipo dos metais e até mesmo com o aspecto da corrosão. A seguir serão apresentados alguns dos principais tipos de corrosão encontrados no âmbito da construção civil e produção química.

3.1.1 Corrosão por Pite

O pite é denominado como uma cavidade com elevada relação comprimento/diâmetro, causada por halogênios (Br^- , I^- , Cl^-) na presença de água e só ocorre em materiais onde existe o filme passivo (camada de óxido protetor do material). Como exemplo, o pite que ocorre no aço carbono em meio com pH acima de 9, onde há a ocorrência do filme passivo com Fe_3O_4 (FONTANA, 1978). Outro exemplo de ocorrência do pite é em materiais de alumínio e cromo bem como suas ligas devido ao colapso do revestimento em locais isolados da superfície (PEREZ, 2004). Esta forma de corrosão é extremamente localizada e ela se manifesta como buracos na superfície metálica. Em alguns processos corrosivos pode ocorrer dificuldade de se caracterizar se as cavidades formadas estão sob a forma de placas, alvéolos ou pites, criando divergência de opinião entre os técnicos de inspeção, então é bastante importante avaliar o número de pites por unidade de área, o diâmetro e a profundidade dos pites (GENTIL, 1996). Entre as consequências mais graves do processo corrosivo pode ser citada a ampliação do efeito de tensão do material e consequente diminuição de sua resistência mecânica, levando ao rompimento do mesmo e diminuição da resistência à fadiga do material por que, ele favorece o aparecimento de nucleação de trincas, causando perfurações em tubulações, tanques e reatores. O mecanismo de formação do pite pode ser por meio da penetração do íon através de fissuras ou ruptura no filme, ou através da adsorção, onde os íons de halogênio interagem com o filme passivo causando a diminuição da espessura do filme até que os íons atinjam a superfície do metal, ou ainda por meio da migração do íon através do filme passivo (PANOSSIAN, 1993).

Os métodos de proteção contra este tipo de corrosão baseiam-se principalmente em eliminação dos íons halogenetos da solução aquosa, diminuição da umidade relativa do ar, por um valor inferior a 50%, uso de revestimentos protetores que evitem o contato da água com a superfície metálica, utilização da proteção galvânica por meio de ânodos de sacrifício e corrente impressa (sistemas em que uma tensão de corrente contínua oriunda de fonte externa é "impressa" no circuito entre a estrutura protegida e os anodos), uso de inibidores de corrosão e uso de materiais resistentes ao pite (TELLES, 2001).

A Figura 1 mostra os diferentes formatos que o pite pode se apresentar.

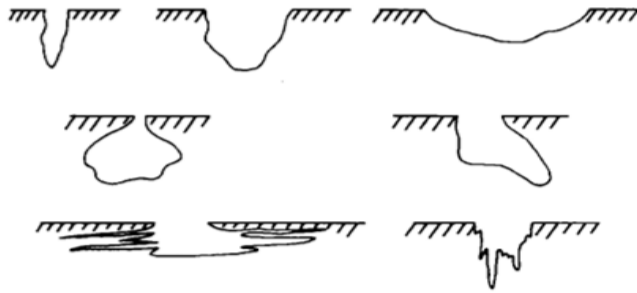


Figura 1. Várias formas de pite segundo a ASTM (Fonte: GENTIL, 1996)

3.1.2 Corrosão sob Tensão

Esse tipo de corrosão acontece quando um material, submetido a tensões de tração, é colocado em contato com um meio corrosivo específico. Geralmente formam-se trincas no material, consequência da corrosão localizada que deu origem a sítios ampliadores de tensão. A propagação da trinca por corrosão sob tensão é geralmente lenta, até atingir o tamanho crítico para uma ruptura brusca (NUNES, 2011). A região tensionada forma uma pilha que eleva a energia do material, diminuindo assim a energia necessária para ocorrer a reação química. As medidas de proteção contra esse tipo de corrosão consistem em redução das tensões do material, alívio das tensões residuais, seleção de materiais adequados, modificação do meio corrosivo, proteção catódica (PEREZ, 2004). Entre os diversos tipos de materiais um dos mais resistentes a corrosão sob tensão é o Aço Duplex, que contém em sua estrutura as fases ferrita (α) e austenita (γ), apresenta ductilidade superior aos demais aços inoxidáveis e a resistência mecânica é superior a dos aços austeníticos (TELLES, 2001).

A cinética da corrosão sob tensão depende da composição química e estado metalúrgico do material (química, condições térmicas, tamanho do grão, presença de fases secundárias e precipitados), das condições ambientais (composição do ambiente, temperatura, pressão, pH, potencial eletroquímico, viscosidade da solução ou da mistura), da geometria da fenda e do estado de tensão (uniaxial, triaxial, etc) (ELIAZ et al, 2000).

3.1.3 Fragilização por Hidrogênio

A característica principal da corrosão por fragilização por hidrogênio é a fratura mecânica causada pela difusão do hidrogênio atômico para o material, porque o hidrogênio é muito pequeno e tem a capacidade de migrar através da estrutura cristalina (GEMELLI, 2001).

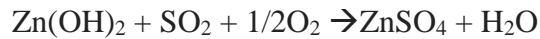
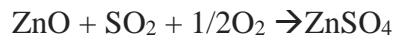
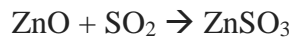
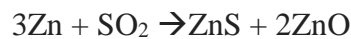
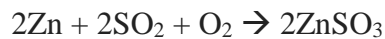
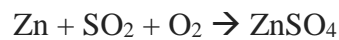
Bueno (2013), investigou a corrosão por fragilização por hidrogênio de aços de oleodutos em contato com o solo. Resultados mostraram a incidência de rachaduras em função do potencial imposto, concluindo que a fragilização por H tem importante contribuição na iniciação e propagação de trincas. A morfologia das fissuras também foi estudada por meio da técnica microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, indicando semelhança às trincas causadas por corrosão sob tensão. Concluíram também que, mesmo em potenciais catódicos, o material apresentou fissuras e uma redução significativa da ductilidade.

O processo de fragilização por hidrogênio depende de três principais fatores: (1) a origem do hidrogênio; (2) os processos de transportes envolvidos na circulação do hidrogênio da sua nascente até os locais onde reage com o metal para causar fragilização; (3) o próprio mecanismo da fragilização. A concentração de hidrogênio não precisa estar acima do limite de solubilidade em solução para ocorrer a fragilização em aço martensítico e ferrítico, portanto a estrutura pode ser fortemente degradada por concentrações relativamente baixas de hidrogênio originários quer da massa da liga metálica ou de um ambiente contendo hidrogênio. A fragilização por hidrogênio e a corrosão sob tensão podem ser distinguidas uma da outra através das informações como extensão, natureza e distribuição da corrosão, os locais de início da fissura e de outros. A corrosão sob tensão apresenta mais ramificações de fissuras e cavidades menos pronunciadas que as rachaduras provocadas pela fragilização por hidrogênio (ELIAZ et al, 2000).

3.1.4 Corrosão em Aço Zincado

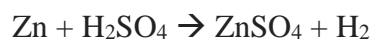
O zinco é muito usado em revestimento, como no aço galvanizado, que é bastante utilizado em componentes de linhas de transmissão, em chapas para recobrimento ou tapamento lateral de instalações industriais, em tubos usados como eletrodutos, em componentes de sistemas de telefonia e de transmissão de corrente elétrica e em silos para armazenamento de

cereais em áreas agrícolas. O aço zincado é economicamente importante porque se consegue uma proteção adequada que pode ser obtida com uma camada fina, evitando assim o excesso do metal eletrodepositado, que pode encarecer a peça. Quando o aço é exposto a atmosferas não poluídas, há a formação de óxido de zinco, ZnO, ou hidróxido de zinco, Zn(OH)₂, que sob ação do gás carbônico, CO₂, existente na atmosfera, forma o carbonato básico de zinco, insolúvel, 3Zn(OH)₂.ZnCO₃. Esses compostos, que são brancos, recobrem a superfície de zinco, e têm características protetoras. Entretanto, em atmosferas poluídas, principalmente com produtos ácidos, como óxido de enxofre, o zinco sofre severa corrosão, conforme reações que seguem (GENTIL, 1996):



Kun-hu Wu et al (2010), estudaram o efeito dos íons de Ca²⁺ e Mg²⁺ no processo de corrosão do aço zincado, identificando como principais produtos de corrosão os compostos: Zn(OH)₂, ZnO, CaCO₃ e MgCO₃.

Se o teor de SO₂ não for elevado, poderá ocorrer a formação de sulfato básico de zinco, xZnSO₄.yZn(OH)₂ insolúvel, que diminui a taxa de corrosão. Mas, observações de casos reais, de estruturas galvanizadas sujeitas a ação direta de óxidos de enxofre de atmosferas industriais, mostram que ocorre severa corrosão do zinco, devido às reações abaixo, com formação de sulfato de zinco, solúvel e, portanto, não-protetor (GENTIL, 1996).



Em atmosferas marinhas o aço galvanizado tem se mostrado mais resistente do que em atmosferas industriais. Esse comportamento ocorre, provavelmente, devido à ausência de poluentes ácidos, mantendo dessa forma a proteção dada pelo óxido de zinco ou carbonato básico de zinco. Chapas de aço galvanizado, quando armazenadas superpostas em ambientes de umidade elevada, sofrem a chamada corrosão branca ou oxidação branca, com redução da espessura da película de zinco. Revestimentos obtidos com liga zinco-alumínio, têm apresentado bons resultados em relação a corrosão atmosférica (KENNY, 1994).

Em atmosferas mais agressivas ao aço galvanizado recomenda-se aplicar um revestimento à base de tinta, usando-se um produto à base de resina epóxi-isocianato. O conjunto aço galvanizado e revestimento, embora de custo inicial mais elevado, tem apresentado resultados com boa relação custo/benefício (GENTIL, 1996).

As superfícies galvanizadas apresentam problemas de aderência para tintas de um modo geral. É comum ver placas de aço galvanizado pintadas e apresentando descascamento poucos meses após a sua aplicação. Isso acontece porque os sais formados pela oxidação do zinco têm características alcalinas. Eles são formados quando a água e o oxigênio permeiam o filme de tinta e atacam o substrato de zinco. Posteriormente esses sais saponificam a tinta, causando o descascamento. Para o aço galvanizado o ideal é usar tintas que não sejam saponificáveis, ou então usar um fundo à base de fosfato, que é uma tinta aplicável para metais não-ferrosos de modo geral (HOCH, 2006).

Delaunois *et al.* (2012), avaliaram o comportamento da biocorrosão em aço galvanizado de um sistema de distribuição de água. Resultados mostraram que a difusão de oxigênio é a etapa limitante do processo de corrosão microbiana do aço zincado (aço revestido por zinco), quando o meio é rico em oxigênio, pois este fator influencia diretamente no processo de crescimento das bactérias anaeróbicas. A corrosão do zinco neste ambiente se processa via duas reações parciais, a primeira é a reação catódica de redução do oxigênio dissolvido e a segunda, a anódica, é a de oxidação do zinco seguida de perda de massa do material. Em ambiente deficiente de oxigênio a biocorrosão acontece por meio de bactérias redutoras de sulfato. Na ausência de oxigênio as bactérias anaeróbicas podem reduzir o sulfato contido na água a íons sulfito, que posteriormente são oxidados a ácido sulfídrico, H_2S . (POGREBOVA, 2001).

O revestimento de zinco protege o aço contra a corrosão por dois efeitos: o primeiro é devido a um efeito de barreira que separa o aço do ambiente corrosivo e o segundo, por uma proteção galvânica pois o zinco age como um anodo de sacrificio para proteger o aço

(AWWARF, 1996). A corrosão em aço zincado pode ser acelerada pelo alto teor de cloretos e sulfatos presentes na água, pela elevação da temperatura e pelo pH da água (VOLK, 2000).

Fayala *et al.* (2012) estudaram os efeitos dos inibidores Nitrato de sódio e Dietanolamina nas peças galvanizadas embutidas na argamassa além do efeito desses dois inibidores sobre as propriedades da argamassa, antes e depois da exposição a ambientes contendo cloretos. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que a resistência à corrosão do aço galvanizado em peças embutidas em argamassa é melhorada pela adição de DEA (dietanolamina), pois atuou como um inibidor de corrosão eficaz em ambiente contendo cloreto, devido a influência na microestrutura da argamassa, pois, enquanto que o DEA diminuiu a porosidade total da argamassa, o Nitrato de sódio aumentou a porosidade total.

3.2 Métodos de Proteção

A galvanização – processo de revestimento de peças metálicas pelo zinco, tem sido amplamente empregada para proteção contra a corrosão de estruturas metálicas expostas a vários ambientes. A partir da revisão da literatura, constata-se que o processo de galvanização sofreu tremenda modificação desde a sua origem. O processo passou por várias modificações no banho de liga, na química do aço e nas técnicas de pós tratamento. Elementos de liga, tais como Al, Bi, Ni, Mg, entre outros elementos, são normalmente adicionados como aditivos no banho de fusão para aumentar a fluidez e para controlar a difusão de zinco durante o processo (FRATESI *et al.* 2002).

A formação das fases inter-metálicas ou ligas durante a galvanização depende da taxa de difusão do zinco para o substrato e a reação subsequente entre ligas de ferro e de zinco (PRICE *et al.* 1973). A adição de óxidos metálicos, como, ZnO e V₂O₅, no revestimento de zinco têm sido objeto de estudo de muitos pesquisadores. Estes óxidos incorporados ao revestimento melhoram as características físico-químicas e morfológicas, como, compactação dos grãos do revestimento de zinco. A presença de ZnO sob a camada entre o revestimento de zinco e ferro, resulta em um filme de menor espessura e, conseqüentemente, melhora a resistência à corrosão do mesmo (SHIBLI *et al.* 2008).

A seguir serão apresentados os três principais tipos de revestimentos metálicos utilizados como proteção contra corrosão do aço.

3.2.1 Imersão a Quente

Galvanização a quente usando revestimentos de zinco e de ligas de zinco é um dos métodos mais comercialmente importantes e mais antigos para proteger o aço de ambientes corrosivos. A galvanização por imersão a quente é um processo de revestimento do ferro ou do aço com uma camada de zinco, passando o aço através de um banho de zinco fundido a uma temperatura de cerca de 460 °C. Neste processo uma interação metalúrgica ocorre entre o ferro e o zinco fundido, formando um revestimento aderente que proporciona uma excelente proteção por barreira, além de proteção catódica à corrosão do ferro. De um modo geral, antes da imersão no banho de zinco líquido, a peça de aço a ser galvanizada é primeiro limpada com ácido para eliminar qualquer óxido de superfície que pode reagir no banho de zinco e posteriormente recebe um tratamento térmico. Os desenvolvimentos nesta área incluem novos tratamentos de superfície, novos tipos de aço, a incorporação de materiais compósitos para o banho, e técnicas de pós-tratamento, como fosfatização, cromatização e camada de polímero (HAMID *et al.* 2010).

Apesar das enormes melhorias feitas neste campo, ainda há muito a ser feito. Relatórios recentes sugeriram várias condições de pré-tratamento antes da peça ser revestida pelo zinco por imersão a quente, a fim de aumentar o tempo de vida da chapa de aço galvanizada, sob certas circunstâncias de exposição (SHIBLI *et al.* 2005).

Cada camada na fase do revestimento de zinco apresenta uma cinética de crescimento diferente, dependendo da temperatura de imersão e tratamento de superfície. A camada metálica do zinco é muito frágil, portanto, são tomadas medidas para restringir a sua espessura. A espessura e a microestrutura dos revestimentos galvanizados por imersão a quente são significativamente influenciadas pelos elementos que constituem o aço, particularmente o silício, que forma revestimentos galvanizados excessivamente grossos (SANDELIN, 1941). A presença de Si em certos níveis (0,1 – 0,3 %p) no aço, conhecidos como aços reativos, pode resultar no rápido crescimento da camada de liga produzindo uma camada de espessura excessiva tendo uma aparência cinzenta e de baixa adesão. Para minimizar os efeitos do Si sobre a camada galvanizada e aprimorar a ação entre o zinco fundido e o substrato de aço, Ni é adicionado ao banho de imersão à quente (PERROT *et al.* 1993).

O principal campo de aplicação do revestimento por imersão à quente é para superfícies expostas à atmosfera de média a pouca agressividade e as espessuras utilizadas comercialmente variam entre 20 a 120 μm , de acordo com a agressividade do meio (NUNES, 2007).

3.2.2 Cladização

A técnica de cladização, muito usada na indústria química, é outro método que utiliza o revestimento metálico para proteger o aço carbono. Pode ser feita por laminação conjunta a quente de chapas do metal base e do revestimento, pelo processo de explosão ou por solda. Na cladização feita por explosão, a união da chapa do metal base com a chapa do revestimento é realizada a partir de dois processos simultâneos, que consistem de aquecimento intenso e de forte prensagem sobre as duas chapas metálicas superpostas. A espessura da camada do metal do revestimento é normalmente de 2 a 4 mm e, na maioria das vezes o revestimento é aplicado somente do lado da chapa que está em contato com o meio corrosivo (GENTIL, 1996).

Cladização a laser é um processo de fusão no qual o feixe de laser é usado para fundir uma liga sobre um substrato. Em geral são utilizados para esta técnica materiais que conseguem suportar o laser como: manganês-carbono e aços inoxidáveis e ligas com base em alumínio, titânio, magnésio, níquel e de cobre. Ligas de cladização populares são baseadas em cobalto, ferro e níquel, elas também podem conter carbeto de tungstênio, de silício e de titânio, ou de cerâmica, tais como dióxido de zircônio, que formam uma superfície do metal reforçado com partículas de solidificação, conferindo resistência ao desgaste adicional. O tipo de laser utilizado, depende da área da superfície a ser coberta, da espessura da cladização necessária e da complexidade do componente. Lasers de CO_2 são ideais para grandes áreas que exigem clads de vários milímetros de espessura sobre as regiões com uma geometria regular. Cladização a laser concorre com um grande número de processos de revestimento convencionais, especialmente os que envolvem aspersão térmica. As principais variáveis de processo do revestimento a laser são as características do feixe (energia do feixe de laser, o tamanho e forma do padrão de aquecimento e velocidade de deslocamento), as propriedades do material (aqueles do substrato e das chapas), e os parâmetros de processamento (da geometria do componente a ser revestido). Componentes fabricados a partir de carbono-manganês, alumínio, aço inoxidável, são utilizados para cladeamento a laser, outros substratos adequados incluem ligas a base de alumínio, magnésio, ferro fundido e superligas de níquel. Os problemas mais comuns

encontrados na cladização a laser consistem em fusão incompleta das chapas e as tensões residuais que são criadas no substrato durante o processo (JOHN, 2005).

Uma solução ótima para proteger as ligas de alumínio contra o desgaste pode ser por meio da aplicação de tecnologia como a cladização. Por um lado, ela permite um aumento parcial da resistência ao desgaste e, por outro lado, esse processo é relativamente caro. A utilização de ligas à base de ferro para aplicações de cladização oferecem, boa resistência ao desgaste e elevada disponibilidade, WILDEN (apud BRANAGAN, 2008).

Cladização a laser com Al-Si em pó realizadas em diferentes ligas de magnésio (AZ61, ZK30 e WE54) a fim de melhorar o seu desgaste e as propriedades de corrosão tem sido objeto de estudos de muitos pesquisadores. Nestes trabalhos estudiosos concluíram que o Al como elemento de liga pode melhorar a resistência à corrosão dando ao mesmo tempo boas propriedades de ligação à interface chapa/revestimento. Os resultados mostraram que esta técnica permite a obtenção de revestimentos livres de defeitos, com maior dureza e resistentes à corrosão e ao desgaste em ligas de magnésio (CARCEL *et al.*, 2011 & MEI *et al.* 2005).

3.2.3 Aspersão Térmica

A pulverização térmica ou metalização inclui um grupo de processos de revestimento em que os materiais metálicos e não metálicos são depositados por pulverização como partículas finas em estado fundido ou semi-fundido ou mesmo em estado totalmente sólido para formar um revestimento protetor. A aspersão térmica permite a deposição de revestimentos, a partir de algumas dezenas de micrômetros até vários milímetros de espessura. Revestimentos termicamente pulverizados são usados em diferentes aplicações, incluindo revestimentos de proteção e funcionais em engenharia mecânica, tecnologia de energia, biomedicina, aço, automotivo, aeroespacial e muitos outros setores industriais (VUORISTO, 2014). No processo de aspersão térmica, os materiais depositados são derretidos por uma fonte de calor no bocal de uma tocha de pulverização. A fonte de calor pode ser um gás combustível ou um arco elétrico. Depois da massa metálica ter sido fundida, os materiais atomizados por gás acelerado são pressionados contra a superfície a ser revestida, atingindo a peça a ser protegida no estado de fusão. Ao colidir contra o substrato, as partículas são achatadas e formam flocos finos que aderem ao material de base, resultando em uma típica estrutura de camada. A aderência do

revestimento é suficientemente alta para ser aplicado em vários setores da engenharia (KIM *et al.* 2003).

Revestimentos por aspersão térmica são muito versáteis para proteger ligas metálicas de ambientes agressivos, portanto, para situações em que a corrosão ou desgaste está presente, o revestimento de aço carbono por aspersão térmica é frequentemente uma boa escolha técnica e econômica para diversas situações práticas. Além disso, os materiais de revestimento podem ser metais, cerâmicas, polímeros ou combinações dos mesmos (CINCA *et al.* 2012).

Esta técnica é bastante utilizada para revestir peças de turbinas, com geometrias complexas (MIHM *et al.* 2012). A proteção do aço contra a corrosão de carbono no meio marinho por revestimentos metálicos obtidos a partir de processos de pulverização térmica tem sido utilizado nos últimos anos. No entanto, a crescente agressividade de novos poços de petróleo e gás, principalmente na região do pré-sal brasileiro de exploração ultra-profunda, representa uma situação desafiadora para os materiais tradicionais tais como aços carbono. Portanto, a indústria tem aumentado o uso da técnica de aspersão térmica como um método para proteger as peças mecânicas de equipamentos contra corrosão e desgaste (RODRIGUEZ *et al.* 2007).

3.2.4 Eletrodeposição

A eletrodeposição é um processo de revestimento de uma fina camada aderente de um metal na superfície de um material metálico, ou não, para modificar as suas propriedades. Tem como objetivo aumentar a resistência à corrosão, reduzir o desgaste por atrito, melhorar a tolerância ao calor e decoração de peças (PEREZ, 2004). É uma técnica econômica, pois se consegue proteção adequada com camada de revestimento de poucos micrômetros, o que evita o excesso do metal, de custo elevado, como, ouro, prata, cobre, estanho, níquel, cádmio, cromo e zinco (GENTIL, 1996). Nesta técnica o material que se quer proteger é usado como o cátodo num processo eletrolítico e o eletrólito contém o metal, em forma de íons, que será reduzido na superfície da peça. As propriedades do revestimento, bem como sua espessura, dependem da densidade de corrente utilizada, temperatura do eletrólito, concentração dos sais, presença de aditivos e natureza do metal base. Entre as principais aplicações estão: revestimento de peças de automóveis, revestimento de contatos e circuitos elétricos e eletrônicos e peças decorativas em geral.

Os componentes básicos necessários para compor uma célula eletrolítica são: fonte de corrente elétrica associada a instrumentos como amperímetros e voltímetros; eletrodo positivo ou cátodo (o material que irá receber o revestimento) também chamado de eletrodo de trabalho; a própria solução eletrolítica, quase sempre aquosa, chamada também de "banho de eletrodeposição"; o eletrodo negativo ou anodo, um material condutor que serve meramente para completar o circuito, chamado de anodo inerte. O banho eletrolítico é composto por materiais com uma ou mais funções, tais como, proporcionar uma fonte do metal ou metais a serem depositados, formar complexos com íons do metal depositado, proporcionar condutividade ao banho, estabilizar a solução contra hidrólise, por exemplo, atuar como um estabilizador de pH, modificar ou regular o formato das partículas eletrodepositadas, modificar propriedades da solução ou do eletrodepósito. Os dois principais objetivos em formar íons complexos na solução eletrolítica são, para estabilizar o cátion, pois, alguns cátions não são estáveis na forma simples, por exemplo o ouro é muito mais estável quando complexado com algum ligante, a presença do ligante diminui a concentração do íon livre, o que mantém a concentração baixa destes íons, permitindo o controle e regularidade do depósito (OSBORNE, 1999).

A deposição do metal na técnica de eletrodeposição ocorre por um processo de nucleação e crescimento dos grãos, um processo ativo que exige uma sobretensão para início da nucleação. A nucleação começa preferencialmente nas imperfeições da superfície, tais como as bordas da peça. O processo de nucleação é controlado pelo aumento do campo elétrico local. Em alguns casos, o número de centros de crescimento permanece relativamente constante com o tempo, mas aumenta com o sobrepotencial, o que implica num mecanismo de nucleação instantâneo. Em outros casos, o número de centros de crescimento aumenta com o tempo o que implica num mecanismo de nucleação progressivo. Para ambos mecanismos é importante reconhecer que, durante o andamento da deposição formam-se muito poucos centros de nucleação, o que significa que os núcleos que atuam como centros de crescimento são formados durante o período inicial de eletrodeposição. Uma vez que os núcleos são formados, os aglomerados tendem a crescer rapidamente e formam estruturas irregulares de centros de crescimento. Ocorre em seguida, um mecanismo de crescimento em três dimensões onde, durante as fases iniciais, a forma dos centros de crescimento ainda não estão bem definidas, mas durante os estágios posteriores uma morfologia bem definida se desenvolve e produz uma superfície com elevada rugosidade numa escala microscópica. A forma exterior da superfície

do depósito é dependente da competição entre o aparecimento de mais núcleos e o crescimento dos já existentes (BERGSTRESSER *et al.* 1995).

O processo de proteção por eletrodeposição é um método extremamente importante de aplicação de revestimentos de proteção para componentes metálicos usados em setores que vão da mineração à aeroespacial. E esta técnica tornou-se a base da indústria de chapeamento decorativo (RODRIGUEZ *et al.* 2008). No entanto, os eletrólitos utilizados para tal finalidade eram extremamente tóxicos, contendo cianeto. Diversos estudos foram desenvolvidos ao longo dos anos em busca de banhos eletrolíticos livres deste contaminante ambiental

. A eletrodeposição continua a ser amplamente utilizada para revestimentos de proteção ou de decoração e novas aplicações foram encontradas na indústria de eletrônicos, onde o alumínio e suas ligas estão sendo substituídos por cobre eletrodepositado nas interconexões dos circuitos. Devido a possibilidade de poder utilizar a técnica com peças de geometria tridimensionais, a eletrodeposição está ganhando espaço também no setor da nanotecnologia, como por exemplo, em transistores (SCHWARZACHER, 1999).

3.2.4.1 Eletrodeposição do Zinco

O zinco tem um potencial de - 0,76 V com relação ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio e é mais negativo do que o potencial do ferro (-0.44V), o que significa dizer que, na fila de reatividade, este elemento preferencialmente é o que irá perder o elétron de valência e passar pelo processo de oxidação. Por esta razão, o zinco é usado como metal de sacrifício para a proteção catódica em aço (MORDECHAY *et al.* 2010). O zinco e as suas ligas têm sido utilizadas há mais de cem anos, como revestimentos protetores e decorativos sobre uma variedade de substratos de metal, principalmente de aço. Ao longo dos anos, tem havido uma série de processos desenvolvidos para a aplicação de revestimentos de zinco, onde, a galvanoplastia ou eletrodeposição do zinco é a que mais prevalece para aplicações funcionais e decorativas. Ao escolher um processo de zincagem, é importante saber quais são os processos disponíveis além das suas vantagens e desvantagens. Dentre os principais fatores que devem ser considerados na escolha de um processo de zincagem estão a especificação do revestimento, que pode ser o zinco ou liga de zinco, a natureza do substrato que será revestido, se há a necessidade de proteção contra corrosão e a especificação da espessura requerida para o

depósito. Outros fatores que também devem ser levados em consideração na escolha do processo são, as características do depósito (aparência, ductilidade, adesão), os custos para aplicação do método, fatores operacionais (eficiência, corrosividade) e restrições ambientais (qualidade do ar, remoção de metais pesados, amônia, etc) (BIDDULPH, 2011).

Depósito de zinco a base de cianeto foi por muito tempo o carro chefe da indústria de revestimento metálico, mas, sua popularidade diminuiu significativamente ao longo dos anos. Os cuidados pré-operacionais para os revestimentos de zinco contendo cianeto são mínimos, comparados aos processos livres de cianeto existentes no mercado, como por exemplo, as etapas de limpeza e decapagem não são muito rigorosas. Propriedades como a ductilidade e uniformidade do depósito são melhores com os depósitos obtidos a partir de banhos eletrolíticos à base de cianeto. No entanto, as exigências ambientais acabaram por banir este tipo de banho para o processo da zincagem. Nos processos posteriores, que surgiram para substituir os banhos contendo cianeto, agentes complexantes foram adicionados ao eletrólito, como por exemplo, o gluconato de sódio, trietanolamina, ou as aminas poliméricas, entretanto estes banhos apresentaram problemas tanto com tratamento de resíduos e co-deposição de ferro (AMURUDIN, 1995).

Na indústria, três opções para o banho de eletrodeposição do zinco estão disponíveis: banho com óxido de zinco e soda cáustica; banho com soluções concentradas de zinco; processos que utilizam ânodos de zinco e soda cáustica. A primeira opção de processo é a mais trabalhosa, os custos com materiais são moderados e deve-se ter bastante cuidado porque a reação é altamente exotérmica, no entanto, a alta temperatura não pode ser evitada, porque é necessária para dissolver o óxido de zinco. A segunda opção apresenta maiores custos com materiais, mas é a menos trabalhosa e mais rápida. A terceira opção é de menor custo, mas requer um atraso para a dissolução de zinco, bem como uma possível eletrólise das impurezas metálicas indesejadas presentes no banho (SILVA *et al.* 2006).

Os processos de revestimento a base de cloreto de zinco estão disponíveis há mais de 40 anos e mudaram consideravelmente ao longo deste período. Estes têm sofrido modificações de parâmetros como a química do banho, a temperatura de operação, densidade de corrente, etc. Os processos a base de cloreto oferecem três vantagens importantes: brilho e nivelamento superiores aos depósitos de níquel-cromo, eficiências de deposição entre 95 e 100%, capacidade de revestir uma gama de substratos, tais como ferro fundido e os aços endurecidos. Infelizmente, associada com estas vantagens está uma grande desvantagem: as soluções são

corrosivas, e portanto aumentam os custos com equipamentos, devido à necessidade de trabalhar com materiais resistentes à corrosão (BRENER, 1963).

As principais vantagens da eletrodeposição consistem de controle da espessura do depósito, possibilidade de revestir substrato com formato complexo, permite a deposição de ligas com vários componentes e normalmente obtêm-se bom acabamento superficial. Dentre as limitações da técnica estão: a possibilidade de ocorrer fragilização por hidrogênio; os revestimentos possuem pequena espessura; impossibilidade em revestir grandes estruturas; alguns depósitos apresentam pouca aderência ao substrato; alto custo com tratamento de efluente (MOONEY, 2003).

3.3 Aditivos

Revestimento de zinco sobre chapas de aço têm sido objeto de um grande esforço de investigação, devido à proteção contra a corrosão proporcionada pelo depósito de zinco. O desempenho dos eletrodepósitos de Zn produzidos em vários contextos industriais depende, em parte, das suas morfologias, que podem ser modificadas por certos aditivos adicionados ao banho de eletrodeposição. Certos compostos orgânicos podem ser adicionados ao eletrólito para alterar as propriedades morfológicas e físico-químicas dos eletrodepósitos, tais como uniformidade, o brilho, a porosidade, a resistência à corrosão, etc. Além disso, os aditivos adicionados ao banho de eletrodeposição podem impedir, por exemplo, o crescimento de eletrodepósitos dendríticos e/ou queimados (PARTHASARADHY, 1989).

Os aditivos utilizados na eletrodeposição dos metais podem induzir a muitas mudanças na aparência dos depósitos. Eles influenciam na morfologia dos depósitos através da adsorção em sítios de crescimento ativo durante a eletrodeposição. Estas modificações estruturais afetam a orientação dos grãos, a textura, as tensões internas, luxações, etc (AMBLARD *et al.* 1978). Os aditivos podem alterar significativamente os processos de nucleação e de crescimento, por alteração de um tipo de nucleação com um outro, alterando a concorrência entre a nucleação e o crescimento dos grãos ou entre os diferentes tipos de mecanismos de crescimento das camadas eletrodepositadas (SCHILARDI *et al.* 1998). O processo de crescimento e nucleação não depende apenas da natureza do aditivo, mas também da natureza do substrato e das condições

experimentais, tais como, razão de concentração inicial de íons de aditivo/metálico e o sobrepotencial aplicado (MENDEZ *et al.* 1998).

Um refinamento do depósito em relação ao cristal é encontrado em todos os casos de nivelamento e brilho. As dimensões dos grãos são determinadas pelo número de núcleos que aparecem durante a eletrodeposição dos metais, por isso, o depósito tem uma estrutura de grão mais fina quanto maior for a densidade de grãos precursores, e, portanto, todos os fatores que promovem a nucleação contribuem para a redução do tamanho de grão. Estes fatores são: elevado sobrepotencial e/ou a densidade de corrente, presença de moléculas estranhas (impurezas ou aditivos) adsorvidas na superfície do depósito, que criam desordem através da incorporação nos cristais (DESPIÉ *et al.* 1983).

A maior parte das propriedades, tais como, aderência, brilho, resistência à corrosão, densidade, condutividade elétrica, tensões internas, dureza e desgaste, propriedades magnéticas, dos depósitos metálicos dependerá da sua estrutura. Ajustando as variáveis da etapa de eletrodeposição e utilizando aditivos apropriados, é possível controlar, a estrutura do depósito e conseqüentemente, as suas propriedades. Os aditivos orgânicos podem mudar, dramaticamente, não apenas a morfologia, mas também a microestrutura do revestimento, mesmo que se utilize em concentrações muito baixas (WEIL *et al.* 1989).

3.3.1 Sorbitol

Siqueira (2007), avaliou a influência do sorbitol, como aditivo, num banho de eletrodeposição alcalino da liga Pb-Sn. Estudos voltamétricos foram realizados em diversas taxas de varredura, indicando que o processo de deposição de Pb-Sn foi controlado por transporte de massa. Resultados da análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) mostraram que a co-deposição de estanho com chumbo impede o desenvolvimento de cristais dendríticos. Análises EDS mostraram que o teor dos metais no depósito foi em média 6,28 %p para o Sn e 93,72 %p para o Pb.

Pereira *et al.* (2006), estudou o efeito do sorbitol num banho alcalino para eletrodeposição do zinco e caracterizou a influência deste aditivo na polarização catódica, por meio da voltametria cíclica, indicando que o processo de redução do metal é influenciado termodinamicamente e cineticamente pela concentração de sorbitol no banho. Os resultados

indicam que a presença de sorbitol no banho levou à formação de uma película cinzenta de zinco, mesmo durante a evolução de hidrogênio, sem rachaduras e dendritos. A eficiência da corrente diminuiu de 62% para 43% com o aumento da concentração de sorbitol no banho de revestimento. Constatou também que a deposição de zinco foi controlada por transporte de massa. As micrografias mostraram que o substrato de aço 1010 foi completamente coberto por película de Zn e que o sorbitol afetou a morfologia dos filmes, agindo como um refinador de grãos.

3.3.2 EDTA – Etilenodiaminotetracético

O composto EDTA se comporta como um agente quelante, no banho alcalino de eletrodeposição do zinco, pois, em meios com pH acima de 8 o ânion do EDTA (Y^-), encontra-se totalmente desprotonado (Y_4). A taxa molar de Zn^{+2} determina a predominância de um dos complexos em solução: $[Zn(OH)_4]^{-2}$ ou $[ZnY]^{-2}$, CARVALHO (apud JERVIS 1967). Várias pesquisas já foram realizadas com o objetivo de encontrar a influência do EDTA na morfologia dos depósitos de Ag (OLIVEIRA *et al.* 2005); Ag-Zn (OLIVEIRA *et al.* 2009); Cu-Zn (ALMEIDA *et al.* 2011); Fe-Zn (BARBOSA, 2005) e Sn (BROGGI, 2005) e observaram que este aditivo promove não apenas o refino dos grãos, mas também, melhora a estabilidade dos banhos de eletrodeposição.

Carvalho (2013), analisou a eletrodeposição de zinco em substrato de aço 1010, a morfologia, composição e estrutura do depósito, a partir de uma solução alcalina na ausência e presença de vários teores de EDTA, por meio da voltametria, microscopia, espectroscopia, fluorescência e difração de raios X. Os estudos mostraram que a composição do banho influenciou o potencial e a cinética de eletrodeposição do Zn. As imagens de micrografia indicaram que o EDTA diminuiu o tamanho dos grãos dos eletrodepósitos de Zn, justificado possivelmente pela nucleação e pelo mecanismo de crescimento diferente sob estas condições.

3.3.3 Glicerol

Carvalho (2010), investigou a influência de aditivos orgânicos, tais como poliálcoois, na morfologia dos eletrodepósitos de Zn e verificou que, independentemente da alcalinidade do

banho eletrolítico, os grãos mais refinados podem ser produzidos e estruturas dendríticas são suprimidas na presença de tais aditivos. É relatado na literatura que os poliálcoois podem estabilizar os complexos de hidróxido com estanho (MOLENAAR *et al.* 1989), sugerindo que apenas forças polares fracas estavam envolvidas entre os compostos de hidróxidos e complexos. Estudos sobre o efeito do glicerol em banhos eletrolíticos do depósito de zinco em aço 1010 (CARLOS *et al.* 2004) indicaram que, em geral, para os valores de densidade de corrente entre 4 e 16 mA.cm⁻² a menor concentração de glicerol leva a maior a eficiência eletroquímica. Eletrodepósitos cinza claro, cinza e cinza escuro foram obtidos a partir de uma solução de ferro-zinco alcalino, na presença de um poliálcool (BARBOSA *et al.* 2005), constatando que estas películas só poderiam ser obtidas por causa do efeito benéfico do poliálcool, o qual levou ao potencial de redução de Fe (III), permitindo a co-deposição de ferro e zinco.

Foram realizadas pesquisas com eletrodepósitos de chumbo em substrato de aço 1010, oriundo de um banho de chumbo alcalino, na presença e na ausência de glicerol (CARLOS *et al.* 2001). As curvas potenciodinâmicas indicaram que o processo de deposição de chumbo é altamente catalisado e controlado por transporte de massa, levando a produção de filmes de chumbo não aderente. A presença de glicerol como um aditivo no banho do eletrodepósito modificou a densidade de corrente catódica do processo, o que sugere que este composto afeta a morfologia dos depósitos. A partir dos resultados de microscopia, concluíram que o glicerol tem um efeito benéfico sobre a deposição de chumbo, uma vez que reduz a propagação e crescimento de estruturas dendríticas.

O efeito do aditivo glicerol foi investigado em eletrodepósitos de Zn-Ni (PEDROZA *et al.* 2012). A eficiência de deposição foi analisada por deposição galvanostática e potenciodinâmica, e a resistência à corrosão foi avaliada por meio de testes eletroquímicos e através de ensaios de perda de massa. Técnicas como, fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para a caracterização da morfologia dos depósitos. Os resultados indicaram aumento significativo na eficiência de deposição e resistência à corrosão quando utilizaram concentrações de glicerol até 0,07 mol/L e, para concentrações de glicerol entre 0,14 e 0,34 mol/L, observaram uma diminuição na eficiência de deposição. Os pesquisadores concluíram que este efeito está relacionado com a morfologia do depósito, pois a adição do glicerol ao banho de deposição induziu a formação de depósitos com grãos mais refinados.

4 METODOLOGIA

Os tópicos seguintes mostrarão a sequência da metodologia aplicada ao projeto de avaliação do efeito do Glicerol no depósito de Zn, os quais consistem: do preparo do banho utilizado na eletrodeposição, preparo do substrato de aço carbono, condições da eletrodeposição, realização dos ensaios eletroquímicos para avaliação da resistência à corrosão e da eficiência de deposição e caracterização da microestrutura dos eletrodepósitos.

Antes de dar início aos ensaios com os eletrodepósitos testou-se a aderência do filme de zinco ao aço carbono, utilizando uma fita adesiva comercial. O teste consistiu em sobrepor a fita adesiva ao filme formado na superfície do aço e, após retirada observou-se a olho nu se existia algum material oriundo do revestimento na fita. Diante do resultado satisfatório desse teste, partiu-se para início dos ensaios. Os ensaios explorados nesta pesquisa foram realizados em triplicata.

4.1 OBTENÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Os aços são ligas ferro-carbono que podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos de liga; existem milhares de ligas que possuem composições e/ou tratamentos térmicos diferentes. As propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono, que é normalmente inferior a 1,0 %p. Alguns dos aços mais comuns são classificados de acordo com a concentração de carbono – quais sejam: aços com baixo, médio e alto teor de carbono. Também existem subclasses dentro de cada grupo, de acordo com as concentrações de outros elementos de liga (CALLISTER, 2008). O aço AISI 1020 está entre os aços de baixo teor de carbono em sua composição – aproximadamente 0,25 %p C, possui baixa dureza e baixa resistência, mas, boa ductibilidade e tenacidade, é, portanto, usinável e soldável.

A Tabela 1 faz um resumo das principais características do aço AISI 1020.

Tabela 1: Composição e propriedades mecânicas do aço AISI 1020 (CALLISTER, 2008)

AISI 1020	% C	% Mn	% P	% S	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Ductibilidade (%AL em 50mm)	Aplicações típicas
	0,18/0,23	0,30/0,60	0,04	0,05	380	205	25	tubos, aço estrutural e em chapas

Para realização dos ensaios, foram utilizados dois modelos diferentes de corpo de prova, ambos confeccionados com aço carbono AISI 1020: um deles foi o de face circular com área de $2,01 \text{ cm}^2$ e apenas uma face exposta para receber o depósito; o outro foi o de face retangular com área de 8 cm^2 aproximadamente e duas faces expostas para deposição. O contato entre o cabo e o aço carbono foi feito por meio de solda a base de liga Sn-Pb. Antes de ser imerso ao banho eletrolítico, a superfície do substrato de aço carbono foi polida com lixas de carbeto de silício, de granulometria variando de 400 a 1200 mesh e, logo após, lavados com água destilada, álcool e água destilada novamente, para remover impurezas que pudessem comprometer a estrutura do depósito, em seguida, secos com papel toalha.

A Figura 2 representa os substratos descritos acima:

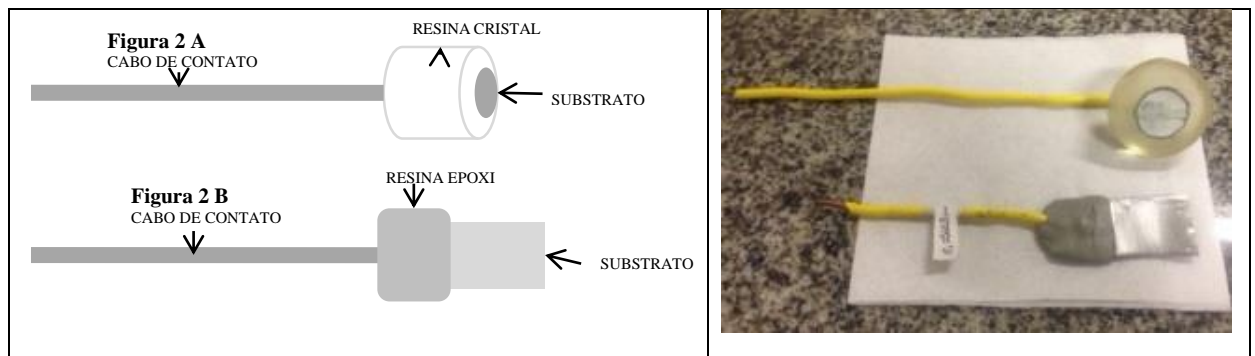


Figura 2: Corpos de prova com faces circular e retangular

O banho (MORÓN, 2011) utilizado para eletrodeposição do zinco foi composto por três reagentes mais o aditivo glicerol, com graus de pureza P.A. O pH do eletrólito esteve levemente ácido, em torno de 5, preparado com água destilada e reagentes pesados em balança analítica digital, da marca ACCULAB modelo ALC-210.4. Abaixo encontra-se um resumo dos reagentes, bem como, sua função no banho eletrolítico:

- ❖ Cloreto de Zinco P.A. - $ZnCl_2$ - Objetivo, disponibilizar os íons de zinco no banho de deposição;
- ❖ Cloreto de Potássio P.A. – KCl - Objetivo, aumentar a condutividade do meio e favorecer a passagem da corrente elétrica;
- ❖ Ácido Bórico P.A. - H_3BO_3 - Objetivo, auxiliar na estabilidade do meio eletrolítico, mantendo o pH em torno de 5.0;
- ❖ Glicerol P.A. – $C_3H_5(OH)_3$ – Aditivo utilizado como objeto de estudo nesse projeto.

A Tabela 2 faz um resumo das concentrações dos reagentes presentes no banho de deposição e a Tabela 3 indica as concentrações de glicerol adicionadas ao banho, sendo que estes teores foram escolhidos com base no estudo realizado com o mesmo aditivo no banho de eletrodeposição da liga Zn-10%Ni (PEDROZA *et al.* 2012). A máxima concentração de glicerol adicionado ao banho de deposição foi 0,82 mol/L devido a observação de perda da aderência do revestimento de zinco ao aço carbono em teores maiores que o citado.

Tabela 2: Concentração molar dos reagentes no banho de deposição

Reagente	Concentração (mol/L)
Cloreto de Zinco	0,10
Cloreto de Potássio	2,80
Ácido Bórico	0,32

Tabela 3: Concentrações do glicerol utilizadas nos banhos de eletrodeposição

Banho	Concentração (mol/L)	Concentração (mL/L)
A	0	0
B	0,03	2,5
C	0,07	5,0
D	0,14	10
E	0,27	20
F	0,55	40
G	0,82	60

Nos ensaios eletroquímicos, assim como no teste de perda de massa, faz-se necessário o uso de soluções que simulem o meio corrosivo. Os ambientes corrosivos incluem a atmosfera, soluções aquosas, solos, ácidos, bases, solventes inorgânicos, sais fundidos e metais líquidos. A umidade contendo oxigênio dissolvido é o principal agente corrosivo, mas outras substâncias, incluindo os compostos à base de enxofre e o cloreto de sódio, também podem contribuir (PEREZ, 2004). As soluções utilizadas como meio corrosivo nesse projeto, foram cloreto de sódio 0,5 mol/L e hidróxido de sódio 2,0 mol/L.

O processo de eletrodeposição foi realizado utilizando o mesmo esquema de uma célula eletrolítica. Onde uma fonte de marca HP modelo 6181C de tensão ajustável atuou promovendo o fluxo de corrente elétrica pelo circuito. Esta fonte se conectou a um multímetro de marca Minipa modelo ET-2082B, utilizado para auxiliar no ajuste da corrente, que por sua vez se conectou ao catodo - substrato de aço carbono e ao anodo - eletrodo de grafite, os quais foram imersos no banho eletrolítico, fechando o circuito e, assim, permitindo a deposição do zinco no corpo de prova. Uma densidade de 10 mA/cm² de corrente foi utilizada para se obter todos os eletrodepósitos com 5µm de espessura, num período de 17min e 34seg. Todas as eletrodeposições foram realizadas à temperatura ambiente e sem agitação.

4.1.1 Determinação do tempo de deposição

De acordo com a Lei de Faraday é possível calcular o tempo necessário para eletrodepositar uma determinada massa de substância em um processo de eletrólise (MARTINS, 2009). A Equação 1 indica a fórmula usada para cálculo do tempo de deposição.

$$t = (m \cdot v \cdot k) / (A \cdot i) \quad \text{Eq. 1 (MARTINS, 2009)}$$

Onde:

A – massa atômica do elemento (g/mol);

i – corrente transportadora (A);

m – massa teórica do revestimento (g);

v – valência do elemento (+ 2 para o Zn);

k – constante de Faraday (C/mol);

t – tempo (s).

A massa teórica a ser depositada é encontrada de acordo com a Equação 2 e depende da espessura desejada do depósito.

$$m_{teórica} = e \cdot A \cdot D_{revestimento} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

$m_{teórica}$ – massa teórica do depósito (g);

e – espessura do depósito (mm);

A – área a ser depositada (mm²);

$D_{revestimento}$ – densidade do depósito (g/mm³).

4.1.2 Deteminação da Corrente de Eletrodeposição

A corrente utilizada nesse experimento foi obtida da seguinte maneira:

$$I = \rho c * A \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

I - corrente de eletrodeposição (mA);

ρc - densidade de corrente (mA/cm²);

A - área do corpo de prova (cm²).

Todos os corpos de prova em formato circular possuíam área de 2,01cm², portanto a corrente utilizada no processo de eletrodeposição foi de 20,1 mA. Como nos corpos de prova retangulares sempre variavam as áreas, a corrente utilizada foi obtida seguindo o procedimento mostrado na equação 3, multiplicando suas respectivas áreas (em cm²) pela densidade de corrente, que variava entre 70 mA e 100 mA.

A Figura 3 mostra o esquema da célula eletrolítica usada na obtenção do eletrodepósito.

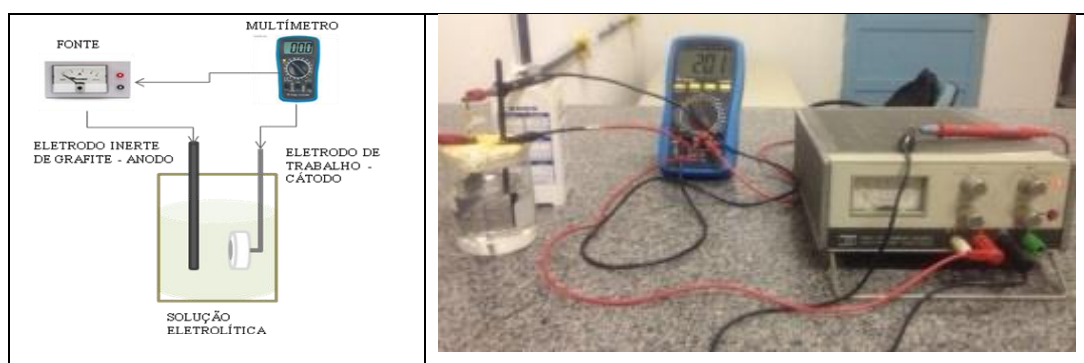


Figura 3: Representação esquemática da célula eletrolítica (esquerda) e foto do circuito (direita)

Uma avaliação da condutividade e pH dos banhos foi realizada para saber se o glicerol influenciava nestes dois parâmetros. As análises foram realizadas para os banhos nas seis concentrações estudadas do glicerol.

4.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

4.2.1 Eficiência de Deposição

A eficiência de deposição, dada em porcentagem, foi obtida através da razão entre a massa eletrodepositada no substrato e a massa teórica, que foi calculada de acordo com a Equação 2. A massa eletrodepositada foi obtida por meio da diferença da massa do substrato antes e após a eletrodeposição. Esta etapa foi realizada com o auxílio de uma balança analítica digital da marca ACCULAB modelo ALC-210.4, onde, cada banho foi avaliado por meio de uma quadruplicata e os corpos de prova utilizados nesta técnica foram os de face circular indicado pela Figura 2 A. A Equação 4 indica a fórmula utilizada para encontrar a eficiência de deposição.

$$\% \text{ Eficiência} = \frac{m_r}{m_T} * 100 \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

m_r – massa eletrodepositada (g);

m_T – massa teórica (g).

4.2.2 Estudo das Regiões Catódica e Anódica - Deposição Potenciodinâmica

O ensaio de Deposição Potenciodinâmica consiste em promover a eletrodeposição do revestimento por meio do controle do potencial aplicado, o qual, faz uma varredura na região catódica ou região de deposição, seguida da varredura da região anódica ou região de dissolução, mantendo o controle da densidade de corrente em função do potencial aplicado. Para essa técnica utilizou-se o Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 100 controlado pelo *software* NOVA 1.7, que avaliou o comportamento catódico e anódico do sistema. As curvas foram obtidas a partir dos banhos de eletrodeposição contendo diferentes teores do glicerol, comparando-os com o banho na ausência do aditivo. A velocidade de varredura foi de 10 mV/s. O eletrodo de referência foi o de Calomelano Saturado (ECS, Hg/Hg₂Cl₂), o contra eletrodo de

grafite e o eletrodo de trabalho o substrato em aço carbono. Na direção catódica, o potencial inicial utilizado foi de -0,8 V, com reversão de potencial para direção anódica em -1,3 V, finalizando a varredura no potencial de -0,8 V. Para cada banho foram obtidas três curvas de deposição potenciodinâmica (voltametria cíclica) e os corpos de prova utilizados foram os de face circular, indicado pela Figura 2 A.

4.3 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

4.3.1 Taxa de Corrosão - Perda de Massa

Para obter os valores da taxa de corrosão utilizou-se a técnica de Perda de Massa em meio corrosivo NaCl. Neste ensaio os depósitos obtidos com diferentes teores de glicerol no banho eletrolítico e na ausência do glicerol foram submetidos, em diferentes tempos, ao meio corrosivo NaCl 0,5 mol/L por: 14 h; 11 h; 8 h e 5 h. A limpeza do produto de corrosão na superfície do revestimento de zinco após imersão em meio corrosivo foi feita com solução de Glicina (Ácido aminoacético – $C_2H_5O_2N$) 1,36 mol/L, à temperatura ambiente. Os parâmetros utilizados neste ensaio foram baseados no trabalho de Pedroza (2012). Após a limpeza dos produtos de corrosão do eletrodepósito foram calculadas as diferenças entre as massas dos eletrodos de trabalho contendo o depósito antes e após imersão no meio corrosivo. Uma balança analítica digital, da marca ACCULAB modelo ALC-210.4 foi utilizada para a realização das pesagens dos corpos de prova. A Equação 5 (NACE, 2002) indica como foi realizado o cálculo para obtenção da taxa de corrosão, dada em milímetros por ano, através do ensaio de perda de massa. Este ensaio foi feito em triplicata, resultando num total de 3 (três) resultados por banho e os corpos de prova utilizados para esta técnica foram os de face retangular, indicado pela Figura 2 B.

$$\text{Taxa de Corrosão (mm / ano)} = (K*W) / (A*T*D) \quad \text{Eq. 5: (NACE, 2002)}$$

Onde:

K = constante ($8,76*10^4$);

W = diferença entre as massas antes e após o meio corrosivo (g);

A = área exposta ao meio corrosivo (cm^2);

T = tempo de imersão (h);

D = densidade do revestimento (g/cm^3).

4.3.2 Análise das Regiões Ativa, Passiva e Transpassiva – Curvas de Polarização Potenciodinâmica

O zinco é considerado um elemento pouco nobre, pois, é facilmente oxidado para a forma de Zn^{2+} . No entanto, sob certas condições e em determinados meios pode apresentar um comportamento passivo, importante para o processo de proteção contra a corrosão (NUNES, 2007). O ensaio de voltametria cíclica consiste em avaliar o comportamento do eletrodepósito numa faixa de potencial em que se possa visualizar as regiões em que o metal está ativo e as transições para as regiões passiva e ativa novamente. As curvas potenciodinâmicas foram obtidas por meio do Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 100 controlado pelo *software* NOVA 1.7, com potencial inicial de -1,5 V finalizando no potencial de 1,0 V. A velocidade de varredura foi de 10 mV/s. O eletrodo de referência foi o de Calomelano Saturado (ECS, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), o contra eletrodo de grafite e o eletrodo de trabalho o substrato em aço carbono contendo o revestimento de zinco obtido por meio dos banhos em diferentes teores de glicerol. O meio corrosivo foi a solução de NaOH 2,0 mol/L. Cada banho foi analisado em triplicata e os corpos de prova utilizados foram os de face circular, indicado na Figura 2 A.

4.3.3 Obtenção da R_p – Resistência à Polarização, Através das Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica permitem calcular a resistência à polarização (R_p), com o cálculo da tangente no potencial de corrosão, e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), através das constantes de Tafel catódica (β_c) e anódica (β_a) (GENTIL, 1996). Para obter as curvas utilizou-se o método da PPL – Polarização Potenciodinâmica Linear, num intervalo de tempo de 30 seg, para estabilização do sistema, sendo o potencial inicial de -0,100 V a uma velocidade de varredura de 10 mV/s. As medições foram feitas em

uma solução de NaCl 0,5 M, na temperatura ambiente, utilizando o Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 100, controlado pelo *software* NOVA 1.7. O eletrodo de referência foi o de Calomelano Saturado (ECS, Hg/Hg₂Cl₂), o contra eletrodo, o de grafite e o eletrodo de trabalho, o substrato em aço carbono contendo o revestimento de zinco obtido por meio do banho em diferentes teores de glicerol. Foram feitas três análises para cada um dos sete banhos e os corpos de prova utilizados foram de face retangular, indicado pela Figura 2 B.

A Figura 4 representa a curva de E versus $\log i$, utilizada para cálculo da R_p (resistência à polarização) e I_{corr} (corrente de corrosão), a partir da extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão. O valor de I_{corr} calculado por meio desta técnica só é confiável para sistemas controlados por transferência de carga, o que só é possível quando a taxa de dissolução é suficientemente baixa. Então o parâmetro que foi considerado para representar a resistência à corrosão do eletrodepósito foi somente a R_p .

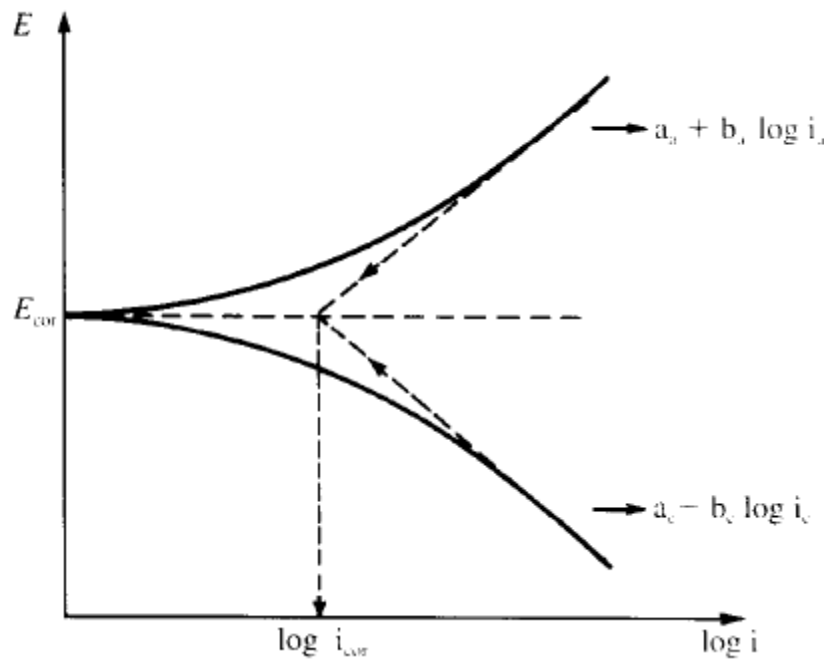


Figura 4: Curva utilizada para cálculo da R_p . Extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão, E_{cor} (Fonte: GENTIL, 1996)

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO ELETRODEPÓSITO

4.4.1 Estudo da Morfologia do Revestimento – Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos eletrodepósitos de zinco foi avaliada através da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em ampliações de 500X e 1000X, utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM – 6610LV, marca JEOL. Nesta técnica foram realizadas microscopia com eletrodepósitos obtidos na ausência e presença do glicerol em duas espessuras distintas, uma com 5 μm e outra com 15 μm . A análise feita com os de espessura três vezes maior teve como finalidade estudar se a superfície do substrato de aço carbono influenciava de alguma forma nas micrografias. As amostras não passaram por qualquer tratamento antes das análises.

4.4.2 Caracterização do Eletrodepósito – Difração de Raios X

Para avaliar a cristalinidade e comparar os depósitos obtidos com diferentes teores de glicerol com o depósito sem aditivo, utilizaram-se difratogramas obtido através de um Difrátômetro de Raios-X marca SHIMADZU modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV e 40 mA). A faixa do ângulo 2θ utilizada para identificar os picos para todas as análises foi entre 5 – 70 graus.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse tópico apresentará os resultados referentes à investigação da influência do glicerol adicionado ao banho de eletrodeposição de Zn nos teores: 0,0; 0,03; 0,07; 0,14; 0,27; 0,55; 0,82 mol.L⁻¹, sobre a eficiência catódica, a resistência à corrosão, morfologia e estrutura do depósito de Zn. Além dos ensaios citados no parágrafo anterior, análises de pH e condutividade nos banhos de eletrodeposição foram realizadas para todas as concentrações do glicerol, a fim de conhecer a influência do aditivo nestes dois parâmetros e são indicados na Tabela 4 e Figura 5. Os valores indicam que ocorreu uma pequena diminuição nos valores de pH e condutividade dos banhos eletrolíticos à medida que o teor do glicerol aumentou.

Tabela 4: Valores de pH e condutividade dos banhos avaliados

Banho	Glicerol mL/L	Glicerol mol/L	pH	Condutividade mS/cm ² a 25 °C
A	0	0	4,80	179,2
B	2,5	0,03	4,77	176,6
C	5,0	0,07	4,73	175,7
D	10	0,14	4,66	173,9
E	20	0,27	4,56	173,3
F	40	0,55	4,33	173,0
G	60	0,82	4,29	171,8

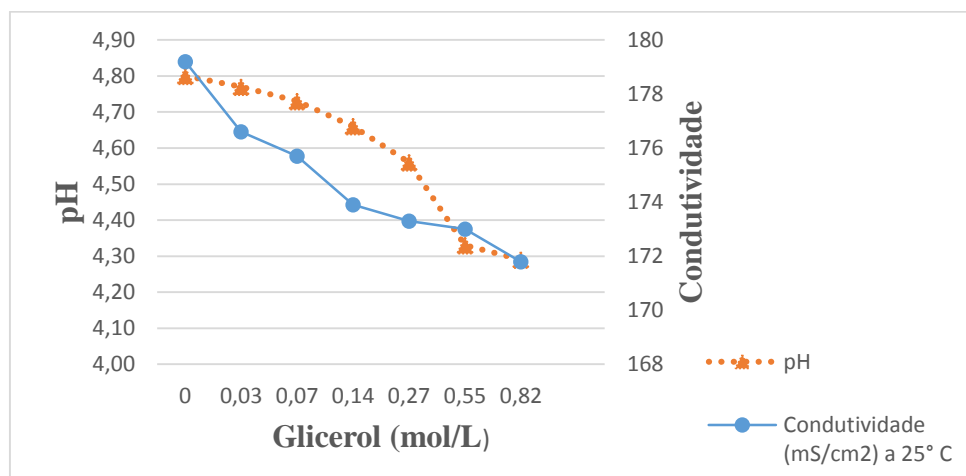


Figura 5: Comportamento dos valores de pH e condutividade dos banhos avaliados

A partir desta análise pode-se então descartar qualquer hipótese de haver diferentes formas de complexos de Zn nos banhos avaliados, pois, as variações são consideradas pequenas, cerca de 0,51 (11%) de diferença entre o menor e o maior pH e 7,4 (4%) para a menor e maior valor de condutividades.

5.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

5.1.1 Eficiência de Deposição

Na Tabela 5 encontram-se os valores obtidos no ensaio de eficiência de deposição, indicados por % de eficiência máxima, mínima, média e os desvios padrões, sendo que cada parâmetro foi calculado a partir de quatro dados de % de eficiência para cada um dos sete banhos estudados.

Tabela 5: Dados do ensaio de eficiência de deposição, em %

Banho	Glicerol mL/L	Glicerol mol/L	% E Máx	% E Mín	% E Média	Desvio Padrão
A	0	0	89,31	85,12	87,22	1,80
B	2,5	0,03	87,92	83,73	86,05	2,13
C	5	0,07	82,33	79,54	80,24	1,40
D	10	0,14	80,94	78,15	79,89	1,34
E	20	0,27	80,94	76,75	79,08	2,13
F	40	0,55	79,54	75,36	77,80	2,09
G	60	0,82	73,96	71,17	72,56	1,40

A Figura 6 mostra os mesmos valores de média, máximo e mínimo da Tabela 5, em função do teor de glicerol, organizados num gráfico.

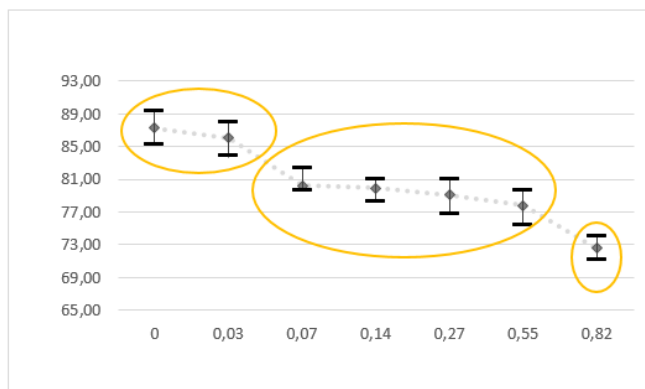


Figura 6: Comportamento das eficiências de deposição galvanostática

Por meio da Tabela 5 pode-se constatar que a % de eficiência diminuiu com o aumento da concentração de glicerol no banho. Outra observação a ser feita a partir destes dados e que pode ser visualizada na Figura 6, é com relação ao comportamento do abaixamento da eficiência, onde, podem ser destacadas três zonas de eficiências similares, ou seja, dentro da margem de erros provenientes da própria técnica. A primeira região consiste dos banhos A e B, a segunda região com os banhos C, D, E e F e a terceira com o banho G. A tendência decrescente, possivelmente, se deve ao fato de o glicerol poder estar sendo adsorvido ao depósito no momento da eletrodeposição, comprometendo assim a eficiência do processo. Os resultados de eficiência de deposição encontrados a partir desta técnica mostram uma tendência próxima à avaliação da eficiência de deposição feita através da técnica de Voltametria Cíclica, que será discutida no tópico 5.1.2. No estudo realizado com adição do Ácido Fórmico ao banho de eletrodeposição da liga Zn-Ni, Pedroza *et al.* (2014) relacionaram o aumento da eficiência de deposição com o aumento da condutividade do banho a partir do incremento do Ácido Fórmico. Já neste trabalho o glicerol causou uma leve queda da condutividade dos banhos, o que pode estar relacionado com o fato de que o glicerol não provoca a elevação da eficiência de deposição.

5.1.2 Estudo das Regiões Catódicas e Anódicas – Deposição Potenciodinâmica

A Figura 7 mostra a curva voltamétrica de deposição e dissolução do eletrodepósito de Zn obtida a partir do banho sem o aditivo glicerol.

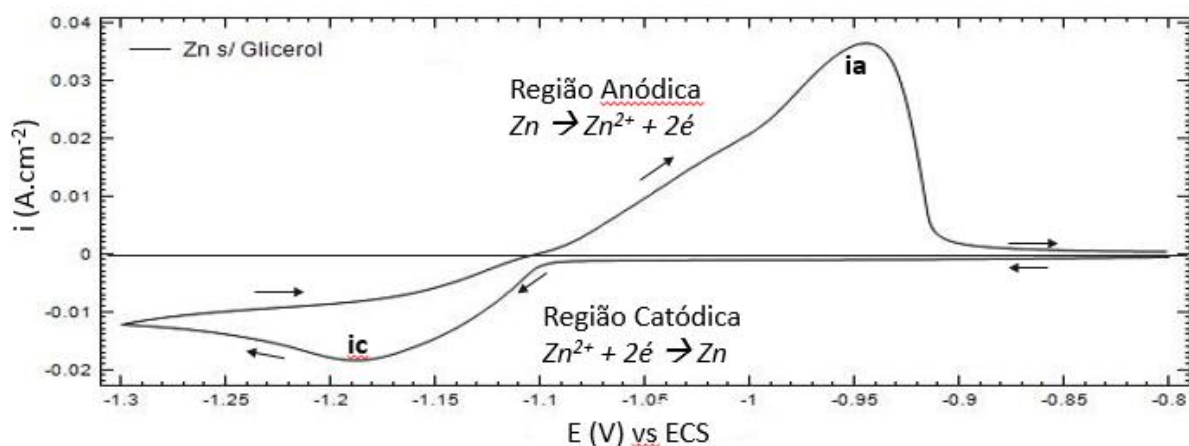


Figura 7: Curva voltamétrica do processo de deposição e dissolução do zinco, sem adição do glicerol

O ensaio foi realizado com o controle do potencial iniciando a varredura em torno de -0,8 V, com inversão do potencial em direção a região anódica em -1,3 V, finalizando a varredura em -0,8 V. A densidade de corrente representada na Figura 7 corresponde a densidade de corrente total, a qual é constituída pela somatória da densidade de corrente anódica (i_a), positiva, e pelo somatório da densidade de corrente catódica (i_c), negativa. Na região anódica (região de corrente positiva) predomina a corrente anódica e na região catódica (região de corrente negativa) predomina a corrente catódica. Na região de densidade de corrente negativa observa-se a presença de um pico de densidade de corrente catódica, i_c , em torno do potencial de -1,19 V, evidenciando a diminuição acentuada da densidade de corrente e a área correspondente ao processo é chamada de Área Catódica. Nesta região, ocorre o processo de redução do cátion metálico, Zn^{2+} , presente na solução eletrolítica e posterior deposição do Zn na superfície do substrato aço carbono, representado pela reação $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$. A presença do pico na região anódica, i_a , em -0,94 V, corresponde a dissolução do eletrodepósito formado na superfície do substrato aço carbono, representada pela reação $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$. A área correspondente a esse processo é chamada de Área Anódica.

A Figura 8 mostra as curvas de deposição potenciodinâmica obtidas com o banho contendo 0,03 mol/L de glicerol.

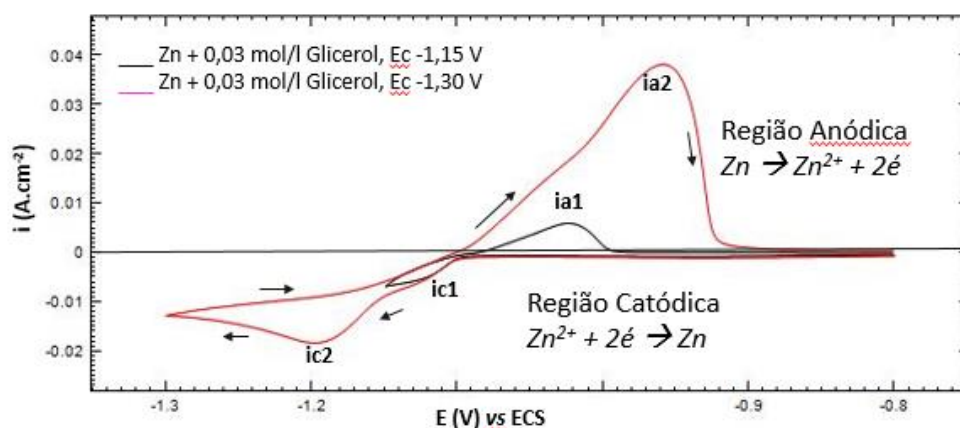


Figura 8: Curvas voltamétricas do processo de deposição e dissolução do zinco, com potenciais de inversão (E_c) diferentes. Banho Zn + 0,03 mol/L de glicerol

No caso da curva de potencial de inversão, E_c , em -1,30 V, observa-se a presença de dois picos na região catódica sinalizado por i_{c1} e i_{c2} , indicando que o processo de deposição

do Zn ocorreu em duas etapas. Para ficar claro que a presença dos dois picos corresponde a dois processos em tempos distintos de redução do cátion metálico, foi obtida uma segunda curva com o potencial de inversão (E_c) em $-1,15$ V, onde pode ser visto um pico de densidade de corrente catódica, ic_1 , em $-1,12$ V. Como a presença do pico ia_1 no ramo anódico representa o processo de dissolução do metal, pode ser confirmado, portanto, que houve deposição do zinco no primeiro pico do ramo catódico, ic_1 . Este comportamento foi identificado em todas as curvas obtidas com os banhos contendo as outras concentrações do aditivo, indicando dessa forma, que o glicerol influenciou o processo de deposição do Zn.

A Figura 9 faz uma comparação dos voltamogramas obtidos com o banho eletrolítico na presença do cátion metálico, Zn^{+2} , e do banho denominado branco (ausência do cátion Zn^{+2}).

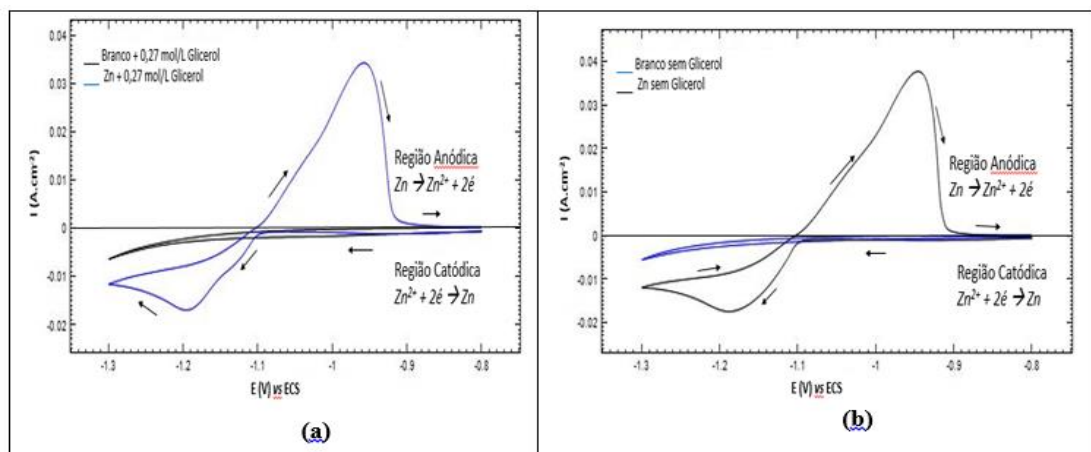


Figura 9: Curvas voltamétricas do branco e do banho contendo o cátion Zn^{+2} , na presença (9-a) e ausência (9-b) do glicerol

A Figura 9 (a) compara o branco com o banho de zinco, ambos na presença do glicerol, enquanto que, a Figura 9 (b) compara o branco com o banho de zinco na ausência deste aditivo. Aqui o objetivo foi mostrar, que, mesmo na ausência do cátion metálico Zn^{+2} , acontece uma reação na região catódica, sugerindo que seja a reação de desprendimento de hidrogênio, representado por: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

A Figura 10 mostra os voltamogramas obtidos com o banho sem o cátion metálico Zn^{+2} indicando que houve uma reação na região catódica mesmo na ausência deste íon.

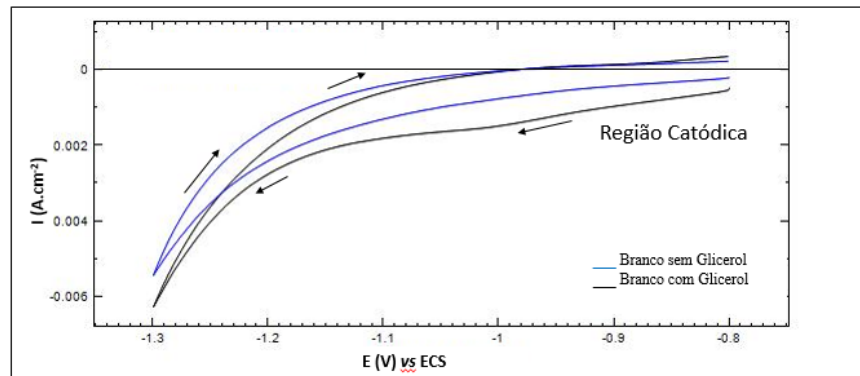


Figura 10: Voltamograma obtida com o banho na ausência de cátions metálicos, Zn^{+2}

É provável que esse processo seja a reação de desprendimento de hidrogênio, já mencionada anteriormente e que está em evidência nesta figura. Ainda analisando a Figura 10 observa-se que as curvas são praticamente iguais. Este resultado indica que a presença de glicerol não afetou significativamente a resposta eletroquímica do aço na faixa de potencial analisado (-1,3 V e -0,8 V). Na região de potenciais menos catódicos a densidade de corrente torna-se mais negativa com a adição do glicerol, o que poderia indicar que a adição desse aditivo favoreceu a evolução de hidrogênio, no entanto nota-se que para potenciais mais negativos as curvas tornam-se similares, o que indica que a adição do glicerol não afetou significativamente a evolução de hidrogênio. Resultado semelhante foi obtido em trabalho anterior, realizado com aditivo também orgânico em depósito de Zn (LEHR & SAIDMAN, 2012).

Pode ser observado na Figura 11 que a taxa de deposição de zinco foi afetada cineticamente pelo glicerol, ou seja, a presença deste aditivo diminuiu a intensidade da densidade de corrente catódica (i_c).

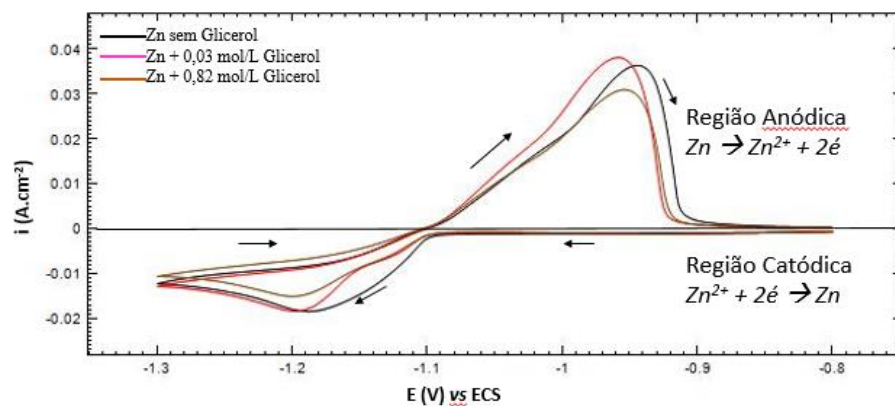


Figura 11: Voltamogramas de deposição e dissolução do Zn com diferentes teores de glicerol, 0; 0,03; 0,82 mol/L

A redução da intensidade de i_c com o aumento de concentração de glicerol é, provavelmente, relacionado à inibição da deposição devido o glicerol adsorvido na superfície do revestimento de zinco. Por outro lado, o deslocamento do potencial do pico catódico (E_c) para valores mais negativos, com a presença do glicerol sugere que o aditivo é provavelmente adsorvido sobre o substrato de aço carbono, afetando a transferência de massa do processo catódico. Este mesmo comportamento foi observado no estudo realizado com o efeito do sorbitol no eletrodeposição de Zn (PEREIRA *et al.* 2006).

A Tabela 6 faz um resumo do potencial de pico catódico, E_c , com sua respectiva densidade de corrente catódica, i_c , obtida com o banho em diferentes teores de glicerol.

Tabela 6: Dados de potencial e corrente do pico catódico para os diferentes banhos eletroquímicos

Glicerol, ml/L	E_c , V	i_c , A/cm ²
0	-1,185	-0,0185
0,03	-1,197	-0,0185
0,07	-1,220	-0,0170
0,14	-1,221	-0,0170
0,27	-1,195	-0,0171
0,55	-1,186	-0,0160
0,82	-1,198	-0,0150

Estes resultados mostram a tendência do potencial e da densidade de corrente quando adiciona o aditivo, mostrando a influência do glicerol no processo de deposição do zinco.

A Figura 12 ilustra as curvas voltamétricas obtidas com os banhos contendo diferentes teores do glicerol em comparação com o banho sem o aditivo.

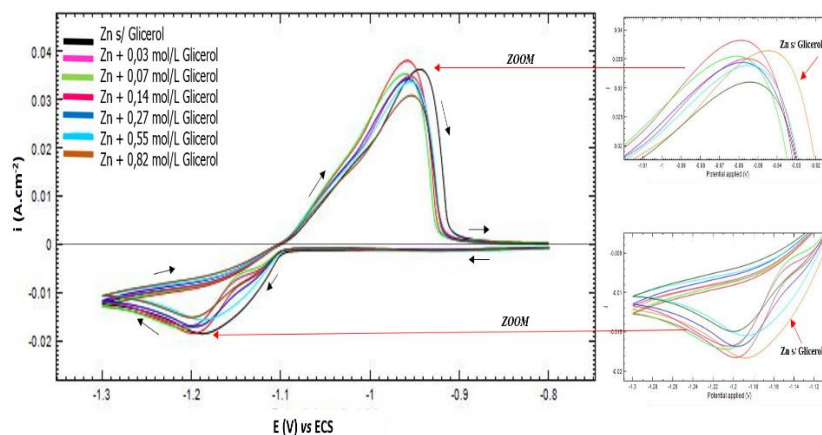


Figura 12: Curvas voltamétricas com todos os teores de glicerol estudados

Nesta figura pode-se notar que todas as densidades de correntes catódicas foram menos intensas na presença do glicerol, o que traduz a diminuição na eficiência de deposição à medida que a concentração do aditivo aumenta. Estes resultados estão em concordância com os valores de eficiência de deposição galvanostática, discutida no tópico 5.1.1.

A Figura 13 indica os valores das áreas catódicas e anódicas, que foram calculadas utilizando o método Simpson – método matemático utilizado para cálculo de áreas complexas.

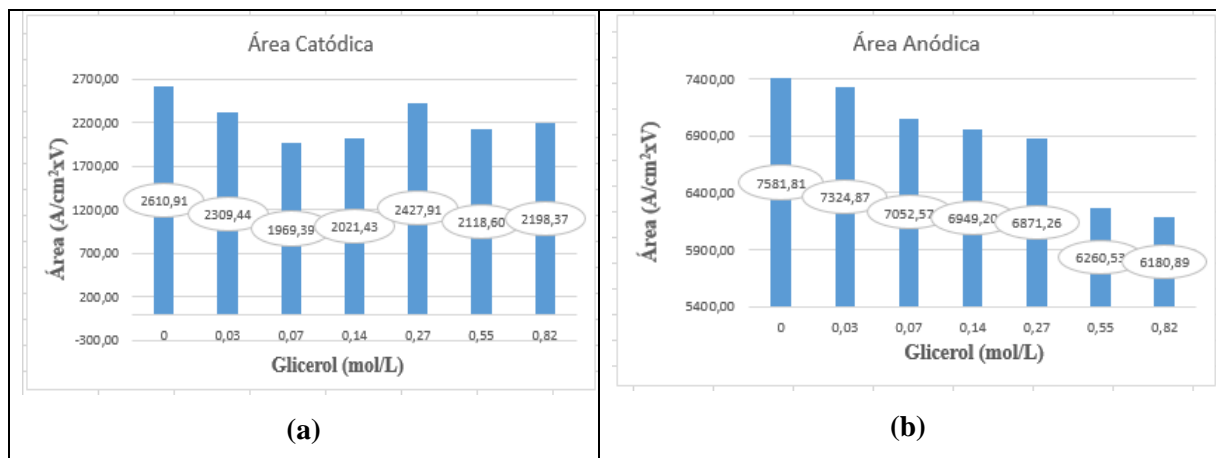


Figura 13: Comparação das áreas catódicas (a) e anódicas (b) em função do teor de glicerol

A área catódica apresenta uma relação com o processo de deposição dos íons de Zn e a área anódica apresenta uma relação com a dissolução desses depósitos. Essas áreas também estão relacionadas com a reação de desprendimento de hidrogênio, no caso da área catódica. No entanto, pode-se avaliar que a adição do glicerol influenciou de forma negativa nesses fatores, como pode ser visto, as áreas catódicas e anódicas diminuem com a adição deste aditivo, pois, pode-se considerar que o aumento da área catódica ou da área anódica indica uma maior eficiência de deposição e, o maior valor destas áreas foi obtida para a curva do banho sem o glicerol. Sendo assim, esses dados estão coerentes com os resultados obtidos a partir da deposição galvanostática (% de eficiência de deposição) e com as curvas voltamétricas (Figura 12) onde são indicados os valores das densidades de corrente de pico catódico. Essa avaliação da eficiência de deposição baseada na área das regiões anódica e catódica, realizada a partir da Figura 13 está sujeita a erros decorrente do fato de que o substrato de aço utilizado pode sofrer dissolução e, portanto, causar erros nas medidas, sendo que o correto seria utilizar um substrato de platina.

5.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Neste tópico serão mostrados e discutidos os resultados obtidos com ensaios que avaliaram a resistência à corrosão dos eletrodepósitos de zinco. O primeiro sub-ítem faz uma discussão dos resultados encontrados com ensaios de Perda de Massa em diferentes tempos de imersão no meio corrosivo NaCl 0,5 mol.L⁻¹ e os tópicos seguintes avaliam a resistência à corrosão por meio de ensaios eletroquímicos, tais como, Polarização Potenciodinâmica e cálculo da Rp.

5.2.1 Taxa de Corrosão – Perda de Massa

Para avaliar a taxa de corrosão dos eletrodepósitos de zinco, dada em milímetro por ano, utilizou-se o ensaio de perda de massa em que o meio corrosivo foi a solução de NaCl 0,5 mol/L, que simula um meio próximo ao do ambiente marinho, pois, contém cloreto em sua composição e é considerado um meio agressivo (NUNES, 2007). A avaliação foi feita em quatro tempos diferentes de imersão: 14 h, 11 h, 8 h e 5 h, para os eletrodepósitos obtidos na ausência e presença do glicerol. Desta forma foi possível analisar não somente o comportamento da perda de massa com a adição do glicerol ao banho de eletrodeposição, mas também, se o comportamento da perda de massa, em função do tempo, foi linear ou não. As Tabelas de 7 a 10 apresentam os dados de taxa de corrosão máxima, mínima, média e desvio padrão para cada tempo de imersão individual em função do teor de glicerol adicionado ao banho, mostrando a evolução da melhora da taxa de corrosão à medida que o teor de glicerol foi aumentando.

Tabela 7: Dados do ensaio Perda de Massa, 14 h de imersão em NaCl 0,5 mol/L

Banho	Glicerol mL/L	Glicerol mol/L	Taxa corr Máx mm/ano	Taxa corr Mín mm/ano	Taxa corr Média mm/ano	Desvio Padrão
A	0	0	0,442	0,419	0,429	0,012
B	2,5	0,03	0,415	0,387	0,401	0,014
C	5	0,07	0,397	0,382	0,390	0,008
D	10	0,14	0,390	0,368	0,381	0,011
E	20	0,27	0,362	0,339	0,349	0,012
F	40	0,55	0,352	0,335	0,345	0,009
G	60	0,82	0,346	0,325	0,334	0,011

Tabela 8: Dados do ensaio Perda de Massa, 11 h de imersão em NaCl 0,5 mol/L

Banho	Glicerol mL/L	Glicerol mol/L	Taxa corr Máx mm/ano	Taxa corr Mín mm/ano	Taxa corr Média mm/ano	Desvio Padrão
A	0	0	0,397	0,383	0,390	0,007
B	2,5	0,03	0,386	0,363	0,373	0,012
C	5	0,07	0,373	0,367	0,370	0,003
D	10	0,14	0,36	0,341	0,353	0,011
E	20	0,27	0,321	0,313	0,318	0,004
F	40	0,55	0,327	0,306	0,314	0,011
G	60	0,82	0,323	0,307	0,315	0,008

Tabela 9: Dados do ensaio Perda de Massa, 8 h de imersão em NaCl 0,5 mol/L

Banho	Glicerol mL/L	Glicerol mol/L	Taxa corr Máx mm/ano	Taxa corr Mín mm/ano	Taxa corr Média mm/ano	Desvio Padrão
A	0	0	0,252	0,214	0,231	0,019
B	2,5	0,03	0,245	0,212	0,23	0,016
C	5	0,07	0,219	0,187	0,203	0,016
D	10	0,14	0,214	0,184	0,198	0,015
E	20	0,27	0,199	0,166	0,187	0,018
F	40	0,55	0,195	0,17	0,185	0,013
G	60	0,82	0,194	0,158	0,172	0,019

Tabela 10: Dados do ensaio Perda de Massa, 5 h de imersão em NaCl 0,5 mol/L

Banho	Glicerol mL/L	Glicerol mol/L	Taxa corr Máx mm/ano	Taxa corr Mín mm/ano	Taxa corr Média mm/ano	Desvio Padrão
A	0	0	0,196	0,171	0,185	0,013
B	2,5	0,03	0,175	0,148	0,158	0,015
C	5	0,07	0,149	0,136	0,143	0,006
D	10	0,14	0,135	0,110	0,126	0,014
E	20	0,27	0,129	0,109	0,117	0,011
F	40	0,55	0,117	0,106	0,111	0,006
G	60	0,82	0,092	0,081	0,087	0,008

As Figuras 14 a 17 mostram, em forma de gráfico, estes comportamentos.

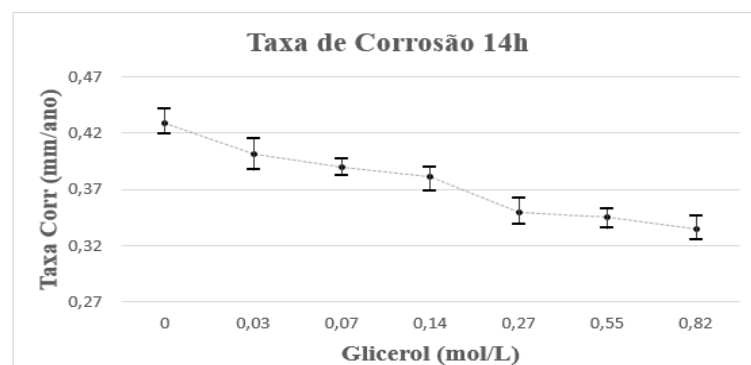


Figura 14: Comportamento dos dados do ensaio de Perda de Massa, 14h de imersão em NaCl 0,5 mol/L

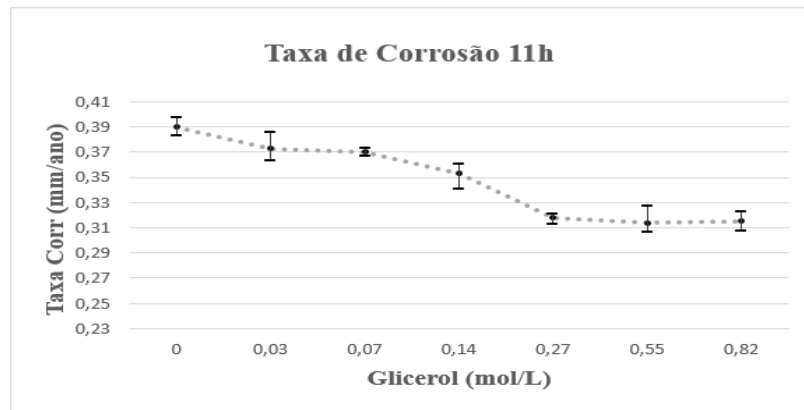


Figura 15: Comportamento dos dados do ensaio de Perda de Massa, 11h de imersão em NaCl 0,5 mol/L

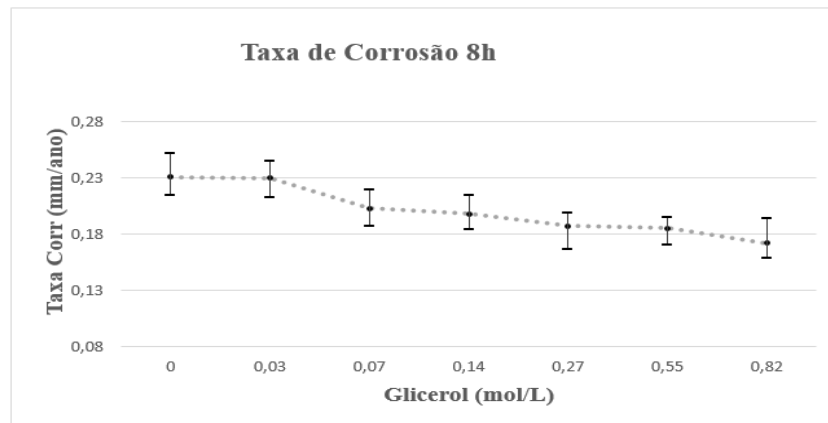


Figura 16: Comportamento dos dados do ensaio de Perda de Massa, 8h de imersão em NaCl 0,5 mol/L

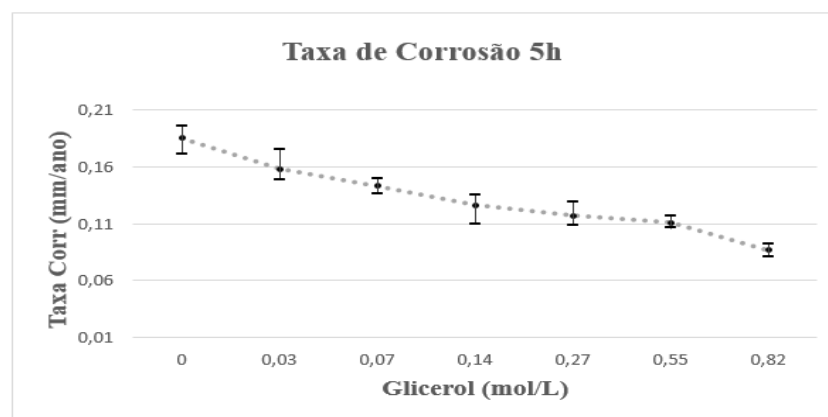


Figura 17: Comportamento dos dados do ensaio de Perda de Massa, 5h de imersão em NaCl 0,5 mol/L

Quando avaliou a taxa de corrosão em função do teor de glicerol adicionado ao banho observou que este parâmetro diminuiu, discretamente, à medida que a concentração do aditivo aumentou e, a partir do banho de concentração 0,27 mol/L de glicerol os resultados da taxa de corrosão ficaram dentro da margem de erro em todos os tempos de imersão avaliados (ver Figuras 14, 15 e 16), indicando que a partir desta concentração a taxa de corrosão não está associada ao teor do aditivo adicionado. Entretanto, no ensaio com 5h de imersão (ver Figura 17) o banho com o maior teor do glicerol (0,82 mol/L) apresentou uma taxa de corrosão abaixo e fora da margem de erro com relação às outras concentrações, se comportando como uma exceção. A partir daí pode-se avaliar que o glicerol influenciou, mesmo que discretamente, a resistência à corrosão do eletrodepósito de zinco. É sugerido que a morfologia dos eletrodépósitos esteja relacionada com a elevação da resistência à corrosão. O glicerol, possivelmente adsorvido na superfície do depósito, limitou o crescimento dos grãos iniciais (MULLER *et al.* 1997 & PARK *et al.* 1998), favorecendo o refinamento e compactação das partículas de zinco formadas (essa constatação será discutida também no tópico 5.3.1 mostrada através das Figuras 22 e 23). Com isso, a área exposta ao meio corrosivo é menor quando os grãos de zinco estão com maior grau de empacotamento. Este mesmo comportamento foi observado em trabalhos anteriores (PEREIRA *et al.* 2006 & LEHR *et al.* 2012).

Em seguida foram avaliadas as taxas de corrosão para cada teor de glicerol adicionado ao banho de eletrodeposição em função do tempo de imersão e estão indicados na Tabela 11.

Tabela 11: Dados de taxa de corrosão em função do tempo de imersão

TEMPO DE IMERSÃO	14 h	11 h	8 h	5 h
TEOR GLICEROL mol/L	TAXA CORROSÃO (mm/ano)			
0	0,429	0,39	0,231	0,185
0,03	0,401	0,373	0,230	0,158
0,07	0,390	0,370	0,203	0,143
0,14	0,381	0,353	0,198	0,126
0,27	0,349	0,318	0,187	0,117
0,55	0,345	0,314	0,185	0,111
0,82	0,334	0,315	0,172	0,087

A Figura 18 mostra graficamente o comportamento das taxas de corrosão em função do tempo de imersão.

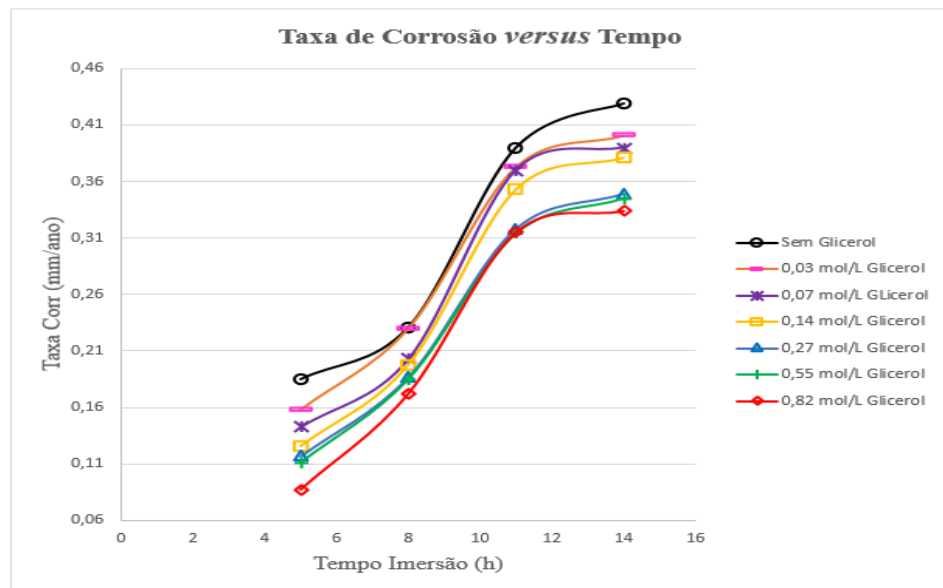


Figura 18: Comportamento dos dados da taxa de corrosão em função do tempo de imersão para todas as concentrações do glicerol

Com relação ao comportamento da taxa de corrosão em função do tempo de imersão, pode-se avaliar que nos intervalos entre 5 – 8h e 8 – 11h houve um acentuado aumento na taxa de corrosão. Com relação ao intervalo de 11 – 14h observou-se um discreto aumento da taxa. Estas observações sugerem que o comportamento da taxa de corrosão com o tempo não é contínuo, podendo variar no decorrer do ensaio, a depender do tempo de imersão.

5.2.2 Análise das Regiões Ativa, Passiva e Transpassiva – Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A Figura 19 mostra a curva de polarização potenciodinâmica do eletrodepósito de Zn a partir de uma solução contendo NaOH 2,0 mol/L.

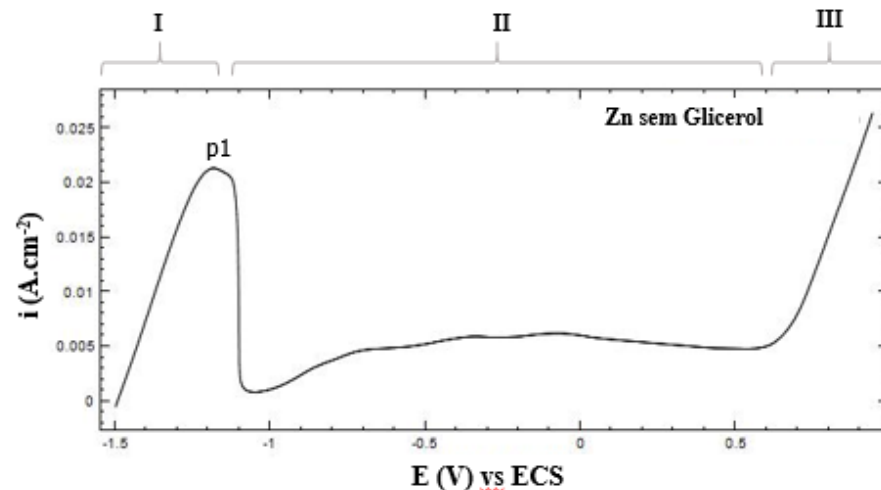


Figura 19: Curva de polarização potenciodinâmica para um depósito de zinco, sem glicerol, a partir de uma solução NaOH 2 mol/L. Velocidade de varredura de 10 mV/s

Esta curva indica três processos distintos que acontecem na superfície do revestimento de zinco ao longo da varredura, são eles: dissolução ativa, passivação e a transpassivação. Na região I da Figura 19 ocorre inicialmente a dissolução ativa do depósito, pois como pode se observar há um aumento da densidade de corrente com a elevação do potencial na direção anódica até um pico (p1), a partir do qual forma-se um filme passivo levando a inibição da dissolução que compreende a região II, denominada de região passiva. A presença desse filme inibe o processo de dissolução do metal resultando na diminuição acentuada da densidade de corrente a partir deste valor de potencial. O pico p1 é denominado de pico de transição ativo/passivo. Na região III observa-se que a densidade de corrente e conseqüentemente o processo de dissolução volta a aumentar significativamente devido o rompimento do filme passivo, conseqüência da aplicação de potenciais anódicos maiores. Essa região é conhecida como transpassiva, e o potencial a partir do qual passa a ocorrer a elevação significativa da densidade de corrente é conhecido como potencial de transpassivação.

Na Figura 20 estão representadas as curvas de polarização potenciodinâmica dos depósitos de Zn, obtidas a partir dos banhos com 0,03 M e 0,82 M do aditivo e na ausência do glicerol.

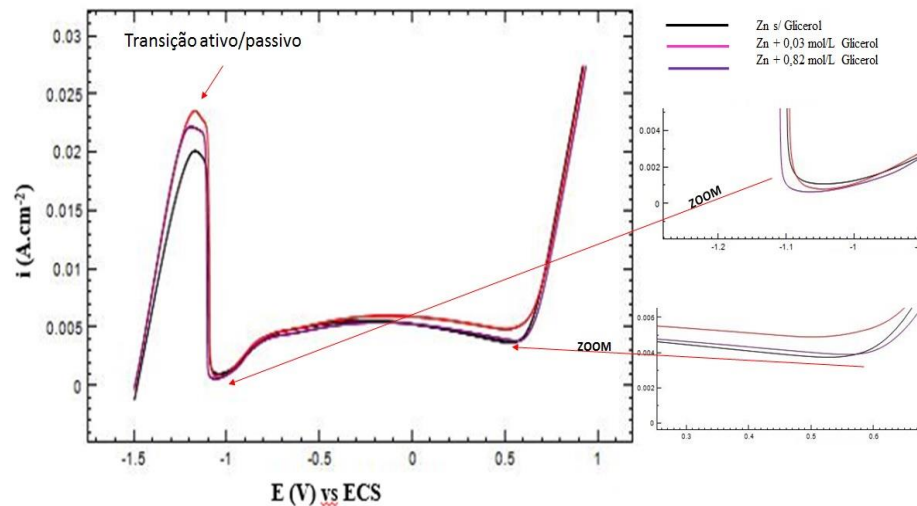


Figura 20: Curvas de polarização potenciodinâmica dos depósitos de zinco na ausência e com 0,03M e 0,82 M de glicerol, a partir de uma solução NaOH 2 M. Velocidade de varredura de 10 mV/s

A partir da Figura 20 é possível ver que o pico de densidade de corrente na transição ativo/passivo, aumentou na presença do glicerol, indicando que a adição do glicerol ao banho eletrolítico dificultou a formação do filme passivo. Com relação à densidade de corrente na região passiva e ao potencial de transpassivação – representado pelo potencial em torno de 0,6 V vs. ECS para os teores de aditivo analisados observou-se que a presença do mesmo praticamente não alterou esse parâmetro. Assim os resultados mostrados na Figura 20 indicaram, portanto, que a adição do glicerol ao banho, nos teores analisados, não alterou significativamente a capacidade protetora do filme passivo do depósito de zinco. Na Tabela 12 estão reunidos os dados de potenciais e densidades de corrente dos picos de transição ativo/passivo, p_1 , para todos os teores analisados do aditivo.

Tabela 12: Dados de densidade de corrente e potencial no pico de transição ativo/passivo

Banho	Glicerol,		
	mol/L	i , A/cm ²	E, v
A	0	0,0200	-1,18
B	0,03	0,0235	-1,18
C	0,07	0,0222	-1,18
D	0,14	0,0220	-1,14
E	0,27	0,0228	-1,11
F	0,55	0,0200	-1,24
G	0,82	0,0220	-1,18

5.2.3 Obtenção da Resistência à Polarização (R_p) Através das Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Resistência à polarização é um indicativo do quanto o revestimento resiste à corrosão, ou seja, quanto maior for este parâmetro, significa que mais inerte é o material frente ao meio corrosivo em questão. A Tabela 13 faz um resumo dos valores máximo, mínimo e médios de R_p em função do teor de glicerol adicionado, comparando os revestimentos contendo 0,07 M; 0,27 M e 0,82 M com o depósito obtido sem aditivo. Observou-se que para teores abaixo de 0,27 M de glicerol os valores de R_p foram muito próximos, considerados dentro da margem de erro, mas a partir deste teor de aditivo houve uma melhora significativa desse parâmetro, indicando que o aditivo contribuiu para melhorar a proteção contra a corrosão do revestimento de zinco. Estes resultados estão coerentes com os valores das taxas de corrosão, obtidas no ensaio de perda de massa, discutidos no tópico 5.2.1.

Tabela 13: Dados de R_p na ausência e em três teores analisados do glicerol

Banho	Glicerol mol/L	R_p (Ohm)		
		Máx	Mín	Méd
A	0	134	106	119,6
C	0,07	152,8	132,3	143,1
E	0,27	181,2	156,1	168,7
G	0,82	223,7	201,7	212,3

A Figura 21 representa graficamente os resultados de R_p , mostrados na Tabela 13.

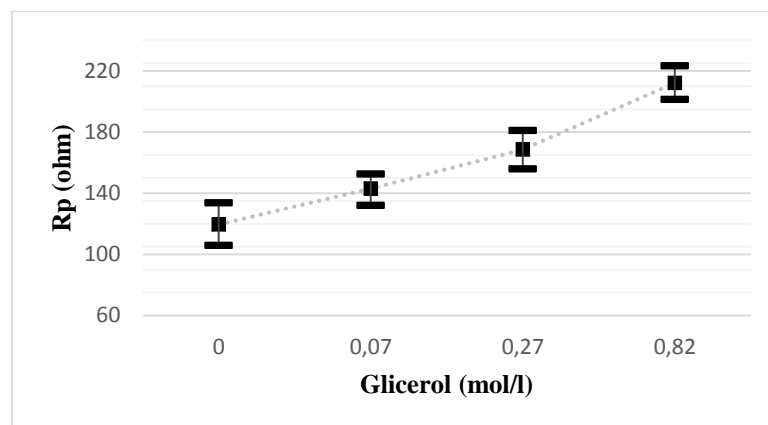


Figura 21: Gráfico mostrando valores de máximo, mínimo e média de R_p versus glicerol adicionado ao banho

5.3 AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA DOS ELETRODEPÓSITOS

5.3.1 Estudo da Morfologia do Depósito – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 22 e 23 mostram as micrografias do revestimento de 15 μm de espessura, obtidas através do MEV em ampliações de 500X e 1000X respectivamente, dos eletrodepósitos contendo três concentrações diferentes do glicerol (B - 0,03; E - 0,27 e G - 0,82 mol/L) mais o banho na ausência do aditivo (A - 0,00 mol/L).

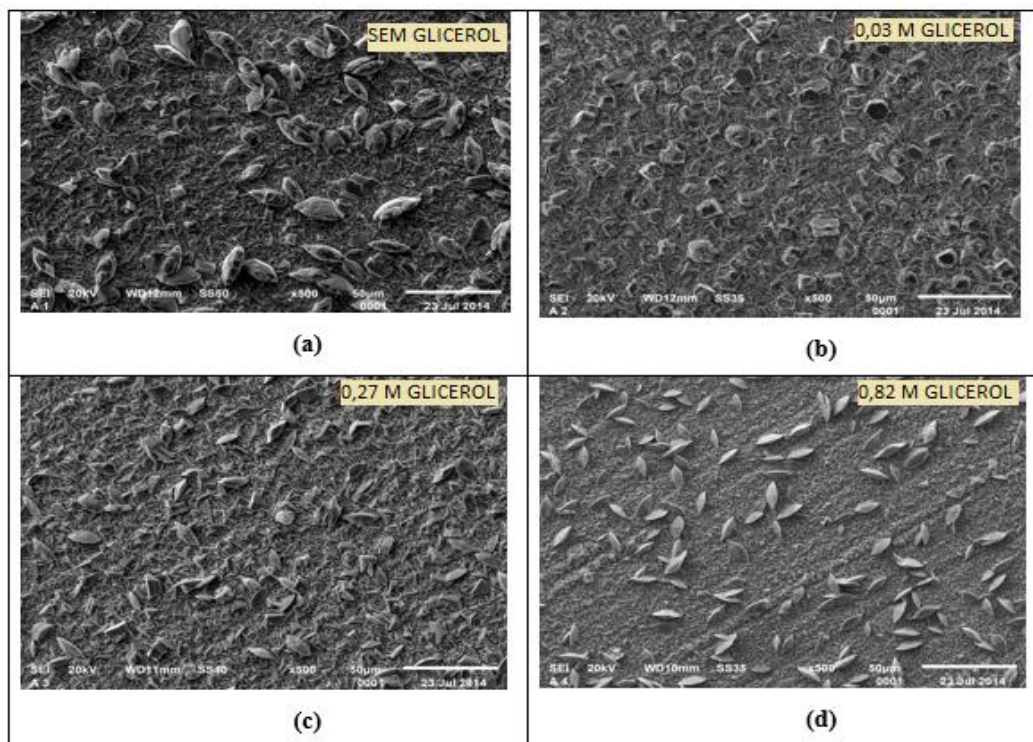


Figura 22: MEV do Zn eletrodepositado em aço AISI 1020. Banhos: (a) A; (b) B; (c) E; (d) G. Ampliação de 500X, 15 μm de espessura e tempo de eletrodeposição 54 min

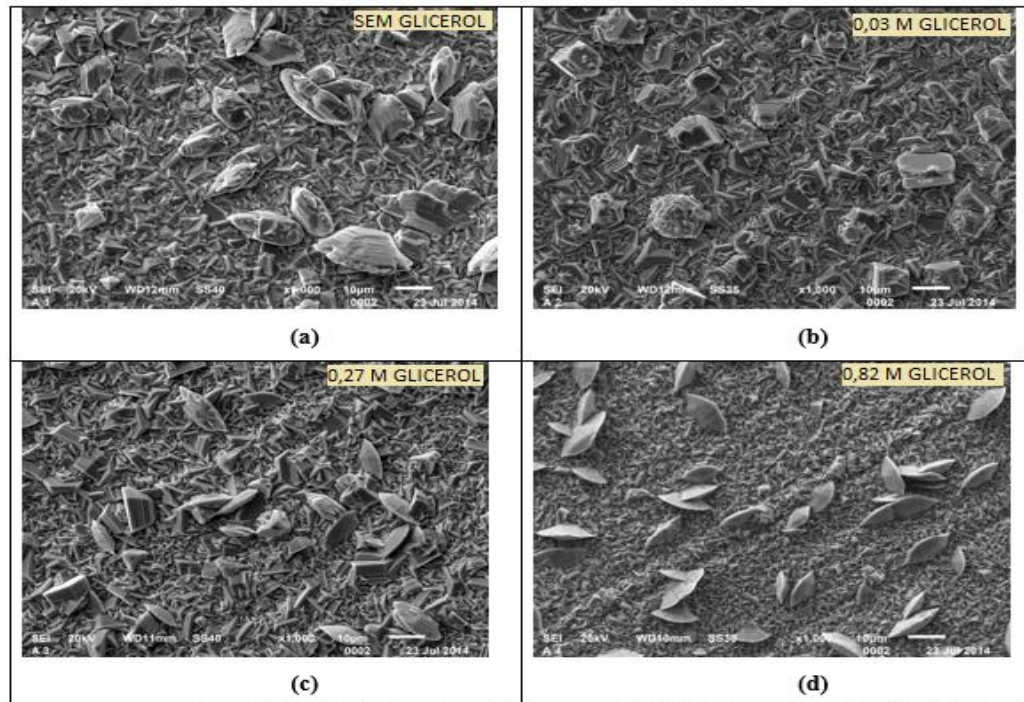


Figura 23: MEV do Zn eletrodepositado em aço AISI 1020. Banhos: (a) A; (b) B; (c) E; (d) G. Ampliação de 1000X, 15 µm de espessura e tempo de eletrodeposição 54 min

É possível observar na Figura 23 (a) que na ausência de glicerol formaram-se grãos maiores e irregulares em tamanho e formato, tanto na camada mais interna, como na camada mais superficial. Com a adição de $0,82 \text{ gL}^{-1}$ do glicerol formaram-se grãos de formato e tamanho com maior regularidade. Essa morfologia é muito semelhante aos eletrodepósitos de Zn preparados a partir de um banho de sulfato de zinco com bis (2-etil-hexil) sulfossuccinato de sódio como aditivo (LEHR & SAIDMAN, 2012).

A Figura 24 compara os eletrodepósitos obtidos com os banhos sem o glicerol para os dois tempos de eletrodeposição (17 min e 54 min), numa ampliação de 1000X.

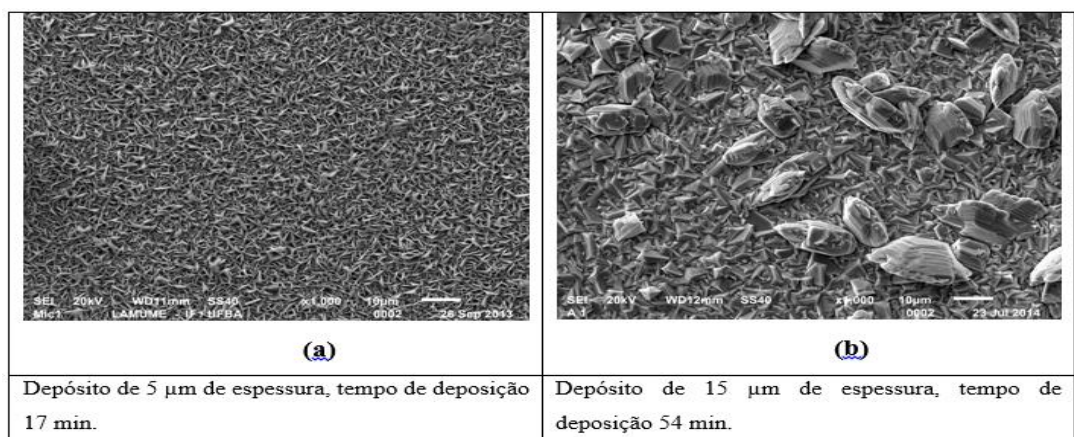


Figura 24: Comparação dos eletrodepósitos na ausência do glicerol, com espessura de 5 µm (a) e 15 µm (b), ambos com ampliação de 1000X, indicando a presença de camadas diferentes na figura (b)

Ao observar a Figura 24, foi constatado a existência de camadas distintas no depósito mais espesso, uma mais interna com grãos menores e mais compactos e outra mais superficial com grãos cerca de 30 vezes maiores e mais espaçados, com formato de plaquetas e dimensões da ordem de 0,5 μm para os mais internos e os maiores cerca de 15 μm , ou seja, a medida que o tempo de deposição aumentou, novas camadas, com grãos maiores se formaram.

Ao analisar as Figuras 22 e 23, é visivelmente claro que a morfologia do filme formado é dependente da concentração de glicerol. O que sugere que a resistência à corrosão também possa estar relacionada com a morfologia do depósito. É possível observar na camada mais interna do depósito de 15 μm (Fig. 23 d) que o incremento de glicerol provocou o refino e compactação dos grãos. Provavelmente o glicerol tenha sido adsorvido na superfície do depósito, limitando o crescimento dos grãos, resultando em um depósito mais compacto e regular, com menos área exposta ao meio corrosivo o que promove a elevação da resistência à corrosão. Esta constatação está coerente com os resultados do ensaio de perda de massa, discutido no tópico 5.2.1, onde o incremento do glicerol ao banho eletrolítico elevou a resistência à corrosão do revestimento de zinco.

5.3.2 Caracterização do Eletrodepósito – Difração de Raios X (DRX)

A Figura 25 mostra os difratogramas dos depósitos de zinco, obtidos a partir da técnica de Difração de Raios X, na ausência (banho A) e presença do glicerol (banhos D, E e G).

A presença do elemento carbono na estrutura dos revestimentos metálicos favorece o aparecimento de estruturas amorfas (CALLISTER, 2008), que pode aumentar a resistência à corrosão do material. Estes difratogramas mostraram semelhança entre os picos identificados, onde observam-se a presença de picos finos, característicos de estrutura cristalina. Está claro na Figura 25 (a) que, o pico Zn (002) foi mais intenso que nos outros difratogramas obtidos na presença deste aditivo. No entanto, esta observação não é suficiente para afirmar que a adição do glicerol ao banho de deposição, nos teores estudados, influenciou na estrutura dos eletrodepósitos. Apesar da presença do elemento carbono no aditivo glicerol e a possível adsorção do mesmo na superfície do depósito, este elemento não foi capaz de alterar a estrutura de cristalina para amorfa, nem mesmo induziu o aparecimento de fases diferentes no revestimento. Provavelmente a melhora na resistência à corrosão dos eletrodepósitos com o incremento do glicerol não esteja relacionada com o grau de cristalinidade do revestimento.

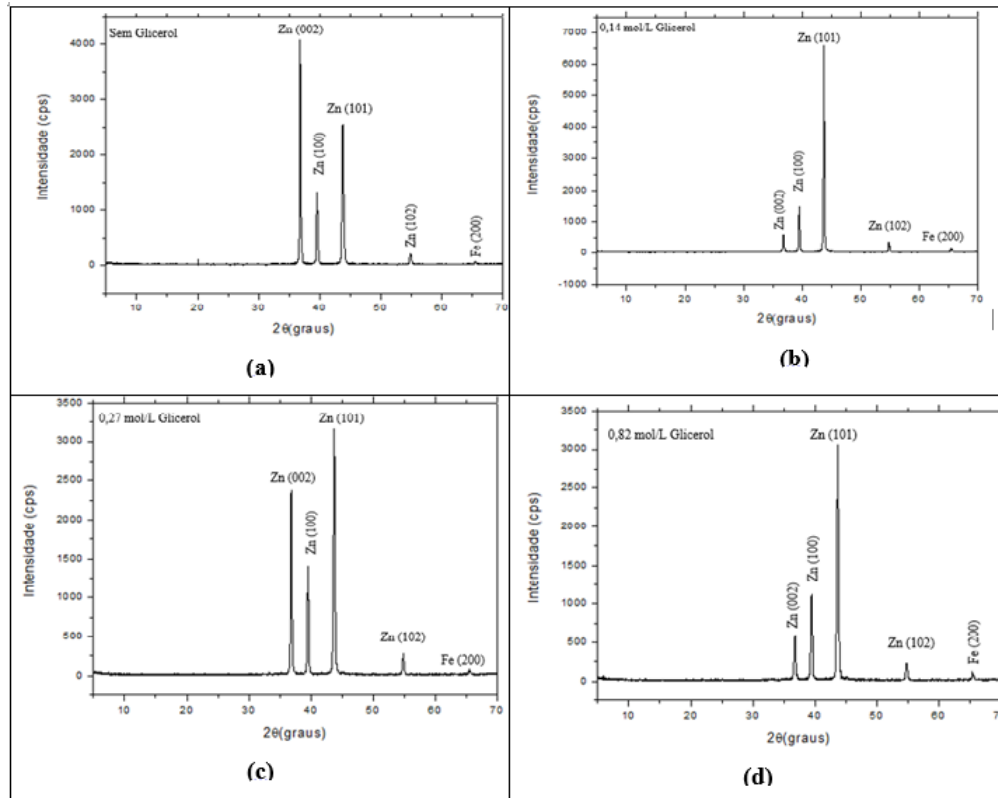


Figura 25: Difratomogramas dos revestimentos obtidos na presença de 0,14 M; 0,27 M; 0,82 M e na ausência do glicerol

Outro parâmetro também avaliado a partir dos picos obtidos com DRX foi a tensão de compressão da microestrutura dos depósitos. O valor da microtensão foi estimado usando o método de Williamson-Hall, em que o efeito da tensão e do tamanho de partícula na meia largura e meia altura do pico são aditivas e expressa pela Equação 6.

$$\frac{w \cdot \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{\varepsilon \cdot \sin(\theta)}{\lambda} \quad \text{Eq. 6 (CULLITY & STOCK, 2001)}$$

Onde:

W é a soma da metade da largura e metade da altura

Θ é o ângulo de difração

D é o tamanho do grão

K é o fator de forma, assumido como 0,9

λ e o comprimento de onda da radiação (0,15405 nm)

ε é a tensão de compressão

Estudos realizados nesta área afirmam que a tensão de compressão na superfície aumenta a resistência à corrosão em comparação com tensões de tração (MISHRA & BALASUBRAMANIAM, 2004). Portanto uma microtensão de compressão mais elevada do depósito pode estar relacionada a uma taxa de corrosão inferior.

A Tabela 14 mostra os valores obtidos para o parâmetro ϵ , onde, o sinal negativo indica a tensão de compressão dos depósitos de zinco. A partir destes resultados pode-se afirmar que o glicerol não afetou claramente este parâmetro, indicando que a resistência à corrosão do zinco não está associada ao efeito do aditivo sobre a tensão de compressão do depósito.

Tabela 14: Valores calculados de tensão de compressão dos depósitos, a partir da DRX

Banho	Teor Glicerol ml/l	Teor Glicerol mol/l	Tensão de compressão, ϵ
A	0	0	-0,0027
B	2,5	0,03	-0,0020
C	5	0,07	-0,0025
D	10	0,14	-0,0019
E	20	0,27	-0,0027
F	40	0,55	-0,0022
G	60	0,82	-0,0027

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho fez um estudo do revestimento de zinco, obtido por meio de eletrodeposição em substrato de aço carbono AISI 1020. O glicerol atuou como aditivo adicionado ao banho de eletrodeposição. Ensaio físicos e eletroquímicos foram utilizados para avaliar o efeito desse composto com relação a eficiência de deposição, resistência à corrosão e caracterização da microestrutura do eletrodépósito, em um meio corrosivo de NaCl. Seis banhos contendo teores de 0,03 M a 0,82 M do glicerol foram comparados com o banho na ausência do aditivo e as conclusões obtidas com essas avaliações foram as seguintes:

Eficiência de Deposição

A presença do glicerol, em todos os teores estudados, no banho eletrolítico influenciou negativamente o processo de deposição do zinco. A tendência decrescente, se deve ao fato de o glicerol possivelmente ter sido adsorvido ao depósito no momento da eletrodeposição, comprometendo na eficiência do processo. A diminuição da condutividade do banho com o incremento do glicerol pode estar relacionado com a diminuição na eficiência de deposição.

Deposição Potenciodinâmica

A avaliação do processo eletroquímico de deposição e dissolução do revestimento de zinco mostrou que a deposição do zinco acontece em duas etapas distintas, indicadas nas curvas por dois picos de densidade de corrente na região catódica.

As curvas Potenciodinâmicas obtidas com banhos eletrolíticos na ausência dos íons de Zn (banhos denominados ‘branco’), indicaram que paralelamente à reação de redução do cátion metálico, acontece uma reação de evolução de hidrogênio. Esta reação compete com a reação catódica e foi influenciada discretamente pela presença do aditivo adicionado ao banho.

Curvas Potenciodinâmicas obtidas com banhos em diferentes concentrações do aditivo, mostraram que o glicerol afetou a taxa de deposição do zinco. Esta conclusão foi feita a partir da comparação dos picos de densidade de corrente no ramo catódico das curvas, em que, nos

banhos contendo o glicerol estes picos foram menos intensos. Esta observação foi coerente com os resultados de eficiência de deposição galvanostática e se deve possivelmente, a adsorção do aditivo na superfície do revestimento que comprometeu o processo de deposição.

Perda de Massa

Esse ensaio indica a velocidade de corrosão da película de zinco num meio corrosivo contendo cloreto. Os resultados mostraram que os depósitos obtidos na presença do glicerol foram satisfatórios. As velocidades de corrosão decresceu, discretamente, à medida que a concentração do aditivo aumentou e, a partir do banho de concentração 0,27 mol/L de glicerol os resultados da taxa de corrosão ficaram dentro da margem de erro em todos os tempos de imersão avaliados. No ensaio com 5h de imersão o banho com o maior teor do glicerol (0,82 mol/L) apresentou uma taxa de corrosão abaixo e fora da margem de erro com relação às outras concentrações avaliadas. Foi sugerido que a morfologia dos eletrodepósitos esteja relacionada com a elevação da resistência à corrosão. O glicerol, possivelmente adsorvido na superfície do depósito, limitou o crescimento dos grãos iniciais, favorecendo o refinamento e compactação das partículas de zinco formadas, com isso, a área exposta ao meio corrosivo é menor quando os grãos de zinco estão com maior grau de empacotamento.

Análise das Regiões Ativa, Passiva e Transpassiva

As curvas obtidas para avaliar estas três regiões indicaram que o pico de densidade de corrente na transição ativo/passivo, aumentou na presença do glicerol, indicando que a adição do glicerol ao banho eletrolítico dificultou a formação do filme passivo, entretanto não alterou significativamente a capacidade protetora do filme passivo do depósito de zinco.

Resistência à Polarização (R_p)

O cálculo da R_p a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas mostraram que para teores abaixo de 0,27 M de glicerol os valores de R_p foram muito próximos, considerados dentro da margem de erro, mas a partir deste teor de aditivo há uma melhora significativa desse parâmetro, indicando que o aditivo contribuiu para melhorar a proteção contra a corrosão do

revestimento de zinco. Estes resultados foram coerentes com os valores das velocidades de corrosão, obtidas no ensaio de perda de massa.

Morfologia do Depósito

As micrografias resultantes do ensaio de MEV revelaram que o aumento do tempo de eletrodeposição possibilitou a formação de camadas distintas no depósito mais espesso, uma mais interna com grãos menores e mais compactos e outra mais superficial com grãos cerca de 30 vezes maiores e mais espaçados, com formato de plaquetas e dimensões da ordem de 0,5 μm para os mais internos e os maiores cerca de 15 μm , ou seja, a medida que o tempo de deposição aumentou, novas camadas, com grãos maiores foram formadas.

A morfologia do filme formado dependeu da concentração de glicerol. O que sugere que a resistência à corrosão também pode estar relacionada com a morfologia do depósito. O incremento de glicerol provocou o refino e compactação dos grãos. Provavelmente o glicerol adsorvido na superfície do depósito, limitou o crescimento dos grãos, resultando em um filme mais compacto e regular, com menos área exposta ao meio corrosivo. Esta constatação foi coerente com os resultados do ensaio de perda de massa, discutido no tópico 5.2.1, onde o incremento do glicerol ao banho eletrolítico elevou a resistência à corrosão do revestimento de zinco.

Difração de Raios X

Os difratogramas mostraram semelhança entre os picos identificados, foi observado a presença de picos finos, característicos de estrutura cristalina. Apesar da presença do elemento carbono no aditivo e a possível adsorção do mesmo na superfície do depósito, este elemento não foi capaz de alterar a estrutura de cristalina para amorfa, nem mesmo induziu o aparecimento de fases diferentes no revestimento. Provavelmente a melhora na resistência à corrosão dos eletrodepósitos com o incremento do glicerol não esteja relacionada com o grau de cristalinidade do revestimento. Avaliação da tensão de compressão também mostrou que o aditivo não alterou de forma clara este parâmetro no depósito de zinco e portanto a resistência à corrosão não está relacionada a esse efeito.

7 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. R. H. DE, BARBANO, E. P., CARVALHO, M. F. DE, CARLOS, I. A., SIQUEIRA, J. L. P., BARBOSA, L. L. “Electrodeposition of copper–zinc from an alkaline bath based on EDTA.” *Surface and Coating Technology* . vol. 206 (2011) p 95.

AMBLARD, J.; MAURIN, G.; WIART, R. “Electrocrystallisation Aspect Fondamentaux. *Techniques L’ingenieur*.” Paris. vol 3. (1978), pp 1-23.

AMURUDIN A.; THIERRY D., “Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers in steel as substrates for automotive coatings” (1995), p. 6175.

AWWARF. “Internal Corrosion of Water Distribution Systems.” *Cooperative Research Report*. Denver, CO, (1996). p. 586.

BARBOSA, L.L., OLIVEIRA, G.M., CARLOS, I.A., submitted to *Surf. Coat. Technol.* (2005).

BERGSTRESSER, T. R., MERCHANT, H. D. “Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits.” *The Minerals, Metals & Materials Society*, (1995).

BIDDULPH C. P. “Choosing the best process for your operation” *Zinc Electroplating Inc*, (2011).

BOTO, K. “ORGANIC ADDITIVES IN ZINC ELECTROPLATING.” *Department of Defence, Materials Research Laboratories, Ascot Vale, Vic. 3032 (Australia)*. *Electrodeposition and Surface Treatment*, Vol. 3 (1975) p 77 - 95

BRENER A., "Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice", Academic Press (1963).

BROGGI, R.L. Masters dissertation (Supervisor I.A. Carlos), UFSCar, (2005).

BUENO, A.H.S., MOREIRA, E.D., GOMES, J.A.C.P. "Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in na API grade steel." *Engineering Failure Analysis* (2013).

CALLISTER, Jr. W. D., "Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução". 7º edição. Rio de Janeiro: LTC, (2008).

CARCEL, B., SAMPEDRO, J., RUESCAS, A., TONEU, X. "Corrosion and wear resistance improvement of magnesium alloys by laser cladding with Al-Si." *Physics Procedia*. Vol. 12 (2011) p 353–363.

CARLOS, I. A., ALMEIDA, M. R. H. DE. "Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper–zinc films from a non-cyanide bath." *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 562 (2006) p. 153–159.

CARLOS, I. A., MALAQUIAS, M. A., OIZUMI, M. M., MATSUO, T. T. "Study of the influence of glycerol on the cathodic process of lead electrodeposition and on its morphology." *Journal of Power Sources*. Vol. 92 (2001) p 56-64.

CARVALHO, M. F., BARBANO, E. P., CARLOS, I. A. "Influence of disodium ethylenediaminetetra acetate on zinc electrodeposition process and on the morphology, chemical composition and structure of the electrodeposits." *Electrochimica Acta*. (2013).

CARVALHO, M. F., RUBIN, W., CARLOS, I. A. "Study of the influence of the polyalcoholmannitol on zinc electrodeposition from an alkaline bath." *Journal of Applied Electrochemistry* vol. 40 (2010) p 1625.

CINCA, N., GUILMANY, J. M., "Thermal spraying of transition metal aluminides: an overview." *Intermetallics*. Vol. 24 (2012) p 60–72.

CULLITY, B.D., STOCK, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. Prentice-Hall Inc., (2001). p 167.

DELAUNOIS, F., TOSAR, F., VITRY, V. "Corrosion behaviour and biocorrosion of galvanized steel water distribution systems." *Metallurgy Lab. Bioelectrochemistry* (2012).

DESPIÉ, A. R., BOCKRIS, J. O'M; CONWAY, B. E., YEAGER, E. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; "Deposition and dissolution of metals and alloys." Part B. Mechanism, Kinetics, Texture and Morphology; Publisher: Plenum Press New York, NY, (1983), Vol. 7.

ELIAZ, N., SHACHAR, A., TAL, B., ELIEZER, D. "Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels." *Engineering Failure Analysis*. (2000).

FAYALA, I., DHOUBI, L., NÓVOA, X. R., OUEZDOU, M. B. "Effect of inhibitors on the corrosion of galvanized steel and on mortar properties". *Cement & Concrete Composites* (2012).

FRATESI, F., RUFFINI, N., MALAVOLTA, M. BELLEZE, T. *Surf. Coat. Technol.* 157 (2002) 34.

FONTANA, M. G., GREENE, N. D. "Corrosion Engineering." 2° ed. Ohio. Ed. McGraw-Hill. (1978).

GALVANI, F., CARLOS, I. A. "The Effect of the Additive Glycerol on Zinc Electrodeposition on Steel." Metal Finish. Vol. 2 (1997) p 70.

GEMELLI, E. "Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização." Rio de Janeiro. Ed. LTC. (2001).

GENTIL, V. "Corrosão." 3° ed. Ed. LTC. (1996).

HAMID, Z. A., AAL, A. A., HASSAN, H. B., SHAABAN, A. "Process and performance of hot dip zinc coatings containing ZnO and Ni-Punder layers as barrier protection." Applied Surface Science vol. 256 (2010) p 4166–4170.

HOCH, R.. "Manual de Pintura Industrial e Elementos de Pintura Imobiliária Profissional." RJ, (2006).

IZAKI, M., OMI, T. J. Electrochem. Soc. Vol. 143 (1996) p 53.

JERVIS, R. E., KRISHNAN, S. S. "Kinetic isotopic exchange studeis of metal ion substitution in EDTA chelates." Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. vol. 29 (1967) p 97.

JOHN, C. "Laser Processing of Engineering Materials." (2005), p 296-326.

KIM, J. H., KIM, M. C., PARK, C. G. "Evaluation of functionally graded thermal barrier coatings fabricated by detonation gun spray technique." *Surf. Coat. Technol.* vol. 168 (2003) p 275–280.

KENNY, E. D. "Avaliação do desempenho anticorrosivo do galvalume e do aço galvanizado após exposição em ambientes de elevada agressividade." *Colóquio Nacional de Corrosão Atmosférica*, set (1994), IPT-ABRACO, SP, 1994.

KUN-HU WU, LI-QUN ZHU, WEI-PING LI, HUI-CONG LIU "Effect of Ca^{+2} and Mg^{+2} on corrosion and scaling of galvanized steel pipe in simulated geothermal water." *Corrosion Science* (2010).

LEHR, I. L., SAIDMAN, S.B. "Influence of sodium bis (2-ethyl hexyl) sulfosuccinate (AOT) on zinc electrodeposition". *Applied Surface Science*. Vol. 258 (2012) p 4417–4423.

MEI, Z., GUO, L. F., YUE, T. M. "The effect of laser cladding on the corrosion resistance of magnesium ZK 60/Si C composite." *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 161 (2005) p 462–466.

MENDEZ, S., ANDREASEN, G., SCHILARDI, P., FIGUEROA, M., VAZQUEZ, L., SALVAREZZA, R. C., ARVIA, A. J. *Langmuir*. Vol. 14 (1998) p 2515-2524.

MIHM, S., DUDA, T., GRUNER, H., THOMAS, G., DZUR, B. "Method and process development of advanced atmospheric plasma spraying for thermal barrier." *J Therm Spray Technol*. Vol. 21 (2012) p 400–408.

MISHRA, R., BALASUBRAMANIAM, R. *Corrosion Science*. 46 (2004) 3019.

MOLENAAR, A., BAKKER, J.W.G. DE. “Autocatalytic deposition of tin.” *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 136, (1989), p 378.

MOONEY T., “Electroplated Coatings Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection”. Vol 13A, *ASM Handbook*, ASM International, (2003), p 772–785.

MORÓN, L.E., MÉNDEZ, A., CASTAÑEDA, F., FLORES, J. G., ORTIZ-FRADE, L., MEAS, Y., TREJO, G. “Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure.” *Surface and Coatings Technology*. Vol. 205, (2011), p 4985-4992.

MORDECHAY SCHLESINGER AND MILAN PAUNOVIC “Modern Electroplating.” Fifth Edition Edited by Copyright (2010) John Wiley & Sons, Inc.

MOUANGA, M., BERÇOT, P., “Comparison of Corrosion Behaviour of Zinc in NACL and in NAOH Solutions”; PART II: ELECTROCHEMICAL ANALYSES, *CORROS. SCI*. Vol. 52 (2010), p 3993–4000.

MULLER C.; M. SARRET; M. BENBALLA, “Complexing agents for a Zn–Ni alkaline bath”. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 519 (2002) , p.85–92.

NACE. ‘Corrosion Engineer’s Reference Book’. 3º Edição (2002) p 111.

NUNES, L. P., “Fundamentos de Resistência à Corrosão.” Editora Interciência, IBP ABRACO, (2007).

OLIVEIRA, G. M., BARBOSA, L. L., BROGGI, R. L., CARLOS, I. A. "Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films." *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 578 (2005) p 151.

OLIVEIRA, G. M., CARLOS, I. A. "Silver-zinc electrodeposition from a thiourea solution with added EDTA or HEDTA." *Electrochimica Acta*. Vol. 54 (2009) p 2155.

OSBORNE, K. "Metal Protection Ltd." Auckland, with editing by John Packer, (1999).

PANOSSIAN, Z. "Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas". Vol. 1 (1993), p. 2- 3.

PARK H., et al., "The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings". *Electrochemistry and Corrosion Science*, vol. 40 (1998), p. 525–545.

PARTHASADAY, N.V. "Practical Electroplating Handbook" Prentice-Hall, Engle-wood Cliffs, NJ, (1989).

PEDROZA, G. A. G., SOUZA, C. A. C., CARLOS, I. A., ANDRADE LIMA, L. R. P. "Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc–nickel electrodeposits on carbon steel." *Surface & Coatings Technology*. Vol. 206 (2012) p 2927–2932.

PEDROZA, G.A.G., SOUZA, C.A.C. DE, JESUS, M.D. DE, ANDRADE LIMA, L.R.P. DE, RIBEIRO, D.V. " Influence of formic acid on themicrostructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings by electrodeposition". *Surface & Coatings Technology*. Vol. 307 (2014) p 1937–1945.

PEREZ, N. "Electrochemistry and Corrosion Science." Kluwer. Boston (2004).

PERROT, P., FOCT, J., REUMONT, G. "Interpretation of the role of silicone on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics." *Scripta Metall. Mater.* Vol. 28 (1993) p 1195.

PEREIRA, M. S., BARBOSA, L. L., SOUZA, C. A. C., MORAES, A. C. M., CARLOS, I. A. "The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath." *Journal of Applied Electrochemistry.* Vol. 36 (2006) p 727–732.

PRICE, G. D. S., CHARLES, J. A. *Journal. Iron Steel Inst.* (1973) Dec.

POGREBOVA, I. S., KOZLOVA, I. A., PURISH, L. M., GERASIKA, S. E., TUOVINEN, O. H. "Mechanism of inhibition of corrosion of steel in the presence of sulfate-reducing bacteria." *Mater. Sci.* Vol. 37 (2001) p 5.

RABIEI, A., MUMM, D. R., HUTCHINSON, J. W., SCHWEINFEST, R., RUHLE, M., EVANS, A. G. "Microstructure, deformation and cracking characterization of thermal spray ferrous coatings." *Mater. Sci. Eng.* Vol. 269 (1999) p 152–165.

RIEDER, E.S.; BRUSAMARELLO, V.; BIANCHI, A.L; BALBINOT A. "Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica do Estado do RS." *Revista Matéria.* Vol. 14, (2009) p. 1000 – 1014.

RODRIGUEZ, R. M. H. P., PAREDES, R. S. C., WIDO, S. H., CALIXTO, A. "Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by arc spray." *Surf. Coat. Technol.* Vol. 202 (2007) p 172–179.

RODRIGUEZ, B. B., HASSEI, A. W. "Electrochemical Nucleation and Growth of Gold on Embedded Rhenium Nanowires." *Journal Electrochemistry and Plating Technology*. (2008).

SANDLIN, R. W. "Galvanizing characteristics of diferente types of steel." *Wire Prod.* vol. 16 (1941) p 28.

SCHILARDI, P.; MENDEZ, S.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. *Langmuir*. Vol. 14 (1998) p 4308-4314.

SCHWARZACHER, W. *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 8, (1999) p 20.

SCHOFIELD, M. J. "Corrosion" *British Corrosion Journal. Industrial. Corrosion Science and Technology*, vol. 253 (2001).

SHIBLI, S. M. A., MANU, R., BEEGUM, S. "Studies on the influence of metal oxides on the galvanic characteristics of hot-dip zinc coating." *Surface & Coatings Technology*. Vol. 202 (2008) p 1733–1737.

SHIBLI, S. M. A. MANU, R. "Development of zinc oxide-rich inner layers in hot-dip zinc coating for barrier protection." *Surf. Coat. Technol.* Vol. 197 (2005) p 103.

SILVA G. P.; FREIRE N. S.; MATOS D. E.; CORREIA A. N.; LIMA NETO P., "Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos". *Química Nova*, vol. 29 no. 1 (2006).

SIQUEIRA, J. L. P., CARLOS, I. A. "The effect of sorbitol on the morphological characteristics of lead–tin films electrodeposited from an alkaline bath." *Journal of Applied Electrochemistry*. (2007).

SPERB, A. L., "Caracterização das Ligas Zn-Ni Eletrodepositadas a partir de Soluções de Cloreto." Dissertação de Mestrado Eng. Escola de Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS. Porto Alegre, RS – Brasil. (2001)

TELLES, Pedro C. Silva. "Tubulações Industriais: Materiais, Projeto, Montagem." Editora LTC, RJ, 10ª Edição, 2001.

VOLK, C., DUNDORE, E., SCHIERMANN, J., LECHEVALLIER, M. "Practical evaluation of iron corrosion control in a drinking water distribution system." *Water Res.* Vol. 34 (2000).

VUORISTO, P. "Thermal Spray Coating Processes *Comprehensive Materials Processing*." Vol 4, (2014) p 229-276.

WILDEN, J., JAHN, S., REICH, S., DAL-CANTON, S. "Cladding of aluminum substrates with iron based wear resistant materials using controlled short arc technology." *Surface & Coatings Technology*. Vol. 202 (2008) p 4509–4514.

WEIL, R. *Annu. Rev. Mater. Sci.* Vol. 19 (1989) p 165-182.