

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MIKARLA BAÍA DE SOUSA**

**ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Cu-Zn-Ni OBTIDA PELO PROCESSO  
DA ELETRODEPOSIÇÃO**

**CAMPINA GRANDE  
2015**

**MIKARLA BAÍA DE SOUSA**

**ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Cu-Zn-Ni OBTIDA PELO PROCESSO  
DA ELETRODEPOSIÇÃO**

**Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.**

**Orientadores: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves.  
Prof. Dr. Shiva Prasad**

**CAMPINA GRANDE  
2015**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S725e      Sousa, Mikarla Baía de.  
Estudo da caracterização da liga Cu-Zn-Ni obtida pelo processo da eletrodeposição / Mikarla Baía de Sousa. – Campina Grande, 2015.  
103 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves, Prof. Dr. Shiva Prasad".  
Referências.

1. Eletrodeposição. 2. Corrosão. 3. Planejamento Experimental.  
4. Cu-Zn-Ni. I. Alves, Jailson Nicácio. II. Prasad, Shiva. III. Título.

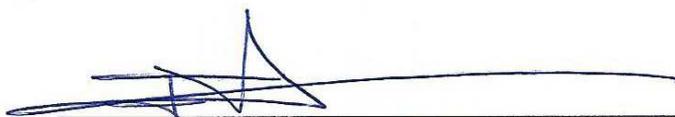
CDU 66.087.2(043)

**MIKARLA BAÍA DE SOUSA**

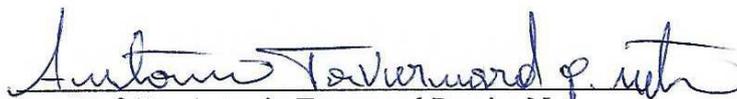
**ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Cu-Zn-Ni OBTIDA PELO PROCESSO  
DA ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 29 / 09 / 2015 , pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves  
UAEQ/CCT/UFCG – Orientador



Prof. Dr. Antonio Tavernard Pereira Neto  
UAEQ/CCT/UFCG – Examinador



Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana  
UAE/CES/UFCG - Examinador

*Dedico este trabalho aos meus pais Antônio e Socorro, que sempre me apoiaram e me incentivaram a continuar seguindo em frente, transmitindo fé, amor, determinação e coragem.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus por me permitir chegar ao fim de mais uma etapa da minha vida, me dando força, saúde, coragem e determinação para superar todos os obstáculos que encontrei e concluir este trabalho.

Aos meus pais Antônio Fideles de Sousa e Maria do Socorro Baía de Sousa, por tudo que fizeram e continuam fazendo por mim, pelo imenso amor e carinho proporcionados em todos os momentos, pelo apoio, incentivo e esforço que sempre fizeram para que eu pudesse estudar, por terem me ensinado tantas coisas... Eu tenho a certeza que Deus não poderia ter me dado maior presente do que tê-los como meus pais. Amo vocês!

À minha irmã Mylena Baía de Sousa, que sempre participou dos momentos de vitória e me incentivou nos momentos difíceis. Obrigada pelo amor incondicional e todo o esforço feito para que eu alcançasse essa vitória. Amo você!

Ao meu querido namorado Walter Belarmino da Silva Filho, por ter acreditado em meu potencial, pela sua colaboração, compreensão e por ser um verdadeiro amigo e companheiro em todos os momentos difíceis. Te amo!

Aos meus familiares, muito obrigada por sempre me incentivarem a continuar seguindo em frente e pelas sinceras palavras de força e confiança nos maus momentos.

Aos meus orientadores Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves e Prof. Dr. Shiva Prasad, que com toda dedicação e valiosos conhecimentos, me orientaram em todas as fases de execução do mestrado.

Ao Professor Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, por todos os ensinamentos e pela valiosa amizade e contribuição dada para o enriquecimento deste trabalho.

Às queridas amigas e colegas de laboratório Josiane Dantas Costa e Nathália Cristina Morais Lia Fook, por todo apoio, carinho e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada pela sincera amizade.

A todos os colegas, professores e funcionários que fazem parte do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que de alguma forma contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Corrosão (LC) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM), pela participação indispensável nesse estudo.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa), pela realização das análises de microdureza e difração de raios-x.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM), pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-x.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado.

Obrigada a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que eu conseguisse cumprir mais esta etapa da minha vida.

*“No fim tudo dá certo, e se não deu certo é porque ainda não chegou ao fim.”*

*(Fernando Sabino)*

## RESUMO

O processo de corrosão está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Uma forma de se minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais. A eletrodeposição é um método muito utilizado na obtenção de revestimentos metálicos resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico. Através da eletrodeposição é possível obter ligas metálicas, as quais são geralmente preparadas com o intuito de melhorar as propriedades dos seus constituintes iniciais. O estudo proposto tem como objetivo otimizar as variáveis de entrada (densidade de corrente e pH) e obter a liga Cu-Zn-Ni resistente à corrosão, caracterizando-a quanto à morfologia, eficiência de corrente catódica, composição da liga, microdureza e resistência à corrosão. Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga foi realizado um planejamento fatorial completo  $3^2$ . Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos. Estudou-se o processo de eletrodeposição de liga Cu-Zn-Ni sobre um cátodo, utilizando um banho contendo sulfato de cobre, sulfato de zinco, sulfato de níquel e citrato de sódio. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e em triplicata, os valores ótimos encontrados através da polarização potenciodinâmica linear foram: densidade de corrente catódica de  $30 \text{ mA/cm}^2$  e pH 6,0; com esses parâmetros foi possível alcançar um potencial de corrosão de  $-0,31949 \text{ V}$ , uma resistência à polarização de  $948090 \Omega$  e uma corrente de corrosão de  $6,4265 \text{ nA}$ . Os ensaios de impedância eletroquímica confirmaram os resultados obtidos pelos ensaios de polarização potenciodinâmica linear. A composição média deste depósito foi 56 w.t.% de Cu, 38 w.t.% de Zn e 6 w.t. % de Ni. As ligas encontradas apresentaram brilho, aderência e boa resistência à polarização e através da difração de raios-x concluiu-se que a liga obtida é cristalina. O estudo da morfologia acusou a presença de nódulos esféricos de vários tamanhos na superfície da liga. A composição química dos revestimentos parece ser o fator mais importante para a microdureza dos revestimentos, já que o experimento com maior conteúdo de zinco apresentou o valor mais elevado de microdureza, que foi de 571 HV. Estas ligas podem ter grande utilidade em várias aplicações nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, de construções civis e automobilísticas em decorrência de algumas características especiais, como alta resistência à corrosão e ao desgaste e ao baixo sobrepotencial de evolução do hidrogênio da liga Cu-Zn-Ni.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição. Corrosão. Planejamento experimental. Cu-Zn-Ni.

## ABSTRACT

The corrosion process is constantly transforming metallic materials, so that their durability and behavior no longer satisfy their goals. One way to minimize corrosion in metallic materials is to coat them with other materials. Electrodeposition is a widely used method in obtaining metallic coatings resistant to corrosion and mechanic wear. Through electrodeposition, it is possible to obtain alloys, which are generally prepared in order to improve the characteristics of their initial constituents. The proposed study has, as a goal, to optimize the input variables (current density and pH), and obtain the Cu-Zn-Ni alloy resistant to corrosion. A  $3^2$  experimental design was used to optimize the electrodeposition process. Both the input variable influence, and their possible interactions, performing less experiments as possible, were quantitatively evaluated. The electrodeposition process of the Cu-Zn-Ni on a cathode was studied, using a bath containing copper sulfate, zinc sulfate, nickel sulfate and sodium citrate. All experiments were conducted at room temperature and in triplicate. The best reached values, through linear potentiodynamic polarization, were: cathode current density of  $30 \text{ mA/cm}^2$  and pH 6.0; with those parameters, it was possible to reach a potential of  $-0.31949 \text{ V}$ , a  $948090 \text{ } \Omega$  polarization resistance, and a  $6.4265 \text{ nA}$  current density. Electrochemical impedance spectroscopy confirms the linear potentiodynamic polarization results. Its chemical composition, in average, was 56 w.t. % of Cu, 38 w.t.% of Zn, and 6 w.t.% of Ni. Those found alloys showed bright, adherence and good resistance to polarization, and, through X-ray diffraction, it is concluded that the alloy is crystalline. The morphology study pointed out the presence of spherical nodules with different sizes on the alloy surface. The chemical composition of the coatings seems to be the most important factor for the coatings microhardness, since the experiment with the highest zinc content showed the highest microhardness value, which was 571 HV. Those alloys may have great utility in many applications in chemical, oil, petrochemical, naval industries, civil construction and automobile industries, because of some special characteristics, such as high resistance to corrosion and wear, and low overpotential for hydrogen evolution reaction of the Cu-Zn-Ni alloy.

**Keywords:** Electrodeposition. Corrosion. Experimental design. Cu-Zn-Ni.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação esquemática dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem no processo de eletrodeposição. ....	27
Figura 2 - Quadro com as funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico.....	31
Figura 3 - Quadro com os acidentes com impacto ambiental contendo cianeto. ....	39
Figura 4- Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão.....	45
Figura 5- Disposição de um eletrodo de calomelano num capilar de Luggin. ....	45
Figura 6 - Esquema do sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída). ....	49
Figura 7- Modelo de superfície de resposta.....	52
Figura 8 - Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel. ....	56
Figura 9- Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.....	58
Figura 10- Representação do (a) circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução e (b) Diagrama de Nyquist correspondente.....	61
Figura 11 - Ilustração do eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição.....	67
Figura 12- Esquema da bancada para eletrodeposição.....	69
Figura 13- Esquema de montagem da célula de corrosão. ....	71
Figura 14- Potenciostato Autolab PG STATE 30. ....	72
Figura 15- Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão. ....	72
Figura 16 - Microscópio Eletrônico de Varredura.....	73
Figura 17- Microdurômetro digital.....	74
Figura 18- Difratorômetro de raios-x.....	75
Figura 19- Gráfico de pareto para o potencial de corrosão ( $E_{CORR}$ ). ....	81
Figura 20- Gráfico de pareto para a corrente de corrosão ( $I_{CORR}$ ). ....	81
Figura 21 - Gráfico de pareto para a resistência à polarização ( $R_p$ ). ....	82
Figura 22- Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente <i>versus</i> o pH tendo como resposta o potencial de corrosão.....	83
Figura 23- Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente <i>versus</i> o pH tendo como resposta a corrente de corrosão.....	83
Figura 24- Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente <i>versus</i> o pH tendo como resposta a resistência à polarização. ....	84
Figura 26- Difração de raios-x da liga Cu-Zn-Ni.....	90

Figura 27 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear da liga Cu-Zn-Ni.....	91
Figura 28- Diagramas de impedância eletroquímica da liga Cu-Zn-Ni. ....	92
Figura 29 - Modelo do circuito equivalente utilizado para as medidas de impedância.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Cu-Zn-Ni. ....	67
Tabela 2- Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial $3^2$ .....	68
Tabela 3 - Parâmetros de densidade de corrente e pH para a eletrodeposição.....	70
Tabela 4 - Resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica linear.....	77
Tabela 5 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ). ....	78
Tabela 6 - Resultados da ANOVA para a corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ). ....	79
Tabela 7 - Resultados da ANOVA para a resistência à polarização ( $R_p$ ). ....	80
Tabela 8 - Dados de eficiência de corrente catódica da liga Cu-Zn-Ni.....	85
Tabela 09- Resultados de composição química da liga Cu-Zn-Ni. ....	88
Tabela 10- Resultados de microdureza da liga Cu-Zn-Ni. ....	89
Tabela 11- Resultados obtidos através da espectroscopia de impedância eletroquímica.....	93

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AC – Alternate Current (Corrente alternada)
- ANOVA – Análise de variância
- ASMT – American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
- CCT – Centro de Ciências e Tecnologia
- CE – Contra-eletrodo
- CES – Centro de Educação e Saúde
- CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- DRH – Reação de desprendimento de hidrogênio
- DRX – Difração de raios-x
- ECC – Eficiência de corrente catódica
- ECS – Eletrodo de calomelano saturado
- EDS - Energia dispersiva de raios-x
- EDX - Energia dispersiva de raios-x
- EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
- ER – Eletrodo de referência
- ET – Eletrodo de trabalho
- HV – Hardness of Vickers (Microdureza de Vickers)
- LaMMEA – Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas
- LC – Laboratório de Corrosão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MG – Minas Gerais
- MSR – Metodologia de superfícies de respostas
- OCP – Potencial de circuito aberto
- PGSTAT – Potenciostato e galvanostato
- pH – Potencial hidrogeniônico
- PPL – Polarização potenciodinâmica linear
- SC - Santa Catarina
- SEM - Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
- SP – São Paulo
- UAE – Unidade Acadêmica de Educação
- UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UAEQ – Unidade Acadêmica de Engenharia Química

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Corrente	[Ampère]
atm	Pressão	[atm]
Cu	Elemento químico cobre	[-]
$E$	Eficiência	[%]
$E_{corr}$	Potencial de corrosão	[V]
$f$	Frequência	[Hz]
$F$	Constante de Faraday	[-]
$g$	Massa	[grama]
$gf$	Grama-força	$[g \cdot m \cdot s^{-2}]$
Hz	Frequência	[Hertz]
$i$	Corrente elétrica	[A]
$I_{corr}$	Corrente de corrosão	[A]
l	Volume	[litro]
m	Comprimento	[metro]
$m^2$	Área	[metro quadrado]
$m^3$	Volume	[metro cúbico]
$M$	Concentração molar	$[mol \cdot L^{-1}]$
N	Força	[newton]
Ni	Elemento químico níquel	[-]
$p$	Probabilidade Estatística	[-]
$R_p$	Resistência à polarização	$[\Omega]$
$R^2$	Regressão linear	[%]
t	Tempo	[segundos, minutos]
V	Tensão	[Volts]
$X$	Reatância	$[\Omega]$
$wt_{\%}$	Fração mássica	[%]
$Z$	Impedância	$[\Omega]$
Zn	Elemento químico zinco	[-]
°C	Temperatura	[grau Celsius]

$\%$	Porcentagem	[por cento]
$\Omega$	Resistência elétrica	[Ohm]
$\alpha$	Erro estatístico	[%]
$\phi$	Ângulo fase	[-]
$\eta$	Polarização	[ $\Omega$ ]
$\omega$	Frequência angular	[rad/s]

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	18
1.1	Objetivos.....	21
1.1.1	Objetivo Geral .....	21
1.1.2	Objetivos Específicos .....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	Eletrodeposição.....	22
2.1.1	Sobre as classes das ligas eletrodepositadas .....	24
2.2	Ligas de Cu-Zn .....	27
2.3	Ligas de Cu-Ni.....	28
2.4	Ligas de Cu-Zn-Ni .....	29
2.5	Variáveis que afetam o processo de eletrodeposição.....	30
2.5.1	Composição do Banho Eletrolítico .....	31
2.5.2	Influência do pH.....	32
2.5.3	Efeito da Temperatura.....	33
2.5.4	Efeito da Densidade de Corrente.....	34
2.6	Eficiência da Corrente Catódica .....	36
2.7	O Uso do Cianeto na Eletrodeposição .....	37
2.8	Corrosão.....	39
2.8.1	Potencial de eletrodo .....	41
2.8.2	Polarização .....	42
2.8.3	Passivação .....	43
2.8.4	Potencial de corrosão .....	44
2.9	Preparação do Substrato.....	46
2.10	Planejamento experimental.....	48
2.10.1	Metodologia de superfícies de respostas (MSR).....	51
2.10.2	ANOVA .....	53
2.11	Caracterização das Ligas Metálicas .....	54
2.11.1	Resistência à corrosão .....	55
2.11.1.1	<i>Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear</i> .....	55
2.11.1.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i> .....	57
2.11.2	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	61

2.11.3 Energia Dispersiva de Raios-x .....	62
2.11.4 Microdureza .....	63
2.11.5 Difração de Raios-x.....	64
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	66
3.1 Preparação do banho eletrolítico.....	66
3.2 Preparação do substrato .....	67
3.3 Planejamento experimental.....	68
3.4 Eletrodeposição.....	69
3.5 Ensaio de corrosão .....	70
3.6 Microscopia eletrônica de varredura e Energia dispersiva de raios-x .....	73
3.7 Microdureza .....	74
3.8 Difração de raios-x.....	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	76
4.1 Planejamento Experimental – Avaliação das Condições Ótimas de Deposição.....	76
4.2 Efeito da densidade de corrente e do pH .....	82
4.3 Cálculo da Eficiência de Corrente Catódica .....	84
4.4 Caracterização do Revestimento.....	85
4.4.1 Morfologia.....	85
4.4.2 Composição Química .....	88
4.4.3 Microdureza .....	89
4.4.4 Difração de Raios-x.....	89
4.4.5 Resistência à corrosão .....	90
5 CONCLUSÕES.....	94
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	95
REFERÊNCIAS .....	96

## 1 INTRODUÇÃO

Devido à variedade de materiais (metais, ligas metálicas, polímeros, etc.) o papel de escolha destes, por um profissional, para uso em estruturas ou equipamentos se torna difícil. O material ideal terá que apresentar três características importantes: propriedades desejadas, menor custo possível e durabilidade. Porém, quando se relaciona a durabilidade do material com a sua resistência à corrosão, prever como será seu comportamento se torna trabalhoso. Isto porque a natureza do meio corrosivo e as condições de exposição do material a este meio têm que ser consideradas. O processo de corrosão causa a deterioração do material, produzindo alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais. Sendo o produto da corrosão um elemento diferente do material original, a liga acaba perdendo suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, estética, etc. (AZEVEDO *et al.*, 2015).

Neste aspecto, os problemas causados pela corrosão de materiais se tornam frequentes em diversos setores da atividade humana (construção civil, automobilística, ferroviária, marítima, odontológica, indústria química, etc.) proporcionando grandes gastos econômicos diretos (substituição e prevenção dos materiais) e indiretos (consequência da corrosão dos materiais). Destas perdas, as mais prejudiciais são as indiretas, pois são de difícil avaliação e na maioria das vezes de custos bem mais elevados. Algumas dessas perdas indiretas são: paralisações acidentais, perdas de produtos, contaminações de produtos, etc. (GENTIL, 2007). Deve-se considerar a importância social com relação a fatores de segurança à saúde humana, em que acidentes devido à corrosão são imprevisíveis. Mediante estes problemas que abrangem diversas áreas, causando gastos econômicos e riscos de vida, o estudo da corrosão, no que se refere à melhor forma de evitá-la ou até mesmo minimizá-la, tem crescido e se mostrado importante do ponto de vista tecnológico, econômico e social na preservação da natureza e do homem.

Uma forma de se minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais que apresentam características mais nobres. Dessa forma, o revestimento metálico é uma das formas de proteção anticorrosiva. Estes revestimentos podem ser obtidos através de deposição em fase gasosa, eletrodeposição, metalização, imersão a quente, redução química, etc. Em consequência do desenvolvimento dos geradores de corrente contínua e por ser economicamente viável, a prática da eletrodeposição tornou-se o processo mais utilizado para a proteção dos metais (NOCE *et al.*, 2014).

A eletrodeposição é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície através de uma corrente elétrica, geralmente contínua. A deposição pode ser feita em superfície condutora (metais e ligas metálicas: aço carbono, latão) ou não condutora (plásticos, couro, madeira) (GENTIL, 2007). Através da eletrodeposição é possível obter materiais metálicos com propriedades satisfatórias como dureza, resistência à corrosão, propriedades catalíticas, boa ductilidade, etc.

A eletrodeposição possibilita o controle de parâmetros experimentais, como composição da solução eletrolítica, temperatura de deposição, densidade de corrente aplicada, carga a ser depositada e pH da solução. O controle destes parâmetros favorece o estudo das características físicas e químicas dos eletrodepósitos (revestimentos).

Nos últimos anos, o interesse pela eletrodeposição das ligas à base de cobre tem aumentado, devido as suas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, resistência mecânica, boa resistência à corrosão, alta condutividade térmica e boas propriedades catalíticas (SILVA, 2006). Dentre essas, destacam-se as ligas de cobre-zinco e cobre-níquel. Por exemplo, as ligas de Cu-Zn são utilizadas como material elétrico em dispositivos microeletrônicos, conectores automotivos, máquinas elétricas e instrumentos eletrônicos. (ALMEIDA, DE *et al.*, 2011) A liga Cu-Ni é muito utilizada nas indústrias químicas e metalúrgicas e vem sendo utilizada na fabricação de computadores portáteis, telefones celulares e chips. (BASKARAN; SANKARA NARAYANAN; STEPHEN, 2006).

Historicamente, o cianeto é largamente utilizado na obtenção de banhos de cobre. No entanto, nos últimos anos, devido às políticas de preservação do meio ambiente e de segurança do trabalho, intensos esforços têm sido despendidos para substituir o cianeto por outros complexantes ecologicamente corretos. O cianeto, em várias formas, é tóxico para a vida aquática, terrestre e aérea, pois bloqueia o transporte de oxigênio no metabolismo. Pode ser incorporado por ingestão, inalação ou absorção dermal. Uma vez dentro do organismo, o cianeto é rapidamente distribuído, afetando processos vitais (SCHNEIDER, 2009). Conseguir revestimentos com boa estabilidade térmica, mecânica e com elevada resistência à corrosão em meio aquoso, no intuito de substituir os revestimentos cianídricos, têm sido um desafio.

Com relação à eletrodeposição de cobre-zinco-níquel, há poucos relatos na literatura sobre os efeitos do níquel na codeposição de cobre e zinco. Sendo assim, torna-se interessante estudar o processo de eletrodeposição desta liga isenta de cianeto que poderia oferecer uma visão sobre a composição, características estruturais e morfológicas das ligas ternárias resultantes.

A eletrodeposição dessas ligas é realizada a partir da redução dos íons metálicos, geralmente complexos, em um substrato condutor. Os íons metálicos são provenientes de uma solução aquosa dos sais dos metais. O processo é realizado em uma célula de três eletrodos e a redução ocorre pela aplicação de uma diferença de potencial por uma fonte de energia externa. Os revestimentos da liga obtida são caracterizados quanto sua morfologia, estrutura de fase, composição química e resistência à corrosão por meio de técnicas padrões.

Como ferramenta de otimização do processo de eletrodeposição de ligas metálicas, como a liga Cu-Zn-Ni, pode ser utilizado o planejamento fatorial que permite que os fatores sejam simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um a um como nos métodos clássicos e, assim, podem-se observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados (SANTANA *et al.*, 2007). O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria o número de experimentos, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento. Segundo Calado e Montgomery (2003), o planejamento fatorial é a única maneira de prever a interação entre os fatores.

Associado ao planejamento fatorial experimental é utilizada a metodologia de superfície de respostas (MSR) que consiste em uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas utilizada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos. Ela pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas (MURAT, 2002; CUETOS *et al.*, 2007). O principal objetivo da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (RAVIKUMAR *et al.*, 2005).

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

Obtenção do revestimento de Cu-Zn-Ni, assim como sua avaliação no aspecto físico-químico e comportamento frente à corrosão eletroquímica, como parte da caracterização do revestimento.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Preparar um banho eletrolítico isento de cianeto para a eletrodeposição da liga Cu-Zn-Ni;
- Avaliar os parâmetros densidade de corrente e pH em função da resistência à corrosão, utilizando o planejamento experimental;
- Caracterizar os revestimentos quanto à morfologia, microdureza, amorficidade e composição da liga depositada;
- Estudar o comportamento corrosivo dos revestimentos, por meio da técnica de polarização potenciodinâmica linear;
- Monitorar o processo de corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição de metais e ligas permite a obtenção de materiais que podem ser utilizados numa variedade de aplicações (HAMID e HASSAN, 2012), desde que os depósitos obtidos apresentem propriedades convenientes, tais como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, propriedades magnéticas e ópticas desejadas, etc. Todas estas características dependem da composição química e da microestrutura obtida em revestimentos e/ou da topografia da superfície do metal tratado. Deste modo, os processos de eletrodeposição vêm sendo intensivamente estudados com o objetivo de controlar a microestrutura e composição dos depósitos, visando à otimização de propriedades que melhorem seu desempenho para as diferentes aplicações.

A eletrodeposição é o método mais importante para a produção comercial de películas protetoras. É um processo comumente utilizado, pois se consegue revestimento muito fino e relativamente livre de poros, evitando-se excesso do metal eletrodepositado. A partir do momento em que a técnica da eletrodeposição passou a ser utilizada na produção de filmes finos e multicamadas, ela passou a ter um papel de destaque na indústria eletrônica com as deposições de materiais condutores ou camadas magnéticas. Além do mais, a eletrodeposição se apresenta como sendo uma técnica de baixo custo de implantação e de produção (BELTOWSKA-LEHMAN, 2012). As coberturas por eletrodeposição são de espessuras mais uniformes do que as obtidas por imersão a quente, menos porosas do que as vaporizadas e de maior pureza. O método permite facilmente o controle da espessura da camada depositada.

Devido à sua facilidade de aplicação em substratos com as mais variadas formas e tamanhos possíveis, este processo é adequado quando se tem peças relativamente pequenas como parafusos e rebites, chapas e fios produzidos em processos contínuos, para uso em ambiente interno e em ambientes externos pouco poluídos. Para que seja possível obter eletrodepósitos com as características físicas e químicas desejadas é necessário inicialmente entender o processo de eletrodeposição; portanto, é importante lembrar que um grande número de variáveis deve ser considerado no estudo de eletrodeposição. Isto faz com que diferentes técnicas eletroquímicas possam ser empregadas nestes estudos e que haja uma grande inter-relação de diferentes áreas para estudar a cinética de formação de recobrimentos metálicos e em seguida caracterizar o material formado.

O processo de eletrodeposição é, essencialmente, uma reação eletroquímica que ocorre na área catódica da célula eletroquímica para produzir depósitos sólidos na superfície de substratos (TOMACHUK, 1998). A formação dos depósitos está associada com reações de oxirredução de espécies químicas (na reação de oxidação a espécie perde elétrons, tornando-se mais positiva, e na reação de redução recebe elétrons, tornando-se mais negativa). Tais reações são produzidas pela passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos submersos em um eletrólito contendo o banho de deposição (GAMBURG e ZANGARI, 2011; ZOLDAN, 2007).

As correntes dentro do eletrólito provêm da movimentação das espécies iônicas, que pode ocorrer via migração, convecção e difusão, e subsequente oxidação/redução nos eletrodos. A migração é um mecanismo de movimentação iônica originada a partir da influência que o campo elétrico gerado pela diferença de potencial existente entre os eletrodos submersos na solução causa nas partículas carregadas. A convecção é o transporte hidrodinâmico que ocorre devido à diferença nas densidades naturais de concentração causadas por flutuações na temperatura e na concentração da solução. A difusão ocorre devido à diferença de concentração da espécie a ser depositada em função da posição (gradiente). Para eletrólitos não muito concentrados, o crescimento do depósito na superfície do eletrodo é controlado pelo transporte de massa difusivo (regime difusivo). Para eletrólitos muito concentrados, o crescimento da camada depositada é controlado pela taxa das reações de oxirredução (regime cinético) (ZOLDAN, 2007).

De acordo com a lei de Faraday para a eletrólise, a quantidade de todos os elementos liberados no cátodo ou no ânodo durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que se passa através da solução. Desde que no cátodo íons hidrogênio sejam descarregados ao mesmo tempo em que os íons metálicos, a eficiência do processo pode ser, e geralmente é menor que 100%. De qualquer modo, sob quaisquer condições, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição.

O ânodo desta célula é, geralmente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (inerte como a platina), insolúvel no banho nas condições atuantes. Dessa forma, devido à diferença de potencial, os íons metálicos entram na solução por dissolução, movem-se na direção do cátodo, onde são depositados na forma metálica (MOURA, 2005).

No caso de eletrodeposição de ligas além dos aspectos relatados acima, deve-se analisar a possibilidade da codeposição dos metais. A codeposição de dois metais A e B

ocorre a velocidades apreciáveis quando em uma determinada densidade de corrente os potenciais de redução de dois metais se igualam. A pré-condição para formação de qualquer liga é a codeposição dos metais em velocidades apreciáveis. A modificação de parâmetros como densidade de corrente, a concentração de íons metálicos e a alteração da composição das soluções fazem com que seja induzida a codeposição, mesmo no caso em que os potenciais reversíveis sejam diferentes. Observa-se então que uma das primeiras etapas na investigação do processo de eletrodeposição de ligas é desenvolver o banho de eletrodeposição, ou seja, as soluções que serão utilizadas no processo. Isto requer um conhecimento prático da eletroquímica dos elementos que constituirão a liga, da solubilidade de seus sais e da química de seus complexos (SANTANA *et al.*, 2003).

Após a elaboração de um banho de eletrodeposição conveniente, a próxima etapa a ser investigada é o efeito de todas as variáveis que influenciam na composição dos eletrodepósitos. Estas variáveis são de dois tipos: i) variáveis de composição, tais como a natureza dos complexos, aditivos, pH, concentração e razão molar entre os íons metálicos e ii) variáveis de operação, como densidade de corrente, temperatura e agitação. Estas variáveis exercem influência direta sobre o caráter do depósito e estão relacionadas entre si de tal forma que se uma delas for alterada, haverá alteração nas outras (HALIM *et al.*, 2012).

A preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar a eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de coberturas aderentes, compactas e homogêneas. Inicialmente é fundamental para o êxito da eletrodeposição que a peça esteja perfeitamente limpa. Muitos pesquisadores acrescentam aditivos orgânicos na solução para o controle das propriedades morfológicas e mecânicas dos depósitos. Estes parâmetros agem direta ou indiretamente no processo de eletrodeposição, tendo influência nas propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos. Com base no exposto acima, pode-se concluir que estudar o processo de eletrodeposição de uma determinada liga envolve, além de um conhecimento de diversas áreas, um critério para escolha do material que irá compor esta liga.

### 2.1.1 Sobre as classes das ligas eletrodepositadas

Brenner (1963) classificou as ligas eletrodepositadas em cinco classes distintas de codeposição, levando em consideração a composição do depósito, sendo estas:

- **Codeposição Regular:** ocorre quando o processo está sendo controlado por difusão. Os efeitos das variáveis do processo na composição dos depósitos são determinados pelas mudanças na concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica e são, conseqüentemente, previstos pela teoria de difusão. A porcentagem do metal mais nobre eletrodepositado é aumentada pela diminuição da densidade de corrente, elevação da temperatura, aumento da concentração total do metal e agitação. Este tipo de codeposição ocorre geralmente em banhos contendo íons metálicos livres, mas pode ocorrer também com íons metálicos complexados. Nesta classe podem-se encontrar ligas de estanho-chumbo, bismuto-cobre etc.
- **Codeposição Irregular:** caracteriza-se por ser controlada em maior extensão pelo potencial de ativação do que pelo fenômeno de difusão. Os efeitos de algumas variáveis do processo influenciam na composição dos eletrodepósitos de acordo com a teoria de difusão, entretanto outras variáveis podem ter comportamento contrário a esta teoria. Também se observa um efeito menor das variáveis do processo na composição dos eletrodepósitos em relação a um sistema regular. A codeposição ocorre geralmente em soluções contendo íons complexos. Nesta classe, podem ser incluídas ligas de cobre-zinco e cobre-estanho em soluções de cianeto.
- **Codeposição de Equilíbrio:** caracteriza-se pela deposição a partir de uma solução que está em equilíbrio químico com os metais eletrodepositados. Este sistema é o único em que a razão molar dos íons metálicos no banho é igual à razão dos metais no eletrodepósito. Poucas ligas que pertencem a este grupo são conhecidas. Dentre elas pode-se citar: cobre-níquel, eletrodepositada a partir de banhos de tiosulfato; estanho-chumbo e cobre-bismuto eletrodepositadas a partir de banhos ácidos.
- **Codeposição Anômala:** é o tipo de deposição onde o metal menos nobre é depositado preferencialmente. Esta característica ocorre somente sob condições bem determinadas de concentração e variáveis de operação. Pode ocorrer com íons livres ou complexados e está frequentemente associada à eletrodeposição de ligas contendo um dos três metais do grupo do ferro (cobalto, níquel e ferro).
- **Codeposição Induzida:** caracteriza-se pela deposição de ligas contendo metais como molibdênio, tungstênio ou germânio. Estes metais não podem ser eletrodepositados na forma metálica individualmente, mas se depositam formando ligas com metais do grupo do ferro.

Os três primeiros são denominados de codeposição normal, pois se caracterizam por apresentarem a deposição preferencial do metal mais nobre. Os dois últimos são denominados de codeposição anormal porque há deposição preferencial do metal menos nobre.

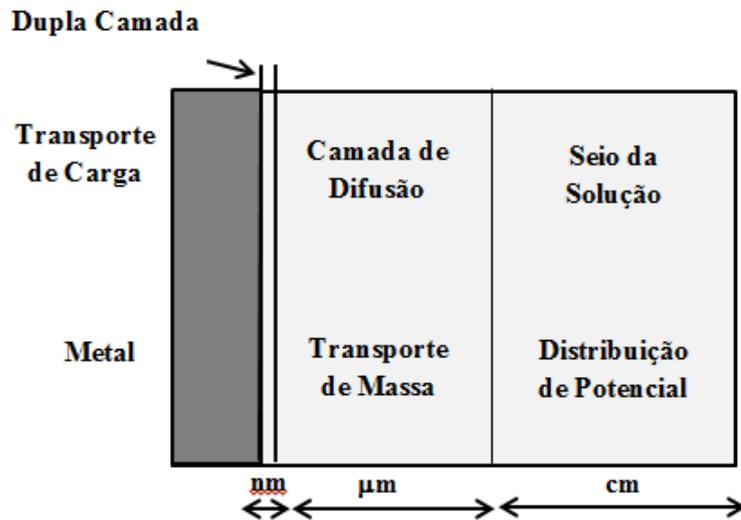
Em 1994, Landolt publicou um artigo propondo três principais mecanismos de eletrodeposição de ligas que explicam os principais tipos de deposição propostos por Brenner. Landolt na década de 90 se mostrava envolvido em uma série de estudos relacionados a processos de eletrodeposição de ligas, assim como Brenner na década de 60.

A partir deste trabalho os sistemas de eletrodeposição passaram a ser classificados como:

- Sistemas acoplados por transporte de massa (onde a corrente parcial de um metal depende do transporte de massa do outro);
- Sistemas acoplados por transferência de carga (onde as correntes de deposição de cada metal são dependentes uma da outra);
- Sistemas não interativos (onde as correntes de deposição de cada metal são independentes uma da outra).

A teoria envolvida nestes três processos está baseada na teoria de potencial misto e nos processos que envolvem a reação de eletrodeposição, como o fenômeno de transferência de elétrons e a difusão dos íons até a superfície do eletrodo. A Figura 1 representa esquematicamente os fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução no processo de eletrodeposição. Há necessidade em compreender estes fenômenos tanto do lado da solução quanto da parte da região interfacial no sólido, para que se possa obter eletrodepósitos com as características desejadas. Por razões ligadas com a evolução histórica dos modelos teóricos, a região interfacial na solução é conhecida como a região da dupla camada elétrica. Nesta região, o valor do potencial eletrostático difere do potencial dos íons no interior da solução. A espessura desta camada é da ordem de nanômetros, e é nela que ocorrem as reações de transferência de carga, responsáveis pela formação dos depósitos metálicos.

Figura 1- Representação esquemática dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem no processo de eletrodeposição.



Fonte: (LANDOLT, 1994 - Adaptado)

## 2.2 Ligas de Cu-Zn

Zinco e cobre são materiais importantes que desempenham um papel estratégico em diversas aplicações industriais, tais como: indústria automotiva, aeronáutica, eletrodomésticos, etc. Ambos os metais podem ser facilmente produzidos pela eletrodeposição com baixos custos de fabricação (ROUSSE; BEAUFILS; FRICOTEAUX, 2013). Os revestimentos obtidos por galvanização e os eletrodepósitos de ligas de zinco, entre outros, são de grande interesse para as indústrias, principalmente automobilísticas, onde se necessitam de camadas superficiais com alta resistência à corrosão, podendo permitir a aderência de tintas para o acabamento final (PUSHPAVANAM, 1991; SWATHIRAJAM, 1986).

Ligas de Cu-Zn têm sido amplamente aplicadas devido à sua elevada resistência mecânica, boa plasticidade e excelente resistência à corrosão (ALMEIDA, DE *et al.*, 2011). Por exemplo, as ligas de Cu-Zn têm sido amplamente utilizadas como material elétrico em dispositivos microeletrônicos, conectores automotriz, máquinas elétricas e instrumentos eletrônicos, etc. Os materiais utilizados no contato elétrico são geralmente constituídos de ligas de cobre-zinco interessantes por sua excelente condutividade elétrica e um baixo custo. Os revestimentos eletrodepositados de Cu-Zn são amplamente utilizados para fins decorativos, bem como para promover a sua boa aderência à borracha, que é empregue na

indústria de pneus (VREESE, DE *et al.*, 2013). A eletrodeposição comercial de ligas de Cu-Zn em banhos de cianeto produz depósitos de alta qualidade, mas os problemas ambientais surgem na utilização e eliminação de cianeto. Assim, uma extensa pesquisa tem sido feita para encontrar eletrólitos alternativos satisfatórios (SENNA; DÍAZ; SATHLER, 2005; CARLOS; ALMEIDA, DE, 2004; KARAHAN; ÖZDEMIR 2014).

Eletrólitos à base de citrato têm sido estudados na eletrodeposição de cobre, zinco e suas ligas, os íons de citrato são bem conhecidos como ligantes de baixa massa molecular, que formam complexos estáveis com vários metais. Recentemente, foi possível estabelecer condições quase ideais para a deposição de ligas de Cu-Zn a partir de banhos de citrato para a produção de revestimentos.

### **2.3 Ligas de Cu-Ni**

As ligas de Cu-Ni são amplamente utilizadas na mineração e obras metalúrgicas, na indústria química devido à sua elevada resistência à corrosão, propriedades mecânica e catalítica (WANG *et al.*, 2014; GORANOVA; AVDEEV; RASHKOV, 2014). Além disso, as ligas de Cu-Ni têm recebido muita atenção por suas propriedades magnéticas e termofísicas e também são usadas para fins decorativos (BASKARAN *et al.*, 2006). São aplicadas em válvulas, ferragens, condensadores e trocadores de calor, pela sua boa usinabilidade, excelentes propriedades térmicas e elétricas e são particularmente resistentes à biocontaminação (EL-CHIEKH *et al.*, 2005).

Nos últimos anos, o interesse pela eletrodeposição da liga Cu-Ni em diferentes composições de banho eletrolítico (variando de Cu-05Ni até Cu-64Ni) tem aumentado, por suas atribuições mecânicas, tais como força de tração, maleabilidade, ductilidade e propriedades magnéticas únicas (Ni é ferromagnético e Cu é diamagnético). A liga Cu-Ni, principalmente as que contêm cerca de 30% a 40% de Cu, são resistentes à corrosão em meio ácido, meio básico e especialmente em soluções contendo cloreto (água do mar). Esta liga tem sido utilizada na construção de embarcações marítimas e em trocadores de calor que usem a água do mar para refrigeração. Outro aspecto que tem motivado o estudo da eletrodeposição de Cu-Ni é sua aplicação na forma de pó em tintas, utilizando banhos amoniacaais, também empregadas contra a agressividade da atmosfera marinha (WANG *et al.*, 2014).

O sistema Cu-Ni pode ser eletrodepositado a partir de eletrólitos aquosos e apresenta miscibilidade total sobre a completa gama de composição. Sua produção é muito menos cara

quando comparada com outras ligas (PELLICER *et al.*, 2011). Devido à diferença entre os potenciais de eletrodo padrão de Cu e de Ni (~ 0,6 V), estes íons devem estar complexados nas soluções de eletrodeposição, visando facilitar a codeposição. Brenner sugere a utilização de diversos agentes complexantes. O citrato, porém, tem apresentado resultados mais promissores (NGAMLERDPOKIN; TANTAVICHET, 2014).

## 2.4 Ligas de Cu-Zn-Ni

O cobre é um metal mole, maleável, dúctil, tenaz com alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, boa resistência mecânica, boa trabalhabilidade e boa resistência à corrosão (SILVA, 2006). Por esses motivos, o cobre tem sido cada vez mais utilizado em escala industrial e, principalmente na indústria de eletroeletrônicos. O cobre, como elemento principal, com a adição de outros elementos, apresenta-se como liga para fins específicos (SPIEGELBERG, 1990). Devido à crescente necessidade de ligas com características especiais, novos desenvolvimentos foram obtidos visando o mercado cativo da indústria microeletrônica e de telecomunicações.

O zinco é um dos metais mais utilizados industrialmente como revestimento anticorrosivo, pois possui bom desempenho na maioria das condições atmosféricas e oferece proteção galvânica ao aço nas discontinuidades do revestimento (ROQUE, 2010; DUTRA; SILVA; NAKAZATO, 2013). Adicionalmente, o processo de obtenção da camada é de baixo custo quando comparado a outros tipos de revestimentos. Até a década de 70, a maioria das eletrodeposições era obtida através de banhos à base de cianetos. Atualmente, está ocorrendo uma substituição dos banhos de eletrodeposição de zinco à base de cianetos por banhos à base de cloretos e sulfatos, devido ao seu desempenho e menor toxicidade (ALMEIDA, DE *et al.*, 2015).

O níquel é um metal dotado de qualidades significativas à utilização industrial, como por exemplo, a ductilidade (propriedade física de um material de suportar deformação plástica sob a ação de uma determinada carga, sem o risco de fratura ou rompimento), ou então a maleabilidade (capacidade de ser moldado por deformação). É um metal de grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação (YOU *et al.*, 2012). É bastante usado sob sua forma pura, para a produção de protetores de peças metálicas. É aplicado principalmente em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, em material bélico, em moedas, na área de

transporte, nas aeronaves, na área de construção civil, aços inoxidáveis, ou ainda na produção do ímã artificial.

Devido às propriedades dos metais Cu, Zn e Ni, a proposta deste trabalho é a obtenção de novos materiais (ligas eletrodepositadas) que apresentem características próprias para uma determinada aplicação. Como por exemplo, ter alta resistência à corrosão para ser utilizado em recobrimento de superfícies, apresentar resposta magnética para ser utilizado em dispositivos eletrônicos ou ainda como cátodo de eletrolisadores na reação de desprendimento de hidrogênio (DRH).

Com base na revisão bibliográfica realizada foi possível observar que não há muitos trabalhos com ligas ternárias de Cu-Zn-Ni, entretanto as ligas binárias de Cu ou Zn têm se mostrado promissoras (ÇELĐK; ALDIRMAZ; AKSOY, 2012). Assim, com base nesses estudos e nos resultados prévios obtidos em nosso laboratório com a liga Zn-Ni (COSTA *et al.*, 2014), concluiu-se que um estudo de ligas Cu-Zn-Ni seria de grande interesse, tanto na aplicação quanto no conhecimento do processo de eletrodeposição desta liga.

## **2.5 Variáveis que afetam o processo de eletrodeposição**

As teorias e métodos utilizados para a obtenção das ligas eletrodepositadas são quase que totalmente baseados no empirismo. Cada variável tem influência independente ou dependente com uma ou mais variáveis dependendo de cada liga estudada, daí a dificuldade de se conseguir resultados satisfatórios acerca desse assunto.

As variáveis que influenciam este sistema são distribuídas em variáveis do banho e variáveis operacionais. As variáveis do banho são representadas pela composição do banho eletrolítico e pelo seu pH; as variáveis de operação englobam a temperatura do sistema, a densidade de corrente e relações geométricas dos eletrodos (PRASAD, 2000; SANTANA, 2003).

Essas variáveis determinam a qualidade dos depósitos obtidos. Assim, podem conseguir-se depósitos de alta qualidade ou de baixa. Os depósitos de alta qualidade são caracterizados por serem contínuos, uniformes, não porosos, terem boa aderência ao substrato, devem ser finamente granulados, brilhantes e lustrosos, além de serem duros e dúcteis. (GADAG e SHETTY, 2007).

### 2.5.1 Composição do Banho Eletrolítico

As soluções eletrolíticas consistem em um conjunto de componentes adicionados a concentrações específicas para cada tipo de banho, os quais em conjunto ou isoladamente exercem funções chave no desempenho geral durante a eletrodeposição. De forma geral, os principais componentes de um banho e sua função são mostrados na Figura 2.

Figura 2 - Quadro com as funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico.

Fonte: (MALLET, 2000)

<b>Componentes do banho eletrolítico</b>	<b>Função específica dos componentes</b>
Sais simples	O íon do metal que se quer depositar é o componente essencial de um banho.
Complexantes	Em meio alcalino, os íons dos metais eletrodepositáveis, são soluções somente complexados. Denomina-se complexo, os compostos formados pela união, em proporções estequiométricas, de moléculas capazes de existirem independentemente, mas que juntas formam uma nova substância, com outras propriedades. A necessidade do uso de complexantes está ligada à necessidade de uso de banhos alcalinos.
Tampões de pH	São eletrólitos com baixa capacidade de dissociação, que tendem a estabilizar o pH de uma solução dentro de uma certa faixa. Uma solução normalmente usada como solução tampão é o ácido bórico ( $H_3BO_3$ ).
Tensoativos	São substâncias orgânicas que devido à elevada adsorção, baixam a tensão interfacial entre o eletrodo e a solução, aumentando a “molhabilidade” do eletrodo pela solução.
Agentes de corrosão anódica	São substâncias usadas com a finalidade de dissolver filmes anódicos, especialmente os maus condutores elétricos, que se formam em alta densidade de corrente. A presença destes

Figura 2 - Quadro com as funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico.

(continuação)

	filmes polarizam o anodo, baixam o potencial anódico a um valor capaz de passivá-lo, sendo que a reação predominante passa a ser a descarga de oxigênio.
Íons bom condutores	São íons de alta molhabilidade obtidos de eletrólitos com elevada dissociação. Quando se formam filmes de produtos insolúveis sobre o anodo, a polarização cresce e a densidade de corrente cai acentuadamente. Por isso, a adição de íons corrosivos como cloretos ou complexantes, que ao solubilizarem filmes, aumentam a condutividade da solução.
Aditivos para brilho	São espécies químicas adicionadas em pequenas quantidades aos banhos, com a finalidade de obter eletrodepósitos com brilho especular, pela formação de cristais pequenos. Em geral estes aditivos foram descobertos empiricamente e são muito específicos, variando com o tipo de metal e de banho e atuando sob condições operacionais definidas (temperatura, densidade de corrente).

### 2.5.2 Influência do pH

O pH do banho eletrolítico influencia o potencial da descarga do hidrogênio, a precipitação das inclusões básicas no resíduo, a composição dos complexos com os metais a serem depositados e o grau de adsorção dos agentes de adição. Como é inviável prever estes fatores, não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para uma determinada eletrodeposição, se não, pelo empirismo (SANTANA *et al.*, 2010).

Os depósitos são afetados por dois motivos principais causados pela variação do pH. Um deles é a evolução de hidrogênio que ocorre no cátodo para valores muito baixos de pH. O outro é a precipitação de hidróxidos ou formação de óxidos dos metais em um pH alto. Sendo assim, para um bom depósito o pH do banho deve ser prontamente mantido em uma faixa definida. Para tanto, tampões são usados.

Durante as eletrólises de soluções aquosas os íons de hidrogênio podem ser descarregados juntamente com os íons metálicos que estão sendo depositados. O hidrogênio liberado pode prejudicar além da taxa de deposição e da eficiência de corrente catódica, a estrutura e as propriedades do revestimento, produzindo depósitos esponjosos ou pulverulentos, com rachaduras ou outros defeitos (MARINHO *et al.*, 2002).

### 2.5.3 Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura sobre a composição das ligas eletrodepositadas pode estar relacionado à mudança no potencial de equilíbrio, da polarização, da concentração do metal na camada de difusão e da eficiência da corrente catódica.

Com o aumento da temperatura, os potenciais de deposição dos metais usualmente tornam-se mais nobres, porque diminui a polarização. Se a deposição do metal mais ou menos nobre for favorecida, ela irá depender da deposição que apresente maior intensidade na diminuição da polarização. Tais efeitos são específicos e, portanto, o efeito da temperatura via polarização, não poderá ser predito sem a medição atual do potencial de deposição de cada um dos metais.

Um aumento da temperatura aumenta a concentração dos metais na camada de difusão do cátodo, porque as taxas de difusão e de convecção crescem com a temperatura. Esse é o mecanismo mais importante pelo qual a temperatura afeta a composição das ligas eletrodepositadas. Uma vez que nos sistemas de deposição regular das ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura corresponderá sempre a um aumento do conteúdo do metal mais nobre do depósito.

A composição da liga eletrodepositada poderá ser afetada pela temperatura, isso ocorre indiretamente através dos seus efeitos sobre a eficiência da corrente catódica da deposição dos metais, particularmente aquelas ligas depositadas de íons complexos. Na codeposição do estanho ou do cobre, cujas eficiências de deposição não são afetadas pela temperatura, os teores de estanho ou do cobre do depósito aumentam com a temperatura, independente de se saber se o estanho ou o cobre seja mais ou menos nobre do par.

Uma elevação da temperatura sempre motiva um aumento da concentração do metal mais nobre na liga depositada nos sistemas de codeposição regular. Dos tipos de codeposição, a regular exhibe a maior variação de composição da liga com a temperatura do banho de deposição. O efeito da temperatura sobre a composição das ligas depositadas nas

codeposições irregular e anômala, respectivamente, não é consistente, ao contrário do que ocorre nos sistemas de deposição regular de ligas. Muitas vezes já foram observadas tendências indeterminadas de composição de ligas com a temperatura (GLASSTONE e SPEAKMAN, 1931). O efeito da temperatura sobre a composição da liga depositada na codeposição anômala é geralmente determinada por duas influências opostas – polarização e difusão – cujo efeito é relativo, não podendo ser preditivo, a menos que seja precedido de um estudo prático. O efeito da temperatura sobre a composição das ligas na codeposição induzida não é inconsistente, como no caso das codeposições irregulares e anômalas, respectivamente. Uma elevação da temperatura do banho habitualmente provoca um pequeno aumento no conteúdo do metal relutante no depósito (BRENNER, 1963).

#### 2.5.4 Efeito da Densidade de Corrente

Densidade de corrente em eletrodeposição é a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo em questão, devendo-se distinguir densidade de corrente no cátodo e no ânodo.

O efeito da densidade de corrente pode ser examinado sob o aspecto de controle da difusão e do potencial do cátodo; este último efeito é particularmente elevado quando o potencial do cátodo é grandemente modificado. Um aumento na densidade de corrente torna mais negativo o potencial do cátodo e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito. De acordo com a teoria da difusão simples, a taxa de deposição de um metal tem um valor limite superior, que está determinado pela taxa em que os íons podem mover-se através da camada de difusão do cátodo. A uma determinada densidade de corrente, a taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próxima do seu valor limite do que aquela do metal menos nobre. Um aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido principalmente por um aumento na taxa de deposição do metal nobre (SANTANA *et al.*, 2003)

No tipo regular de codeposição, o conteúdo do metal menos nobre no depósito aumenta com o aumento da densidade de corrente. Todavia, nos outros tipos de codeposição a relação oposta ocorre com frequência e, em alguns exemplos, o conteúdo de um dos metais atingiu um máximo ou um mínimo, conforme varie a densidade de corrente. São difíceis de explicar estas discrepâncias das relações qualitativas esperadas.

As grandezas das modificações na composição de uma liga resultante da variação da densidade de corrente são maiores no tipo de deposição regular do que nos outros tipos. Contudo não poderá ser formulada nenhuma regra geral, uma vez que os citados efeitos dependem das propriedades específicas de cada sistema de deposição de liga (GLASSTONE e SPEAKMAN, 1931).

Em eletrodeposição, para cada tipo de banho e condições de operação são fixadas faixas de densidade de corrente, tanto catódica, quanto anódica. Na deposição com densidade de corrente catódica, com valores acima ou abaixo da faixa fixada, os depósitos não apresentam qualidades desejáveis podendo ser rugosos, escuros, pulverulentos ou frágeis. Aqui, se poderia imaginar que a densidade de corrente mais adequada fosse a de maior valor permitido, pois o tempo de deposição seria mínimo e, conseqüentemente o rendimento do ponto de vista comercial seria maior. Porém, cabe lembrar que, na prática as peças que serão revestidas possuem geometrias diversas, existindo muitas vezes dificuldades em se realizar o cálculo da área para fixação de uma corrente adequada. Além disso, a distribuição de corrente na peça não é uniforme, o que faz com que as densidades de corrente, nas várias regiões da peça, sejam diferentes. Caso este parâmetro não seja levado em consideração, ao se aplicar uma determinada densidade de corrente, poderão existir regiões na peça cuja densidade de corrente seja inferior ao limite mínimo. Como resultado, será obtido uma deposição com regiões revestidas de qualidade desejada e outras com qualidade não-desejada. Assim, na prática, em especial para peças de geometria complexa, é aconselhável a adoção do valor médio da faixa de densidades de correntes recomendadas pelo fornecedor do processo de eletrodeposição em questão (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

O aumento da densidade de corrente favorece o aumento da redução de hidrogênio que é considerada uma das reações mais importantes que ocorre no cátodo. A quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência. Quando houver um apreciável desprendimento de hidrogênio, o depósito provavelmente será quebradiço e irregular, sob estas condições, os depósitos obtidos geralmente são esponjosos e pouco aderentes. Outra desvantagem da produção de hidrogênio no cátodo é que contribui para a formação da corrosão localizada. De acordo com a literatura as moléculas de hidrogênio formadas na superfície do cátodo deve se desprender da superfície metálica para borbulhar no banho e, finalmente, escapar para a atmosfera. A facilidade deste desprendimento é função da tensão interfacial metal/banho. Em casos de alta tensão interfacial, bolhas de hidrogênio ficam aprisionadas na superfície do

cátodo. A redução do íon metálico para formação do revestimento não pode ocorrer no local de aderência da bolha. A deposição ocorre, então, em todo o restante da superfície catódica ficando um “buraco” na região de contato bolha/substrato, obtendo-se como resultado revestimentos com pites circulares (PRASAD, 2000).

Outra possibilidade quando a densidade de corrente está acima do seu valor limite é a formação de um depósito queimado e esponjoso que é causada por fatores como descarga de hidrogênio no cátodo, aumento da concentração de hidroxila no eletrólito na vizinha imediata do cátodo e com isso hidróxidos do metal são precipitados. Quando hidróxidos estão incluídos nos eletrodepósitos em quantidade adequada, o depósito tem aparência queimada, esponjosa e escura. Portanto, para obter-se depósito de boa qualidade a partir de determinado banho, uma densidade de corrente ótima deve ser aplicada (GADAG e SHETTY, 2007).

## 2.6 Eficiência da Corrente Catódica

Na eletrodeposição, a medida da eficiência do processo pode ser realizada em termos de energia efetivamente utilizada para deposição e a energia total fornecida ao sistema. Se uma fração da corrente contínua for utilizada por algum outro processo indesejável em paralelo, ela é considerada desperdiçada. Infelizmente, de uma maneira geral isto ocorre, como por exemplo, na deposição do cobre, em que certa quantidade de hidrogênio é reduzida juntamente com o cobre. No entanto, o que realmente importa para processos de eletrodeposição é o depósito formado em menor tempo possível, sendo a eficiência de corrente o parâmetro mais importante nessa etapa do processo (PANOSSIAN, 1993; COSTA, 2007).

Por definição, a eficiência de corrente é a razão entre a corrente efetivamente utilizada para reduzir (ou oxidar) o íon metálico (ou metal) e a corrente fornecida ao sistema (GAMBURG e ZANGARI, 2011). Para o caso da redução, essa eficiência é denominada catódica e, para oxidação, anódica, ou seja:

$$e_c = I_{Me} / I \quad (\text{eficiência de corrente catódica}) \quad (1)$$

$$e_a = \dot{I}_{Me} / I \quad (\text{eficiência de corrente anódica}) \quad (2)$$

$I_{Me}$  – é a corrente efetivamente utilizada para a redução do íon metálico

$\dot{I}_{Me}$  – é a corrente efetivamente utilizada para oxidação do metal

Dessa forma, para um banho com eficiência catódica de 90%, diz-se que essa porcentagem de corrente elétrica fornecida será utilizada para a deposição do metal. Os outros 10% serão utilizados para redução de outras espécies, sendo o hidrogênio a principal delas. Logo, a eficiência de corrente catódica é função da quantidade de hidrogênio reduzido, sendo tanto maior, quanto menor for a quantidade de hidrogênio. Cabe salientar que a eficiência de corrente varia muito, devido a vários fatores como composição do banho, temperatura e densidade de corrente.

A quantidade de material depositado é obtida pela variação na massa e a quantidade teórica que deveria ser depositado é obtida pela lei de Faraday (PONTES, 2003). É importante considerar que existem possíveis fontes de erro na medida da eficiência, como flutuações na corrente durante o período de deposição, imprecisão no amperímetro e imprecisão na medida do tempo.

A eficiência de corrente catódica (ECC) pode ser calculada através da seguinte equação:

$$ECC = \frac{\text{massa do depósito} \times 100}{\text{massa teórica (da lei de Faraday)}} \quad (3)$$

$$ECC = \frac{w}{EW \cdot I \cdot \frac{t}{F}} = \frac{w \cdot F}{I \cdot t} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

onde  $w$  é a massa medida do depósito (g),  $t$  é o tempo de deposição (min),  $I$  é a corrente total aplicada (A),  $c_i$  é fração peso do elemento na liga depositada,  $n_i$  é o número de elétrons transferidos na redução de 1 mol de átomos dos elementos,  $M_i$  é a massa atômica dos elementos ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $F$  é a constante de Faraday ( $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ ) (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

## 2.7 O Uso do Cianeto na Eletrodeposição

A atratividade tecnológica, tanto na indústria eletroquímica quanto na de extração mineral de metais preciosos, é caracterizada pela capacidade do cianeto, de solubilizar metais através da complexação, pela simplicidade de operação, pela facilidade de controle e pelo baixo custo, tornando o cianeto um composto inorgânico largamente utilizado (BERNARDES, 2000).

Os banhos que contém cianeto produzem depósitos de alta qualidade, entretanto geram um problema ambiental e econômico, já que os sistemas de tratamentos de efluentes devem

ser instalados de forma a gerar efluentes dentro dos parâmetros rígidos de descarte (LANZA, 2001). Devido à elevada toxicidade do cianeto, o descarte no meio ambiente de efluente contendo esta substância pode gerar impactos significativos, como alteração ou deterioração da qualidade da água dos corpos receptores deste efluente, principalmente no que se refere à vida aquática e ao uso desta água pelo homem (CARRARA, 1997).

O cianureto ou cianeto é o nome de qualquer composto químico que contém o grupo ciano C=N. Os cianetos inorgânicos contém o íon CN<sup>-</sup>, uma substância extremamente tóxica, um dos venenos mais letais conhecidos pelo homem. A ação tóxica do cianeto causa a morte por qualquer meio de penetração no organismo: por inalação, em 5 minutos em concentração de 300 mg/m<sup>3</sup> de ar e por ingestão, em quantidades acima de 50 mg. A toxidez para peixes tem sido de 0,025 mg/l (a maior parte do cianeto está na água, na forma de HCN) (SIMAS, 2007).

A eletrodeposição de cobre e suas ligas a partir de soluções alcalinas cianetadas é amplamente empregada na indústria para obtenção de camadas de cobre de alta qualidade sobre substratos ferrosos e não ferrosos. O interesse por novos processos de eletrodeposição de cobre isento de íon cianeto tem mostrado um aumento nas pesquisas desde 1980, devido à implantação de novas normas ambientais e imposições de novas condições de segurança, até os dias atuais (CUNHA *et al.*, 2014).

Dentro desse contexto, já existem alguns estudos para substituir o cianeto no processo da eletrodeposição. Da Silva *et. al.* estudaram uma solução alternativa para a eletrodeposição de zinco sem usar cianeto e solventes tóxicos voláteis (SILVA, DA *et al.*, 2006). Em outro estudo, Barbosa *et. al.* estudaram a utilização de uma solução alcalina para a eletrodeposição de cobre, à base de sorbitol como agente complexante (BARBOSA *et al.*, 2005).

Um histórico de casos recentes de acidentes com cianeto em vários países, conforme a Figura 3, retrata a importância pela busca de substituição de banhos contendo este íon por banhos que eliminem o perigo e a exposição contínua em processos de eletrodeposição. No Brasil, podem ser relatados a poluição da baía de Babitonga localizada próxima ao pólo industrial da grande Joinville (SC), onde indústrias de galvanoplastia descartaram efluentes com elevados teores de metais pesados e cianeto; o córrego do Jacu (MG) que foi contaminado pela lavra da Serra Luiz Soares e a geração de 9,0 toneladas/dia de lama contendo cianeto e metais pesados de cerca de 300 indústrias de galvanoplastia na cidade de Limeira (SP), considerada a capital brasileira da jóia (DUTRA *et al.*, 2002).

Figura 3 - Quadro com os acidentes com impacto ambiental contendo cianeto.

Fonte: (SIMAS, 2007).

<b>Local</b>	<b>Ano</b>	<b>Impacto</b>
Gana	Outubro de 2001	Rompimento da bacia de contenção da South African Goldfields Ltd., contaminando o rio Asuman, causando a morte de centenas de peixes, crustáceos e aves.
Romênia	Janeiro de 2000	Mais de 100m <sup>3</sup> de uma mistura contendo cianeto e metais pesados vazaram de uma mineração de ouro contaminando o rio Tisza na Romênia, causando a morte de pelo menos 15 toneladas de peixe.
Gana	Junho de 1997	Vazamento na mina de ouro Teberebie, contaminando o rio Angonaben, acarretando na morte de peixes e destruindo todas as plantações as margens do rio.
Guiana	Agosto de 1995	Rompimento da bacia de contenção da Omai Gold Mines Ltd. Despejando 2,9 milhões de toneladas de efluente e resíduos no rio Omai.

## 2.8 Corrosão

O fato de a corrosão ser geralmente uma reação de superfície faz supor que ela possa ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão. O composto metálico formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo assim, a velocidade de corrosão do metal. Esse fato é frequentemente observado na reação entre metais e meios gasosos. Por ser uma reação de superfície, os processos corrosivos se referem às reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos pelo agente oxidante existente no meio corrosivo. A corrosão pode, então, ser tratada como um modo de destruição ou inutilização para uso do metal, que ocorre em sua superfície, já que o metal se oxida, se reduzindo.

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente da superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, podem-se considerar os processos de corrosão como processos de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo a corrosão é um método de dissolução do metal, progredindo através da superfície.

A formação de uma célula de corrosão é essencial para que a corrosão ocorra. Ela é composta por quatro componentes: ânodo, cátodo, eletrólito (caminho iônico da corrente) e metal (caminho eletrônico). O ânodo é um dos dois diferentes eletrodos de metal em uma célula eletrolítica, representado como o terminal negativo da célula e é, geralmente, onde a corrosão ocorre. Nele os elétrons são liberados. O cátodo é o eletrodo que é representado em uma célula eletrolítica com o terminal positivo. Nele ocorrem reações catódicas ou de redução e os elétrons são consumidos. O eletrólito é uma solução eletricamente condutora (por exemplo, solução de sal) que deve estar presente para que ocorra a corrosão, ou seja, ele permitirá o fluxo de corrente entre o cátodo e o ânodo fechando o circuito elétrico. Dessa forma, o cátodo e ânodo estarão conectados através do eletrólito por um caminho de corrente iônica e através do metal por elétrons. A reação eletroquímica ocorrerá à medida que houver a transferência de elétrons de uma espécie para a outra promovendo o fluxo de corrente direta através da célula de corrosão. A corrente direta na célula de corrosão se moverá através da solução por um caminho iônico, enquanto o metal se moverá por um caminho eletrônico. Na solução da célula de corrosão a corrente flui do ânodo para o cátodo pelo movimento de íons carregados na solução, podendo ser ânions ou cátions. Os íons carregados positivamente (cátions) movem-se do ânodo para o cátodo e os íons carregados negativamente (ânions) movem-se do cátodo para o ânodo. Esse movimento de íons carregados permite o fluxo de corrente através da solução, ou seja, eles são o veículo para o fluxo de corrente através dessa porção da célula de corrosão. No metal da célula de corrosão, a corrente direta move-se através de um caminho eletrônico (elétrons). Os elétrons, gerados no ânodo por uma reação de oxidação, movem-se para o cátodo onde são consumidos por reações de redução. A corrosão só ocorrerá se todos esses componentes estiverem presentes e sua taxa será controlada pelo equilíbrio líquido entre todos eles. Isso significa que se uma reação de redução é reduzida, em contrapartida a reação de dissolução diminuirá. Uma resistência no caminho iônico ou eletrônico minimizará a reação de corrosão pelo limite da quantidade de corrente que poderá

fluir pela célula de corrosão. A eliminação de quaisquer desses componentes da célula de corrosão suspende a reação de corrosão.

### 2.8.1 Potencial de eletrodo

O exame de uma dupla camada elétrica mostra claramente que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. A magnitude dessa diferença de potencial é dependente do sistema em consideração e a sua determinação apresenta interesse tanto de ordem científica como técnica.

A medida do valor absoluto dessa diferença de potencial é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará a imersão dentro da solução de um terminal metálico que irá dar origem a outro eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial relativa com relação a um eletrodo de referência.

Convencionou-se, assim, definir um eletrodo de referência padrão, de potencial “zero”, com relação ao qual todas as medidas de potencial seriam referidas, porém não necessariamente medidas. Trata-se do eletrodo padrão de hidrogênio, que consiste em uma barra de platina platinizada imersa numa solução ácida padrão (1,2M HCl (ácido clorídrico), para a qual a *atividade* do íon  $H^+$  é unitária), mantida a 25 °C e através da qual se borbulha hidrogênio purificado a 1 atm de pressão.

Nas medidas com eletrodo padrão de hidrogênio é essencial o emprego de uma ponte salina entre o recipiente que contém a solução ácida padrão e aquele em que se encontra o eletrodo cujo potencial se deseja medir. Na prática, devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Utilizam-se, em seu lugar, eletrodos de referência secundários, tais como:

- **Eletrodo de calomelano:** o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de  $Hg_2Cl_2$  (cloreto de mercúrio), imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl (cloreto de potássio). No eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrólito está saturado com KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,242 V a 25 °C. É o eletrodo preferido em ensaios de laboratório.

- **Eletrodo de prata-cloreto de prata:** o qual consiste de prata revestida de AgCl (cloreto de prata). Este eletrodo pode dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos

traços de íons cloreto na solução. Outra vantagem é a possibilidade de se utilizar um eletrodo de dimensões reduzidas (p. ex., um fio fino de prata). O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,2225 V a 25 °C.

- **Eletrodo de cobre-sulfato de cobre:** o qual consiste numa barra de cobre eletrolítico imersa numa solução saturada de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>). É muito utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, tais como os oleodutos, os aquedutos e outras. O contato do eletrodo com o solo se faz através de uma tampa de madeira suficientemente porosa. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,316 V a 25 °C.

Qualquer potencial de um eletrodo cuja medida tenha sido feita em relação a um eletrodo de referência, tanto primário como secundário, é designado como potencial de eletrodo.

### 2.8.2 Polarização

Quando um eletrodo metálico se encontra em equilíbrio eletroquímico estabelece-se um potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) através da dupla camada elétrica, no qual a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução. Entretanto, quando se impõe a esse sistema um potencial externo que altera esse potencial, diz-se que o eletrodo está polarizado. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por  $\eta$ . Assim, se o potencial resultante da polarização for  $E_x$ , tem-se então:

$$\eta = E_x - E_e \quad (5)$$

Quando  $\eta$  é positivo diz-se que a polarização é anódica e são criadas condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação, a qual procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente anódica ( $i_a$ ). Quando  $\eta$  é negativo a polarização é dita catódica, tem-se um suprimento de elétrons e a reação ocorre no sentido de deposição catódica, com uma densidade de corrente catódica ( $i_c$ ) (WOLYNEC, 2003).

Sendo o potencial inicial diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, que é o que ocorre em corrosão, o valor é conhecido como potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ). Da mesma forma, ao circular uma corrente pelo eletrodo, o potencial de corrosão sofrerá uma polarização (GENTIL, 2007). Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com

a de polarização catódica ou, no caso de existir mais de uma curva de uma dada espécie, pela intersecção das curvas-soma.

A velocidade de corrosão de um material, em um determinado meio, é diretamente influenciada pela polarização, e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo e da relação entre a área anódica e catódica. Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo.

Entre os numerosos métodos utilizados para se estudar a corrosão, a polarização é fundamental. O método experimental consiste em realizar uma eletrólise, onde o eletrodo e o eletrólito são respectivamente o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. O ensaio pode ser conduzido a potenciais de eletrodo controlados (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente).

A polarização pode ocorrer de três formas:

- Polarização por concentração ( $\eta_{\text{conc.}}$ ): é causada pela variação da concentração que ocorre entre a área do eletrodo que está em contato com eletrólito e o resto da solução;
- Polarização por ativação ( $\eta_{\text{ativ.}}$ ): é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação);
- Polarização ôhmica ( $\eta_{\Omega}$ ): resulta de uma queda de  $I R$ , onde  $I$  é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e  $R$  representa a resistência existente entre eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (GENTIL, 2007).

### 2.8.3 Passivação

Existem situações em que a velocidade de corrosão de um metal em determinado meio é cineticamente limitada, nestas situações, este caráter aparentemente inerte ocorre quando o potencial do metal está deslocado de seu valor reversível. Assim, quando o potencial excede aquele que corresponde ao equilíbrio entre o metal e seu óxido, forma-se óxido ou hidróxido na superfície do metal. Dessa maneira, filmes com características especiais podem se formar na superfície metálica, diminuindo a velocidade de corrosão do metal. Nessa condição diz-se que o metal está passivado.

Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre), devido à formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante. A resistência à corrosão de uma liga em uma dada situação é maior, quanto mais extensa for à região de passivação e menor a densidade de corrente da região ativo-passivo (de passivação).

Os metais que se passivam são os formadores de películas protetoras. Como por exemplo: cromo, níquel, titânio, aço inoxidável que se passivam na presença dos meios corrosivos, especialmente na atmosfera etc.

#### 2.8.4 Potencial de corrosão

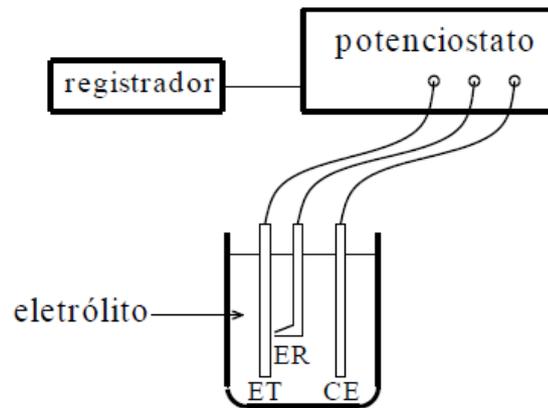
O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também designada como medida de potencial em circuito aberto.

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial como, por exemplo, uma bateria. Neste caso, no entanto, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização. Pode-se, assim, obter as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A Figura 4 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado.

Na Figura 4 o metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por eletrodo de trabalho (ET). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são conectados diretamente aos terminais de um potenciostato, e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão.

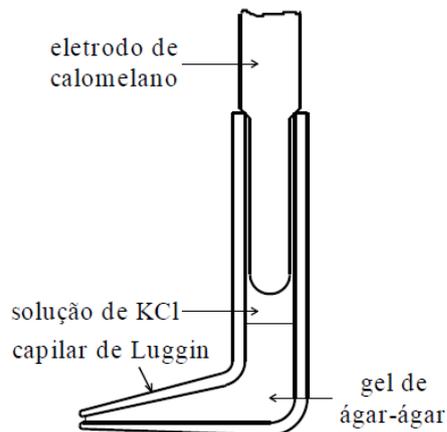
Figura 4- Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão.



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

O eletrodo de calomelano tem ampla aplicação em ensaios de laboratório, no entanto, ele exige, quase sempre, o emprego de uma ponte salina. Nos ensaios de corrosão é muito utilizado o capilar de Luggin, que é uma ponte salina com o formato e características indicadas na Figura 5.

Figura 5- Disposição de um eletrodo de calomelano num capilar de Luggin.



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

O capilar de Luggin pode ser facilmente obtido a partir de um tubo de vidro cujo diâmetro interno seja suficiente para permitir a entrada da extremidade do eletrodo de calomelano. A configuração mostrada na Figura é obtida mediante estiramento a quente de uma das extremidades do tubo, e com isso se consegue produzir o capilar, seguido de dobramento do tubo. Preenche-se, em seguida, esse capilar até um pouco acima da dobra do

tubo, com uma suspensão de ágar-ágar em água e espera-se até ela transformar-se num gel. Nessas condições obtém-se uma barreira entre a solução de trabalho do eletrodo de calomelano, que é a solução de KCl (cloreto de potássio), e a solução em que se encontra o eletrodo de trabalho, impedindo que as duas se misturem, mas não impedindo que ocorra transferência de cargas elétricas. A função do capilar é a de reter o gel dentro do tubo. A extremidade do capilar é sempre virada para o lado do eletrodo de trabalho e é, normalmente, mantida bem próxima da sua superfície (1 a 2 mm).

Na Figura 5 o eletrodo de referência localiza-se dentro de um capilar de Luggin, cuja extremidade capilar é mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). Isto é importante, já que durante o levantamento das curvas de polarização se tem um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, e se estabelece um gradiente de potencial entre ambos e o valor do potencial de eletrodo passa a ser afetado pela posição da extremidade do capilar.

## **2.9 Preparação do Substrato**

A preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar a eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de depósitos aderentes, compactos e homogêneos. Inicialmente é fundamental para o êxito da deposição que a superfície do substrato esteja perfeitamente limpa.

A preparação envolve todas as etapas que antecipam o processo eletroquímico. Para que o material esteja próprio para um revestimento eletrolítico, deve estar limpo, isento de graxa, gordura, de óxidos, de restos de tintas e outras impurezas quaisquer, tais como areia, e não deverá ter falha (riscos, manchas, zonas requeimadas), nem apresentar porosidade e lacunas, sendo estes últimos os mais perigosos. Nestas lacunas se acumula sujeira de massa da politriz ou de outra espécie qualquer, a qual evitará a deposição da camada de revestimento.

Essa preparação pode ser um processo físico/mecânico ou químico. Entre os processos mecânicos, temos o lixamento e o polimento. O processo químico é bem mais complexo. Antes de o material receber a eletrodeposição, ele deve passar por esse processo, também conhecido como pré-tratamento. O pré-tratamento consiste geralmente num sistema onde as peças são submersas em soluções que irão remover a sujeira, essas soluções são chamadas de desengraxantes e também em soluções que ativem a superfície para o processo de eletrodeposição (LISBOA; BARIN, 2009).

Os desengraxantes são utilizados de acordo com a superfície a ser limpa, sujeira a ser removida, grau de limpeza desejado, qualidade da água, custo da limpeza e o método de aplicação.

D'Amaro (2004) afirma que a preparação do substrato é um dos fatores essenciais do processo de eletrodeposição e que interfere diretamente no resultado final da peça. Além disto, segundo o autor, substratos tratados para melhorar a resistência à corrosão podem não atingir as expectativas ou especificações devido ao substrato não haver sido preparado de forma adequada.

As sujeiras encontradas na superfície são variadas. Podem ser sólidas como pigmentos, abrasivos, partículas metálicas entre outras, mas geralmente são de natureza oleosa, como graxa, óleos protetivos e lubrificantes utilizados nos processos de estamparia, além dos compostos utilizados para evitar oxidação do material e pastas utilizadas no polimento.

De modo generalizado os desengraxantes são soluções constituídas por substâncias que atuarão na superfície metálica promovendo as seguintes reações (D'AMARO, 2004):

- Dissolução: dissolve a sujeira no desengraxante;
- Molhagem: adição de produtos que reduzem a tensão superficial, facilitando a penetração da solução na sujeira, permitindo a ação dos componentes do desengraxante;
- Saponificação: reações entre os compostos alcalinos (presentes nos desengraxantes) e os óleos animais e vegetais presentes na superfície metálica;
- Emulsificação: solubilização de óleos minerais em meio aquoso por produtos orgânicos que contêm em uma extremidade um radical hidrofílico e em outra um hidrofóbico, ligando assim parte da molécula na água e outra parte no óleo, promovendo a limpeza da superfície;
- Sequestrantes ou quelantes: são produtos que atraem e formam complexos com os metais dissolvidos, a fim de que eles não interfiram no processo de desengraxe, depositando-se na superfície limpa;
- Defloculação: partículas coloidais carregadas eletricamente em suspensão. Na solução atraem partículas de sujeira de carga elétrica oposta. Quando a força de atração entre as partículas coloidais e a sujeira for maior que a força de atração entre a sujeira e a superfície, estas serão removidas da superfície e irão ficar em suspensão na solução do desengraxante.

Substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos (geralmente derivados de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados),

detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH (hidróxido de sódio) ou sais de sódio de ácidos fracos). Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço) ou por decapagem química com soluções ácidas (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

## **2.10 Planejamento experimental**

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura (MARINHO, 2005).

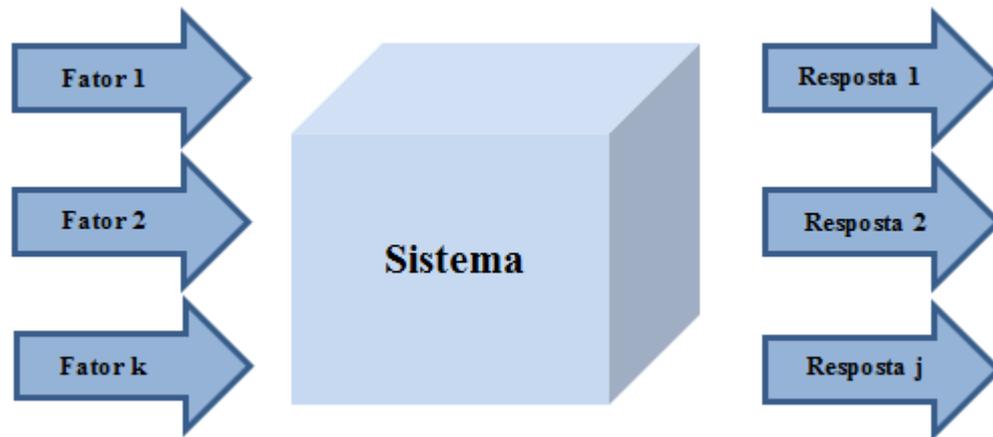
Mas, para isso, devem-se saber quais são as variáveis que se quer estudar. Assim, selecionadas as variáveis importantes, o próximo passo é avaliar quantitativamente sua influência sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. Para fazer isso com o mínimo de experimentos o pesquisador pode empregar planejamentos fatoriais completos. Mas quando o objetivo do experimentador é otimizar o sistema (isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta), ele deve fazer uso de técnicas de otimização como, por exemplo, a metodologia de superfícies de respostas (MSR).

A primeira coisa a fazer, no planejamento experimental, é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. O sistema é considerado como uma função que atua sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas (Figura 6). Os fatores são as variáveis controladas pelo experimentador, que tanto podem ser qualitativos como quantitativos.

O planejamento experimental ou planejamento fatorial é uma ferramenta usada em estudos estatísticos para realizar este tipo de análise. O principal objetivo deste método é de utilizar a estatística para otimizar um estudo experimental, no sentido de obter as respostas mais confiáveis, varrendo o maior espaço experimental possível e realizando o menor número de experimentos (VICENTINI *et al.*, 2011).

O planejamento de experimentos, isto é, a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, dependerá do objetivo particular que ele queira atingir. Dessa forma, cada objetivo irá requerer um planejamento diferente, para que possa ser alcançado de forma eficaz.

Figura 6 - Esquema do sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).



Fonte: (BARROS NETO *et al.*, 2001- Adaptado)

O planejamento experimental ou planejamento fatorial é uma ferramenta usada em estudos estatísticos para realizar este tipo de análise. O principal objetivo deste método é de utilizar a estatística para otimizar um estudo experimental, no sentido de obter as respostas mais confiáveis, varrendo o maior espaço experimental possível e realizando o menor número de experimentos (VICENTINI *et al.*, 2011).

O planejamento de experimentos, isto é, a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, dependerá do objetivo particular que ele queira atingir. Dessa forma, cada objetivo irá requerer um planejamento diferente, para que possa ser alcançado de forma eficaz.

Para executar um planejamento fatorial é preciso primeiramente especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Através do planejamento experimental é possível executar todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Assim, para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação; e isso implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator.

Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é considerado o mais simples de todos eles. Portanto, havendo  $k$  fatores, isto é,  $k$  variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento

fatorial  $2^k$ . Mas se o experimentador quiser ter uma estimativa do erro experimental, ele pode realizar os ensaios em duplicata ou triplicata e, nesse caso, o número de experimentos será maior. Dessa forma, o planejamento fatorial pode ser do tipo  $2^k$ ,  $3^k$ , etc, dependendo do número de fatores ( $k$ ) e dos níveis (base dos expoentes) em que se pretende avaliar a relação funcional existente entre a resposta e os fatores (CUNICO, 2008).

Nos planejamentos de dois níveis costuma-se identificar os níveis superior e inferior de cada fator com os sinais (+) e (-), respectivamente (BARROS NETO *et al.*, 2005).

O planejamento fatorial apresenta uma série de vantagens sobre outros métodos experimentais. A principal delas é de permitir a análise de vários fatores influenciando simultaneamente uma determinada resposta, e assim possibilitar a observação dos efeitos sinérgicos dos fatores estudados. Outras vantagens listadas por BOX *et al.* (2005) são:

- requer um número relativamente menor de experimentos;
- a interpretação dos resultados produzidos pode ser realizada usando aritmética elementar e gráficos computacionais;
- no caso de fatores quantitativos, se não for possível explorar completamente uma região muito ampla do espaço fatorial, o método geralmente determina uma direção promissora para realização de novos experimentos;
- particularmente os modelos  $2k$ , onde apenas dois valores de cada fator são estudados, são bastante úteis para determinar quais fatores são mais importantes para o processo ou fenômeno.

Para a execução do planejamento fatorial é comum utilizar uma tabela contendo a combinação de todos os fatores e os níveis usados. Esta tabela é chamada matriz de planejamento. Quando é utilizado um modelo fatorial  $3^k$  os níveis são classificados como superior, central e inferior, e são representados por (+1), (0) e (-1), respectivamente. Os pontos centrais equivalem à média aritmética dos níveis (+1) e (-1) e sua representação é feita com um 0 (zero) na matriz de planejamento. A realização de ensaios neste ponto permite o cálculo de resíduos e de erro padrão, além de evidenciar a qualidade da repetitividade do fenômeno (RODRIGUES e IEMMA, 2009). Esta representação é útil para ordenar os experimentos na matriz de planejamento. No presente trabalho, por exemplo, foram selecionados dois fatores ( $k = 2$ ): a densidade de corrente e o pH; e três níveis para cada fator: 30 mA/cm<sup>2</sup> (-1), 65 mA/cm<sup>2</sup> (0) e 100 mA/cm<sup>2</sup> (+1); pH 4 (-1), pH 5 (0) e pH 6 (+1),

respectivamente. Assim, temos um modelo fatorial  $3^2$ , onde cada efeito tem uma componente linear e quadrática. O planejamento  $3^2$  é usado quando se está interessado em detectar curvatura na função de resposta.

No planejamento fatorial, após a seleção das variáveis importantes para o fenômeno e da escolha dos níveis de cada variável, são realizados  $N = 3k$  experimentos onde todas as combinações de fatores e níveis são realizadas. Neste caso o planejamento fatorial é dito completo. Em outros casos, quando o número de fatores estudados cresce muito, e conseqüentemente o número de ensaios aumenta rapidamente, é interessante fazer planejamentos fatoriais fracionados. Isto é, é possível selecionar uma parcela mais significativa do planejamento, otimizando a análise. Além dos  $N$  ensaios realizados é interessante e recomendado realizar ensaios no ponto central.

Finalmente, para o desenvolvimento de um planejamento experimental é necessário cumprir algumas etapas importantes (RODRIGUES e IEMMA, 2009):

- Caracterização do problema: reconhecimento preliminar do fenômeno e das variáveis que o influenciam;
- Escolha dos fatores de influência, seus níveis e as respostas desejadas: definir as variáveis independentes (fatores) que influenciam significativamente o fenômeno e as variáveis dependentes (respostas desejadas), assim como uma faixa de interesse para o estudo dos fatores (níveis);
- Determinação de um modelo de planejamento de experimento: para  $k \leq 3$  deve-se optar por um planejamento fatorial completo. Acima de 3 fatores deve-se considerar um fatorial fracionado ou outra técnica de planejamento.
- Realização dos experimentos;
- Análise dos dados obtidos: realizar a ANOVA para verificar a qualidade de ajuste do modelo e utilizar superfícies de resposta e curvas de contorno para definição de faixas ótimas, quando o objetivo do planejamento for a otimização;
- Conclusões e recomendações.

### 2.10.1 Metodologia de superfícies de respostas (MSR)

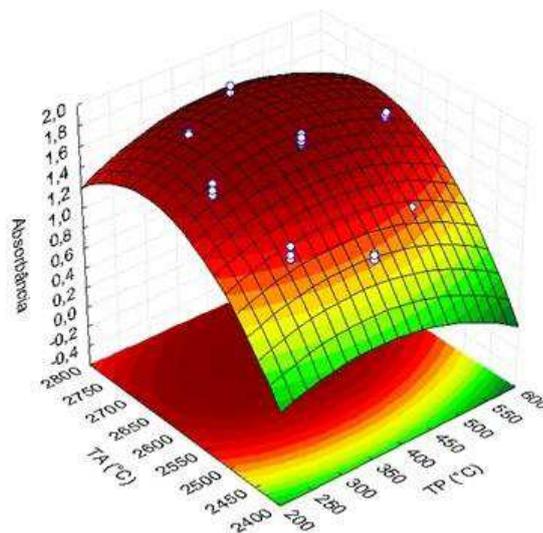
A metodologia de superfícies de respostas (MSR) tem duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é

feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Uma questão muito importante na MSR é a escolha da faixa inicial de variação dos fatores, que determinará o tamanho do primeiro planejamento e consequentemente a escala de codificação e a velocidade relativa com que os experimentos seguintes se deslocarão ao longo da superfície de resposta.

Na metodologia de superfícies de respostas o número de fatores não é uma restrição, nem o número de respostas. A MSR pode ser aplicada a qualquer número de fatores, assim como pode modelar várias respostas ao mesmo tempo. Esta é uma característica importante, porque muitas vezes um produto ou processo tem de satisfazer mais de um critério, como, por exemplo, apresentar o máximo de rendimento com o mínimo de impurezas, ou ter custo mínimo, porém mantendo os parâmetros de qualidade dentro das especificações (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Figura 7- Modelo de superfície de resposta.



Fonte: (REZENDE e COELHO, 2013).

## 2.10.2 ANOVA

A ANOVA (Análise de Variância – do inglês *ANalysis Of VAriance*) é uma técnica estatística que avalia informações sobre médias de populações. O método se preocupa não em testar diferenças entre as médias obtidas, mas com a variabilidade das médias observadas e se a variação é fruto do acaso ou de um efeito real do fenômeno.

O princípio utilizado pela ANOVA é o de decompor a variância total observada, ou seja, a variação de todos os experimentos, atribuindo uma parte a fatores conhecidos e controláveis (variáveis independentes usadas no planejamento fatorial) e outra parte a fatores desconhecidos e incontroláveis (resíduos), de natureza aleatória (BANZATTO e KRONKA, 2006).

A ANOVA parte do princípio que uma hipótese  $H_0$ , denominada *hipótese nula*, é verdadeira. Esta hipótese assume que os efeitos observados nos experimentos em um conjunto de dados são devidos unicamente aos fatores não controlados. Assim, o objetivo da ANOVA é de provar que a hipótese nula está errada. Isto é equivalente a dizer que a ANOVA busca provar correta a *hipótese alternativa* ( $H_1$ ), ou seja, que os efeitos observados são de fato devido a causas conhecidas e controladas. Deste modo esta técnica valida ou não o ajuste de um modelo obtido.

A seguir serão apresentados alguns conceitos da teoria da estatística usados na ANOVA, que servirão de base para avaliar os resultados deste trabalho. A exposição que segue busca a compreensão do significado de cada conceito e o cálculo de cada medida apresentada não é objetivo desta seção.

- **Variância:** a variância é uma medida de dispersão que mede o quão espalhado um conjunto de dados está em relação a um valor esperado, que no caso da ANOVA é a média. Uma variância sempre terá um valor positivo e quanto menor, mais próximo o conjunto de dados estará da média. A variância é calculada como o quadrado do desvio padrão;
- **Grau de liberdade:** na estatística, o grau de liberdade de uma variável pode ser entendido como o número mínimo de dados necessário para avaliar a quantidade de informação contida na análise estatística. Uma maneira simples para compreender este conceito é entendê-lo como o número de dados independentes disponível para estimar dados dependentes;
- **$R^2$  (Coeficiente de Determinação):** O coeficiente de determinação é uma medida de ajustamento dos valores observados a um modelo estatístico. O  $R^2$  varia entre 0 e 1,

indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o  $R^2$ , mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra;

- **Valor-p:** é um valor utilizado para tirar conclusões sobre um resultado de um teste estatístico. O procedimento consiste em comparar o valor-p de um fator a um valor pré-definido (geralmente 0,05). Se o valor-p da variável em questão for menor que o valor pré-definido, a hipótese nula é rejeitada em detrimento da hipótese alternativa. Assim, o resultado é declarado estatisticamente significativo. No caso contrário a hipótese nula não é rejeitada e os efeitos aleatórios são considerados predominantes, e assim, nada se pode concluir. O valor-p pode ser entendido como a probabilidade de erro em se admitir que um dado fator tenha influência sobre determinada resposta e seu valor considerado máximo é geralmente de 5%;
- **Teste F:** o teste F tem a finalidade de comparar as parcelas das estimativas de variâncias (ou graus de liberdade) calculados pela ANOVA. Como já discutido, esta técnica decompõe as variâncias (ou graus de liberdade) em duas parcelas: uma devido a causas conhecidas e controladas (fatores) e outra devido a causas desconhecidas e incontroláveis (resíduos). O teste F consiste em calcular a razão entre estas duas parcelas, onde no denominador sempre estará a variância (ou graus de liberdade) dos resíduos. Calculado o valor de F para a variável em questão, buscam-se em tabelas de distribuição F (disponíveis nos níveis 1%, 5% e 10% de rejeição) os valores limites de F. Prossegue-se então com a comparação do valor de F calculado e F tabelado. Se  $F_{\text{calc}} \geq F_{\text{tab}}$ , o teste é significativo no nível testado (1%, 5% ou 10%, dependendo da tabela de F usada). Conclui-se então que os efeitos dos tratamentos diferem de forma não aleatória, mas devido às diferenças entre os níveis usados. Se  $F_{\text{calc}} \leq F_{\text{tab}}$  o teste não é significativo no nível testado e neste caso não é possível comprovar diferenças entre os efeitos dos níveis dos fatores neste nível de probabilidade. Assim, o teste F é usado para determinar a aceitação ou rejeição de um modelo obtido pelo planejamento experimental.

## 2.11 Caracterização das Ligas Metálicas

Um revestimento metálico pode ser caracterizado quanto à sua resistência à corrosão, morfologia, amorficidade, dureza, ductilidade, fadiga, elasticidade entre outros. A seguir serão listadas algumas das técnicas utilizadas para caracterizar as ligas metálicas eletrodepositadas.

### 2.11.1 Resistência à corrosão

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo, além de obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação).

Quando um metal é colocado em uma solução corrosiva, ele se dissolverá a uma taxa finita, equivalente à sua taxa de corrosão ou corrente de corrosão,  $I_{\text{Corr}}$ , e exibe um potencial, chamado potencial de corrosão,  $E_{\text{Corr}}$ . O potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ) pode ser medido simplesmente com relação a um eletrodo de referência. Por outro lado, a corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ) não pode ser medida diretamente como um fluxo de corrente. Sendo assim, a corrente de corrosão só pode ser medida através de métodos indiretos como, por exemplo, técnicas eletroquímicas tais como extrapolação das retas de Tafel, medida da resistência à polarização e espectroscopia de impedância (WOLYNEC, 2003) que são realizadas em sistema de célula de três eletrodos formado pelo metal que será corroído como o eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, todos imersos em uma solução de teste. Estas técnicas fornecem informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação) (SILVA, 2006).

#### 2.11.1.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear

Através da dupla camada elétrica, nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este também um parâmetro que caracteriza a reação.

Quando o sistema está em equilíbrio e, por exemplo, é imposto um potencial externo, a diferença de potencial através da dupla camada é alterada, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por  $\eta$ .

Sendo a corrente anódica igual à corrente de corrosão que circula no metal no potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ), o valor da corrente neste ponto será sempre zero, embora esteja ocorrendo um processo corrosivo e, portanto, nele circule uma corrente. Neste caso a corrente

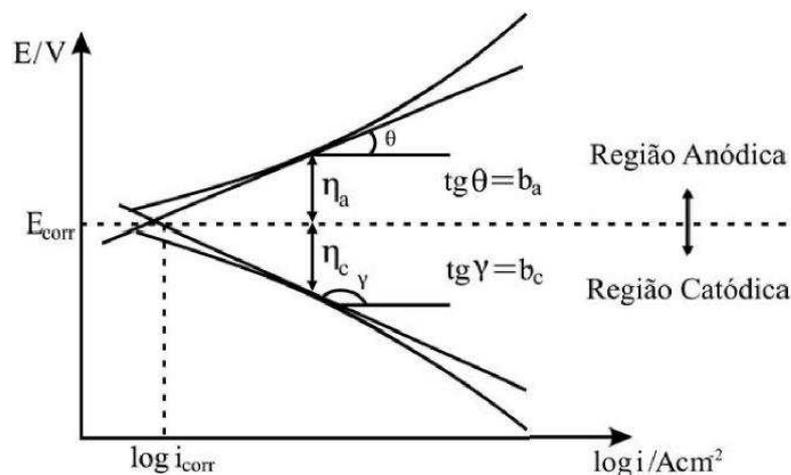
de corrosão só poderá ser determinada por métodos indiretos. Um método que pode ser aplicado está baseado na extrapolação das curvas de Tafel.

A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico (WEST, 1970). A equação de Butler-Volmer constitui a equação da cinética de eletrodo, esta é bastante complexa e não permite que  $\eta$  seja expresso em função de  $i$ . Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel,

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (6)$$

A Figura 8 mostra a representação esquemática das curvas de polarização para um processo hipotético. Nesta, observa-se que a curva anódica e catódica interceptam-se em um potencial ( $E_{\text{Corr}}$ ) chamado de potencial de corrosão, isto significa que neste potencial a velocidade das reações catódicas é igual ao das reações anódicas representando um equilíbrio cinético em que a corrente total do sistema é igual a zero.

Figura 8 - Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Nesta Figura,  $\eta_a$ ,  $\eta_c$ ,  $b_a$  e  $b_c$  são os sobrepotenciais anódico e catódico e os coeficientes de Tafel anódico e catódico, respectivamente. Partindo do potencial de corrosão, é iniciada a polarização catódica ou anódica, medindo-se a corrente característica para cada sobrepotencial. Ao avanço da polarização os fenômenos, catódico e anódico tornam-se

independentes se aproximando das retas de Tafel. Extrapolando as retas de Tafel ao potencial de corrosão será obtida a corrente de corrosão.

A equação de Butler-Volmer e, em consequência, a própria equação de Tafel seguem da suposição de que a velocidade de reação que ocorre na interface é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão pela qual a polarização que aparece nessas equações é chamada de polarização de ativação (SANTANA, 2006).

A partir das curvas de polarização obtidas, dois conceitos podem ser tirados que são correlacionados com corrosão:

- Potencial de corrosão: Potencial que define um equilíbrio cinético entre as reações catódicas e anódicas que estão ocorrendo durante a polarização, ou seja, neste potencial a velocidade das reações anódicas que estão ocorrendo é igual à velocidade das reações catódicas, com isso, tem-se, neste potencial, corrente aplicada igual a zero.
- Resistência à polarização: Este parâmetro é inversamente proporcional à corrente de corrosão, com isso, está relacionada com a velocidade do processo de corrosão, sendo, por isso, um importante fator a ser analisado.

#### *2.11.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão abrangente das características elétricas da interface eletrodo/solução e permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades (CARVALHO e ANDRADE, 2006). A EIE tem sido empregada para estudar a interface metal/solução, películas de óxido e avaliar a eficiência de revestimentos orgânicos de metais frente à corrosão (MCCAFFERTY, 2010). Um sinal alternado de potencial, de pequena amplitude, aplicado num sistema constituído de uma interface eletrodo/solução origina um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema.

A impedância de um circuito representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. Quando uma voltagem alternada for aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada utilizando a lei de Ohm ( $V = IR$ ) através da substituição da resistência  $R$  pela reatância  $X$  de cada elemento passivo em questão. Dessa forma é possível representar qualquer reatância, ou

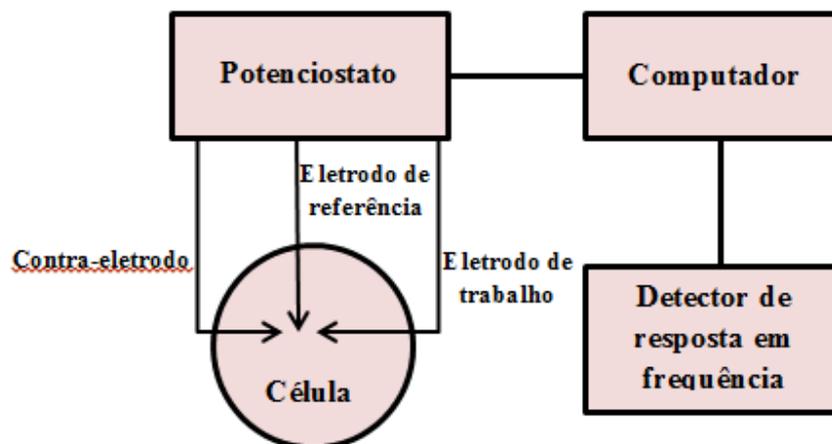
a impedância  $Z$  de uma combinação de reatâncias, como um vetor em um plano real-imaginário.

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na figura 9. Conforme se pode observar, a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo computador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao computador para processamento. A aplicação da corrente alternada pode ser feita tanto no modo potenciostático como no galvanostático. No primeiro caso, o microcomputador manda à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no segundo caso é o contrário.

Figura 9- Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.



Fonte: (WOLYNEC, 2003 – Adaptado).

Os resultados de medida de impedância eletroquímica podem ser interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes que fornecem respostas iguais às fornecidas pelo sistema eletroquímico em estudo. A análise da resposta do sistema contém informações sobre os mecanismos de corrosão e os valores das resistências envolvidas no processo (BRETT *et al.*, 1996; WOLYNEC, 2003).

Em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico (E) varia com o tempo t, de acordo com a equação 7:

$$E = A \cos \omega t \quad (7)$$

Onde A é a amplitude do sinal de potencial e  $\omega$  a frequência angular medida em (rad/s), sendo  $\omega = 2\pi f$  e f a frequência na qual a corrente alternada oscila, usualmente medida em Hertz (Hz) (WOLYNEC, 2003).

A resposta da corrente I(t) em função da oscilação do potencial é dada pela equação 8:

$$I(t) = B \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (8)$$

Onde B é a amplitude do sinal de corrente e  $\varphi$  é a defasagem da corrente em relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase (WOLYNEC, 2003).

A relação entre o potencial e a corrente pode ser dada por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, representada pela equação 9:

$$E(t) = ZI(t) \quad (9)$$

Onde Z é chamado de impedância, expressa em unidades de resistência,  $\Omega$  (LASIA, 2002; WOLYNEC, 2003).

A impedância também pode ser representada pela equação 10.

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (10)$$

Onde  $Z_r$  e  $Z_i$  são as componentes real e imaginária (respectivamente) da impedância e j é o número complexo  $j = \sqrt{-1}$  (WOLYNEC, 2003).

As definições de módulo e ângulo de fase da impedância complexa são as equações básicas dos diagramas de representações gráficas, representadas pelas equações 11 e 14 respectivamente:

$$|Z|^2 = (Z_r)^2 + (Z_i)^2 = \left(\frac{A}{B}\right)^2 \quad (11)$$

$$Z_r = |Z| \cos \varphi , \quad (12)$$

$$Z_i = |Z| \operatorname{sen} \varphi \text{ e} \quad (13)$$

$$\varphi = \operatorname{arctag} \frac{Z_i}{Z_r} \quad (14)$$

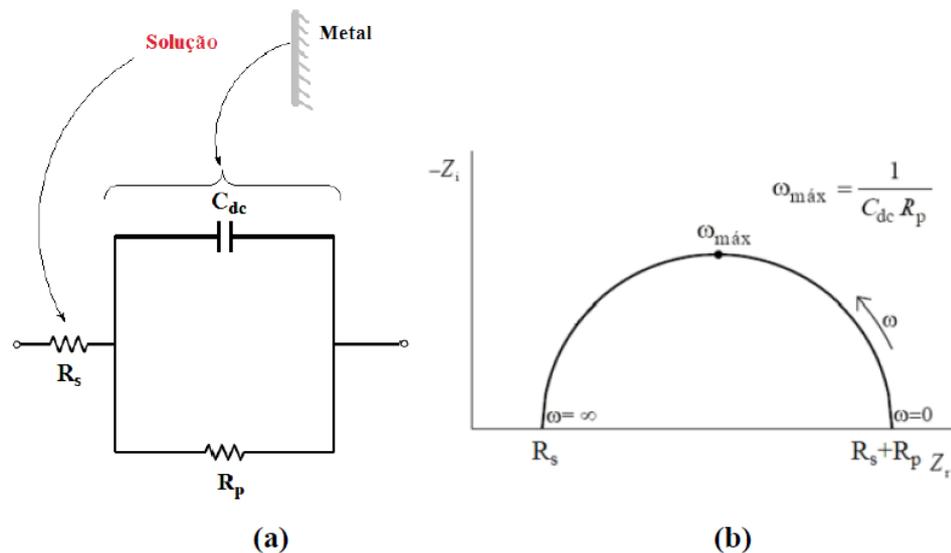
Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais podem ser conseguidas através de representações gráficas. As representações mais utilizadas são as de *Nyquist* e *Bode*. Uma desvantagem do formato *Nyquist* é a de que a dependência da frequência não é visível. A funcionalidade no que diz respeito à frequência é vista com mais clareza na representação de *Bode*, onde a frequência é geralmente apresentada em uma escala logarítmica para revelar o comportamento importante visto em frequências mais baixas (ORAZEM e TRIBOLLET 2008; WOLYNEC, 2003)

O diagrama de *Nyquist* é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância, é formado representando-se os valores experimentais dos componentes  $Z_r(\omega)$  e  $Z_i(\omega)$  de um sistema eletroquímico, num gráfico de  $-Z_i$  em função de  $Z_r$ . A figura 10 representa o circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução e o diagrama de *Nyquist* (com grandezas associadas) correspondente a este circuito, onde  $R_s$  e  $R_p$  são a resistência da solução e a resistência à polarização respectivamente e  $C_{dc}$  é a capacitância de dupla camada associada com a interface metal/solução (MCCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2003). Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Tanto a mudança de fase quanto a amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para uma

determinada amostra são, obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz) dessa forma produzindo o diagrama de Nyquist (ALTUBE *et al.*, 2003).

Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema de análise, será a mais baixa possível (ES-SALAH *et al.*, 2004).

Figura 10- Representação do (a) circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução e (b) Diagrama de Nyquist correspondente.



FONTE: (a) MCCAFFERTY 2010 (b) WOLYNEC 2003.

Assim, verifica-se pela figura 10 que em altas frequências a impedância do sistema é dada pela resistência da solução ( $R_s$ ) e para frequências mais baixas, a impedância é obtida pela soma das resistências da solução e de polarização ( $R_s + R_p$ ) (WOLYNEC, 2003).

### 2.11.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia é usada como uma técnica de caracterização de materiais. Basicamente, as técnicas de microscopia têm como objetivo a construção de imagens ampliadas dos objetos e sistemas observados. Tanto os microscópios quanto os olhos humanos podem observar objetos até certo limite de detalhes. A partir deste limite, denominado resolução, teremos “ampliação vazia”. Portanto, nenhum equipamento de microscopia poderá cobrir todas as escalas de observação, na faixa de macroestrutura até nanoestrutura.

A microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy-SEM) tem sido amplamente empregada na caracterização de materiais. Sua grande vantagem consiste na observação direta de bordas ou contornos de grãos e, também, em seções polidas, e na caracterização de porosidade inter e intragranular.

Bordas de grãos são locais onde se concentram um grande número de defeitos cristalinos. Nessas regiões estão presentes grandes números de poros e estruturas resultantes da atuação de diversos processos no agregado policristalino, incluindo diagênese (deformação e metamorfismo) e processos resultantes da exposição do material aos agentes atmosféricos (intemperismo). Determinar as feições, atribuindo-as a cada processo específico, ou seja, caracterizar as microestruturas e identificar seus mecanismos formadores é um passo fundamental para se conhecer um determinado material, bem como prever seu comportamento nas diversas etapas do seu beneficiamento e processamento industrial.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

### 2.11.3 Energia Dispersiva de Raios-x

Outro aspecto importante na caracterização de materiais é a determinação de sua composição química. Os microscópios eletrônicos de varredura equipados com detectores de energia dispersiva de raios-x (Energy Dispersive x-ray Spectrometer - EDS ou EDX) são de fundamental importância na determinação da composição dos materiais. Com o MEV-EDS, é

possível determinar a composição química pontual das fases que compõem o material, constituindo a EDS ferramenta indispensável na caracterização e distribuição espacial de elementos químicos.

A EDS (energia dispersiva de raios-x, EDX) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos está presente naquele local e assim identificar em instantes que material está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição química em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $< 5 \mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual.

O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização dos materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados), o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação do material, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

#### 2.11.4 Microdureza

A dureza de um material pode definir-se como traduzindo a resistência à penetração da sua superfície. Devido ao reflexo da dureza no comportamento e nas aplicações possíveis de um dado material, e também porque se podem definir relações entre a dureza e outras propriedades mecânicas relevantes, desenvolveram-se diversos métodos confiáveis para a sua medição, métodos esses que obedecem todos ao mesmo princípio, segundo o qual é aplicado uma carga determinada a um penetrador bastante duro, o qual está em contato com a superfície do material a testar. As dimensões da marca de penetração (indentação) assim deixada na superfície são então medidas. Obviamente, quanto menor for a indentação, maior será a dureza do material.

A principal diferença entre os principais ensaios de durezas refere-se à forma do penetrador e ao material que é feito, o que se reflete na escala de equivalência entre as dimensões da indentação e a dureza, por um lado, e na extensão da zona sobre a qual se faz a medição, por outro.

No caso das durezas Vickers, o penetrador, talhado em diamante, tem a forma de uma pirâmide quadrangular, sendo o ângulo entre as faces opostas de  $136^\circ$ . Por ter esta forma, o penetrador incide numa região muito pequena, pelo que a avaliação da dureza se refere a áreas muito restritas de material: precipitados, grãos de uma dada fase, películas de revestimentos muito delgadas. É por esta razão que este tipo de dureza é designado por microdureza.

### 2.11.5 Difração de Raios-x

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Os raios-X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios-X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arrançados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários

planos de uma estrutura cristalina possuem densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados todos os procedimentos realizados no processo de obtenção dos revestimentos da liga Cu-Zn-Ni através da eletrodeposição e a posterior caracterização desses revestimentos utilizando métodos como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a difração de raios-x (DRX), a microdureza e a energia dispersiva de raios-x (EDX).

É mostrado também como ocorrem os ensaios de corrosão através da polarização potenciodinâmica linear e da espectroscopia de impedância eletroquímica nos revestimentos obtidos pela eletrodeposição e será exibido o planejamento fatorial utilizado como ferramenta de otimização deste processo, avaliando-se a influência da sinergia entre as variáveis estudadas (densidade de corrente e pH).

#### 3.1 Preparação do banho eletrolítico

O banho eletrolítico utilizado para a obtenção da liga ternária de Cu-Zn-Ni foi desenvolvido no Laboratório de Corrosão (LC) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), especialmente para o estudo.

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e as mesmas foram preparadas com água destilada. Os reagentes foram pesados em vidro de relógio em uma balança analítica com precisão de 0,0001 g. O banho eletrolítico empregado na eletrodeposição da liga Cu-Zn-Ni foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobre, sulfato de zinco, sulfato de níquel e citrato de sódio. O sulfato de cobre é adicionado ao banho como fonte de cobre, além de servir como agente indutor para a deposição do zinco, o sulfato de zinco é adicionado como fonte de zinco, o sulfato de níquel é acrescentado como fonte de níquel e o citrato de sódio é utilizado como agente complexante para garantir a estabilidade do banho. Além disso, banhos com citrato mantêm um pH estável durante o processo de eletrodeposição.

A Tabela 1 apresenta a concentração utilizada dos reagentes. Para se chegar a essas concentrações, foram realizados vários testes variando-se a concentração do sulfato de cobre para encontrar um banho com uma composição química próxima à dos trabalhos encontrados na literatura (SATHISH; MALLIK; RAJU, 2014).

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Cu-Zn-Ni.

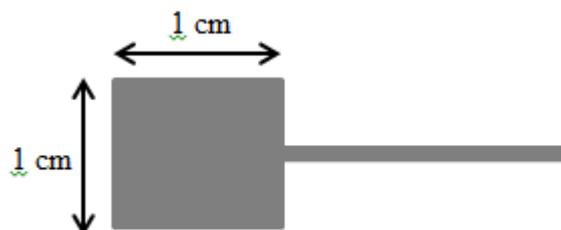
Componente	Concentração (M)
Sulfato de cobre II (Anidro) CuSO <sub>4</sub>	0,005
Sulfato de zinco heptahidratado ZnSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O	0,01
Sulfato de níquel II hexahidratado NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,001
Citrato de sódio tribásico C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,025

### 3.2 Preparação do substrato

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de ferro e estanho, cortado na forma de um quadrado 1 x 1 cm com área superficial total de 4 cm<sup>2</sup> (2 cm<sup>2</sup> cada face), o mesmo pode ser visualizado na Figura 11. A preparação do eletrodo de ferro e estanho foi dividida em duas etapas: tratamento mecânico e tratamento químico.

Para o tratamento mecânico foi realizado um polimento com três tipos de lixas: 100, 220 e 400 mesh para a retirada de impurezas e homogeneização da superfície. O tratamento químico consistiu em mergulhar o eletrodo numa solução de 10% de hidróxido de sódio (NaOH), para a retirada de graxas e superfícies orgânicas solúveis, lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em uma solução de 1% de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição, lavando em seguida com água destilada e secando em estufa.

Figura 11 - Ilustração do eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição.



Fonte: Autoria própria.

### 3.3 Planejamento experimental

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Cu-Zn-Ni, foi utilizado um planejamento fatorial completo  $3^2$ , com adição de um experimento no ponto central totalizando 10 experimentos, em triplicata. Estes experimentos foram avaliados quantitativamente quanto à influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e pH) sobre o potencial de corrosão, resistência à polarização e corrente de corrosão do sistema, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos (BARROS NETO *et al.*, 2005). Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente a densidade de corrente e o pH.

A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial e suas codificações. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1), um intermediário (0) e um baixo (-1). O experimento do ponto central (0) foi incluído na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função do potencial de corrosão, da resistência à polarização e da corrente de corrosão.

Tabela 2- Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial  $3^2$ .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
pH	4	5	6
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	30	65	100

O *software* STATISTICA 8.0 foi utilizado para geração e avaliação do planejamento experimental fatorial e análise da regressão dos dados experimentais. Para a otimização, os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas medidas foram modelados usando a seguinte equação matemática que envolve as variáveis independentes e suas interações para várias respostas medidas geradas pelo planejamento fatorial  $3^2$ :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad (15)$$

onde  $Y$  é a variável independente (resposta), enquanto  $b_0$  é o interseção,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{11}$  e  $b_{22}$  são coeficientes de regressão;  $X_1$  e  $X_2$  são as variáveis independentes;  $X_1X_2$  é a interação entre as variáveis;  $X_1^2$  e  $X_2^2$  são os termos quadráticos (MALAKAR *et al.*, 2012). A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para estimar a significância do modelo ( $p < 0,05$ ) e os parâmetros de resposta individual.

### 3.4 Eletrodeposição

A eletrodeposição foi realizada sobre a superfície do substrato de ferro e estanho. O sistema de eletrodeposição utilizado consistiu em colocar o cátodo (substrato) centralizado no interior dos ânodos (espirais de platina), sem que houvesse contato entre ambos para depois disso, mergulhá-lo no banho eletrolítico. O pH foi ajustado adicionando ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado e hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) para reduzir e elevar o pH, respectivamente. Foi utilizado um pHmetro de bancada da marca Quimis para realizar as medições de pH. O ajuste da densidade de corrente foi realizado por uma fonte de corrente contínua da marca Agilent modelo E3633A. Todos os depósitos foram realizados em temperatura ambiente e em triplicata. O esquema utilizado na eletrodeposição pode ser observado através da Figura 12. Depois de terminado o processo de eletrodeposição, o substrato revestido foi enxaguado, em seguida foi seco em estufa e resfriado em dessecador.

Figura 12- Esquema da bancada para eletrodeposição.



Fonte: Autoria própria.

Para se obter uma igualdade teórica nas espessuras dos revestimentos fixou-se uma carga de 200 C para cada revestimento, modificando, durante a eletrodeposição, a densidade

de corrente e o pH da solução eletrolítica. O tempo para cada deposição foi estimado por meio da lei de Faraday:

$$Q = i.t \quad (16)$$

na qual Q é a carga em Coulomb (C), i é a corrente em Ampère (A) e t o tempo em segundos (s). A relação entre os parâmetros de densidade de corrente e pH calculados para cada experimento são mostrados na Tabela 3.

Para se chegar a esses parâmetros foram realizados vários testes, variou-se o pH de 3 a 8 e foi verificado que quando o pH ultrapassava o valor de 6, os depósitos ficavam muito escuros e para o pH 3 não era possível obter depósitos satisfatórios. Também foram realizados testes para a variável densidade de corrente e dentro do intervalo 30 - 100 mA/cm<sup>2</sup> não houve dificuldades na eletrodeposição, por isso o mesmo foi escolhido.

Tabela 3 - Parâmetros de densidade de corrente e pH para a eletrodeposição.

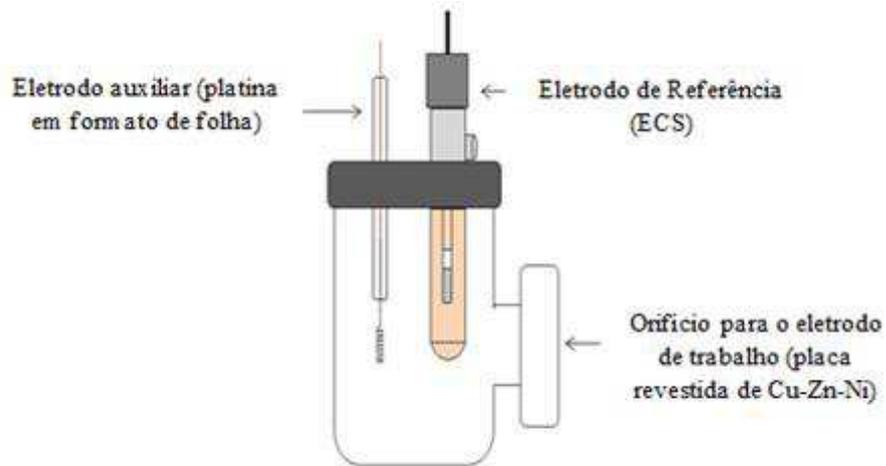
<b>Experimento</b>	<b>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>pH</b>	<b>Tempo de deposição (min)</b>
1	30 (-1)	4 (-1)	56
2	30 (-1)	5 (0)	56
3	30 (-1)	6 (+1)	56
4	65 (0)	4 (-1)	26
5	65 (0)	5 (0)	26
6	65 (0)	6 (+1)	26
7	100 (+1)	4 (-1)	17
8	100 (+1)	5 (0)	17
9	100 (+1)	6 (+1)	17
10	65 (0)	5 (0)	26

### 3.5 Ensaios de corrosão

Após a eletrodeposição, os depósitos foram caracterizados quanto à resistência à corrosão. O material foi analisado inicialmente observando-se a qualidade do depósito. Para

realização dos ensaios de corrosão, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos como a da Figura 13.

Figura 13- Esquema de montagem da célula de corrosão.



Fonte: (SANTOS, 2014 - Adaptado).

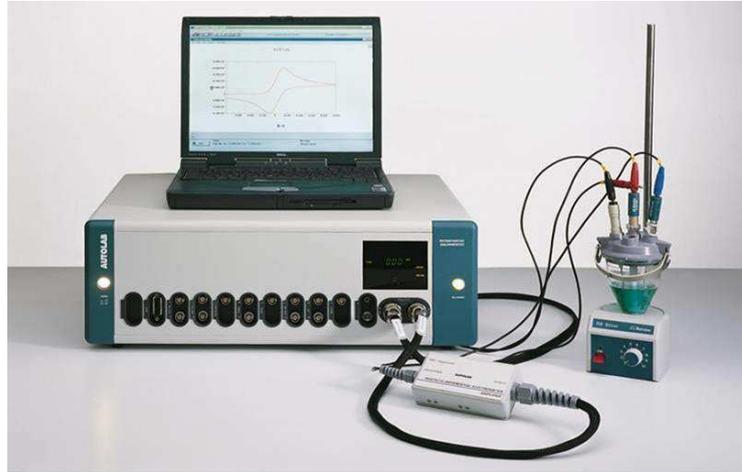
O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de ferro e estanho revestido com a liga Cu-Zn-Ni como eletrodo de trabalho, com uma área exposta de  $0,1256 \text{ cm}^2$ . A distância entre os eletrodos foi fixada durante todos os experimentos. Todos os potenciais são referidos ao eletrodo de calomelano saturado.

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinar os potenciais de corrosão, as correntes de corrosão e as resistências de polarização dos revestimentos de Cu-Zn-Ni. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  através de um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30 (Figura 14) conectado a um computador pelo *software* Nova 1.9. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo NaCl (cloreto de sódio) 3,5 % em solução a temperatura ambiente, simulando a água do mar.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no mesmo equipamento utilizado para a polarização potenciodinâmica linear, com um intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de 0,01V. Os dados de entrada utilizados nesta análise consistiram nos potenciais de corrosão calculados através das curvas de PPL. O procedimento adotado consistiu em ensaios de imersão contínua da área interna da célula, em solução aquosa de NaCl 3,5 %, sob efeito da polarização nos potenciais selecionados. Antes

das medidas de EIS, os experimentos de OCP foram monitorados por 3600 segundos até atingir um valor estável.

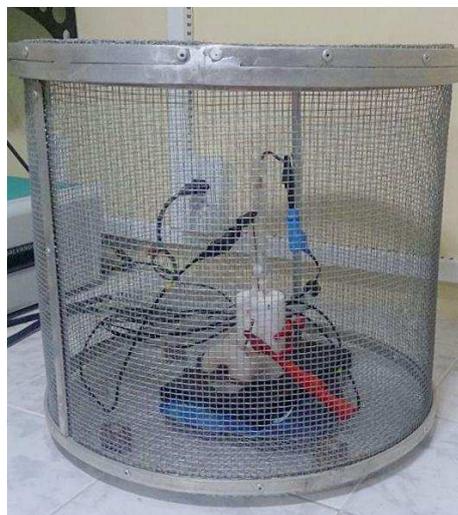
Figura 14- Potenciostato Autolab PG STATE 30.



Fonte: [www.metrohm.com.br](http://www.metrohm.com.br) (2015).

Os dados de impedância foram exibidos como diagramas de *Nyquist*. A partir desse diagrama o valor para resistência da solução é obtida em alta frequência, enquanto em baixa frequência a resistência à transferência de carga é deduzida (BALARAJU *et al.*, 2006). As medidas eletroquímicas foram realizadas com a célula eletroquímica dentro de uma gaiola de Faraday (Figura 15), com o intuito de reduzir tanto quanto possível o efeito de distúrbios causados por quaisquer sinais eletromagnéticos externos no sistema sob estudo.

Figura 15- Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão.



Fonte: Autoria própria.

### 3.6 Microscopia eletrônica de varredura e Energia dispersiva de raios-x

O estudo superficial dos revestimentos foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise da composição química da liga foi determinada por energia dispersiva de raios-x (EDX), utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu Tescan VEGA3 SBH equipado com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150.

As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Esta análise mostra o comportamento da superfície do revestimento em forma de imagem. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. Tem como principal objetivo avaliar a presença ou ausência de microrachaduras e/ou nódulos nos depósitos (GAO *et al.*, 2004; GAMBOA *et al.*, 2006). A análise da composição química da liga foi determinada pelo software INCA acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Esta é uma técnica não destrutiva que analisa apenas a superfície do eletrodo, sem atingir o substrato de ferro e estanho, visando conhecer a composição química do depósito.

Figura 16 - Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: [www.shimadzu.com.br](http://www.shimadzu.com.br) (2015).

### 3.7 Microdureza

A microdureza Vickers (HV) se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de  $136^\circ$ , sob uma determinada carga. A grande vantagem deste método é a pequena impressão deixada, na qual é possível analisar finíssimas camadas de revestimento. Para realização dos ensaios de microdureza utilizou-se um microdurômetro digital HMV-G 20ST automatizado da Shimadzu apresentado na Figura 17. Para cada ponto foram realizadas três medidas, e em cada amostra analisou-se dez pontos. Foi utilizada uma carga de 10 gf (98,07 mN) com um tempo de penetração de 20 segundos.

Figura 17- Microdurômetro digital.



Fonte: [www.shimadzu.com.br](http://www.shimadzu.com.br) (2015).

### 3.8 Difração de raios-x

Os raios-x de comprimento de onda bem determinados (produzidos por um tubo de raios-x e selecionados por difração), são usados em análises de cristais. Quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do(s) ângulo(s) de difração do(s) raio(s) emergente(s) podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina. Para avaliar a cristalinidade da liga Cu-Zn-Ni foram realizados ensaios de difração de raios-x (DRX) para isso, utilizou-se um difratômetro de raios-x XRD-6000 da Shimadzu. Os padrões foram obtidos no modo contínuo na região de  $2\theta$  compreendida entre  $30 - 100^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ , velocidade de  $0,5^\circ/\text{min}$ , com ângulo de incidência de  $3^\circ$ . A

técnica de difração de raios-x permite identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nos materiais, determinar parâmetros de rede da célula unitária e tamanho de cristal.

Figura 18- Difratorômetro de raios-x.



Fonte: [www.shimadzu.com.br](http://www.shimadzu.com.br) (2015).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de eletrodeposição, cada parâmetro tem influência independente ou dependente com um ou mais parâmetros dependendo de cada liga estudada, daí a dificuldade de se obter resultados satisfatórios acerca desse assunto.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no processo de obtenção e caracterização da liga Cu-Zn-Ni analisando-se a sua amorficidade, a resistência à corrosão, a eficiência de corrente catódica, a microdureza e a morfologia da superfície, bem como os ensaios de corrosão realizados (polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica) no revestimento obtido sobre o substrato de ferro e estanho.

Por meio da metodologia de superfícies de respostas foi feito o estudo dos efeitos principais e de interação sobre os ensaios de corrosão realizados. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto de melhor resistência à corrosão da liga Cu-Zn-Ni.

### 4.1 Planejamento Experimental – Avaliação das Condições Ótimas de Deposição

Em qualquer área de pesquisa, sempre se está interessado em saber quais variáveis são importantes em algum estudo que se esteja realizando, assim como os limites inferior e superior dos valores destas variáveis. O estudo dos efeitos principais e de interação sobre a resistência à corrosão do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR). Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga de Cu-Zn-Ni.

A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1), um intermediário (0) e um baixo (-1). O experimento do ponto central (0) foi incluído na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da resistência à corrosão. Os experimentos foram realizados de forma aleatória para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada. As análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando o software STATISTICA 8.0 para estimar as respostas das variáveis dependentes.

A Tabela 4 mostra a matriz do planejamento fatorial  $3^2$  utilizado no processo de otimização dos parâmetros de operação do sistema de eletrodeposição e apresenta os

resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica linear do potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ), da resistência à polarização ( $R_p$ ) e da corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ).

Tabela 4 - Resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica linear.

Experimento	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	pH	$E_{\text{Corr}}$ (V)	$I_{\text{Corr}}$ (nA)	$R_p$ (Ohm)
1	30 (-1)	4 (-1)	-0.794	48.5440	31063
2	65 (0)	4 (-1)	-0.835	448.820	53536
3	100 (+1)	4 (-1)	-0.848	465.360	16950
4	30 (-1)	5 (0)	-0.823	229.370	38046
5	65 (0)	5 (0)	-0.803	271.870	64880
6	100 (+1)	5 (0)	-0.881	767.130	28941
7	30 (-1)	6 (+1)	-0.319	6.42650	948090
8	65 (0)	6 (+1)	-0.246	821.670	66570
9	100 (+1)	6 (+1)	-0.452	5001.70	16771
10	65 (0)	5 (0)	-0.791	276.680	65702

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer modelos de segunda ordem (Equações 17, 18 e 19), onde  $x$  é a densidade de corrente e  $y$  é o pH, mostrando como respostas as funções " $E_{\text{Corr}}$ ", " $I_{\text{Corr}}$ " e " $R_p$ " cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 8.0. As Equações para cada resposta são mostradas a seguir e os valores em negrito correspondem aos valores significativos.

$$E_{\text{Corr}} = 106,2778 + 1,0000 x + 0,4167 x^2 + 3,0000 y + 0,4167 y^2 + 0,6250 x^2y^2 \quad (17)$$

$$I_{\text{Corr}} = \mathbf{5487,83} - \mathbf{8072,83} x - \mathbf{4036,50} x^2 - \mathbf{8070,83} y - \mathbf{4036,50} y^2 + \mathbf{12110,75} xy + \mathbf{6055,38} xy^2 + \mathbf{6055,37} x^2y + \mathbf{3028,31} x^2y^2 \quad (18)$$

$$R_p = 137141 - 152058 x - 64254 x^2 + 151464 y - 82808 y^2 - \mathbf{234576} xy + 118540 xy^2 - 108710 x^2y + 52448 x^2y^2 \quad (19)$$

As análises de variância (ANOVA) para os modelos foram realizadas com um nível de confiança de 95% para  $p < 0,05$ . As análises visam, fundamentalmente, verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é a porcentagem da variação da variável dependente (variação dos  $Y_i$ 's ou a soma dos quadrados total, SST) explicada pela variável independente(s). Os ajustes dos modelos foram expressos pelos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), que foi igual a 0,84848 para o potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ), um  $R^2$  de 0,84 indica que as variáveis independentes explicam 84% da variação da variável dependente. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 1 (100%) para a corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ), nesse caso um  $R^2$  de 1 indica que as variáveis independentes conseguem explicar 100% da variação da variável dependente, o que nos mostra que os resultados foram muito satisfatórios. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 0,99847 (99%) para a resistência à polarização, indicando que o modelo quadrático consegue explicar bem a relação entre os efeitos e a resposta. Segundo Barros Neto *et al.* 2005, os valores de  $R^2$  devem ser próximos da unidade.

As avaliações estatísticas dos modelos foram determinadas pelo teste de Fisher para as análises de variância que são mostrados nas Tabelas 5, 6 e 7. Os resultados da ANOVA para o potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ) listados na Tabela 5 demonstram que o modelo estatístico é insignificante e não-preditivo, considerando  $p < 0,05$ . Para a corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ), os resultados da ANOVA (Tabela 6) mostram que o modelo estatístico é significativo e preditivo. Para a resistência à polarização ( $R_p$ ), os resultados da ANOVA apresentados na Tabela 7 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para a variável de interação entre densidade de corrente (L) e pH (L), considerando  $p < 0,05$ . As variáveis densidade de corrente e pH possuem duas correspondentes, a linear (L) e a quadrática (Q), bem como as interações entre essas variáveis.

Tabela 5 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ).

<b>Fatores</b>	<b>Soma</b>	<b>Grau de</b>	<b>Média</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
	<b>Quadrática</b>	<b>liberdade</b>	<b>Quadrática</b>		
Densidade de corrente (L)	6,00000	1	6,00000	0,480000	0,614278
Densidade de corrente (Q)	1,56250	1	1,56250	0,125000	0,783653
pH (L)	54,00000	1	54,00000	4,320000	0,285482
pH (Q)	1,56250	1	1,56250	0,125000	0,783653

Interação entre densidade de corrente (L) e pH (L)	0,00000	1	0,00000	0,000000	1,000000
Interação entre densidade de corrente (L) e pH (Q)	0,00000	1	0,00000	0,000000	1,000000
Interação entre densidade de corrente (Q) e pH (L)	0,00000	1	0,00000	0,000000	1,000000
Interação entre densidade de corrente (Q) e pH (Q)	3,57143	1	3,57143	0,285714	0,687494
Erro residual	12,50000	1	12,50000		
Soma total	82,50000	9			

Tabela 6 - Resultados da ANOVA para a corrente de corrosão ( $I_{Corr}$ ).

<b>Fatores</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Densidade de corrente (L)	$3,910238 \cdot 10^8$	1	391023828	31281905	0,000114
Densidade de corrente (Q)	$1,466400 \cdot 10^8$	1	146639990	11731199	0,000186
pH (L)	$3,908301 \cdot 10^8$	1	390830104	31266407	0,000114
pH (Q)	$1,466400 \cdot 10^8$	1	146639990	11731199	0,000186
Interação entre densidade de corrente (L) e pH (L)	$5,866811 \cdot 10^8$	1	586681062	46934483	0,000093
Interação entre densidade de corrente (L) e pH (Q)	$1,955604 \cdot 10^8$	1	195560354	15644828	0,000161
Interação entre densidade de corrente (Q) e pH (L)	$1,955604 \cdot 10^8$	1	195560354	15644828	0,000161
Interação entre densidade de corrente (Q) e pH (Q)	$8,384619 \cdot 10^7$	1	83846186	6707695	0,000246
Erro residual	$1,250000 \cdot 10^1$	1	13		
Soma total	$2,111616 \cdot 10^9$	9			

Tabela 7 - Resultados da ANOVA para a resistência à polarização (Rp).

<b>Fatores</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Densidade de corrente (L)	$1,3872 \cdot 10^{11}$	1	$1,3872 \cdot 10^{11}$	120,4947	0,057836
Densidade de corrente (Q)	$3,7157 \cdot 10^{10}$	1	$3,7157 \cdot 10^{10}$	32,2736	0,110925
pH (L)	$1,3764 \cdot 10^{11}$	1	$1,3764 \cdot 10^{11}$	119,5564	0,058061
pH (Q)	$6,1714 \cdot 10^{10}$	1	$6,1714 \cdot 10^{10}$	53,6029	0,086419
Interação entre densidade de corrente (L) e pH (L)	$2,2010 \cdot 10^{11}$	1	$2,2010 \cdot 10^{11}$	191,1728	0,045963
Interação entre densidade de corrente (L) e pH (Q)	$7,4942 \cdot 10^{10}$	1	$7,4942 \cdot 10^{10}$	65,0920	0,078507
Interação entre densidade de corrente (Q) e pH (L)	$6,3029 \cdot 10^{10}$	1	$6,3029 \cdot 10^{10}$	54,7448	0,085523
Interação entre densidade de corrente (Q) e pH (Q)	$2,5150 \cdot 10^{10}$	1	$2,5150 \cdot 10^{10}$	21,8446	0,134186
Erro residual	$1,1513 \cdot 10^{09}$	1	$1,1513 \cdot 10^{09}$		
Soma total	$7,5256 \cdot 10^{11}$	9			

As Figuras a seguir apresentam o gráfico de pareto, uma das formas de se avaliar visualmente a influência dos fatores estudados na resposta, com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos quadráticos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada corresponde ao valor de  $p = 0,05$ , que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

A Figura 19 comprova que nenhuma variável teve significância estatística para o potencial de corrosão. A partir da Figura 20, podemos comprovar que todas as variáveis têm significância estatística para a corrente de corrosão, considerando  $p < 0,05$ . Podemos observar no gráfico de pareto para a resistência à polarização da Figura 21, que a variável de interação entre densidade de corrente (L) e pH (L) teve significância estatística para a resistência à polarização.

Figura 19- Gráfico de pareto para o potencial de corrosão ( $E_{Corr}$ ).

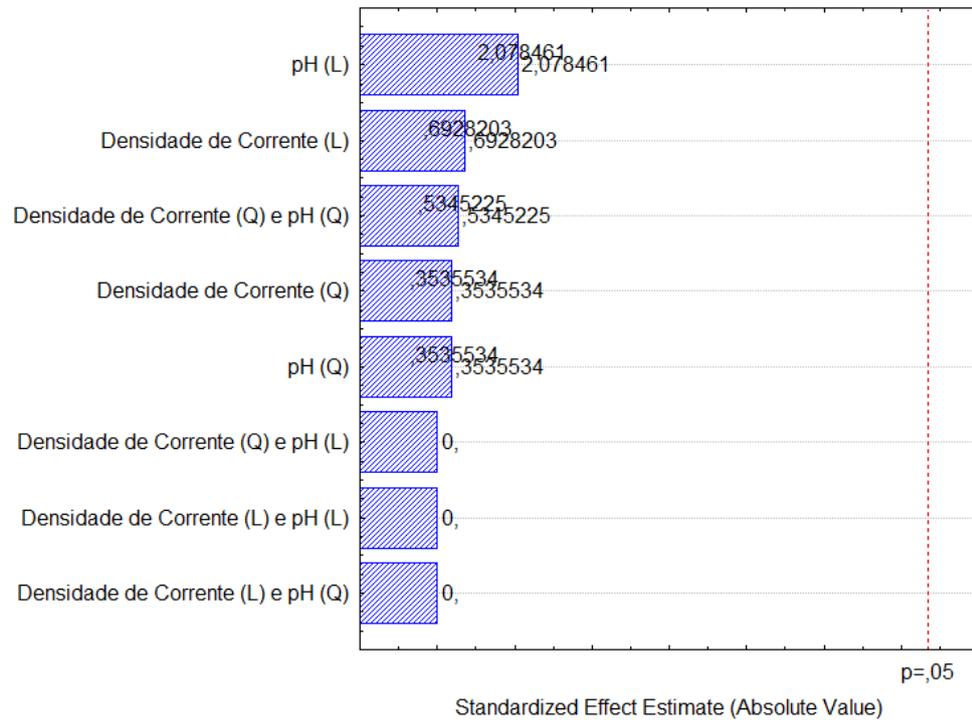


Figura 20- Gráfico de pareto para a corrente de corrosão ( $I_{Corr}$ ).

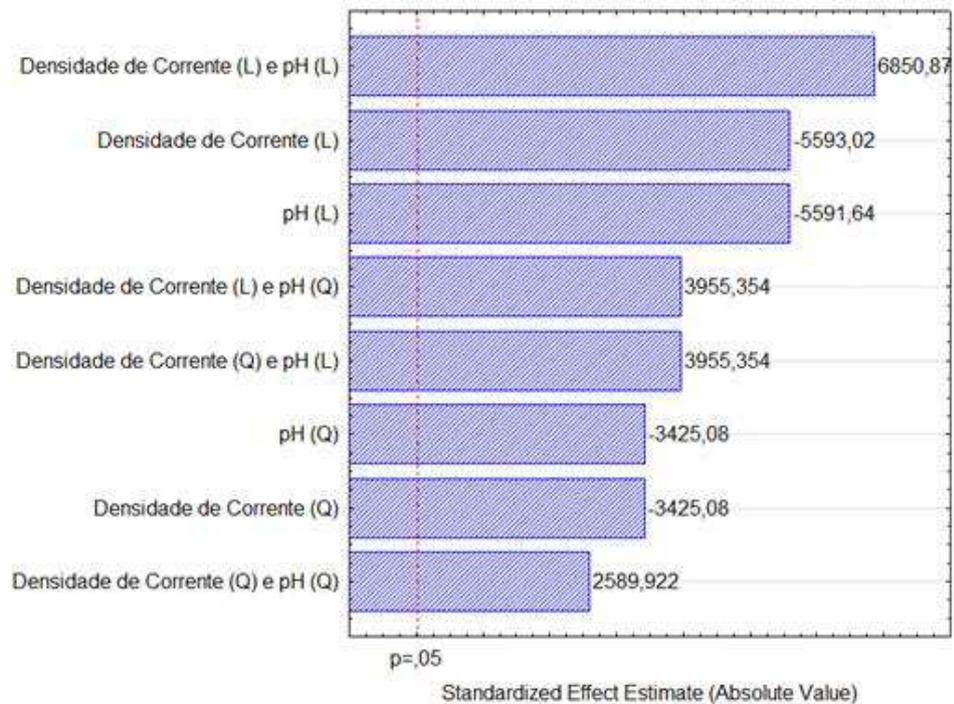
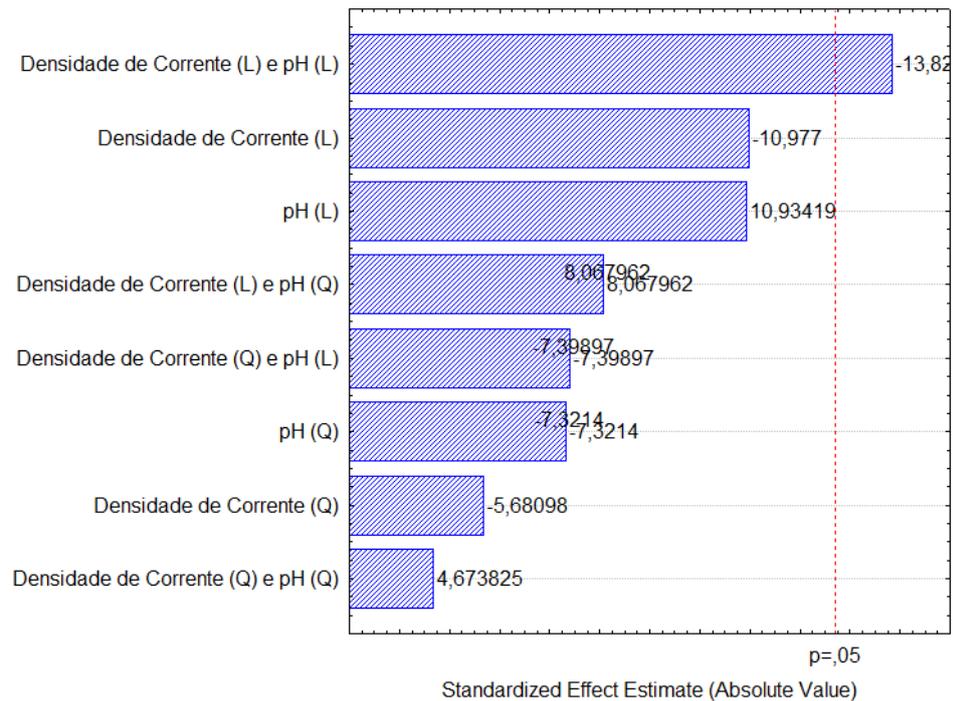


Figura 21 - Gráfico de pareto para a resistência à polarização ( $R_p$ ).

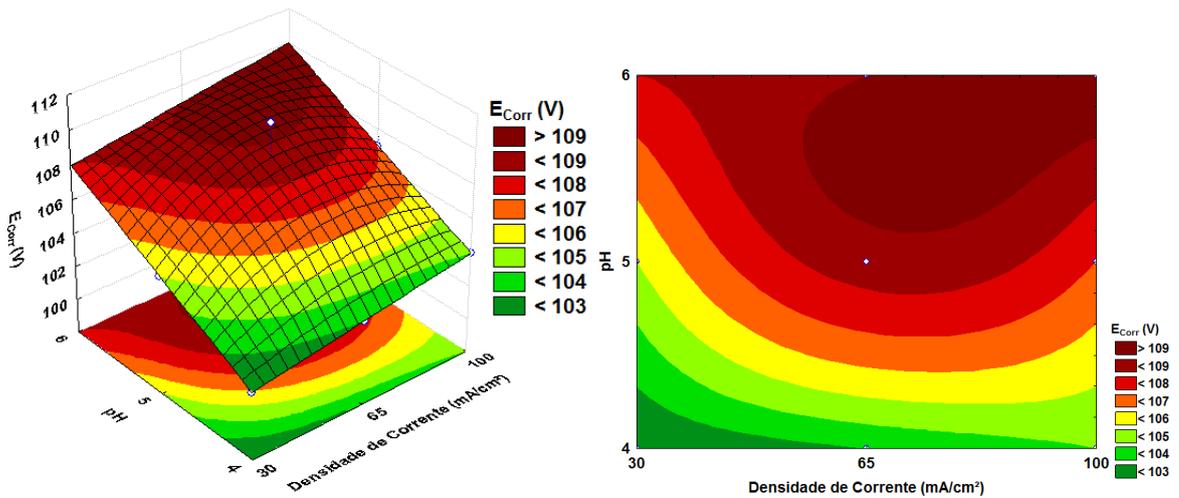


#### 4.2 Efeito da densidade de corrente e do pH

A densidade de corrente é a mais importante das variáveis operacionais no processo de eletrodeposição, uma vez que ela controla a composição química, a microestrutura, bem como a taxa de eletrodeposição e eficiência de corrente (SANTANA *et al.*, 2003; BELTOWSKA-LEHMAN *et al.* 2012). De acordo com Santana *et al.* (2010), o pH do banho eletrolítico influencia o potencial da descarga de hidrogênio, na composição dos complexos com os metais a serem depositados e o grau de adsorção dos agentes de adição que são inviáveis de serem preditos, de forma que não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para um determinado processo de eletrodeposição, se não pelo empirismo. A evolução de hidrogênio que ocorre, geralmente, durante a eletrólise de uma solução provocada pela descarga de íons hidrogênio junto com íons dos metais que estão sendo depositados não só tem influência prejudicial na taxa de revestimento e na eficiência de corrente catódica, mas, frequentemente, afeta desfavoravelmente a estrutura e propriedades do metal a ser depositado por produzir depósitos esponjosos e pulverulentos, sulcos ou outros defeitos. O metal com a menor sobrevoltagem de hidrogênio é muito sensível à concentração de íons hidrogênio no eletrólito no processo de eletrodeposição (HAMID *et al.*, 2012).

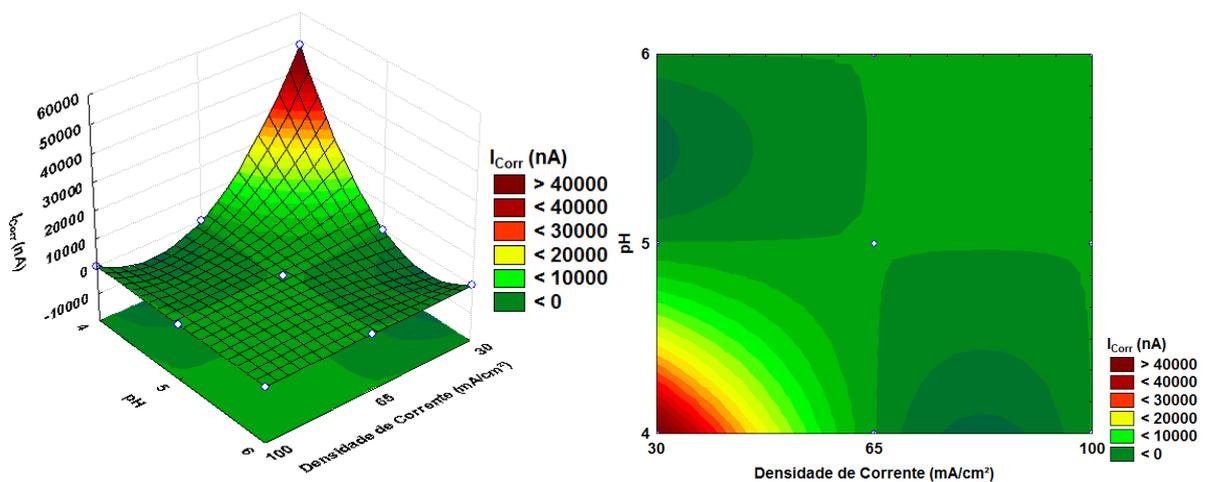
O efeito da densidade de corrente foi estudado na faixa de 30 a 100 mA.cm<sup>-2</sup> e o do pH na faixa de 4,0 a 6,0, o que pode ser visualizado na Figura 22. Analisando o potencial de corrosão, podemos observar que a densidade de corrente não teve tanta influência se comparada ao pH e os melhores resultados foram obtidos em pH 6,0.

Figura 22- Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente *versus* o pH tendo como resposta o potencial de corrosão.



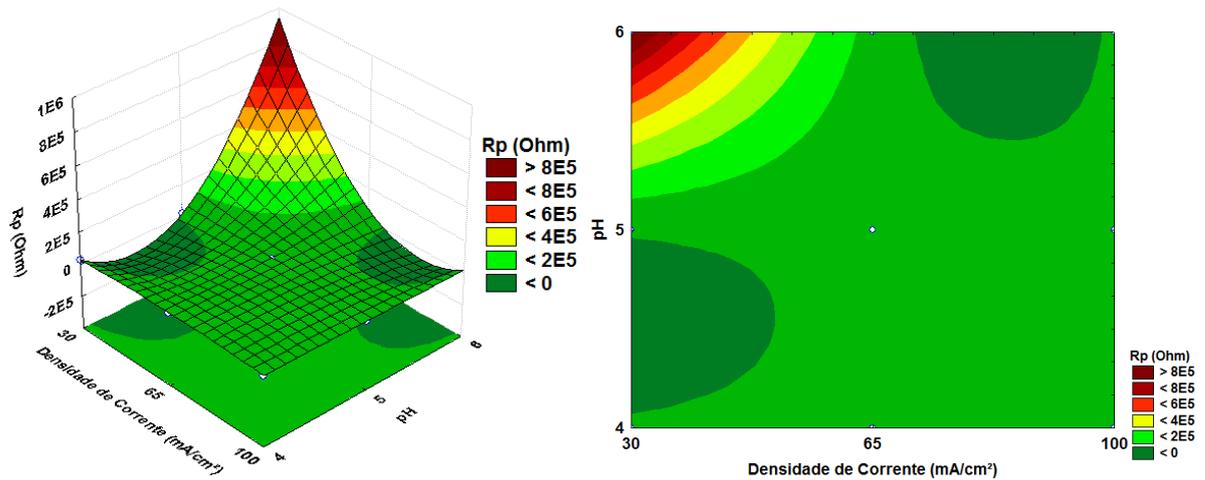
A Figura 23 mostra a superfície de contorno da corrente de corrosão ( $I_{Corr}$ ) como uma função da densidade de corrente e do pH. Os melhores valores de corrente de corrosão foram encontrados com o aumento da densidade de corrente e do pH, já que houve uma diminuição na corrente de corrosão.

Figura 23- Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente *versus* o pH tendo como resposta a corrente de corrosão.



Analisando a resistência à polarização na Figura 24, podemos observar que a densidade de corrente não teve tanta influência se comparada ao pH. Os melhores valores de resistência à corrosão foram determinados em pH 6,0.

Figura 24- Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente *versus* o pH tendo como resposta a resistência à polarização.



### 4.3 Cálculo da Eficiência de Corrente Catódica

A determinação da eficiência de corrente catódica (ECC) foi determinada pela massa dos revestimentos obtida como resultado da diferença da massa antes e depois da deposição que foram medidas em uma balança analítica com precisão de 0,0001 mg, pela carga aplicada e composição química dos depósitos que foi determinada pela análise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A eficiência de corrente catódica foi calculada pela seguinte equação, de acordo com a lei de Faraday (QIAO *et al.*, 2013):

$$ECC = \frac{w}{EW \cdot I \cdot \frac{t}{F}} = \frac{w \cdot F}{I \cdot t} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100 \quad (20)$$

Na Tabela 8 se encontram os valores calculados da eficiência de corrente catódica para todos os experimentos. Através dos resultados obtidos, notamos que os maiores valores de eficiência de corrente catódica ocorreram com baixos valores de densidade de corrente. A deposição do cobre ocorre preferencialmente em baixas densidades de corrente e o conteúdo

de cobre nos depósitos diminui à medida que a densidade de corrente aumenta. Isso ocorre porque o cobre é facilmente reduzido para valores baixos de densidade de corrente.

Tabela 8 - Dados de eficiência de corrente catódica da liga Cu-Zn-Ni.

<b>Experimento</b>	<b>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>pH</b>	<b>ECC (%)</b>
1	30 (-1)	4 (-1)	49
2	65 (0)	4 (-1)	25
3	100 (+1)	4 (-1)	9
4	30 (-1)	5 (0)	45
5	65 (0)	5 (0)	31
6	100 (+1)	5 (0)	12
7	30 (-1)	6 (+1)	52
8	65 (0)	6 (+1)	36
9	100 (+1)	6 (+1)	15
10	65 (0)	5 (0)	30

#### 4.4 Caracterização do Revestimento

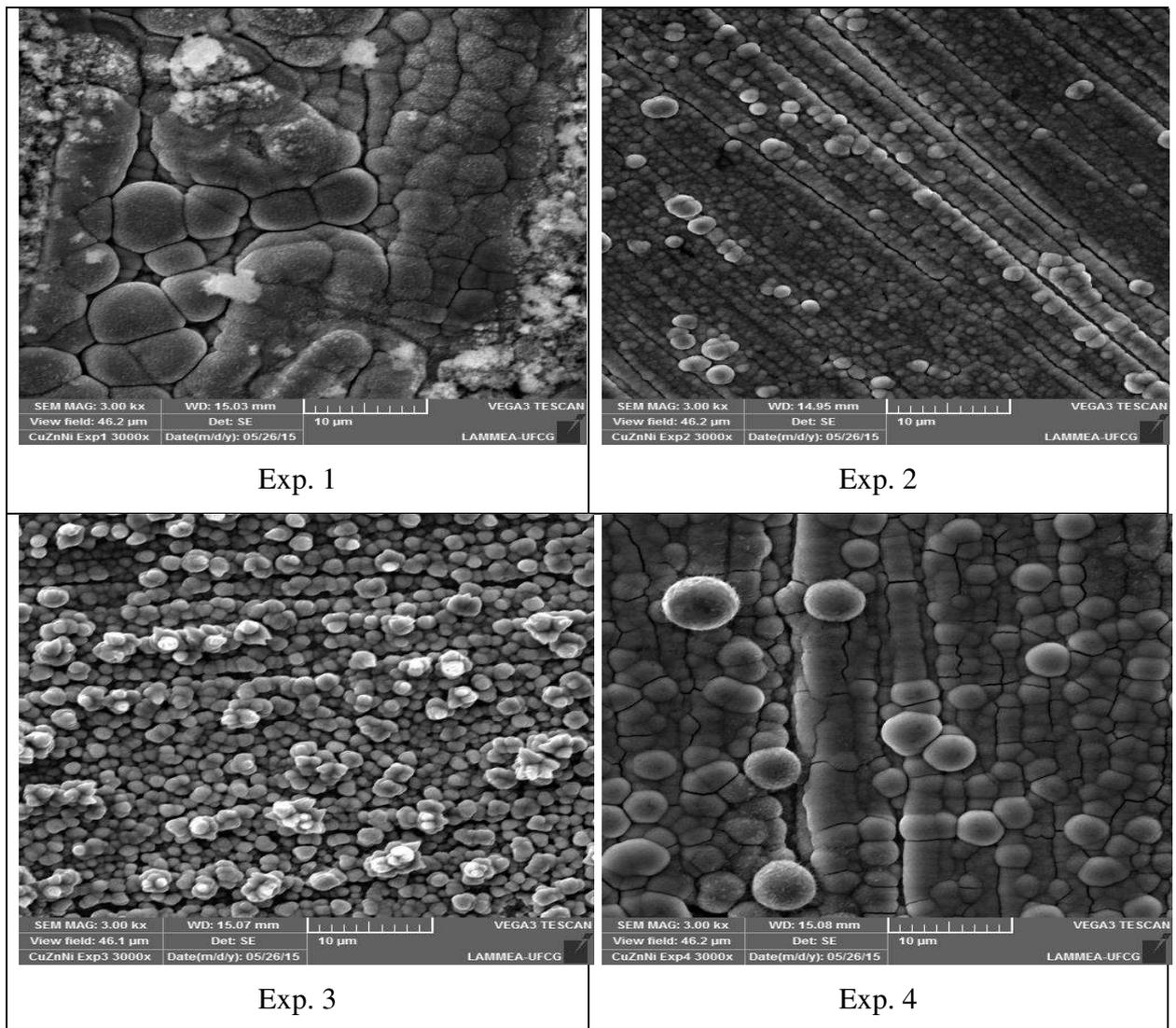
##### 4.4.1 Morfologia

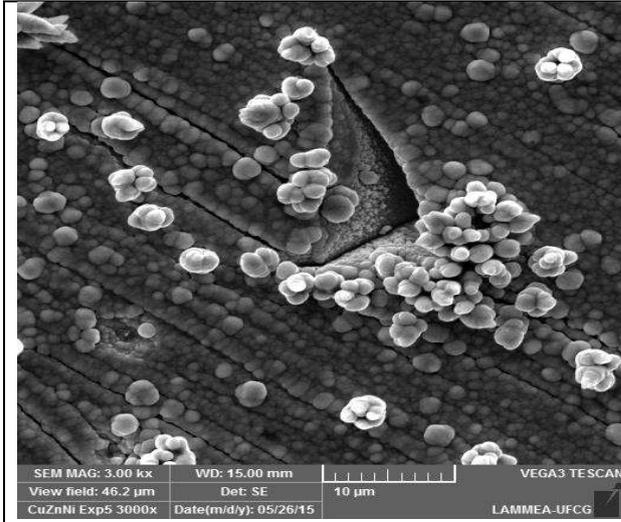
A morfologia dos depósitos foi feita por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 3000 x. Os resultados mostraram que a densidade de corrente afeta diretamente a morfologia dos revestimentos, o mesmo foi observado por Senna *et al.*, 2005 e por Krishnan *et al.*, 1996. As Figuras abaixo mostram que os depósitos têm uma aparência compacta nodular com grãos de diferentes tamanhos e que os tamanhos desses nódulos diminuem com o aumento da densidade de corrente.

Os experimentos realizados com valores maiores de densidade de corrente são compostos por uma camada homogênea com grãos refinados, apresentaram alguns aglomerados e pequenas fissuras (Experimentos 3, 6 e 9). Uma vez que a taxa de deposição de cobre foi inferior nesta condição, tal comportamento pode ser atribuído à formação de um complexo de cobre mais estável (SENNA *et al.*, 2005). O tamanho dos grãos aumentou com a

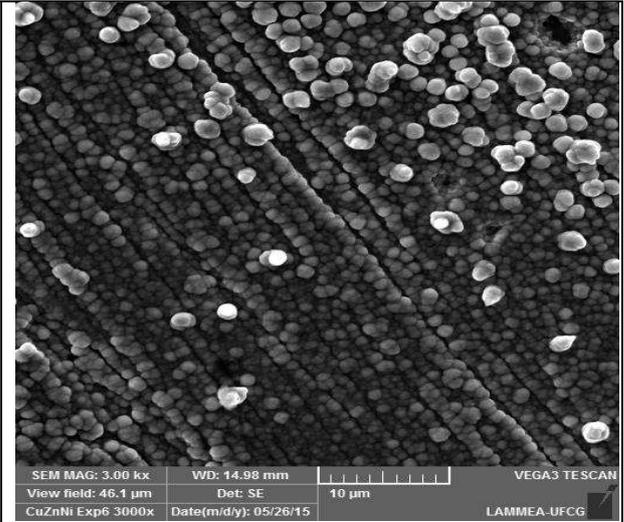
diminuição da densidade de corrente, fato que afeta a resistência à corrosão. Podem se formar complexos com os íons metálicos, aumentando a sua quantidade na forma adsorvida na superfície do eletrodo e, assim, aumentando a sua taxa de redução (adsorção induzida). Além disso, as suas propriedades de alívio de tensões também podem evitar a fragilização do revestimento causado pela liberação simultânea de hidrogênio na solução durante a eletrodeposição (ONICIU; MUREŞAN, 1991).

Figura 25- Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos 10 experimentos com ampliação de 3000x.

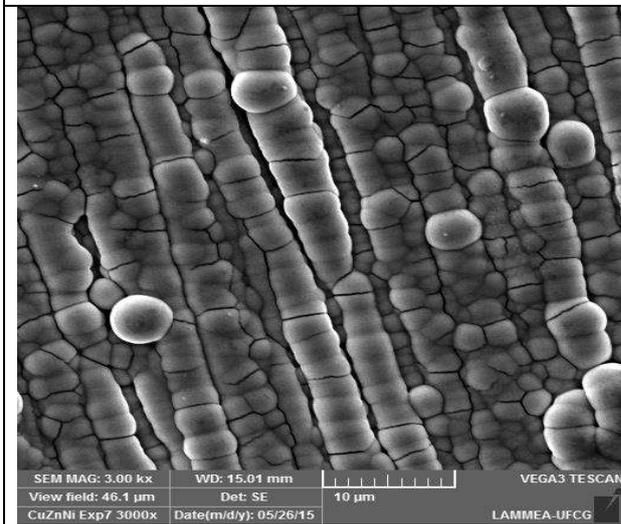




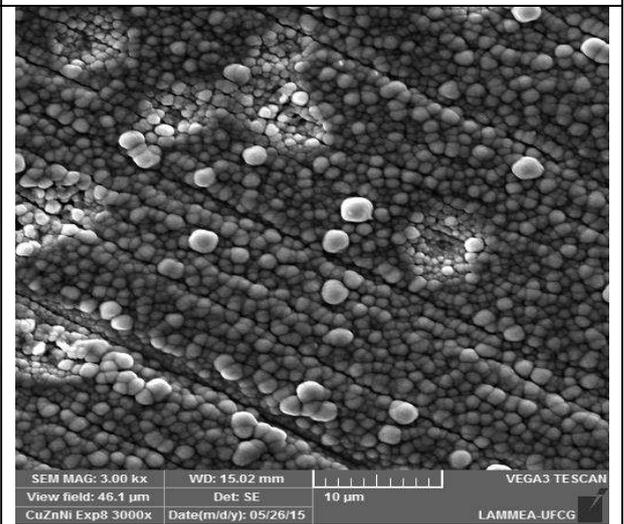
Exp. 5



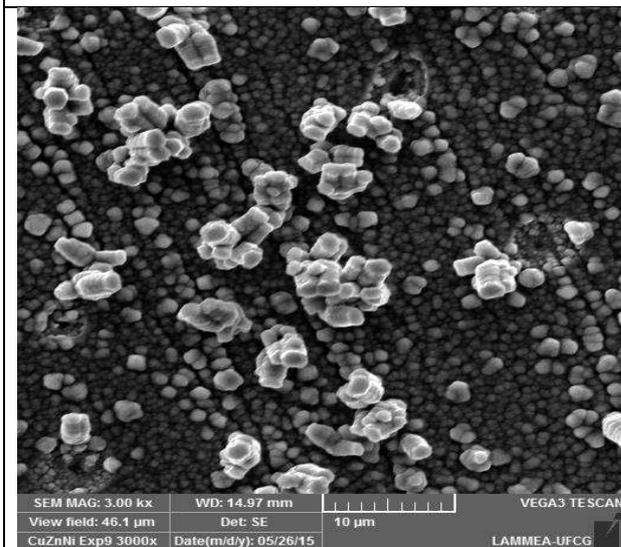
Exp. 6



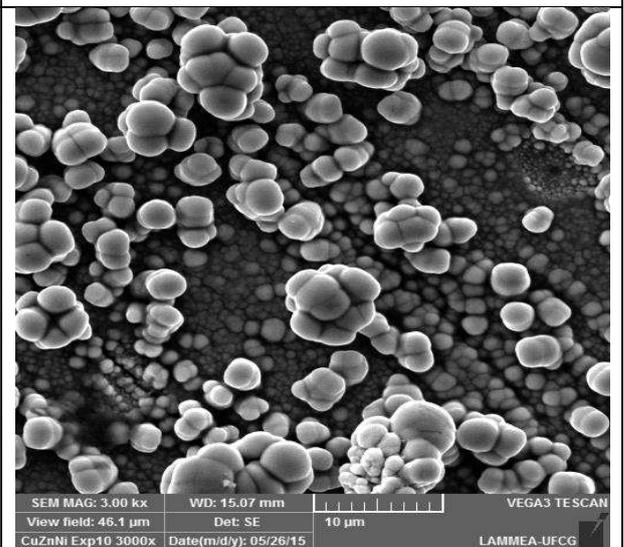
Exp. 7



Exp. 8



Exp. 9



Exp. 10

#### 4.4.2 Composição Química

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-x foi feita para identificar os metais presentes na superfície do substrato. A Tabela 09 apresenta os resultados obtidos através do EDX para os experimentos realizados.

Tabela 9 Resultados de composição química da liga Cu-Zn-Ni.

<b>Experimento</b>	<b>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>pH</b>	<b>Cu wt %</b>	<b>Zn wt %</b>	<b>Ni wt %</b>
1	30 (-1)	4 (-1)	51	42	7
2	65 (0)	4 (-1)	51	41	8
3	100 (+1)	4 (-1)	42	51	7
4	30 (-1)	5 (0)	47	46	7
5	65 (0)	5 (0)	50	42	8
6	100 (+1)	5 (0)	37	56	7
7	30 (-1)	6 (+1)	56	38	6
8	65 (0)	6 (+1)	38	56	6
9	100 (+1)	6 (+1)	30	65	5
10	65 (0)	5 (0)	50	42	8

Através dos resultados obtidos, notamos que a deposição do cobre ocorre preferencialmente em baixas densidades de corrente e o conteúdo de cobre nos depósitos diminui à medida que a densidade de corrente aumenta. Isso ocorre porque o cobre é facilmente reduzido para valores baixos de densidade de corrente. Resultados semelhantes foram encontrados por Fujiwara e Enomoto (1998). Já a deposição do zinco aumenta com valores mais altos de densidade de corrente, enquanto a deposição do níquel se mantém estável, esse comportamento também foi observado por El-Chiekh *et al.*, 2005.

#### 4.4.3 Microdureza

Os efeitos do pH do banho e a densidade de corrente sobre a microdureza dos revestimentos foram avaliados e na Tabela 10 encontram-se os resultados obtidos para a liga Cu-Zn-Ni. A composição química dos eletrólitos parece ser o fator mais importante que afeta a microdureza dos revestimentos. Comparando o conteúdo de zinco nos revestimentos produzidos, notamos um aumento significativo na microdureza, esse desempenho já era esperado para as ligas à base de cobre, já que um número mais elevado de átomos de zinco na estrutura da liga metálica causa um aumento na deformação da estrutura e isso resulta num aumento da microdureza (SENNÁ *et al.*, 2005).

Tabela 10- Resultados de microdureza da liga Cu-Zn-Ni.

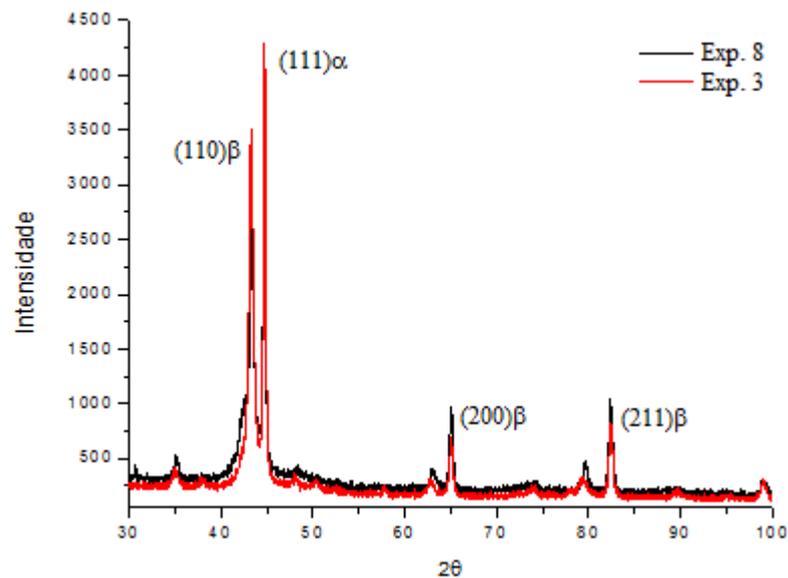
<b>Experimento</b>	<b>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>pH</b>	<b>Microdureza (HV)</b>
1	30 (-1)	4 (-1)	390
2	65 (0)	4 (-1)	338
3	100 (+1)	4 (-1)	450
4	30 (-1)	5 (0)	384
5	65 (0)	5 (0)	409
6	100 (+1)	5 (0)	507
7	30 (-1)	6 (+1)	308
8	65 (0)	6 (+1)	376
9	100 (+1)	6 (+1)	571
10	65 (0)	5 (0)	469

#### 4.4.4 Difração de Raios-x

A orientação preferencial cristalina de eletrodepósitos das ligas de cobre e zinco depende das condições experimentais, tais como a densidade de corrente, a composição do banho, o pH e a temperatura. A Figura 26 mostra um difratograma de raios-x (DRX) que mostra que a liga obtida é cristalina. A partir das medidas de DRX nas amostras eletrodepositadas, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  foram detectadas. No experimento 3, onde a presença de cobre foi maior, um aumento considerável nos picos (110) e (111) foram observados. Quando

o teor de cobre diminuiu, como no caso do experimento 8, houve um aumento dos picos (200) e (211) devido à mudança na orientação dos planos cristalográficos da liga Cu-Zn-Ni (KARAHAN; ÖZDEMIR, 2014).

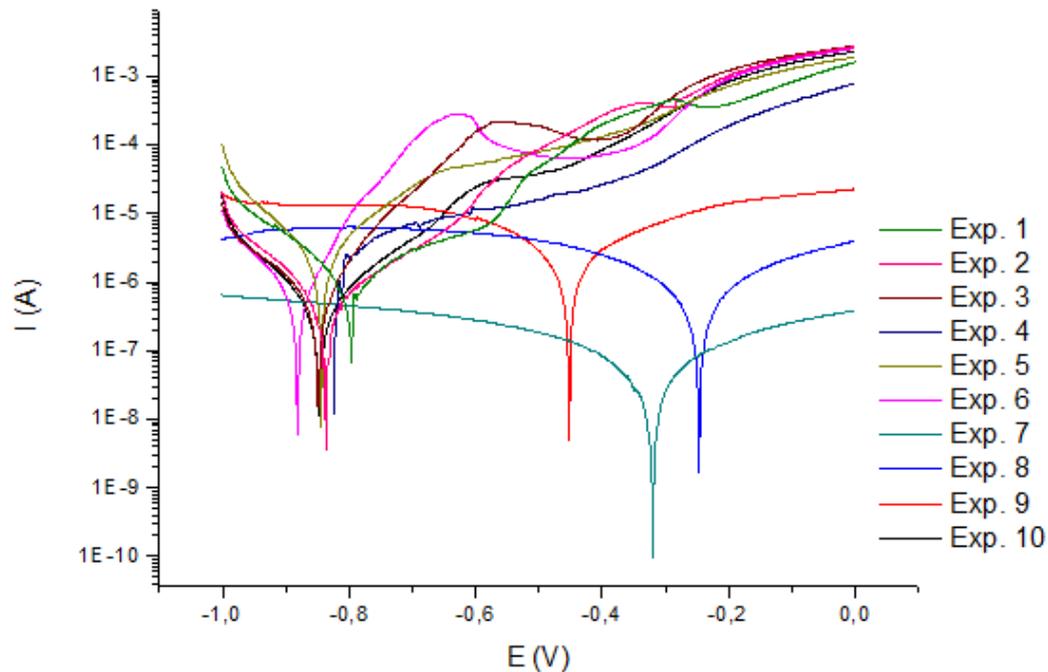
Figura 25- Difração de raios-x da liga Cu-Zn-Ni.



#### 4.4.5 Resistência à corrosão

Para avaliar a capacidade de proteção do revestimento com a liga Cu-Zn-Ni contra a corrosão, os testes de corrosão foram medidos em meio corrosivo contendo uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5 % que simulava a água do mar. As medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) através da extrapolação das curvas de Tafel forneceram como respostas os valores de potencial de corrosão ( $E_{Corr}$ ), corrente de corrosão ( $I_{Corr}$ ) e resistência à polarização ( $R_p$ ) mostrados na Tabela 4 anteriormente. A Figura 27 apresenta as curvas obtidas para os experimentos realizados.

Figura 26 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear da liga Cu-Zn-Ni.



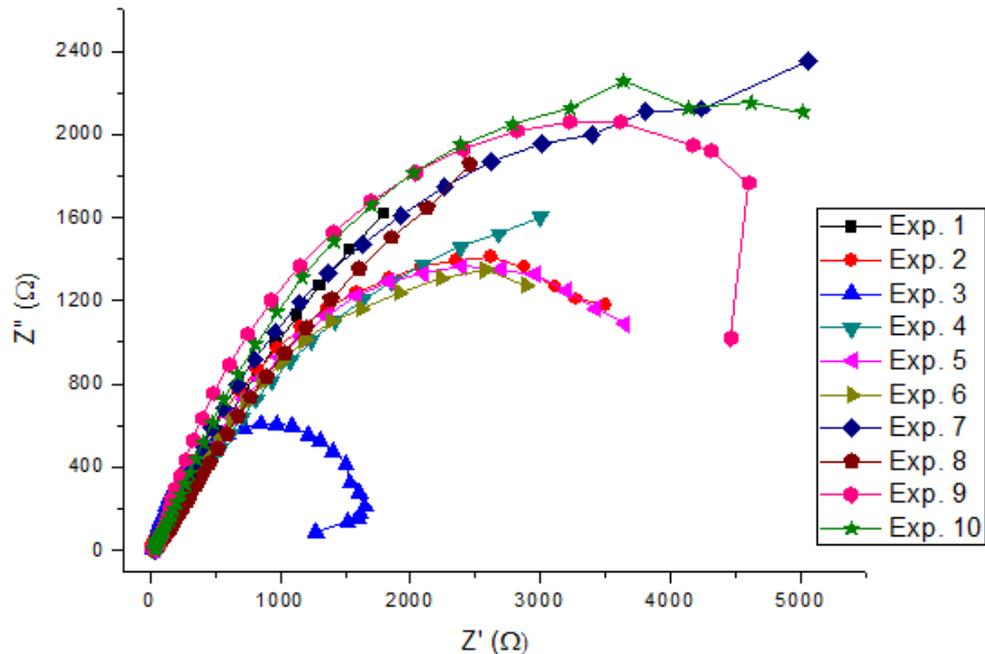
Através da Figura 27, podemos observar que os experimentos 7, 8 e 9 foram os que apresentaram melhores resultados, já que os valores dos potenciais de corrosão são mais positivos. Estes experimentos foram os que utilizaram pH 6,0 na eletrodeposição. O melhor valor encontrado para o potencial de corrosão foi - 0,24694 V (Experimento 8), comparando esse valor com o potencial encontrado para a liga binária Cu-Zn por Garcia *et al.* (2013), que foi de - 0,38 V, podemos afirmar que a liga Cu-Zn-Ni é melhor que a liga Cu-Zn, no que diz respeito ao potencial de corrosão.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada para estudar o comportamento eletroquímico de materiais e interfaces, que é largamente utilizado no estudo de corrosão (MACDONALD; SUN, 2006). Assim, a EIE foi utilizada para avaliar o comportamento da corrosão e confirmar a formação de um filme de passivação sobre a superfície do metal e sua liga. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são realizadas medindo-se a corrente que passa através do sistema. O gráfico de *Nyquist* representa as medidas de impedância, onde o eixo X representa a parte real e o eixo Y, a parte imaginária dessas medidas. Cada ponto no gráfico de *Nyquist* representa a impedância para uma frequência em particular (SRIRAMAN *et al.*, 2007).

Os espectros de impedância eletroquímica (Figura 28) foram realizados para confirmar os resultados obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica linear. Típicos

diagramas de *Nyquist* para o processo de transferência de carga na interface indicam que as reações de superfície que ocorrem nos potenciais de corrosão podem ser vistos na Figura 27.

Figura 27- Diagramas de impedância eletroquímica da liga Cu-Zn-Ni.

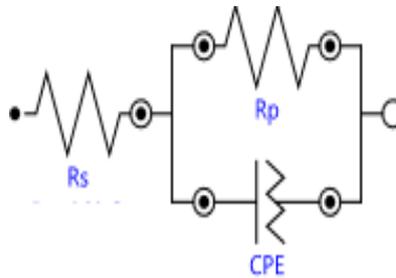


Nos diagramas de *Nyquist* da Figura 28, os espectros indicaram a formação de um semicírculo, exceto nos experimentos 3, 7 e 8. Nestes diagramas observa-se que à medida que se aumenta o diâmetro do arco capacitivo, a intersecção do arco com o eixo real ( $Z'$ ) torna-se maior e têm-se uma maior resistência à transferência de carga ( $R_p$ ) na interface metal/solução (VILLARROEL, 2007). As medidas de impedância eletroquímica confirmam os resultados obtidos a partir das curvas de polarização, nos experimentos 7 e 8 os diagramas apresentados são típicos de um sistema onde as características capacitivas dominam a característica resistiva do sistema, pois os diagramas se assemelham a uma reta, esta reta na realidade não é uma reta e sim o início de um imenso arco que fecharia em frequências extremamente baixas. No experimento 3 ocorre o processo de transpassivação em que o valor de  $R_p$  diminui, este comportamento é associado à quebra do filme de passivação, e consequentemente, a dissolução do revestimento, podemos observar também a diminuição do valor da resistência real com relação aos demais experimentos.

Os espectros de impedância foram interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes. A intersecção do arco a altas frequências com a abscissa informa o valor da

resistência da solução ( $R_s$ ). Em baixa frequência tem-se um circuito em paralelo de uma resistência à transferência de carga ( $R_p$ ) com a capacitância de dupla camada (CPE), este circuito está associado em série com  $R_s$ . Os parâmetros  $R_s$ , CPE e  $R_p$  obtidos a partir do circuito elétrico equivalente são apresentados na Tabela 11. A simulação associada aos espectros de impedância indica que o processo corrosivo é controlado por transferência de carga.

Figura 28 - Modelo do circuito equivalente utilizado para as medidas de impedância.



A Tabela 11 apresenta os parâmetros determinados por EIE para a liga Cu-Zn-Ni em solução de NaCl 3,5 %. Comparando os valores de  $R_p$ , o experimento que apresentou maior resistência à polarização foi o experimento 8, o melhor resultado apresentado também pela polarização potenciodinâmica linear, e o experimento 3 apresentou a menor  $R_p$ , sendo considerado o pior resultado obtido pela liga.

Tabela 11- Resultados obtidos através da espectroscopia de impedância eletroquímica.

<b>Experimento</b>	<b>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>pH</b>	<b>CPE</b>	<b><math>R_s</math> (Ohm)</b>	<b><math>R_p</math> (Ohm)</b>
1	30 (-1)	4 (-1)	0,99239	44,1419	7667.1
2	65 (0)	4 (-1)	0,99421	23,224	4775.0
3	100 (+1)	4 (-1)	0,99692	42,891	1659.2
4	30 (-1)	5 (0)	0,99219	51,313	7022.4
5	65 (0)	5 (0)	0,99384	52,507	4830.9
6	100 (+1)	5 (0)	0,99345	47,113	8058.6
7	30 (-1)	6 (+1)	0,99323	5,1722	7428.1
8	65 (0)	6 (+1)	0,99203	50,153	11380
9	100 (+1)	6 (+1)	0,99513	32,836	6488.6
10	65 (0)	5 (0)	0,99416	44,141	4927.9

## 5 CONCLUSÕES

Foi obtida com sucesso por meio da eletrodeposição uma liga ternária de Cu-Zn-Ni isenta de cianeto. Através dos resultados alcançados, nota-se que a deposição do cobre ocorre preferencialmente em baixas densidades de corrente e o conteúdo de cobre nos depósitos diminui à medida que a densidade de corrente aumenta. Isso ocorre porque o cobre é facilmente reduzido para valores baixos de densidade de corrente. Observa-se também que os maiores valores de eficiência de corrente catódica ocorreram com baixos valores de densidade de corrente.

A análise de variância mostrou que para a variável potencial de corrosão o modelo estatístico é insignificante e não-preditivo, considerando  $p < 0,05$ . Já para a variável corrente de corrosão, os resultados da ANOVA foram muito satisfatórios e o modelo estatístico é significativo e preditivo. Para a variável resistência à polarização, o modelo estatístico é significativo e preditivo para a variável de interação entre densidade de corrente linear e pH linear.

Com relação aos testes de corrosão, foram realizadas medidas de polarização potenciodinâmica linear e de impedância eletroquímica. Foi observado que com o aumento do pH e a diminuição da densidade de corrente foram obtidos os melhores resultados. Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados foram densidade de corrente de  $30 \text{ mA/cm}^2$  e pH 6, alcançando uma resistência à polarização ( $R_p$ ) de  $948090 \text{ Ohm}$ , um potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ) de  $-0,31949 \text{ V}$  e uma corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ) de  $6,42650 \text{ nA}$ . A composição deste depósito foi 56 w.t.% de Cu, 38 w.t.% de Zn e 6 w.t.% de Ni. Através dos ensaios de impedância eletroquímica, foi confirmado o comportamento dos ensaios de polarização potenciodinâmica linear.

Quanto à aparência do depósito, a liga Cu-Zn-Ni apresentou boa aderência e brilho. O estudo da morfologia acusou a presença de nódulos de diferentes tamanhos na superfície da liga e verificou-se que os tamanhos desses nódulos diminuem com o aumento da densidade de corrente. Os efeitos do pH do banho e a densidade de corrente sobre a microdureza dos revestimentos foram avaliados e a composição química parece ser o fator mais importante que afeta a microdureza dos revestimentos, já que os revestimentos com maior conteúdo de zinco apresentaram um aumento na microdureza. A análise de difração de raios-x (DRX) mostra que a liga obtida é cristalina e as fases  $\alpha$  e  $\beta$  foram detectadas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A proposta de trabalhos futuros é que se dê continuidade ao estudo de ligas da família do cobre, para servir como fator comparativo, ou até mesmo comparar com eletrodepósitos realizados com o cianeto.

Obter um controle mais rígido dos parâmetros de deposição, da composição dos banhos e dos revestimentos de liga obtidos.

Realizar um planejamento experimental voltado para a composição do banho eletrolítico, otimizando assim as concentrações de cada reagente.

Estudar um modelo representativo ou através de uma configuração estrela, melhorar a apresentação dos resultados a cerca da liga Cu-Zn-Ni.

Verificar a influência do tratamento térmico aplicado aos revestimentos obtidos por eletrodeposição, que podem resultar na formação de fases alterando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos mesmos.

Estudar os mecanismos do processo de codeposição, que ainda necessitam ser elucidados, devido a sua complexidade.

Todas essas sugestões são de grande importância para continuação da pesquisa realizada sobre a liga Cu-Zn-Ni, fatores que podem desvendar algumas dúvidas com relação ao comportamento resultante do método da eletrodeposição destas ligas.

## 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 Coatings Technology**, v. 206, n. 1, p. 95–102, 2011.
- ALMEIDA, M. R. H. DE; BARBANO, E. P.; CARVALHO, M. F. DE; TULIO, P. C.; CARLOS, I. A. Copper–zinc electrodeposition in alkaline-sorbitol medium: Electrochemical studies and structural, morphological and chemical composition characterization. **Applied Surface Science**, v. 333, p. 13–22, 2015.
- ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S.; BORENSZTAJN, S.; PILLIER, F.; PIERNA, A. R.. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet–Co amorphous alloys. **Corrosion Science**, v.45, p.685–692, 2003.
- AZEVEDO, C. A. C.; WORMSBECKER, L. E.; ADAIME, L. M.; MILEK, J. L.; SCHEER, S. Corrosão em estruturas metálicas. Disponível em: <<http://www.cesec.ufpr.br/metallica/patologias/corrosao/corrosao.htm>> Acesso em: 19 jan. 2015.
- BARBOSA, L. L.; ALMEIDA, M. R. H. DE; CARLOS, R. M.; YONASHIRO, M.; OLIVEIRA, G. M.; CARLOS, I. A. Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film. **Surface and Coatings Technology**, v. 192, p. 145–153, 2005.
- BASKARAN, I.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N.; STEPHEN, A. Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties. **Materials Letters**, v. 60, p. 1990–1995, 2006.
- BALARAJU J. N., ANANDAN C., RAJAM K. S. Influence of codeposition of copper on the structure and morphology of electroless Ni–W–P alloys from sulphate and chloride-based baths. **Surface and Coatings Technology**, 200(12-13):3675-3681, 2006.
- BALARAJU J. N., JAHAM S. M., ANANDAN C., RAJAM K. S. Studies on electroless Ni–W–P and Ni–W–Cu–P alloy coatings using chloride-based bath. **Surface and Coatings Technology**, 200(16-17): 4885-4890, 2006.
- BANZATO, D.; KRONKA, S. A. Experimentação agrícola. Jaboticabal: Funep, 2006. 237 p
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos, São Paulo: Editora Unicamp, 2005.
- BARROS NETO B., SCARMINIO I.S., BRUNS R. E. Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na ciência e na indústria. São Paulo: Editora Unicamp, 2001.
- BERNARDES, A. M. *et al.*; Manuel de Orientações Básicas para Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica, SENAI, págs 29-30, 37, 39; 2000.

BELTOWSKA-LEHMAN E; BIGOS A; INDYKA P; KOT M. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo coatings. **Surface and Coatings Technology**, 211:67-71, 2012.

BELTOWSKA-LEHMAN E; INDYKA P. Kinetics of Ni–Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. *Thin Solid Films*, 520(6):2046-2051, 2012.

BRENNER, A. Electrodeposition of alloys. Academic Press, New York, 1963.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., *Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, 1ª ed., New York, Oxford University Press, 1996.

BOX, G. E. P., HUNTER, J. S., HUNTER, W. G., 2005. *Statistics for experimenters design, innovation, and discovery*. Editora Wiley-Interscience, 2a ed., Nova Jersey, EUA.

CALADO, V; MONTGOMERY, D.C. *Planejamento de experimentos usando estatística*. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2003.

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**, v. 562, p. 153–159, 2004.

CARRARA, S. M. C. M. *Estudos de Viabilidade do Reuso de Efluentes Líquidos Gerados em Processos de Galvanoplastia por Tratamento Físico*. Dissertação (Mestrado), Unicamp, Campinas, 1997.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R., “Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis”, **Química Nova**, v. 29, pp. 796-804, 2006.

ÇELĐK, H.; ALDIRMAZ, E.; AKSOY, Đ. Effects of Deformation on Microstructure of Cu-Zn-Ni Alloy. v. 25, n. 2, p. 337–342, 2012.

COSTA, P. H. B.. *Otimização do Processo de Eletrodeposição de Cobre sobre Eletrodo Poroso*. Trabalho de Graduação - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

COSTA, J. D.; SOUSA, M. B.; FOOK, N. C. M. L.; SANTOS, A. X.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. **Characterization for Corrosion Resistance and Morphology of Ni-Zn Alloy Obtained by Electrodeposition**. Trabalho apresentado na Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (XIII SBPMat), João Pessoa-PB, 2014.

CUETOS MJ; GÓMEZ X; ESCAPA A; MORÁN A. Evaluation and simultaneous optimization of bio-hydrogen production using  $3^2$  factorial design and the desirability function. **Journal of Power Sources**, 169(1):131-139, 2007.

CUNHA, M. T.; JOHANN, J.; FURUMURA, P. L. G. C.; RODRIGUES, P. R. P. Study of Copper Electrodeposition in Alkaline Medium Using Pulsed Current. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 258–278, 2014.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Factorial Desing: a Valuable Statistic Tool To Define Experimental Parameters Applied in Scientific Research. **Visão Acadêmica**, v. 9, p. 23–32, 2008.

D'AMARO, J.C. Cuidados na preparação de superfícies. **Revista Tratamento de Superfície**, n. 136, p. 38, Mar. 2004.

DUTRA, A. J. B., SOBRAL, L. G. S., LEMOS, F. A. O Processo Eletroquímico como Alternativa para o Tratamento de Efluentes Cianídricos. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, outubro/dezembro. p. 267-272, 2002.

DUTRA, C. A M.; SILVA, J. W. J.; NAKAZATO, R. Z. Corrosion Resistance of Zn and Zn-Ni Electrodeposits: Morphological Characterization and Phases Identification, v. 2013, n. October, p. 644–648, 2013.

EL-CHIEKH, F.; EL-HATY, M. T.; MINOURA, H.; MONTASER, A. A. Electrodeposition and characterization of Cu-Ni-Zn and Cu-Ni-Cd alloys. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2857–2864, 2005.

ES-SALAH, K.; KEDDAMB, M.; RAHMOUNIA, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu–30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. **Electrochimica Acta**, v.49, p.2771–2778, 2004.

FUJIWARA, Y.; ENOMOTO, H. Electrodeposition of Cu-Zn alloys from glucoheptonate baths. **Surface and Coatings Technology**, v. 35, p. 101–111, 1988.

GADAG, R. V.; SHETTY, A. N. Engineering Chemistry. I. K. International Pvt Ltd, 2007.

GAMBOA, S. A.; GONZALEZ-RODRIGUES, J. G.; VALENZUELA, E.; CAMPILLO, B.; SEBASTIAN, P. J.; REYE-ROJAS, A. Evaluation of the corrosion resistance of Ni-Co-B coatings in simulated PEMFC environment. **Electrochimica Acta**, v.51, p.4045-4051, 2006.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition, 2011. (Boston, New York, Heidelberg: Springer)

GAO Cheng-hui, ZHAO Yuan. Wear mechanism of electrodeposited amorphous Ni-Fe-P alloys. **Journal of Trans Nonferrous Met SOC China**, v.14, p.255-259, 2004.

GARCIA, J. R.; LAGO, D. C. B. DO; SILVA, F. L. G.; D'ELIA, E.; LUNA, A. S.; SENNA, L. F. DE. Statistic evaluation of cysteine and allyl alcohol as additives for Cu-Zn coatings from citrate baths. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 392–403, 2013.

GLASSTONE, S.; SPEAKMAN, J.C. The electrodeposition of cobalt-nickel alloy. II. Trans. Faraday Soc, nº 27. 1931.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5. ed. Rio de janeiro: LTC, 2007.

GORANOVA, D.; AVDEEV, G.; RASHKOV, R. Electrodeposition and characterization of Ni-Cu alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 204–210, 2014.

HALIM J; ABDEL-KARIM R; EL-RAGHY S; NABIL M; WAHEED A. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production. **Journal of Nanomaterials**, 2012.

HAMID ZA; HASSAN HB. Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film. **Surface and Coatings Technology**, 212:37-45, 2012.

KARAHAN, I. H.; ÖZDEMİR, R. Effect of Cu concentration on the formation of Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub> shape memory alloy thin films. **Applied Surface Science**, v. 318, p. 100–104, 2014.

KRISHNAN, R. M.; MURALIDHARAN, V. S.; NATARAJAN, S. R. A non-cyanide brass plating bath. **Bulletin of Electrochemistry**. 1996; 12(5-6):274-277.

LANDOLT, D. Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. **Electrochimica Acta**. 39: 1075, 1994.

LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry. In: Coway, B. E., Bockris, J., White, R. E. (eds), New York, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2002.

LANZA, M. R. V.; Tratamento Eletroquímico de Efluentes Cianídricos usando Eletrodos Comerciais de Óxidos de Metais Nobres. Tese (Doutorado), Unicamp, Campinas, 2001.

LISBOA, A.; BARIN, C. S. Eletrodeposição de Ligas Metálicas Nobres para Fabricação de Jóias e Jóias Folheadas. UNOPAR Cient. Exatas Tecnol. Londrina, v. 8, n. 1, p. 27-33, Nov. 2009.

MALAKAR, J.; SEN, S. O.; NAYAK, A. K.; SEN, K. K. Formulation, optimization and evaluation of transferosomal gel for transdermal insulin delivery. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 20, n. 4, p. 355–363, 2012.

MALLET, A.; Galvanização, São Paulo, 2000.

MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Optimization of Operational Parameters and Bath Control for Electrodeposition of Ni-Mo-B Amorphous Alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, nº13. 2002.

MCCAFFERTY, E., Introduction to Corrosion Science, Springer Science, 2010.

MACDONALD, D. D.; SUN, A. An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1767–1779, 2006.

MONTGOMERY, D. C., Design and Analysis of Experiments. 6th Ed. New York: John Wiley & Sons, 2004. p. 660.

MOURA, E. S. **Desenvolvimento de ligas de Ni-Fe-Mo, resistentes à corrosão para o revestimento de equipamentos ligados ao transporte e obtenção do petróleo**. Monografia (Graduação). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

MURAT E. Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium. **Process Biochemistry**, 38(5):667-673, 2002.

NGAMLERDPOKIN, K.; TANTAVICHET, N. Electrodeposition of nickel-copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 6, p. 2505–2515, 2014.

NOCE, R. DELLA; BENEDETTI, A. V.; MAGNANI, M.; PASSAMANI, E. C.; KUMAR, H.; CORNEJO, D. R.; OSPINA, C. A. Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co-Fe-W alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 611, p. 243–248, 2014.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. DE; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni–W–Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 697–703, 2015.

ONICIU, L.; MUREȘAN, L. Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 565–574, 1991.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, In: John Wiley e Sons, (eds), USA, 2008.

PACHECO, L. C. M. **Eletrodeposição de CuNi em Meio de Sulfato. Uma Nova Abordagem**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Vol. II, 1º ed.; 1993.

PELLICER, E.; VAREA, A.; PANÉ, S.; SIVARAMAN, K. M.; NELSON, B. J.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M. D.; SORT, J. A comparison between fine-grained and nanocrystalline electrodeposited Cu-Ni films. Insights on mechanical and corrosion performance. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 23-24, p. 5285–5293, 2011.

PONTE, H. A.; Fundamentos da Eletrodeposição – UFPR, pp. 7 e 25, 2003.

PRASAD S., SANTANA F. S. M. e MARINHO F. A. Control and Optimization of Baths for Electrodeposition of Co-Mo-B Amorphous Alloys. **Braz. J. Chem. Eng.** 2000.

PUSHPAVANAM, M.; NATARAJAN, K.; BALAKRISHNAN, K.; SHARMA, L.R. Corrosion behavior of electrodeposited zinc-nickel alloys. **J. Appl. Electrochem.**, v. 21, p. 642 – 645, 1991.

QIAO, X.; LI, H.; ZHAO, W.; LI, D. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 771–777, 2013.

RAVIMUKAR K, Krishnan S, Deebika B, Balu K. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization analysis. **Journal of Hazardous Materials**, 122(1-2): 75-83, 2005.

REZENDE, H.C.; COELHO, N. M. M. **Estudo das condições experimentais para determinação de cromo em fertilizantes fosfatados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e extração por ultrassom.** 52º Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro. 14 a 18 de outubro de 2013.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. E., Planejamento de experiências e otimização de processos. 1. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2009. 238 p.

ROQUE, J. M. F. **Estudo da Eletrodeposição da liga Zn/Co sobre Aço Carbono e sua Resistência à Corrosão.** Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

ROUSSE, C.; BEAUFILS, S.; FRICOTEAUX, P. Electrodeposition of Cu-Zn thin films from room temperature ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 107, p. 624–631, 2013.

SANCHES, L. S. **Estudo do Processo de Eletrodeposição e Caracterização de Ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W com Aplicações Tecnológicas.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

SANTANA, R. A C.; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M.. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. **Ecletica Química**, v. 28, p. 69–76, 2003.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; LEITE, V. D. Otimização do Banho Eletrolítico da Liga Fe-W-B Resistente à Corrosão. **Química Nova** v. 30, n. 2, p. 360–365, 2007.

SANTANA, R. A. C.; CASCIANO, P. N. S.; OLIVEIRA, A. L. M.; NASCIMENTO I. O; SILVA T. F. T; CAMPOS A. R. N. Otimização dos constituintes do banho eletrolítico da liga Ni-Mo obtida por eletrodeposição. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. 2010; 5(2):01-11.

SANTOS, J. E. L. **Efeito dos Parâmetros Operacionais na Eletrodeposição da liga Ni-Mo-P.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Campina Grande. Cuité, 2014.

SATHISH, S.; MALLIK, U. S.; RAJU, T. N. Microstructure and Shape Memory Effect of Cu-Zn-Ni Shape Memory Alloys, n. March, p. 71–77, 2014.

SCHNEIDER, I. L. Modo alternativo de tratamento de efluentes com presença de cianeto. , p. 42, 2009.

SENNA, L. F. DE; DÍAZ, S. L.; SATHLER, L. Hardness analysis and morphological characterization of copper-zinc alloys produced in pyrophosphate-based electrolytes. **Materials Research**, v. 8, n. 3, p. 275–279, 2005.

SILVA, G. P. DA; FREIRE, N. S.; MATOS, D. E. DE; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. DE. Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 15–19, 2006.

SILVA, L. M. F. **Otimização da composição do banho para eletrodeposição das ligas de Co-W e Ni-Co-W e avaliação da sua resistência à corrosão.** Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

SILVA, L. C. E. **Estudo do Desenvolvimento e Caracterização das Ligas Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn para fins eletro-eletrônicos.** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

SIMAS, R. Alternativa para Tratamento de Efluentes Galvânicos contendo Cianeto com Remoção e Reutilização dos Contaminantes – APETS – Associação Paranaense de Empresas de Tratamento de Superfície, 2007.

SOUSA, J. E. L. **Estudo dos Parâmetros Operacionais na Eletrodeposição da Liga Ni-Mo-P.** Monografia (Graduação) - Departamento de Licenciatura em Química, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, 2014.

SPIEGELBERG, W. D., "Elastic resilience and related properties in electronic connector alloys selection", Conference: ASM INTERNATIONAL'S 3RD ELECTRONIC MATERIALS & PROCESSING CONGRESS, San Francisco, California, 20-23 Aug. 1990, p 215-223.

SRIRAMAN, K.R.; RAMAN, S. GANESH SUNDARA; SESHADRI S.K., Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. **Mater Lett**, v.61, p.715-718, 2007.

SWATHIRAJAN, S. Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloy electrodeposition process and product. **Journal of the Electrochemical Society**. 133, 4, 671-80, 1986.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica, EDUSP, São Paulo. 1998.

TOMACHUK Santos, C. R. Codepósitos de ZnCo - **Estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada.** Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, 1998.

VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Factorial design and response surface: voltammetric method optimization for the determination of Ag(I) employing a carbon nanotubes paste electrode. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 825–830, 2011.

VILLARROEL, V.; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C. **Avaliação do filme formado por molibdato de sódio sob o aço carbono ABNT 1005 em meio de água do sistema de resfriamento industrial quanto às características de inibição da corrosão.**COTEQ-050. In: 25° CONBRASCORR (Congresso Brasileiro de Corrosão), 2007, Salvador-BA. Anais. 9 COTEQ: Salvador-BA, 2007. CD-ROOM.

VREESE, P. DE; SKOCZYLAS, A.; MATTHIJS, E.; FRANSAER, J.; BINNEMANS, K. Electrodeposition of copper-zinc alloys from an ionic liquid-like choline acetate electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 788–794, 2013.

WANG, S.; GUO, X.; YANG, H.; DAI, J.; ZHU, R.; GONG, J.; PENG, L.; DING, W. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni-Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 530–536, 2014.

WEST, A.R. *Basic Solid State Chemistry and its Applications*. New York : John Wiley & Sons, 1970.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

YOU, Y. H.; GU, C. D.; WANG, X. L.; TU, J. P. Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 3632–3638, 2012.

YOUNG, C.B.F.; STRUYK, C. Deposition of nickel-cobalt alloys from chloride solutions. *Trans. Electrochem. Soc.* 89. 1946.

ZOLDAN, V. C. **Eletrodeposição de Fe em Si monocristalino**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.