



Universidade Federal da Bahia
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Escola
Politécnica**

ANEZIO RAYMUNDO GOMES DE OLIVEIRA JUNIOR

**EFEITO DA ADIÇÃO DA GELATINA NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO E NA EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO DE ZINCO OBTIDO
ATRAVÉS DE ELETRODEPOSIÇÃO**

Salvador-Bahia

2018

ANEZIO RAYMUNDO GOMES DE OLIVEIRA JUNIOR

**EFEITO DA ADIÇÃO DA GELATINA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
E NA EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO DE ZINCO OBTIDO ATRAVÉS DE
ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

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

Salvador-Bahia

2018

Dedico este trabalho ao meu pai Anezio Gomes (in memoriam) e a todos que contribuíram para desenvolvimento do mesmo

AGRADECIMENTOS

- *Agradeço especialmente a minha esposa Gabriela e minha filha SoPHia por sempre está ao meu lado em todas as situações*
- *Meu orientador, professor Carlos Caldas*
- *A Michele David, Carolina da Silva, Saionara Luna pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho*
- *A Fapesb pelo apoio a pesquisa durante o período de mestrado*
- *Meus colegas de laboratório e mestrado*
- *Aos professores, funcionários e alunos do DCTM e do PPEQ que contribuíram para o desenvolvimento da pesquisa*

RESUMO

A utilização do zinco como elemento de proteção a corrosão é amplamente difundida na indústria, principalmente devido ao seu baixo custo para aumentar a resistência a corrosão. Suas limitações em atmosfera altamente agressivas, como por exemplo, a marinha e a industrial, são fatores delimitadores. Por este motivo, atualmente, a indústria desenvolve técnicas para atenuar essas restrições tornando um material mais resistente a estes ambientes. No caso deste trabalho, a discussão de forma detalhada de fatores como resistência a corrosão, eficiência de deposição e estrutura do depósito com zinco, o aditivo gelatina e o dois principais banhos de cloreto foi o principal objetivo deste trabalho. Uma concentração específica de gelatina no banho comercial cloreto de amônio, diminui consideravelmente a taxa de corrosão, porém se a concentração aumentar, a taxa tende a crescer novamente, por este motivo, um estudo aprofundado foi essencial para otimização da pesquisa. Testes com microdurômetro comprovaram a existência de uma relação entre a dureza do depósito e o refino de grãos, influenciando na compactação do depósito e consequentemente o aumento a resistência a atmosferas agressivas. Os aditivos inorgânicos cloreto de potássio e cloreto de amônio, utilizados para aumentar a condutividade dos banhos comerciais, são os parâmetros para verificar a melhor condição de uso da gelatina. Resultados preliminares apontaram uma reação do cloreto de potássio e a estrutura molecular do aditivo orgânico utilizado, a qual modificou a tensão superficial da água e com a aplicação de tensão no circuito para a eletrodeposição. Ocorreu produção de emulsão, causando uma pequena interferência na eficiência de deposição deste banho específico. Neste trabalho, a pesquisa minuciosa sobre a influência de diferentes concentrações de gelatina na estrutura cristalina do zinco, com a utilização dos dois banhos comerciais citados acima, comprovou o aumento da resistência a corrosão usando este aditivo.

Palavras Chaves: Eletrodeposição, Zinco, Corrosão, Cloreto de potássio, Cloreto de amônio

ABSTRACT

The use of zinc as a corrosion protection element is widely diffused in the industry, mainly due to its low cost to increase the resistance to corrosion. Its highly aggressive atmospheric limitations, such as navy and industrial, are bounding factors. For this reason, today, the industry develops techniques to attenuate these restrictions making a material more resistant to these environments. In the case of this work, a detailed discussion of factors such as corrosion resistance, deposition efficiency and zinc deposit structure, gelatin additive and the two main chloride baths was the main objective of this work. A specific concentration of gelatin in the commercial ammonium chloride bath greatly reduces the rate of corrosion, but if the concentration increases, the rate tends to grow again, for this reason, a thorough study is essential for optimizing the research. Tests with a microdurometer proved the existence of a relationship between deposit hardness and grain refining, influencing substrate compaction and consequently increasing resistance to aggressive atmospheres. The inorganic additives potassium chloride and ammonium chloride, used to increase the conductivity of commercial baths, are the parameters to verify the best condition of use of gelatin. Preliminary results indicated a reaction of the potassium chloride and the molecular structure of the gelatin, which modified the surface tension of the water and with the application of voltage in the circuit for the electrodeposition, emulsion production, occurred, causing a small interference in the deposition efficiency of this one shower. In this work, the detailed research on the influence of different concentrations of gelatin on the crystalline structure of zinc, with the use of two commercial baths mentioned above, confirmed the increase of corrosion resistance using this additive.

Keywords: Electrodeposition, Zinc, Corrosion, Potassium chloride, Ammonium chloride

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Corrosão por aeração diferencial.....	24
Figura 2: Potencial padrão do eletrodo.....	26
Figura 3: Modelo de adsorção de halogenetos.....	29
Figura 4: Representação esquemática do pite.....	30
Figura 5: Corrosão por fresta.....	31
Figura 6: Corrosão uniforme.....	32
Figura 7: Corrosão Intergranular.....	33
Figura 8: Empolamento por hidrogênio.....	33
Figura 9: Retificador de corrente elétrica.....	36
Figura 10: Esquema básico de uma célula eletrolítica.....	38
Figura 11- Proteção sacrificial do zinco.....	46
Figura 12: Planos cristalinos.....	46
Figura 13: Determinação dos índices de Miller.....	47
Figura 14: Determinação dos índices de Miller-Bravais.....	48
Figura 15: Planos da estrutura Hexagonal compacta.....	48
Figura 16: Textura prismática.....	49
Figura 17: Corpo de prova face circular e quadrada.....	55
Figura 18: Circuito de Eletrodeposição.....	56
Figura 19: Exemplo de voltametria cíclica.....	58
Figura 20: Ensaio de Perda de massa em solução 0,5 mol NaCl.....	59
Figura 21: Curvas utilizadas para obtenção da resistência a polarização.....	60
Figura 22: Gráfico de Tafel em relação aos planos cristalográficos.....	62
Figura 23: Microscópio de varredura.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 24: Banho com emulsão de gelatina.....	80

Figura 25: Estrutura da gelatina	87
Figura 26: Depósitos sem gelatina, Figura "A" C. potássio e "B" C. amônio.....	101
Figura 27: Estrutura do deposito cloreto de amônio com gelatina	102
Figura 28: Estrutura do deposito banho cloreto de potássio com gelatina.....	103

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Prospecção tecnológica	51
Gráfico 2: Condutividade em relação as concentrações de gelatina	66
Gráfico 3: Eficiência banho com cloreto de potássio.....	67
Gráfico 4: Eficiência cloreto de amônio	69
Gráfico 5: Curva voltamétrica deposição e dissolução do Zn sem aditivo gelatina ..	71
Gráfico 6: Curva voltamétrica deposição e dissolução do Zn sem aditivo gelatina ..	72
Gráfico 7: Curva voltamétrica deposição e dissolução do Zn com 2g de aditivo gelatina	73
Gráfico 8: Curva voltamétrica deposição e dissolução do Zn Banho cloreto de potássio com 1g de aditivo gelatina	74
Gráfico 9: Comparação de todas as curvas voltamétrica dos banhos analisados....	75
Gráfico 10: Área anódica e catódica dos Gráficos voltamétricos.....	76
Gráfico 11: Taxa de corrosão no banho contendo cloreto de potássio, 14 hs de imersão em 0,5 mols/l NaCl	79
Gráfico 12: Taxa de corrosão no banho contendo cloreto de potássio, 20 hs de imersão em 0,5 mols/l NaCl	80
Gráfico 13: Taxa de corrosão banho contendo cloreto de amônio tempo 14 hs	82
Gráfico 14: Taxa de corrosão banho contendo cloreto de amônio tempo 20 hs	83
Gráfico 15: Comparativo entre os banhos	84
Gráfico 16: Resistencia a corrosão cloreto de amônio	85
Gráfico 17: Resistencia a corrosão cloreto de potássio	86
Gráfico 18: Curva de polarização potenciodinâmica do zinco sem gelatina do banho cloreto de amônio, solução alcalina de 2 mols NaOH	88
Gráfico 19: Curva de polarização potenciodinâmica do zinco sem gelatina do banho cloreto de potássio e cloreto de amônio, solução alcalina de 2 mols NaOH	89

Gráfico 20: Curva de polarização potenciodinâmica do zinco banho cloreto de amônio todas concentrações de gelatina, solução alcalina de 2 mols NaOH.....	90
Gráfico 21: Curva de polarização potenciodinâmica do zinco banho cloreto de potássio todas concentrações de gelatina, solução alcalina de 2 mols NaOH	91
Gráfico 22: Ensaio de microdureza cloreto de amônio	93
Gráfico 23: Ensaio de microdureza cloreto de potássio	94
Gráfico 24: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn, sem adição de gelatina- Cloreto de amônio cloreto de potássio	96
Gráfico 25: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn, com adição de gelatina, 1 a 4 gramas (sequencia esquerda para direita) -Cloreto de amônio	97
Gráfico 26: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn, com adição de gelatina, 1 a 4 gramas (sequencia esquerda para direita) -Cloreto de potássio.....	98
Gráfico 27: Coeficiente de textura zinco (Cloreto de amônio)	100
Gráfico 28: Coeficiente de textura zinco (Cloreto de potássio)	100

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Mecanismos responsáveis por parada na indústria	22
Tabela 2: Alguns valores Eletrodos padrões em relação ao eletrodo padrão hidrogênio.....	27
Tabela 3: Classificação da taxa de corrosão uniforme	35
Tabela 4: Tipos de aditivos e função na eletrodeposição de Zn.....	41
Tabela 5: Desastres ambientais com a utilização de cianeto	43
Tabela 6: Banhos principais sem aditivos	53
Tabela 7: Concentrações diferentes de gelatina por banho	53
Tabela 8: Constituição do aço SAE 1020.....	54
Tabela 9: Eficiência banho com cloreto de potássio.....	67
Tabela 10: Eficiência banho com cloreto de amônio	68
Tabela 11: Consumo de energia banho cloreto de potássio.....	77
Tabela 12: Consumo de energia banho cloreto de amônio	77
Tabela 13: Taxa de corrosão no banho contendo cloreto de potássio, 14 hs de imersão em 0,5 mols/dm ³ Nacl.....	78
Tabela 14: Taxa de corrosão no banho contendo cloreto de potássio, 20 hs de imersão em 0,5 mols/l Nacl.....	80
Tabela 15: Taxa de corrosão banho contendo cloreto de amônio tempo 14 hs.....	82
Tabela 16: Taxa de corrosão banho contendo cloreto de amônio tempo 20 hs.....	82
Tabela 17: Resistencia a corrosão banho com cloreto de amônio	85
Tabela 18: Resistencia a corrosão banho com cloreto de potássio	86
Tabela 19: Valores da região de formação da película passiva	90
Tabela 20: Valores da região de formação da película passiva cloreto de potássio.....	91

Tabela 21: Valores microdureza Vickers dos depósitos de Zn obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de gelatina nos banhos contendo cloreto de amônia.....93

Tabela 22: Valores microdureza Vickers dos depósitos de Zn obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de gelatina nos banhos contendo cloreto de potássio94

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
2.0 OBJETIVOS	19
2.1 Geral.....	19
2.2 Específico.....	19
4.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
4.1 Corrosão.....	21
4.2 Corrosão química	22
4.3 Corrosão eletroquímica.....	23
4.4 Potencial de eletrodo.....	25
4.5 Variáveis do processo	27
4.6 Tipos de corrosão.....	28
4.6.1 Corrosão por Pite	29
4.6.2 Corrosão em frestas.....	30
4.6.3 Corrosão Uniforme	31
4.6.4 Corrosão intergranular	32
4.6.5 Empolamento por hidrogênio.....	33
4.6.6 Corrosão Branca	34
4.7 Taxa De Corrosão	34
4.8 Proteção contra corrosão.....	35
4.9 Eletrodeposição.....	37
4.9.1 Lei de Faraday	38
4.9.2 Banhos eletrolíticos.....	40
4.10 Aditivos.....	40
4.10.1 Gelatina	42
4.10.2 Banhos com Cianetos	42
4.10.3 Cloreto de Potássio e Cloreto de Amônio.....	43
4.11 Zinco.....	45
4.12 Planos cristalográficos do zinco.....	46
4.13 Tratamento do substrato	49
4.14 Prospecção tecnológica	50
5.0 MATERIAIS E MÉTODOS	52
5.1 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO.....	52

5.1.1	Preparação do banho eletrolítico	52
5.1.2	Identificação do substrato	53
5.1.3	Preparação dos corpos de prova	54
5.2	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO	56
5.2.1	Eficiência deposição	56
5.2.2	Deposição potenciodinâmica	57
5.3	AVALIAÇÃO DA RESISTENCIA A CORROSÃO	58
5.3.1	Ensaio de perda de massa.....	58
5.3.2	Resistência a polarização com análise das curvas de polarização potenciodinâmica	59
5.3.3	Curva de polarização potenciodinâmica - Análise de região ativa, passiva e transpassiva	60
5.4	AVALIAÇÃO DOS DEPÓSITOS	61
5.4.1	Ensaio de Microdureza.....	61
5.4.2	Difração de Raio X	62
5.4.3	Coeficiente de Textura	63
5.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
6.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
6.1	PROCESSO DE DEPOSIÇÃO	65
6.1.1	Condutividade do Banho.....	65
6.1.2	Eficiência deposição	66
6.1.2	Deposição potenciodinâmica	70
6.2	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO	77
6.2.1	Ensaio de perda de massa.....	78
6.2.1.1	Banho cloreto de potássio.....	78
6.2.1.2	Banho cloreto de amônio	81
6.2.1.3	Comparativo da taxa de corrosão entre os banhos.....	83
6.2.2	Ensaio resistência a polarização (RP)	84
6.2.3	Curva de polarização potenciodinâmica	87
6.3	AVALIAÇÃO DOS DEPOSITOS DE ZINCO.....	92
6.3.1	Ensaio de microdureza.....	92
6.3.2	Ensaio DRX	95
6.3.3	Coeficiente de textura	99
6.3.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	101
7.0	CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
	REFERENCIAS.....	107

INTRODUÇÃO

Segundo (CALLISTER, 2016), todos os materiais são susceptíveis a interação com a variação do ambiente, esse contato pode ocorrer deterioração das propriedades mecânicas e químicas.

No caso dos metais, essa deterioração, pode ser por dissolução, incrustação ou surgimento de filmes não metálicos, a chamada oxidação. A dissolução propriamente dita é denominada de corrosão.

O meio corrosivo onde o material é exposto pode indicar o tipo de deterioração do componente metálico (GENTIL, 2007), esse processo promove dois tipos de corrosão, a eletroquímica e a química. O processo eletroquímico envolve a troca de elétrons para estabilizar o componente instável, já o processo de corrosão química ocorre sem geração elétrica, as reações químicas são diretas entre o material e o meio corrosivo.

Os compostos metálicos que são utilizados pela humanidade são criados artificialmente. Estes, não são encontrados na forma atual na natureza, portanto, sua estrutura é instável. O processo corrosivo é a tentativa da natureza estabilizar o componente que precisou de uma grande energia para permanecer no estado atual.

A corrosão pode ser compreendida como o processo inverso da metalurgia, que consiste na extração de minério para obtenção dos metais, enquanto o processo corrosivo, envolve a deterioração dos metais através da oxidação, geralmente o produto da corrosão é semelhante ao minério onde foi extraído o metal (GENTIL, 2007).

Os problemas com corrosão são de proporções significativas, em termos econômicos. Foi estimado que aproximadamente 5% das receitas de uma nação são gastos com prevenção, manutenção e substituição de metais por ataque corrosivo. (CALLISTER, 2016)

As perdas materiais podem ser mensuradas facilmente, porém existe as perdas indiretas, a exemplo de acidentes e paradas operacionais, que são difíceis de serem calculadas, portanto se for avaliado todos os problemas envolvidos com corrosão o valor estimado de 5% da receita será bem superior.

Portanto, técnicas que ajudem a minimizar o ataque corrosivo em metais, são importantes para a economia de um país e para a segurança de sua população.

1.1 Proteção com revestimento de zinco

Os depósitos de Zn obtidos através de eletrodeposição são utilizados na proteção contra a corrosão do substrato de aço em várias aplicações. Entre essas aplicações está o revestimento de chapas de aço utilizadas em eletrodomésticos como refrigerador e fogão e no revestimento de tubulações e de fixadores. Estes depósitos apresentam espessura uniforme, bom acabamento superficial e uma aderência adequada de tintas sobre a sua superfície (PARTASARADHY, 1989).

Este tipo de proteção é utilizado geralmente em um revestimento contendo átomos de zinco reduzidos na superfície por eletrodeposição ou imersão a quente. Normalmente o aço que recebe a camada protetora é identificado como aço galvanizado. A proteção com este elemento possui um custo relativamente baixo e adicionado a este fator, o zinco sofre uma corrosão sacrificial, ou seja, se a camada sofrer um desgaste e o substrato ficar exposto ao ambiente corrosivo, o zinco por ter uma eletronegatividade maior, passará a fornecer elétrons para área atingida impedindo a corrosão do material. A região com o passar do tempo, receberá uma camada proveniente de material oxidado, a qual formará um filme protetor entre a superfície metálica e o eletrólito, meio necessário para o processo corrosivo (GENTIL, 2010).

O grande problema encontrado neste tipo de revestimento é sua baixa resistência a corrosão em atmosferas agressivas. Regiões litorâneas, por exemplo, tende a possuir uma taxa de corrosão acentuada neste tipo de depósito devido a presença de halogenetos o qual gera uma corrosão pontual a película protetora. Por este motivo, este tipo de proteção sem algum aditivo ou liga que incremente sua resistência é ideal em áreas rurais onde a atmosfera geralmente não é agressora em relação a industrial ou litorânea.

Para aumentar a efetividade de deposição ou melhorar a resistência a corrosão foi incrementada técnicas aos banhos eletroquímicos usuais. Estas modificações trazem um custo benefício atraentes ao setor industrial devido à redução de materiais com valores elevados os quais são substituídos por técnicas com custo relativamente inferiores. No caso da deficiência do zinco à atmosfera

agressiva foram constituídas ligas com metais onde sua capacidade de resistência à oxidação é superior ao zinco. Um exemplo bastante utilizado na indústria é o níquel. Concentrações entre 10 a 15% de níquel aumenta consideravelmente à resistência a corrosão. Essas concentrações devem ser calculadas adequadamente para não modificar a característica catódica do revestimento de zinco (BARCELÓ *et al.*, 1998).

Com o objetivo de melhorar as características do depósito de Zn obtido por eletrodeposição tem sido pesquisado os efeitos de um grande número de aditivos orgânicos, principalmente na resistência a corrosão do depósito, na eficiência de deposição, no desempenho do aditivo e com aspecto estético a superfície depositada. Entre esses aditivos um dos mais conhecidos é a gelatina, que inclusive já é utilizada em banhos comerciais de deposição com finalidade abrillantadora. A adição da gelatina no banho de deposição promove o refino de grãos e torna a superfície do depósito mais compacta, o que eleva a sua resistência a corrosão, sendo esse efeito constatado no depósito de Zn, e em ligas de Zn-Ni (RAO, *et al.*, 2013 and ELIAS, *et al.*, 1978). Segundo (KARAHAN, 2008), este efeito de refinamento é causado pela supressão das fraturas do depósito no processo de eletrodeposição. Além da elevação da resistência a corrosão outros benefícios tornam atraente a adição da gelatina, entre eles podem ser citados o baixo custo, a atuação como abrillantador, já mencionada, a eficiência de deposição e a baixa agressividade ao meio ambiente (SOROUR, 2017).

Uma alternativa para melhorar a eficiência de deposição sem a utilização de aditivos, seria a diminuição do PH. Esta escolha pode gerar uma produção excessiva de hidrogênio no banho, ocasionando a absorção, difusão e concentração de íons H^+ no retículo cristalino. Estes íons sofrem expansão causando trincas, conhecido como fragilização por hidrogênio.

A função dos agentes orgânicos é modificar a morfologia e a estrutura cristalina dos metais para que ocorra uma compactação dos grãos na rede do depósito, aumentando assim a resistência a ambientes corrosivos, vários relatos na literatura indicam que os agentes orgânicos ao influenciar na compactação, aumenta a dureza do depósito e conseqüentemente a resistência a abrasão (KARAHAN, 2008), (SOROUR, 2017).

Estudos indicam que coloides possuem características de inibidores de adsorção, formando películas sobre o substrato com a finalidade de interferir nas reações eletroquímicas. No caso da fragilização por hidrogênio essa capacidade torna-se bastante interessante devido à barreira formada antes do substrato na qual dificulta a adsorção do hidrogênio no metal (KARAHAN, *et al*, 2008). A utilização de aditivos orgânicos como inibidores de corrosão data do ano de 1907, onde Snowden adicionou formaldeído em um eletrólito ácido diminuindo o tamanho dos grãos depositados no substrato.

A maioria dos aditivos orgânicos além de atuar como inibidores de hidrogênio funcionam como modificador de crescimento cristalino dos metais depositados, deste modo, é necessária uma adição controlada para a formação de depósitos finos, suaves e compactos (SOROUR *et al.*, 2017).

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizado os banhos inorgânicos de cloreto de potássio e cloreto de amônio, com finalidade de aumentar a condutividade do banho e a gelatina como agente orgânico com a finalidade de compactar os grãos de zinco e por consequência elevar a resistência a corrosão e eficiência de deposição.

2.0 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é encontrar uma concentração otimizada de gelatina que influencie na proteção contra corrosão, pois além de seu custo relativamente baixo, sua agressividade ao meio ambiente é muito baixa devido sua estrutura possuir elementos orgânicos de fácil aceitação ao ecossistema.

2.1 Geral

Encontrar uma concentração de gelatina otimizada em relação a eficiência e resistência a corrosão, comparando os banhos comerciais de cloreto de amônio e cloreto de potássio.

2.2 Específico

- Analisar o efeito de vários teores de gelatina pura no processo de deposição galvanostática do zinco
- Investigar o efeito de agentes inorgânicos no comportamento da gelatina e condutividade do banho
- Analisar a eficiência de cada teor de aditivo para encontrar um percentual ideal de resistência a corrosão e eficiência de deposição
- Verificar a taxa de corrosão em tempos variáveis dos banhos de cloreto de potássio e cloreto do amônio sem gelatina e com a adição da mesma através dos ensaios de perda de massa.
- Analisar através da difração de Raios (DRX) a influência dos planos do zinco com ou sem gelatina na resistência a corrosão
- Verificar através do teste de polarização linear a resistência a corrosão de cada concentração de gelatina
- Visualizar através do microscópio de varredura eletrônica (MEV) a estrutura e arranjos dos grãos de zinco no depósito com influência dos agentes
- Realizar teste de microdureza para comprovar a compactação e refino dos grãos com ou sem presença de aditivos.

3.0 JUSTIFICATIVA

A eletrodeposição em um substrato de aço carbono com depósito de zinco, conhecido como galvanização, é um mecanismo de proteção à corrosão bastante utilizada na indústria, devido ao seu baixo custo de implementação. Porém, sem a utilização de aditivos ou os incrementos de outras ligas, a proteção é bastante comprometida em ambientes severos, como ambientes marinhos, ocasionando uma elevação dos custos, muitas vezes tornando inviável, favorecendo a troca por outra liga. Esta característica de proteção dos materiais incide sobre custo de equipamentos que utilizam o aço galvanizado, reduzindo a vida útil do mesmo ou encarecendo-o com outro tipo de material. Portanto, a utilização de aditivos como alternativa para aumentar a vida útil dos produtos, dos equipamentos e como consequência a segurança, seria atraente para indústria e construção civil.

4.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Corrosão

A interação dos metais com o meio ambiente sofre um processo de degradação, este processo envolve interações físico-químicas (CHIAVERINI, 1976). A deterioração devido a estes processos entre o material e o seu meio ambiente reflete em alterações que causam danos muitas vezes irreversíveis ao material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-os inadequados para o uso.

A maioria dos metais não são adequados para utilização em atmosfera corrosiva. Estes metais desprotegidos são reduzidos artificialmente de minérios no processo de metalurgia (SCHWEITZER, 2006). Portanto, ao entrar em contato com uma atmosfera agressiva, eles retornam aos minérios originais ou compostos metálicos similares, devido a sua instabilidade energética no momento da sua confecção. Um exemplo bastante conhecido é o ferro metálico, este metal será oxidado devido a exposição e o produto final será óxido de ferro, termodinamicamente mais estável. Para solução deste problema, a utilização de um revestimento retardará o processo por um período economicamente aceitável.

Os minérios onde os metais são produzidos, passam pelo processo de metalurgia, implicando na introdução de energia para transformação em metais utilizados pela indústria. Usualmente essa introdução é em forma calor e quando se inicia o processo corrosivo, essa energia acumulada é liberada. Geralmente materiais mais nobres como ouro e prata utiliza uma quantidade energética menor para obtenção do metal, diferente do magnésio e alumínio.

A sociedade moderna enfrenta problemas com corrosão em todos os setores de atividades, pode-se citar problemas com a indústria petroquímica, em tanques de reatores, plataformas de petróleo, setores da construção civil e nos meios de transporte em geral (GENTIL, 2007)

A corrosão é um processo que deve ser analisado cuidadosamente, tendo em vista que o seu custo atinge todos estes setores podendo consumir grande parte de

uma reserva econômica de um país. Na sociedade atual, em que o consumo de minerais e energia está cada dia mais acentuado, a corrosão é um fator predominante para aumento deste consumo (NUNES, 2006). Quanto mais avançado tecnologicamente for um país, mais elevado será seu gasto com corrosão e por isso, as medidas para a sua prevenção e combate não podem ser relegadas a plano secundário (GENTIL,2007). A Tabela 1 apresenta um exemplo dos gastos causados na indústria por parada, a corrosão possui a maior porcentagem.

Tabela 1: Mecanismos responsáveis por parada na indústria

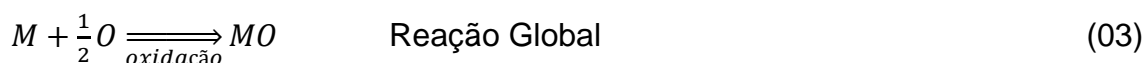
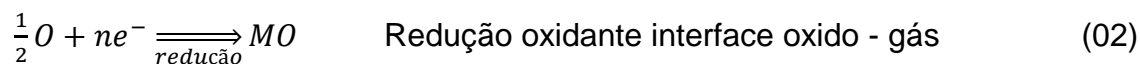
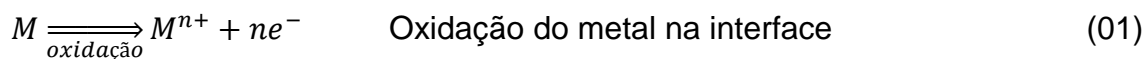
Tipo de mecanismo	Freq. na indústria
Corrosão	29%
Fadiga	25%
Fratura fragilidade	16%
Sobrecarga	11%
Corrosão sobre temperatura	7%
Corrosão sob tensão, fragilização hidrogênio, corrosão e fadiga	6%
Fluência	3%
Desgaste, abrasão e erosão	3%

Fonte: (FERRANTE, 1996)

4.2 Corrosão química

Em termos de quantidade, a corrosão química ou seca segundo Dutra (2006), possui uma abrangência menor que a corrosão eletroquímica. Sua principal característica é a ausência de água ou solução aquosa, o processo de corrosão, ocorre com a presença oxigênio e o ar atmosférico, geralmente em temperaturas elevadas, porém este processo pode ocorrer em temperatura ambiente em meios gasosos e em certos líquidos. A principal característica da corrosão química é a ausência de transferência de elétrons deslocado de outras áreas. O início da degradação se resume no contato com o agente corrosivo e o metal.

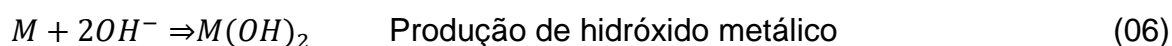
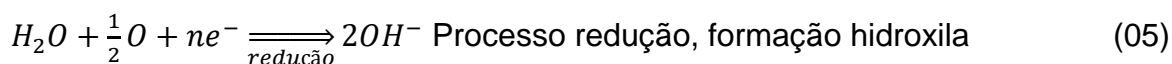
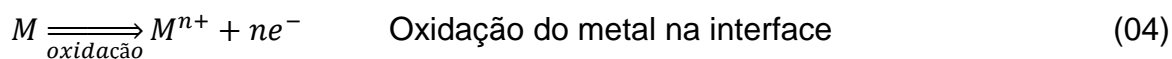
No caso dos metais, a oxidação não pode ser resumida apenas pela equação global que deduz apenas a interação entre oxigênio e metal. O processo corrosivo envolve processos parciais que devem ser analisados por etapas.



No caso acima, o metal hipotético perdeu elétrons para o ambiente, e o valor “n” corresponde os elétrons de valência.

4.3 Corrosão eletroquímica

Diferente da corrosão química, o processo de eletroquímico de corrosão, envolve um meio aquoso, denominado eletrólito. A molécula da água participa da redução e o produto gerado é uma hidroxila. Na região onde ocorre a oxidação, é denominada de região anódica, os elétrons livres na superfície do metal, tendem a se deslocar para outra espécie química, gerando o processo de redução que, simplificadamente, é a receptação dos elétrons fornecidos pela reação de oxidação, que é considerada como parte parcial da corrosão eletroquímica.



No caso acima, a reação de corrosão foi realizada em um meio neutro, em casos em que o meio tem variação de PH, outras reações de redução ocorrerão Dutra (2006).

Meio ácido aerado:

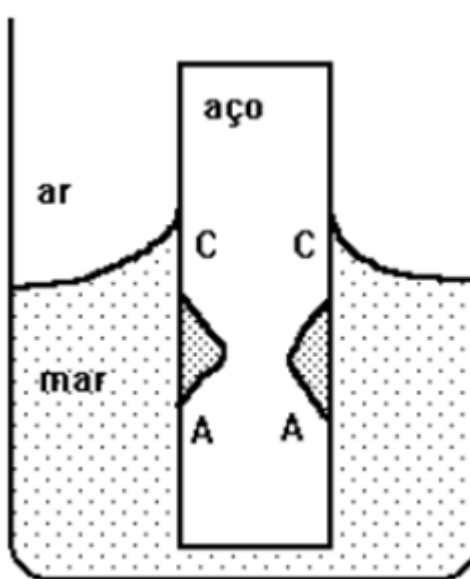


Meio ácido aerado



A Figura1 apresenta um caso típico de corrosão por aeração diferencial, a quantidade de oxigênio presente no ar favorece o início de corrosão, aliado ao eletrólito.

Figura 1: Corrosão por aeração diferencial



Fonte: (DUTRA, 2006).

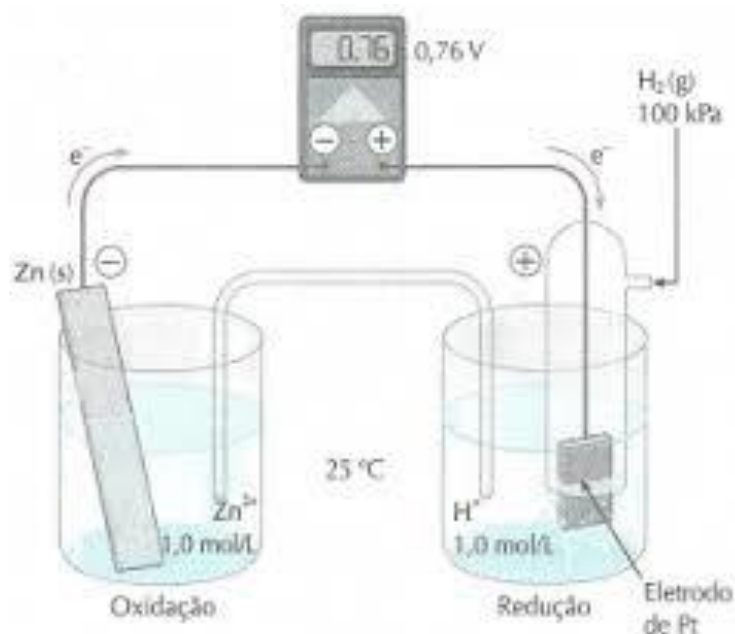
Não existe metal que seja imune a ataque corrosivo, sua degradação vai depender do meio agressivo onde será exposto. O ouro e a platina por exemplo, são praticamente resistentes ao meio comum, porem são corroídos em meios contendo ácido clorídrico e ácido nítrico, componentes da água régia (GENTIL, 2007).

Os termos agentes redutores e agentes oxidantes, são amplamente utilizados na ciência dos materiais, eles são sinônimos dos termos anteriores, com apenas a modificação dos sentidos. O agente redutor é o elemento que sofre a oxidação, ele age para que outro reduza, já o agente oxidante, ele reduz, provocando a oxidação no outro elemento químico.

4.4 Potencial de eletrodo

Existem na natureza duas relações de potenciais, a química e a elétrica. No caso dos metais, quando sua superfície entra em contato com um meio eletrolítico gera uma diferença de potencial químico, ocasionando a dissolução de íons metálicos no meio e, ao mesmo tempo, íons da solução penetram na superfície metálica, gerando então, uma diferença de potencial elétrico entre as fases líquida e sólida (metal) (GEMELLI, 2001). Este fenômeno ocorrendo no mesmo instante tem a denominação de potencial eletroquímico.

Supondo que um metal não heterogêneo é imerso em uma solução contendo íons do próprio metal, através do potencial eletroquímico, em um determinado momento, haverá equilíbrio em dissolução e entrada de íons metálicos na superfície do substrato. Este fenômeno denomina-se potencial de equilíbrio termodinâmico ou reversível. Neste momento, o eletrodo não sofrerá corrosão, devido a reposição do componente perdido para solução, ou seja, I_a (corrente anódica) será igual I_c (corrente catódica) (GEMELLI, 2001). A Figura 2 apresenta um típico circuito para detecção do potencial padrão.

Figura 2: Potencial padrão do eletrodo

Fonte: (GEMELL, 2001).

Para se medir o potencial de um eletrodo, é necessária a construção de duas semi-pilhas, de um lado o eletrodo o qual se deseja obter o valor do potencial e do outro o eletrodo padrão, de referência. Ao atingir o equilíbrio de reversão, mede-se a diferença do potencial entre os eletrodos. Essa técnica é utilizada devido a impossibilidade de medir o eletrodo com outro material, porque o mesmo causaria um potencial eletroquímico dificultando a medição. A Tabela 2 apresenta alguns potenciais padrão em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Tabela 2: Alguns valores Eletrodos padrões em relação ao eletrodo padrão hidrogênio

Eletrodo	Reação eletrodo	$E^0(V)$
$Li^+ Li$	$Li^+ + e^- = Li$	-3,045
$Ca^{2+} Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,866
$Na^+ Na$	$Na^+ + e^- = Na$	-2,214
$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,356
$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,662
$Ti^{2+} Ti$	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	-1,630
$Mn^{2+} Mn$	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,180

Fonte: Adaptado de GEMELLI, 2001.

Esse potencial vai definir qual metal vai ter uma facilidade maior de oxidar em relação a atmosfera corrosiva ou em contato com outros metais, definirá o agente redutor ou oxidante.

4.5 Variáveis do processo

Como foi citado anteriormente, o processo investigativo para determinar qual tipo de corrosão sofrera o material, é influenciado por 3 variáveis.

Segundo Gentil (2007) essas variáveis são:

- **Tipo de material metálico** – Os metais podem conter impurezas que favorecem a corrosão, como também o contato direto com outros metais mais nobre, podem forçar a troca de elétrons entre eles, ocorrendo a degradação do primeiro. O tratamento ao metal de forma errônea pode causar fragilizações nos mesmos, essas fragilizações podem gerar corrosão.
- **Meio corrosivo** – Meio em que o metal será exposto, como ácido, cloreto, atmosfera industrial, o PH do meio e concentração de oxigênio.
- **Tratamento operacionais** – A forma como o metal está sendo manipulado, como por exemplo, o esforço de tração, movimentos

repetitivos de tração em determinado ponto gerando fissuras, tratamento térmico pontual, podendo ocorrer adsorção de hidrogênio gerando fraturas, entre outros.

O meio corrosivo é de fundamental importância para definir a forma de prevenção contra corrosão. Em um local próximo ao litoral, ataques com halogenetos são severos, neste caso, o cloreto de sódio e umidade são os principais componentes da constituição do eletrólito, causando um dos mais severos ataques corrosivos, denominado corrosão por pites, que será explicado no próximo tópico.

Uma atmosfera rural, livre de poluição e halogenetos, não precisaria em tese de uma proteção mais custosa como seria utilizada em uma atmosfera industrial por exemplo, onde a concentração de sulfatos e sulfetos são várias vezes superiores. Por este motivo, é necessário um conhecimento detalhado do local onde será instalada uma estrutura metálica.

Outro importante fator, seria os ventos e a exposição a luminosidade solar, eles são diretamente responsáveis pela concentração de umidade sobre a superfície metálica. Um local com pouca ventilação, gotas contendo íons responsáveis pela corrosão depositariam com uma maior frequência, funcionando como eletrólito. Nenhum agente corrosivo atua sobre o metal se não existir um meio de propagação dos elétrons.

4.6 Tipos de corrosão

A corrosão não atua de forma única, dependendo do meio, do elemento químico e do material, sua ação será de diferentes formas. Portanto, não existe uma proteção que seja única para todos os materiais metálicos, existirá variáveis que definirão o tipo de proteção. Abaixo será explicado alguns tipos de corrosão.

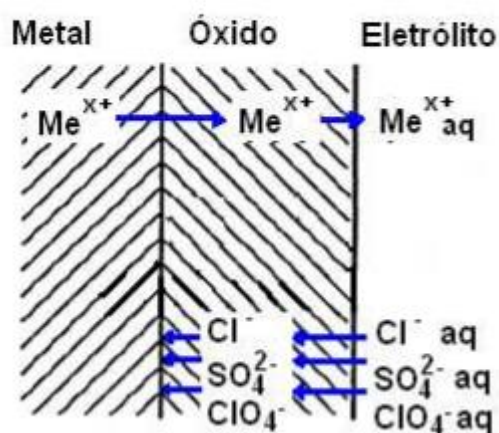
4.6.1 Corrosão por Pite

Este tipo de corrosão é ocasionado pela presença de halogenetos e humidade no local onde a corrosão é gerada, surgindo uma pilha eletroquímica devido ao diferencial de oxigênio e a presença de íons de cloro ou bromo. A célula de corrosão responsável por este tipo de ataque é constituída por pequenos anodos no interior da região degradada e um catodo formado por uma grande área, neste caso, a superfície do metal (GEMELLI,2001). Por esta razão, as velocidades de corrosão são muito elevadas ocasionando a danificação dos componentes metálicos com perfurações na estrutura. Seu ataque é severo e muitas vezes imperceptível, podendo trazer prejuízos e acidente graves, pois quando é descoberto já se encontra em estado avançado.

O início do processo de pite ocorre com a quebra da película passivadora devido concentração de íons de halogêneos, na maioria das vezes o cloro. O processo de quebra da película ainda não foi comprovado, existindo teorias sobre este fenômeno. As teorias com maior destaque são apresentadas por (SZKLARSKA, 2005):

- Adsorção de halogenetos (demonstrado na Figura 3);
- Migração de íon agressivo;
- Processo de ruptura por tensões de tração;

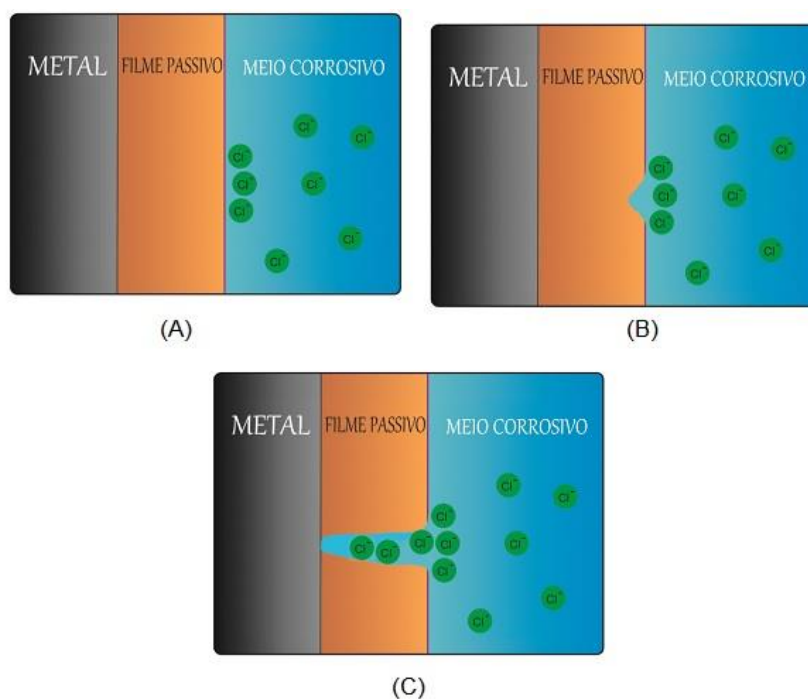
Figura 3: Modelo de adsorção de halogenetos



Fonte: Adaptado de MARCUS, 2002.

O crescimento do Pite no interior do alvéolo é considerado autocatalítico, devido a reações que estimulam o desenvolvimento acelerado da corrosão acentuada. No interior do pite, ocorre a oxidação do metal liberando elétrons para redução de do oxigênio, no mesmo instante os íons de halogênios são atraídos pelos cátions metálico que em excesso induz a eletrólise da água, impulsionando o aumento de hidrogênio ocasionando a diminuição do PH iniciando um novo processo (FONTANA, 1987). Na Figura 4, o processo autocatalítico demonstra o comportamento dos íons agressivos no alvéolo do substrato.

Figura 4: Representação esquemática do pite



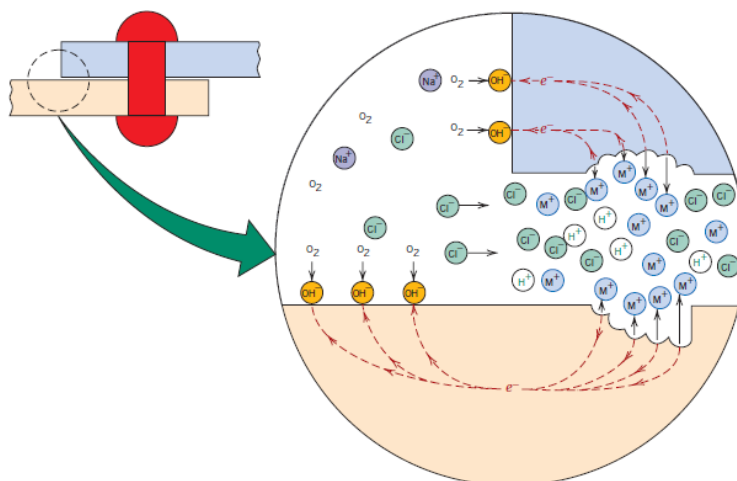
Fonte: (RIBEIRO, *et al.*, 2014)

4.6.2 Corrosão em frestas

O ataque corrosivo ocorre em regiões com diferencial de aeração e concentração de íons agressivos na superfície metálica, gerando uma pilha eletroquímica. A superfície maior funciona como catodo e o interior da fresta como anodo, semelhante ao pite. Devido à diferença de oxigênio entre a região catódica e

anódica, ocorrerá uma migração maior de elétrons, ocorrendo assim uma corrosão severa (Figura 5).

Figura 5: Corrosão por fresta



Fonte: CALLISTER, 2008.

Segundo (CALLISTER, 2008), as regiões ricas em oxigênio sofrem redução dos elétrons fornecidos pelos metais oxidados no interior da fresta e no interior da fresta ocorre uma diminuição do PH pelo aumento de hidrogênio, gerando uma pilha eletroquímica.

4.6.3 Corrosão Uniforme

Este tipo de corrosão como o nome já menciona, é propagada de forma uniforme sobre a superfície do metal, sua principal característica é a apresentação de incrustações na superfície. Um exemplo bem comum é o escurecimento de jóias e pratarias. Sua atuação é bem comum podendo ser solucionada com uma certa facilidade (GENTIL, 2007). A Figura 6 demonstra uma chapa metálica com descamações proveniente da corrosão uniforme.

Figura 6: Corrosão uniforme



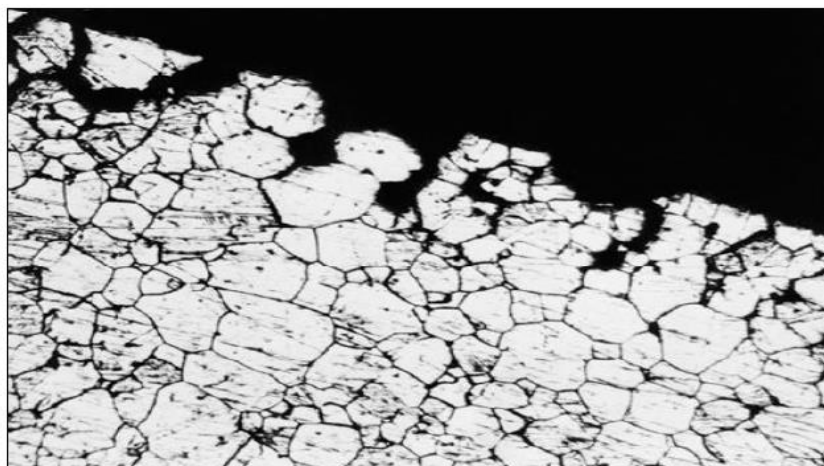
Fonte: GENTIL, 2007.

4.6.4 Corrosão intergranular

Este tipo de corrosão ocorre devido a propagação da trinca gerada pelo enfraquecimento das ligações da estrutura cristalina sob ataque corrosivo (Figura 7), com isso, o metal ao sofrer ação de tensão começa a fraturar em torno dos grãos. Geralmente é acometido em aços inoxidáveis, quando submetidos a temperaturas superiores a 500°C e inferiores a 800°C em tempos relativamente longos. Segundo (CALLISTER, 2016), a fragilidade acontece devido ao tratamento térmico em que ocorre formação de carbeto de cromo entre os contornos dos grãos causando uma susceptibilidade a corrosão.

Entre as soluções existentes para mitigar este problema, seria o tratamento térmico superior à temperatura de formação composto, ocorrendo assim, uma nova dissolução de carbeto de cromo.

Figura 7: Corrosão Intergranular

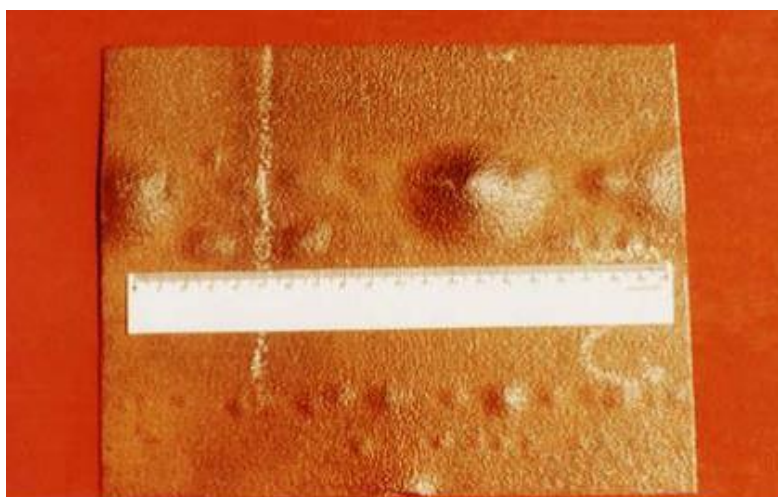


Fonte: GENTIL, 2007.

4.6.5 Empolamento por hidrogênio

Sua principal consequência é surgimento de fratura no interior do metal devido a penetração de hidrogênio atômico até as regiões descontinuas do metal, onde reage com outros átomos de hidrogênio formando moléculas, este fenômeno exerce uma pressão sobre o material criando deformações (GENTIL,2016) como visto na Figura 8 abaixo.

Figura 8: Empolamento por hidrogênio



Fonte: (GENTIL, 2016).

4.6.6 Corrosão Branca

Este tipo de corrosão é acometido por materiais protegidos por filmes de zinco, no qual em contato com a atmosfera, ocorre a produção de óxido de Zinco e hidróxido de zinco (ZnO e $Zn(OH)_2$) na superfície metálica, este produto em contato com gás carbônico na atmosfera produz uma reação de cor branca de carbonato de zinco insolúvel (JESUS, 2015).

Este produto em reação com gás carbono tem características protetoras em atmosferas sem agressividade, como o caso da atmosfera rural. Porém, em lugares industriais com grande produção de óxido de enxofre, o zinco terá uma taxa de corrosão severa. (GENTIL, 2006). As equações abaixo demonstram o mecanismo da corrosão branca



Para diminuir a corrosão sobre metais galvanizados, é recomendada a utilização de uma tinta especial, do tipo prime a base de epóxi-isocianato. O custo e benefício deste revestimento compensam pela redução da taxa de corrosão (JESUS,2015).

4.7 Taxa De Corrosão

Para definir ou mensurar quanto agressivo é a corrosão em um material, foi definida uma equação que calcula a taxa de penetração sobre o metal por ano de exposição a um agente agressivo, essa taxa pode ser calculada segundo a fórmula abaixo:

$$TPC = \frac{KW}{\rho At} \quad (12)$$

Onde:

W = perda de peso após um tempo de exposição t (g);

t = tempo de exposição (horas);

ρ = massa específica (g/cm^3);

A = área exposta da amostra (cm^2 ; pol^2);

K = constante cuja magnitude depende do sistema de unidades utilizado.

Com posse desses dados, pode-se calcular a vida útil do material e encontrar meios protetores que diminua o ataque agressor.

Segundo a Tabela 3, a classificação por penetração milímetro por ano pode classificar a severidade da corrosão.

Tabela 3: Classificação da taxa de corrosão uniforme

Classificação	Taxa de corrosão (mm/ano)
Baixa	< 0,025
Moderada	0,025 – 0,12
Severa	0,12 – 0,25
Muito severa	> 0,25

Fonte: (NaCE RP, 2013).

4.8 Proteção contra corrosão

Atualmente existem várias técnicas que aumenta a resistência dos materiais metálicos contra a degradação corrosiva. O objetivo deste trabalho é descrever a

proteção por eletrodeposição, portanto será falado resumidamente algumas técnicas de proteção.

- **Proteção catódica galvânica ou por anodo de sacrifício** – Este tipo de proteção visa sacrificar um metal com potencial redutor menor em relação ao que deseja proteger. Um exemplo deste tipo de proteção são as placas de magnésio soldadas nos navios. O magnésio fornece elétrons para o casco do navio impedindo que ele degrade devido a corrosão. O único problema dessa técnica são as placas sacrificadas que sempre devem ser substituídas, pois com o passar do tempo, elas são corroídas deixando o casco do navio sem proteção. (GENTIL, 2007);
- **Proteção catódica por corrente impressa**- O funcionamento é o mesmo utilizado no tópica acima, porém não existe anodo de sacrifício, os elétrons são transportados por uma corrente continua evitando assim a substituição de material como a proteção por sacrifício. A desvantagem deste processo, é a exatidão do cálculo da corrente, pois tendo fuga de corrente, ocorrerá danos a estruturas metálicas próximas as regiões de proteção (ARAUJO, 2013). A Figura 9 apresenta um exemplo de funcionalidade da corrente impressa nas tubulações enterradas.

Figura 9: Retificador de corrente elétrica



Fonte: (GENTIL, 2007).

- **Revestimento metálico protetor** - Este tipo de revestimento visa a aplicação de uma fina camada de metal sobre a superfície que deseja proteger, a aplicação pode ser feita por aspersão térmica, em que um jato contendo pó metálico é lançado com alta pressão sobre a superfície em alta temperatura (GEMELLI, 2001);
- **Eletrodeposição** – Esta técnica consiste em aplicar através de um banho contendo geralmente cloretos metálicos ou sulfatos, dissolvidos na forma de íons, uma corrente elétrica induzindo a deposição através de redução metálica no substrato criando um filme protetor (GENTIL, 2007);

4.9 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica que tem por finalidade, uma redução eletroquímica de um elemento em uma superfície metálica. Este elemento encontra-se na forma de íons dissolvidos em solução, que ao receber os elétrons doados por uma fonte com corrente elétrica alternada, contínua ou entre elementos com diferentes potenciais de eletrodo, ocorre uma estabilização do átomo metálico, e por consequência, uma deposição sobre o substrato (PEDROZA, 2013). A Figura 10 apresenta um esquema básico de uma célula eletrolítica.

O substrato que sofrerá a redução do elemento em sua superfície é conectado a uma fonte que emite corrente elétrica, por onde os elétrons gerados são atraídos pelos cátions presente no banho, criando assim uma eletrodeposição galvanostática. O outro eletrodo da região anódica, utiliza um material inerte, como grafite ou platina para não sofrer deterioração por oxidação (JESUS, 2015).

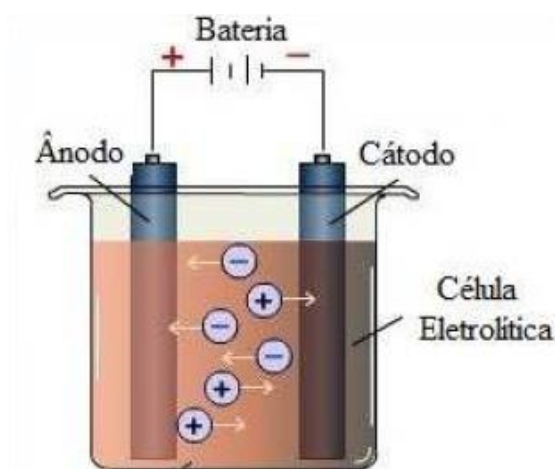
Fatores como PH do banho, temperatura e intensidade da corrente influenciam na eficiência da deposição. Um líquido ácido, por exemplo, favorece a velocidade de deposição, porém os riscos de produção de hidrogênio é relativamente maior, proporcionando uma fragilização no substrato, denominado fragilização de hidrogênio. Este tipo de problema, era muito comum em trens de pouso dos aviões, que são protegidos por meios de eletrodeposição.

A ocorrência deste processo é ocasionada devido ao hidrogênio possuir um tamanho molecular relativamente pequeno, facilitando a penetração no metal e em regiões estratégicas como descontinuidades do filme protetor. Por consequência, provoca tensões, gerando fissuras no material ao expandir. (PEDROZA, 2013)

Este problema pode ser diminuído com a utilização de uma solução tampão, que age sobre o banho controlando o PH, no caso do material utilizado no trabalho, a solução tampão foi o ácido bórico, mantendo o banho com um PH de 5.0.

O processo galvanostático tem grande importância econômica, pois é capaz de proporcionar adequada proteção, através de um revestimento fino, evitando-se excesso do metal eletrodepositado, o qual pode ser relativamente custoso. Geralmente utiliza-se o processo de eletrodeposição para revestimento com ouro, prata, cobre, estanho, níquel, cádmio, cromo e zinco (PEDROZA, 2013)

Figura 10: Esquema básico de uma célula eletrolítica



Fonte: (MENDES, 2013).

4.9.1 Lei de Faraday

Qualquer reação que utilize corrente elétrica para eletrodeposição, deve-se utilizar um circuito com dois eletrodos. Por esta razão, a corrente se torna uma medida conveniente na medida que uma carga Q , passa durante um período " t ", gerando um total de reduções na superfície do substrato (MENDES, 2013). Este

cálculo indica a carga necessária para a conversão de "m" moles de um material em produto, em uma reação com "n" elétrons que é perfeitamente calculada usando-se a Lei de Faraday na equação 13:

$$F = N \times e \quad (13)$$

Onde:

F = Constante de Faraday

N = $6,02 \times 10^{23}$ (número de Avogadro)

e = $1,6 \times 10^{-19}$ (carga do elétron)

Assim, em uma eletrólise, a massa de material envolvida em cada um dos processos eletrolíticos é dada pela expressão:

$$ma = \frac{Q \times Ma}{n \times F} \quad (14)$$

$$Q = i \times t \quad (15)$$

Onde:

Q = Carga (C)

Ma = massa molar do elemento a (g/mol)

F = 96500C/mol de elétrons

n = número de elétrons envolvidos na reação

i = Corrente elétrica (A)

t = intervalo de tempo da passagem de corrente elétrica (s)

Com base nos cálculos apresentados acima, pode-se determinar a espessura do depósito e quanto tempo deve-se deixar imerso no banho sobre uma determinada carga desejada. Quanto maior for a densidade de corrente utilizada, menor será o tempo. Porém ao utilizar uma tensão maior ocorre o risco que queimar o substrato e produzir uma quantidade maior de hidrogênio.

4.9.2 Banhos eletrolíticos

O processo de deposição depende das características do banho, como (JESUS, 2015):

- Proporcionar uma fonte do metal ideal a ser depositado.
- Formar complexos com íons do metal depositado
- Proporcionar condutividade ao banho
- Estabilizar a solução contra hidrólise
- Modificar a forma física do depósito
- Ajudar na dissolução dos anodos,
- Modificar propriedades da solução ou do depósito.

A deposição galvânica pode ser obtida em banhos alcalinos ou ácidos. Os banhos alcalinos destacam-se pela excelente capacidade de penetração e custo baixo. Os banhos ácidos possuem alta velocidade de deposição, devido a altas eficiências de corrente catódica, brilho excelente, camada bem distribuída e nivelada (MARTINS, 2009).

4.10 Aditivos

O aditivo no banho eletroquímico tem a função de aumentar a eficiência da deposição e diminuir a taxa de corrosão, os aditivos podem ser orgânicos e inorgânicos.

- **Orgânicos** – tem função de modificar a morfologia do depósito, influenciando no tamanho dos grãos depositados. (PEDROZA, 2013)
- **Inorgânicos**- Possui característica como aumentar a condutividade do banho, dar brilho ao substrato e controlar o PH.

A Tabela 4 apresenta vários aditivos utilizados nos processos de eletrodeposição e sua função segundo relatos na literatura

Tabela 4: Tipos de aditivos e função na eletrodeposição de Zn

ADITIVOS	FUNÇÃO	REFERÊNCIAS
CLORETO DE POTÁSSIO	Aumentar a condutividade do banho de deposição.	Móron <i>et al.</i>(2011)
CLORETO DE POTÁSSIO	Aumentar a condutividade do banho de deposição	Móron <i>et al.</i>(2011)
ÁCIDO BENZÓICO	Aumentar o brilho do depósito.	Barriola <i>et al.</i> (2008)
ACETONA, BENZILIDENO	Aumentar o brilho do depósito.	Barriola <i>et al.</i> (2008)
SORBITOL	Inibir a taxa de dissolução do metal.	Pereira <i>et al.</i> (2006)
POLIAMINA ALIFÁTICA	Diminuir a taxa de corrosão do depósito.	Silva <i>et al.</i> (2006)
GELATINA	Aumentar a resistência à corrosão.	Karahan <i>et al.</i> (2008)
URÉIA	Elevar a resistência à corrosão do depósito.	Müller <i>et al.</i> (2002)
CUMARINA	Melhorar a resistência à corrosão.	Mouanga <i>et al.</i> (2006)
ÁCIDO MALÔNICO	Aumentar a eficiência de corrente.	Zhang <i>et al.</i> (2009)
CLORETO DE TRIETIL-BENZIL-AMÔNIO	Aumentar a eficiência de corrente.	Zhang <i>et al.</i> (2009)

Fonte: Adaptada de PEDROZA, 2013.

Em especial, este trabalho será utilizado a gelatina que tem como função no depósito de zinco, melhorar a resistência a corrosão, através de sua interação com a estrutura depositada, influenciando nos tamanhos dos grãos de zinco. Estudos relacionados ao uso da gelatina constatam aumento da proteção anticorrosiva dos revestimentos de Zn-Co produzidos quando comparados aos depósitos de eletrodeposição na ausência do aditivo (SENNA *et al.*, 2015).

Banhos a base de cloreto diminui a adsorção de íons hidrogênio em sítios livres de zinco, aumentando a eficiência e promovendo a formação de estruturas mais regulares (BAIK e FRAY, 2001).

4.10.1 Gelatina

Estudos na literatura indicam que coloides possuem a características de inibidores de adsorção, ou seja, possuem a capacidade de formar películas sobre o substrato com a finalidade de interferir nas reações eletroquímicas, no caso da fragilização por hidrogênio essa capacidade torna-se bastante interessante devido a barreira formada antes do substrato na qual dificulta a adsorção do hidrogênio no metal.

Segundo Karahan (2008), a gelatina promove a formação de depósitos com grãos mais refinados e com poucas falhas devido à supressão das fraturas no processo de eletrodeposição. A presença de gelatina no banho de deposição aumenta a resistência à corrosão do Zn, Zn-Fe e Zn-Fe-Ni. Outro fator importante da gelatina na presença do zinco é sua característica abrillantadora.

Embora o efeito da adição da gelatina na eletrodeposição do Zn tenha sido estudado há vários anos em diversos trabalhos não está claro como a composição do banho de deposição afeta esse efeito, como ocorre com a composição de um banho ácido de cloreto.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo comparar a presença do cloreto de amônia com o do cloreto de potássio em um banho ácido de cloreto, no que se refere ao efeito da gelatina na resistência a corrosão do depósito, na eficiência de deposição e na dureza do depósito e zinco

4.10.2 Banhos com Cianetos

Sua excelente capacidade de solubilizar metais, priorizou por muitos anos a utilização de banhos de cianeto na indústria de galvanoplastia e exploração de minerais preciosos. Devido essa característica o cianeto produz filmes de alta qualidade, em contrapartida, sua alta toxicidade, gera grandes custos com o tratamento de efluentes.

Sua estrutura é baseada nos átomos de carbono e nitrogênio, produzindo anions de CN^- , altamente letais. Este reagente tem alta taxa de penetração causando a morte em poucos minutos, por inalação a ingestão superior a 50mg.

Abaixo na Tabela 5, segue os principais casos de contaminação no mundo com cianeto relatados na história recente

Tabela 5: Desastres ambientais com a utilização de cianeto

Local	Ano	Impacto
Gana	2001	Rompimento da bacia de contenção da South African Goldfields, causando a morte do ecossistema.
Romênia	2000	Vazamento de 100m ³ de uma mineração de ouro no Rio Tisza
Gana	1997	Contaminação do Rio Agnonaben, através de vazamento de mina de ouro
Guiana	1995	Despejo de 2,9 milhões de toneladas no Rio Omai devido a rompimento de uma bacia de contenção da empresa Omai Gold

Fonte: Adaptado de (SIMAS, 2007).

4.10.3 Cloreto de Potássio e Cloreto de Amônio

Atualmente com as novas legislações ambientais e o interesse da sociedade em desenvolver técnicas com uma agressividade menor ao ambiente, os banhos contendo sais se tornaram uma alternativa viável na substituição dos banhos contendo cianeto, apesar do mesmo possuir vantagens em relação aos banhos ácidos salinos.

O cloreto de amônio apesar de possuir problemas com descartes ambientais, possui toxicidade muito inferior ao cianeto. Sua principal função no banho é proporcionar condutividade, aumentando a eficiência de deposição.

O cloreto de potássio, surgiu como uma alternativa para substituição do banho de cloreto de amônio, por ser um aditivo inorgânico menos agressivo ao ambiente, sua condutividade no banho é um pouco inferior ao banho contendo cloreto de amônio, porém sua utilização é compensada em requisitos ambientais, baixo custo e alta taxa de revestimento do metal (JESUS,2015). Sua utilização geralmente é associada com a utilização do ácido bórico que funciona como regulador de PH, diferente do cloreto de amônio que não há necessidade em sua utilização, pois o mesmo já funciona como tampão.

A indústria atualmente, está adotando a utilização de banhos mistos em que se utiliza o emprego simultâneo de cloreto de amônio e cloreto de potássio retirando a necessidade de usar o ácido bórico e com o emprego do cloreto de amônio em pequenas quantidades, aumenta a condutividade do banho em comparação ao cloreto de potássio sozinho.

Entre as vantagens dos banhos ácidos com cloreto estão a maior velocidade de redução na superfície metálica, baixa emissão de gases prejudiciais ao ambiente e deposição direta sobre o ferro fundido.

As desvantagens podem-se citar a agressividade aos equipamentos, regiões onde ocorra baixa distribuição de densidade de corrente surja uma descontinuidade da película, corrosão branca no acúmulo de cloreto em regiões com deformidades e um cuidado maior com o tratamento da superfície para uma deposição eficiente do zinco.

Existe também questões ambientais com usos de cloreto de amônio em relação ao tratamento de afluentes devidos a sua capacidade de complexação dos íons de amônio com as partículas metálicas contidas nos afluentes (SIMAS, 2007).

4.11 Zinco

O zinco esteve presente em quase todo processo evolutivo do homem moderno. Relatos afirmam que os assírios no século III A. C, já utilizavam o latão, metal composto de zinco, para confecção de utensílios. Apenas no século XVIII o metal puro foi produzido no ocidente, tempo relativamente pequeno se for comparado com a história do ferro e o cobre. Na época, do primeiro material puro produzido no ocidente, o elemento não possuía um nome definido, era chamado de tutanego, estanho indiano ou calamina (Óxido de zinco). Sua primeira unidade de fundição foi na Inglaterra, onde foi patenteada a produção a partir da blenda e sulfureto de zinco. Em 1916, a obtenção do zinco por processo eletrolítico foi iniciada nos EUA (HANLEY, 1993).

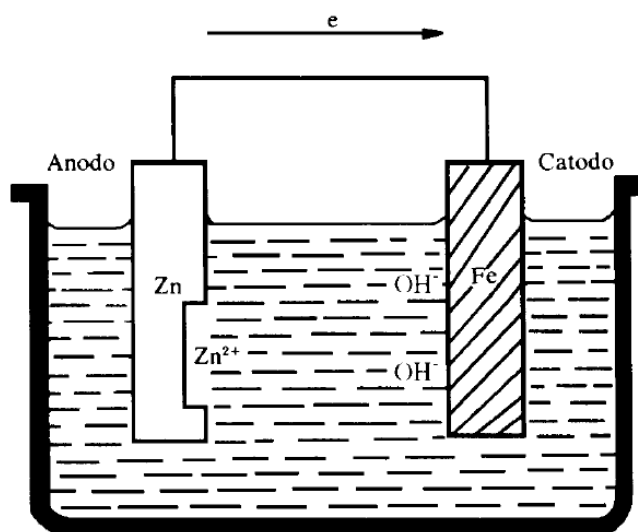
Atualmente segundo (ZHANG, et al; 1996), 60 a 70% da produção de zinco no mundo destina-se a processos de galvanização. O zinco destaca-se no mercado de elemento atenuante de corrosão devido a seu baixo custo e efeito de metal de sacrifício em descontinuidades da camada protetora sobre o substrato.

O zinco por ter um potencial menor (-0,76) em relação ao ferro (-0,44). Possui características sacrificiais quando utilizado como depósito no substrato em locais onde ocorre descontinuidade na película protetora.

Apesar de ser comum no mercado no quesito proteção, sua associação a outros metais com potencial de redução maiores é sempre recomendada. Sua utilização única, pode acarretar sérios problemas à locais com ambientes agressivos. Ambientes com grande presença de cloretos, tendem a promover desgastes acentuados no depósito, como a corrosão por pite.

A eletrodeposição do zinco sobre a região catódica, ocorre devido a seu potencial inferior ao potencial de hidrogênio, ocasionando uma preferência na redução de íons de Zn na superfície metálica em relação a produção de gás de hidrogênio na região. O esquema de proteção sacrificial do zinco é apresentado na Figura 11.

Figura 11- Proteção sacrificial do zinco

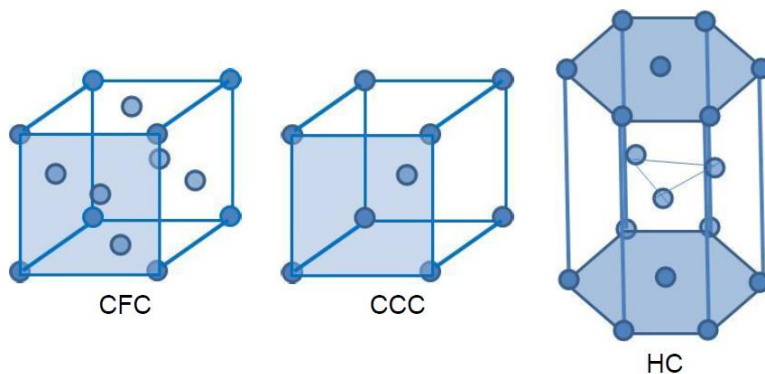


Fonte: (GENTIL, 2007)

4.12 Planos cristalográficos do zinco

Os metais utilizados para deposição nos substratos possuem características cristalinas, portanto seus átomos são agrupados em um arranjo tridimensional denominado estrutura cristalina. A classificação destas estruturas depende do encapsulamento dos átomos em determinada região, elas podem ser classificadas como cubica corpo centrado (CCC), cubica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC) (DINI, 1993). A Figura 12 apresenta alguns modelos de estruturas cristalinas (SANTOS, 2016).

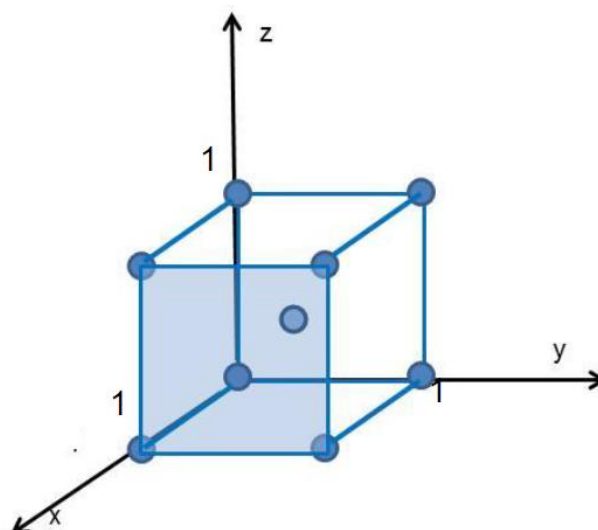
Figura 12: Planos cristalinos



Fonte: (SANTOS, 2016)

A Figura 12 demonstra as formas das estruturas cristalográficas mais conhecidas, o plano selecionado em azul, representa os planos cristalográficos de cada estrutura. Para caracterizar os planos informados, são utilizados o sistema de notações dos índices de Miller, demonstrados na Figura 13.

Figura 13: Determinação dos índices de Miller



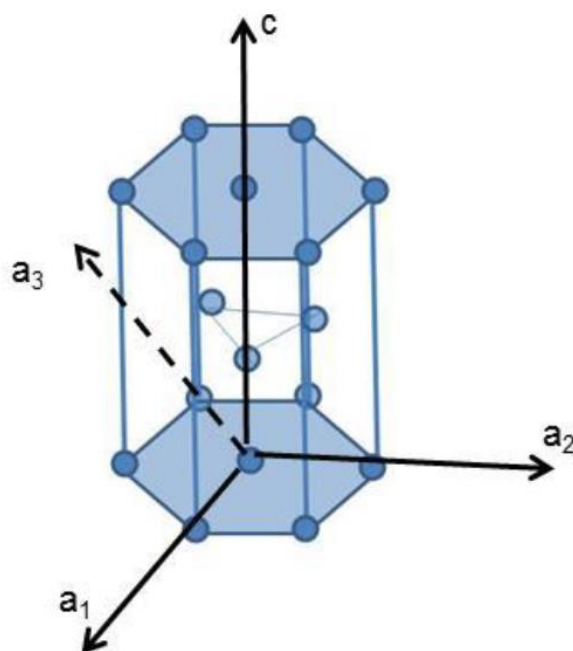
Fonte: (SANTOS, 2016)

A estrutura cristalina do zinco é a hexagonal compacta, portanto utiliza um sistema de orientação de quatro eixos, diferente do sistema de orientação da estrutura cubica (Calister, 2010).

Observa-se que a orientação do sistema hexagonal se utiliza de 3 eixos (a_1 , a_2 e a_3) formando um ângulo de 120° entre eles e no seu plano basal surge um eixo perpendicular denominado de c , como mostrado na figura abaixo. Os índices utilizados para identificação dos planos são baseados nos índices de Miller/Bravais, h , k , i e l , onde o i é o simétrico da soma de $h+k$. A Figura 14 demonstra como são posicionados os índices no sistema de coordenadas (SANTOS, 2016).

Na maioria dos artigos publicados, o índice i , é substituído por um ponto, ou quando é explicitado que a estrutura é hexagonal compacta, o índice é ocultado.

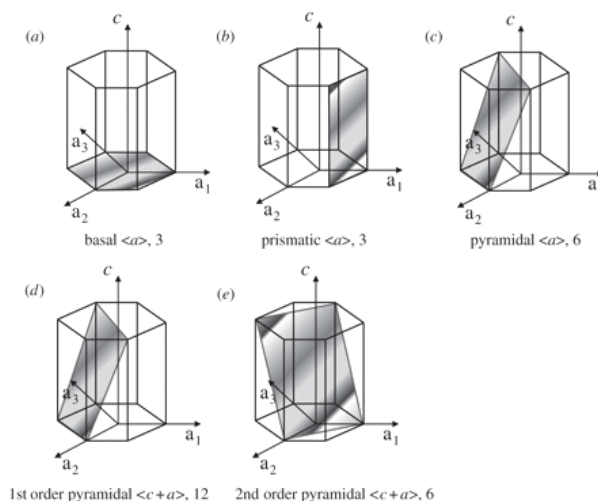
Figura 14: Determinação dos índices de Miller/Bravais



Fonte: (SANTOS, 2016)

Na Figura 15, a parte destacada, são apresentados vários tipos planos que possuem grande importância nas estruturas HCs, dentre eles podem-se destacar os planos piramidais e prismáticos (SANTOS, 2016).

Figura 15: Planos da estrutura Hexagonal compacta

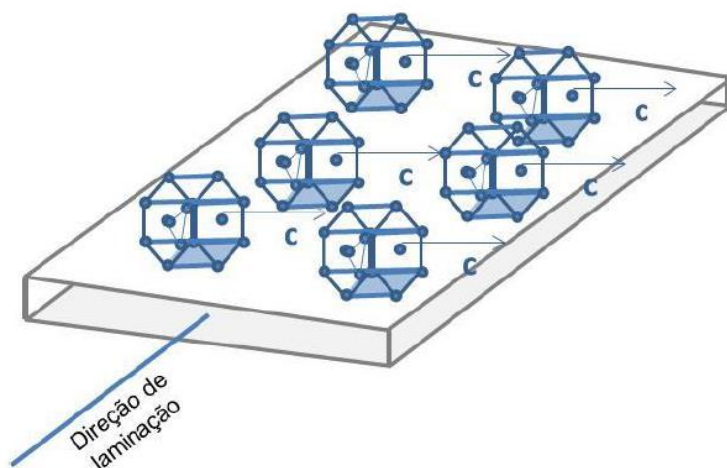


Fonte: (HASIJA, *et al.* 2003)

Os estudos dos planos cristalográficos podem determinar a textura do filme eletrodepositado através da distribuição preferencial dos planos em relação ao sistema de coordenadas da amostra.

O zinco ao eletrodepositar em um substrato metálico, sua textura é geralmente indicada pela orientação do plano que segue paralelamente a superfície. Uma textura prismática, por exemplo a Figura 16, terá em sua superfície a maioria de planos prismáticos paralelos a superfície do substrato (Shaffer et al. 1990).

Figura 16: Textura prismática



Fonte: (SANTOS, 2016)

O estudo da textura da película formada nos substratos é de fundamental importância para entender as características de dureza do depósito, resistência à desgastes, aderência de tinta, porosidade e principalmente a resistência a corrosão (DINI, 1993). Estudos anteriores comprovam que texturas basais aumentam a resistência a corrosão e a utilização de aditivos orgânicos influenciam na textura devido a sua adsorção sobre a superfície, diminuindo a velocidade de crescimentos dos planos, causando uma diminuição dos grãos (KARAHAN, et al., 2008) que por consequência, aumenta a microdureza do depósito (Calister, 2010)

4.13 Tratamento do substrato

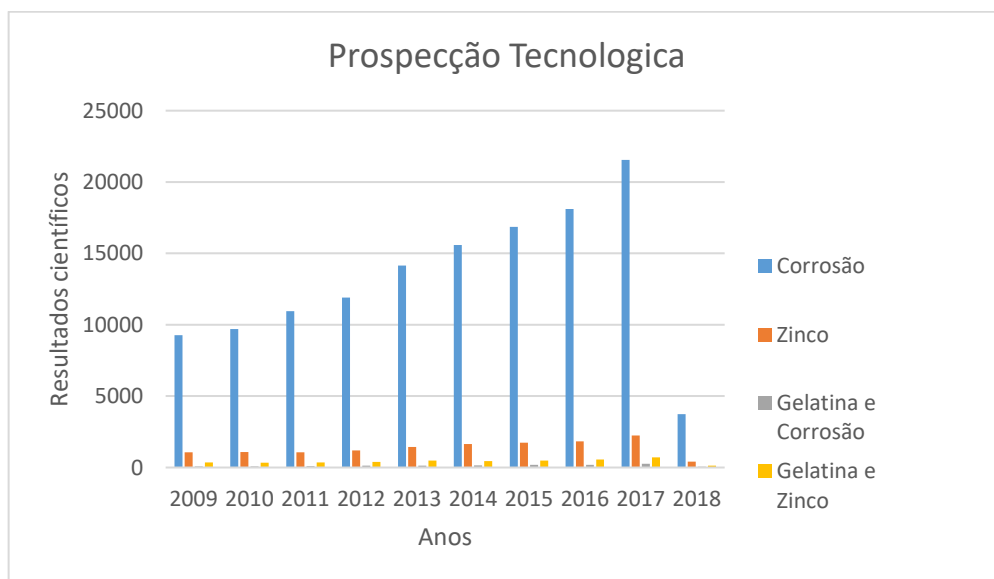
Uma deposição eficiente e uniforme no substrato depende de fatores como o tratamento da superfície metálica onde ocorrerá a redução dos íons metálicos (MARTINS, 2009). Este procedimento por padrão segue os seguintes passos:

- **Desengraxe químico** - Utilização de banhos com soluções alcalina a uma temperatura adequada tem a finalidade de remoção de óleos graxos. Em laboratório muitas vezes é utilizada a acetona para esta função.
- **Decapagem ácida** - Sua finalidade é a remoção de produtos de oxidação na superfície. A utilização da decapagem, pode também reativar as regiões que sofreram passivação pelo ataque básico da solução de desengraxe (MARTINS, 2009).
- **Lavagem** – Utilizada para remover os resíduos de ácido da etapa anterior e o desengraxe químico, utiliza-se neste procedimento água destilada.
- **Lixamento** – As superfícies metálicas contem deformidades que diminuem a eficiência de deposição, o lixamento em diversas granulações tem como finalidade, transformar uma superfície irregular em uma superfície polida, ocasionando uma maior aderência ao substrato.

4.14 Prospecção tecnológica

Com base em pesquisas no Science direct, demonstra que pesquisas voltadas para mitigar ou evitar o processo corrosivo em metais, cresceu nos últimos anos, apontando uma tendência positiva na sociedade atual, em que a preservação dos recursos está tornando uma preocupação mundial.

Aplicando um filtro na pesquisa em relação ao zinco, gelatina e corrosão, demonstrou uma redução em relação a corrosão no geral, evidenciando um campo promissor para pesquisas inovadoras como mostra o Gráfico 1 abaixo.

Gráfico 1: Prospecção tecnológica

Utilizando um filtro com maior precisão em relação a comparação de banhos utilizando cloreto de amônio, cloreto de potássio e concentrações diferentes de gelatina, não foi encontrada pesquisa referente ao estudado neste trabalho.

5.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos foram seguidos rigorosamente com o intuito de gerar depósitos com qualidade adequada, minimizar prováveis falhas e desperdícios. Os métodos consistem na preparação do substrato, no processo de eletrodeposição, no controle do revestimento (teste de aderência e ensaio de eficiência de deposição), na avaliação da resistência a corrosão, (ensaio de perda de massa, resistência a polarização e curva de polarização potenciodinâmica), na caracterização ou avaliação do depósito (difração de raios-X, testes de microdureza, visualização da morfologia (MEV)).

Todo o procedimento citado anteriormente ocorreu no Laboratório de Materiais Metálicos e Corrosão (LAMETCOR), situado no Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, no CATAM situado no Departamento de engenharia química da Escola Politécnica e a polarização linear no CIENAM, todos pertencente a Universidade Federal da Bahia, o ensaio de microdureza foi realizado em parceria com Instituto Federal da BAHIA.

5.1 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

O processo de eletrodeposição, envolve certos cuidados os quais influenciam na deposição uniforme no substrato. Entre eles pode-se destacar o correto lixamento dos corpos de prova, evitando superfícies irregulares, corrente adequada para evitar uma deposição irregular ou com uma aderência insatisfatória.

5.1.1 Preparação do banho eletrolítico

O banho eletrolítico foi produzido seguindo os padrões dos banhos comerciais, utilizou-se dois banhos com finalidade de comparação no quesito eficiência e melhor resistência a corrosão (Tabela 6). Os reagentes utilizados foram cloreto de zinco, cloreto de potássio e ácido bórico, como matriz do primeiro banho e no segundo utilizou-se a mesma concentração de cloreto de zinco e ácido bórico, porém, houve a substituição do potássio pelo cloreto de amônio. Em todos os

banhos foram medidos o PH, constatando o valor usual 5, padrão usado na indústria.

Tabela 6: Banhos principais sem aditivos

Reagente	Banho 1 (mol/ dm³)	Banho 2 (mol/dm³)
Cloreto de Zinco	0,10	0,10
Cloreto de potássio	2,8	x
Coreto de amônio	x	2,8
Ácido bórico	0,32	0,32

Como aditivo foram utilizados 5 concentrações diferentes de gelatina em temperatura ambiente e um tempo de residência de 24 horas para total solubilidade dos grãos de gelatina, apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Concentrações diferentes de gelatina por banho

Banho	Banho 1 Concentração de Gelatina (g/ dm³)	Banho 2 Concentração de Gelatina (g/ dm³)
A	0	0
B	1	1
C	2	2
D	3	3
E	4	4

5.1.2 Identificação do substrato

A escolha do substrato foi feita levando em consideração aspectos econômicos, frequência de utilização da indústria, vulnerabilidade a ataques corrosivos e facilidade de manuseio.

Pelos motivos citados anteriormente, foi escolhido para confecção dos corpos de prova o aço SAE/AISI 1020, suas principais características são boas soldabilidade, baixa resistência mecânica. Sua composição basicamente é constituída de ferro, carbono, silício e manganês.

O aço escolhido possui uma gama de utilidades na indústria automobilística, civil e na construção de engrenagens, vibraquins, eixos de comando entre outros. A Tabela 8, apresenta os constituintes do aço comum 1020.

Tabela 8: Constituição do aço SAE 1020

Elemento	Concentração (%)
Manganês	0,30 a 0,60
Carbono	0,18 a 0,23
Enxofre	0,05
Fósforo	0,04
Ferro	O restante das frações

Fonte: (CALLISTER, 2016)

5.1.3 Preparação dos corpos de prova

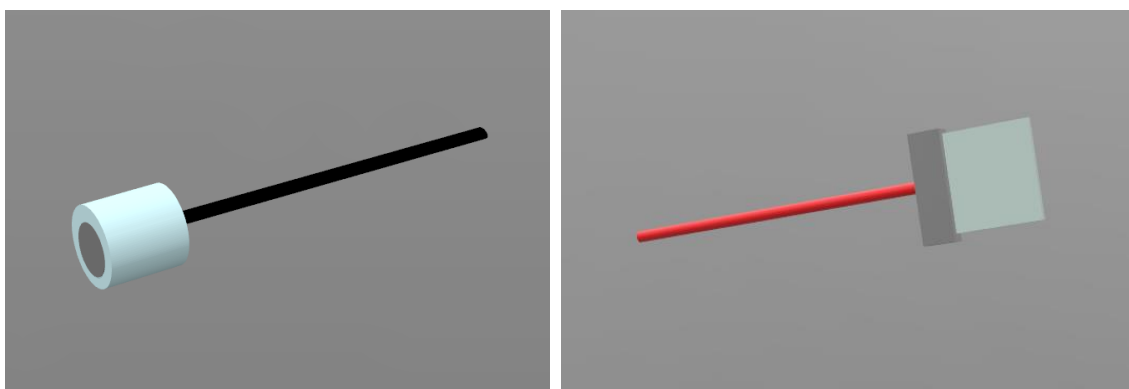
No processo de eletrodeposição de zinco no substrato de aço-carbono 1020 foram utilizados dois modelos de eletrodos de trabalho, um de face retangular e outro com face circular plana. O eletrodo de face retangular, com área superficial útil de 4,0 cm², foi empregado no ensaio de perda de massa e o de face circular, com área de 2,01 cm², no ensaio de eficiência de deposição. Foi utilizado o corpo de face circular para eficiência devido a exatidão da área e a deposição do zinco em apenas uma face do substrato, facilitando o cálculo.

Antes da preparação dos corpos de prova, a chapa de aço foi cortada nas dimensões desejadas e submetidas a tratamentos de limpeza para obter uma melhor aderência do depósito. O primeiro estágio foi um lixamento inicial para retirar a oxidação e logo após, os corpos foram imersos em solução contendo ácido sulfúrico com concentração 0,5 mol/l durante um período de 30 min.

Na preparação dos eletrodos, os substratos foram soldados (fio de solda de estanho e chumbo) com o cabo de contato. Posteriormente, a região soldada foi coberta com resina epóxi e resina de poliéster, conforme Figuras 17 e 18 respectivamente, com o intuito de expor somente a face de interesse na eletrodeposição. Após a secagem das resinas, as superfícies dos substratos foram lixadas com lixas de carbeto de silício com granulometria entre (120 e 1200) mesh, para obter uma melhor aderência do depósito.

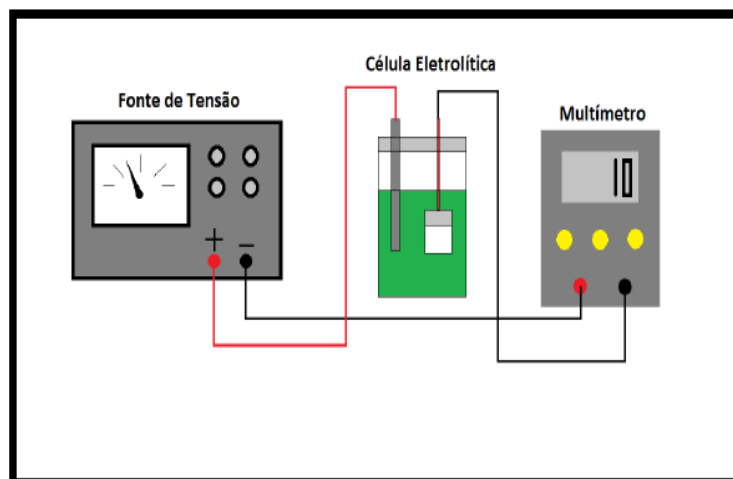
Após a realização deste tratamento, os eletrodos foram lavados com água destilada e acetona para remoção de óleos graxos e depois secos com papel toalha. Com a conclusão dessas etapas, foi iniciado o processo de eletrodeposição, a Figura 17 apresenta os modelos dos corpos de prova fabricados no laboratório.

Figura 17: Corpo de prova face circular e quadrada



A formação do circuito para eletrodeposição contou com uma fonte HP modelo 6181 C com controle galvanostático, um multímetro digital modelo ET-208-2B, uma célula de vidro com capacidade de 200 ml de formato cilíndrico, dotada de uma tampa com orifícios para dois eletrodos: um eletrodo inerte de grafite atuando como ânodo e o eletrodo construído, atuando como cátodo, conforme a Figura 18.

Figura 18: Circuito de Eletrodeposição



Fonte: (CASTRO, 2015).

Ao ligar o circuito, foi aplicada uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2 , durante um período de 17min e 32s, obtido através da lei de Faraday. Finalizando o tempo os corpos de prova novamente foram lavados com água destilada para retirar resquícios do banho eletrolítico.

5.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

Com intuito de avaliar a qualidade dos depósitos com adição de gelatina, foram realizados ensaios para analisar a qualidade dos depósitos no substrato. Estes ensaios qualifica a eficiência do depósito nos corpos de prova.

5.2.1 Eficiência deposição

Em relação ao procedimento de eficiência de deposição, utilizou-se os corpos de prova circulares, após o procedimento do lixamento, foram submetidos ao processo de limpeza com água destilada e acetona para retirar graxas e gorduras.

Antes do processo de deposição, os corpos foram pesados e logo após foram eletrodepositados e submetidos novamente a balança de precisão com escala de

$1 \times 10^{-4} \text{g}$. Os resultados foram comparados com o cálculo da massa teórica na equação 16, para verificar se a massa produzida com a eletrodeposição era semelhante a calculada. Os experimentos foram feitos em triplicatas para uma acuracidade dos resultados. Os dados foram representados em tabela com valores máximo e mínimo, média e desvio padrão.

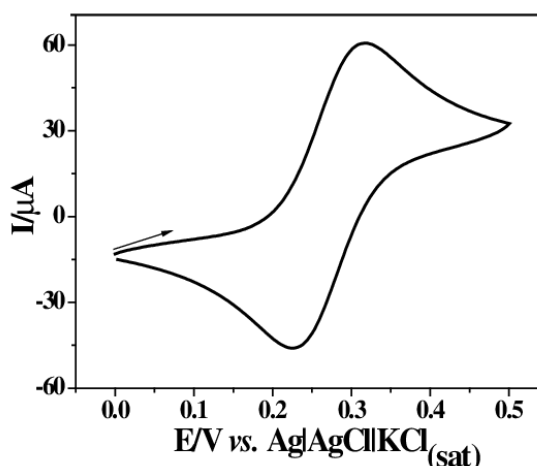
$$Ef(\%) = \left[1 - \frac{(m_t - m_e)}{m_t} \right] * 100 \quad (16)$$

5.2.2 Deposição potenciodinâmica

A análise detalhada do comportamento da eletrodeposição em uma determinada superfície pode ser feita através de ensaios de deposição potenciodinâmica, que consiste na aplicação de um potencial específico, efetuando uma varredura completa nas regiões catódicas (área deposição) e região anódica, onde sofre o ataque corrosivo ou dissolução da película protetora. A corrente aplicada e controlada pelo potencial selecionado na configuração do equipamento utilizado.

Para os ensaios de deposição do zinco e o aditivo gelatina, foi utilizado o equipamento Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 100, gerenciado pelo software Nova versão 1.11. Para configurações do processo foram utilizados o potencial inicial de -0,8V, potencial de retorno -1,3V e potencial de finalização -0,8V. O contra eletrodo utilizado foi o bastão de grafite, em conjunto com eletrodo de referência o calomelano saturado (ECS, Hg/Hg₂Cl₂). Um exemplo de Gráfico de deposição potenciodinâmica é apresentado na Figura 19.

Figura 19: Exemplo de voltametria cíclica



Fonte: (FORGEL, et al., 2008)

5.3 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO

Após a qualificação do depósito, são necessários ensaios para verificar a resistência a atmosfera agressiva. Estes ensaios utilizam simulações através de soluções contendo reagentes que se aproximam das adversidades encontradas na natureza.

5.3.1 Ensaios de perda de massa

Para ensaios de perda de massa, os corpos de prova após a eletrodeposição, foram pesados individualmente em balança de precisão com escala 1×10^{-4} g e submetidos a uma solução contendo 0,5 mols de cloreto de sódio nos tempos 14 e 20hs respectivamente, após este período, os corpos foram adicionados a uma solução de ácido aminoacético (Glicina) na concentração de 62 g por litro por um período de 8 min com finalidade de eliminar o material oxidado na superfície do depósito (PEDROZA, 2012). A Figura 20 apresenta o processo de ensaio de perda de massa.

Após este procedimento, os corpos foram lavados com água destilada e submetidos ao processo de pesagem para verificar a quantidade de camada

protetora foi perdida no processo de corrosão. Com os valores obtidos utilizou-se o cálculo padrão retirado da literatura para obter a taxa de corrosão, equação 12 (JESUS,2015).

Figura 20: Ensaio de Perda de massa em solução 0,5 mol NaCl

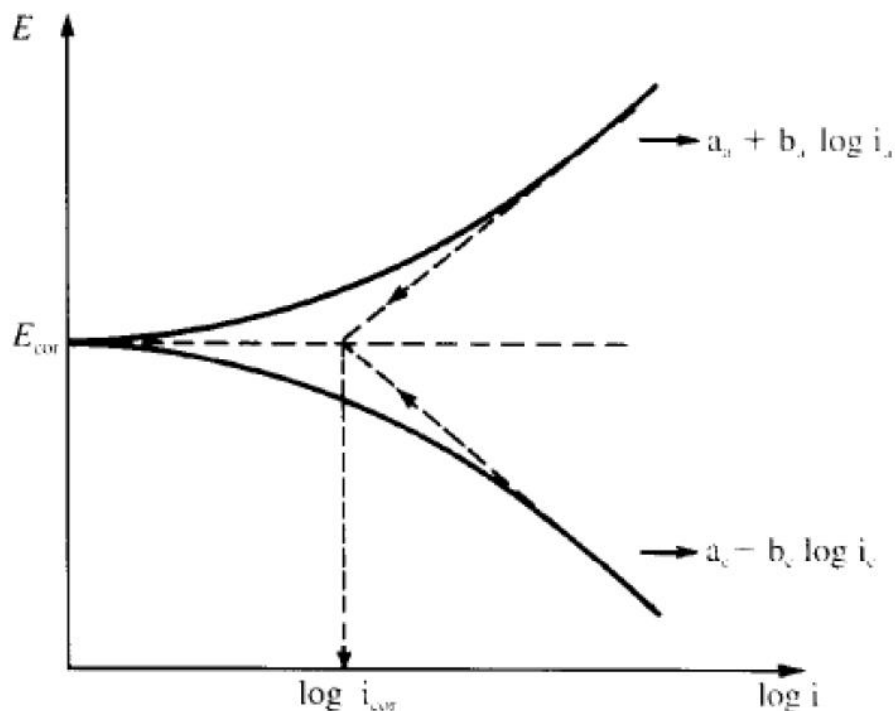


5.3.2 Resistência a polarização com análise das curvas de polarização potenciodinâmica

Para confirmação dos resultados obtidos com a perda de massa, novos corpos foram produzidos e a resistência a corrosão do depósito de zinco foi avaliada através da obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica em soluções 0,5 mols de NaCl. As curvas de polarização foram obtidas a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} usando um potenciostato EG&G 273. Foi usado um cilindro de grafite como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência.

As curvas de polarização potenciodinâmica, permitem através das constantes de Tafel catódica e anódica, obter a resistência a corrosão (Figura 21). O método é obtido através de uma curva tangente ao potencial de corrosão e a densidade da corrente (Gentil,2007)

Figura 21: Curvas utilizadas para obtenção da resistência a polarização



Fonte: (JESUS,2015) adaptado

5.3.3 Curva de polarização potenciodinâmica - Análise de região ativa, passiva e transpassiva

Para estudar o comportamento do depósito através de uma faixa de potencial com finalidade de detectar regiões ativas e passivas do metal, é utilizada a técnica de voltametria cíclica que consiste na criação de um circuito com um eletrodo como corpo de prova, um contra eletrodo e um eletrodo de referência. Todos eles imersos em um banho agressivo, onde através da aplicação de corrente, são registradas as curvas potenciodinâmica.

No caso do zinco, por ser um material com facilidade de oxidação em relação a outros metais com potencial redução superior, em certas condições é criado um filme passivo protetor o qual reduz a taxa de corrosão (Nunes, 2007). Para que seja produzido este filme, é utilizado um banho básico na concentração de 2 mols por

litro de NaOH. O contra eletrodo utilizado para iniciar o circuito foi o grafite e para referência, o calomelano Saturado (ECS, Hg/Hg₂Cl₂).

O equipamento utilizado foi Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 100 e o software utilizado para leitura foi o Nova versão 1.11. O potencial inicial estabelecido para execução dos ensaios era de -1,5 V e finalizando com 1,0 V, com velocidade de varredura 10mV.

5.4 AVALIAÇÃO DOS DEPÓSITOS

Após os ensaios de corrosão, testes para comprovar o motivo da resistência e a fragilidade dos corpos avaliados são necessários. Nos tópicos abaixo, apresentam os principais métodos para avaliar a estrutura do depósito.

5.4.1 Ensaio de Microdureza

O ensaio de microdureza consiste em aplicação de um penetrador de diamante com geometria em forma de pirâmide o qual aplica uma tensão sobre a superfície do corpo de prova, a carga aplicada tem variação de 1 a 1000g, a impressão resultante é observada e medida com um microscópio (CALLISTER, 2016).

No caso deste trabalho, os corpos de prova foram analisados no equipamento microdurometro do fabricante Shimadzu-HMV, utilizando uma carga de 50g por 15 segundos com a finalidade de verificar a resistência por abrasão e segundo relatos da literatura. Um valor superior, indica refino dos grãos no deposito do substrato. Este refino apresenta uma compactação como consequência um aumento da dureza o qual favorece um aumento da resistência a corrosão.

A redução dos grãos de um material policristalino, influencia as propriedades mecânicas do material. Um material com granulação fina possui uma área de contorno de grãos maior impedindo a movimentação dos grãos pelas discordâncias, ocasionando uma maior dureza (CALLISTER, 2016).

5.4.2 Difração de Raio X

A técnica de difração de raios x foi utilizada com a finalidade de analisar a microestrutura dos corpos de prova, verificando a influência da gelatina na estrutura cristalina do zinco, obtendo o quantitativo da família de planos cristalográfico do zinco, com esta análise pode verificar quais planos estão sendo influenciados para obter uma compactação de grãos ou resistência a corrosão.

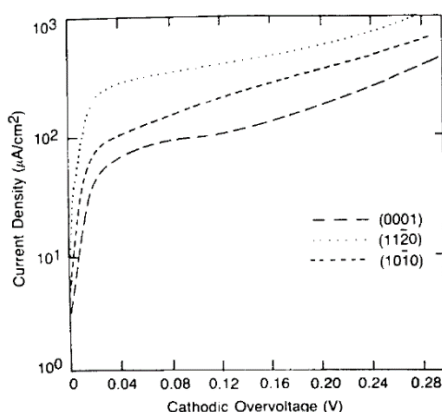
Os planos cristalográficos são obtidos através da inserção de um feixe de ângulo θ obtidos através de uma fonte de um anticátodo metálico, no caso desta pesquisa foi utilizado o cobre.

O difratômetro que foi utilizado no processo de obtenção de dados foi SHIMADZU modelo XRD-6000, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV e 40 mA).

Para identificar os picos do plano cristalográfico do zinco utilizou-se uma faixa de ângulo 2θ .

Segundo (ABAYARATHNA, et al. 1991), o zinco em atmosfera básica com NaOH, tem a capacidade de formar películas passivas, porém, os planos cristalográficos influenciam na qualidade desta passivação. O plano basal (002), possui a película passiva mais consistente, seguido do plano (100) prismático e por último, o plano prismático (110). O Gráfico de Tafel referente aos planos cristalográficos pode ser exemplificado na Figura 22.

Figura 22: Gráfico de Tafel em relação aos planos cristalográficos



Fonte: (SANTOS, 2016) adaptado

5.4.3 Coeficiente de Textura

O coeficiente de textura tem como finalidade identificar as proporções dos planos que constituem camada protetora sobre o substrato, identificando estas componentes pode-se analisar a formação dos grãos, os crescimentos e a orientação dos átomos de zinco, bem como a resistência a corrosão (FRATESI e ROVENTI, 1996)

O coeficiente de textura é calculado seguindo as seguintes equações:

$$RTC = \frac{TC}{\sum_i TC(h_i k_i l_i)} \quad (17)$$

Onde TC é o coeficiente de textura do plano desejado e RTC, é o coeficiente relativo de textura

$$TC = \frac{R_1(hkl)}{R_2(h_0 k_0 l_0)} \quad (18)$$

R_1 , corresponde a razão da intensidade do plano analisado pela soma de todas as intensidades dos picos dos planos de zinco obtidos no DRX, R_2 é a razão pela soma dos picos da amostra de pó padrão do zinco como referência.

$$R_1 = \frac{I(hkl)}{\sum_i I(h_i k_i l_i)} \quad (19)$$

Os planos cristalográficos servem como parâmetro para identificação da textura da película protetora, porem deve ser feita a análise conjunta com outros parâmetros para um resultado confiável, fatores como trincas e nucleação dos grãos devido aos aditivos podem interferir nos resultados.

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A visualização da morfologia dos grãos de zinco foi possível, através da utilização do microscópio eletrônico, as amostras foram colocadas em um recipiente adequado onde obteve-se uma imagem virtual da rede de grãos.

As imagens são obtidas através de um feixe de elétrons emitidos por um filamento capilar de tungstênio, eletrodo negativo, criando um diferencial de potencial com uma variação de 05, a 30 Kv. A parte positiva do eletrodo atrai os elétrons gerados em alta velocidade, as lentes corrigem alinhamento do feixe de elétrons produzindo a imagem na objetiva. A Figura 23 apresenta o MEV, microscópio eletrônico de varredura com seus componentes

6.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico será avaliado o comportamento dos banhos ácidos comerciais, constituídos de cloreto de potássio e cloreto de amônio. Estes banhos sofreram variação de concentração de gelatina nos teores de 1g, 2g, 3g e 4g, com intuito de analisar a resistência a corrosão, mudança de morfologia e estrutura do depósito.

Verificou-se que o PH ao adicionar gelatina, não sofreu mudança sensíveis, permanecendo com o valor de 5.0.

6.1 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

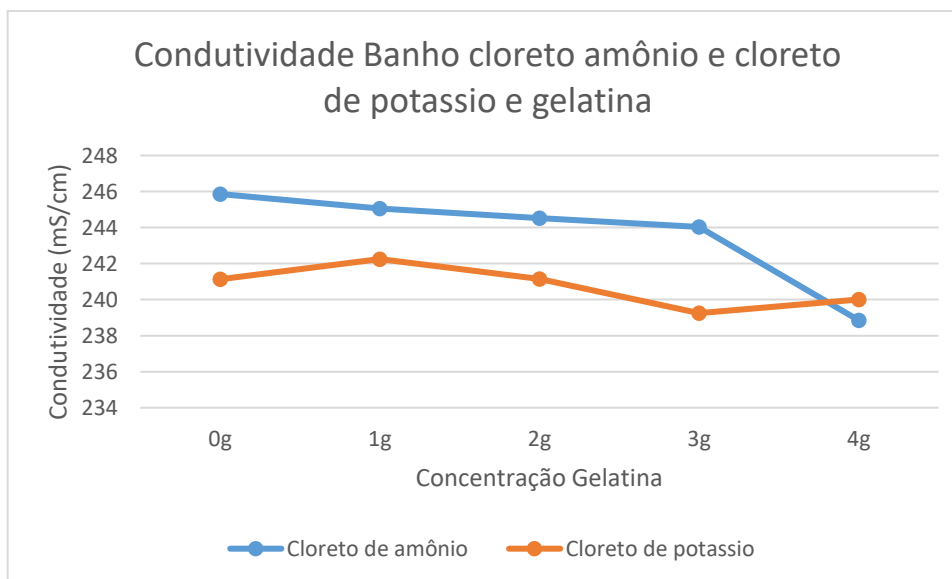
A seguir, serão mostrados os resultados referentes ao processo de deposição. Indicando os fatores que influenciaram ou prejudicaram a eficiência dos depósitos com diferentes concentrações de gelatina.

6.1.1 Condutividade do Banho

A partir de análise dos banhos com o condutímetro, verificou-se que o cloreto de amônio ao adicionar gelatina, possui uma tendência a diminuir sua condutividade, porém houve uma queda acentuada na concentração de 4g.

O cloreto de potássio, por sua vez, ocorreu um aumento da condutividade na concentração de 1g e praticamente voltou a condutividade inicial na concentração 4g, conforme o Gráfico 2.

Segundo (HEFTER, et al. 1996) a gelatina interfere na viscosidade e no transporte de íons no banho, influenciando na redução da condutividade.

Gráfico 2: Condutividade em relação as concentrações de gelatina

6.1.2 Eficiência deposição

Utilizando os corpos de prova circulares, foi realizada a eficiência de deposição nas cinco concentrações de gelatina, comparando com os dois banhos comerciais. A Tabela 9 apresenta a eficiência do banho contendo cloreto de potássio e diferentes concentrações de gelatina, com valores máximos e mínimos e média, seguido após a representação gráfica para melhor visualização. Pode-se verificar que eficiência sofreu um aumento na concentração 1g e nas demais a diminuição da eficiência foi desprezível em relação a concentração 0g como evidenciado no Gráfico 3. Uma explicação da eficiência da melhoria da eficiência de deposição da concentração 1g será feita no tópico do DRX e na voltametria em deposição potenciodinâmica.

Em banhos sem utilização de aditivos orgânicos, a eficiência de deposição está relacionada ao aumento da condutividade, porém neste caso específico a condutividade apenas influencia no banho de 1g como visto no Gráfico 2 do tópico anterior.

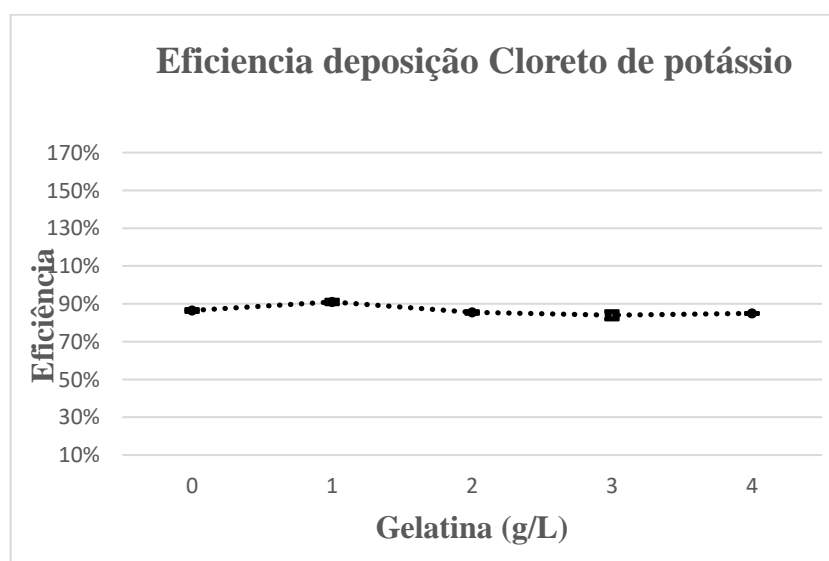
Como pode ser observado através do Gráfico 2, na ausência da gelatina a condutividade do banho de deposição contendo cloreto de amônia é superior à do banho contendo cloreto de potássio. No entanto, como pode ser observado através da tabela 7, a eficiência de deposição do banho contendo cloreto de amônia não é

superior à do banho contendo cloreto de potássio, o que indica que a maior condutividade do banho contendo cloreto de amônio não foi suficiente para que a eficiência de deposição desse banho fosse maior. Com a adição da gelatina observa-se através Gráfico 2 que no banho contendo cloreto de amônio, a condutividade apresenta uma pequena diminuição a qual é mais significativa com a adição de 4g/l.. O banho contendo cloreto de potássio não está claro a diminuição da condutividade do banho com a adição da gelatina, embora a eficiência da corrente de deposição (Tabela 9), com exceção da adição de 1g/l de gelatina tenha diminuindo com a presença desse aditivo. Esses resultados mostram, portanto, que a condutividade do banho não teve um efeito significativo na eficiência de deposição

Tabela 9: Eficiência banho com cloreto de potássio

Banho	Gelatina (g/L)	Eficiência máxima	Eficiência. Mínima	Média	Desvio padrão
A	0	87%	86%	87%	0,007
B	1	92%	90%	91%	0,014
C	2	86%	85%	85%	0,007
D	3	86%	82%	84%	0,028
E	4	85%	85%	85%	0,000

Gráfico 3: Eficiência banho com cloreto de potássio



Analisando os resultados representados na Tabela 10 abaixo, constata-se que os banhos contendo cloreto de amônio e cloreto de potássio na ausência da gelatina apresentam uma eficiência de corrente de deposição para o Zn semelhante, estando os resultados dentro da margem de erro. Com a adição da gelatina é constatado que a eficiência de deposição é máxima para concentração 2g/l no banho contendo cloreto de amônio. Para essa concentração de gelatina ocorre o aumento da eficiência de deposição em relação as outras concentrações do mesmo banho, no entanto, em comparação ao banho cloreto de potássio é observado o aumento da eficiência de deposição, podendo ser relacionado a condutividade superior banho com amônio.

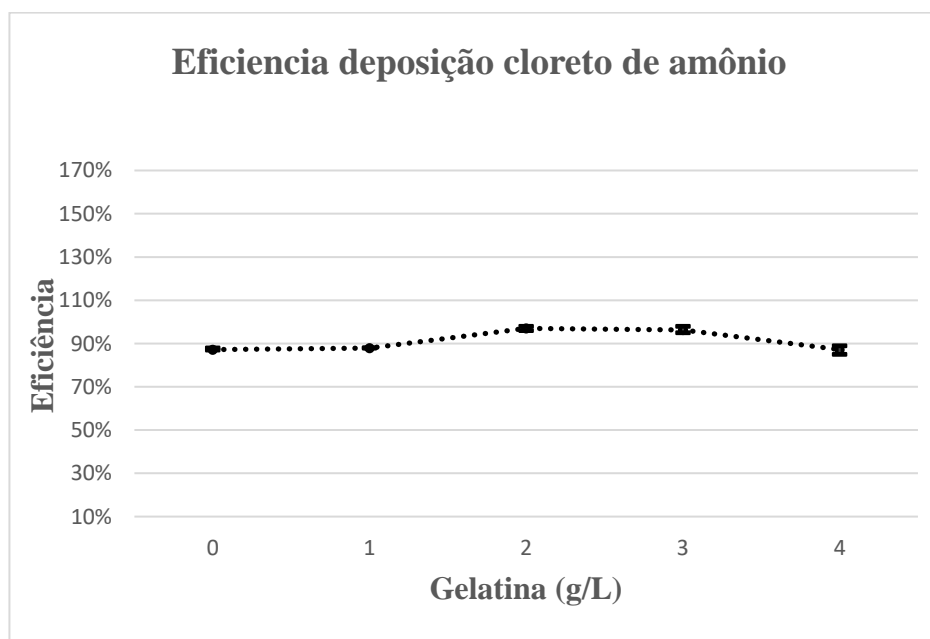
O efeito da adição da gelatina na elevação da eficiência de deposição do Zn foi constatado por (MASSON, 1995) em um banho ácido de cloreto constituído por ZnCl e HCl, sendo o anodo e o catodo separados por uma membrana seletiva de cátions. A elevação da eficiência de deposição com a adição da gelatina no banho de deposição também foi constatada por (PEDROZA, et al., 2012) na deposição de um depósito de Zn- 10Ni obtido a partir de um banho ácido contendo cloreto de amônio, o que está coerente com os resultados obtidos no presente trabalho. Por outro lado, tem sido constatado que a adição da gelatina diminui a eficiência de deposição do Zn em banhos ácidos de sulfato. A adição de 0,6 g/l de gelatina em um banho de sulfato causa a diminuição da eficiência de deposição de 91% para 85,9% (MACKINNON, et al., 1996).

Tabela 10: Eficiência banho com cloreto de amônio

Banho	Gelatina g/L	Eficiência máxima	Eficiência mínima	Media	Desvio Padrão
A	0	88%	87%	87%	0,0071
B	1	88%	88%	88%	0,0000
C	2	98%	96%	97%	0,0141
D	3	98%	95%	96%	0,0212
E	4	89%	85%	87%	0,0283

O Gráfico 4, apresenta uma eficiência superior em relação ao Gráfico 3, a margem de erro foi relativamente pequena, e a análise geral de eficiência demonstrou uma variação pequena com um aumento na concentração 2g como discutido anteriormente.

Gráfico 4: Eficiência cloreto de amônio



O efeito do aditivo na eficiência da corrente de deposição do processo de eletrodeposição tem sido relacionado com vários fatores tais como o efeito do aditivo na condutividade do eletrólito, na reação de despreendimento de hidrogênio, na presença de defeitos no depósito e no potencial no qual ocorre a nucleação do depósito de zinco, sendo essa a hipótese mais provável. É possível que a adição da gelatina nos teores que resultam em uma eficiência de corrente de deposição máxima nos banhos de deposição analisados no presente trabalho, tenha deslocado o potencial de deposição do Zn para a faixa de sobrepotencial no qual a eficiência de deposição é máxima

A elevação da condutividade do banho de deposição favorece a difusão dos cátions metálicos favorecendo assim a elevação da eficiência de deposição.

6.1.2 Deposição potenciodinâmica

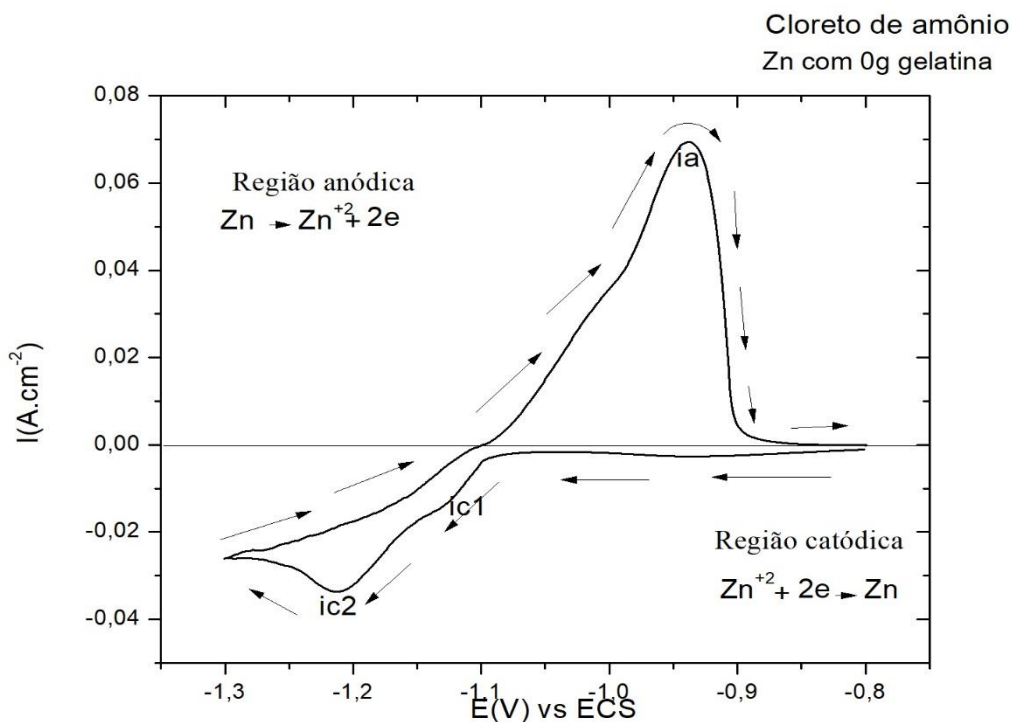
O Gráfico 5, apresenta a curva voltamétrica do banho cloreto de amônio sem adição de gelatina. O potencial inicial aplicado no processo foi de -0,8V e retorno para direção anódica de -1,3V finalizando novamente em 0,8V.

Na região denominada com região catódica, predomina densidade de correntes negativas, tendo seu maior valor no pico denominado de 'ic2', onde ocorre a completa redução dos íons de zinco no substrato, por este motivo ocorre a diminuição da densidade de corrente, este processo corre no potencial -1,21V aproximadamente, esta região onde ocorre a redução do zinco é denominada área catódica (JESUS, 2015).

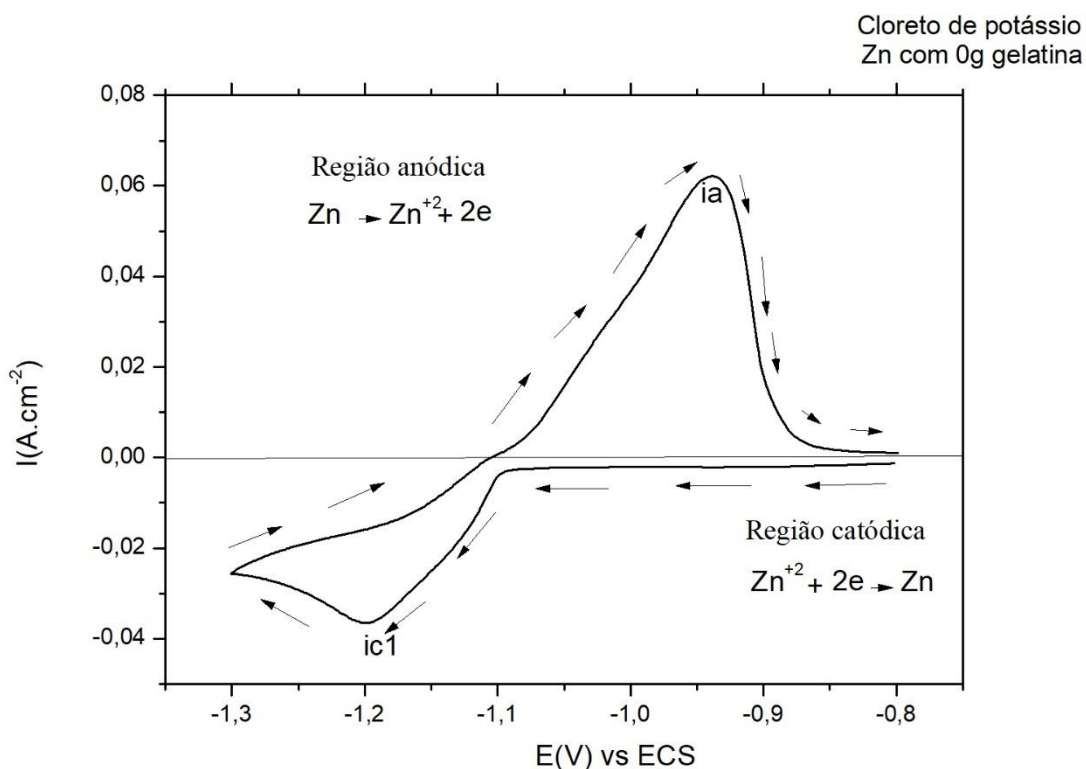
Analisando a área catódica, pode-se encontra 2 picos de redução do zinco, na região denominada ic1 no Gráfico 5, ocorre uma redução inicial, onde verifica-se uma pequena variação na densidade de corrente, porem o potencial continua negativo favorecendo uma nova redução tendo seu ponto maior no pico ic2.

Posteriormente, a densidade da corrente é direcionada, no potencial -1,3V, para a área positiva, denominada região anódica, tendo seu pico denominado de 'ia', em um potencial aproximado de -0,93V, onde ocorre a completa dissolução do filme protetor metálico, voltando a densidade de corrente inicial. Esta região onde ocorre a dissolução é denominada de área anódica.

Gráfico 5: Curva voltamétrica deposição e dissolução do Zn sem aditivo gelatina



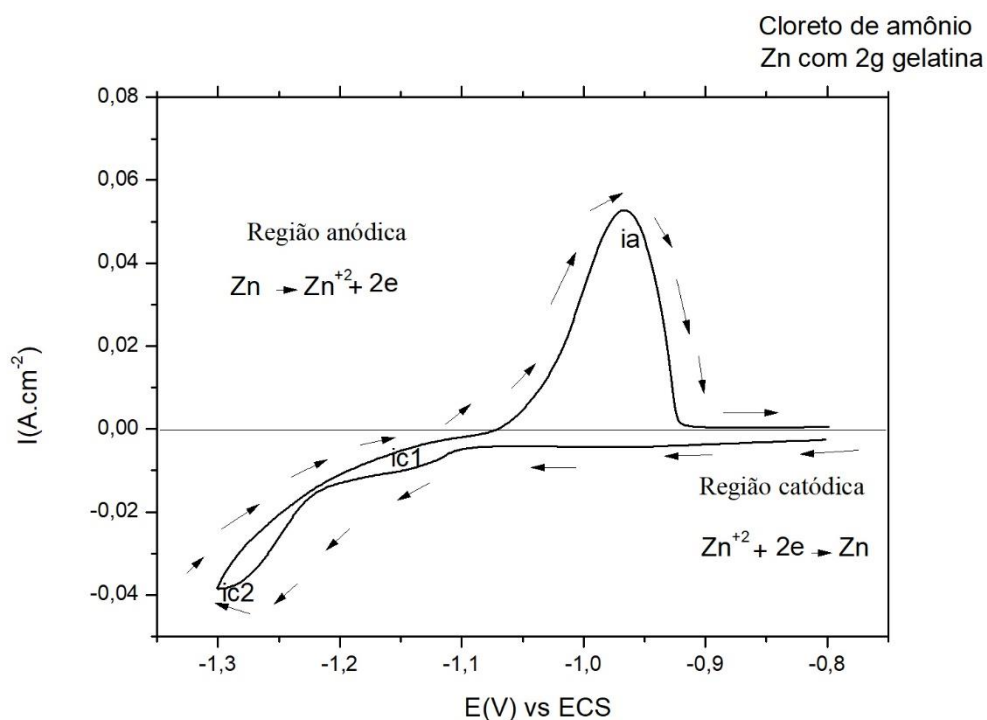
A curva voltamétrica de deposição referente ao banho cloreto de potássio sem adição de gelatina, consta no Gráfico 6, onde pode-se analisa apenas uma formação de pico catódico, ic1, evidenciado que este banho só possui apenas uma redução metálica e para que ocorra este fenômeno é necessária uma densidade de corrente um pouco maior em relação ao pico de cloreto de amônio, porém esta diferença é muito pequena não interferindo na eficiência de deposição, a qual foi praticamente a mesma, nas contrações sem gelatina.

Gráfico 6: Curva voltamétrica deposição e dissolução do Zn sem aditivo gelatina

O Gráfico 7, possui uma análise diferente dos Gráficos anteriores, a adição de gelatina influenciou na posição em relação ao potencial de redução, o primeiro pico de redução o ic1, foi localizado em uma região mais negativa em relação a concentração sem gelatina do banho cloreto de amônio (Gráfico 5). Este fator segundo (TRIPATHY, 1996), tem a influência da adsorção da gelatina na superfície do revestimento do zinco, interferindo na transferência catódica.

O segundo pico catódico, o ic2, apresenta uma densidade de corrente acentuada, segundo (PEDROSA, 2015) este deslocamento com tendência de potencial mais eletronegativo, comprova a presença de produção de hidrogênio, porém em seus estudos com liga Zn e Ni, essa produção não afeta a deposição de zinco, apenas depósitos de níquel. Este fenômeno de produção de hidrogênio foi constatado visualmente no momento dos ensaios. No Gráfico7 a região anódica possui um comportamento praticamente semelhante as outras concentrações.

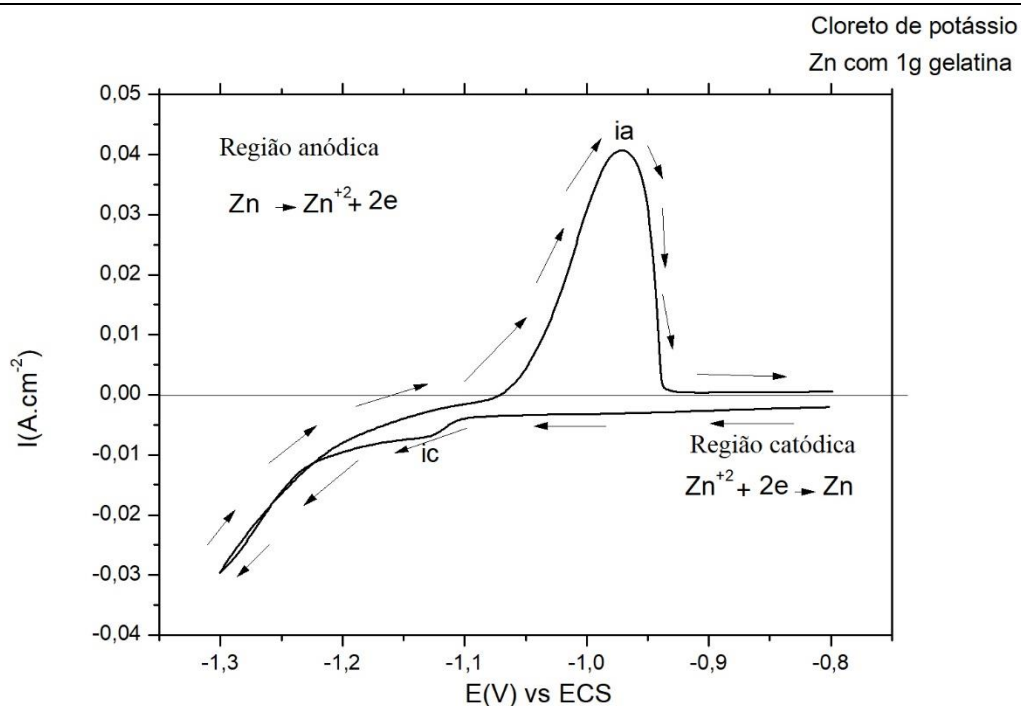
Gráfico 7: Curva voltamétrica deposição e dissolução do Zn com 2g de aditivo gelatina



Analisando o Gráfico 8, a concentração ótima de gelatina no banho cloreto de potássio, apresenta uma evolução inicial semelhante ao banho com gelatina do cloreto de amônio. O deslocamento do pico de redução indica adsorção de gelatina na superfície do zinco, influenciando a redução metálica no substrato.

Após a redução inicial, ocorre um deslocamento de corrente para a região mais negativa como no Gráfico 7 da concentração 2g de gelatina no cloreto de amônio, porém este deslocamento possui apenas evolução de hidrogênio, pois não apresenta resistência a densidade de corrente em seu pico (potencial -1,3V).

Gráfico 8: Curva voltamétrica deposição e dissolução do Zn Banho cloreto de potássio com 1g de aditivo gelatina



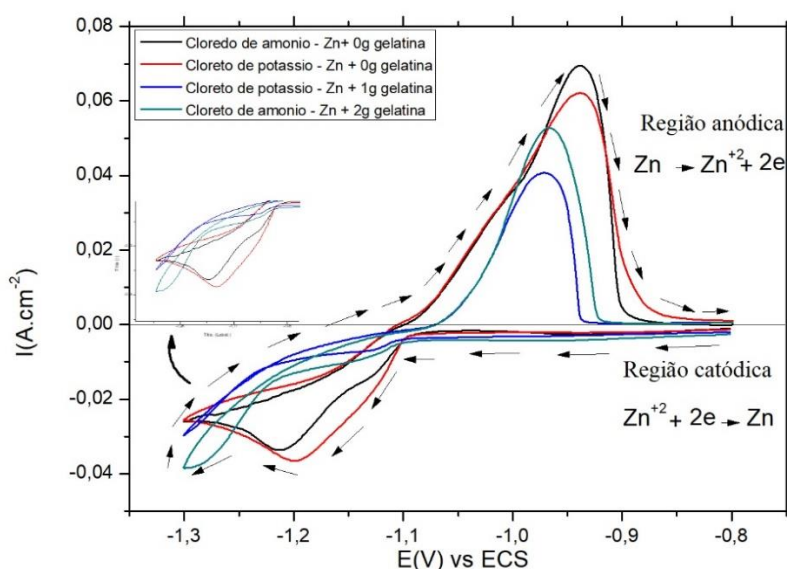
Verifica-se através da Tabela 11, que a variação do pico de dissolução foi pequena em relação as concentrações sem gelatina, dentro da margem de erro. A adição de gelatina diminui a densidade de corrente de deposição e desloca o pico para potencias com menor negatividade. Este resultado, apresenta evidência que a gelatina influencia na deposição do zinco, através de sua difusão sobre os grãos eletrodepositados.

Tabela 11: Picos catódicos e anódicos

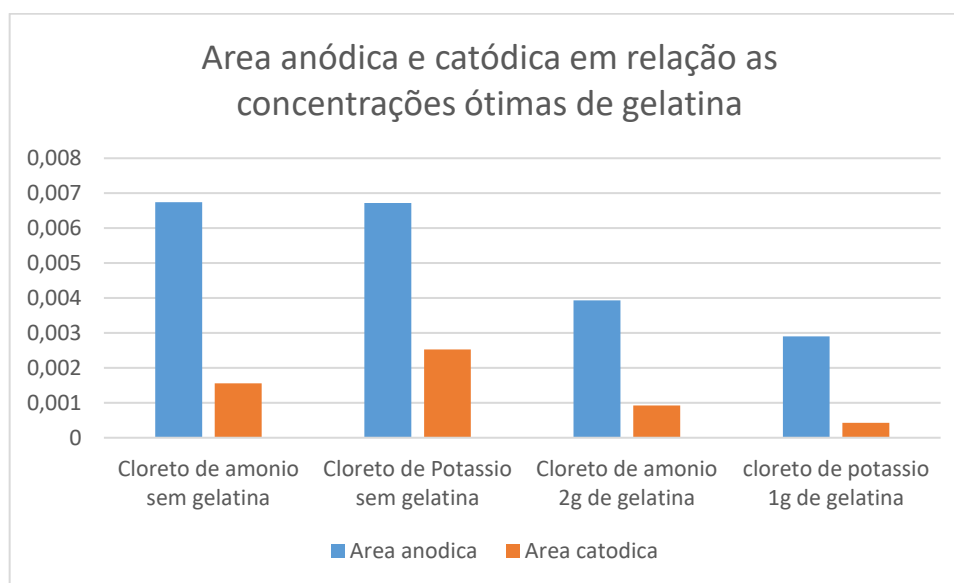
Concentrações	Pico catódico		Pico catódico 2		Pico anódico	
	I (A.cm ²)	E (V)	I (A.cm ²)	E (V)	I (A.cm ²)	E (V)
Cl. de potássio s/ gelatina	-0,037	-1,198	-	-	0,062	-0,938
Cl. de amônio s/ gelatina	-0,034	-1,211	-	-	0,069	-0,939
Cl. de amônio 2g gelatina	-0,010	-1,147	-0,037	-1,288	0,052	-0,960
Cl. de potássio 1g gelatina	-0,007	-1,13	-	-	0,040	-0,970

Comparando todos os resultados no Gráfico 9, pode-se constatar que a adição de gelatina influencia na deposição do zinco no substrato, os picos contendo gelatina foram em áreas com densidade de corrente menor em relação as concentrações de gelatina. Outro fator evidenciado foi a resistência a corrente após os picos de gelatina, os resultados apresentaram uma maior resistência à corrente, podendo evidenciar uma melhor eficiência.

Gráfico 9: Comparação de todas as curvas voltamétrica dos banhos analisados



A relação áreas catódica e anódica, foi calculado através do software Origin, apresentando uma maior area para os banhos sem gelatina, os banho contendo aditivos apresentaram uma área menor, apresentados no grafico 10. Esta diminuição de area tem influencia da penetração da gelatina sobre os grão, causando uma nucleação e a produção acentuada de hidrogênio, evidenciado visualmente nos testes de laboratorio e o deslocamento para rdensidades de correntes mais negativas na região catódica

Gráfico 10: Área anódica e catódica dos Gráficos voltamétricos

Através da voltametria de deposição potenciodinâmica pode-se calcular o consumo de energia no processo de deposição em KWH/ton, fator importante na industria para analisar o consumo do processo

Segundo (LINS, et al., 2010), a equação utilizada para o calculo segue abaixo:

$$\frac{VM.8.10^5}{10CE} \quad (20)$$

Onde,

VM= potencial médio

CE= eficiencia deposição

Com os resultados obtidos da eficiência e voltametria foram geradas duas Tabela específicas para cada banhos em questão.

A Tabela 12 apresenta um menor consumo de energia ao banho contendo adição de 1g de gelatina, favorecido pela baixa densidade de corrente em sua deposição no pico ic, confirmado pela eficiencia de deposição de 91%. O banho também foi o que apresentou a maior condutividade elétrica entre as demais concentrações.

Tabela 11: Consumo de energia banho cloreto de potássio

Concentrações	Célula (v)	Eficiência (%)	Consumo (KWH/TON)
0g gelatina	1,1	87%	106206,90
1g gelatina	1,1	91%	101538,46
2g gelatina	1,1	85%	108705,88
3g gelatina	1,1	84%	110000,00
4g gelatina	1,1	85%	108705,88

Em relação a Tabela 13, como ocorreu na análise anterior, o banho de 2 g do cloreto de amônio foi o que apresentou o menor consumo de energia, influenciado pela sua alta eficiência de deposição.

Tabela 12: Consumo de energia banho cloreto de amônio

Concentrações	Célula (v)	Eficiência (%)	Consumo (KWH/TON)
0g gelatina	1,1	87%	105963,30
1g gelatina	1,1	88%	105119,45
2g gelatina	1,1	97%	95257,73
3g gelatina	1,1	96%	95950,16
4g gelatina	1,1	87%	105963,30

6.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO

O tópico em questão faz uma avaliação da resistência a corrosão dos corpos de provas submetidos a atmosfera agressoras como NaCl e NaOH. A primeira avaliação foi o ensaio de perda de massa submetido 0,5 mols de NaCl para verificar a quantidade da camada protetora sofreu dissolução a este meio. Os próximos foram resistência a polarização e polarização potenciodinâmica.

6.2.1 Ensaios de perda de massa

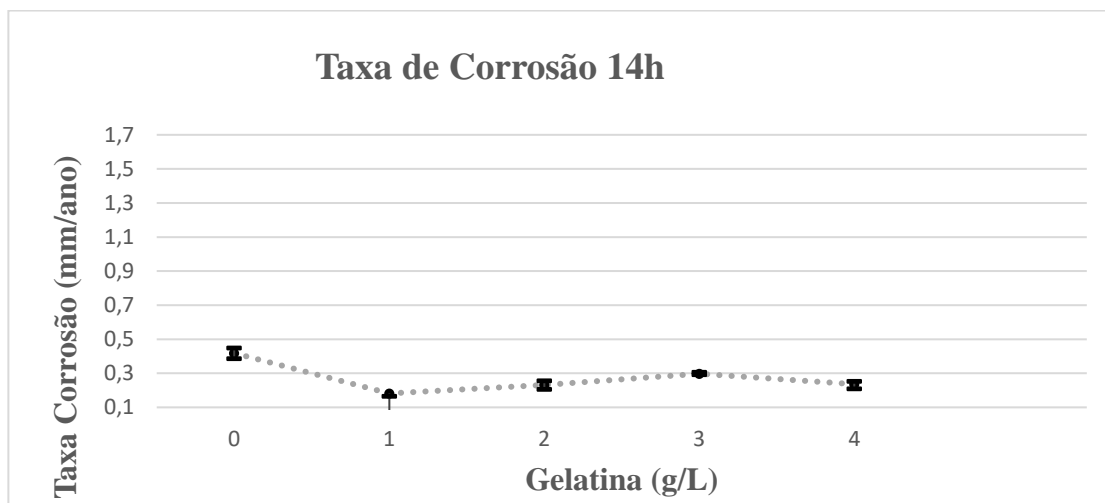
6.2.1.1 Banho cloreto de potássio

Para os ensaios de perda de massa, foram analisados banhos com cloreto de potássio como agente incrementador de condutividade e o aditivo gelatina nas concentrações 0,1,2,3 e 4g/dm³. Estes ensaios foram feitos com corpos de prova com áreas em média de 3 a 4 cm². Na Tabela 14, os corpos de prova após o banho de eletrodeposição foram submetidos a uma atmosfera de corrosiva de NaCl durante um período de 14 horas para verifica a perda da camada de proteção do zinco. Os resultados encontrados demonstram que a concentração de 1g de gelatina apresenta uma menor taxa de corrosão em relação as demais. Este resultado é compatível com a taxa de eficiência apresentada nos tópicos anteriores. Uma possível explicação para o resultado seria o refino de grãos, causados pela interferência da gelatina (KARAHAN, 2008), este refino apresenta uma compactação dos grãos. Pode-se analisar o comportamento do ensaio de 14 horas através do Gráfico 11.

Tabela 13: Taxa de corrosão no banho contendo cloreto de potássio, 14 hs de imersão em 0,5 mols/dm³ NaCl

Banho	Gelatina g/dm ³	Taxa corrosão máxima (mm/ano)	Taxa corrosão mínima (mm/ano)	Taxa corrosão média (mm/ano)	Desvio Padrão
A	0	0,45	0,386	0,418	0,074
B	1	0,198	0,166	0,182	0,022
C	2	0,256	0,206	0,231	0,262
D	3	0,307	0,292	0,297	0,076
E	4	0,253	0,21	0,236	0,176

Gráfico 11: Taxa de corrosão no banho contendo cloreto de potássio, 14 hs de imersão em 0,5 mols/l NaCl

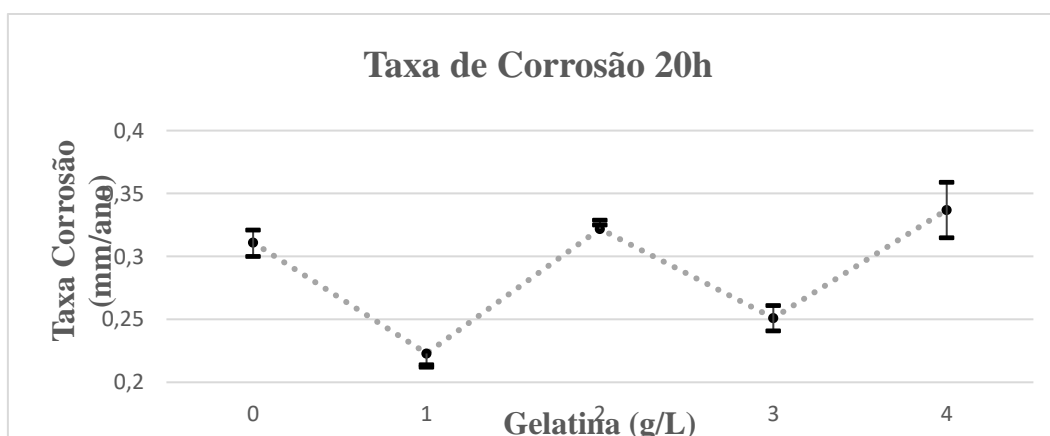


A Tabela 15, foram submetidos ensaios com mesmo procedimento anterior, porem o tempo utilizado foi de 20 horas. O comportamento da taxa de corrosão permaneceu a mesma, tendo seu maior resultado a taxa de corrosão de 1 grama novamente. Não ficou claro a forma como a taxa de corrosão com um tempo maior foi menor que a taxa de corrosão de 20 horas, poderia ser a formação de um filme passivo, porem o zinco apresenta a formação de oxido de zinco em ambientes alcalinos.

Tabela 14: Taxa de corrosão no banho contendo cloreto de potássio, 20 hs de imersão em 0,5 mols/l NaCl

Banho	Gelatina (g/dm ³)	Taxa corrosão máxima (mm/ano)	Taxa corrosão mínima (mm/ano)	Taxa corrosão média (mm/ano)	Desvio Padrão
A	0	0,321	0,300	0,311	0,032
B	1	0,214	0,212	0,223	0,025
C	2	0,329	0,325	0,322	0,025
D	3	0,261	0,241	0,251	0,068
E	4	0,359	0,315	0,337	0,051

Gráfico 12: Taxa de corrosão no banho contendo cloreto de potássio, 20 hs de imersão em 0,5 mols/l NaCl



Pode-se interpretar que a concentração de 1g de gelatina nos tempos 14 e 20hs do banho contendo cloreto de potássio foi o melhor resultado encontrado para este banho específico. Infelizmente, no processo de eletrodeposição, os íons de potássio reagiram com a estrutura da gelatina, influenciando na tensão superficial do líquido produzindo uma emulsão que prejudicou a deposição no corpo prova como apresentado na Figura 24. O banho após 3 eletrodeposições seguidas, não era possível continuar precisando refazer todo o processo de obtenção da solução com adição de novos reagentes, influenciando no custo.

Figura 23: Banho com emulsão de gelatina

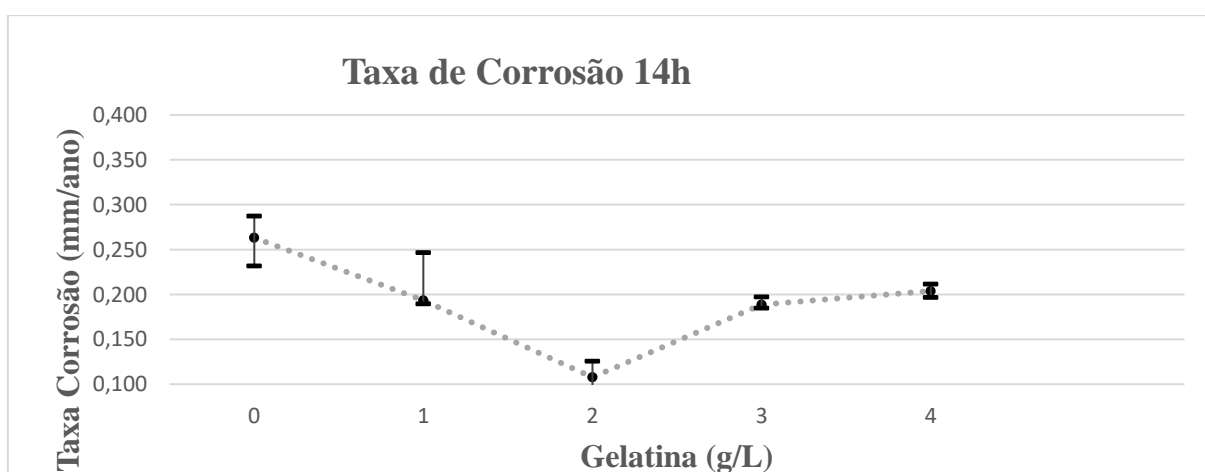


6.2.1.2 Banho cloreto de amônio

Repetindo os ensaios semelhante ao cloreto de potássio obteve-se resultados satisfatórios em relação a taxa de corrosão nos tempos 14 e 20 hs, foi verificado que o banho não produziu emulsão visualmente, porém as partes não protegidas pela gelatina e o zinco sofreram um pequeno ataque corrosivo dias depois do ensaio de perda de massa. Evidenciando que ao utilizar banhos contendo cloreto de amônio, é necessária uma proteção das partes que não serão eletrodepositadas. A Tabela 16 e 17 apresentam o seu melhor valor a concentração de 2g por gelatina, seguida pela concentração 3g. Outro resultado importante, foi a comparação dos banhos sem a adição de gelatina, mostrando que banhos com o cloreto de amônio possui característica de melhoria na resistência a corrosão em relação aos com cloreto de potássio.

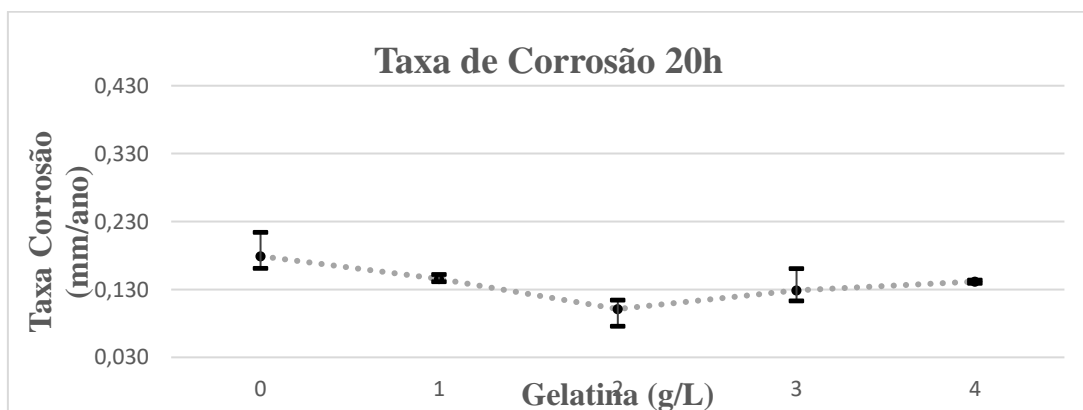
Tabela 15: Taxa de corrosão banho contendo cloreto de amônio tempo 14 hs.

Banho	Gelatina (g/dm ³)	Taxa corrosão máxima (mm/ano)	Taxa corrosão mínima (mm/ano)	Taxa corrosão média (mm/ano)	Desvio Padrão
A	0	0,287	0,232	0,263	0,039
B	1	0,247	0,190	0,194	0,040
C	2	0,126	0,099	0,108	0,019
D	3	0,197	0,185	0,189	0,009
E	4	0,212	0,197	0,204	0,011

Gráfico 13: Taxa de corrosão banho contendo cloreto de amônio tempo 14 hs**Tabela 16:** Taxa de corrosão banho contendo cloreto de amônio tempo 20 hs

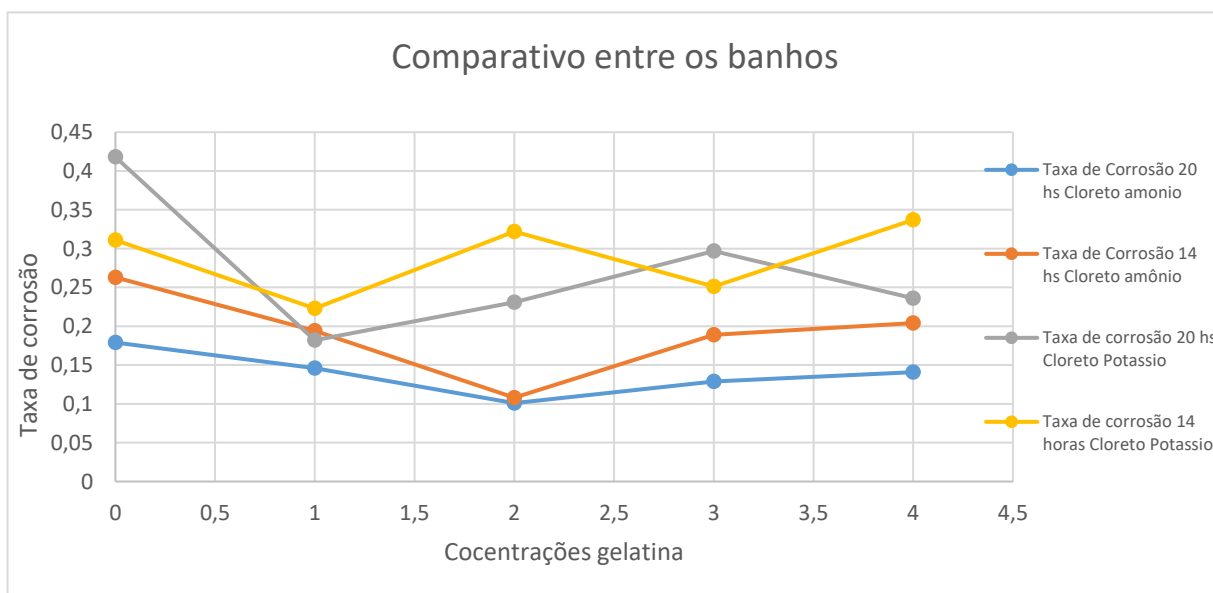
Banho	Gelatina (g/dm ³)	Taxa corrosão máxima (mm/ano)	Taxa corrosão mínima (mm/ano)	Taxa corrosão média (mm/ano)	Desvio Padrão
A	0	0,214	0,161	0,179	0,037
B	1	0,152	0,142	0,146	0,007
C	2	0,115	0,076	0,101	0,027
D	3	0,161	0,113	0,129	0,034
E	4	0,144	0,139	0,141	0,003

Fonte: Própria autoria

Gráfico 14: Taxa de corrosão banho contendo cloreto de amônio tempo 20 hs

6.2.1.3 Comparativo da taxa de corrosão entre os banhos

A elevação da resistência a corrosão do eletrodepósito de Zn é também atribuída ao refino de grãos causado pelo aditivo gelatina (KARAHAN, 2015). O refino de grãos do depósito de Zn causado pela adição da gelatina é um efeito bastante conhecido, sendo também constatado através dos resultados obtidos no presente trabalho. Tem sido proposto (JESUS, 2015) que o refino de grãos aumenta o número de sítios ativos para a formação do ZnO sobre a superfície do eletrodepósito de Zn, o que acelera a formação desse óxido que atua como filme passivo. No entanto, o filme passivo de ZnO ocorre em uma faixa de PH alcalino entre 10 a 12, enquanto que os resultados de perda de massa e de resistência de polarização foram obtidos na solução 0,5M de NaCl que tem um PH em torno de 7. Portanto, não está claro o motivo pelo qual o refino de grãos eleva a resistência a corrosão do depósito em uma solução não alcalina, sendo que inclusive o refino de grãos aumenta a área do contorno de grãos que tem maior energia e, portanto, uma maior suscetibilidade a corrosão que o interior do grão, a provável resposta seria o arranjo cristalográfico do zinco, que será discutido no tópico de difração por raio x

Gráfico 15: Comparativo entre os banhos

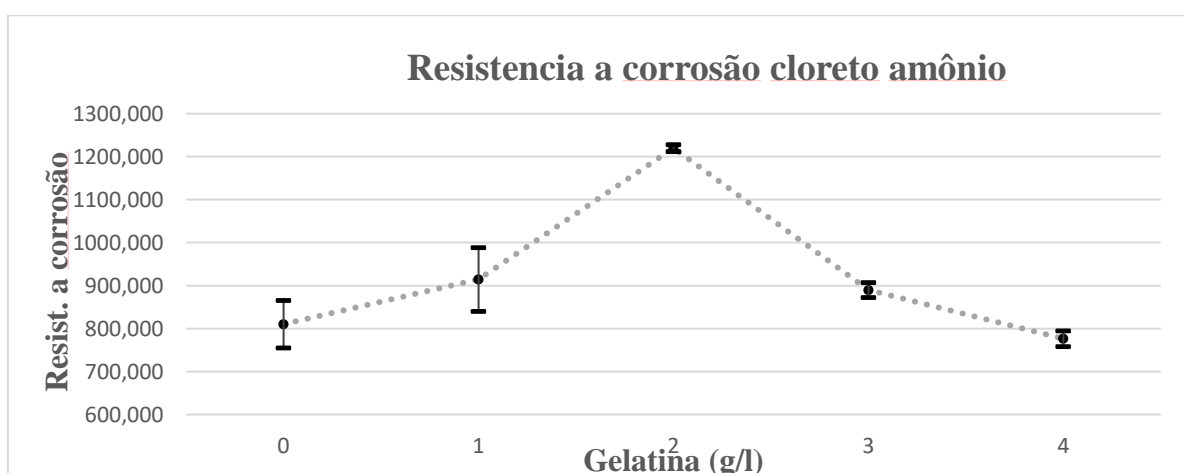
6.2.2 Ensaio resistência a polarização (RP)

Foram realizados testes no Potenciostato para identificar a resistência a corrosão e compara os valores obtidos com os ensaios de perda de massa. O ensaio de resistência a polarização tem como objetivo, verificar a resistência de um determinado material a corrosão. O corpo de prova é submetido a uma solução agressiva, simulando ambientes em que o determinado material sofreria corrosão acentuada. A indução de uma corrente acelera o processo e o valor obtido pela resistência é fornecido pelo equipamento. Na Tabela 18, os depósitos de zinco obtidos através de eletrodeposição com cloreto de amônio e concentrações de gelatina foram submetidos ao ensaio e em concordância com os ensaios anteriores a concentração de 2g de gelatina obteve a maior resistência, portanto a maior imunidade ao processo corrosivo.

Tabela 17: Resistencia a corrosão banho com cloreto de amônio

Banho	Gelatina (g/l)	Resistencia máxima	Resistencia mínima	Resistencia media
A	0	865,610	754,860	810,235
B	1	988,300	840,300	914,300
C	2	1228,000	1212,000	1220,000
D	3	907,330	872,100	889,715
E	4	794,900	758,400	776,650

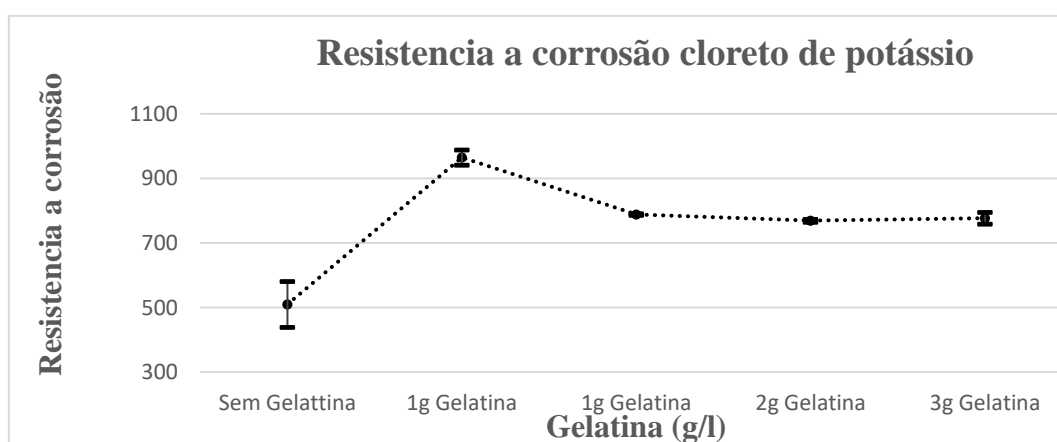
Para uma melhor visualização foi plotado Gráfico com valores mínimos e máximo, mostrando a tendência semelhante ao Gráfico de perda de massa. Uma concentração com maior resistência, terá uma taxa de corrosão menor

Gráfico 16: Resistência a corrosão cloreto de amônio

Semelhante ao cloreto de amônio, o banho contendo potássio (Tabela 19) demonstrou o resultado de melhor concentração igual aos ensaios de perda de massa, concentrações acima do valor ótimo possui uma pequena variação, em concordância com ensaios de perda de massa e eficiência. Em comparação ao banho cloreto de amônio, a resistência a corrosão foi inferior.

Tabela 18: Resistencia a corrosão banho com cloreto de potássio

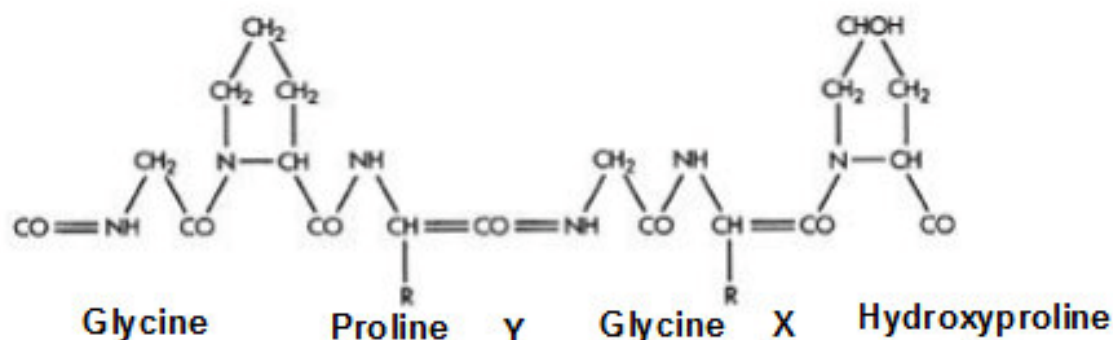
Banho	Gelatina (g/l)	Resistencia máxima	Resistencia mínima	Resistencia media
A	0	580,7	438,97	509,8
B	1	988,3	941,53	964,9
C	2	790,6	785,5	788,1
D	3	773,68	764,32	769,0
E	4	794,9	758,4	776,7

Gráfico 17: Resistencia a corrosão cloreto de potássio

A elevação da resistência à corrosão do depósito de Zn causada pela adição da gelatina no banho de deposição tem sido constatada em vários estudos, assim como a elevação da resistência a corrosão do depósito de Zn-Ni causada pela presença desse aditivo (PEDROSA, 2015). Esse efeito é atribuído ao fato da adição da gelatina tornar o depósito mais compacto e com menos rugosidade o que diminui a área de contato da superfície do depósito com o meio agressivo (SOARES, 2006). Para causar esse efeito é necessário que ocorra a interação do aditivo com o substrato e com o depósito de Zn, esta visualização pode ser vista com maior detalhe nas figuras com micrografia no tópico de microscopia eletrônica.

Na gelatina essa interação ocorre através do oxigênio, presente nesse aditivo como pode ser observado na Figura 25, na qual está esquematizada a estrutura molecular da gelatina. O oxigênio possui elétrons livres que interagem com o substrato metálico e com o depósito de Zn na medida em que vai sendo formado. É importante também ressaltar que com a adição da gelatina não deve ocorrer a incorporação de S no depósito, o qual deteriora a resistência a corrosão do depósito.

Figura 24: Estrutura da gelatina

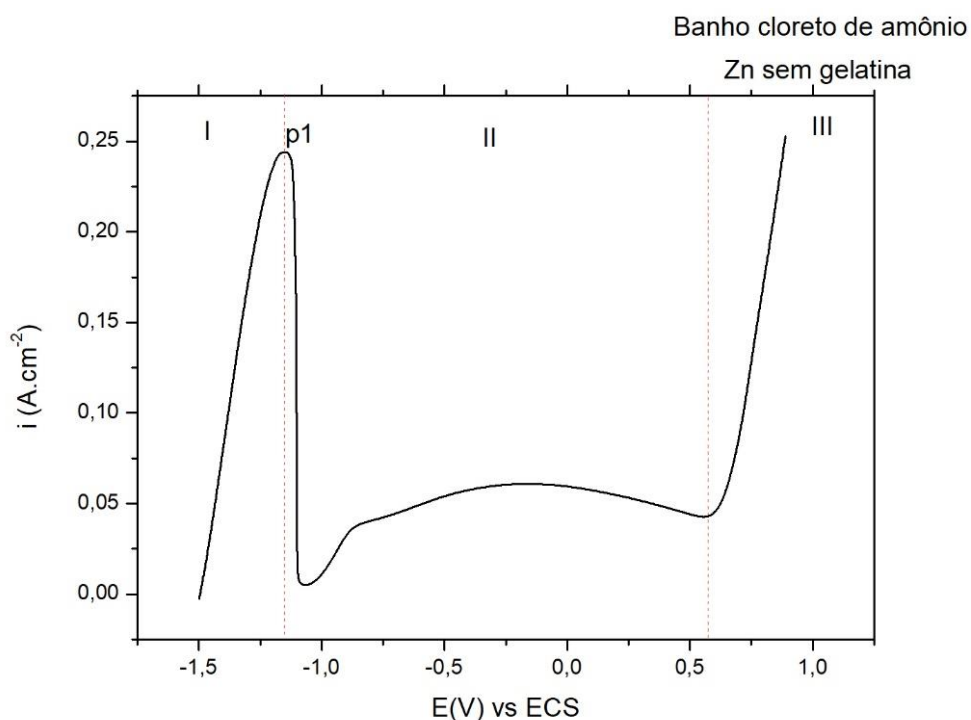


Fonte: Review of Fish Gelatin Extraction

6.2.3 Curva de polarização potenciodinâmica

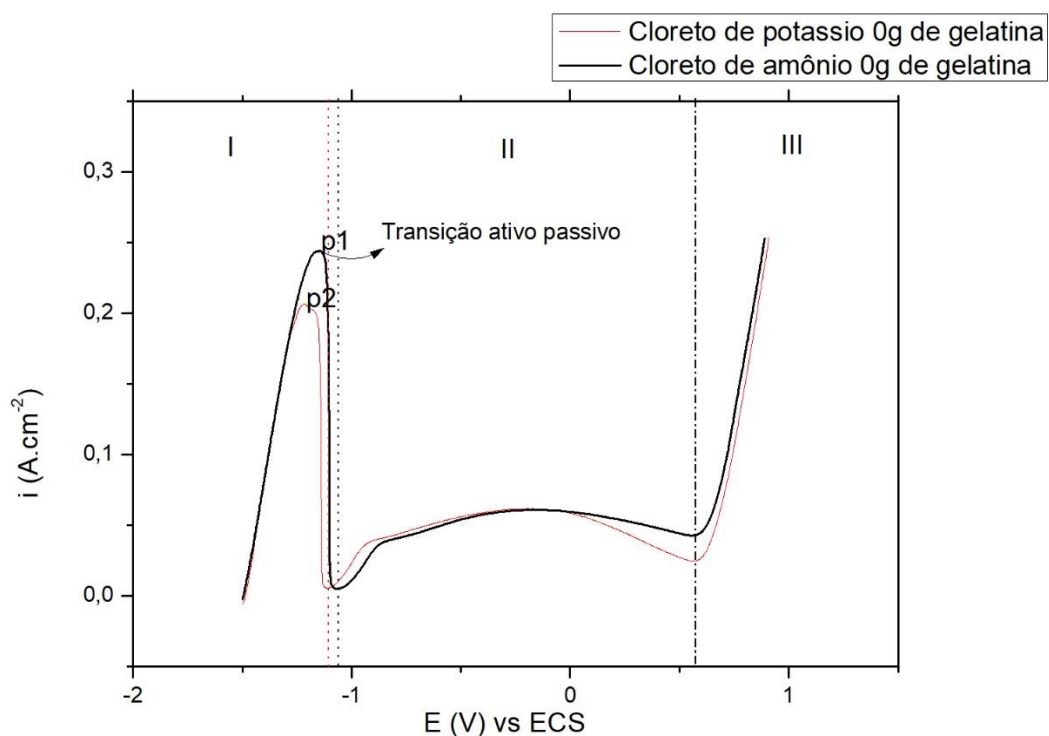
O Gráfico 18 representa a curva de polarização potenciodinâmica do depósito de zinco sem gelatina do banho contendo cloreto de amônio, pode verificar o pico do Gráfico denominado p1 correspondente a região onde ocorre potencial de transição ativo/passivo (E_a/p) no meio alcalino contendo 2,0 mols de NaOH. Este pico é considerado a transição da região ativa para passiva, onde ocorre a formação do óxido de zinco, que por consequência cria um filme passivo diminuindo a densidade de corrente denominada no Gráfico 18 como região II, nesta região ocorre a dissolução do filme passivo de forma gradativa, tendo total rompimento no início da região III denominada região transpassiva, neste momento, ocorre o aumento da densidade de corrente devido à falta da película passiva que anteriormente gerava uma resistência a densidade da corrente.

Gráfico 18: Curva de polarização potenciodinâmica do zinco sem gelatina do banho cloreto de amônio, solução alcalina de 2 mols NaOH



Pode-se verificar no Gráfico 19, que a curva de polarização do depósito sem gelatina produzido no banho de cloreto de potássio, precisou de uma quantidade de densidade de corrente menor para produção do filme passivo, e o rompimento da película ocorreu em um potencial mais positivo que o cloreto de amônio. Através desta análise, pode-se verificar que os banhos com cloreto de potássio possuem a capacidade de produzir filmes passivos com mais facilidade que os de cloreto de amônio em atmosfera alcalina.

Gráfico 19: Curva de polarização potenciodinâmica do zinco sem gelatina do banho cloreto de potássio e cloreto de amônio, solução alcalina de 2 mols NaOH



O Gráfico 20 mostra o efeito da adição da gelatina sobre $i_{a/p}$ (corrente de passivação) e $E_{a/p}$ (potencial de passivação). A densidade de corrente de transição ativo/passiva, $i_{a/p}$, que corresponde ao potencial $E_{a/p}$ está relacionada com a quantidade de produto de corrosão necessário para formar o filme passivo, e $E_{a/p}$ o potencial no qual o filme passivo passa a inibir o processo de dissolução. Os resultados descritos na Tabela 19 indicam que esses parâmetros não são afetados significativamente pela adição da gelatina no banho de deposição. Apenas o resultado de 4g de gelatina obteve uma pequena variação em relação às outras concentrações, este comportamento é explicado pelo seu arranjo cristalográfico discutido no tópico de difração de raio X.

Gráfico 20: Curva de polarização potenciodinâmica do zinco banho cloreto de amônio todas concentrações de gelatina, solução alcalina de 2 mols NaOH

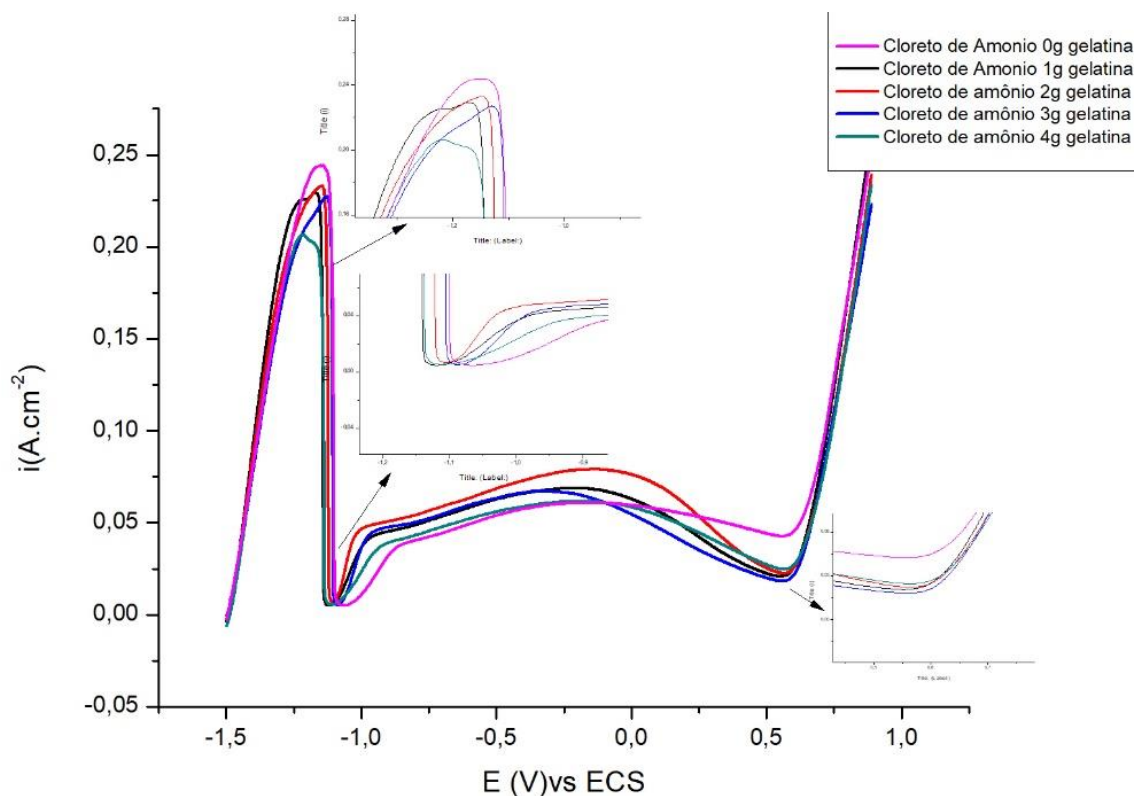


Tabela 19: Valores da região de formação da película passiva

ZN - banho cloreto de amônio

Concentração gelatina (g/dm ³)	I (A.cm-2)	E (V)
0	0,244	-1,13
1	0,228	-1,17
2	0,232	-1,14
3	0,226	-1,12
4	0,206	-1,21

O Gráfico 21 corresponde as concentrações de gelatina relacionadas com o banho cloreto de potássio. Este Gráfico comprova que a formação do filme passivo não possui interferência significativa (Tabela 21), excetuando a concentração 1g, em que seu filme aumentou a resistência a corrente elétrica de corrosão (I_{cor}) em relação as demais concentrações. Seu arranjo cristalográfico possui uma tendência

a compactação do filme passivo melhor (ABAYARATHNA, et al., 1991), a explicação será confirmada no tópico adequado posteriormente.

Gráfico 21: Curva de polarização potenciodinâmica do zinco banho cloreto de potássio todas concentrações de gelatina, solução alcalina de 2 mols NaOH

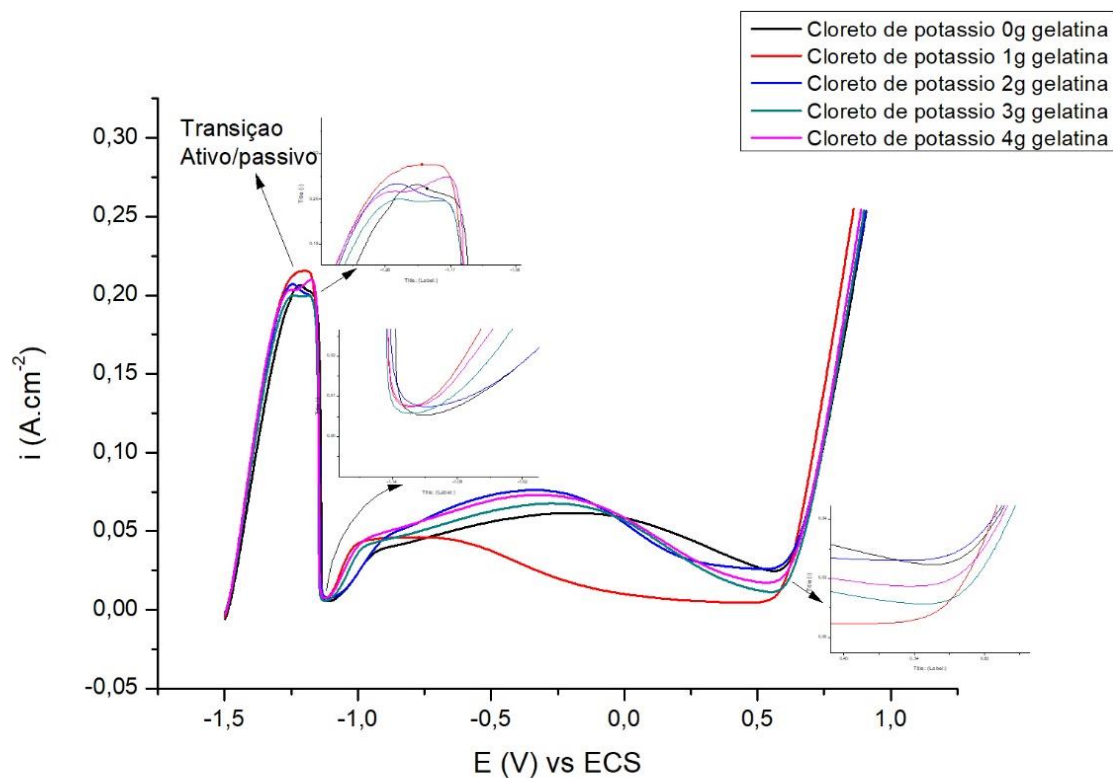


Tabela 20: Valores da região de formação da película passiva cloreto de potássio

ZN - BANHO CLORETO DE POTÁSSIO

Concentração gelatina (g/dm ³)	I (A.cm-2)	E (V)
0	0,206	-1,21
1	0,215	-1,19
2	0,207	-1,24
3	0,19	-1,21
4	0,21	-1,17

6.3 AVALIAÇÃO DOS DEPOSITOS DE ZINCO

6.3.1 Ensaio de microdureza

Na Tabela 22 estão descritos os resultados de microdureza Vickers dos depósitos de Zn obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de gelatina nos banhos contendo cloreto de amônia e nos banhos contendo cloreto de potássio. Esses resultados indicam que com a adição da gelatina há um aumento significativo da dureza do depósito. Já com a elevação da concentração da gelatina, com exceção do teor de 2g/l adicionado no banho contendo cloreto de potássio e do teor de 1g/l adicionado no banho contendo cloreto de amônia, não ocorre uma variação significativa dos valores de dureza estando esses valores dentro da margem de erro.

Em concordância com os testes anteriores, o cloreto de amônio demonstrou um maior valor na concentração 2g, implicando que os grãos tiveram uma maior compactação em sua rede, os resultados da concentração de 1g de gelatina no cloreto de potássio (Tabela 23) ouve um aumento próximo aos outros resultados com concentrações diferentes.

O aumento da dureza causado pela adição da gelatina indica que a presença desse aditivo causa o refino de grãos do depósito de Zn. Como a gelatina não apresenta uma dureza superior à do Zn, a única explicação para a elevação da dureza é a de que a gelatina causa a diminuição do tamanho dos grãos de Zn, elevando assim a área de contorno de grãos por volume o que implica em uma maior dificuldade ao movimento das discordâncias, já que o contorno de grãos atua como obstáculo ao movimento desses defeitos, e conseqüentemente na elevação da dureza. No entanto, o aumento da concentração da gelatina para uma determinada faixa de concentração, como pode ser observado no Gráfico 22, não altera o refino de grãos e conseqüentemente a dureza do depósito.

Tabela 21: Valores microdureza Vickers dos depósitos de Zn obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de gelatina nos banhos contendo cloreto de amônia

Corpo de Prova	Dureza (HV 50 g)	Media
0g de gelatina	70,10	65,65
0g de gelatina	67,17	
0g de gelatina	59,69	
1g de gelatina	153,87	168,73
1g de gelatina	176,54	
1g de gelatina	175,77	
2g de gelatina	197,86	188,26
2g de gelatina	194,08	
2g de gelatina	172,82	
3g de gelatina	183,76	183,14
3g de gelatina	193,28	
3g de gelatina	172,38	
4g de gelatina	187,50	187,11
4g de gelatina	192,58	
4g de gelatina	181,25	

Gráfico 22: Ensaio de microdureza cloreto de amônio

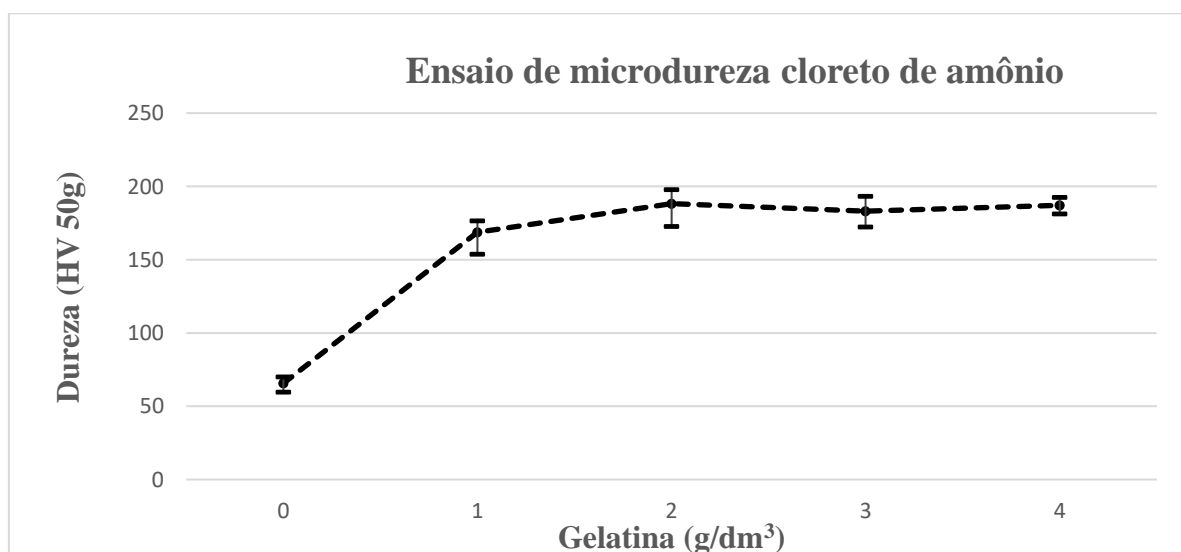
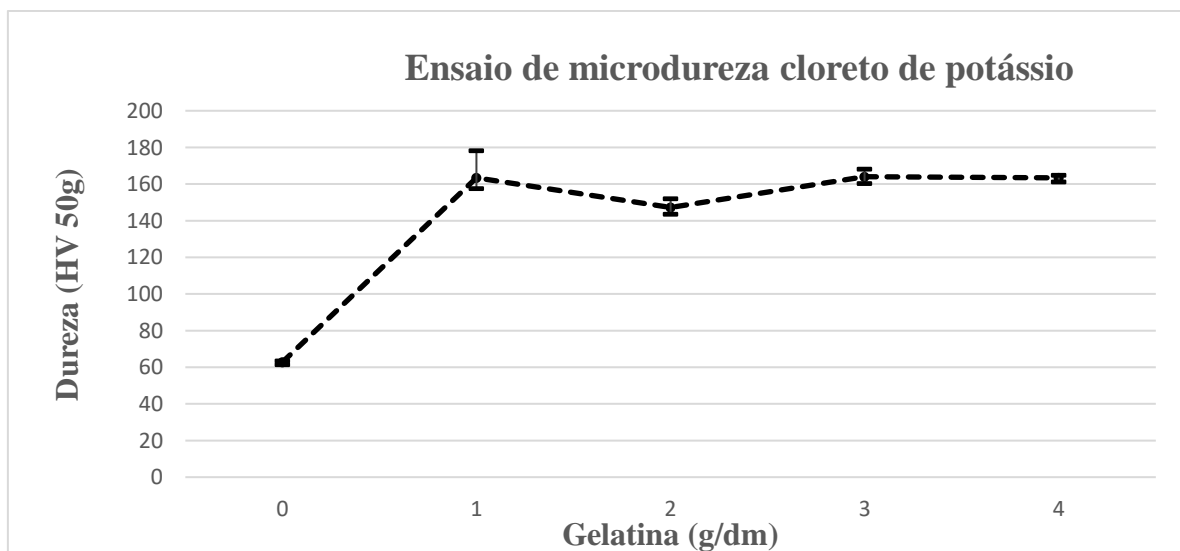


Tabela 22: Valores microdureza Vickers dos depósitos de Zn obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de gelatina nos banhos contendo cloreto de potássio

Corpo de Prova	Dureza (HV 50g)	Media
0g gelatina	63,44	62,78
0g gelatina	61,51	
0g gelatina	63,39	
1g gelatina	178,32	163,42
1g gelatina	157,57	
1g gelatina	154,37	
2g gelatina	143,52	147,30
2g gelatina	146,38	
2g gelatina	152,01	
3g gelatina	168,14	164,02
3g gelatina	160,40	
3g gelatina	163,52	
4g gelatina	161,27	163,46
4g gelatina	164,27	
4g gelatina	164,83	

Gráfico 23: Ensaio de microdureza cloreto de potássio



O efeito da gelatina na morfologia e no refino de grãos do depósito de Zn mostra que a gelatina é absorvida no depósito, sendo, portanto, provável que a absorção da gelatina resulta na inibição da taxa de nucleação e no crescimento dos

grãos causando assim o refino dos grãos do depósito (ZANG, et al., 2009 e LI, et al., 2007).

6.3.2 Ensaio DRX

Nos Gráficos apresentados neste tópico, estão reportados os difratogramas obtidos a partir de difração de raios-X, dos depósitos obtidos na ausência e na presença da gelatina nos banhos contendo cloreto de amônia e nos banhos contendo cloreto de potássio. Observa-se através desses difratogramas a presença de picos característicos de uma estrutura cristalina. O carbono é um elemento amorfizante e a sua presença no depósito pode promover a formação da estrutura amorfa o que poderia elevar a resistência a corrosão do depósito (HASEGAWA, 1986). No entanto, os difratogramas obtidos mostram que os depósitos analisados são característicos de uma estrutura cristalina, o que indica que a concentração de carbono presente na gelatina adicionada no banho de deposição não foi suficiente para causar a presença da estrutura amorfa nos depósitos (JESUS, 2015)

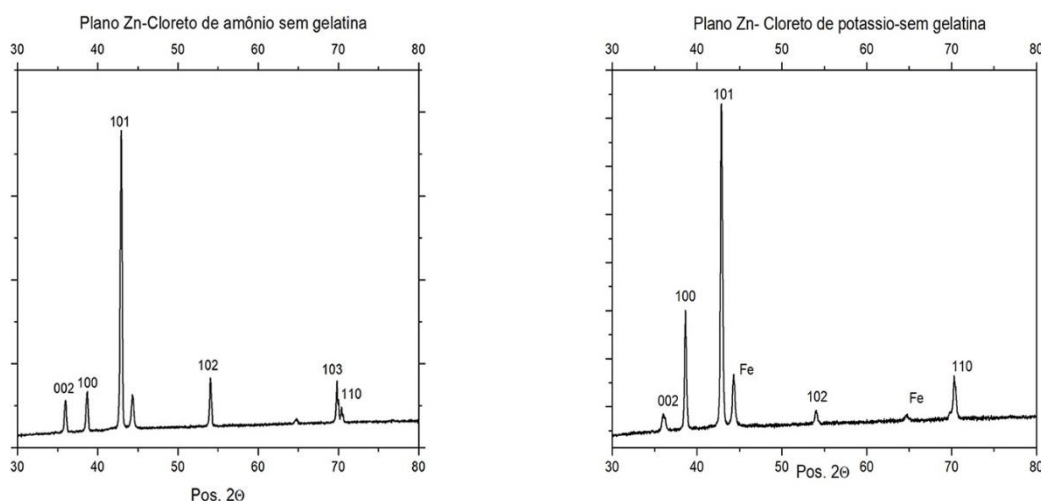
No Gráfico 24 estão reportados os difratogramas, dos depósitos obtidos na ausência de gelatina e o Gráfico 25 e 26 na presença da gelatina nos banhos contendo cloreto de amônio e nos banhos contendo cloreto de potássio. Observa-se através desses difratogramas a presença de picos finos, os quais são característicos de uma estrutura cristalina. O carbono é um elemento amorfizante e a sua presença no depósito pode promover a formação da estrutura amorfa o que poderia elevar a resistência a corrosão do depósito (HASEGAWA, 1983). No entanto, os difratogramas obtidos mostram que os depósitos analisados são característicos de uma estrutura cristalina, o que indica que a concentração de carbono presente na gelatina adicionada no banho de deposição não foi suficiente para causar a presença da estrutura amorfa nos depósitos, seria interessante em novos trabalhos avaliar o teor de carbono no filme produzido.

O plano basal (002) apresenta um nível de empacotamento superior à dos demais planos presentes no depósito de Zn o que contribui para elevar a resistência à corrosão do depósito (YOUSSEF, 2008), (MATYSINA, 1992). No entanto como

pode ser observado nos próximos gráficos 25 e 26, a presença do plano (002) diminui com a adição da gelatina embora a adição desse aditivo resulte na elevação da resistência a corrosão do depósito. Essa aparente contradição deve ser atribuída ao fato de que o efeito da adição da glicerina em tornar o depósito mais compacto, supera o efeito da redução da presença do plano (002), comportamento semelhante foi reportado na literatura em relação a adição do veratraldeído (VV) (NAYANA, et al.,2010) e da piperona em conjunto com o álcool polivinílico (CHANDRASEKAR,2010) no banho de deposição do Zn, sendo constatado que a adição desses aditivos causa a diminuição do coeficiente de textura do plano (002), mas eleva a resistência a corrosão do depósito de Zn.

O Gráfico 24 correspondentes ao difratograma com ausência de gelatina, apresenta a intensidade de pico no plano basal (002) superior a concentração sem gelatina do cloreto de amônio, podendo estar relacionado com a taxa de corrosão. Como explicado anteriormente este pico é o mais importante em relação a taxa de corrosão seguido pelo plano (100).

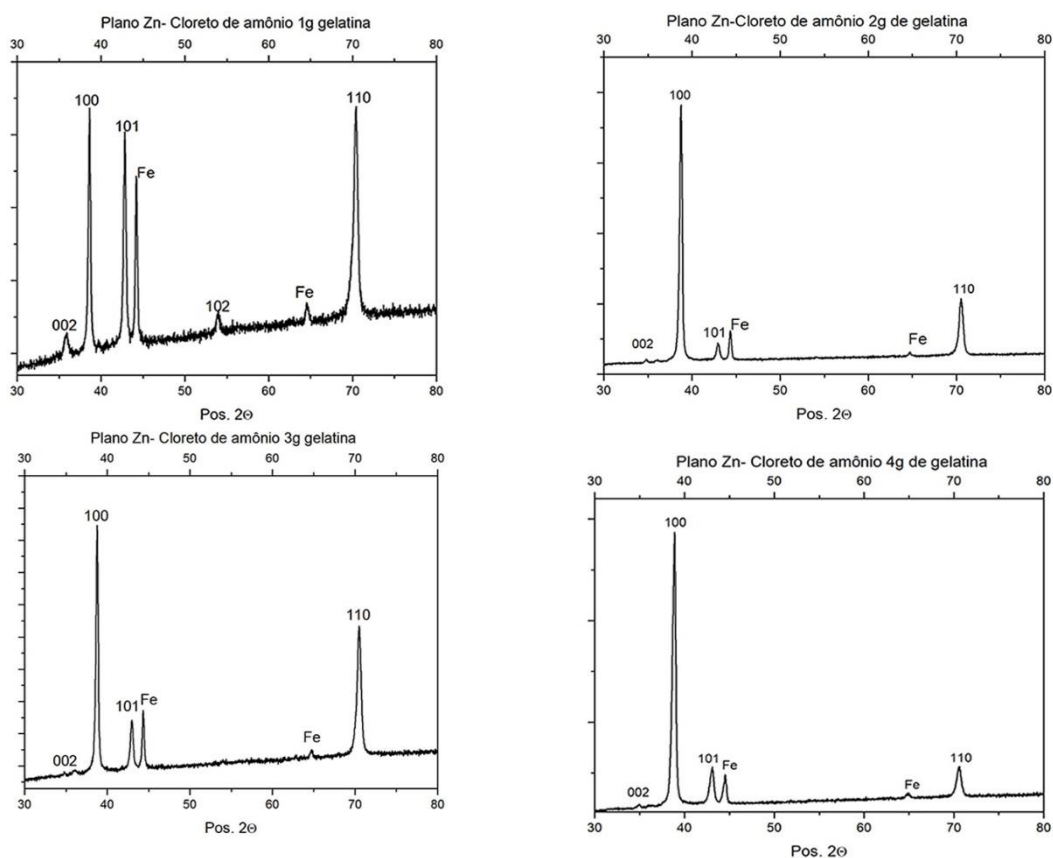
Gráfico 24: Difratograma de Raios-X do depósito de Zn, sem adição de gelatina- Cloreto de amônio cloreto de potássio



No presente trabalho, como pode ser observado no próximo tópico através dos valores do coeficiente de textura relativo, a adição da gelatina no banho contendo cloreto de amônio promove a presença do plano (110), enquanto que nos depósitos de Zn obtidos a partir do banho com cloreto de potássio esse efeito não ocorre. Portanto, é possível que a maior presença do plano (110) causado pela

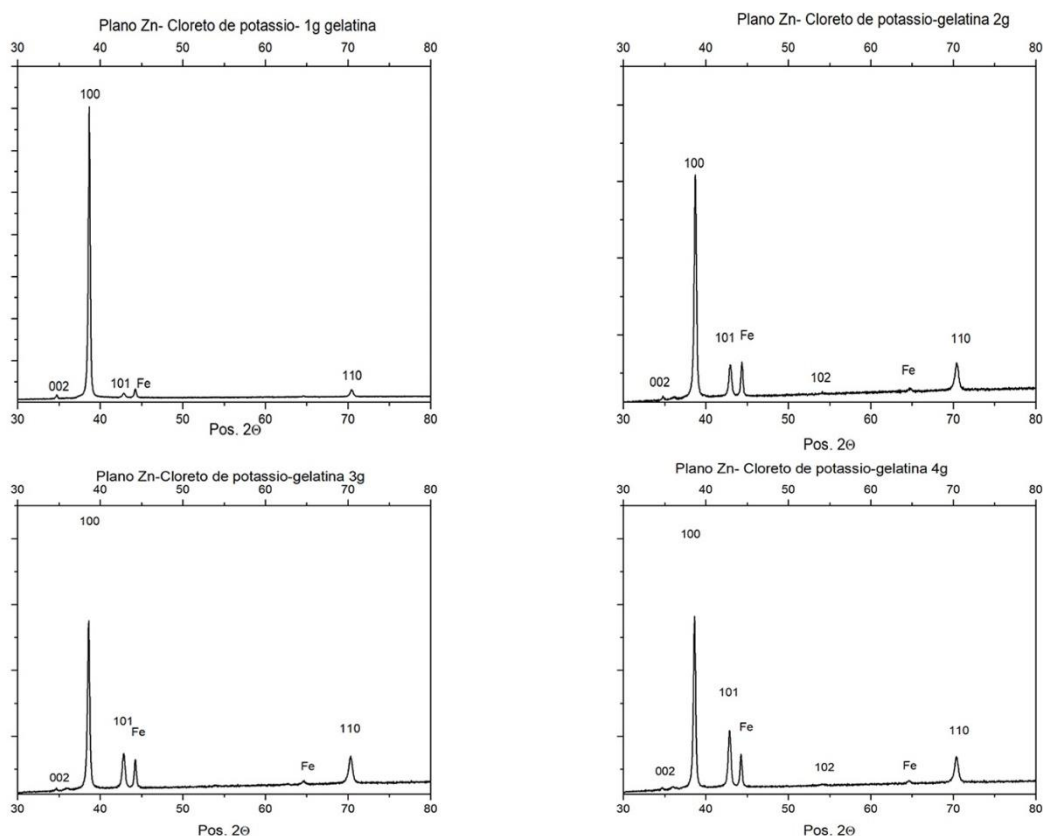
adição da gelatina tenha contribuído para elevar a eficiência da corrente de deposição no banho contendo cloreto de amônio. No entanto, de acordo com os resultados obtidos, com a adição da gelatina nos banhos analisados não há uma correlação direta entre o aumento da concentração desse aditivo e o coeficiente de textura do plano (110), sendo que a adição dos teores de gelatina que proporcionam uma maior eficiência de corrente de deposição (1g/l no banho contendo cloreto de potássio e 2g/l no banho contendo cloreto de amônio), não implicam em uma maior presença do plano (110). Esses resultados indicam, portanto, que outros fatores além da presença do plano (110) influenciaram na eficiência da corrente de deposição, uma hipótese seria a influência do plano (100) favorecer a nucleação dos grãos. É possível que a presença do plano (100) possa ter influenciado na eficiência de deposição, já que no depósito obtido na presença de 1g/l no banho com cloreto de potássio (Gráfico 26). A presença desse plano foi significativamente superior à dos demais depósitos obtidos no banho contendo cloreto de potássio enquanto a presença do plano (110) foi menor.

Gráfico 25: Difratograma de Raios-X do depósito de Zn, com adição de gelatina, 1 a 4 gramas (sequencia esquerda para direita) -Cloreto de amônio



O aumento plano cristalográfico (110), influencia na adsorção da gelatina depósitos de zinco, causando uma impermeabilidade ao depósito, influenciando positivamente na resistência a corrosão podendo então explicar os resultados positivos da gelatina na solução de NaCl como apresentado nos gráficos do cloreto de amônio (Xia, *et al.*, 2015).

Gráfico 26: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn, com adição de gelatina, 1 a 4 gramas (sequencia esquerda para direita) -Cloreto de potássio



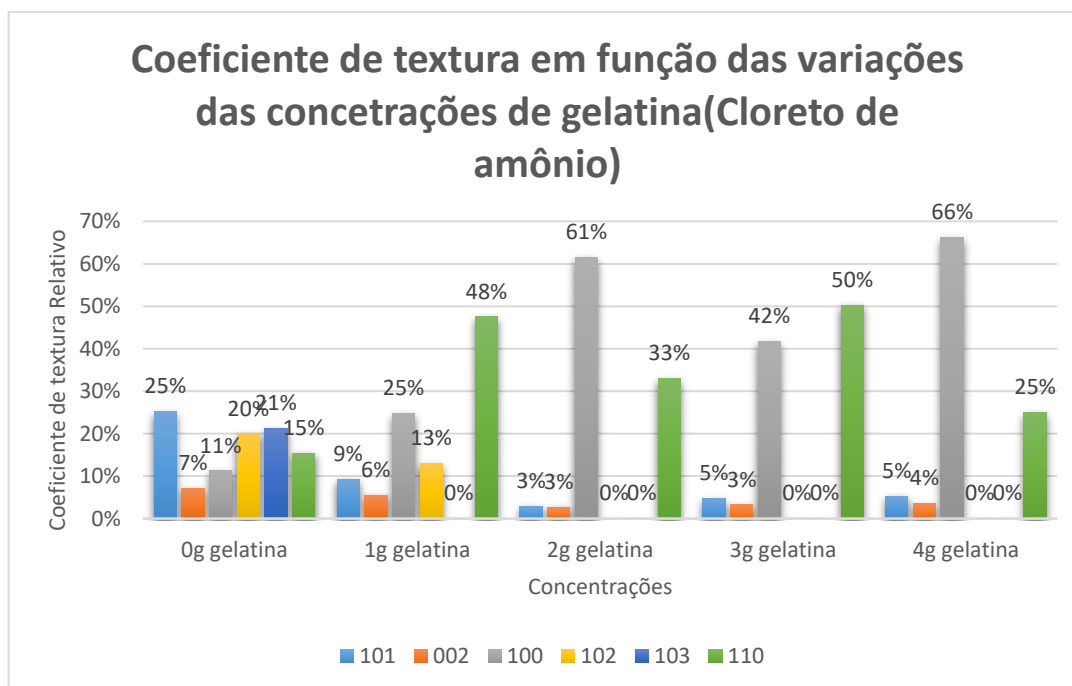
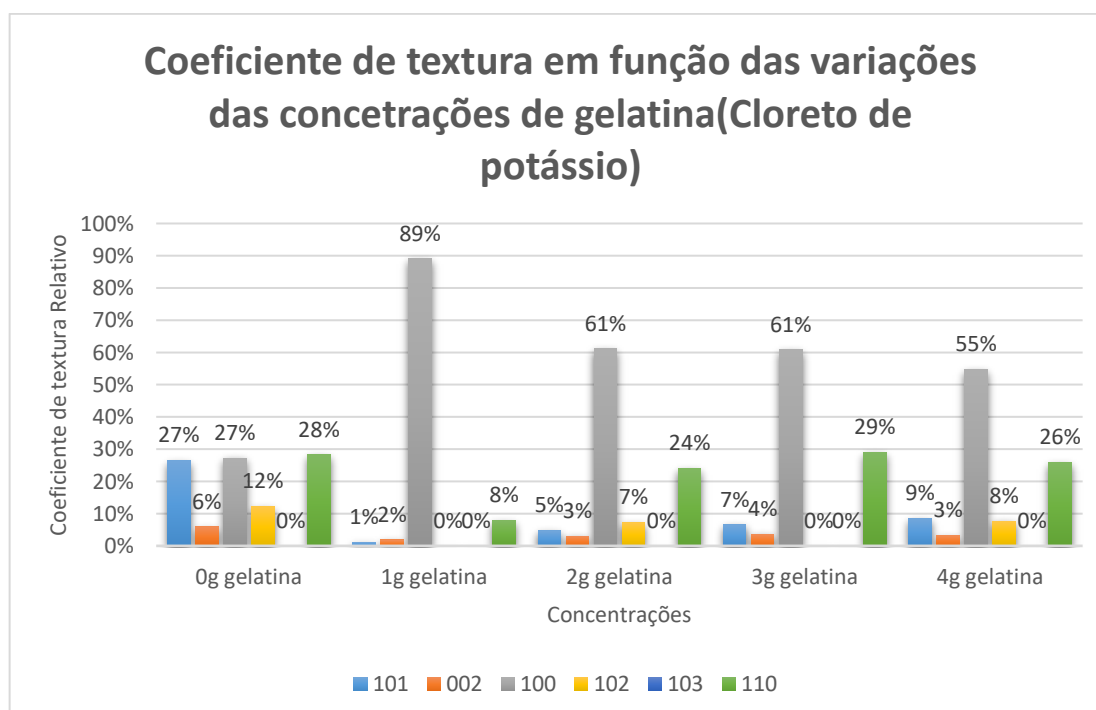
A presença de defeitos no depósito também pode afetar a eficiência da corrente de deposição, sendo que um depósito com menor quantidade de defeitos tende a apresentar uma maior eficiência de deposição, já que os defeitos atuam como sítios ativos para a adsorção de hidrogênio.

A elevação da eficiência de deposição causada pela adição da gelatina, foi devido ao fato desse aditivo ter promovido a presença do plano (110) que apresenta uma menor presença de defeitos (BAIK,2001).

6.3.3 Coeficiente de textura

Com o objetivo de determinar o efeito da adição da gelatina na orientação cristalográfica do depósito de Zn foi calculado o coeficiente de textura (CT,%) dos principais picos presentes nos difratogramas. Um maior valor de CT para um determinado plano indica uma maior presença desse plano no depósito. Os valores desses coeficientes estão reportados no Gráfico 34 e 35. Observa-se através dessa Figura que o plano (103) piramidal deixa de estar presente com a adição da gelatina nos banhos de deposição, enquanto que a presença do plano prismático (100) aumenta com a adição desse aditivo, sendo esse efeito da gelatina constatado em estudo anterior (ABAYARATHNA, et al. 1991).

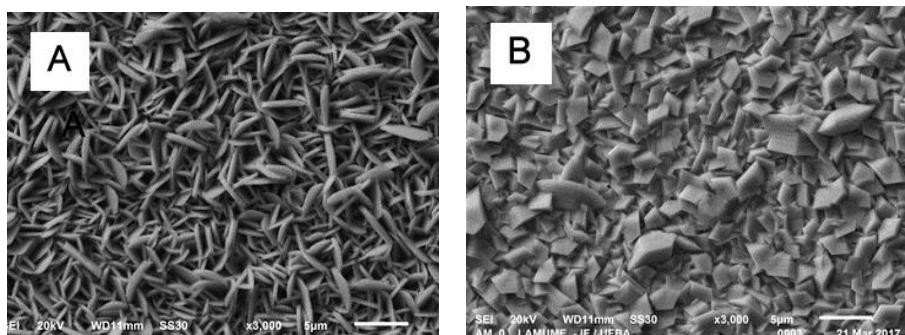
Os valores do coeficiente de textura do plano piramidal (101) e do plano basal (002) diminuem com a adição da gelatina tanto em relação ao banho de deposição contendo cloreto de amônio como em relação ao banho de deposição contendo cloreto de potássio. Em relação ao plano prismático (110) os resultados obtidos indicam que com a adição da gelatina nos banhos contendo cloreto de amônio ocorre a elevação da presença desse plano, no entanto, no banho contendo cloreto de potássio a presença desse plano diminui com a adição da gelatina. A presença de um determinado plano cristalográfico pode afetar o comportamento do depósito de Zn em relação a eficiência da corrente de deposição e a resistência a corrosão, como ocorre respectivamente com os planos (002) e (110), sendo que nos itens 6.1 e 6.3 é analisada a relação entre essas características do depósito e a presença dos planos

Gráfico 27: Coeficiente de textura zinco (Cloreto de amônio)**Gráfico 28:** Coeficiente de textura zinco (Cloreto de potássio)

6.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

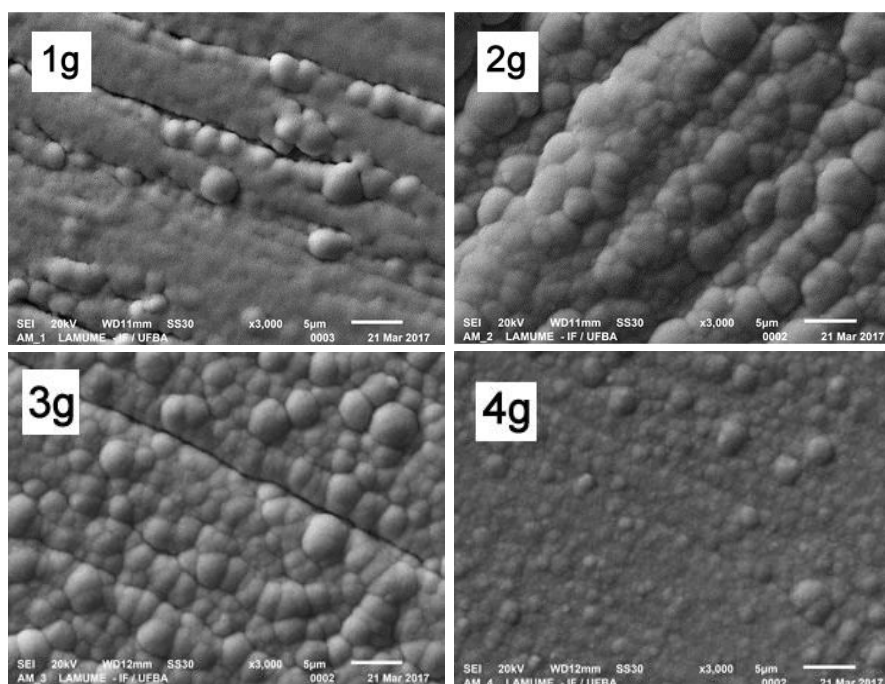
Para melhor visualização da estrutura do zinco em conjunto com a gelatina, foi feita a análise em um microscópio eletrônico. No processo, foi detectado que o banho com cloreto de potássio e amônio, não apenas funcionam com gantes incrementadores de condutividade no banho, seus respectivos corpos de prova sem concentração de gelatina demonstrou uma modificação na estrutura do zinco, depositando o mesmo em formas diferente no substrato, como apresentado na Figura 26 A e B respectivamente.

Figura 25: Depósitos sem gelatina, Figura “A” C. potássio e “B” C. amônio



As micrografias reportadas na Figura 26, indicam que a composição dos banhos de deposição analisados afeta a morfologia do depósito de Zn obtido. Observa-se nessas Figuras que na ausência da gelatina os grãos formados são irregulares em relação ao formato e a dimensão. Já na presença da gelatina os grãos apresentam uma maior regularidade com um formato globular Figura 27.

Figura 26: Estrutura do depósito cloreto de amônio com gelatina



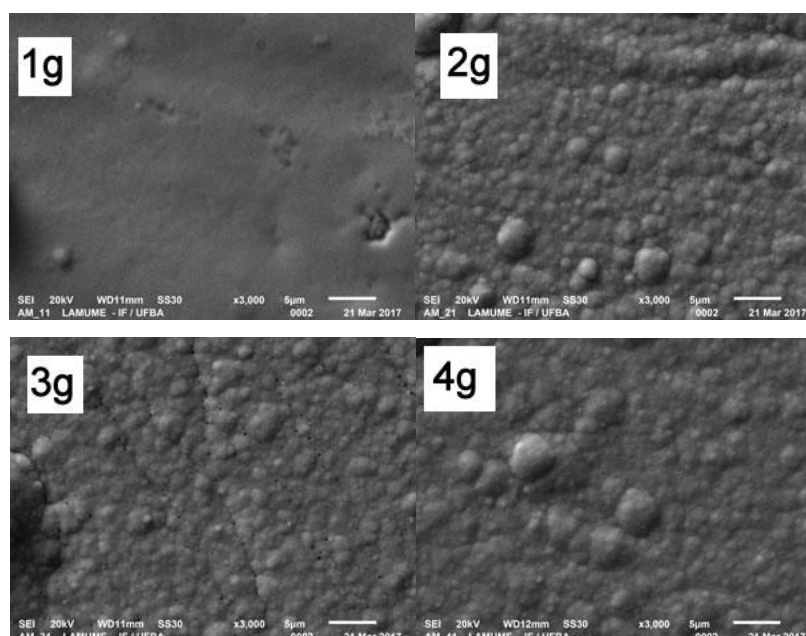
Os depósitos com concentrações de gelatina tiveram alterações em relação a morfologia. Os grãos com a concentração 1g, tiveram poucos glóbulos em relação ao 2g de gelatina, que por sua vez, foi a maior concentração de encapsulamento dos cristais de zinco. A partir da concentração 3, houve um decréscimo da produção de glóbulos.

Portanto segundo as imagens, a concentração de 2g de gelatina gerou uma rede compacta influenciada pela adição ótima de gelatina, porém ao aumentar a concentração esta rede tende a diminuir, juntamente com a resistência a corrosão provavelmente pela existência de trincas devido as tensões geradas pela gelatina em excesso.

Também é observado nas micrografias reportadas na Figura 26, que na ausência da gelatina, o depósito de Zn obtido a partir do banho contendo amônia é mais compacto do que depósito obtido a partir do banho contendo cloreto de potássio. Essa observação demonstra, portanto, que o tipo de banho de cloreto afeta a morfologia do depósito. Através das micrografias observa-se também que com a adição da gelatina o depósito de Zn torna-se mais compacto, sendo esse efeito conhecido na literatura (SOROUR et al., 2015 and SEKAR, et al. 2006)

Em relação a adição dos diferentes teores de gelatina, não está claro como a elevação da concentração da gelatina afeta a morfologia do depósito. A exceção está no depósito obtido a partir do banho com cloreto de potássio contendo 1g/l de gelatina que apresenta uma superfície mais compacta que os demais depósitos (Figura 28). Um depósito mais compacto e com menor presença de defeitos apresenta uma menor área em contato com o meio agressivo o que favorece a resistência a corrosão, sendo que as observações feitas através das micrografias de MEV são relacionados com os resultados de corrosão obtidos no presente trabalho.

Figura 27: Estrutura do depósito banho cloreto de potássio com gelatina



7.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados encontrados pode-se concluir que o estudo de aditivos que influenciam no banho de eletrodeposição é uma área de estudo bastante promissora, porém na prática, necessita de um estudo detalhado para encontrar um ponto em que os aditivos funcionem de forma satisfatória devido a influência de várias variáveis no processo. No caso da gelatina por exemplo, testes preliminares indicam que concentrações superiores a 4g não influenciaram na resistência a corrosão e em alguns testes foi possível observar o aumento da taxa de corrosão.

O banho cloreto de potássio, devido íons do reagente, gerou grande produção de emulsão, apesar de possuir um aumento na concentração 1g de gelatina na eficiência de deposição, houve uma diminuição da eficiência com concentrações maiores de gelatina influenciado pela viscosidade do banho e adsorção da gelatina no depósito de zinco. Testes com cloreto de amônio foram superiores porque não ocorreu esta reação de emulsão e influência da orientação da textura.

Os banhos contendo amônio sem adição de gelatina, além de possuir uma condutividade superior ao banho contendo potássio, proporciona uma compactação dos grãos de zinco, denotando que este aditivo inorgânico não age apenas na condutividade, mas na morfologia também.

A concentração de 1 g de gelatina no banho de KCl foi superior na resistência a corrosão devido ao refino dos grãos provocados pela orientação de planos prismáticos em sua textura, criando um filme compacto e uniforme com um brilho superior aos demais banhos. Outro importante dado encontrado nesta concentração foi o favorecimento do plano prismático (100), correspondente a 82% em sua textura, ele é responsável por uma película passiva resistente a dissolução evidenciada nos ensaios de curva de polarização potenciodinâmica.

A adição de gelatina do banho cloreto de amônio, apresentou uma resistência a corrosão em ambiente contendo halogenetos, sua concentração otimizada foi a de 2g, onde foi constatado uma eficiência deposição superior a todos os banhos, seguido de uma melhor resistência a corrosão, porém em relação a produção de filmes passivo em ambiente alcalino, o resultado com cloreto de potássio contendo 1g de aditivo de gelatina, foi superior devido a presença do plano cristalográfico

(100) mencionado anteriormente.. A adição de gelatina, demonstra pouca variação na resistência da película passiva, excetuando a concentração informada neste parágrafo.

O ensaio de microdureza acusou junto com os resultados do MEV, uma compactação maior dos grãos e um refinamento. O aumento da dureza causado pela adição da gelatina indica que a presença desse aditivo causa o refino de grãos do depósito de Zn. Como a gelatina não apresenta uma dureza superior à do Zn, a única explicação para a elevação da dureza é a de que a gelatina causa a diminuição do tamanho dos grãos de Zn, elevando assim a área de contorno de grãos por volume o que implica em uma maior dificuldade ao movimento das discordâncias, já que o contorno de grãos atua como obstáculo ao movimento desses defeitos, e conseqüentemente na elevação da dureza.

O aumento da dureza do depósito de Zn causado pela adição da gelatina também indica que com a adição desse aditivo tende a ocorrer a elevação da resistência ao desgaste por abrasão do depósito. No entanto, esse efeito deve ser comprovado através de ensaios adequados, o que deverá realizado em um trabalho futuro.

No presente trabalho, como pode ser observado através dos valores do coeficiente de textura relativo, a adição da gelatina no banho contendo cloreto de amônia promove a presença do plano (110), enquanto que nos depósitos de Zn obtidos a partir do banho com cloreto de potássio esse efeito não ocorre. Portanto, é possível que a maior presença do plano (110) causado pela adição da gelatina tenha contribuído para elevar a eficiência da corrente de deposição no banho contendo cloreto de amônia. No entanto, de acordo com os resultados obtidos, com a adição da gelatina nos banhos analisados não há uma correlação direta entre o aumento da concentração desse aditivo e o coeficiente de textura do plano (110), sendo que a adição dos teores de gelatina que proporciona uma maior eficiência de corrente de deposição (1g/l no banho contendo cloreto de potássio e 2g/l no banho contendo cloreto de amônia), não implicam em uma maior presença do plano (110). Esses resultados indicam, portanto, que outros fatores além da presença do plano (110) influenciaram na eficiência da corrente de deposição. É possível que a presença do plano (100) possa ter influenciado na eficiência de deposição, já que no depósito obtido na presença de 1g/l no banho com cloreto de potássio, a presença desse

plano foi significativamente superior aos demais depósitos obtidos no banho contendo cloreto de potássio enquanto a presença do plano (110) foi menor.

Com análise detalhada dos resultados obtidos, pode-se concluir que apesar da concentração de gelatina 2g no cloreto de amônio possuir uma maior resistência a corrosão em testes com cloreto sódico simulando atmosfera marinha, a concentração de 1g de gelatina obteve resultados próximo e em outros testes como a formação de filme passivo em ambientes alcalino por exemplo, foi nitidamente superior, portanto a utilização deste material em ambiente que possua uma variação acentuada de PH, sua utilização é recomendada. No caso de ambiente específicos a utilização vai ser analisada pelos critérios individuais apresentados nos ensaios.

Para trabalhos futuros, será estudado aditivos que atuem sobre a produção de emulsão no banho cloreto de potássio. O principal foco será na diminuição do PH, podendo ser utilizado um ácido que não interfira na cinética de deposição. Estudo preliminares indicam que o PH entre 5 e 7 combinados com os íons de potássio interfere na estrutura molecular da gelatina gerando está emulsão, porem a afirmação carece de mais estudos. Ensaio com Rugosidade superficial e EBSD (cristalografia), serão adicionados a estes trabalhos, com finalidade de um estudo mais elaborado das disposições dos grãos de zinco no substrato.

REFERENCIAS

ABAYARATHNA, D; HALE. E, B; O'KEEFE, T., J.; WANG, Y, M; RADOVIC, D. Effects of sample orientation on the corrosion of zinc in ammonium sulfate and sodium hydroxide solution. *Corrosion Science*, Vol. 32, nº 7, pp 755-768, 1991.

ARAUJO, A.; PANOSSIAN, Z.; LOURENCO, Z., Proteção catódica de estruturas de concreto. *Rev. IBRACON Estrut. Mater*, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 178-193, Apr. 2013

BAIK, D. S.; FRAY, D. J. Electrodeposition of zinc from high acid zinc chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.* 31, 1141-1147. 2001.

BARCELÓ G.; GARCIA E.; SARRET M. and MÜLLER C, "Characterization of zinc/nickel alloys obtained from an industrial chloride bath". *Journal Applied electrochemistry*, vol. 28 (1998), p. 1113

CALLISTER, W. "Ciências e engenharia de materiais: Uma introdução". 4º Edição. LTC (2008).

CASTRO FILHO, R. F. "Estudo de eletrodepósitos, na presença de ácido fórmico, em relação à resistência à corrosão". Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal da Bahia, 2015.

CHIAVERINI, V. "Tecnologia mecânica", volume 2.2ª Edição. McGRAW-Hill (1976).

DINI, J., W., *Electrodeposition – The materials science of coating and substrates*. Saddle River: Noyes Publications, 367p, 1993.

DUTRA, A.; NUNES. L. "Proteção Catódica", 4º Edição. Interciência (2006).

FASHU C. D.; WANG J.P.; "Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent". *Surface & Coatings Technology*, v. 24, p. 34–41, 2014.

FERRANTE, M., *Seleção de Materiais*, Editora da UFSCar, São-Carlos, S.P., 1996

FOGUEL, M., ULIANA, C., TOMAZ, R. U., MARQUES, P., YAMANAKA, P., HIDEKO A. P. FERREIRA, A. Evaluation of the CDtrode cleaning constructed from gold recordable CD/galvanoplasty tape. *Eclética Química*. 34. 59-66, 2008.

FRATESI, R., ROVENT, G. I, Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production, *Surface and Coatings Technology*, Volume 82, Issues 1–2, 1996.

GARCIA J. R; SILVA F. L. G.; SENNA L. F.; LAGO D. C. B. "Metodologia da Superfície de Resposta na Avaliação do Efeito de Aditivos nas Propriedades Anticorrosivas de Revestimento de Liga Cu/Zn". 16a SEMIC, UERJ (2007).

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

GENTIL, V. "Corrosão", 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

- HANLEY, H., R. The story of zinc. *Journal of Chemical Education*, V.10 p.600, 1993
- HASEGAWA, R., *Glassy Metals: Magnetic, Chemical and Structural Properties*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
- HASIJA V., GHOSH S., MILLS M. J., JOSEPH D. S. Deformation and creep modelling in polycrystalline Ti-6Al alloys. *Acta Mater.* 51, 4533–4549, 2003.
- MASSON, J.C. S., *Corrosion Protection: Principes Fondamentaux*, First ed., Masson, Paris (1995).
- JESUS, M. D. Efeito do glicerol como aditivo para resistência à corrosão de revestimento de zinco obtido através de eletrodeposição. Dissertação de mestrado – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, p.82, 2015.
- KARAHAN, I. H.; ÇETINKARA, H. A.; GÜDER, H. S. "Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in presence of gelatin as additive". *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 86, Number 3, (2008), p. 157-161.
- LINS, V., F., C.; ABELHA, R.; CASTRO, M., M., R.; SOUZA, M., M., D., MORAES, L., L., ARAUJO, C., R., MATENCIO, T. Effect of iron on energy consumption and current efficiency of zinc electrowinning from sulfate solutions. *Tecnol. Metal Mater. Miner.* São Paulo, V.7, n1-2, pp 61-67. 2010.
- MACKINNON, D., J., MORRISON, R., M., The effects of antimony and glue on zinc electrowinning from Kidd Creek electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry* v.20 728-736, 1990.
- MARTINS, D. F. Estudo de Banhos Ácidos para Substituição de Banho Alcalino Cianídrico na Eletrodeposição de Zinco sobre Pregos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2009.
- MENDES, T.C., Desenvolvimento e aplicação de líquidos iônicos na extração e eletrodeposição de metais: Estudo de caso da recuperação eletrolítica de Cobre proveniente de resíduo sólido industrial. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Florianópolis. 2013
- M.C. LI, JIANG, L.L., ZHANG; W.Q., QIAN, Y.H., LUO S.Z., SHEN, J.N., Electrodeposition of Nanocrystalline Zinc from Acidic Sulfate Solutions Containing Thiourea and Benzalacetone as Additives', *J. Solid-State Electrochemist.* 11 pp 549-553. 2007
- NACE. 'Corrosion Engineer's Reference Book'. 3° Edição (2002) p 111.
- OLIVEIRA, E., CARLOS I., 'Voltammetric and Morphological Characterization of Zinc Electrodeposition from Acid Electrolytes Containing Boric-Polyalcohol Complexes', *J. Appl. Electrochemist.* (2008) 1203-1210.
- PARTASARADHY, N.V., *Practical Electroplating Handbook, first ed.*, Prentice-Hall, New Jersey, 1989

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

RAO, V., CHITHARANJAN, A., HEGDE, K., A Nanofabricated multilayer coatings of Zn-Ni alloy for better corrosion protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol.49(6), pp.693-698, 2013

Review of Fish Gelatin Extraction, Properties and Packaging Applications - Scientific Figure on Research Gate. Available from: https://www.researchgate.net/Typical-strand-chemical-structure-of-gelatin-Another-considerable-functional-property-of_fig2_309644509 [accessed 11 Feb 2018]

RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; SOUSA, C., A., C.; ALMEIDA, F., C., R., CUNHA, M., P., T.; LOURENÇO, M. Z.; HELENE, P., *Corrosão Em Estruturas de Concreto Armado - Teoria, Controle e Métodos de Análise*, Rio de Janeiro, Ed. Campus. 2014

SANTOS, F., R., Estudo comparativo da Resistencia à corrosão de eletrodepósito de zinco obtidos em banho de cloreto com aditivos e em banho de sulfato/cloreto sem aditivo. Dissertação de mestrado, instituo de pesquisa do Estado de São Paulo, p. 158, 2016

SEKAR, R; JAYAKRISHNAN, S, Characteristics of zinc electrodeposits from acetate solutions *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.36 (5), pp.591-597, May 2006

SIMAS, R. Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto.p.148. Dissertação de mestrado – Pós-graduação em Engenharia de recursos hídricos. Universidade Federal do Paraná, 2007.

SCHWEITZER PHILIP A. P.E. *Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring*. CRC Group 2006.

SOROUR, NABIL; ZHANG, WEI; GHALI, EDWARD; HOULACHI, GEORGES, A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation) *Hydrometallurgy*, August 2017, Vol.171, pp.320-332

SOUZA, C. A. C.; KURI, S. E.; SOARES, M. E. Characteristics of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin. *Materials Science and Engineering A*, Holland, v. 402, p. 16-21, 2005.

XIA, Z., YANG, S., TANG, M. Nucleation and growth orientation of zinc electrocrystallization in the presence of gelatin in Zn (ii)-NH₃-NH₄Cl-H₂O electrolytes. *Royal Society of Chemistry*. Article online, 2015

ZHANG, O.; HUA, Y. *Handbook of Surface and Interface Analysis*, second ed., CRC Press, Boca Raton, London, 2009

ZHANG, XIAOGE GREGORY. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Plenum Press, 1996.