

EFEITO DO ÁCIDO FÓRMICO EM REVESTIMENTOS DE ZINCO OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA

C. LOPES¹, M DAVID¹ e C. SOUZA¹

¹ Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: carolinalops@gmail.com

RESUMO

Os depósitos de zinco obtidos a partir de eletrodeposição são amplamente utilizados com o objetivo de proteger substratos de aço contra a corrosão. Geralmente são adicionados ao banho de deposição do Zn vários aditivos para melhorar determinadas características do depósito. Até onde se sabe não há na literatura informações sobre o efeito do ácido fórmico na resistência à corrosão de um depósito de Zn. Por ser um aditivo ácido, fez-se o uso da ciclo-hexilamina, para que o banho eletrolítico continuasse com pH igual ao usado comercialmente, em torno de 5. O presente trabalho analisa o efeito da adição do ácido fórmico na resistência a corrosão de um eletrodepósito de Zn obtido através de deposição galvanostática. Os resultados obtidos através de ensaios de eficiência, voltametria cíclica e difração de raios X mostraram que a adição de ácido fórmico pode ser promissora no combate a corrosão de materiais.

Palavras-chave: Corrosão, eletrodeposição, zinco, aditivo.

1. INTRODUÇÃO

A deposição eletroquímica de Zn ainda atrai muita atenção. A maioria dos estudos sobre a deposição de Zn está relacionada com eletrodeposição da liga à base de Zn. A deposição do zinco por eletrodeposição, processo esse conhecido como galvanização, é um dos processos industriais mais utilizados na proteção contra a corrosão de ligas ferrosas (8).

O depósito de Zn, assim como de suas ligas, além de atuar como uma barreira na proteção contra a corrosão do substrato, atua também como anodo de sacrifício do substrato de aço, permitindo a sua proteção catódica. Esse efeito ocorre, pois, o depósito de Zn ou de sua liga, por ser menos resistente à corrosão que o substrato de aço, causa a redução do substrato e, portanto, a sua proteção contra a corrosão. No entanto, o depósito de Zn apresenta uma baixa resistência à corrosão, tornando uma curta vida útil em ambientes agressivos, como ocorre com a atmosfera marinha. (9; 1)

Portanto, para elevar a vida útil do depósito de Zn são adicionados outros elementos como Ni, Fe, Mo, e Sn, que apresentem maior resistência à corrosão e/ou melhorem a resistência à corrosão do Zn. Contudo, depósitos envolvendo elementos nobres do ponto de vista de proteção corrosiva como o níquel, encarecem a aplicação o que limita seu uso. Assim, a avaliação de novos aditivos para aumentar a eficiência de eletrodeposição e a resistência à corrosão do depósito de Zn é de grande interesse (2; 10; 13).

O ácido fórmico é um composto orgânico usado como componente em banhos de deposição. Já foi verificado que a presença de carbono aumenta a resistência à corrosão de um teor de Cr eletrodepositado, independentemente do seu efeito amorfizante (4). Também foi constatado que a adição do ácido fórmico eleva a resistência a corrosão dos depósitos da liga Zn-Ni. (11). Porém na literatura não existe informação do efeito deste composto sobre as características do depósito de Zinco.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da adição do ácido fórmico ao banho de deposição na eficiência do revestimento. Para tal, ensaios de eficiência de deposição, voltametria cíclica e difração de raios X foram realizados para garantir o efeito benéfico da adição do ácido fórmico.

2. METODOLOGIA

Neste trabalho foram utilizadas ligas de aço AISI 1020, como matéria prima para o preparo dos substratos. Foram utilizados dois modelos de substrato. O de face retangular que consiste numa área de aço carbono que varia entre 6 e 8 cm² aproximadamente, neste modelo trabalha-se com duas faces expostas para deposição. O contato entre o cabo e o aço carbono foi feito por meio de solda a base de liga Sn-Pb. O ponto de solda foi recoberto com resina epóxi. O modelo de face retangular foi usado para o ensaio de difração de raios X. O segundo modelo era o de face circular com área de 2,01 cm² também ligados a um cabo de contato pela solda a base de liga Sn-Pb. Em seguida passaram por processo de embutimento em resina de poliéster, visando expor apenas uma face ao processo de eletrodeposição. O corpo de prova tipo 2, foi utilizado nos ensaios de Eficiência e voltametria cíclica. A figura 1 fica demonstrado os dois modelos de substrato utilizados neste trabalho.

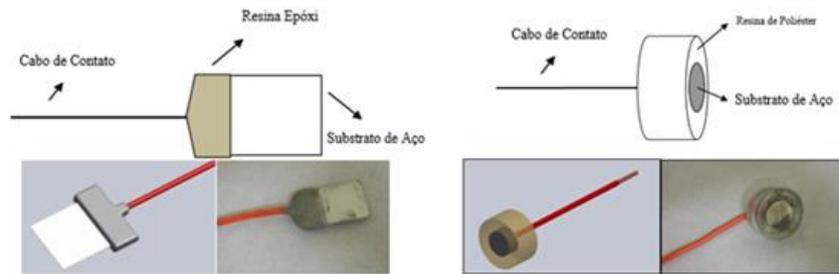


Figura 1- Modelo de substratos utilizados nos ensaios.

Antes de ser imerso ao banho eletrolítico, a superfície do substrato de aço carbono foi polida com lixas de carbetto de silício, de granulometria variando de 400 a 1200 mesh e, logo após, lavados com água destilada, álcool e água destilada novamente, para remover impurezas que pudessem comprometer a estrutura do depósito, em seguida, enxutos com papel toalha.

O banho (7) utilizado para eletrodeposição do zinco possui característica levemente ácido e é composto de três reagentes com graus de pureza P.A., cada um cumprindo seu papel com o objetivo de melhorar a performance do depósito formado na superfície do substrato. São eles: Cloreto de Zinco P.A. ($ZnCl_2$) disponibiliza os íons de zinco no banho de deposição, Cloreto de Potássio P.A. (KCl) aumenta a condutividade do meio e favorecer a passagem da corrente elétrica e Ácido Bórico P.A. (H_3BO_3) auxilia na estabilidade do meio eletrolítico, mantendo o pH em torno de 5.

O banho de eletrodeposição foi preparado com 1l de água destilada e reagentes pesados em balança analítica digital, da marca ACCULAB modelo ALC-210.4. As quantidades de reagentes utilizadas podem ser vistas na Tabela I.

Tabela I – Quantidade de reagentes utilizados no preparo do banho eletrolítico.

Reagente	Quantidade utilizada (g)
Cloreto de Zinco	13,63
Cloreto de Potássio	208,768
Ácido Bórico	19,7856

Foram medidos o pH com e sem aditivo. A medida de pH dos banhos preparados foi realizada utilizando o pHmetro de bancada HI 9321, da *Ihanna Instruments*, previamente calibrado. A Tabela II indica as concentrações de ácido fórmico adicionadas ao banho, sendo que estas concentrações foram escolhidas com base no estudo realizado com o mesmo aditivo no banho de eletrodeposição do Zinco (11) e o pH medido para cada teor.

Tabela II – Teor de ácido fórmico adicionado e seus respectivos valores de pH.

Experimento	Teor de ácido fórmico utilizado	pH
1	0,00 mol/l	5
2	0,03 mol/l	2,8
3	0,07 mol/l	2,68
4	0,13 mol/l	2,51
5	0,2 mol/l	2,35
6	0,4 mol/l	2,17
7	0,53 mol/l	1,96

Já foi comprovado em trabalhos anteriores (11) que a resistência a corrosão é beneficiada com diminuição do pH do banho, porém já se sabe que índices muito baixos de pH também podem levar a um processo conhecido como fragilização por hidrogênio o que favoreceria a corrosão. Diante do que foi visto em tais trabalhos, estabeleceu-se que a quantidade máxima de ácido fórmico para que não houvessem tais problemas as quantidades de ácido fórmico utilizadas nesse trabalho estão expostas na tabela a seguir, além das quantidades de ciclo-hexilamina para que o pH do banho retornasse ao seu valor, em torno de 5, como nos banhos comerciais.

Tabela III – Quantidade de ciclo-hexilamina adicionada ao banho e seus respectivos valores de pH.

Teor de aditivo	Quantidade de ciclo-hexilamina	pH
0,03 mol/l	0,9 ml	5,06
0,07 mol/l	1,3 ml	5,03
0,13 mol/l	1,5 ml	5,01
0,2 mol/l	1,7 ml	5,01

O processo de eletrodeposição foi realizado utilizando o esquema de uma célula eletrolítica. Onde uma fonte de marca HP modelo 6181C de tensão ajustável atua promovendo o fluxo de corrente elétrica pelo circuito. Esta fonte se conecta a um multímetro de marca Minipa modelo ET-2082B, que por sua vez se conecta ao catodo - substrato de aço carbono e ao anodo - eletrodo de grafite, os quais são imersos no banho eletrolítico, fechando o circuito, como é ilustrado pela figura 2.

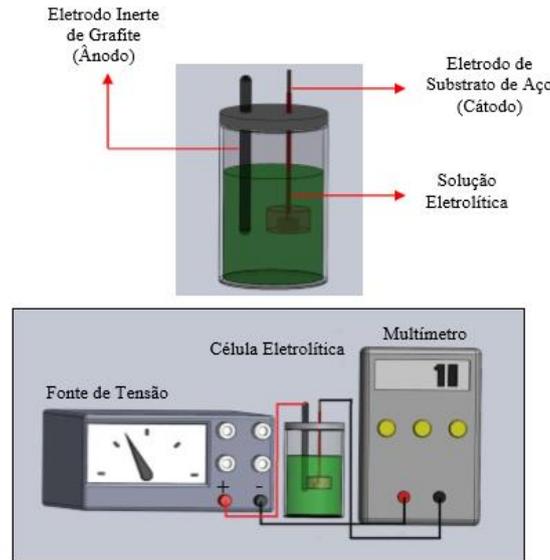


Figura 2 – Esquema da célula eletrolítica usada na obtenção do eletrodepósito.

O tempo necessário para eletrodepositar uma determinada massa de substância em um processo de eletrólise é obtida de acordo com a Lei de Faraday que é baseado na equação (A) (6).

$$t = \frac{m \cdot v \cdot k}{A \cdot i} \quad (A)$$

Onde A é a massa atômica do elemento (g/mol), i é a corrente transportadora (A), m é a massa teórica do revestimento (g), v é a valência do elemento (+ 2 para o Zn), k é a constante de Faraday (C/mol) e t o tempo (s).

A massa teórica a ser depositada, por sua vez é encontrada de acordo com a Equação (B).

$$m_{teórica} = e \cdot A \cdot D_{revestimento} \quad (B)$$

Onde $m_{teórica}$ é a massa teórica do depósito (g), e a espessura do depósito (mm), A é a área a ser depositada (mm²) e $D_{revestimento}$ é a densidade do depósito (g/mm³).

A espessura dos eletrodepósitos foram fixados anteriormente em 5µm e o período calculado foi de 17min e 53seg. A corrente utilizada na eletrodeposição foi obtida multiplicando as respectivas áreas (em cm²) dos corpos de prova pela densidade de corrente que era de 10 mA/cm². Após a eletrodeposição, os corpos de prova foram cortados e lavados com álcool etílico, água destilada, secos e pesados em balança analítica. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata para cada concentração do aditivo, ácido fórmico.

2.1. Eficiência de deposição:

O cálculo da eficiência do processo de eletrodeposição galvanostática foi obtido através da diferença da massa teórica calculada do eletrodepósito e da

massa real obtida do eletrodepósito, nas diversas variações de teores do aditivo, conforme a equação abaixo:

$$\% \text{ eficiência} = \left(\frac{m_D}{m_t} \right) * 100 \text{ (C)}$$

Onde: m_t é a massa teórica a mesma calculada no ensaio de perda de massa pela equação (B) e m_D é a massa obtida por meio da diferença da massa do substrato antes e após a eletrodeposição. Este ensaio foi realizado com o auxílio de uma balança analítica digital da marca ACCULAB modelo ALC-210.4. Os corpos de prova foram pesados antes da eletrodeposição e após a realização do procedimento.

2.2. Voltametria cíclica:

As curvas potenciodinâmicas foram obtidas por meio do Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 100 controlado pelo software NOVA 1.7, com potencial inicial de -1,5 V finalizando no potencial de 1,0 V. A velocidade de varredura foi de 10 mV/s. O eletrodo de referência foi o de Calomelano Saturado (ECS, Hg/Hg₂Cl₂), o contra eletrodo de grafite e o eletrodo de trabalho o substrato em aço carbono contendo o revestimento de zinco obtido por meio da eletrodeposição em banhos contendo diferentes teores de ácido fórmico. O meio corrosivo foi a solução de NaOH 2,0mol/L.

2.3. Difração de raios-X:

Para avaliar a cristalinidade e comparar os depósitos obtidos com diferentes teores de ácido fórmico e com o depósito sem aditivo, utilizaram-se difratogramas obtido através de um Difrátômetro de Raios-X marca SHIMADZU modelo XRD-6000, com radiação CuK α (40 kV e 40 mA). A faixa do ângulo 2 θ utilizada para identificar os picos para todas as análises foi entre 5 – 80 graus.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Efeito da adição do ácido fórmico na eficiência de deposição galvanostática do Zn.

Foi realizado o teste de eficiência de deposição galvanostática dos depósitos de Zinco com adição em diferentes teores de ácido fórmico e em triplicata. Na Tabela IV está apresentada as medidas de eficiência para cada teor de ácido fórmico no banho de deposição com seus respectivos valores máximo, mínimo e médio de cada eficiência, além do desvio padrão, sendo que as deposições foram realizadas a partir de banhos contendo o mesmo pH (pH=5).

Tabela IV: Efeito do ácido fórmico na eficiência de deposição do Zn

Ácido Fórmico	% E Máx	% E Min	% E Média	Desvio Padrão
0 Mol/l	87,91945	85,12836	86,523902	1,139459199
0,03 Mol/l	87,91945	86,5239	87,454267	0,657867075
0,07 Mol/l	89,315	87,91945	88,849814	0,657867075
0,13 Mol/l	90,71054	87,91945	89,314996	1,139459199
0,2 Mol/l	90,71054	89,315	90,24536	0,657867075

Os resultados mostram que a adição de ácido fórmico no banho de deposição eleva a eficiência de deposição, sendo que a eficiência de deposição aumenta com a elevação da concentração do ácido fórmico. Com a adição do ácido fórmico no banho de deposição e a consequente diminuição pH a eficiência de deposição tende a aumentar devido a elevação da condutividade do banho. No entanto, as deposições foram realizadas a partir de banhos contendo o mesmo pH, o que indica que a presença do ácido fórmico aumenta a eficiência de deposição independente do pH.

A elevação da eficiência de deposição é um fator importante na redução dos custos de um processo industrial de eletrodeposição. É possível que a presença do ácido fórmico no banho de deposição possa ter inibido a reação de despreendimento de hidrogênio. Também é possível que a adição do ácido fórmico possa ter afetado a difusão dos cátions de Zn para a superfície do substrato. No entanto, estudos posteriores como a análise da morfologia dos depósitos através de microscopia eletrônica, serão realizados para que o efeito da adição do ácido fórmico na eficiência da deposição galvanostática possa ser esclarecido.

3.2. Análise do efeito da adição do ácido fórmico no filme passivo do depósito de Zn através da obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica.

A figura 3 mostra as curvas de polarização dos depósitos de Zn depositados a partir de banhos de deposição contendo diferentes concentrações de ácido fórmico, sendo essas curvas obtidas em uma solução 2 mol/l de NaOH. Essas curvas indicam a ocorrência de três processos distintos que acontecem na superfície do revestimento de zinco ao longo da varredura, são eles: dissolução ativa, passivação e a transpassivação. Na região I da Figura 3 ocorre inicialmente a dissolução ativa do depósito, pois como pode se observar há um aumento da densidade de corrente com a elevação do potencial na direção anódica até um pico (p1), a partir do qual

forma-se um filme passivo levando a inibição da dissolução que compreende a região II, denominada de região passiva. A presença desse filme inibe o processo de dissolução do metal resultando na diminuição acentuada da densidade de corrente a partir deste valor de potencial. O pico p1 é denominado de pico de transição ativo/passivo. Na região III observa-se que a densidade de corrente e consequentemente o processo de dissolução volta a aumentar significativamente devido o rompimento do filme passivo, consequência da aplicação de potenciais anódicos maiores. Essa região é conhecida como transpassiva, e o potencial a partir do qual passa a ocorrer a elevação significativa da densidade de corrente é conhecido como potencial de transpassivação.

Observa-se na figura 3, que na região passiva que a densidade de corrente correspondente a curva do depósito obtido na ausência do ácido fórmico é um pouco inferior à das curvas correspondentes aos depósitos contendo ácido fórmico. No entanto, o potencial de transpassivação não praticamente afetado pela adição do ácido fórmico. Um potencial de transpassivação mais elevado indica a presença de um filme passivo mais protetor, que requer uma energia mais elevada para dissolver. Portanto os resultados obtidos indicam que a adição do ácido fórmico não altera significativamente a capacidade protetora do filme passivo. Em um trabalho anterior (5), foi constatado através de ensaios de perda de massa e da determinação da resistência de polarização que a adição do ácido fórmico no banho de deposição eleva a resistência a corrosão do depósito de Zn. De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, esse efeito não está relacionado com a capacidade protetora do filme passivo, mas provavelmente com alteração na estrutura do depósito, o que será discutido no item 3.3.

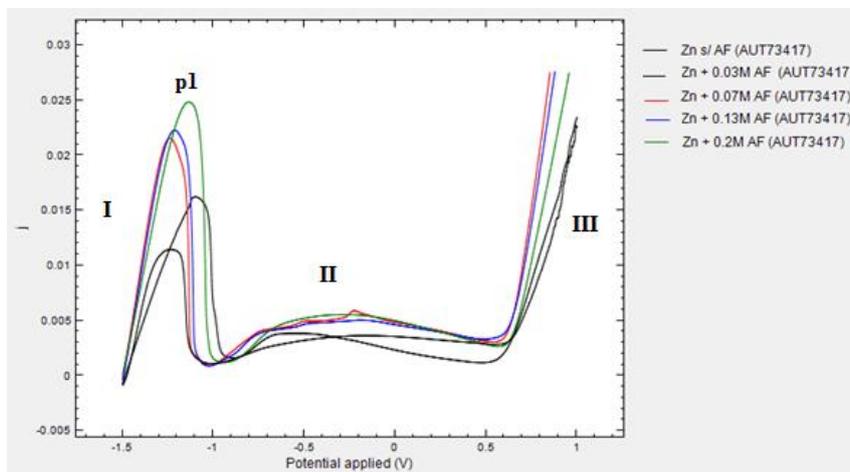


Figura 3- Curvas de polarização potenciodinâmica dos depósitos de Zn

3.3. Efeito da adição do ácido fórmico na estrutura do depósito de Zn

Por fim, foi feita a análise de difração de raios X. Na figura 4 (a, b, c, d, e) estão apresentados os Difratomogramas de Raios-X dos depósitos de Zn na ausência e presença de (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; mol/L) de ácido fórmico no banho de deposição, respectivamente.

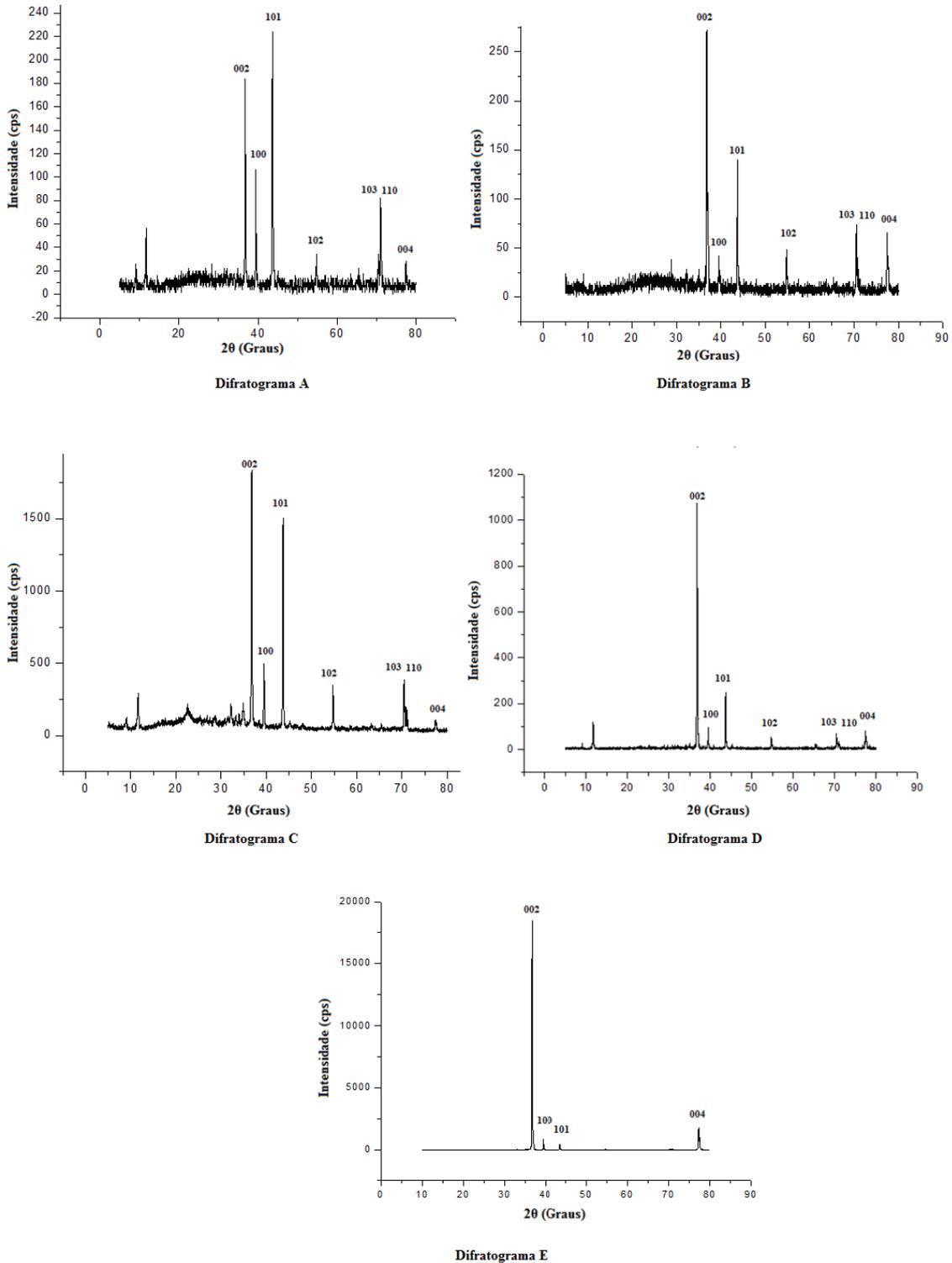


Figura 4: Difratomogramas do depósito de zinco com e sem ácido fórmico.

Nesses difratogramas, observa-se a presença de picos finos de difração, que são característicos da estrutura cristalina. Essa observação indica, portanto, que a adição do ácido fórmico não causou a amorfização dos depósitos, mantendo a estrutura cristalina, embora o ácido fórmico possa ter introduzido carbono nos depósitos, que apresenta um efeito amorfizante. A mudança de estrutura cristalina para amorfa pode aumentar a resistência à corrosão em presença de elementos passivantes, como ocorre com o Ni (3). No entanto, no presente caso, os resultados mostram que a adição de ácido fórmico não promoveu a formação da estrutura amorfa. Tem sido observado (12) que a deposição de alta densidade de corrente provoca a decomposição do ácido fórmico em banho de deposição e, como consequência, o carbono é incorporado no revestimento de Cr. No entanto, a condição de deposição não foi suficiente para o carbono ter incorporado nos revestimentos de Zn em quantidades necessárias para promover a presença da estrutura amorfa. Porém, os resultados mostram que a adição do ácido fórmico não altera a estrutura cristalina dos depósitos de Zn, apesar de possuir carbono na estrutura do ácido fórmico. Esses resultados indicam, portanto que o efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão do depósito não está relacionado com o efeito da presença desse aditivo na estrutura dos depósitos.

Observa-se nos difratogramas representados na figura 3, que com a adição do ácido fórmico aumenta a intensidade do pico correspondente ao plano basal [002] em relação aos demais picos. Esse plano apresenta um nível de empacotamento superior ao dos demais planos presentes no depósito e conseqüentemente uma maior presença desse plano contribui para elevar a resistência à corrosão do depósito. Portanto, os resultados obtidos indicam que a adição do ácido fórmico ao promover a presença do plano [002] contribui para elevar a resistência à corrosão do depósito de Zn. A formação de um depósito mais compacto diminui a área superficial do depósito em contato com o meio corrosivo tornando-o assim mais protetor contra a corrosão.

4. CONCLUSÃO

A adição de ácido fórmico no banho de deposição eleva a eficiência de deposição do Zn, sendo que a eficiência de deposição aumenta com a elevação da concentração do ácido fórmico.

As curvas de polarização potenciodinâmica indicam que a adição do ácido fórmico no banho de deposição não afeta significativamente a capacidade protetora do filme passivo do depósito de Zn

Através da análise por difração de raios-X é constatado que a adição do ácido fórmico aumenta a presença do plano basal [002], o qual tende a favorecer a resistência a corrosão do depósito de Zn.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ABOU-KRISHA M. M.; ASSAF F. H.; EL-NABY S. A. "Electrodeposition and characterization of zinc–nickel–iron alloy from sulfate bath: influence of plating bath temperature". *J. of Sol. St. Elect.*, (2008).
- (2) HAMMAMI O.; DHOUBI L.; TRIKI E. "Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution". *Surf. & Coat. Tech.*, v. 203, Issue 19, (2009), p. 2863-2870.
- (3) HASEGAWA R. "Glassy Metals: Magnetic, Chemical and Structural Properties". CRC Press, Boca Raton, (1983).
- (4) KANG J.C.; LALVANI B. "Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys". *J. of Appl. Elect.*, vol. 25 (1995), p.376.
- (5) LOPES C. L.; DAVID M. J.; SOUZA C. A. "Estudo do efeito da adição de ácido fórmico em depósitos de Zinco obtidos por eletrodeposição galvanostática". *INTERCORR* (2016).
- (6) 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.
- (7) MORÓN, L.E.; MÉNDEZ, A.; CASTAÑEDA, F.; FLORES, J. G.; ORTIZ-FRADE, L.; MEAS, Y.; TREJO, G. "Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure". *Surf. & Coat. Tech.*. v. 205, (2011), p 4985-4992.
- (8) NETO P. L.; SOUSA A. O.; NOGUEIRA M. I. C.; COLARES R. P. "Estudos da Corrosão de Eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em Meio de Cloreto e de Sulfato". 6º COTEQ, 22º CONBRASCOR (2002).
- (9) ORDINE A.P.; DÍAZ S.L.; MARGARIT I.C.P.; MATTOS O.R. "Zn–Ni and Zn–Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties". *Elect. Acta*. v. 49, (2004), p. 2815–2823.
- (10) PANAGOPOULOS C.N.; GEORGIU E.P.; AGATHOCLEOUS P.E.; GIANNAKOPOULOS K.I. "Mechanical behaviour of Zn–Fe alloy coated mild steel". *Mat. & Des.*, v. 30, Issue 10, (2009), p. 4267-4272.

- (11) 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 carbono steel." *Surf. & Coat. Tech.*, v. 206 (2012) p 2927–2932.
- (12) SURYANARAYANA C.; NORTON M.G.. "X-Ray Diffraction — A Practical Approach". Plenum Press, New York (1998), p. 207-221.
- (13) SZCZYGIEL B.; LASZCZYŃSKA A.; TYLUS W. "Influence of molybdenum on properties of Zn–Ni and Zn–Co alloy coatings". *Surf. and Coat. Tech.*, v. 204, Issues 9-10, (2010), p.1438-1444.

ACID FORMIC EFFECT IN ZINC COATINGS OBTAINED BY GALVANOSTATIC DEPOSITION

ABSTRACT

Zinc deposits obtained from electrodeposition is widely used for the purpose of protecting steel substrates from corrosion. They are generally added to Zn deposition bath many additives for improving certain characteristics of the deposit. As far as is known there is no information in literature about the effect of formic acid in corrosion resistance of a Zn deposit. Because it is an acid additive, it has the use of cyclohexylamine, in order for the electrolytic bath continue with a pH equal to the one used commercially, around 5. The main goal of this study is analyze the effect of the formic acid addition in the corrosion resistance of an Zn electrodeposition obtained by galvanostatic deposition. The results obtained by performance tests, cyclic voltammetry and X-ray diffraction showed that the formic acid addition may be promising in combating the corrosion of materials.

Key-words: Corrosion, electrodeposition, zinc, additive.