

INFLUÊNCIA DO SORBITOL NA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Zn-Co SOBRE O AÇO BAIXO CARBONO (NBR6665)*

*Pedro Henrique Galvani Ribeiro¹
Denise de Castro Bertagnolli²*

Resumo

As ligas Zn-Co são utilizadas como revestimentos de substratos metálicos, conferindo melhorias em algumas propriedades do material quando comparadas aos metais puros, principalmente em relação à inibição da corrosão. Através da eletrodeposição é possível obter ligas de Zn-Co para o revestimento de substratos e soluções eletrolíticas que contenham substâncias que melhorem a qualidade do revestimento. Entre essas substâncias estão os compostos orgânicos, que podem alterar o aspecto visual, as propriedades morfológicas e mecânicas do depósito. Assim o objetivo deste estudo foi verificar a influência do sorbitol (diferentes concentrações) adicionado à solução eletrolítica contendo $ZnSO_4$ e $CoSO_4$ em meio ácido, sendo a liga Zn-Co depositada eletroliticamente sobre o aço NBR6665, através da eletrodeposição. Caracterizou-se os revestimentos utilizando-se um Microscópio Óptico Concocal e um Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma acoplado Indutivamente (ICP OES). Os resultados mostraram que o sorbitol, em diferentes concentrações, melhorou as características do revestimento, com a diminuição da rugosidade e da porosidade tornando o revestimento mais uniforme devido ao controle da taxa de crescimento de formação dos grãos e a inibição dos íons metálicos a serem depositados. Concluindo-se assim que a presença do aditivo orgânico na solução eletrolítica diminui a eficiência do depósito da liga Zn-Co.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Liga Zn-Co; Aditivo orgânico; Análise do depósito.

INFLUENCE OF SORBITOL ON Zn-CO ALLOY ELECTRODEPOSYS ABOUT LOW CARBON STEEL (NBR6665)

Abstract

The Zn-Co alloys can be used as a coating of metal substrates, these alloys can improve some properties of the material compared to pure metals, especially in relation to corrosion protection of the substrate. Through electrodeposition it is possible to obtain Zn-Co alloys for coatings of substrates and their electrolytic solutions may contain substances that improve the quality of the coating. Among these substances are organic compounds, which can alter the visual appearance and the morphological and mechanical properties of the deposit. The purpose of this work was to verify the influence of the organic compound sorbitol, added in an electrolytic solution of $ZnSO_4$ and $CoSO_4$ in acidic medium, to obtain the Zn-Co alloys on the steel NBR6665, through the electrodeposition process. The coatings formed using a Concocal Optical Microscope and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) were analyzed and characterized. The results showed that sorbitol, in different concentrations, improved the characteristics of the coating with the reduction of the roughness and the porosity, making the coating more uniform due to the control of the growth rate of grain formation and the inhibition of the metallic ions to be deposited. It is concluded that the presence of the organic additive in the electrolytic solution decreases the deposition efficiency of the Zn-Co alloy.

Keywords: Electrodeposition; Zn-Co alloy; Organic additive; Deposit Analysis.

- ¹ *Bacharelado em Química, Bacharel em Química, Técnico em Química, Instituto de Ciências Exatas/Departamento de Química, Participante do Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.*
- ² *Química Industrial – Dr^a em Química Analítica, Professor Associado I, Instituto de Ciências Exatas/Departamento de Química, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, tem-se aumentado o interesse em revestimentos metálicos contendo zinco, inicialmente na forma de zinco puro e posteriormente como ligas metálicas de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co. As ligas melhoraram as propriedades mecânicas, morfológicas e anticorrosivas do material frente a revestimentos de zinco puro [1].

Para aumentar a qualidade de deposição das ligas Zn-Co sobre a superfície do aço utilizam-se aditivos orgânicos, que quando adicionados em pequenas quantidades permitem a melhora no aspecto visual do material, tornando-o mais brilhante em comparação aos depósitos sem aditivos. Estes também podem alterar as propriedades mecânicas, a espessura, as fases presentes no revestimento e a dureza do material [2].

A liga Zn-Co será obtida neste estudo a partir do processo de eletrodeposição, utilizando-se uma solução eletrolítica de sulfato de zinco e sulfato de cobalto, além dos reagentes que auxiliam na eletrodeposição. A solução eletrolítica irá conter o aditivo orgânico em três concentrações e sem a adição do aditivo para comparação, que irão revestir a superfície do aço de baixo carbono NBR6665 com a liga Zn-Co. O aditivo orgânico utilizado será o sorbitol.

A técnica utilizada para realizar a eletrodeposição será o método da galvanoplastia, onde irá fornecer uma corrente constante à solução, promovendo assim a redução dos íons metálicos em solução à metais na superfície do aço. E a análise da superfície do material após o revestimento será realizado pela topografia e rugosidade, utilizando-se um microscópio óptico confocal e a análise quantitativa dos metais zinco e cobalto depositados será realizada utilizando-se um Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES).

1.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição consiste na formação de um filme, ou revestimento metálico sobre um material de apoio e ocorre através da redução de íons metálicos, na presença de um eletrólito, sendo amplamente conhecida como galvanoplastia [3], possibilitando a verificação das propriedades do material revestido, tais como dureza, espessura do filme depositado, ductilidade, proteção contra a corrosão, além de outros fatores [4,5].

A eletrodeposição de zinco com os metais Fe, Ni e Co destaca-se frente a outros elementos químicos, por conferirem ótimas características ao material, como maleabilidade, soldabilidade, aderência a pintura e resistência contra corrosão [4].

1.2 Morfologia do revestimento da liga Zn-Co

As características morfológicas dos depósitos da liga Zn-Co dependem principalmente das variáveis do processo de eletrodeposição, dos tipos de soluções eletrolíticas, da técnica utilizada na eletrodeposição, das características do substrato, da geometria da célula eletrolítica e dos eletrodos utilizados [5-8].

A presença do cobalto nos banhos de zinco modifica a morfologia dos depósitos, em consequência de seu impacto sobre o desenvolvimento dos núcleos de cristais iniciais, e de acordo com estudos, o aumento da concentração de cobalto na liga aumenta a formação de grãos, melhorando os aspectos do revestimento e

uniformidade dos cristais sobre a superfície, além de aumentar a eficiência de proteção à resistência contra corrosão [6-7].

O processo de co-deposição do zinco e cobalto é geralmente anômala, porém em determinadas condições como teor do metal na solução e temperatura pode-se obter uma codeposição normal, sendo que esta anomalia pode ser ocasionada devido ao sobrepotencial de deposição, ao comportamento cinético de ambos componentes, ao mecanismo de supressão do hidróxido e a influência do Co(III) [7].

1.3 Proteção contra corrosão

Embora os revestimentos alterem algumas propriedades da superfície metálica (dureza, soldabilidade e brilho) [8], outro aspecto que está relacionado à maioria dos revestimentos é a proteção ou a inibição à corrosão, no entanto este efeito não é muito bem compreendido, sendo justificado pela estabilização do filme de óxido e pelo retardo no transporte dos íons ou vacância dentro da camada passiva desenvolvida durante o processo de corrosão [7, 9].

Na literatura são encontradas diversas metodologias para preparar um revestimento metálico, tais como a imersão do aço em um metal fundido, sendo este um dos processos mais antigos utilizado no revestimento de zinco [10]; e a galvanoplastia ou deposição química que são os processos mais utilizados nas eletrodeposições, proporcionando uma proteção à corrosão, e que consiste na deposição de um filme ou de diversos filmes sobre o substrato metálico [11].

A principal vantagem de um revestimento metálico eletroquimicamente é o mecanismo de crescimento do filme, porque esse crescimento ocorre na difusão superficial dos íons, e o filme torna-se mais compacto e denso [10]. E conforme a literatura, as curvas de polarização anódicas ou potenciodinâmicas são muito utilizadas para testar a proteção contra a corrosão a fim de identificar o potencial de corrosão das ligas aplicando-se valores de potencial [6, 12-13].

1.4 Técnicas de eletrodeposição

Na realização de uma eletrodeposição de ligas Zn-Co, podem ser utilizadas diferentes técnicas eletroquímicas para que se possa promover a deposição sobre um substrato [14]. As técnicas galvanostáticas, como a cronopotenciometria, são executadas quando se aplica uma corrente entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, registrando o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência. Essas técnicas são denominadas de galvanostáticas, devido a uma pequena corrente constante a ser aplicada no eletrodo de trabalho [15].

As técnicas voltamétricas, como por exemplo, a voltametria cíclica, são aquelas onde se controla o potencial de um eletrodo, enquanto a corrente é determinada como uma função do tempo [13-15].

1.5 Efeitos e atuações dos compostos orgânicos da eletrodeposição

A galvanoplastia de metais para aplicações de proteção contra corrosão muitas vezes envolve o uso dos chamados aditivos, utilizando-se especialmente compostos orgânicos juntamente aos eletrólitos. Estes aditivos são usados para a obtenção de propriedades específicas para o filme do metal depositado, como por exemplo, brilho, nivelamento do depósito, baixa tensão interna, sendo importante a adsorção de uma substância catódica [4].

As adições dessas substâncias ao meio podem contribuir também em diferentes formações das estruturas cristalinas no início da nucleação dos grãos, aliás, evitando que ocorram reações indesejáveis [12-15].

Os aditivos constituídos por compostos orgânicos adsorvem-se na superfície de um substrato durante o processo de eletrodeposição de metais ou ligas metálicas, podendo assim, se ligar de duas formas, por fisissorção ou quimissorção [10].

A utilização dos aditivos orgânicos tais como citrato de sódio, glicerol, manitol, sorbitol e entre outros tem sido amplamente estudada juntamente com a eletrodeposição. E alguns estudos revelam que o sorbitol pode influenciar termodinamicamente e cineticamente a redução dos íons metálicos na deposição, onde juntamente com o zinco formam uma película evitando rachaduras e dendritos nos revestimentos e refinando os grãos sobre a superfície [15].

Desse modo o objetivo do estudo foi verificar a influência do sorbitol, em diferentes concentrações, na eletrodeposição da liga Zn-Co sobre o aço baixo carbono através da caracterização da superfície em relação à espessura e a rugosidade e da quantidade depositada de zinco e cobalto através da técnica de (ICP OES).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e suas características

Para a preparação das soluções eletrolíticas para a eletrodeposição da liga Zn-Co sobre o substrato de aço baixo carbono, foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); sulfato de cobalto heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); sulfato de sódio (Na_2SO_4); os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) (d: $1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e c: 95%); bórico (H_3BO_3) (d: $1,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e c: 99,5%) e nítrico (HNO_3) (d: $1,41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e c: 64-65%) e o aditivo orgânico sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$). Para a dissolução do depósito utilizou-se ácido clorídrico (HCl) (d: $1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e c: 36-38 %) e cloreto de sódio (NaCl).

2.1.1 Substrato de aço baixo carbono NBR6665 e solução eletrolítica

O aço utilizado foi o de baixo carbono NBR6665 que possui aplicação na indústria de latas metálicas, automobilística e na linha branca de eletrodomésticos, sendo muito utilizado com o revestimento de metais protetivos sobre sua superfície, como Zn e suas ligas [12].

Neste estudo o aço apresentava espessura é de 0,27 mm e composição química de: 0,13 % C; 0,6% Mn; 0,20% Cu e Al; 0,15% Ni; 0,10% Cr; 0,02% P e Si; e 0,03% S.

A superfície das amostras de aço foi preparada através do polimento manual, com a utilização de lixas de carbetto de silício de diferentes granulometrias (300, 1200 e 2000), seguida do polimento com pasta de diamante. As amostras de aço foram cortadas no tamanho 2x2 cm para ajustar à célula eletroquímica disponível para a eletrodeposição. Os substratos de aço foram identificados e pesados em balança analítica (Marca: BEL Engineering).

Após a eletrodeposição da liga metálica, as amostras foram pesadas novamente, para a determinação das massas de revestimento após o processo de deposição da liga Zn-Co.

Preparou-se uma solução eletrolítica variando-se somente a concentração do aditivo orgânico. A tabela 1 mostra a composição das soluções.

Tabela 1. Soluções eletrolíticas utilizadas na eletrodeposição

REAGENTES	S ₁ (mol.L ⁻¹)	S ₂ (mol.L ⁻¹)	S ₃ (mol.L ⁻¹)	S ₄ (mol.L ⁻¹)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1
CoSO ₄ .7H ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1
H ₂ SO ₄	0,01	0,01	0,01	0,01
Na ₂ SO ₄	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₃ BO ₃	0,16	0,16	0,16	0,16
HNO ₃	0,1	0,1	0,1	0,1
Sorbitol	-	0,05	0,1	0,2

Os reagentes comuns às quatro soluções possuem características fundamentais para um eficiente depósito da liga Zn-Co. Utilizou-se o ácido sulfúrico para deixar o banho ácido, pois este meio apresenta a vantagem de uma melhor eficiência catódica, em comparação aos banhos alcalinos [30].

De acordo com estudos da literatura, a adição de íons em solução pode aumentar a condutividade do meio aumentando a mobilidade dos íons em solução, adicionou-se assim o sulfato de sódio [15]. E para aumentar a eficiência de corrente, a densidade de nucleação do depósito e o teor de cobalto na liga adicionou-se o ácido bórico no banho. A presença do HNO₃ faz-se necessária pois este funciona como um agente despolarizante catódico, que evita a formação de bolhas pelo despreendimento de hidrogênio, que pode prejudicar a eletrodeposição formando defeitos no depósito [9].

2.1.2 Eletrodeposição

A célula utilizada na eletrodeposição comporta até 100 mL de solução, e pode ser melhor observada na figura 1, que mostra a geometria e posição de encaixe dos eletrodos e substrato. Os eletrodos utilizados na eletrodeposição da liga Zn-Co foram: eletrodo de trabalho o aço (NBR6665) atuando com substrato; eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência Ag/AgCl.

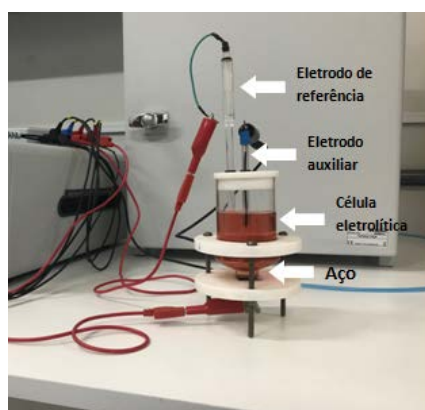


Figura 1. Célula eletroquímica

Utilizou-se um potenciostato da marca Metrohm Autolab conectado a célula eletrolítica e aos eletrodos e utilizou-se como parâmetro de medida a densidade de

corrente de 3 mA.cm^{-2} , ou seja, uma corrente de 6 mA durante o tempo de 30 minutos de eletrodeposição, à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), para a deposição das ligas sobre o aço em áreas de 1 cm^2 [10].

2.2 Caracterização da superfície e quantificação dos metais depositados

Para a caracterização da superfície do substrato utilizou-se o Microscópio Óptico Confocal DCM 3D (marca: Leica), possibilitando a análise da rugosidade e da topografia do filme formado após a eletrodeposição.

Para quantificar os elementos da liga metálica, fez-se necessário ao final do processo de eletrodeposição de cada amostra, a aplicação de um potencial inverso com uma densidade de corrente de -5 mA.cm^{-2} durante 5 minutos, a fim de que todo o depósito fosse removido do substrato. Utilizou-se uma solução de NaCl e HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ [13] para auxiliar e acelerar o processo de remoção do revestimento, permitindo a quantificação dos elementos cobalto e zinco por ICP OES.

2.3 Quantificação dos metais

Inicialmente preparou-se um padrão multielementar contendo os metais de interesse (Co e Zn), a partir da diluição de uma solução padrão de 1000 mg.L^{-1} de cada um dos elementos. Foram selecionados cinco pontos para a curva analítica incluindo o branco (0; 0,1; 0,5; 5,0; 10 mg.L^{-1}). A sensibilidade do método está relacionada com o comprimento de onda para cada elemento, e selecionou-se para o zinco $213,856 \text{ nm}$ e para o cobalto $238,892 \text{ nm}$, devido a maior intensidade de emissão para os respectivos elementos.

Após a calibração do equipamento foram determinados os analitos de interesse nas soluções previamente preparadas.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Curva analítica

As curvas analíticas dos elementos foram construídas pelo software do equipamento relacionando a concentração dos padrões e do branco com a intensidade de sinal gerado pelos mesmos. Na figura 2 são apresentadas as curvas de calibração para os elementos zinco e cobalto.

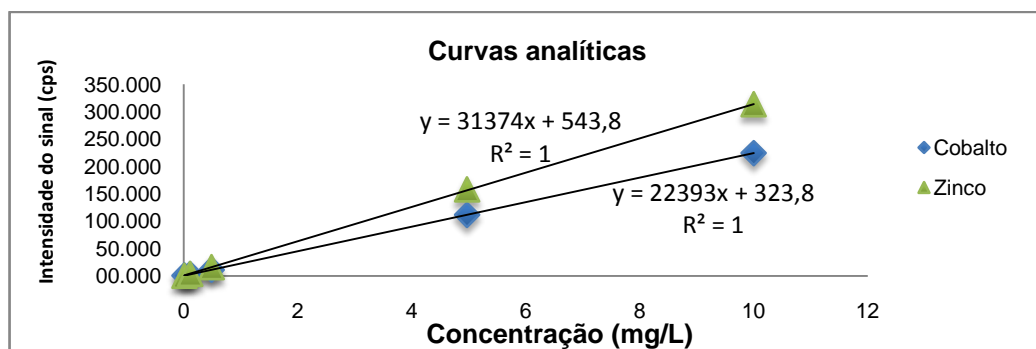


Figura 2. Curvas analíticas

Pode-se observar na figura 2 que os coeficientes de correlação linear (R^2) foram satisfatórios. E a partir dos coeficientes angulares das curvas e o desvio

padrão do branco, foi possível calcular o limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), para cada metal (tabela 2) utilizando-se as equações 1 e 2, respectivamente.

$$LD = 3 \cdot s/m \quad (1)$$

$$LQ = 10 \cdot s/m \quad (2)$$

Onde: LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; s = desvio padrão; m = coeficiente angular.

Tabela 2. Limite de detecção e de quantificação do Zinco e Cobalto

ELEMENTO	R ²	DESVIO PADRÃO	COEFICIENTE ANGULAR	LD (mg.L ⁻¹)	LQ (mg.L ⁻¹)
Co	1,0	9,41	22393	0,00126	0,00420
Zn	1,0	14,2	31327	0,00136	0,00453

Os cálculos do LD e do LQ são de suma importância, visto que representam a menor concentração que um analito pode ser detectado (LD) e a menor concentração que um analito pode ser quantificado (LQ), com uma exatidão e precisão aceitáveis, dentro das condições experimentais adotadas [11].

2.4.2 Quantificação do Zinco e Cobalto na solução

As concentrações das diferentes amostras analisadas foram comparadas entre si, analisando se o aditivo orgânico teve influência na quantidade depositada de zinco e cobalto nos substratos de aço. A tabela 3 mostra as concentrações e a média das concentrações de zinco e cobalto analisados em cada uma das amostras depositadas.

Tabela 3. Concentrações de zinco e cobalto detectados pelo ICP OES

SOLUÇÃO	AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)			
		ZN	MÉDIA	CO	MÉDIA
S ₁	I	2,50	2,34	0,248	0,207
	II	2,25		0,192	
	III	2,28		0,181	
S ₂	I	1,79	1,73	0,108	0,0898
	II	1,87		0,0883	
	III	1,53		0,0732	
S ₃	I	1,72	1,70	0,0774	0,0763
	II	1,40		0,0730	
	III	1,98		0,0786	
S ₄	I	1,16	1,20	0,0631	0,0656
	II	1,51		0,0653	
	III	0,932		0,0680	

I, II, III: as amostras foram analisadas em triplicata.

Ao analisarmos os resultados obtidos na tabela 3 e compararmos os valores das concentrações, pode-se verificar que a solução S₄, que possui o maior valor de concentração do aditivo sorbitol em sua composição, apresentou um menor valor de concentração dos íons de zinco e cobalto depositados, isso possivelmente se deve à influência do aditivo que diminui a taxa de crescimento de formação dos grãos e inibi a deposição de uma quantidade maior de íons dos metais estudados, uma vez que

de acordo com a literatura, os aditivos orgânicos, dentre eles o sorbitol, atuam controlando o crescimento e formação de grãos dos íons em solução, diminuindo assim a eficiência do depósito sobre a superfície do substrato [13,15].

Já para a solução S_1 , sem a presença do aditivo, o comportamento é o oposto, obtendo-se um maior valor de concentração de íons metálicos zinco e cobalto depositados sobre a superfície do substrato, devido a grande taxa de crescimento de formação dos grãos que não foram controlados ou inibidos pelo aditivo sorbitol.

As soluções S_2 e S_3 mostraram valores de concentração dos íons metálicos zinco e cobalto depositados sobre a superfície do substrato inferiores a solução S_1 , devido a presença do aditivo sorbitol. E mesmo em concentrações inferiores a solução S_4 , o aditivo teve influência na inibição e controle de crescimento dos grãos, e pode-se perceber que os valores das concentrações dos íons depositados são maiores que para a solução S_4 , e que devido estarem em concentrações inferiores os efeitos não foram tão pronunciados como para a solução S_4 , de maior concentração do aditivo sorbitol.

2.4.3 Topografia das amostras obtidas com 3mA/cm^2 e 30 minutos

Analisou-se a topografia em 3D utilizando-se o microscópio óptico confocal para as amostras contendo a liga Zn-Co eletrodepositada, com 3mA/cm^2 e tempo de 30 minutos. A figura 3 mostra as imagens obtidas das amostras depositadas para todas as soluções sem e com o aditivo orgânico.

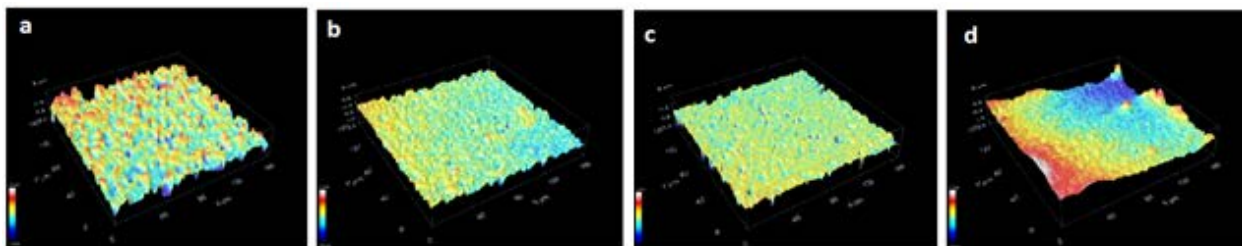


Figura 3. Imagens topográficas do revestimento (a) Zn-Co sem sorbitol, (b) Zn-Co + Sorbitol $0,05\text{ mol.L}^{-1}$, (c) Zn-Co + Sorbitol $0,10\text{ mol.L}^{-1}$ e (d) Zn-Co + Sorbitol $0,20\text{ mol.L}^{-1}$

Ao compararmos as imagens contendo diferentes concentrações do aditivo sorbitol, pode-se perceber que na figura 3a) com o revestimento de Zn-Co sem o aditivo Sorbitol, apresenta uma área superficial muito porosa e com grandes irregularidades no revestimento, devido ao crescimento desordenado dos grãos sobre a superfície do substrato por não sofrer a influência do aditivo sorbitol, obtendo-se vários pontos em sua superfície sem o preenchimento dos íons depositados.

Na figura 3b) com o revestimento de Zn-Co mais o aditivo sorbitol na concentração de $0,05\text{ mol.L}^{-1}$ observa-se uma diminuição da porosidade na superfície depositada já influenciada pelo aditivo que inicia o controle de crescimento dos grãos diminuindo a taxa de deposição dos íons e deixando-os com um pouco mais de uniformidade, mas ainda pela baixa concentração do aditivo não é o suficiente para que o revestimento seja mais ordenado.

A figura 3c) mostra o revestimento de Zn-Co mais o aditivo sorbitol (concentração $0,10\text{ mol.L}^{-1}$), onde podemos observar que diminuiu ainda mais a porosidade do revestimento na superfície, ou seja, o aditivo influenciou mais ainda sobre a uniformidade do revestimento, portanto o crescimento dos grãos está mais

controlado, mas ainda pode-se observar que a superfície apresenta poucos pontos de falha no revestimento. Já na figura 3d) o revestimento de Zn-Co mais o aditivo sorbitol, na maior concentração do aditivo (concentração de $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$), apresentou uma superfície com pouquíssima porosidade comparada as imagens das figuras anteriores, pois possivelmente o crescimento dos grãos foram mais controlados, fazendo com que o revestimento seja mais uniforme, com poucos pontos de falha no revestimento, esses comportamentos causados pelo efeito da influência dos aditivos orgânicos são corroborados com outros estudos da literatura, com outros aditivos orgânicos e com o próprio sorbitol [10,13,14,15].

2.4.4 Análise da rugosidade

A análise da rugosidade é uma característica importante na superfície do depósito, pois quanto maior a rugosidade maior a possibilidade do surgimento de pontos de corrosão na superfície. No trabalho proposto a rugosidade foi medida no centro da amostra, realizando-se a análise topográfica na região central das amostras ao longo 5,6 mm (eixo x). A figura 4 mostra a rugosidade dos revestimentos de Zn-Co a partir das diferentes soluções aplicadas no trabalho.

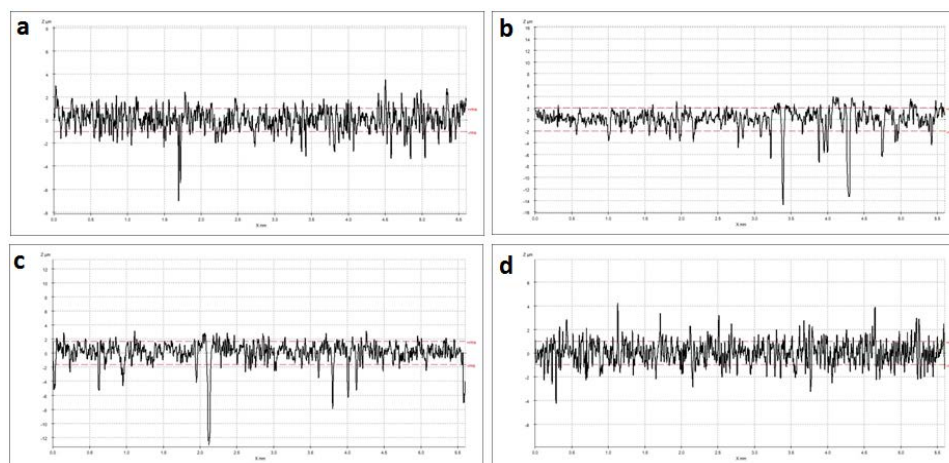


Figura 4. Topografia em 2D dos revestimentos (a) Zn-Co sem sorbitol, (b) Zn-Co + Sorbitol $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) Zn-Co + Sorbitol $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e (d) Zn-Co + Sorbitol $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$

A rugosidade média (R_a) foi determinada em triplicata de cada amostra, conforme pode ser observado na tabela 4.

Tabela 4. Rugosidade do revestimento formado sobre aço baixo carbono.

AMOSTRA	MEDIDA DA RUGOSIDADE (R_a) DAS AMOSTRAS (μM)	MÉDIA DA RUGOSIDADE (R_a) (μM)
S ₁	1,950	1,896
	1,897	
	1,841	
S ₂	1,256	1,417
	1,471	
	1,525	
S ₃	1,342	1,175
	1,051	
	1,131	
S ₄	0,779	0,771
	0,763	
	0,771	

Com as análises realizadas das superfícies, pode-se determinar a rugosidade média das amostras e verificar assim se a formação do eletrodepósito foi eficiente, ou seja, com baixa rugosidade.

Na tabela 4 percebe-se que a presença de aditivo nas soluções eletrolíticas foi um fator importante para a diminuição da rugosidade das amostras, fato este esperado devido ao controle do crescimento de formação dos grãos dos íons e a uniformidade do depósito sobre a superfície do substrato em presença dos aditivos orgânicos [15].

Ao compararmos a média das rugosidades dos revestimentos, pode-se observar que a superfície da amostra de solução S_1 apresenta maior rugosidade, devido a uma formação maior de poros no revestimento e o grande crescimento não uniforme dos grãos por falta do aditivo sorbitol, já a amostra de solução S_4 possui o menor valor de rugosidade, visto que sua superfície é a menos porosa e que possui um menor número de pontos de falha no revestimento, isto ocorre, pois sua composição apresenta a maior concentração do aditivo sorbitol, que no caso influencia na taxa de crescimentos dos grãos e melhora a uniformidade do revestimento na superfície do substrato. E as demais apresentaram valores intermediários à amostras S_1 e S_4 de acordo com a concentração conforme pode ser verificado na tabela 4.

3 CONCLUSÃO

Nas condições experimentais em que foi realizado esse trabalho, conclui-se que:

A solução eletrolítica sem a presença do aditivo orgânico sorbitol analisada no ICP OES verificou uma melhor eficiência de depósito, ou seja, obteve-se uma maior concentração de íons depositados sobre a superfície do substrato em comparação as soluções contendo as diferentes concentrações do aditivo que obtiveram menores valores de concentrações dos íons depositados, isso se deve ao fato da influência do sorbitol atuar no controle e inibição da formação dos grãos dos íons metálicos no processo de eletrodeposição diminuindo a eficiência de depósito.

No entanto ao analisarmos as imagens do microscópio óptico confocal pode-se perceber que o revestimento que se apresentou com uma superfície menos porosa e com menor número de pontos de falha e mais uniformidade no revestimento foi obtido pelo depósito da solução eletrolítica com maior concentração do sorbitol comparados as outras soluções, sendo considerado um depósito mais ideal, devido à influência do sorbitol no controle de crescimento dos grãos resultando em um filme mais compacto e regular sobre a superfície do revestimento evitando áreas mais expostas ao meio corrosivo.

A amostra obtida com a solução sem a presença do sorbitol apresentou a maior rugosidade e conseqüentemente a maior concentração de íons zinco e cobalto depositadas sobre a superfície do substrato, contribuindo possivelmente para uma menor proteção contra a corrosão, por possuir uma área superficial mais exposta com maior número de pontos de falha na deposição.

Agradecimentos

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas - LMAQ.

Ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais – LMCM.

REFERÊNCIAS

- 1 Abou-krishna MM, Rageh HM, Matter EA. Electrochemical studies on the electrodeposited Zn–Ni–Co ternary alloy in different media. *Surface & Coatings Technology*. 2008; 202 (Pt):3739–46.
- 2 Yuli DG, Giocanni Z. *Theory and practice of metal electrodeposition*. New York: Springer, 2011.
- 3 Chitharanjan AH, Venkatakrishna K, ELIAZ N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. *Surface & Coatings Technology*. 2010; 205 (Pt):2031–41.
- 4 Bajat JB, Miskovic VB, Stankovic, Maksimovic MD, Drazic DM, Zec S. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy. *Electrochimica Acta*, 2002; 47 (Pt):4101-12.
- 5 Neha Deshmukh RK, Pathak. *Electrochemical Deposition and Characterization of Zinc-Cobalt*. Govt. Holkar Science College, Department of Chemistry, Indore - 452001, Indi, 2013
- 6 Hakki IK. A study on electrodeposited Zn-Co alloys, *Physica Scripta*, April 2009.
- 7 Lichušina S, Sudavičius A, Juškėnas R and Bučinskienė D. Deposition of cobalt rich Zn-Co alloy coatings of high corrosion resistance. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008; 86(3):141-47.
- 8 Al-Duaij OK, Abou-Krishna MM, Attia MI. Influence of the Deposition Temperature on the Electrodeposition Mechanism of Zn-Co-Fe Alloy College of Science, Chemistry Department, Al Imam Mohammad Ibn Saud Islamic University (IMSIU), Riyadh 11623, KSA, 2017.
- 9 Cardoso LJB. Estudo comparativo do efeito dos aditivos orgânicos ENSA-6 e Ronastan TP-SR na eletrodeposição de estanho a partir de banhos ácidos sobre aço. 2010. 110 p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – EEIMVR, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ.
- 10 Oliveira RP. Estudo do efeito de compostos orgânicos na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni sobre o aço NBR6665. Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2015.
- 11 Robert J, Barnhardt. *Zinc and zinc alloys*. ASM International, 1990.
- 12 Currie LA. Detection and quantification limits: origins and historical overview. *Analytical Chemical Acta*. 1999; 391 (Pt): 127- 34.
- 13 Siqueira JLP, Carlos IA. “The effect of sorbitol on the morphological characteristics of lead–tin films electrodeposited from na alkaline bath.” *Journal of Applied Electrochemistry*; 2007.
- 14 Pereira MS, Barbosa LL, Souza CAC, Moraes ACM, Carlos IA. “The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath.” *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006; 36 (Pt):727–32.
- 15 Jesus MD. Efeito do glicerol como aditivo para resistência à corrosão do revestimento de zinco obtido através de eletrodeposição. Salvador; 2015.