

ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DO GLICEROL AO BANHO ELETROLÍTICO DE Zn POR MEIO DE EIE, MEV E DRX

C.A.C. de Souza, M.D. de Jesus, C.A. Della Rovere, D.V. Ribeiro, C.S. Lopes

Universidade Federal da Bahia, Rua Aristides Novis, 2, Federação, Salvador,
BA, Brazil, 40210-630

E-mail: caldassouza@hotmail.com

RESUMO

A galvanização é utilizada em diversos setores industriais para proteger ligas ferrosas durante o processo de corrosão. Na construção civil, esse processo é amplamente utilizado para o revestimento de telas de proteção de argamassa. Este estudo avaliou o efeito da adição de glicerol ao banho eletrolítico sobre a resistência à corrosão, morfologia e microestrutura do eletrodepósito de zinco, em concentrações que variaram entre 0,03 - 0,82 M. A eletrodeposição foi realizada em aço carbono AISI 1020 com uma densidade de corrente de 10 mA.cm². A avaliação da resistência à corrosão foi realizada por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A morfologia e microestrutura dos eletrodepósitos foram analisados utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Difração de Raios X (DRX). A presença de glicerol no banho de eletrodeposição contribuiu com o aumento da resistência à corrosão promovendo a formação de eletrodepósitos mais compactos e refinados.

Palavras-chave: zinco, glicerol, eletrodepósito, corrosão.

INTRODUÇÃO

O processo de eletrodeposição do zinco é amplamente utilizado na proteção contra a corrosão de aço, devido principalmente ao seu custo relativamente baixo em comparação com os outros revestimentos. O filme de zinco obtido por eletrodeposição possui um bom acabamento com boa uniformidade de espessura e, além disso, permite uma boa aderência da tinta na sua superfície [1]. Os eletrodepósitos de zinco são usados em várias aplicações, tais como o revestimento de chapas de aço utilizadas em aparelhos domésticos, proteção de tubulação e na construção civil. No entanto, essa proteção é considerada de baixa resistência à corrosão em ambientes agressivos, tais como as que contêm cloreto e óxidos de enxofre. Portanto, é importante o uso de aditivos no banho de eletrodeposição para melhorar sua resistência à corrosão.

Tem sido relatado vários aditivos orgânicos [2-11] usados para melhorar a resistência à corrosão do zinco, e este efeito é atribuído principalmente à formação de um revestimento mais compacto e grãos mais refinados. Este comportamento está relacionado com a adsorção de aditivos sobre a superfície do cátodo durante a eletrodeposição. Os aditivos podem retardar o crescimento do grão e aumentar a velocidade de nucleação, resultando em grão mais finos e depósitos compactos [2,5]. O refinamento das partículas aumenta a área de limite do grão por unidade de volume, levando assim a um aumento do número de átomos ativos de formação de ZnO sobre a superfície do filme, resultando em maior resistência à corrosão do revestimento [11].

Além da rugosidade da superfície e a refinação do grão, o efeito dos aditivos sobre a resistência à corrosão do revestimento de zinco está também relacionada com a orientação de cristal. Tem sido relatado [8,9] de que a utilização de aditivos tais como ureia e veratetraldeído (VV) promove a presença de planos cristalográficos com maior empacotamento atômico, o que contribui para um aumento da resistência à corrosão. Nestes planos, os átomos têm um maior número de vizinhos mais próximos, disponíveis para ligação, como resultado, a energia de ativação necessária para dissolver o revestimento é mais elevada [12].

Um estudo anterior [13] relatou que a adição de glicerol ao banho para obter uma liga de Zn-Ni resulta numa maior resistência à corrosão do revestimento. Além disso, outro estudo [14] relatou que a melhor morfologia do revestimento de zinco foi obtido com 0,52 M de glicerol no banho de Zn eletrodepositado sobre um substrato de platina. No entanto, o efeito do glicerol na resistência à corrosão do revestimento de zinco e sobre a eficiência da corrente de deposição do revestimento de zinco eletrodepositado sobre um substrato de aço não foi analisada.

MATERIAIS E MÉTODOS

A - OBTENÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Para realização dos ensaios, foram utilizados dois modelos diferentes de corpo de prova, ambos confeccionados com aço carbono AISI 1020: um deles foi o de face circular com área de 2,01 cm² e apenas uma face exposta para receber o depósito; o outro foi o de face retangular com área de 8 cm² aproximadamente e duas faces expostas para deposição. O contato entre o cabo e o aço carbono foi feito por meio de solda a base de liga Sn-Pb. Antes de ser imerso ao banho eletrolítico, a superfície do substrato de aço carbono foi polida com lixas de carbeto de silício, de granulometria variando de 400 a 1200 mesh e, logo após, lavados com água destilada, álcool e água destilada novamente, para remover impurezas que pudessem comprometer a estrutura do depósito, em seguida, secos com papel toalha.

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

- ❖ Cloreto de Zinco P.A. - ZnCl₂ - Objetivo, disponibilizar os íons de zinco no banho de deposição;

- ❖ Cloreto de Potássio P.A. – KCl - Objetivo, aumentar a condutividade do meio e favorecer a passagem da corrente elétrica;
- ❖ Ácido Bórico P.A. - H₃BO₃ - Objetivo, auxiliar na estabilidade do meio eletrolítico, mantendo o pH em torno de 5.0;
- ❖ Glicerol P.A. – C₃H₅(OH)₃ – Aditivo utilizado como objeto de estudo nesse projeto.

Tabela 1: Concentração molar dos reagentes no banho de deposição

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

Tabela 2: Concentrações do glicerol utilizadas nos banhos de eletrodeposição

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

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

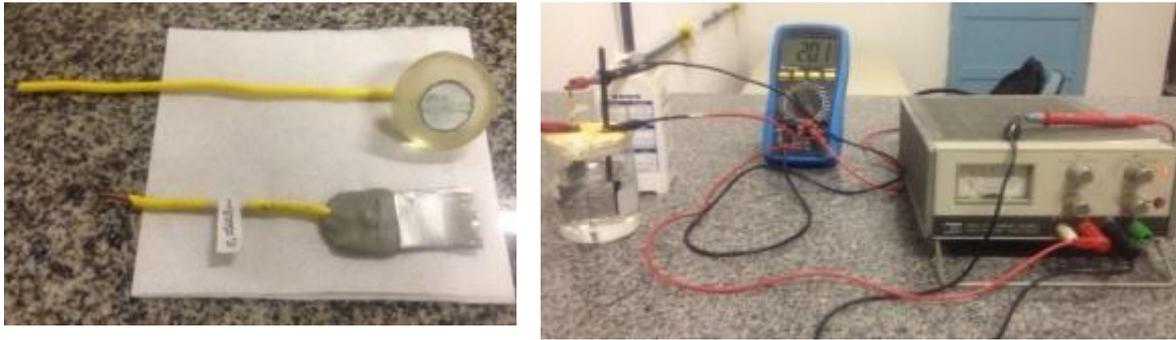


Figura 1: corpos de prova utilizados nos ensaios

B - Estudo da Morfologia do Revestimento – Microscopia Eletrônica de Varredura

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

C - Caracterização do Eletrodepósito - DRX e EIE

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

O efeito da adição de glicerol na resistência à corrosão do revestimento de Zn foi estudado utilizando a espectroscopia de impedância electroquímica (EIE). Para espectros de impedância apropriado, considerando o estado da superfície, o circuito equivalente representado na figura 2 foi usado para depósitos obtidos na ausência e na presença de glicerol.

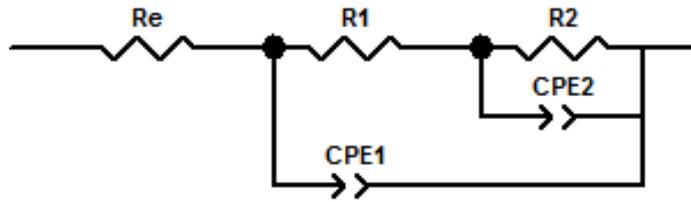


Figura 2: Modelo de circuito equivalente usado no diagrama experimental do EIE

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 3 e 4 mostram as micrografias do revestimento de 15 μm de espessura, obtidas através do MEV em ampliações de 500X e 1000X respectivamente, dos eletrodepósitos contendo três concentrações diferentes do glicerol (B - 0,03; E - 0,27 e G - 0,82 mol/L) mais o banho na ausência do aditivo (A - 0,00 mol/L).

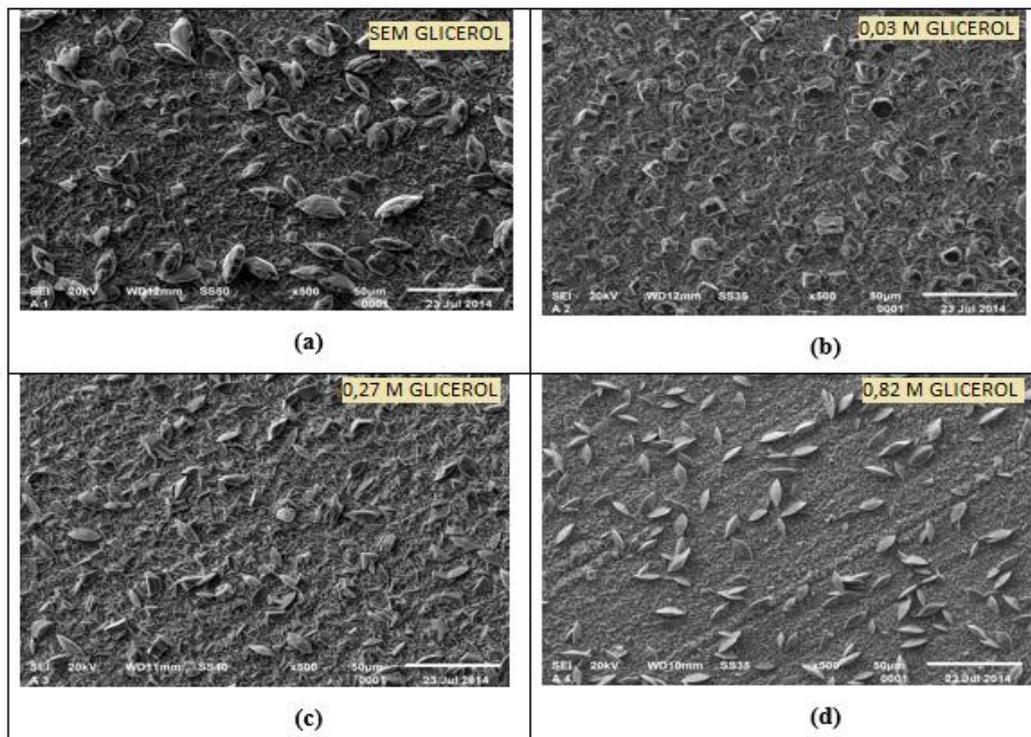


Figura 3: MEV do Zn eletrodepositado em aço AISI 1020. Banhos: (a) A; (b) B; (c) E; (d) G. Ampliação de 500X, 15 μm de espessura e tempo de eletrodeposição 54 min

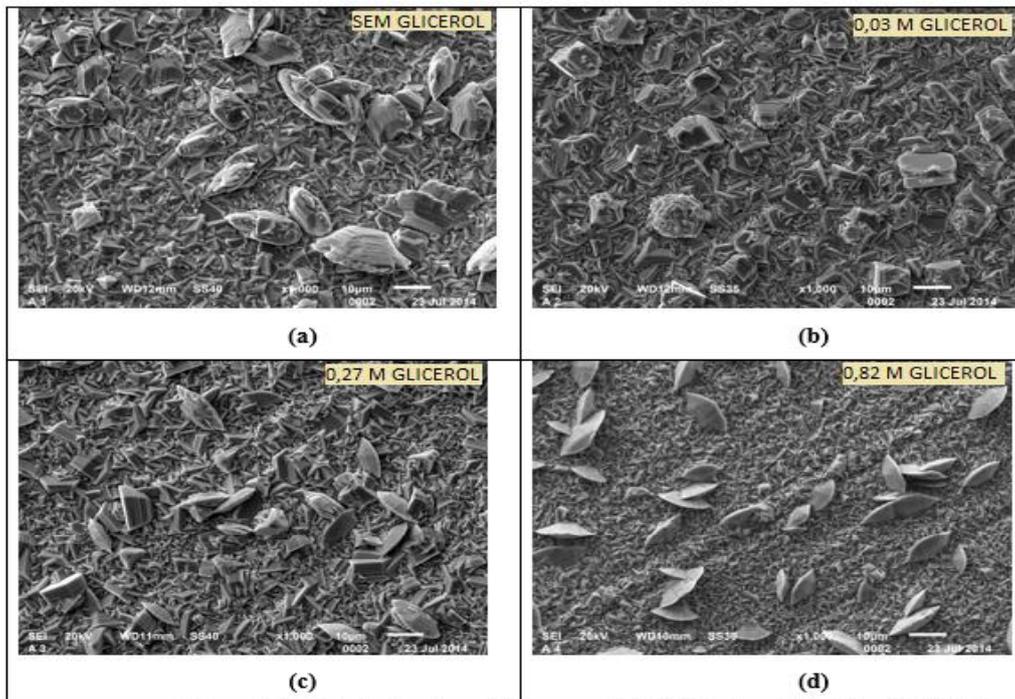


Figura 4: MEV do Zn eletrodepositado em aço AISI 1020. Banhos: (a) A; (b) B; (c) E; (d) G. Ampliação de 1000X, 15 µm de espessura e tempo de eletrodeposição 54 min

É possível observar na Figura 4 (a) que na ausência de glicerol formaram-se grãos maiores e irregulares em tamanho e formato, tanto na camada mais interna, como na camada mais superficial. Com a adição de $0,82 \text{ gL}^{-1}$ do glicerol formaram-se grãos de formato e tamanho com maior regularidade.

Ao analisar as Figuras 3 e 4, é visivelmente claro que a morfologia do filme formado é dependente da concentração de glicerol. O que sugere que a resistência à corrosão também possa estar relacionada com a morfologia do depósito. É possível observar na camada mais interna do depósito de $15 \mu\text{m}$ (Fig. 4 d) que o incremento de glicerol provocou o refino e compactação dos grãos. Provavelmente o glicerol tenha sido adsorvido na superfície do depósito, limitando o crescimento dos grãos, resultando em um depósito mais compacto e regular, com menos área exposta ao meio corrosivo o que promove a elevação da resistência à corrosão.

A Figura 5 mostra os difratogramas dos depósitos de zinco, obtidos a partir da técnica de Difração de Raios X, na ausência (banho A) e presença do glicerol (banhos D, E e G).

A presença do elemento carbono na estrutura dos revestimentos metálicos favorece o aparecimento de estruturas amorfas, que pode aumentar a resistência à corrosão do material. Estes difratogramas mostraram semelhança entre os picos identificados,

onde observam-se a presença de picos finos, característicos de estrutura cristalina. Está claro na Figura 4 (a) que, o pico Zn (002) foi mais intenso que nos outros difratogramas obtidos na presença deste aditivo. No entanto, esta observação não é suficiente para afirmar que a adição do glicerol ao banho de deposição, nos teores estudados, influenciou na estrutura dos eletrodepósitos. Apesar da presença do elemento carbono no aditivo glicerol e a possível adsorção do mesmo na superfície do depósito, este elemento não foi capaz de alterar a estrutura de cristalina para amorfa, nem mesmo induziu o aparecimento de fases diferentes no revestimento. Provavelmente a melhora na resistência à corrosão dos eletrodepósitos com o incremento do glicerol não esteja relacionada com o grau de cristalinidade do revestimento.

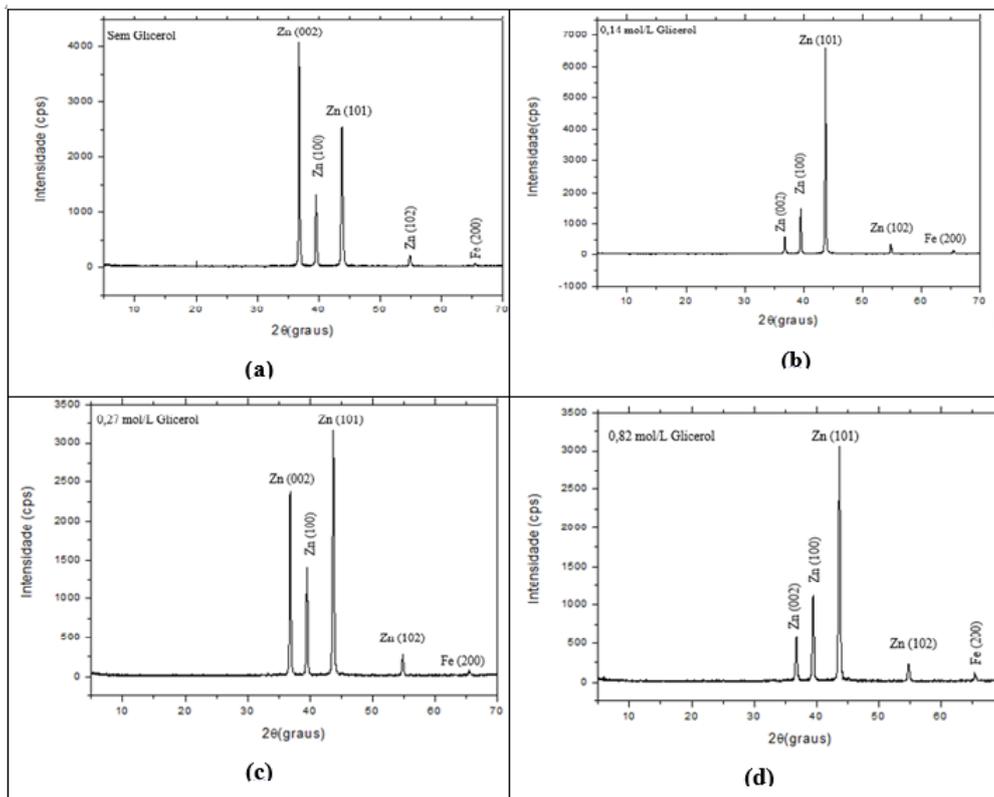


Figura 5: Difratogramas dos revestimentos obtidos na presença de 0,14 M; 0,27 M; 0,82 M e na ausência do glicerol

Outro parâmetro também avaliado a partir dos picos obtidos com DRX foi a tensão de compressão da microestrutura dos depósitos. O valor da microtensão foi estimado usando o método de Williamson-Hall, em que o efeito da tensão e do

tamanho de partícula na meia largura e meia altura do pico são aditivas e expressa pela Equação 1.

$$\frac{w \cdot \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{\varepsilon \cdot \sin(\theta)}{\lambda} \quad \text{Eq. 1 (15)}$$

Onde:

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

Θ é o ângulo de difração

D é o tamanho do grão

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

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

ε é a tensão de compressão

Estudos realizados nesta área afirmam que a tensão de compressão na superfície aumenta a resistência à corrosão em comparação com tensões de tração (16). Portanto uma microtensão de compressão mais elevada do depósito pode estar relacionada a uma taxa de corrosão inferior.

A Tabela 3 mostra os valores obtidos para o parâmetro ε , onde, o sinal negativo indica a tensão de compressão dos depósitos de zinco. A partir destes resultados pode-se afirmar que o glicerol não afetou claramente este parâmetro, indicando que a resistência à corrosão do zinco não está associada ao efeito do aditivo sobre a tensão de compressão do depósito.

Tabela 3: Valores calculados de tensão de compressão dos depósitos, a partir da DRX

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

Tabela 4 – Dados dos parâmetros de Impedância utilizados para os eletrodepósitos de Zn em 0,5 M NaCl

Specimen	Re ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R1 ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE1		R2 ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE2		χ^2
			Q1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n1		Q2 ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n2	
Free Glycerol	22.00	119.5	76.77×10^{-6}	0.6767	115.7	14.11×10^{-3}	0.1943	2.7×10^{-3}
Glycerol 0.27 M	23.78	288.7	21.73×10^{-6}	0.8298	295.0	1.244×10^{-3}	0.9205	2.3×10^{-3}
Glycerol 0.82 M	21.43	356.6	$60,49 \times 10^{-6}$	0.8619	475.9	2.320×10^{-3}	0.5901	2.7×10^{-3}

A Figura 6 apresenta as curvas de Nyquist em NaCl a 0,5 M de Zn do revestimento na ausência e na presença de glicerol (0,27 M e 0,82 M) e os resultados do processo de montagem dos espectros EIS são apresentados na tabela IV. O Nyquist mostra dois semicírculos, que são espectros típicos de revestimentos de zinco. De acordo com estudos anteriores (17-20) do ciclo de alta frequência parece resultar tanto de transferência de carga e um efeito de filme de produtos de corrosão. O circuito capacitivo de baixa frequência pode ser atribuída ao relaxamento de transporte de massa na fase sólida, devido ao crescimento das camadas de produtos de corrosão (ZnO compacto e porosa de Zn (OH) 2 / ZnCl2) que revestem a superfície metálica e a intervir no redução do oxigênio. Também pode ser observado que a adição de glicerol aumentou o diâmetro de ambos os circuitos capacitivos e, por conseguinte, as taxas de dissolução, reduzidas dos revestimentos de Zn nas soluções de 0,5 M de NaCl.

Deve ser mencionado que uma outra interpretação dos diagramas de EIE, também é possível para os revestimentos de Zn: semicírculo em altas frequências podem ser atribuídas ao Zn (OH) 2, ZnCl2 camada porosa e o semicírculo nas baixas frequências para ZnO camada compacta 18, 20.

Os resultados na Tabela 4 mostram que ambos os símbolos R1 (resistência à corrosão do produto) e R2 (resistência de transferência de carga) aumentam com a adição de glicerol, indicando um aumento da resistência à corrosão, com o aumento da concentração de glicerol. De acordo com a literatura 21, a resistência de polarização (Rp), Rp é igual a (ZF) $\omega = 0$, onde ZF é a impedância faradaica, ω é a

frequência angular. Como $\omega = 0$, $R_p = R_e + R_1 + R_2$. Por outro lado, é bem conhecido que a proteção contra a corrosão proporcionada por uma camada está diretamente relacionado com a magnitude da sua resistividade (R_p). Portanto, os resultados experimentais de EIE são interpretados como evidência de que a adição de glicerol para a eletrodeposição do banho aumenta a resistência à corrosão dos revestimentos de Zn e este efeito parece ser maior com o aumento da concentração de glicerol.

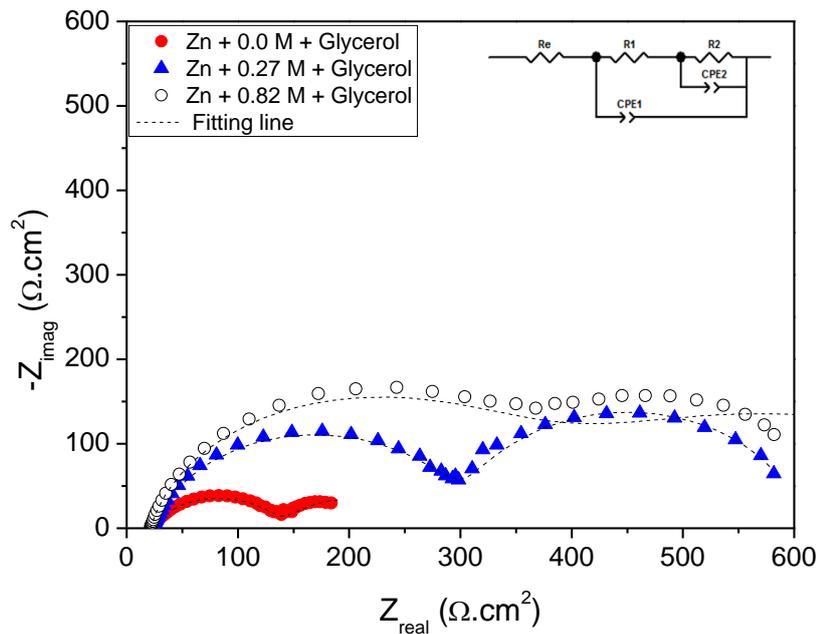


Figure 6: Curvas de Nyquist obtidos a partir das diferentes eletrodepositos zinco em 0,5 M de NaCl

CONCLUSÕES

A resistência à corrosão do revestimento de Zn na solução de NaCl 0,5 M aumentou com a adição de glicerol adicionado ao banho de eletrodeposição, e este efeito foi mais intenso com o aumento da concentração de glicerol, onde este aditivo promoveu a formação de um revestimento mais compacto, com grãos mais refinados. A formação de um eletrodepósito mais compacto implica uma menor área de contato entre o eletrodepósito e o ambiente corrosivo, aumentando a resistência à corrosão. Em relação ao refinamento de grão, como mostrado acima, foi reportado 11 que a redução do tamanho de grão aumenta o número de átomos ativos de

formação de ZnO sobre a superfície de eletrodepósito, o que acelera a formação desta camada de proteção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Partasaradhy N V. Practical Electroplating Handbook. New Jersey: Prentice-Hall;1989.
2. Zhang O, Hua Y. Handbook of Surface and Interface Analysis..Boca Raton: CRC Press; 2009.
3. Morón LE, Méndez A, Castañeda F, Flores JG, Ortiz-Frade L, Meas Y, Trejo G. Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zn Coatings Formed Using as Brighteners Arene Additives of Different Structure. Surface and Coatings Technol. 2011;205:4985-4992.
4. Trejo G, Ruiz H, Ortega Borges R, Meas Y. Influence of Polyethoxylated Additives on Zinc Electrodeposition from Acidic Solutions. Journal Applied Electrochemistry. 2001;31;685-692.
5. Li MC, Jiang LL, Zhang WQ, Qian YH, Luo SZ, Shen JN. Electrodeposition of Nanocrystalline Zinc from Acidic Sulfate Solutions Containing Thiourea and Benzalacetone as Additives. Journal Solid-State Electrochemistry. 2007;11;549-553.
6. Karahan IH, Cetinkara HA, Guder HS. Electrodeposition and Characterization of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni Coatings in Presence of Gelatin as Additive. Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2008;86;157-161.
7. Sekar R, Jayakrishnan S. Characteristics of Zinc Electrodeposits from Acetate Solutions, Journal Applied Electrochemistry. 2006;36;591-597.

8. Mouanga M, Ricq L, Douglade J, Bercot P. Effects of Some Additives on the Corrosion Behaviour and Preferred Orientations of Zinc Obtained by Continuous Current Deposition. Journal Applied Electrochemistry. 2007;37;283-294.

9. Chandrasekar MS, Shanmugasigamani M, Pushpavanam Malathy M. Synergetic Effects of Pulse Constraints and Additives in Electrodeposition of Nanocrystalline Zinc: Corrosion, Structural and Textural Characterization. Materials Chemistry Physical. 2010;124;516-528.

10. Praveen Kumar CM, Venkatesha TV, Chandrappa KG. Effect of Surfactants on Codeposition of B4C Nanoparticles in Zn Matrix by Electrodeposition and its Corrosion Behavior. Surface Coating Technology. 2012;206;2449-2457.

11. Nayana KO, Venkatesha TV. Bright Zinc Electrodeposition and Study of Influence of Synergistic Interaction of Additives on Coating Properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2010;124;516-528.

12. Scully Masson JC, Corrosion Protection: Principes Fondamentaux. Paris: Masson; 1995.

13. Pedroza GAG, de Souza CAC, Carlos IA, de Andrade Lima LRP. Evaluation of the Effect of Deposition Bath Glycerol Content on Zinc–Nickel Electrodeposits on Carbon Steel. Surface Coating Technology. 2012;206;2927-2932.

14. Oliveira E, Carlos I. Voltammetric and Morphological Characterization of Zinc Electrodeposition from Acid Electrolytes Containing Boric–Polyalcohol Complexes. Journal Applied Electrochemistry. 2008;389;1203-1210.

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

16. MISHRA, R., BALASUBRAMANIAM, R. Corrosion Science. 46 (2004) 3019.
17. S. Manov, Lamazouere AM, Aries L. Electrochemical Study of the Corrosion Behavior of Zinc Treated with a New Organic Chelating Inhibitor. Corrosion Science. 2000;42;1235–1248.
18. Mouanga M, Ricq L, Berçot JP. Corrosion Behaviour of Zinc Deposits Obtained under Pulse Current Electrodeposition: Effects of Coumarin as Additive. Corrosion Science. 2009;51; 690-698.
19. Barranco V, Feliu Jr VS, Feliu S. EIS Study of the Corrosion Behaviour of Zinc-Based Coatings on Steel in Quiescent 3% NaCl Solution. Part 1: Directly Exposed Coatings. Corrosion Science. 2004;46;2203–2220.
20. Kalinauskas P, Valsiunas I, Samuleviciene M, Juzeliunas E. Zinc Photo-Corrosion in Neutral Solutions. Corrosion Science. 2001;43;2083–2092.
21. Sun H, Liu S, Sun L. A Comparative Study on the Corrosion of Galvanized Steel under Simulated Rust Layer Solution with and without 3.5 wt.% NaCl, nt. Journal Electrochemistry Science. 2013;8;3494 – 3509.