



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDO LEITE MOREIRA

UTILIZAÇÃO DO NÍQUEL DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL NA OBTENÇÃO
DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS DE Zn-Ni

CAMPINAS

2019

FERNANDO LEITE MOREIRA

UTILIZAÇÃO DO NÍQUEL DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL NA OBTENÇÃO DE
REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS DE Zn-Ni

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO
FERNANDO LEITE MOREIRA E
ORIENTADA PELO PROF. DR.
AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE
ALMEIDA NETO.

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M813u Moreira, Fernando Leite, 1993-
Utilização do níquel de um efluente industrial na obtenção de revestimentos anticorrosivos de Zn-Ni / Fernando Leite Moreira. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Ligas metálicas. 2. Eletrodeposição. 3. Corrosão. 4. Tratamento de efluentes. I. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Zn-Ni anticorrosive coatings obtained from an industrial waste

Palavras-chave em inglês:

Metallic alloys

Electrodeposition

Corrosion

Effluent treatment

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto [Orientador]

Roniérík Pioli Vieira

Adriano Luiz Tonetti

Data de defesa: 05-08-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-7880-9390>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4627906029163333>

Dissertação de Mestrado defendida por Fernando Leite Moreira e aprovada em 05 de agosto de 2019 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto – FEQ/UNICAMP - Orientador

Prof. Dr. Roniérik Pioli Vieira – FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti – FEC/UNICAMP

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

Ao meu avô Antônio Carlos, um exemplo de honestidade, humildade e que trabalhava duro e ajudava as pessoas sem querer nada em troca.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Carlos Antônio e Liliane pelo incentivo, apoio e compreensão durante a realização deste trabalho.

Ao meu irmão Vinícius e minha cunhada Amanda pela amizade, companheirismo e incentivo durante a realização deste trabalho.

Aos meus avôs Orsini, Inez e Maria de Lourdes pelo apoio e incentivo durante a realização deste estudo.

Ao Prof. Ambrósio pela oportunidade de realizar este estudo, por sua orientação e paciência.

Aos colegas de laboratório Mariana, Daniela, Thayane, Victor, Sara e Josiel pelo companheirismo e auxílio durante a realização deste estudo.

Aos meus amigos Breno, Arthur, Raul, Bravim, Diogo, Tiago, Albert, Fernanda, Carlos, Samuel, Pedro Vermeio, Leonardo Fonseca, Gabriel Lima, Gabriel Luz, Pinda, Rodrigo, Victor Dias e Leonardo Barddal pela amizade, suporte e companheirismo em todos estes anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 (nº do Processo: 88882.329668/2019-01).

RESUMO

Na indústria química, uma alternativa comum para proteger materiais contra a corrosão é usar ligas metálicas como revestimento de sacrifício. Um dos materiais utilizados com esse fim são as ligas de Zn-Ni pois apresentam a excepcional resistência à corrosão de revestimentos tradicionais, como ligas de cádmio e cromo, mas são menos tóxicas e de menor custo. Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho é sintetizar essas ligas de Zn-Ni usando eletrodeposição a partir de um efluente industrial e com isso avaliar como parâmetros operacionais (densidade de corrente elétrica, concentração inicial de zinco e de níquel e rotação catódica) influenciam a morfologia, cristalinidade, propriedades anticorrosivas dos materiais e eficiência de eletrodeposição. Para isso, foram realizados ensaios de eletrodeposição seguindo planejamentos experimentais em sistema de banho eletrolítico variando a densidade de corrente elétrica, rotação catódica, concentração inicial de zinco e de níquel no banho. As ligas de Zn-Ni obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) com o intuito de investigar a estrutura morfológica dos materiais obtidos. Com o intuito de avaliar as características anticorrosivas das ligas foram realizados testes de Tafel, de resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Estes ensaios foram feitos em solução aquosa de NaCl 3,5% (m/v), que corresponde aproximadamente à concentração salina da água do mar, visando a aplicação dos materiais em meio marinho. Ao passo que aumentar a concentração de zinco aumenta a eficiência de deposição, o aumento da densidade de corrente tem efeito oposto. Foram obtidas eficiências de até 57%. Além disso, dependendo da concentração inicial de zinco no banho, foram obtidas ligas com 2 e 5% de composição mássica de níquel. Em relação à morfologia, aquelas com 2% de níquel apresentaram grãos finos e uniformidade, ao passo que as com 5% de níquel possuem maior heterogeneidade estrutural e porosidade, bem como grãos maiores. Pelos testes de corrosão, aquelas com 2% de níquel apresentam maior resistência anticorrosiva em relação aquelas com 5% de níquel, atingindo resistência à polarização de até $991 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A remoção de níquel do efluente é maior para maiores agitações catódicas e menores concentrações de íons na solução, sendo que a maior remoção obtida foi de 30%.

Palavras-chave: Ligas metálicas, eletrodeposição, corrosão, tratamento de efluentes.

ABSTRACT

In chemical industries, a common alternative to protect materials against corrosion is to use metallic alloys as sacrificial coatings. One of the used coatings are the Zn-Ni alloys because they have the great corrosion resistance of traditional coatings, like cadmium and chromium alloys, but are less toxic and less expensive. Therefore, the general goal of this study is to synthesize Zn-Ni alloys using electrodeposition from an industrial effluent and then evaluate how operational parameters (electric current density, initial zinc and nickel concentration in the bath and cathodic rotation) influence the morphology, crystallinity, anticorrosive properties and electrodeposition efficiency. In order to do so electrodeposition tests were performed according to experimental plannings in an electrolytic bath varying the electric current density, cathodic rotation and initial zinc and nickel concentration. The obtained Zn-Ni alloys were characterized using X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) with Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) in order to investigate the morphologic structure of the obtained samples. Aiming to evaluate the alloys anticorrosive characteristics, Tafel tests were performed along with linear polarization resistance tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). These tests were performed in a NaCl 3.5% (m/v) aqueous solution, which matches the salts concentration in sea water, aiming to apply these alloys in this medium. While the zinc concentration increase enhances the deposition efficiency, the current density increase reduces it. The highest electrodeposition obtained was about 57%. Besides, depending on the initial zinc concentration in the bath, alloys with 2 and 5% nickel massic composition were obtained. The 2% nickel alloys are denser and present smaller grains and more homogeneity in comparison to the 5% nickel alloys. The 2% nickel alloys also present higher anticorrosion resistance in comparison to the 5% nickel alloys, reaching polarization resistance up to $991 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The effluent nickel removal is higher for higher cathodic rotation and lower ions concentration in the solution. The highest obtained nickel removal was 30%.

Key-words: Metallic alloys, electrodeposition, corrosion, effluent treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema de um banho eletrolítico da indústria de folheados (PUGAS, 2007).....	27
Figura 2. Etapas de eletrodeposição da indústria de folheados.....	28
Figura 3. Estrutura da Dupla Camada Elétrica (adaptado de West, 1970).....	36
Figura 4. Polarização catódica e anódica (adaptada de GENTIL, 2011).....	38
Figura 5. Curva de Tafel (adaptada de GENTIL, 2011).....	40
Figura 6. Circuito equivalente da interface substrato/solução (adaptado de Wolyneç, 2003).....	43
Figura 7. Diagrama de Nyquist para o circuito equivalente da Figura 6 (adaptado de Wolyneç, 2003).....	45
Figura 8. Ilustração do substrato de aço.....	51
Figura 9. Ilustração da célula eletrolítica para eletrodeposição, retirada de Moreira et al. (2015).....	53
Figura 10. Representação de uma célula de três eletrodos, retirado de GENTIL (2007).....	57
Figura 11. Gráfico de Pareto para o planejamento experimental inicial.....	61
Figura 12. Valores observados <i>versus</i> valores preditos de eficiência de eletrodeposição.....	62
Figura 13. Superfícies de resposta das variáveis do planejamento experimental.....	63
Figura 14. Gráfico de Pareto da influência das variáveis do planejamento experimental final sobre a eficiência de deposição.....	66
Figura 15. Valores observados <i>versus</i> valores preditos de eficiência de eletrodeposição.....	67
Figura 16. Superfície de resposta do efeito de C_{Zn} e i sobre a eficiência de eletrodeposição.....	67
Figura 17. Superfície de resposta do efeito da C_{Ni} e i sobre a eficiência de eletrodeposição.....	68
Figura 18. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 1 do planejamento inicial usando ampliação de 1000 vezes.....	69
Figura 19. Micrografia de Zn-Ni obtida no Exp. 8 usando-se ampliação de 1000 vezes.....	70
Figura 20. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 5 com ampliação de 1000 vezes.....	71

Figura 21. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 9 com ampliação de 1000 vezes.....	72
Figura 22. DRX das ligas metálicas de Zn-Ni.....	72
Figura 23. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 10 do planejamento final ampliada 1000 vezes.....	73
Figura 24. Micrografia de Zn-Ni obtida no Exp. 3 ampliada 1000 vezes.....	74
Figura 25. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 6 ampliada 1000 vezes.....	75
Figura 26. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 5 com ampliação de 1000 vezes.....	75
Figura 27. Curvas de polarização de Zn-Ni, com (A) Ni 5% e (B) Ni 2%.....	76
Figura 28. Curvas de polarização das ligas obtidas no menor nível de concentração inicial de níquel (A) e no maior nível de concentração inicial de níquel (B).....	78
Figura 29. Diagramas de Nyquist para as ligas de Zn-Ni com 5% (A) e 2% (B) de níquel.....	81
Figura 30. Diagramas de Nyquist para as ligas de Zn-Ni obtidas no planejamento final.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resistência à Corrosão da Camada de Zinco-Níquel (ASTM B841-99).....	25
Tabela 2. Normas para lançamento de efluentes tratados em mg/dm ³ conforme artigos 18 e 19A do decreto 8468 de 08 de setembro de 1976.....	33
Tabela 3. Valores dos fatores utilizados no primeiro planejamento experimental.....	53
Tabela 4. Valores dos fatores utilizados no planejamento experimental final.....	54
Tabela 5. Eficiências de eletrodeposição e frações mássicas das ligas de Zn-Ni.....	59
Tabela 6. Eficiências de eletrodeposição e frações mássicas das ligas de Zn-Ni.....	64
Tabela 7. Parâmetros de corrosão das ligas de Zn-Ni.....	77
Tabela 8. Parâmetros de corrosão das ligas de Zn-Ni.....	79
Tabela 9. Remoções de níquel obtidas para o planejamento experimental inicial.....	84
Tabela 10. Remoções de níquel obtidas para o planejamento experimental final.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABTS	Associação brasileira de tratamento de superfície
ASTM	American society for testing and materials
CCC	Camada de conversão de cromato
CETESB	Companhia ambiental do estado de São Paulo
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
DC	Corrente contínua
DRX	Difração de raios X
EDX	Energia dispersiva de raios X
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FIESP	Federação das indústrias do estado de São Paulo
IARC	Agência internacional de pesquisa em câncer
LPR	Resistência à polarização linear
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OMS	Organização mundial da saúde

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Rotação catódica
C_{dc}	Capacitância da dupla camada
C_{Ni}	Concentração de níquel
$C_{(0)}$	Concentração inicial de níquel no banho
$C_{(f)}$	Concentração final de níquel no banho
C_{Zn}	Concentração de zinco
E	Potencial sem a passagem de corrente elétrica e reações
E'	Potencial quando há passagem de corrente elétrica
\bar{E}	Potencial alternado
E_a	Potencial do ânodo
E_c	Potencial do cátodo
E_{corr}	Potencial de corrosão
F	Constante de Faraday
f	Frequência de oscilação do potencial elétrico
i	Densidade de corrente elétrica
\bar{I}	Corrente alternada
i_a	Corrente elétrica anódica
i_c	Corrente elétrica catódica
i_{corr}	Corrente de corrosão
m	Massa de liga eletrodepositada
M_j	Massa molar do metal j
n	Número de oxidação da espécie eletroativa
n_j	Elétrons por átomo do metal j na reação de redução
R	Constante universal dos gases
R_e	Resistência elétrica do eletrólito
R_p	Resistência à polarização
Rem	Remoção de níquel do eletrólito
t	Tempo total de eletrodeposição
T	Temperatura ambiente
w_j	Fração mássica de metal j na liga eletrodepositada
Z	Impedância eletroquímica
Z_j	Parte imaginária da impedância

Z_r	Parte real da impedância
β	Coefficiente de transferência
ε	Eficiência de eletrodeposição
η	Sobrepotencial elétrico
η_a	Sobrepotencial elétrico anódico
η_c	Sobrepotencial elétrico catódico
ω	Frequência angular de oscilação do potencial elétrico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	17
2. OBJETIVOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Revestimentos anticorrosivos	20
3.2. Eletrodeposição: Fundamentos	21
3.3. Eletrodeposição do Zinco e suas Ligas	22
3.4. Ligas de Zinco-Níquel (Zn-Ni) obtidas por eletrodeposição	23
3.5. Processos galvanoplásticos – Breve histórico	26
3.6. Indústria de folheados	27
3.7. Processos da indústria de folheados	30
3.7.1. Pré-tratamento	30
3.7.2. Banho de cobre alcalino e cobre ácido	31
3.7.3. Banho de níquel	31
3.7.4. Tratamento de efluente	32
3.7.5. Remoção por eletrodeposição	34
3.8. Eficiência da eletrodeposição	35
3.9. Dupla Camada Elétrica	35
3.10. Polarização	37
3.11. Teste de Tafel	38
3.12. Método de Resistência à Polarização	41
3.13. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	42
3.14. Trabalhos com ligas de Zn-Ni	45
4. MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1. Preparação do Substrato e do Banho Eletrolítico	51
4.2. Ensaio de Eletrodeposição	52
4.3. Remoção do Níquel do Banho Eletrolítico	55
4.4. Caracterização das ligas metálicas obtidas	55
4.4.1. Difração de Raios X (DRX)	55
4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)	56
4.5. Testes para determinação de propriedades anticorrosivas	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59

5.1. Eficiência das ligas de Zn-Ni.....	59
5.2. Morfologia das Ligas de Zn-Ni.....	68
5.3. Ensaio de Corrosão.....	76
5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	80
5.5. Remoção de Níquel.....	84
6. CONCLUSÃO.....	87
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A corrosão de equipamentos na indústria química gera prejuízos financeiros, diminui a segurança de processos e pode até acarretar a contaminação dos produtos. Além disso, ela acarreta dano ambiental oriundo da necessidade de se explorar reservas minerais para repor os metais perdidos no processo corrosivo. Segundo Gentil (2011), tendo em vista a permanente transformação dos materiais metálicos pela corrosão, há a necessidade de uma produção adicional para repor o que foi deteriorado, sendo esta parcela estimada em 3,5% do PIB brasileiro.

A forma ideal de se prevenir a corrosão, desde que se tenha conhecimento do meio corrosivo e dos esforços mecânicos a que a peça esteja sujeita, é a escolha correta do material a ser utilizado. Porém, muitas vezes o custo elevado e a incapacidade dele de ser útil para determinada atividade são fatores que podem impedir que aquela substância que proporcione a resistência à corrosão desejada seja utilizada. Nesse sentido, e levando em consideração que a corrosão é comumente um fenômeno superficial, uma forma possível e de mais baixo custo de combatê-la é aplicar um revestimento protetor sobre o material suscetível ao problema na forma de revestimentos metálicos e não metálicos (CALLISTER Jr, 2012).

A evolução incessante das exigências ambientais e de resistência à corrosão na indústria automotiva conduziu, no final dos anos 90, ao desenvolvimento de revestimentos formados por ligas metálicas de zinco. Dentre estas, as que lograram mais sucesso foram aquelas compostas por zinco e níquel. Isso é devido ao fato de essas ligas possuírem propriedades excepcionais de resistência à corrosão, especialmente em condições de utilização severas. Além disso, estas ligas possuem propriedades mecânicas superiores quando em comparação com o zinco puro, como maior ductilidade e dureza e resistência em temperaturas elevadas. Estas características fazem com que seja possível substituir metais mais tóxicos, como cádmio e cromo, em determinadas atividades produtivas, sobretudo na indústria de petróleo e gás (CONDE et al., 2011).

O desempenho dos revestimentos de Zn-Ni em relação à proteção anticorrosiva depende principalmente das condições operacionais em que foram obtidos, como por exemplo a temperatura, concentração de sais, pH, densidade de corrente elétrica e agitação. Cada um desses fatores pode afetar a composição dos constituintes na liga, sua

forma estrutural, o tamanho dos grãos e outras características. Assim, dependendo das condições operacionais, podem ser produzidas ligas mais adequadas para diferentes tipos de aplicações, podendo ser usadas principalmente nas indústrias automobilística e aeroespacial. (CROTTY, 1996).

Um outro problema bastante recorrente, principalmente em indústrias de galvanoplastia, é o tratamento de efluentes contendo metais tóxicos. Com a legislação cada vez mais restritiva no que diz respeito ao descarte desses resíduos e a necessidade de preservação do meio ambiente, faz sentido pensar em destiná-los para um melhor uso.

Além disso, não é ainda possível, a partir do ajuste das variáveis operacionais e de banho, determinar previamente as características dos materiais eletrodepositados, de modo que a obtenção de revestimentos metálicos por eletrodeposição é feita ainda de forma empírica. Assim, deseja-se investigar também como alguns parâmetros operacionais e de banho do processo (densidade de corrente elétrica, concentração inicial dos metais e rotação catódica) influenciam nas características do material produzido (cristalinidade, composição mássica dos componentes na liga e propriedades anticorrosivas) e em sua eficiência de eletrodeposição.

Dessa forma, esse trabalho se propõe a utilizar um efluente industrial rico em níquel com o intuito de codepositá-lo com zinco, gerando assim uma liga metálica com propriedades mecânicas desejáveis, como microdureza, resistência ao desgaste e ductilidade, alta proteção anticorrosiva e potencial de aplicação. Levando em consideração que são utilizadas como matéria-prima rejeitos de indústria de galvanoplastia e um componente relativamente barato em comparação com outros metais, o zinco, esse trabalho produziu um material com elevada qualidade, relativamente de baixo custo e com a remoção de um metal tóxico de um efluente de indústria de galvanoplastia.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral o estudo das ligas metálicas de Zn-Ni obtidas por eletrodeposição a partir de um efluente industrial de modo a estudar como parâmetros operacionais e de banho influenciam a eficiência de eletrodeposição. Os objetivos específicos do trabalho são:

- A obtenção de revestimentos metálicos de Zn-Ni por eletrodeposição usando aço como substrato segundo planejamentos experimentais 2^3 (de três níveis) com repetições no ponto central.
- A caracterização das ligas metálicas utilizando-se as técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada a Análise Química por Energia Dispersiva de Raio X (EDX).
- A avaliação das propriedades anticorrosivas dos materiais obtidos por teste de corrosão (Método de Extrapolação da Reta de Tafel), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e teste de Resistência à Polarização Linear em solução de NaCl 3,5%.
- A avaliação da remoção do níquel de efluente industrial por eletrodeposição junto com o zinco.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Revestimentos anticorrosivos

Gentil (2011) define a corrosão como sendo o desgaste de um material seja por reações químicas ou por esforços mecânicos decorrentes do meio em que ele está inserido. Essa degradação, com o decorrer do tempo, acarreta mudanças indesejáveis sobre o material, de modo que o seu uso acaba por ser corrompido e o seu desempenho diminuído. Dessa forma, o processo da corrosão na indústria química acarreta prejuízos econômicos quando materiais, máquinas e estruturas deixam de atender aos requisitos para os quais foram especificados e projetados.

O problema da corrosão é bastante crítico na indústria alimentícia. Neste ramo industrial, o desgaste dos equipamentos pode se dar principalmente pelo contato com alimentos de acidez ou alcalinidade elevada, bem como pela interação ocasionada entre o material dos equipamentos e compostos específicos que os alimentos eventualmente possuam, como corantes, por exemplo. Isto pode resultar na formação de frestas e rugosidades nos aparelhos que aumentam a possibilidade de acúmulo de matéria orgânica e a conseqüente proliferação de bactérias. Dessa forma, a corrosão é um fator que deve ser eliminado na indústria de alimentos para impedir que haja intoxicação alimentar e alterações no sabor e odor dos alimentos.

O uso intenso de ligas metálicas, principalmente as ferrosas, como os aços, tornou ainda mais relevante que sejam estudadas formas de mitigar o problema da corrosão. Isto porque, embora essas ligas ferrosas possuam propriedades mecânicas adequadas para diversas aplicações e um custo mais baixo quando em comparação com a fabricação de metais nobres, elas não possuem a resistência destes. Assim, levando-se em conta também os possíveis prejuízos financeiros e de segurança que a corrosão impõe ao processo, torna-se necessário o uso de técnicas anticorrosivas cada vez mais eficientes para evitar a corrosão destes materiais (FÓFANO e JAMBO, 2009).

De acordo com Bresciani Filho (1997), os revestimentos metálicos são aplicados sobre peças metálicas ou não para finalidade estética, elevar a resistência ao desgaste, conferir condutibilidade térmica elevada e aumentar a reflexão à luz. Contudo, a principal razão do uso destes revestimentos é a proteção contra a corrosão de peças metálicas (substratos). Com maior frequência, os substratos protegidos são os de materiais ferrosos, pois assim consegue-se obter produtos de elevada resistência mecânica e à corrosão a um custo relativamente menor do que uma peça constituída por

inteiro de um material resistente à corrosão e com as propriedades mecânicas especificadas.

Todos os três grandes grupos de materiais – metais, cerâmicas e polímeros – são usados como revestimento para os metais. Na maioria dos casos, o recobrimento deve ser virtualmente não reativo no ambiente corrosivo e bem aderido ao substrato, o que exige uma preparação das superfícies antes da aplicação dos depósitos (CALLISTER Jr, 2012). Dessa forma, o tratamento superficial é uma das etapas mais importantes para que um revestimento proporcione uma proteção anticorrosiva adequada ao substrato. Sua função é remover contaminantes (sais solúveis em água, óleos e graxas, óxidos e pinturas deterioradas) da superfície e proporcionar condições para uma melhor aderência dos depósitos. O desempenho do revestimento é proporcional ao grau de limpeza: a maior parte dos casos de falhas prematuras em revestimentos, como o aparecimento de produtos da corrosão e/ou empolamento, são decorrentes de algum tipo de erro na preparação das superfícies.

Os processos de preparação de superfícies para o revestimento incluem a limpeza mecânica, caracterizada pelo jateamento (granalha de ferro, microesferas de vidro, carvão ou ainda casca de nozes), lixamento e polimento mecânicos mediante a utilização de abrasivos, desengraxe químico e eletrolítico e ativação ácida. Deng e Moller (1994) complementam que o sucesso da deposição química e eletrolítica depende da escolha adequada do processo do pré-tratamento, o qual determina a morfologia do revestimento. Esta propriedade é estabelecida nos estágios iniciais da deposição e condiciona as demais propriedades das camadas de revestimento.

3.2. Eletrodeposição: Fundamentos

Juvenois (1996) afirmou que a eletrodeposição deve promover depósitos metálicos que sejam aderidos a um substrato pela redução (ganho de elétrons) dos cátions metálicos presentes em uma solução, denominada de banho eletrolítico. Uma vez que a eletrodeposição não é um processo espontâneo, é necessário que seja aplicada corrente elétrica para que ela aconteça. O sistema experimental em que ocorre a eletrodeposição é denominado de sistema eletroquímico. Seus constituintes são definidos como:

a) banho eletrolítico: é a solução que contém os íons metálicos que sofrerão a redução. Ele pode conter também aditivos que tem a capacidade de tanto auxiliar na

redução dos íons metálicos como também fazer com que os depósitos eletrodepositados tenham características específicas.

b) cátodo: região do sistema eletroquímico em que ocorre a reação de redução dos íons metálicos. O cátodo é o substrato que será revestido pela liga eletrodepositada. No caso deste estudo, o substrato utilizado é a placa de aço.

c) ânodo: região do sistema eletrolítico em que ocorre a liberação de elétrons para o sistema. Para que não haja a sua oxidação, neste trabalho foi empregado como ânodo uma malha cilíndrica de platina inerte.

d) tanque: é o recipiente onde ocorre a eletrodeposição e que abarca os elementos apresentados nos itens anteriores.

e) retificador/transformador: é o responsável pelo fornecimento da corrente elétrica necessária para a eletrodeposição.

Do ponto de vista do mecanismo de proteção, Burakowski e Wierzchoú (1998) classificaram os revestimentos provenientes da eletrodeposição em anódicos e catódicos. Os revestimentos anódicos são constituídos de materiais que, em um dado meio, exibem um potencial de redução inferior em relação ao substrato, ou seja, eles são constituídos de substâncias menos nobres que o substrato a ser protegido. Isto significa que quando a camada é danificada mecanicamente, ou apresenta porosidade na presença de um eletrólito, é a camada de depósito, e não o substrato, que estará sujeita à corrosão. Os revestimentos anódicos protegem o substrato eletroquimicamente, sendo exemplos os revestimentos de zinco e suas ligas, alumínio e cádmio depositados sobre ferro e aços. Os revestimentos catódicos, em contraposição, são constituídos de materiais mais nobres que o substrato. Consequentemente protegem o substrato apenas quando estão bem aderidos e não apresentam fendas causadas por porosidade, falhas ou trincas. Caso o substrato metálico seja exposto, forma-se uma célula galvânica na presença de um eletrólito, de modo que o depósito se comporta como cátodo e o substrato como ânodo. São exemplos desses revestimentos as camadas de níquel, cobre, prata, estanho ou ouro na situação em que estão depositadas sobre o ferro ou o aço.

3.3. Eletrodeposição do Zinco e suas Ligas

As ligas que têm o zinco como componente são utilizadas de forma ampla para proteger diferentes aços contra a corrosão. A sua codeposição com outros metais, tais como cobalto, níquel, ferro, manganês ou cromo, é responsável por melhorar as

propriedades anticorrosivas e de resistência mecânica do substrato (SZCZYGIEL et al., 2010). Revestimentos de zinco puro e formados por suas ligas têm encontrado aplicações práticas em diversas atividades produtivas, sobretudo na indústria automobilística. Estas ligas são aplicadas no corpo dos painéis, sistema de frenagem (pinças e tambores), sistema de direção (cremalheiras) e tubos de distribuição de fluidos. Na indústria de petróleo e gás são usadas para o recobrimento de válvulas e na indústria aeroespacial no mecanismo de aterrissagem das aeronaves (PEDROZA, 2014).

Para todas essas ligas metálicas, o zinco compõe cerca de 85 a 99% do depósito, sendo que o revestimento mantém um potencial anódico em relação ao aço. No entanto, permanece menos ativo em relação ao zinco puro. Já os depósitos de zinco convencional requerem a aplicação de uma camada de conversão de cromatos para aumentar a resistência à corrosão (SIZELOVE e BUDMAN, 2002).

As camadas de conversão de cromatos (CCC) são muito eficientes, porém o seu mecanismo de inibição de corrosão não é totalmente compreendido. Muitos esquemas complexos de reação têm sido propostos, porém a formação de uma CCC é geralmente descrita como uma reação redox entre íons de cromo hexavalente e a superfície metálica. A sua formação ocorre em dois estágios: o primeiro envolve a dissolução do zinco numa solução de tratamento ácida e o segundo a formação de um precipitado aderente de cromo trivalente. Esta precipitação é acompanhada por um aumento de pH local devido ao consumo de íons de hidrogênio na redução do cromo hexavalente (TACHEZ et al., 1997).

3.4. Ligas de Zinco-Níquel (Zn-Ni) obtidas por eletrodeposição

Segundo Tozar e Karahan (2014), a eletrodeposição das ligas de zinco-níquel se materializa em três fases dominantes: α , η e γ . A fase α é uma solução sólida de Zn em Ni com solubilidade de até 30% de Zn, a fase η é uma solução sólida de Ni em Zn com uma solubilidade de Ni inferior a 1% e a fase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) apresenta composição entre 10 e 30% de Ni. É sabido também que as ligas de Zn-Ni podem apresentar a presença da fase β , com até 30% de níquel, e da δ ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) (CONRAD et al., 2015). O conteúdo de níquel na liga e a sua resistência à corrosão dependem da presença e composição dessas fases. Esta composição depende, por sua vez, da densidade de corrente e das variáveis de processo: temperatura, pH e relação entre as concentrações de Zn^{2+} e Ni^{2+} . Dentre

estas fases, aquela que contribui para maior resistência à corrosão das ligas de Zn-Ni é a fase γ (TOZAR e KARAHAN, 2014).

Os revestimentos de zinco-níquel contendo acima de 12% de níquel (porcentagem em massa) promovem proteção catódica em relação ao ferro e apresentam resistência à corrosão muito mais elevada do que os depósitos de zinco puro, de modo que sua utilização é muito mais promissora. Somado a isto, as ligas Zn-Ni podem ser usadas sem camadas de conversão de cromatos, as quais podem causar danos ao meio-ambiente. A presença mássica típica de níquel nas ligas aplicadas com o intuito de serem usadas para revestimentos anticorrosivos é de 8 a 15% (HAMMAMI et al., 2013).

Em função de suas notáveis propriedades, o níquel é promissor para substituir o cádmio nas ligas de zinco. Eletroquimicamente depositadas, as ligas de zinco-níquel contendo níquel entre 8 e 14% em massa apresentam de 5 a 8 vezes maior desempenho de proteção à corrosão do que o zinco puro. Em relação às ligas de zinco contendo o elemento tóxico cádmio, apresentam 4 vezes maior resistência à corrosão. As ligas de zinco-níquel contendo entre 15 e 20% em massa de níquel têm se mostrado uma promissora alternativa àquelas que contêm titânio, que é um metal de custo mais elevado em comparação com o níquel (TOZAR e KARAHAN, 2014).

Os revestimentos eletrodepositados de cádmio são usados na indústria aeroespacial para proteção anódica de componentes de aço de elevada resistência mecânica. Porém, leis ambientais cada vez mais rigorosas têm restringido o uso deste metal tóxico na indústria aeroespacial. Entre as várias alternativas desenvolvidas no passado recente com o intuito de substituí-lo, os revestimentos de zinco-níquel são os principais candidatos. Isso se deve ao fato de possuírem suficiente resistência à corrosão e aperfeiçoadas propriedades mecânicas quando comparados aos outros possíveis substitutos. As ligas de zinco-níquel obtidas por eletrodeposição têm apresentado propriedades interessantes também para a indústria automotiva, dentre as quais podemos destacar: elevada resistência à corrosão, microdureza, resistência ao desgaste (as ligas Zn-Ni são mais duras que os revestimentos de zinco puro) e estabilidade térmica (SRIRAMAN et al., 2012).

Visando obter materiais mais duráveis e com elevada resistência anticorrosiva e aumentar a aderência de pinturas protetoras sobre revestimentos de Zn-Ni, podem ser adicionadas camadas de conversão sobre o material. Estas camadas têm a capacidade de diminuir a reatividade da superfície a qual se sobrepõe pela conversão dos seus

constituintes metálicos para óxido, hidróxido ou sal do respectivo metal. No caso das ligas de que contêm zinco são usadas camadas de conversão a partir de soluções contendo cromato ou ácido crômico. Dependendo da espessura da camada de conversão de cromo e em menor grau do metal que está sendo protegido, camadas de conversão de diferentes cores – desde branco-azulada até negra – são obtidas. Em geral, as camadas mais escuras possuem espessura maior e maior proteção anticorrosiva.

Um guia de resistência à corrosão para as camadas de zinco com conteúdo de níquel entre 5 e 12% (classe 1), dependente da espessura de camada mínima (grau) e do tipo de revestimento adicional de cromato para aumentar a resistência à corrosão (camadas de cromatização com ou sem selante orgânico), é apresentado pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) como apêndice da norma ASTM B841-99 (2010) – Especificação Padrão para os Revestimentos Eletrodepositados de Zinco-Liga – conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Resistência à Corrosão da Camada de Zinco-Níquel (ASTM B841-99).

Classe	Grau [μm]	Tipo*	Corrosão Substrato [h]	Corrosão da Liga Metálica [h]
1	5	A	150	20
	5	A/E	300	150
	8	A	240	20
	8	A/E	400	150
	10	A	500	20
	10	A/E	620	150
1	5	B	500	120
	5	B/E	620	240
	8	B	720	120
	8	B/E	840	240
	10	B	960	120
	10	B/E	1080	240
1	5	C	750	180
	5	C/E	1000	300
	8	C	960	180
	8	C/E	1200	300
	10	C	1000	180
	10	C/E	1500	300
1	5	D	500	100
	5	D/E	620	220
	8	D	720	100
	8	D/E	840	220
	10	D	960	100
	10	D/E	1080	220

*A = camada de conversão branco-azulada ou incolor; B = camada de conversão amarela iridescente; C = camada de conversão bronze; D = camada de conversão negra; E = conversão de cromato com selante orgânico.

A análise da Tabela 1 mostra que os depósitos de zinco-níquel podem atingir diferentes valores de resistência à corrosão do substrato (corrosão vermelha) e de resistência a corrosão da liga (corrosão branca) dependendo da espessura da camada de revestimento de Zn-Ni mínima (grau) e o tipo de passivação adicional. Os dados mostram que os depósitos podem atingir até 1500 horas de resistência à corrosão do substrato e 300 horas de resistência à corrosão da liga quando expostos ao teste de névoa salina previsto pela norma ASTM B117-18 (2018). Nesta condição, a camada de liga metálica deve possuir uma espessura mínima de 10 μm , com camada de conversão bronze e selante orgânico. Em contraposição, a condição menos favorável é quando a camada possui espessura mínima de 5 μm e somente passivação incolor. Esses dados são amplamente utilizados pelas empresas de tratamento de superfícies para atender às especificações técnicas dos clientes.

3.5. Processos galvanoplásticos – Breve histórico

Luige Valentino Brugnatelli realizou em 1800 a primeira deposição de metais, sendo considerado o precursor da galvanoplastia. Ele realizou recobrimentos utilizando cobre, zinco e prata e foi o responsável pelo desenvolvimento de métodos que tinham como base complexos metálicos amoniacais (FÖLDES, 1973). De 1831 a 1834, Michael Faraday estabeleceu os fundamentos da eletrólise, introduzindo na eletroquímica os termos ânodo, cátodo e eletrólito. Contudo, a galvanoplastia foi utilizada de forma industrial pela primeira vez no ano de 1865 por Isaac Adams, que recobriu uma grande quantidade de ferro por níquel (MASTERTON et al., 1990).

Processos galvanoplásticos têm sido utilizados para revestir materiais com fins protetores ou decorativos. Nestes processos são utilizados principalmente banhos inorgânicos, mais comumente aqueles de cobre, cromo, estanho, níquel, zinco, ouro, prata, ródio e platina (SILVA et al., 2008). Também é comum utilizar banhos com mais de um metal com o intuito de se eletrodepositar ligas metálicas binárias ou ternárias.

Com a eletrodeposição de ligas metálicas que possuem metais nobres como constituintes é possível obter artigos de joalheria a um custo menor e com durabilidade superior. Essa técnica tem grande aplicabilidade nas indústrias de folheados,

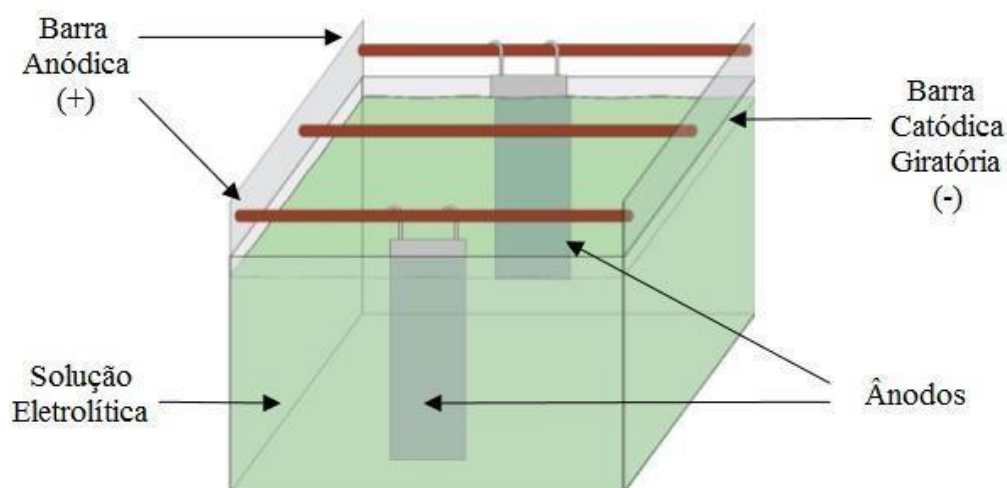
possibilitando a obtenção de recobrimentos que melhoram a resistência e a aparência das peças revestidas.

3.6. Indústria de folheados

No Brasil, a cidade de Limeira-SP se destaca como um polo importante da produção de folheados, mais especificamente no tocante a semijoias. A produção nesta cidade corresponde a cerca de 60% da brasileira no ramo de semijoias e abastece o mercado nacional e internacional. Em Limeira há mais de 500 empresas que são responsáveis pela geração de mais de 20 mil empregos. Além disso, um diferencial do polo de semijoias dessa cidade é que ela abarca todas as etapas de produção das joias folheadas (FIESP, 2019).

Na indústria de folheados tipicamente há o revestimento por eletrodeposição de um substrato metálico por metais mais nobres. Este revestimento tem como objetivo não só fins estéticos, mas também melhorar características específicas da peça, como sua resistência e durabilidade. Os processos de eletrodeposição dessas peças ocorrem normalmente em tanques de ferro revestidos de polipropileno ou cloreto de polivinila. A Figura 1 apresenta um esquema de um banho eletrolítico industrial.

Figura 1. Esquema de um banho eletrolítico da indústria de folheados (PUGAS, 2007).

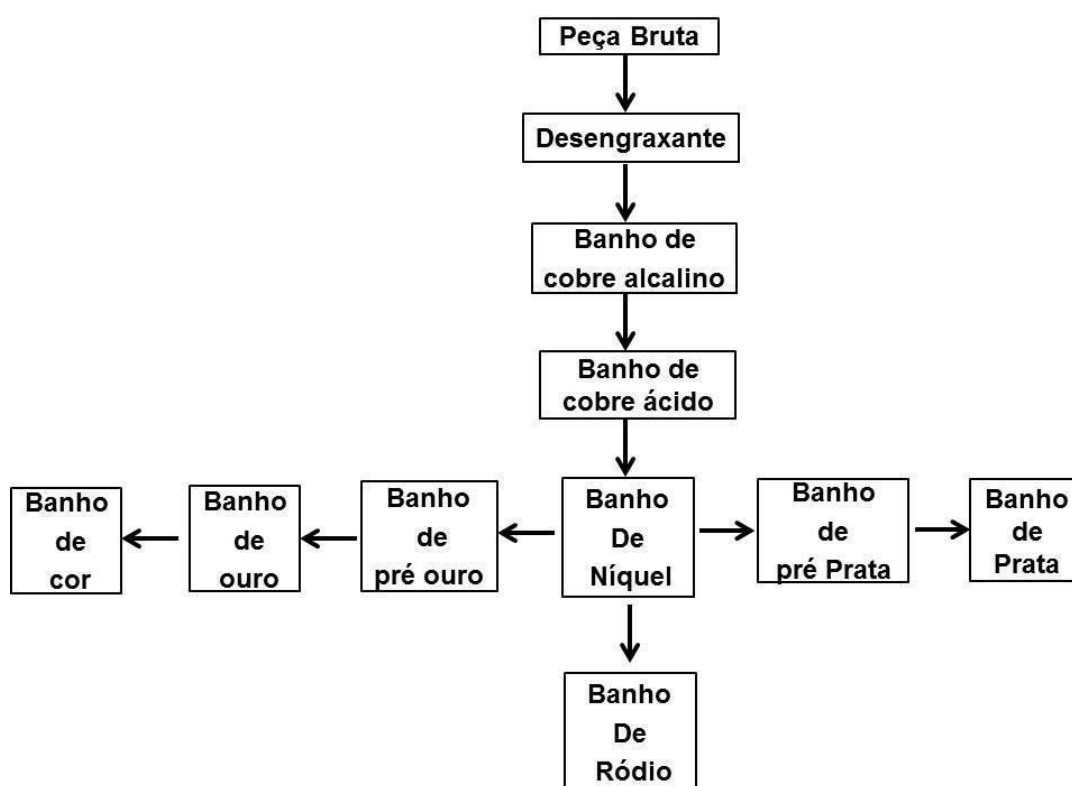


Os tanques possuem duas barras laterais (barras anódicas) de cobre, onde são posicionados os eletrodos positivos (ânodos solúveis ou insolúveis), que perdem elétrons durante as reações. As peças (cátodos), onde ocorre o ganho de elétrons, são

presas em suportes e dispostos numa terceira barra metálica, fixada na parte central do tanque (barra catódica). Os ânodos solúveis constituem-se do mesmo metal da solução eletrolítica do qual é efetuado o recobrimento das peças.

Muitos fatores influenciam as características do depósito produzido: a densidade de corrente elétrica, a concentração de íons metálicos no banho, a agitação, a temperatura, o pH, a presença de aditivos e o substrato utilizado na eletrodeposição. A Figura 2 apresenta as etapas da eletrodeposição de folheados.

Figura 2. Etapas de eletrodeposição da indústria de folheados.



Inicialmente, as peças a serem revestidas devem passar por um processo de desengraxamento com o intuito de limpar as peças de graxas e óleos. Em seguida, passam por um banho de cobre alcalino com o intuito de prevenir o ataque ácido do banho de cobre ácido seguinte e evitar que as peças recebam camadas sem aderência. A seguir, as peças passam por eletrodeposição em banho ácido, o qual proporciona maior nivelamento da superfície. Dessa forma, é facilitado o polimento mecânico das peças. Em seguida, são eletrodepositadas sobre as peças camadas de níquel que facilitam o subsequente recebimento de camadas de cromo, ouro, prata e ródio. (PUGAS, 2007).

Após cada etapa as peças são submersas em um tanque com água e em seguida em solução de ácido sulfúrico ou clorídrico (10%) para limpeza, ativação ácida e neutralização da superfície a ser recoberta. Na indústria de galvanoplastia, é muito difícil que seja feita a deposição de apenas um metal sobre uma peça. A exceção, neste caso, são quando são revestidas peças muito pequenas.

As etapas de deposição de metais nobres podem ocorrer em meio alcalino ou ácido. Caso a eletrodeposição ocorra em meio ácido, os revestimentos obtidos apresentam mais brilho pois o revestimento eletrodepositado é mais liso. Porém, uma desvantagem da eletrodeposição em meio ácido é o fato de que na interface entre o substrato e o revestimento geralmente acontecem reações paralelas de oxirredução, as quais dificultam a aderência ao substrato (BOSCO et al., 2003). Por outro lado, os revestimentos obtidos a partir de banhos eletrolíticos alcalinos possuem aderência maior, mas possuem menos brilho pois são constituídos por cristais maiores (BOSCO et al., 2003). Para evitar este problema, são adicionados aos banhos eletrolíticos alcalinos abrillantadores.

Com o intuito de modificar as características dos depósitos e auxiliar na deposição dos metais, são acrescentados aditivos nos banhos eletrolíticos (OLIVEIRA et al., 2000). As principais classes de aditivos são:

- Niveladores: atenuam as rugosidades no substrato de modo a favorecer a formação de uma camada eletrodepositada mais lisa.
- Abrilantadores: dão brilho aos depósitos.
- Agentes tensoativos: diminuem a tensão superficial entre o substrato e o banho eletrolítico e assim diminuem a chance de existência de poros pela presença de hidrogênio.
- Refinadores de grãos: diminuem o tamanho dos grãos dos metais ou ligas metálicas depositadas.
- Endurecedores: aumentam a dureza dos revestimentos.

Normalmente um aditivo pode exercer mais de uma função no banho eletrolítico.

3.7. Processos da indústria de folheados

3.7.1. Pré-tratamento

A realização de um pré-tratamento do substrato é de suma importância para que as peças revestidas tenham qualidade. Um dos objetivos da realização dessa etapa é a remoção de sujidades da superfície do substrato. Essas sujidades são muitas vezes óxidos do próprio metal constituinte do substrato e óleos decorrentes da sua manipulação. A sua eliminação contribui para um aumento da aderência dos revestimentos eletrodepositados sobre o substrato.

Inicialmente o substrato passa por um processo de polimento, com a finalidade de nivelá-lo. Com esse fim, são muito utilizadas as politrizes, o vibroacabamento e o tamboreamento. Em seguida, as peças passam por um processo que remove as sujidades da superfície do substrato. Essa etapa pode ser constituída por duas partes: desengraxe químico e eletrolítico.

Na primeira, as peças ainda com graxas e óleos são imersas em soluções aquecidas (temperatura de 50°C a 85°C) compostas por hidróxido, fosfato, carbonato e solventes. Nesta etapa, não há o emprego da corrente elétrica (ABTS, 2010). Na parte de desengraxe eletrolítico, há a aplicação de corrente ao substrato para que haja a remoção de óxidos presentes na sua superfície. A retirada deles é realizada pelo hidrogênio produzido na exterioridade do cátodo e pelo oxigênio produzido no ânodo.

O desengraxe eletrolítico pode ser feito de forma catódica ou anódica. No caso em que ele é feito de forma anódica, o substrato é ligado como ânodo, ou seja, no polo positivo, e imerso em solução ácida de baixa concentração. Pode-se empregar ácido clorídrico, sulfúrico, fosfórico ou nítrico, sendo que a remoção de sujidades é feita de forma mecânica pela liberação de oxigênio do substrato.

No desengraxe catódico, o substrato é ligado no cátodo (polo negativo), de modo que há a liberação de hidrogênio da superfície do substrato. O desengraxe catódico remove as sujidades de forma mais eficiente em relação ao desengraxe anódico pois a quantidade de hidrogênio liberada é o dobro da de oxigênio, conforme mostrado pelas Equações 1 e 2 (D'AMARO, 2004).





3.7.2. Banho de cobre alcalino e cobre ácido

A realização de eletrodeposição da peça em um banho de cobre alcalino resulta em uma fina camada de depósito. Este processo é, em geral, feito com sais de cobre, normalmente cianeto cúprico complexado por cianeto de sódio ou potássio, com o intuito de formar espécies de cobre solúveis em água. Chama-se de *strike* a camada de cobre eletrodepositada, a qual possui uma espessura entre 2 e 3 micra. A utilidade dessa etapa é de proteger o substrato da acidez do banho de sulfato de cobre da etapa seguinte. Caso sejam utilizados banhos eletrolíticos de cianeto e de hidróxido de potássio com concentrações de cobre entre 25 e 50 g/L, são obtidas camadas com maior espessura, entre 6 e 8 micra (ABTS, 2010).

A eletrodeposição das peças em banho de cobre ácido, a próxima etapa da manufatura dos folheados, resulta na eletrodeposição de uma camada de cobre com uma espessura maior. O banho de cobre ácido é muitas vezes empregado pelo seu bom nivelamento já que ocupa os orifícios das peças. Por causa disso a aplicação desse banho torna desnecessário o polimento feito antes da etapa de niquelação. Nesse banho, as soluções compostas por sulfato de cobre e ácido sulfúrico atuam em temperaturas em torno de 22 °C e são amplamente empregadas por apresentar, em pouco tempo de eletrodeposição, camadas dúcteis e brilhantes que proporcionam excelente nivelamento em superfícies irregulares (FÖLDES, 1973).

3.7.3. Banho de níquel

Em processos da indústria de folheados que utilizam banhos de níquel, usa-se o sulfato de níquel a temperaturas entre 40 °C e 70 °C e pH de 3 a 4. Os recobrimentos de níquel são utilizados por conferir às peças camadas com características técnicas e decorativas apropriadas para o recebimento do depósito de ouro, prata ou ródio.

Apesar do baixo custo do banho e da boa preparação que a camada de níquel oferece para o material que será revestido com ouro, prata ou ródio, essa etapa do processo apresenta insalubridade para os trabalhadores das indústrias galvânicas, e em alguns casos aos consumidores das peças revestidas.

Cerca de metade da quantidade inalada de níquel pode se aderir à mucosa dos brônquios ao passo que um quarto pode ser depositado no parênquima pulmonar. A quantidade de níquel absorvida pela pele é desprezível, porém o contato com o níquel faz com que surjam dermatoses de contato na pele (NORSETH e PISCATOR, 1979; ANKE e SUNDERMAN, 1984). A inalação de névoas desse metal e de seus compostos solúveis acarreta problemas respiratórios diversos, inclusive câncer nasal e pulmonar (World Health Organization, 1991).

Segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 1990), o sulfato, sulfeto e óxidos de níquel têm efeito carcinogênico. O níquel na forma metálica também pode ser cancerígeno e é altamente alergênico. A Organização Mundial da Saúde (OMS) calcula que um quinto da população mundial é alérgica ao contato com níquel metálico. Santos et al. (2005) afirmaram que, dadas as características alergênicas desse metal, deve-se produzir peças de semijoias sem ou com menor utilização do níquel. Com esse intuito, podem ser usadas ao invés do níquel camadas de bronze ou paládio, que podem substituí-lo. Embora ainda não existam no Brasil leis que regulamentem a quantidade máxima permitida de níquel em semijoias, a preocupação crescente com o meio ambiente e com a saúde humana tornam inevitável a eliminação desses banhos para a produção de bijuterias. Devido a isso, as empresas de folheados estão, nesta década, eliminando o banho de níquel na produção de semijoias. Isso está gerando um passivo ambiental que necessita de tratamento adequado e que possibilite um melhor uso para o níquel, seja por tratamentos de efluentes convencionais ou por eletrodeposição. Uma alternativa para este problema é de reaproveitar o níquel oriundo de banhos desativados e a partir de eletrodeposição obter ligas metálicas anticorrosivas.

3.7.4. Tratamento de efluente

Os despejos provenientes das atividades de tratamento superficial metálico são constituídos pelas águas utilizadas na lavagem das peças, dos tanques, dos equipamentos e dos pisos, bem como pelas soluções concentradas oriundas de banhos desativados, desengraxantes e decapantes. Os efluentes são tratados por métodos físico-químicos. Os resíduos que contém íons de níquel, cobre, zinco, ferro, entre outros, são tratados em tanques onde esses metais são precipitados pela adição de álcalis (hidróxido de sódio ou cal), conforme apresentado na Equação 3.



O procedimento consiste em ajuste do pH, o que possibilita a precipitação dos metais fazendo com que as concentrações dos íons em solução atendam às normas do decreto 8468 de 08 de setembro de 1976. Esse decreto determinou que os efluentes tratados, lançados em rios e rede coletora de esgoto, estejam em conformidade com os artigos 18 e 19A, respectivamente. Estes limites para alguns elementos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Normas para lançamento de efluentes tratados em mg/dm³ conforme artigos 18 e 19A do decreto 8468 de 08 de setembro de 1976.

Elementos	Artigo 18	Artigo 19A
Cádmio	0,20	1,50*
Chumbo	0,50	1,50*
Cobre	1,00	1,50*
Cromo (VI)	0,10	1,50
Cromo total (Cr ⁶⁺ + Cr ³⁺)	5,00	5,00
Estanho	4,00	4,00*
Ferro solúvel (Fe ²⁺)	15,00	15,00
Mercúrio	0,01	1,50*
Níquel	2,00	2,00*
Prata	0,02	1,50*
Zinco	5,00	5,00*

*O somatório das concentrações desses elementos deve ser inferior a 5 mg/dm³.

(CETESB, 2006).

Os valores da Tabela 2 apresentam as mesmas concentrações estabelecidas pela regulamentação CONAMA 430 de 2011 para o lançamento de soluções com íons metálicos em corpos receptores com a exceção da prata. De acordo com essa regulamentação, o valor permitido para descarte é de 0,1 mg/L. Os valores de pH para efluentes são 5-9 (artigo 18) e 6-10 (artigo 19), segundo o Decreto Estadual 8468 de 1976.

Os metais precipitados pela adição de álcalis constituem o lodo galvânico. Após ser sedimentado por gravidade em um tanque de decantação em mistura com 90% de

água, este lodo é enviado para leitos de secagem, finalizando o tratamento desses efluentes.

3.7.5. Remoção por eletrodeposição

Em dezesseis anos (2002-2018), no estado de São Paulo, o número de áreas que apresentam contaminação aumentou de 255 para 6110 (CETESB, 2019). Destas, boa parte é impactada por metais tóxicos. Dentre as empresas geradoras desses resíduos estão as indústrias metalúrgicas e de folheados, as quais apresentam os processos de galvanoplastia.

Os processos de tratamento de efluentes utilizados nas indústrias de folheados como a precipitação e troca iônica para diminuir a quantidade de íons metálicos não solucionam o problema do descarte final dos resíduos. Para a precipitação, a maior desvantagem do tratamento é a lama que é formada na separação da fase líquida, que deverá ser disposta em um aterro sanitário que seja pertinente. Para a troca iônica, deve-se fazer um alto investimento inicial e não é possível se livrar do líquido oriundo da reativação das resinas de troca iônica.

A técnica de eletrodeposição constitui-se como uma possibilidade para a remoção de metais tóxicos dos efluentes galvanoplásticos. Pletcher e Walsh (1990) apresentaram algumas vantagens da eletrodeposição frente a tratamentos convencionais para a remoção dos metais tóxicos:

- 1) Há a remoção definitiva do metal e não sua passagem para um resíduo sólido que deva ser descartado apropriadamente.
- 2) A reciclagem do metal tóxico.
- 3) A eletricidade pode ser considerada como um “reagente limpo”, ou seja, que não gera resíduos adicionais ao processo.
- 4) As variáveis controladas como densidade de corrente elétrica podem ser facilmente manipuladas.

Contudo, a utilização da eletrodeposição para remoção dos metais tóxicos possui a desvantagem de necessitar da aplicação de corrente elétrica, o que pode acarretar custos elevados do processo. Além disso, dependendo das condições operacionais e dos constituintes do banho, esse processo pode possuir baixa seletividade de remoção do metal desejado, apresentando predominantemente evolução de hidrogênio.

3.8. Eficiência da eletrodeposição

Neste trabalho, a eficiência de eletrodeposição considerada será a eficiência farádica. Ela representa a quantidade de carga elétrica que é utilizada para a eletrodeposição efetiva em relação à carga elétrica total aplicada ao sistema. Para calculá-la, é necessário que se tenham a massa total de depósito, a corrente elétrica aplicada, o tempo de eletrodeposição e a percentagem de cada constituinte no material. O tempo e a corrente são parâmetros de processo; a massa será obtida por pesagem em balança e a composição da liga pela análise de EDX. A eficiência de deposição (ε) será obtida pela Equação 4:

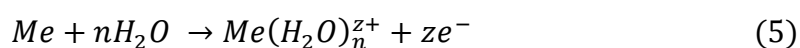
$$\varepsilon = \frac{m \cdot F}{i \cdot t} \sum \frac{n_j \cdot w_j}{M_j} \quad (4)$$

Na Equação 4, a eficiência de eletrodeposição ε é obtida a partir de:

- m , que é a massa da liga eletrodepositada em gramas;
- t , que é o tempo total de eletrodeposição, de 3600 s;
- i , que é a corrente elétrica aplicada, em ampères;
- w_j , que é a fração mássica do componente j na liga eletrodepositada;
- n_j , que é a quantidade de elétrons por átomo de metal j trocados em sua respectiva reação de redução;
- M_j , que é a massa molar do metal j , em g/mol;
- F , que é a constante de Faraday, que equivale a 96485 C/mol.

3.9. Dupla Camada Elétrica

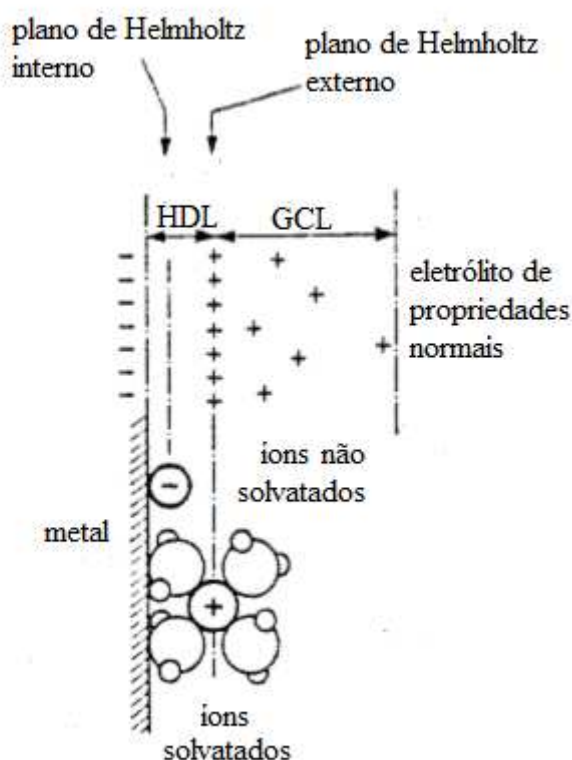
Na situação em que um metal Me comum é imerso em uma solução aquosa ocorre a reação representada pela Equação 5:



Neste caso, as moléculas de água solvatam o metal e há a formação do íon $Me[(H_2O)_n]^{z+}$, que passa para dentro da solução. Os elétrons permanecem dentro do metal submerso e o carregam eletricamente de forma negativa. Dessa forma, há a

formação de um campo elétrico na solução que ocasiona que os íons metálicos, carregados positivamente, fiquem retidos na vizinhança da superfície metálica. Assim, em uma fração de segundo é atingido o equilíbrio no sistema com a formação da chamada dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003). A estrutura dessa camada é apresentada na Figura 3.

Figura 3. Estrutura da Dupla Camada Elétrica (adaptado de West, 1970).



A dupla camada elétrica é composta pelos chamados planos de Helmholtz interno e externo. O plano interno inclui a região mais próxima da superfície metálica e que apresenta íons não ou parcialmente solvatados. Estes íons podem ser adsorvidos à superfície metálica. Já o plano externo é saturado por íons metálicos solvatados por moléculas de água. A união desses dois planos é chamada de dupla camada elétrica de Helmholtz, denotada por HDL na Figura 3. Adjunta à dupla camada de Helmholtz há uma camada difusa, chamada de camada de Gouy-Chapman (GCL). Ela contém íons não solvatados e possui uma espessura de aproximadamente 1 μm . O metal, na situação em que está formando a dupla camada, é chamado de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

3.10. Polarização

Qualquer metal, quando imerso em um meio com seus íons e quando não houver reações químicas, possui um determinado potencial elétrico E que pode ser determinado pela equação de Nernst. Caso houver a passagem de corrente elétrica sobre este metal, o seu potencial muda em função dessa corrente. A diferença entre o potencial quando há a presença de corrente elétrica (E') e o potencial sem corrente elétrica e reações químicas interferentes (E) é definida como o sobrepotencial (η), como explicitado pela Equação 6. (GENTIL, 2011).

$$\eta = E' - E \quad (6)$$

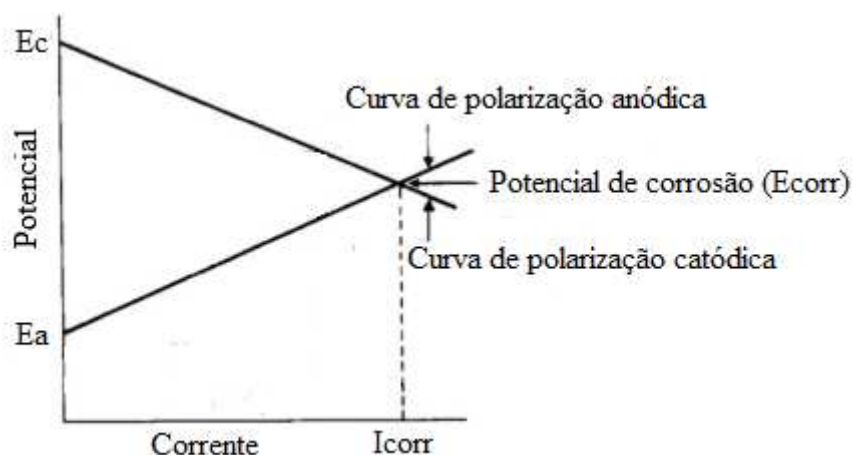
No caso em que o potencial de equilíbrio termodinâmico é diferente do potencial inicial pela ocorrência de reações no processo ou pela passagem de uma corrente elétrica sobre o material, o novo valor de potencial elétrico é denominado de potencial de corrosão ou misto. A associação entre a circulação de corrente elétrica e a variação de potencial é denominada de polarização. (GENTIL, 2011).

O potencial elétrico é uma grandeza termodinâmica, de modo que sua determinação pode indicar qual o sentido espontâneo da circulação de corrente elétrica. Contudo, não se pode utilizar o potencial elétrico para o estabelecimento da cinética de uma reação eletroquímica. Dessa forma, uma diferença de potencial maior não significa necessariamente que a velocidade de corrosão será maior. Essa velocidade dependerá de características de polarização de cada um dos metais envolvidos e está diretamente relacionada com a corrente de corrosão (i_{corr}). (GENTIL, 2011).

Quando se tem a ligação de dois metais diferentes imersos em um eletrólito, há a passagem espontânea de corrente elétrica a qual ocasiona diminuição da diferença de potencial elétrico dos dois metais com o tempo. O potencial do ânodo (onde ocorre a corrosão) tende a aumentar e o potencial do cátodo (onde ocorre a redução dos íons metálicos) tende a diminuir, de modo que a diferença de potencial entre os dois metais diminui até atingir o equilíbrio. Dessa forma, no ânodo ocorre polarização anódica e no cátodo ocorre polarização catódica. (GENTIL, 2011).

A representação da variação do potencial elétrico em função da corrente elétrica (polarização) é apresentada pela Figura 4.

Figura 4. Polarização catódica e anódica (adaptada de GENTIL, 2011).



No ponto de intersecção das curvas de polarização catódica e anódica são determinados o potencial de corrosão do par (E_{corr}) e a respectiva corrente de corrosão (i_{corr}). Quando se atinge o potencial de corrosão do par E_{corr} , o sistema atinge um sobrepotencial anódico (η_a) no ânodo e catódico (η_c) no cátodo. Estes potenciais são dados pelas Equações 7 e 8:

$$\eta_a = E_{corr} - E_a \quad (7)$$

$$\eta_c = E_{corr} - E_c \quad (8)$$

Na situação em que um metal está em repouso, de modo que o sobrepotencial η é nulo, a redução e a oxidação do metal ocorrem a uma mesma taxa, de modo que a corrente elétrica é nula. Quando ocorre um sobrepotencial positivo ($E_{corr} > E$) o metal apresenta polarização anódica, com corrente elétrica de intensidade i_a , e sobre ele predominam reações de oxidação. Caso contrário, quando o sobrepotencial é negativo ($E_{corr} < E$) o material apresenta polarização catódica, com corrente elétrica de intensidade i_c , e possui o predomínio de reações de redução.

3.11. Teste de Tafel

A relação entre o sobrepotencial (η) de um metal em corrosão e a respectiva densidade de corrente elétrica foi verificada de forma empírica por Tafel por analogia às

equações de Butler-Volmer (GENTIL, 2011). Essa relação ficou conhecida como lei de Tafel e é apresentada na Equação 9:

$$\eta = a + b \cdot \log(i) \quad (9)$$

No caso da polarização anódica, o sobrepotencial anódico é dado pela Equação 10:

$$\eta_a = a_a + b_a \cdot \log(i_a) \quad (10)$$

Em que:

$$a_a = \left(\frac{-2,3 \cdot R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \right) \cdot \log(i_{corr}) \quad (11)$$

$$b_a = \left(\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \right) \quad (12)$$

Para a polarização catódica, o sobrepotencial catódico é dado pela Equação 13:

$$\eta_c = a_c - b_c \cdot \log(i_c) \quad (13)$$

Em que:

$$a_c = \left(\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{(1 - \beta) \cdot n \cdot F} \right) \cdot \log(i_{corr}) \quad (14)$$

$$b_c = \left(\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{(1 - \beta) \cdot n \cdot F} \right) \quad (15)$$

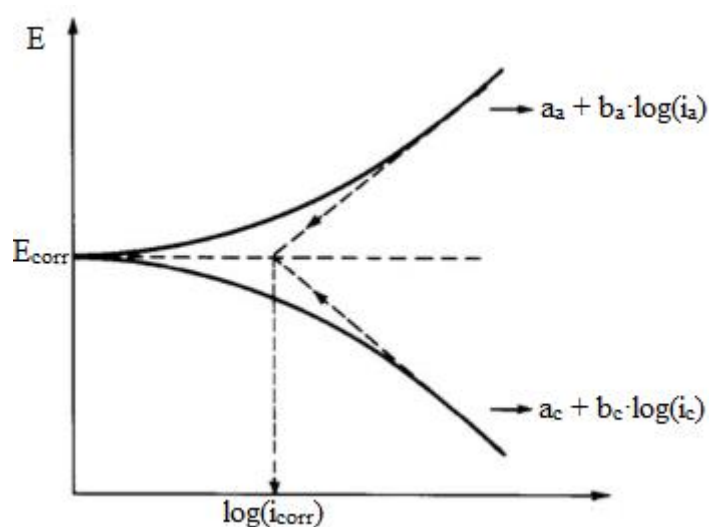
Nas Equações 11, 12, 14 e 15, as constantes de Tafel a_a , b_a , a_c e b_c são dependentes respectivamente de:

- R, a constante universal dos gases;
- T, a temperatura ambiente;

- β , o coeficiente de transferência;
- n , o número de oxidação da espécie eletroativa;
- F , a constante de Faraday.

A curva de Tafel, que é uma apresentação gráfica da lei de Tafel, é comumente representada por um gráfico que relaciona o potencial elétrico E e o logaritmo da corrente elétrica. Esta representação é apresentada pela Figura 5.

Figura 5. Curva de Tafel. (adaptada de GENTIL, 2011).



A curva de Tafel pode ser obtida variando-se o potencial elétrico a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) utilizando-se uma fonte externa e medindo a respectiva corrente elétrica. Assim, é possível obter as curvas de polarização anódica e catódica. Pela extrapolação dessas curvas, pode-se obter de forma gráfica a corrente de corrosão i_{corr} . A determinação da corrente de corrosão dessa forma é denominada de extrapolação das retas de Tafel.

Muitas vezes o Teste de Tafel não pode ser aplicado pois o material testado pode não apresentar o comportamento apresentado na Figura 4, já que geralmente não são obtidos trechos muito lineares nas curvas de polarização. Além disso, as variações de potencial e as correntes elétricas que circulam sobre o sistema podem danificar irreversivelmente o material. Dessa forma, para se obter a resistência à corrosão foram desenvolvidos outros métodos, incluindo o Método de Resistência à Polarização Linear (LPR) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). (GENTIL, 2011).

3.12. Método de Resistência à Polarização

A resistência à polarização está diretamente ligada à velocidade de corrosão generalizada no potencial E_{corr} do material ou próximo a esse potencial. Dessa forma, medir essa resistência à polarização possibilita de forma acurada e rápida obter a velocidade de corrosão generalizada. Além disso, a determinação da resistência à polarização pode auxiliar no monitoramento da velocidade de corrosão em tempo real (DEAN, 2008).

A determinação da resistência à polarização linear é feita utilizando-se a Equação de Stern-Geary. Essa equação relaciona a corrente de corrosão i_{corr} com a variação de potencial ΔE (WOLYNEC, 2003), conforme a Equação 16.

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i_{corr} \left[\frac{2,303}{b_a} e^{\frac{2,302\Delta E}{b_a}} - \frac{2,303}{b_c} e^{\frac{2,302\Delta E}{b_c}} \right] \quad (16)$$

Na equação 15, b_a é a inclinação da reta de polarização anódica dada pela Equação 12, b_c é a inclinação da reta de polarização catódica dada pela Equação 15. Os valores de ΔE e Δi são dados, respectivamente, pelas Equações 17 e 18.

$$\Delta E = E_a - E_{corr} \quad (17)$$

$$\Delta i = i_a - |i_c| \quad (18)$$

Nas Equações 17 e 18, E_a e E_{corr} são respectivamente os potenciais anódico e de corrosão, i_a é a corrente anódica e i_c é a corrente catódica.

Quando o potencial anódico atinge o potencial de corrosão E_{corr} , pela Equação 17, tem-se que $\Delta E = 0$. Dessa forma, a Equação 16 pode ser escrita na forma da Equação 19.

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = 2,303 i_{corr} \left[\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right] \quad (19)$$

A equação 16 pode também ser escrita na forma da Equação 20.

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303 \cdot (b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (20)$$

Sendo que a resistência à polarização R_p é dada pela Equação 21.

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (21)$$

Dessa forma, neste método é aplicada no metal um pequeno incremento de potencial ΔE em relação ao potencial de corrosão e são medidas as correntes resultantes. A resistência à polarização, R_p , é definida na Equação 21 como a inclinação da curva que apresenta os potenciais versus a curva de densidade de corrente próximo ao potencial de corrosão (DEAN, 2008).

Considerando-se que há uma relação empírica satisfatória entre os valores de $\Delta E/\Delta i$ e a resistência à corrosão, desde que os valores de ΔE sejam pequenos ($\Delta E < 10 \text{ mV}$), Stern (1958) propôs que a resistência à polarização R_p seja determinada pelo declive da reta que relaciona os potenciais e correntes anódicas próximo do potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003). Desta forma, é feita a aproximação representada pela Equação 22:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \approx \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right) \quad (22)$$

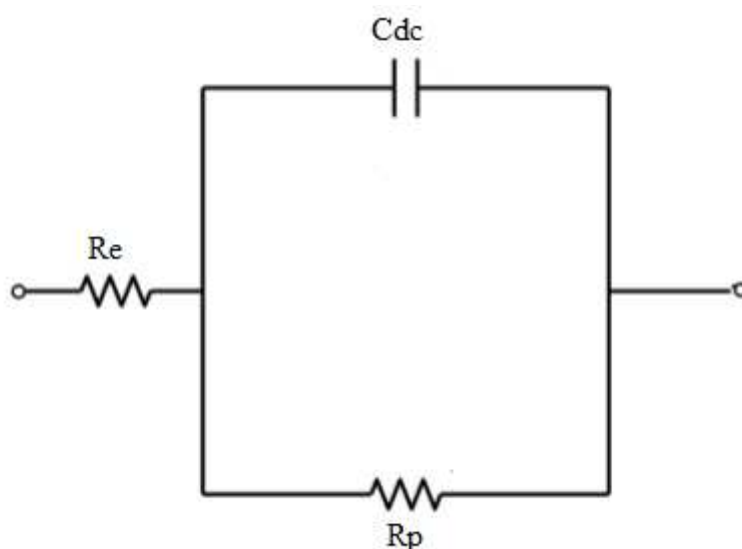
3.13. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Ao contrário dos métodos de Tafel e de resistência à polarização linear, que são feitos alterando-se o potencial contínuo, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) consiste em aplicar um potencial de corrente alternada em diversos valores de frequência. Ela permite elucidar mecanismos de eletrodeposição e eletrodissolução. Além disso, essa técnica é bastante útil nos casos em que o material está revestido por uma camada de proteção orgânica, como tintas anticorrosivas por exemplo. Para este caso, os métodos de Tafel e de resistência à polarização linear não podem ser aplicados pois a curva de polarização do sistema seria uma reta paralela ao eixo dos potenciais

elétricos, com correntes elétricas praticamente nulas. Além disso, a realização da EIS permite obter a capacitância da dupla camada elétrica e a resistência de polarização numa mesma medida, a qual não é possível de obter pelas curvas de polarização (GENTIL, 2011). Outra vantagem da realização da EIS é que ela aplica sinais pequenos que não degradam o material testado (WOLYNEC, 2003).

A resposta da interface substrato/solução frente à aplicação do potencial alternado pode ser representada pelo sistema equivalente de um capacitor em paralelo com um resistor conforme apresentado na Figura 6:

Figura 6. Circuito equivalente da interface substrato/solução (adaptado de Wolyneec, 2003).



Na Figura 6, R_e denota a resistência elétrica do eletrólito, R_p a resistência à polarização e C_{dc} é a capacitância da dupla camada elétrica. Para a situação em que o sistema representado pela Figura 5 esteja submetido a uma diferença de potencial alternada \bar{E} e uma corrente alternada \bar{I} , a impedância eletroquímica Z é definida pela Equação 23:

$$Z = \left(\frac{\bar{E}}{\bar{I}} \right) \quad (23)$$

A impedância eletroquímica Z é análoga à impedância elétrica para correntes alternadas e à resistência elétrica para correntes contínuas.

Considerando-se que o circuito da Figura 6 seja submetido a um potencial alternado \bar{E} com frequência angular $\omega = 2\pi f$, em que f é a frequência de oscilação do potencial elétrico, e com $j = \sqrt{-1}$, pode-se mostrar que a impedância Z é dada pela Equação 24:

$$Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}} \quad (24)$$

A impedância Z pode ser escrita também na forma $Z = Z_r + jZ_i$ em que Z_r é a parte real e Z_i a parte imaginária da impedância. Essa representação é apresentada na Equação 25:

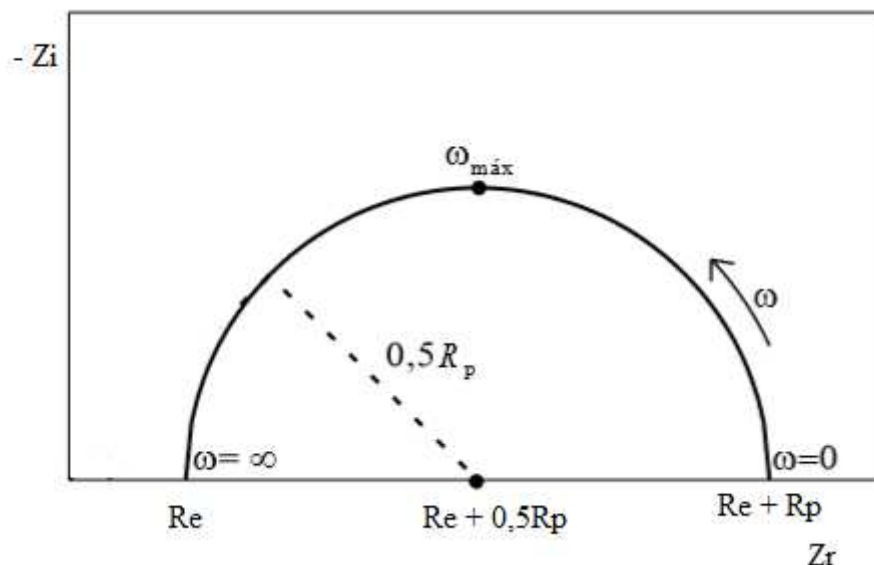
$$Z = Z_r + jZ_i = R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dc}^2} - \frac{j\omega C_{dc} R_p^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dc}^2} \quad (25)$$

É possível demonstrar que a Equação 24 é equivalente a Equação 26 apresentada a seguir:

$$\left[Z_r - \left(R_e + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (26)$$

A Equação 25 é a equação de uma circunferência de raio $R_p/2$ e centro no ponto $(R_e + R_p/2 ; 0)$ no plano de Argand-Gauss. A impedância $Z(\omega)$, desde que o circuito equivalente da interface substrato/solução seja análogo ao da Figura 6, pode ser representada graficamente pelo diagrama de Nyquist da Figura 7 (Wolyneq, 2003):

Figura 7. Diagrama de Nyquist para o circuito equivalente da Figura 6 (adaptado de Wolyneec, 2003).



3.14. Trabalhos com ligas de Zn-Ni

Neste item é apresentada uma breve revisão bibliográfica de trabalhos semelhantes a este e que foram usados como referência e como base de comparação com este estudo.

Silva (2017) estudou como a densidade de corrente elétrica, as concentrações de níquel e zinco no banho eletrolítico e a temperatura influenciam na eficiência de eletrodeposição das ligas de Zn-Ni a partir de um banho eletrolítico sintético usando cobre como substrato da eletrodeposição. Também foi estudado como esses fatores afetam as características morfológicas das ligas produzidas, sua aderência, composição mássica, cristalinidade, espessura e resistência à corrosão. Para a preparação do banho eletrolítico sintético utilizou-se $ZnSO_4$ e $NiSO_4$ como fornecedores, respectivamente, do zinco e do níquel, $(NH_4)_2C_6H_6O_7$ para complexar os íons metálicos e facilitar as suas eletrodeposições e $Na_2B_4O_7$ para que se obtivesse um revestimento amorfo. Os ensaios de eletrodeposição foram realizados em $pH = 6$. Para avaliar a influência desses fatores sobre a eficiência de eletrodeposição foram feitos três planejamentos experimentais. O planejamento inicial avaliou a influência da temperatura e da corrente elétrica sobre a eficiência; o segundo planejamento estudou a influência da corrente elétrica e das concentrações de zinco e de níquel; e o planejamento final estudou os mesmos fatores que o segundo em uma faixa de trabalho otimizada. As ligas obtidas foram analisadas

por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e por Difração de Raios X (DRX). Foram realizados testes de Tafel, de resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram obtidas eficiências de até 98,41%. Foi constatado que o aumento da temperatura resulta em diminuição da eficiência de eletrodeposição. O aumento da temperatura acarreta também o aumento da fração mássica de níquel nas ligas obtidas. No planejamento experimental inicial, à temperatura ambiente e a 40 °C, as frações de zinco obtidas foram superiores a 90%, ao passo que à temperatura de 60 °C a fração de zinco foi de aproximadamente 60%. Estas composições foram obtidas independentemente das correntes elétricas aplicadas. As ligas obtidas em temperaturas mais elevadas também tiveram menor aderência e características morfológicas e de resistência à corrosão piores em comparação com aquelas obtidas à temperatura ambiente. No segundo planejamento experimental, a corrente elétrica tem efeito estatístico significativo negativo sobre a eficiência de eletrodeposição, ao passo que a concentração de zinco estatisticamente influencia de forma positiva a eficiência de eletrodeposição. Além disso, neste planejamento se evidenciou que o aumento da corrente elétrica acarreta o aumento da fração mássica de níquel no material obtido e menor aderência sobre o substrato. As ligas obtidas apresentaram morfologia cristalina e dependendo da densidade de corrente elétrica utilizadas diferentes fases foram obtidas. Foi possível obter material com densidade de corrente de corrosão de 6,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e resistência à polarização linear de 10989,4 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ em solução de NaCl 3,5% (m/v).

KWON et al. (2016) estudaram a influência da concentração de níquel nas propriedades anticorrosivas de ligas de Zn-Ni com fração mássica de níquel inferior a 11%. Para isso, os autores avaliaram os esforços mecânicos internos das ligas, sua morfologia e fases e o comportamento de sua polarização durante a corrosão. As ligas foram produzidas com densidade de corrente elétrica de 100 A/dm^2 a 60 °C durante 10 s em um banho de ácido sulfúrico. Dependendo da concentração inicial de $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foram obtidas ligas de Zn-Ni com 4, 6 e 10% de fração mássica de níquel. A liga com 4% de níquel apresentou grãos mais finos que o zinco puro e com estrutura cristalina hexagonal típica compacta. A liga com 6% de níquel apresentou distribuição irregular de cristais em formato de pirâmide, acarretando aspereza na superfície do revestimento. Já as ligas com 10% de níquel apresentaram grãos nodulares e finas trincas, mas sem a aspereza das ligas com 6% de níquel. Dentre as ligas produzidas, a que apresentou menores esforços mecânicos internos inicialmente foram as com 6% de

níquel e as que apresentaram maior foram as com 10%. Porém, quando as amostras foram submetidas ao teste de névoa salina, à medida que o tempo transcorreu, os esforços internos das ligas com 4 e 6% de níquel aumentaram ao mesmo patamar do da amostra com 10% de níquel, sendo que o nível de esforços apresentados por esta última manteve-se estável durante o teste. Isso ocorreu pois as ligas com maior quantidade de zinco estão mais suscetíveis a dissolução deste metal e a consequente penetração de produtos da corrosão no material. A formação desses produtos observada no teste de névoa salina aumentou com a diminuição de níquel no material. A estabilidade da liga de 10% de níquel pela menor geração de produto de corrosão durante os testes de névoa salina faz com que ela apresente menor corrente de corrosão (10^{-6} A/cm² após 72 h de teste em névoa salina) em comparação com as ligas de 4 e 6% de níquel, sendo assim um revestimento menos suscetível à corrosão.

TAFRESHI et al. (2016) investigaram o efeito da composição mássica das ligas de Zn-Ni sobre a dureza, propriedades de corrosão e tribológicas desses materiais e compararam essas propriedades com as apresentadas por revestimentos de zinco puro. Para isso, eletrodepositaram ligas de Zn-Ni sobre um substrato de aço a partir de um banho eletrolítico à base de sulfato usando corrente contínua. Os revestimentos obtidos foram analisados utilizando o método de Tafel e de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5% (m/v), de difração de raios X e de microdureza. Como resultado foram produzidas ligas metálicas de Zn-Ni com proporção mássica de níquel de 11, 14 e 17%. Os cristais de zinco puro possuem estrutura piramidal; com o acréscimo de níquel, essa estrutura passa a ser cauliforme. O tamanho dos aglomerados também aumenta à medida que a presença de níquel é incrementada devido ao aumento nos esforços internos. Ligas com maior quantidade de níquel são também mais suscetíveis ao empolamento por hidrogênio e à presença de microfissuras. As ligas de Zn-Ni com 11% de presença de níquel apresentaram a presença da fase intermediária η -Ni₃Zn₂₂ (fase hexagonal empacotada). As ligas com 14% de níquel não apresentam essa fase η , mas sim a γ -Ni₅Zn₂₁ (cúbica de corpo centrado). Já as ligas com 17% de níquel têm menor presença da fase γ em comparação com as de 14% de Ni e possuem a fase β -Zn-Ni. Em relação ao comportamento anticorrosivo das ligas, as ligas que apresentam menor corrente de corrosão e maior resistência à polarização são aquelas com 14% de níquel. Isso é explicado pelo fato de esta liga possuir apenas a fase γ , a qual confere maior resistência à corrosão em comparação a η , pela não formação de pilha galvânica entre as fases, uma vez que ela é constituída apenas por uma, e pela ausência de

fissuras. Todos os revestimentos de Zn-Ni foram mais resistentes à corrosão que os de zinco puro, sendo que a liga de Zn-Ni com 14% de níquel apresentou corrente de corrosão de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e resistência à polarização de $4500 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Os gráficos de Nyquist obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica do zinco puro possuem apenas um arco capacitivo, ao passo que todos os obtidos para as ligas de Zn-Ni possuem dois arcos: um menor formado em altas frequências e um outro de maior raio. O arco formado a altas frequências é devido a produção de produtos de corrosão porosos. As ligas de Zn-Ni com 14% de níquel também são as que possuem melhor comportamento tribológico.

CONRAD et al. (2015) estudaram o efeito da adição de borato na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni em solução alcalina. Eles também compararam os métodos de eletrodeposição usando-se potencial contínuo e pulsado. As ligas produzidas foram analisadas quanto à morfologia, estrutura morfológica e resistência à corrosão. Para isso, foi feita eletrodeposição usando os dois métodos em banho de sulfato alcalino com borato, análise morfológica e estrutural usando-se MEV e DRX e teste de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores obtiveram ligas com 10% de níquel a partir da eletrodeposição por potencial pulsado e de 5% de níquel a partir do potencial contínuo. As ligas obtidas a partir do potencial pulsado são mais compactas e uniformes e possuem grãos menores em comparação com as obtidas por potencial contínuo. As ligas obtidas com 5% de níquel, além de terem uma morfologia menos uniforme, apresentam a mistura da fase γ com zinco, ao passo que as ligas com 10% de zinco possuem apenas a fase γ . Foi constatado que a adição de borato contribuiu para a eletrodeposição de grãos menores e morfologia mais uniforme e também coíbe a evolução de hidrogênio em potenciais menores. Em relação à proteção anticorrosiva, as ligas obtidas por eletrodeposição pulsada tiveram maior resistência à corrosão em comparação com as obtidas por potencial contínuo e as de zinco puro. Para as ligas obtidas por eletrodeposição pulsada foi possível obter corrente de corrosão mínima de $1,06 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ e resistência à polarização de até 30485Ω .

BENVENUTI et al. (2014) estudaram a remoção de níquel de efluente galvanoplástico sintético usando a eletrodialise. Essa técnica consiste na passagem seletiva de íons aquosos através de membrana de troca iônica como resultado de força elétrica. O trabalho obteve uma solução concentrada de níquel e outra de água recuperada diluída e ambas foram analisadas individualmente e com relação à qualidade dos revestimentos gerados pela sua reutilização. A água diluída foi avaliada com o

intuito de ser aplicada como água de lavagem das peças e a concentrada como fornecedora de níquel para o banho eletrolítico. Os pesquisadores constataram que o tempo médio necessário para tratar 1 L do efluente sintético por eletrodialise foi de cerca de 40 h, sendo que 95% do níquel foi removido. Outros íons presentes no efluente, como cloreto e sulfato, tiveram em torno de 97% de remoção. Foi constatado que a água diluída apresentava baixa condutividade iônica, similar à da água de torneira. Foi possível observar que esse tratamento possibilitou o reuso da água extraída do processo como água de lavagem. Porém, a concentração de níquel nessa água ainda é superior ao permitido para descarte no meio ambiente. A solução concentrada de níquel obtida foi utilizada para eletrodeposição sem problemas quanto à proteção anticorrosiva e a sua qualidade visual.

Ghaziof e Gao (2014) investigaram a influência de parâmetros como temperatura, densidade de corrente elétrica, velocidade de agitação e razão da concentração inicial dos íons Ni^{+2} e Zn^{+2} sobre as características das ligas de Zn-Ni eletrodepositadas em meio ácido. Os aspectos avaliados nas ligas foram o conteúdo de níquel, estrutura de fases e morfologia superficial. Foi constatado que ao aumentar-se a razão entre as concentrações $\text{Ni}^{+2}/\text{Zn}^{+2}$ de 0,1 para 3 ocorre um aumento da porcentagem mássica de níquel na liga de 1,3 a 6,3%. Isso indica que há uma competição entre as deposições dos íons de níquel e de zinco. Além disso, também foi observado que o aumento da concentração de níquel ou da razão $\text{Ni}^{+2}/\text{Zn}^{+2}$ acarreta um aumento da evolução de hidrogênio, que ocasiona uma diminuição da eficiência de eletrodeposição. Os autores relatam que o aumento da velocidade de agitação acarreta redução da porcentagem de níquel nas ligas, indicando que a eletrodeposição de zinco era mais facilitada pela velocidade de rotação que a do níquel. O aumento da temperatura contribui para o aumento da presença de níquel nas ligas de Zn-Ni. Isso pode ser devido ao fato de que a cinética de eletrodeposição do níquel é mais lenta em relação ao do zinco. Além disso, em alta temperatura (60 °C) foi constatado um aumento da evolução de hidrogênio. O aumento da densidade de corrente elétrica também contribui para o acréscimo no teor de níquel nas ligas de Zn-Ni. Com relação às fases presentes nas ligas, foi possível constatar que elas dependem da porcentagem de níquel e do tipo de banho eletrolítico. Para uma baixa razão $\text{Ni}^{+2}/\text{Zn}^{+2}$, as ligas apresentam uma mistura das fases η e de zinco puro. Já para as ligas com maior presença de níquel obtém-se a fase δ ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$).

Tozar e Karahan (2014) investigaram o efeito da densidade de corrente elétrica sobre a estrutura, morfologia, proteção anticorrosiva e composição das ligas de Zn-Ni eletrodepositadas galvanostaticamente a partir de um banho ácido de sulfato. Para avaliar essas propriedades foram empregadas as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção atômica, estudos de polarização elétrica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Cada eletrodeposição teve duração de 600 s e foram empregadas densidades de corrente elétrica de 10, 15, 20, 25 e 30 mA/cm². Os pesquisadores conseguiram obter revestimentos brilhantes, compactos e de boa aderência predominantemente em duas fases: δ (Ni₃Zn₂₂) e γ (Ni₅Zn₂₂). Foi constatado que a presença da fase γ e a percentagem de níquel aumentaram com o acréscimo da densidade de corrente elétrica. Por outro lado, foi possível observar que o tamanho médio dos cristalitos diminuiu com o aumento da densidade de corrente elétrica e com o aumento da porcentagem de níquel nos revestimentos. A melhor resistência à corrosão foi obtida para a liga de Zn-Ni formada em densidade de corrente de 30 mA/cm² e com presença de 18,9% em massa de níquel. Sua densidade de corrente elétrica foi de 7,7 μ A/cm² e resistência à polarização de 1968 Ω .

Em vista do fato de que a maioria dos trabalhos da literatura estudaram ligas metálicas de Zn-Ni com porcentagem mássica de níquel na faixa de 8-15%, este trabalho almejou a avaliação das propriedades de ligas de Zn-Ni no âmbito da resistência à corrosão com menor teor de níquel e com a remoção de níquel de um efluente industrial de uma empresa de galvanoplastia.

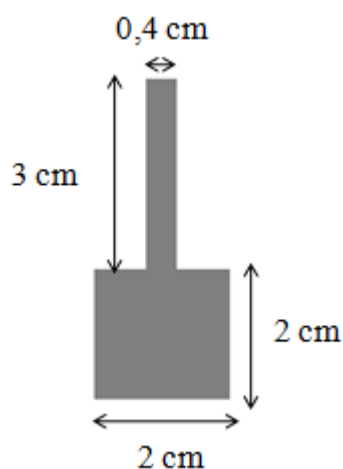
4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Preparação do Substrato e do Banho Eletrolítico

Inicialmente, foi realizada a eletrodeposição da liga metálica de zinco e níquel sobre o substrato (placa de aço carbono). A escolha por esse material deve-se à sua presença em diversas indústrias químicas e a sua suscetibilidade à ação corrosiva. Dessa forma, é possível avaliar a proteção à corrosão do material eletrodepositado sobre o aço em um meio corrosivo que simula a salinidade da água do mar. Vale ressaltar que a grande maioria dos trabalhos presentes na literatura testam as propriedades anticorrosivas das ligas de Zn-Ni em meio com concentração de sais igual à da água marinha, de modo que utilizar essa concentração permite a comparação dos resultados obtidos com os desses trabalhos.

O substrato utilizado foi um catodo de aço carbono quadrado com 2 cm de lado com uma haste retangular de 3 cm de comprimento e 0,4 cm de largura. A função da haste é facilitar a manipulação da placa e conectá-la ao eletrodo rotatório. Vale ressaltar que a eletrodeposição das ligas de Zn-Ni não se deu na haste, apenas na parte quadrada do substrato. Dessa forma, a área de eletrodeposição foi de 8 cm², levando-se em consideração os dois lados da placa. Um esquema ilustrativo do substrato é apresentado na Figura 8.

Figura 8. Ilustração do substrato de aço.



Foi realizado um pré-tratamento químico sobre o aço, de modo a facilitar a deposição da liga de zinco-níquel, torná-la mais lisa e diminuir eventuais diferenças

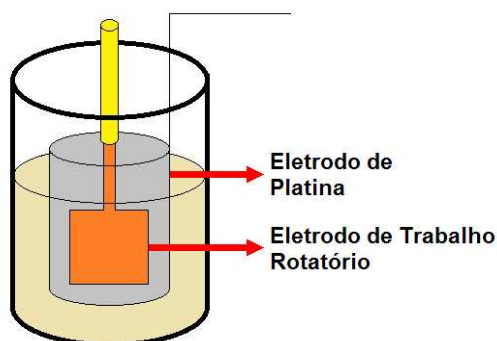
entre os substratos. As placas foram inicialmente polidas mecanicamente utilizando-se lixas com granulometrias de 400 e de 1200 para diminuir a rugosidade das superfícies. Em seguida, passaram por um tratamento com hidróxido de sódio 10% (m/v) com o intuito de retirar oleosidades decorrentes de sua manipulação. Por fim, foi feita uma ativação ácida da superfície utilizando-se ácido nítrico 1% (v/v). Esse pré-tratamento segue as recomendações da norma ASBTM B322-99 (2014), que trata do processo de limpeza de metais antecedendo o processo de eletrodeposição.

O banho eletrolítico a ser utilizado para a eletrodeposição foi preparado a partir de um efluente industrial rico em níquel. A concentração de níquel do banho foi determinada utilizando-se espectrofotometria de UV-VIS (Global Trade Technology – modelo UV5200), de modo que se constatou que equivalia a 1,7 mol/L. Para a realização dos ensaios de eletrodeposição, o efluente foi diluído para concentrações de 0,11, 0,16 e 0,21 mol/L dependendo do nível da concentração de níquel nos planejamentos experimentais. Para que houvesse a presença de zinco no material depositado, foi feita a adição de $ZnSO_4$ no efluente. Os banhos utilizados para eletrodeposição tiveram volume de 50 mL. Os ensaios de eletrodeposição ocorreram no pH natural do banho após as dissoluções (pH inicial $\approx 5,5$), de modo que as eletrodeposições foram realizadas em meio ácido. O pH foi medido utilizando-se um pHmetro de bancada da marca QUIMIS.

4.2. Ensaios de Eletrodeposição

As eletrodeposições foram feitas utilizando-se um eletrodo rotatório (AMETEK – modelo 616A) conectado a um potenciostato (AMETEK – modelo VersaSTAT 3) da Princeton Applied Research utilizado de forma galvanostática, de modo que a corrente elétrica desejada fosse aplicada e mantida constante sobre o sistema. Os ensaios de eletrodeposição ocorreram usando-se corrente contínua (DC) à temperatura ambiente. Foi utilizado um sistema de dois eletrodos, sendo que o contraeletrodo utilizado foi uma malha oca cilíndrica de platina, conforme apresentado pela Figura 9 (MOREIRA et al., 2015). Todos os ensaios tiveram duração de 1 hora.

Figura 9. Ilustração da célula eletrolítica para eletrodeposição, retirada de Moreira et al. (2015).



Com o intuito de estudar como parâmetros operacionais influenciam a eficiência de eletrodeposição foi utilizado planejamento estatístico de experimentos. Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial 2^3 utilizando-se como fatores a concentração de sulfato de zinco no banho, a densidade de corrente elétrica e a rotação catódica. Considerando-se os resultados obtidos neste planejamento, foi realizado mais um planejamento fatorial 2^3 em que foi variada a concentração inicial de zinco no banho, a concentração inicial de níquel no banho eletrolítico e a densidade de corrente elétrica. Cada planejamento fatorial compreendeu a realização de 11 ensaios (BARROS NETO et al., 1996). Desses 11, 3 experimentos foram repetições no ponto central (nível 0), de modo a possibilitar a avaliação da reprodutibilidade dos experimentos. Nos dois planejamentos a ordem de realização dos experimentos foi aleatória, de modo a com isso evitar a presença de erro sistemático.

A Tabela 3 apresenta os valores utilizados para os fatores – concentração inicial de zinco (C_{Zn}), densidade de corrente elétrica (i) e rotação catódica (A) - no planejamento experimental inicial, suas respectivas codificações e valores reais. Estes valores foram escolhidos com base em ensaios preliminares. Para este planejamento experimental, a concentração inicial de níquel foi de 0,11 mol/L em todos os ensaios.

Tabela 3. Valores dos fatores utilizados no primeiro planejamento experimental.

Variável	Nível -1	Nível 0	Nível +1
C_{Zn} (mol/L)	0,1	0,2	0,3
i (mA/cm ²)	50	60	70
A (rpm)	15	30	45

A partir dos resultados do planejamento inicial, foi elaborado um novo planejamento estatístico 2^3 variando agora a concentração inicial de níquel no banho (C_{Ni}), a concentração inicial de zinco (C_{Zn}) e a densidade de corrente elétrica (i). Para este planejamento, a rotação catódica foi mantida em 30 rpm, valor correspondente ao nível 0 do planejamento inicial. Os valores reais e codificados dessas variáveis são expostos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores dos fatores utilizados no planejamento experimental final.

Variável	Nível -1	Nível 0	Nível +1
C_{Ni} (mol/L)	0,11	0,16	0,21
C_{Zn} (mol/L)	0,35	0,40	0,45
i (mA/cm ²)	30	50	70

Para a determinação do modelo estatístico que relaciona a eficiência farádica e as variáveis estudadas foi utilizado o software *Statistica*® 8.0. Para a estimativa do erro experimental foi considerando o erro puro dos experimentos no ponto central. A significância dos fatores foi analisada considerando-se um nível de confiança de 95%.

A eficiência farádica de deposição foi calculada por meio da Equação 4.

$$\varepsilon = \frac{m \cdot F}{i \cdot t} \sum \frac{n_j \cdot w_j}{M_j} \quad (4)$$

Na Equação 4, a eficiência de eletrodeposição ε é obtida a partir de:

- m , que é a massa da liga eletrodepositada em gramas;
- t , que é o tempo total de eletrodeposição, de 3600 s;
- i , que é a corrente elétrica aplicada, em ampères;
- w_j , que é a fração mássica do componente j na liga eletrodepositada;
- n_j , que é a quantidade de elétrons por átomo de metal j trocados em sua respectiva reação de redução;
- M_j , que é a massa molar do metal j , em g/mol;
- F , que é a constante de Faraday, que equivale a 96485 C/mol.

4.3. Remoção do Níquel do Banho Eletrolítico

Com o intuito de determinar a remoção percentual de níquel do efluente, foi feito balanço de massa em cada experimento considerando-se a concentração inicial de níquel no banho e aquela após a eletrodeposição. As concentrações inicial e final de níquel foram obtidas por análise espectrofotométrica de UV-VIS. Dessa forma, a remoção percentual de níquel (Rem) foi determinada pela Equação 27:

$$Rem = \left(\frac{C_{(i)} - C_{(f)}}{C_{(i)}} \right) \cdot 100\% \quad (27)$$

Na Equação 27, $C_{(i)}$ é a concentração inicial de níquel no efluente e $C_{(f)}$ a concentração final de níquel no banho.

4.4. Caracterização das ligas metálicas obtidas

Com o objetivo de se obter características morfológicas das ligas obtidas, sua cristalinidade, topografia, composição e homogeneidade foram realizados testes de caracterização nas amostras obtidas. É importante obter essas características para relacioná-las com características de proteção contra a corrosão e para determinar como os parâmetros operacionais afetam as características dos depósitos anticorrosivos. Os testes que foram realizados foram Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX), para determinar a cristalinidade, topografia e composição dos revestimentos, e a Difração de Raios X (DRX) para analisar os retículos do material.

4.4.1. Difração de Raios X (DRX)

A realização do DRX permite analisar os reticulados do material. Dessa forma, ela possibilita a obtenção de informações como o tamanho, a quantidade de defeitos e orientação dos cristais do sólido, bem como a cristalinidade do revestimento.

Para a realização do DRX foi utilizado um difratógrafo da Philips Analytical X-Ray, modelo X'Pert-MPD, utilizando-se a radiação $K\alpha$ do cobre com comprimento de

onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Foi aplicada uma diferença de potencial elétrico de 40 kV e uma corrente elétrica de 40 mA. O ângulo de difração 2θ foi variado na faixa de 35-90° usando-se como passo 0,02° a uma taxa de 0,05°/s.

4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

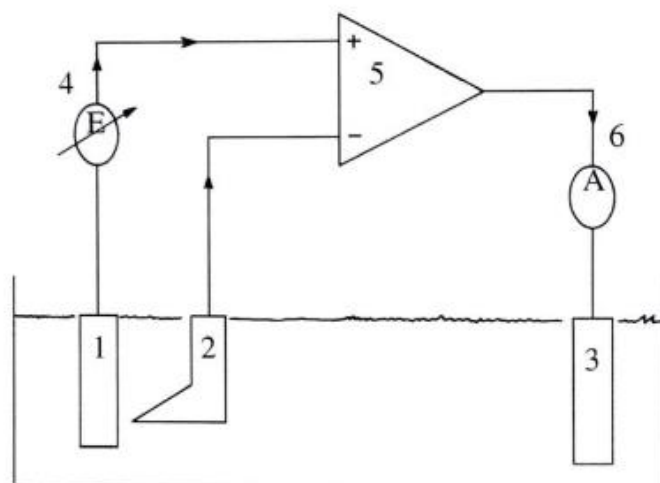
A realização do MEV permite observar a topografia do revestimento. Dessa forma, é possível saber se há a existência de defeitos, como rachaduras e protuberâncias causadas por empolamento de hidrogênio. Também é possível determinar a estrutura morfológica dos depósitos obtidos. Já o EDX permite aferir a proporção de níquel e zinco na liga metálica formada, a qual é essencial para o cálculo preciso da eficiência farádica pela Equação 4. Além disso, determinar a composição da liga é útil para ver como a proporção dos metais no material influencia nas suas propriedades anticorrosivas.

Para a realização do MEV com EDX usou-se um microscópio eletrônico de varredura com detecção da energia dispersiva dos raios X. O microscópio é da marca LEO Electron Microscopy/Oxford. O modelo do MEV é Leo 440i e o do EDX é 6070. Foram realizadas ampliações de 1000 vezes e um mapeamento dos metais constituintes da liga no material.

4.5. Testes para determinação de propriedades anticorrosivas

Os testes de Tafel, de resistência à polarização linear e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram feitos por imersão da liga em uma solução aquosa salina - NaCl 3,5% (m/v) - em uma célula de três eletrodos. Essa concentração salina corresponde, em média, à de sais na água do mar. Assim, é possível avaliar a proteção anticorrosiva das ligas neste meio, visando a aplicação dos materiais em meio marinho. Um esquema representativo da célula usada para a realização desses testes é apresentado pela Figura 10.

Figura 10. Representação de uma célula de três eletrodos, retirado de GENTIL (2007).



A placa de aço revestida pela liga de Zn-Ni (1) foi posicionada na extremidade da célula de modo que uma área de 1 cm² da liga pudesse ser exposta ao meio salino corrosivo. Em seguida, a solução de NaCl foi introduzida até que passasse o nível do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo, uma rede quadrada de platina (3). Utilizou-se como eletrodo de referência (2) uma solução de Ag/AgCl com concentração de 3,5 mol/L (0,205 V) diretamente conectada à placa de aço por um capilar de Luggin para reduzir a polarização ôhmica. A este sistema conectou-se o potenciostato (5) juntamente com a fonte de diferença de potencial (4) e o amperímetro (6) e deixado em circuito aberto antes da realização dos testes para que atingisse o equilíbrio. O potenciostato utilizado foi o mesmo para as eletrodeposições, ou seja, do modelo VersaSTAT3, marca Princeton Applied Research. O sistema também foi aterrado com o intuito de evitar interferência elétrica.

Para a realização do teste de Tafel, o potencial elétrico foi varrido de -0,25 V até +0,25 V em comparação com o potencial elétrico medido quando o circuito estava aberto. Foi utilizado como passo a diferença de potencial de 0,002 V, aplicada a cada 2 s entre o contra eletrodo e o ânodo (placa revestida). Para cada diferença de potencial aplicada, foram medidas as respectivas correntes elétricas. Com esses valores de corrente e potencial foi obtida a curva de Tafel, a qual tornou possível calcular o potencial e a corrente de corrosão.

Para a realização do teste de resistência à polarização linear o potencial elétrico foi varrido de -0,02 V até +0,02 V comparativamente ao potencial elétrico medido quando o circuito estava aberto. Foi utilizado como passo 0,1 mV aplicados a cada 0,6 s

entre o contra eletrodo e o ânodo (placa revestida). Para cada diferença de potencial aplicada, foram medidas as respectivas correntes elétricas. Com esses valores de corrente e potencial foi possível obter o valor de resistência à polarização linear para cada material.

Para a realização da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) aplicou-se corrente alternada com amplitude de potencial de 10 mV em relação ao potencial elétrico medido quando o circuito estava aberto. A frequência de variação da corrente alternada foi de 100000 até 0,01 Hz. Estes valores foram estabelecidos por meio da realização de ensaios preliminares.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Eficiência das ligas de Zn-Ni

Os valores de eficiência de deposição (ϵ) e as composições mássicas das ligas de Zn-Ni estão apresentados na Tabela 5 para o planejamento experimental inicial. Pela Tabela 5, pode-se observar que as maiores eficiências foram atingidas nos testes que contaram com maior concentração inicial de zinco, sendo que o maior valor de eficiência foi de cerca de 39% no Experimento 2. Como as eficiências de eletrodeposição não foram próximas de 100%, pode-se concluir que há a ocorrência considerável de reação de redução de hidrogênio no processo.

Tabela 5. Eficiências de eletrodeposição e frações mássicas das ligas de Zn-Ni.

Exp.	Variáveis do planejamento 2 ³			Composição, % m/m		ϵ (%)
	C _{Zn} (mol/L)	i (mA/cm ²)	R (rpm)	%Ni	%Zn	
1	0,1	50	15	5,71 +/- 0,02	94,29 +/- 0,30	30,64
2	0,3	50	15	1,92 +/- 0,02	98,08 +/- 0,30	38,82
3	0,1	70	15	5,18 +/- 0,02	94,82 +/- 0,30	23,34
4	0,3	70	15	2,25 +/- 0,02	97,75 +/- 0,30	35,77
5	0,1	50	45	6,07 +/- 0,02	93,93 +/- 0,30	28,25
6	0,3	50	45	2,15 +/- 0,02	97,85 +/- 0,30	34,40
7	0,1	70	45	4,51 +/- 0,02	95,49 +/- 0,30	21,23
8	0,3	70	45	2,14 +/- 0,02	97,86 +/- 0,30	35,55
9-11	0,2	60	30	4,99 +/- 0,02	95,01 +/- 0,30	29,91 +/- 3,29

Trabalhos anteriores que analisaram a eficiência de eletrodeposição das ligas de Zn-Ni conseguiram obter eficiências de eletrodeposição que variaram de cerca de 80% até aproximadamente 95% (PEDROZA et al., 2014; GNANAMUTHU et al., 2012; HEGDE et al., 2010; BYK et al., 2008; GANESAN et al., 2007; PETRAUSKAS et al., 2006). Contudo vale ressaltar que todos esses trabalhos realizaram a eletrodeposição em um tempo bastante inferior ao utilizado neste trabalho, que foi de 60 minutos. É esperado que o processo de eletrodeposição realizado em menos tempo apresente eficiências de eletrodeposição superiores devido a maior disponibilidade dos íons

metálicos na solução e de área superficial do substrato no início do processo. Como esse trabalho teve como objetivo também a remoção do níquel e não apenas a obtenção de eficiências elevadas, no processo empregou-se um tempo de eletrodeposição maior.

Verificou-se também que as ligas metálicas obtidas têm sua constituição formada majoritariamente por zinco, com porcentagens superiores a 90%. Uma vez que o zinco se depositou mais em relação ao níquel, nesses experimentos ocorreram codeposições anômalas, em que o metal menos nobre (zinco) se eletrodeposita em maior quantidade em relação ao metal mais nobre (níquel). Alguns trabalhos anteriores obtiveram ligas de Zn-Ni por eletrodeposição com composição de zinco e níquel próxima a obtida por esse trabalho (SILVA, 2017; KWON et al., 2016; CONRAD et al., 2015).

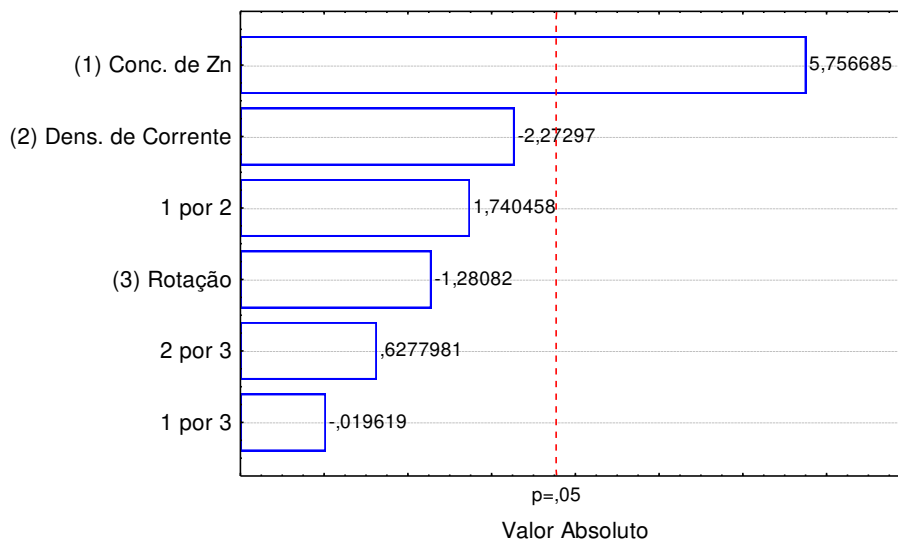
Foram obtidas ligas de Zn-Ni com presença de 2 e 5% de níquel. Os depósitos com 2% de níquel foram obtidos quando a concentração inicial no banho eletrolítico de zinco era inicialmente de 0,3 mol/L, independente da densidade de corrente elétrica ou rotação catódica (experimentos 2, 4, 6 e 8). Já os depósitos com teor de níquel em torno de 5% foram obtidos nos demais experimentos, ou seja, aqueles que apresentaram inicialmente concentrações de sulfato de zinco de 0,2 e 0,1 mol/L, independente dos outros parâmetros.

O trabalho de Ghaziof e Gao (2014) também constatou que a composição das ligas de Zn-Ni é dependente da razão da concentração dos íons de Zn^{+2} e Ni^{+2} no banho eletrolítico. Na situação em que esses pesquisadores aumentaram a razão $[Ni^{+2}]/[Zn^{+2}]$ de 0,1 a 3 o teor de níquel das ligas aumentou de 1,3 até 6,3%. Isso pode ser devido à competição entre os íons Ni^{+2} e Zn^{+2} pela eletrodeposição no substrato, de modo que ao aumentar-se a razão entre as concentrações de Ni^{+2} e Zn^{+2} o níquel se deposita mais. Segundo Alfantazi et al. (1996), isto pode indicar que a redução dos íons de níquel em banho eletrolítico de Zn-Ni seja controlada pela difusão.

A Figura 11 apresenta o gráfico de Pareto, usando-se 95% como nível de confiança, com o intuito de calcular os efeitos principais lineares e de primeira ordem para os valores absolutos, considerando a eficiência de deposição da liga de Zn-Ni. A intensidade dos efeitos é retratada por um gráfico de barras com uma linha ($p=0,05$ para este caso) que indica quais são os efeitos que têm significado estatisticamente relevante para o nível de confiança adotado. Analisando-se o gráfico da Figura 11, a concentração inicial de sulfato de zinco no banho foi, considerando-se um nível de confiança de 95%,

a única variável que teve um efeito estatisticamente significativo sobre a eficiência de eletrodeposição.

Figura 11. Gráfico de Pareto para o planejamento experimental inicial.



Segundo Ghaziof e Gao (2014), quando há um aumento na concentração dos íons de níquel no banho eletrolítico ou um aumento da razão entre as concentrações dos íons de zinco e níquel há um aumento da redução de hidrogênio e conseqüentemente a diminuição da eficiência de eletrodeposição. Isso explica o aumento da eficiência de eletrodeposição com o aumento da concentração de zinco no banho, levando-se em conta que nesse planejamento a concentração de níquel foi mantida constante.

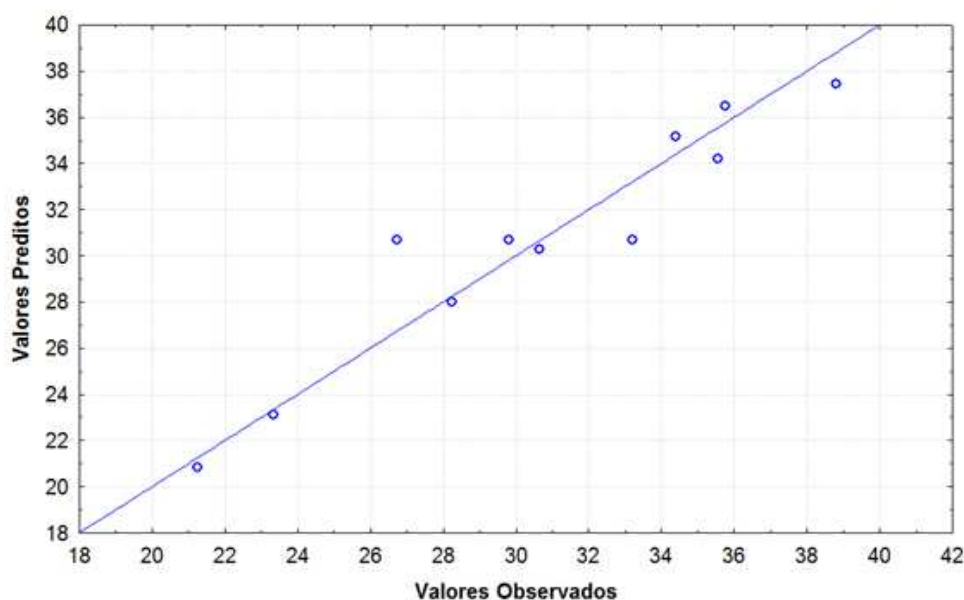
De acordo com o trabalho de Ghaziof e Gao (2014), o aumento da rotação catódica incrementa o teor de zinco na liga, o que indica que a eletrodeposição deste metal é mais facilitada pelo aumento da velocidade de agitação que a do níquel. Isso ocorre pois, de acordo com Kalantary et al. (1995), há uma mudança na superfície do substrato que ocorre pela combinação de alta densidade de corrente elétrica e velocidade de agitação. Como haveria um aumento da eletrodeposição de zinco, seria esperado que o aumento da agitação catódica incrementaria a eficiência de eletrodeposição. Porém, neste trabalho, a agitação não apresentou efeito estatisticamente significativo. Isto provavelmente é devido ao fato de que a faixa de trabalho desta variável neste estudo foi muito estreita.

O modelo estatístico que relacionou a eficiência de deposição (ε) à concentração inicial de sulfato de zinco, no intervalo de concentração estudado, é dado pela Equação 28.

$$\varepsilon = 20,44 + 51,34 \cdot C_{Zn} \quad (28)$$

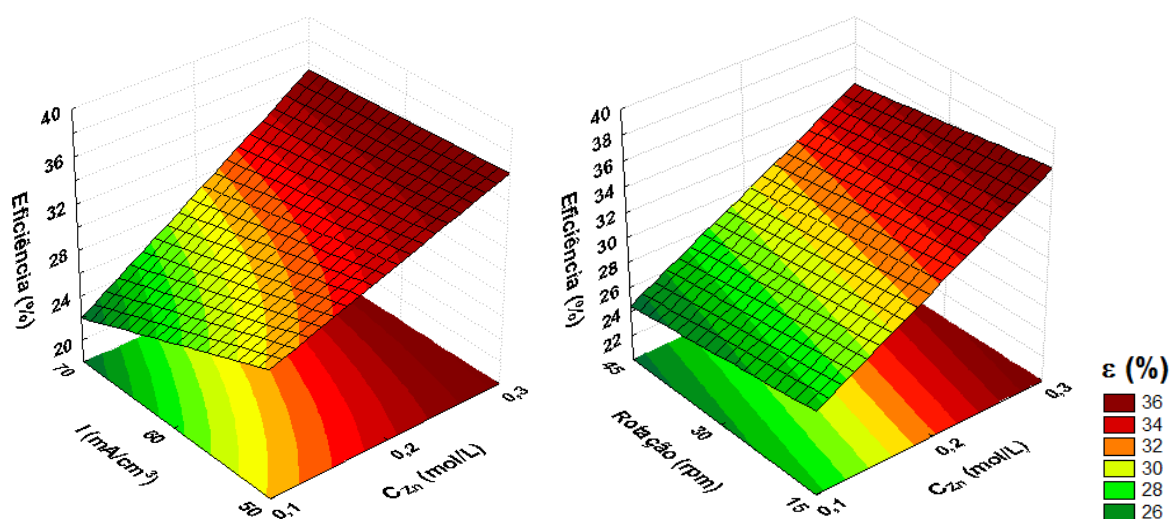
O gráfico que traz os valores de eficiência, previstos pela Equação 28 (linha reta) e aqueles obtidos experimentalmente (pontos vazados), foi apresentado na Figura 12. Pela Figura 12, pode-se perceber que a distribuição dos dados é aleatória em torno da reta $y = x$. Dessa forma, o modelo não está enviesado e representou satisfatoriamente os dados experimentais.

Figura 12. Valores observados *versus* valores preditos de eficiência de eletrodeposição.



Na Figura 13 têm-se as superfícies de resposta para este planejamento experimental. Pode-se perceber que a eficiência de eletrodeposição aumentou com o acréscimo na concentração inicial de zinco no banho e que a agitação e a densidade de corrente elétrica não exercem um efeito estatisticamente significativo sobre ela.

Figura 13. Superfícies de resposta das variáveis do planejamento experimental.



Pela Equação 28 e pela Tabela 5, pode-se constatar que os maiores valores de eficiência de eletrodeposição são obtidos para os ensaios realizados no maior nível de concentração inicial de sulfato de zinco, ou seja, 0,3 mol/L. Esses ensaios tiveram eficiência em torno de 36%. Já os ensaios realizados no nível inferior de concentração inicial de sulfato de zinco tiveram eficiência média de 26%.

Para o planejamento experimental final, os valores de eficiência de deposição (ϵ) e as composições mássicas das ligas de Zn-Ni obtidas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Eficiências de eletrodeposição e frações mássicas das ligas de Zn-Ni.

Exp.	Variáveis do planejamento 2 ³			Composição, % m/m		ε (%)
	C _{Ni} (mol/L)	C _{Zn} (mol/L)	I (mA/cm ²)	%Ni	%Zn	
1	0,11	0,35	30	1,96 +/- 0,02	98,04 +/- 0,30	49,95
2	0,21	0,35	30	2,61 +/- 0,02	97,39 +/- 0,30	40,57
3	0,11	0,45	30	1,57 +/- 0,02	98,43 +/- 0,30	57,01
4	0,21	0,45	30	2,17 +/- 0,02	97,83 +/- 0,30	34,52
5	0,11	0,35	70	2,30 +/- 0,02	97,70 +/- 0,30	44,98
6	0,21	0,35	70	4,88 +/- 0,02	95,12 +/- 0,30	24,17
7	0,11	0,45	70	1,94 +/- 0,02	98,06 +/- 0,30	35,48
8	0,21	0,45	70	3,00 +/- 0,02	97,00 +/- 0,30	30,47
9-11	0,16	0,4	50	2,14 +/- 0,02	97,86 +/- 0,30	35,81 +/- 4,52

Pela Tabela 6, pode-se observar que as maiores eficiências foram atingidas nos ensaios realizados sob menor densidade de corrente elétrica (experimentos 1, 2, 3 e 4), sendo que o maior valor atingido foi de cerca 57,01% no Experimento 3. Este experimento foi realizado no nível inferior de concentração de níquel e de densidade de corrente elétrica e no nível superior de concentração inicial de zinco, sendo também o que apresentou menor proporção de níquel na liga. As eficiências atingidas para o planejamento experimental final foram maiores que aquelas obtidas pelo planejamento inicial. Isso ocorreu de acordo com o esperado, uma vez que foram usadas maiores concentrações de zinco no banho, como recomendado pelos resultados do planejamento inicial para que houvesse um aumento da eficiência de eletrodeposição.

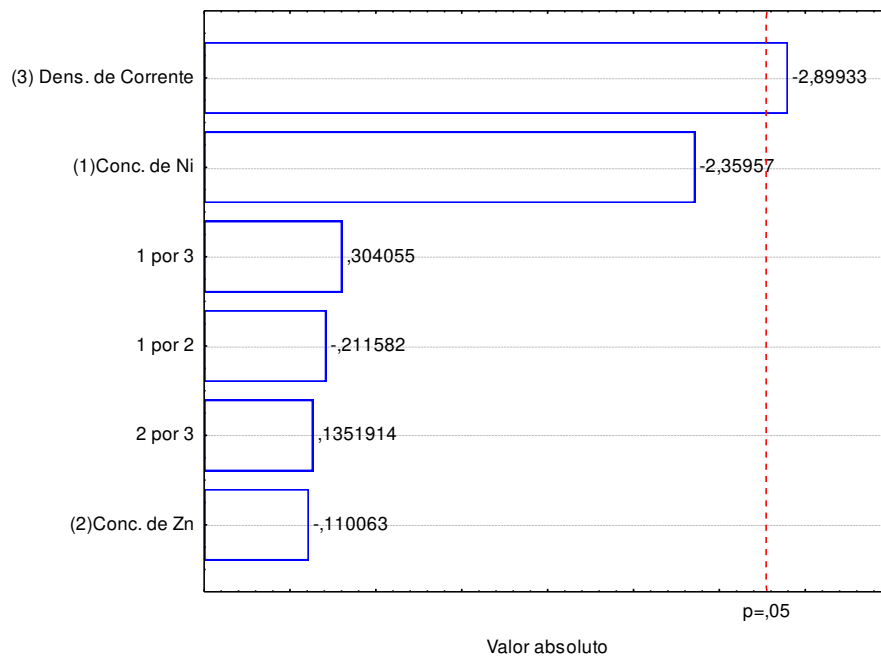
Assim como no planejamento inicial, verificou-se também que as ligas metálicas obtidas têm sua constituição formada majoritariamente por zinco, com porcentagens superiores a 95%. As ligas que, em geral, apresentaram maior eficiência foram as que tiveram menor presença de níquel. Foi possível perceber que, assim como no planejamento inicial, a composição mássica das ligas foi dependente da concentração inicial dos metais no banho eletrolítico. Dessa forma, foram obtidas maiores porcentagens de níquel para banhos preparados no nível de maior concentração de níquel e menor concentração inicial de zinco. Porém, ao contrário do que foi observado no planejamento experimental inicial, a densidade de corrente elétrica influenciou a

percentagem mássica de níquel na liga. Foi possível perceber que maiores correntes elétricas acarretaram maiores percentagens de níquel no material. O trabalho de Silva (2017) também chegou à conclusão de que, na situação em que há um aumento da corrente elétrica, são obtidas ligas com maior proporção de níquel e menor eficiência de deposição.

Segundo Kalantary et al. (1995), o aumento do teor de níquel observado quando há um aumento da densidade de corrente elétrica é devido à diminuição da formação de hidróxido de zinco na eletrodeposição dos revestimentos de Zn-Ni. De acordo com esse mecanismo, a atividade do níquel, que é mais nobre em comparação com o zinco, é diminuída pela formação de um complexo estável, ao passo que o zinco forma um hidróxido. Na forma de hidróxido, o zinco se comporta de forma mais nobre que o níquel e o hidrogênio. Assim, ocorre a descarga de massa de zinco e a consequente diminuição do teor de níquel no revestimento quando a densidade de corrente elétrica é menor. Por outro lado, quando há um aumento da densidade de corrente elétrica, a taxa de consumo eletroquímico dos íons de zinco é aumentada. Isso faz com que a taxa de formação de hidróxido de zinco diminua pela redução da sua presença no banho. Com a diminuição da quantidade de hidróxido de zinco adsorvida, ocorre uma despolarização gradual do potencial de equilíbrio químico aparente do níquel, de modo que há um aumento na força motora para redução de hidrogênio e do níquel. Dessa forma, com o aumento da densidade de corrente elétrica verifica-se um aumento do teor de níquel nas ligas de Zn-Ni e uma diminuição da eficiência de eletrodeposição pelo aumento da ocorrência da reação de redução do hidrogênio.

A Figura 14 apresenta o gráfico de Pareto, usando-se 95% como nível de confiança, com o intuito de calcular os efeitos principais lineares e de primeira ordem para os valores absolutos, considerando as eficiências de eletrodeposição obtidas para o planejamento final. Analisando-se o gráfico da Figura 14, a densidade de corrente elétrica foi, considerando-se um nível de confiança de 95%, a única variável significativa para a eficiência de deposição. Neste planejamento a concentração de zinco e de níquel não foram fatores estatisticamente relevantes para a eficiência de eletrodeposição possivelmente devido ao fato de que a faixa de trabalho utilizada destas variáveis foi muito estreita.

Figura 14. Gráfico de Pareto da influência das variáveis do planejamento experimental final sobre a eficiência de deposição.

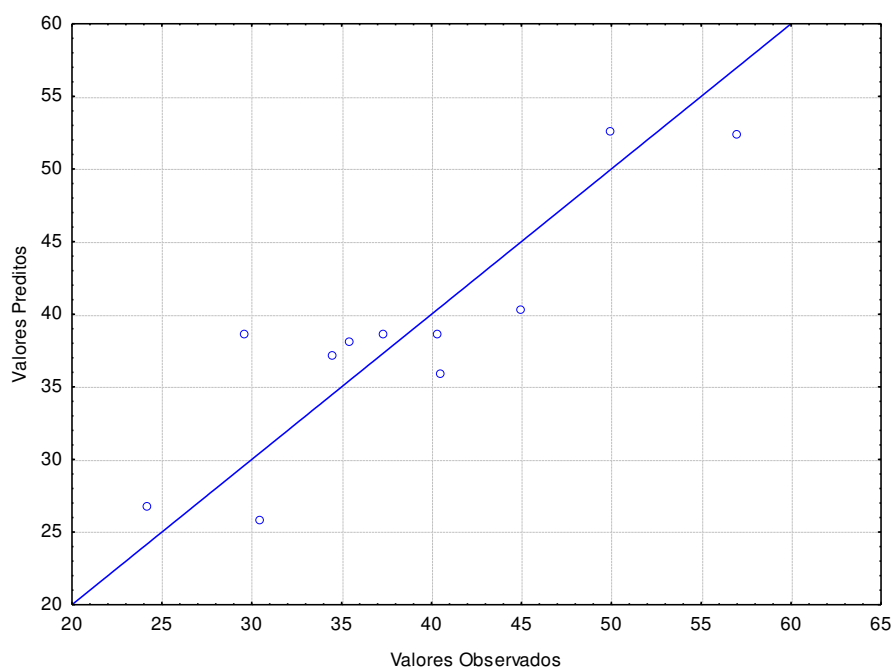


O modelo estatístico que relacionou a eficiência de deposição (ε) à densidade de corrente elétrica (i), no intervalo estudado, é dado pela Equação 29:

$$\varepsilon = 45,81 - 0,1442 \cdot i \quad (29)$$

O gráfico que traz os valores de eficiência, previstos pela Equação 29 (linha reta) e aqueles obtidos experimentalmente (pontos vazados), foi apresentado na Figura 15. Pela Figura 15, pode-se perceber que a distribuição dos dados é aleatória em torno da reta $y = x$. Dessa forma, o modelo não está enviesado e representou satisfatoriamente os dados experimentais.

Figura 15. Valores observados *versus* valores preditos de eficiência de eletrodeposição.



As Figuras 16 e 17 apresentam as superfícies de resposta para este planejamento experimental. Pode-se perceber que a eficiência de deposição aumentou na situação em que houve redução da densidade de corrente elétrica e que as concentrações iniciais de zinco e níquel não exercem um efeito estatisticamente significativo sobre ela.

Figura 16. Superfície de resposta do efeito da C_{Zn} e i sobre a eficiência de eletrodeposição.

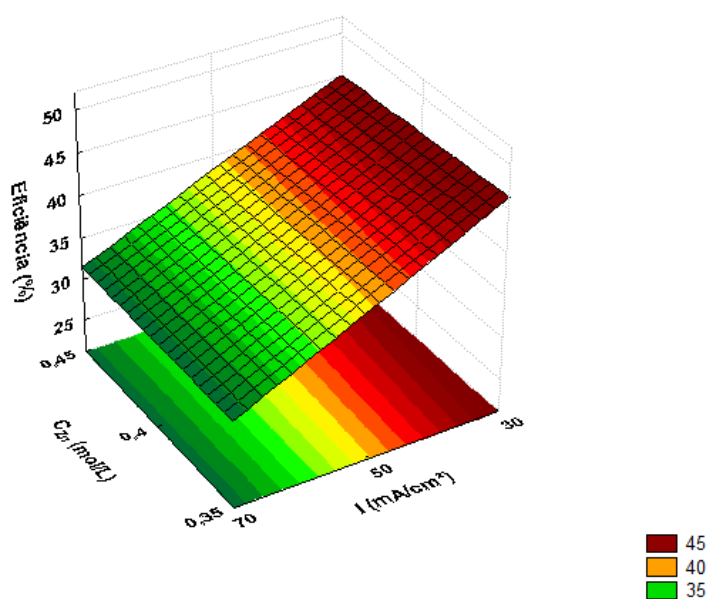
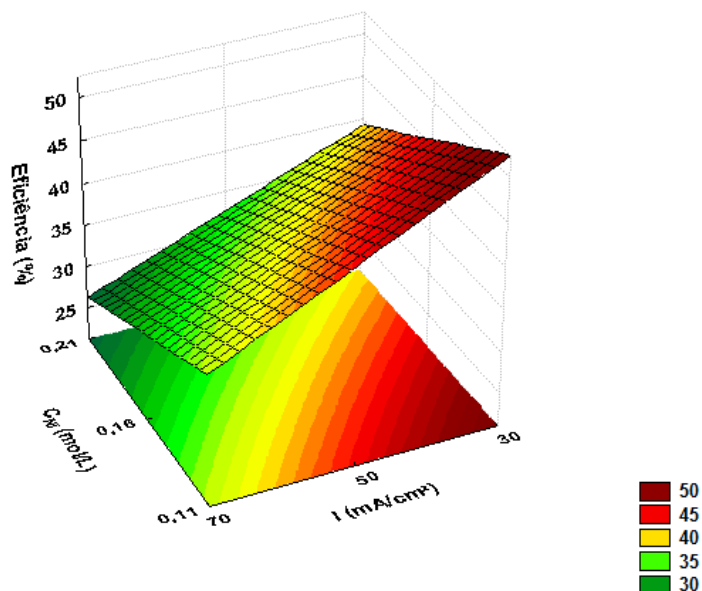


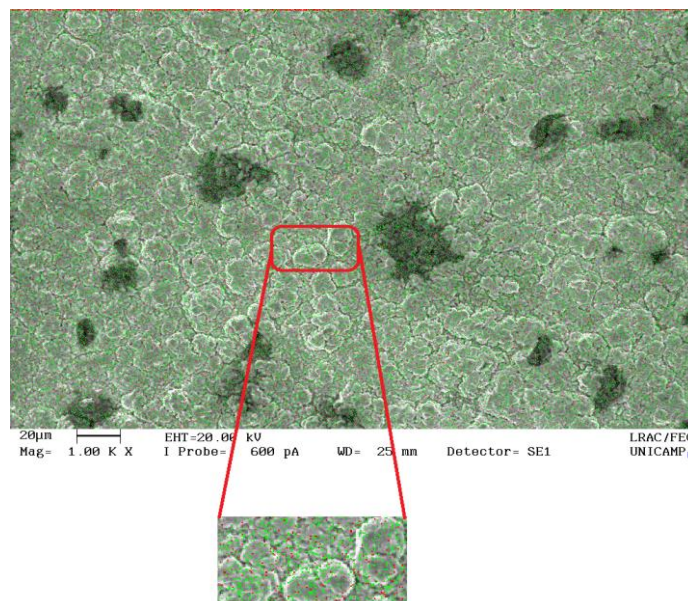
Figura 17. Superfície de resposta do efeito da C_{Ni} e i sobre a eficiência de eletrodeposição.



5.2. Morfologia das Ligas de Zn-Ni

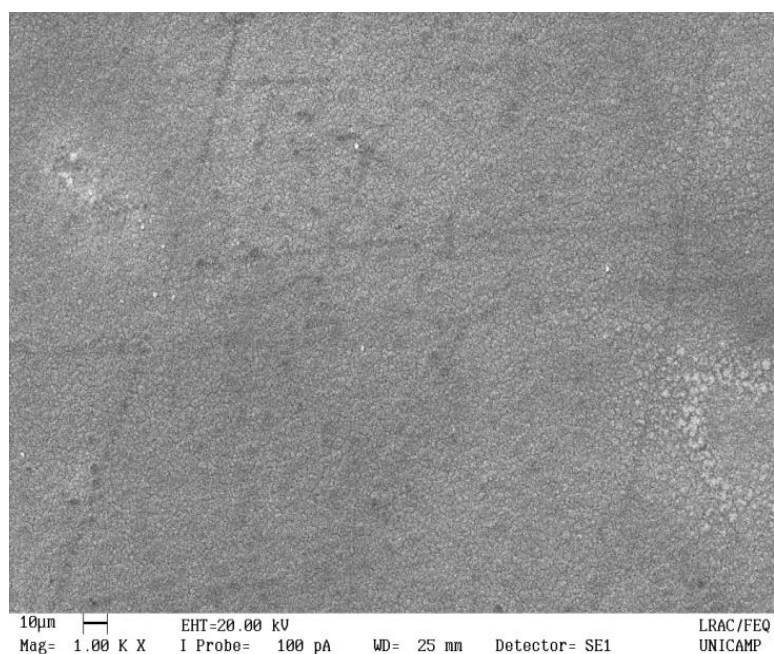
A distribuição de níquel e zinco foi homogênea em todas as amostras analisadas por EDX, tanto no planejamento experimental inicial quanto no planejamento experimental final. O mapeamento apresentado na Figura 18, em que os pontos verdes representam o zinco e os pontos vermelhos o níquel, é um exemplo dessa distribuição.

Figura 18. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 1 do planejamento inicial usando ampliação de 1000 vezes.



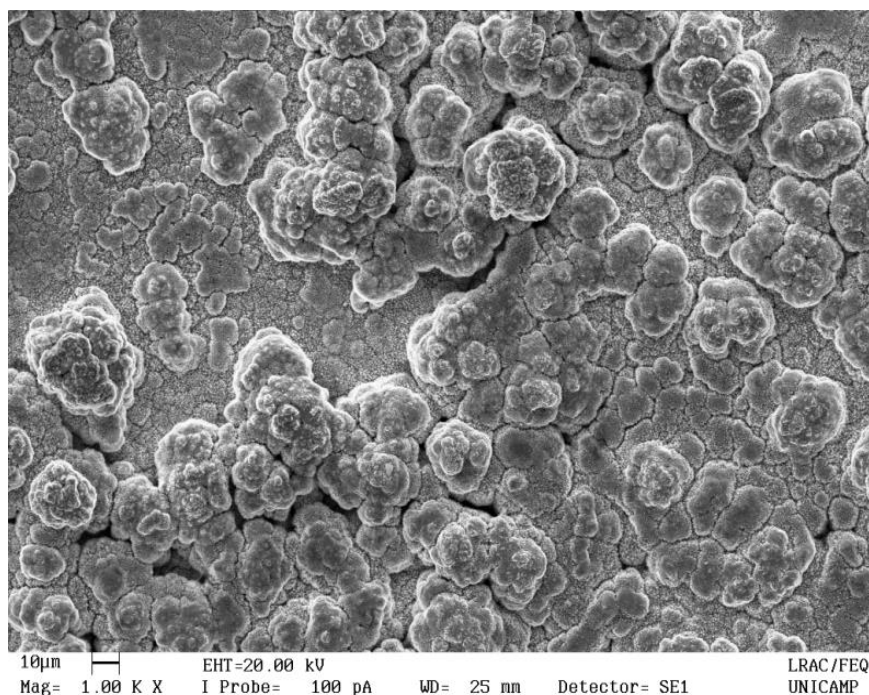
A Figura 19 apresenta a liga de Zn-Ni obtida no Exp. 8. Por esta micrografia, é possível ver que essa liga apresenta grãos finos, é livre de rachaduras e uniforme. A diminuição da porosidade e a superfície comprimida, mais densa, são devidas a dessorção de hidrogênio durante o ensaio. Todas as outras ligas de Zn-Ni com teor de Níquel em torno de 2% apresentaram essas características. Desse modo, a morfologia das ligas com 2% de níquel mostrou que essas ligas são mais promissoras pois apresentaram baixa porosidade e ausência de trincas.

Figura 19. Micrografia de Zn-Ni obtida no Exp. 8 usando-se ampliação de 1000 vezes.



A Figura 20 mostra a morfologia da liga Zn-Ni do Exp. 5. Pode-se observar a presença de grãos maiores em comparação aos apresentados pelos experimentos 2, 4, 6 e 8 e nódulos metálicos em toda a superfície. A presença de grãos maiores possivelmente é devida à maior presença de níquel no material, o que ocasiona tensões internas que acabam por contribuir para que os metais se aglomerem de forma menos compacta. Além disso, a estrutura apresenta maior porosidade e heterogeneidade em comparação com as ligas obtidas com maior presença de zinco. Pode-se observar também que há mais de uma camada de liga sobre o substrato.

Figura 20. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 5 com ampliação de 1000 vezes.

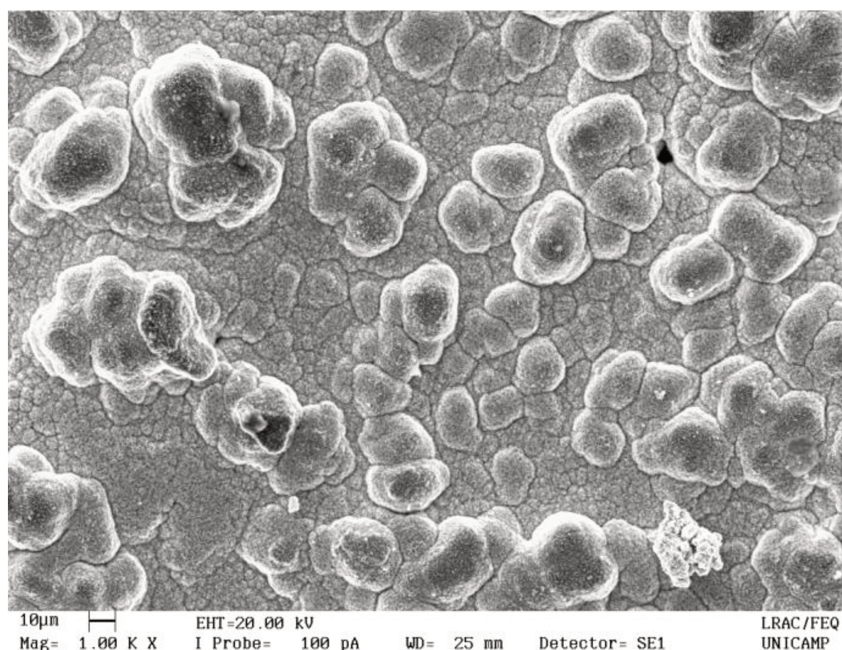


A morfologia e a estrutura dos revestimentos das ligas de Zn-Ni, com teores de Níquel em torno de 5% também apresentaram grãos nodulares semelhantes aos obtidos na liga do Exp. 5. Já que homogeneidade e falta de porosidade são características desejáveis para proteção anticorrosiva, é esperado que os revestimentos metálicos de Zn-Ni que possuem fração mássica de níquel de 2% sejam mais anticorrosivos que aqueles que apresentam 5% de níquel.

Conrad et al. (2015) obtiveram ligas metálicas de Zn-Ni com teor de níquel de 5% utilizando potencial contínuo, mas a partir de pH alcalino. Estas ligas apresentaram mistura da fase γ (fase que proporciona maior resistência à corrosão) com zinco puro. Assim como neste trabalho, a análise das micrografias das ligas com teor de níquel de 5% mostrou que o revestimento possui morfologia não uniforme e a existência de partículas de formato aleatório em sua superfície. Além disso, as ligas obtidas por estes pesquisadores apresentaram um crescimento não uniforme com grãos de diversas formas e tamanhos, evidenciando a mistura das fases.

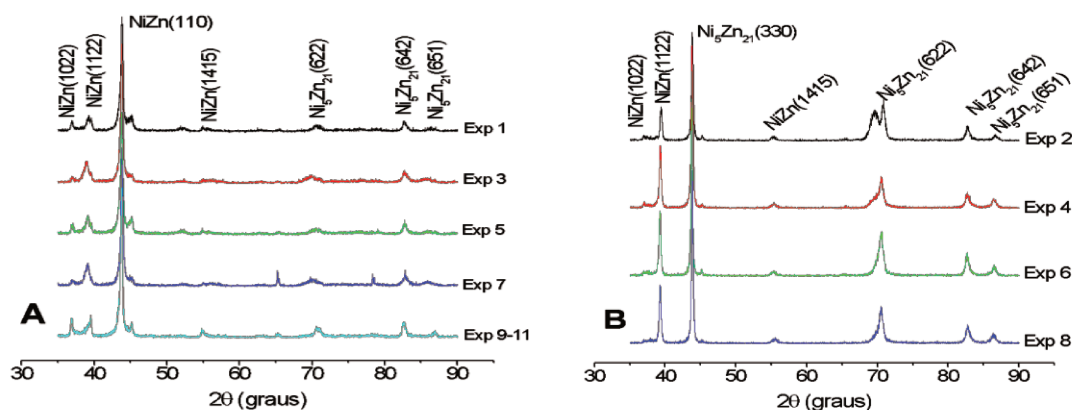
Na Figura 21 está apresentada a micrografia da liga Zn-Ni obtida pelo experimento 9. Pode-se observar que a estrutura morfológica é mais próxima daquela apresentada pelas amostras obtidas a partir da menor concentração inicial de sulfato de zinco no banho (experimentos 1, 3, 5 e 7), com a presença de maior heterogeneidade superficial, nódulos metálicos e porosidade.

Figura 21. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 9 com ampliação de 1000 vezes.



As difrações de raio X para os revestimentos de Zn-Ni são apresentadas na Figura 22.

Figura 22. DRX das ligas metálicas de Zn-Ni.



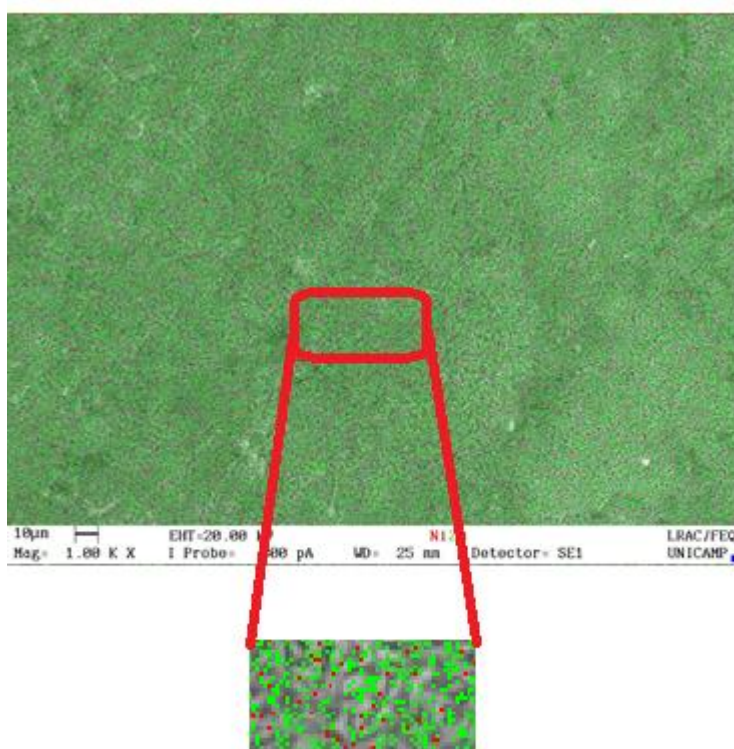
Analisando-as, pode-se perceber que a composição do banho afetou a estrutura do depósito resultante. Os depósitos com conteúdo de Níquel de cerca de 5%, Figura 22A, consistem em duas fases: uma fase de liga policristalina predominante e uma fase intermetálica $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (fase γ). Conrad et al. (2015) também obtiveram ligas de Zn-Ni com 5% de níquel que apresentassem mistura da fase γ com fase rica em zinco.

A diminuição do teor de níquel resultou na diminuição da concentração de liga policristalina, ao passo em que aumentou a concentração da fase γ . A fase γ é a que confere maior resistência à corrosão para as ligas de Zn-Ni, de modo que pelos

resultados de DRX, assim como pelos resultados de MEV apresentados anteriormente, é esperado que as ligas com teor de níquel de 2% apresentem maior proteção anticorrosiva.

A distribuição de níquel e zinco foi homogênea em todas as amostras analisadas por EDX no planejamento experimental final. O mapeamento apresentado na Figura 23, em que os pontos verdes representam o zinco e os pontos vermelhos o níquel, é um exemplo dessa distribuição.

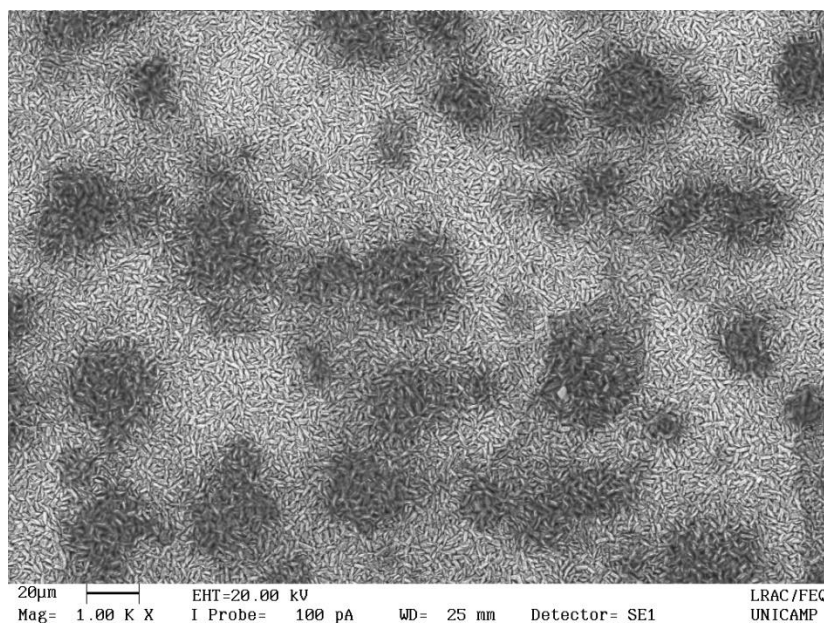
Figura 23. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 10 do planejamento final ampliada 1000 vezes.



Na Figura 24 é apresentada a liga de Zn-Ni do Exp. 3 do planejamento experimental final com uma ampliação de 1000 vezes. Por esta micrografia, é possível ver que essa liga apresenta grãos finos e é livre de rachaduras. Todas as outras ligas de Zn-Ni obtidas com densidade de corrente elétrica de 30 mA/cm², ou seja, no menor nível de densidade de corrente elétrica, apresentam morfologia semelhante. As características morfológicas desses revestimentos obtidos na menor densidade de corrente elétrica são semelhantes às obtidas para as ligas com percentagem mássica de níquel de 2% do planejamento experimental inicial. Porém, elas apresentam porosidade

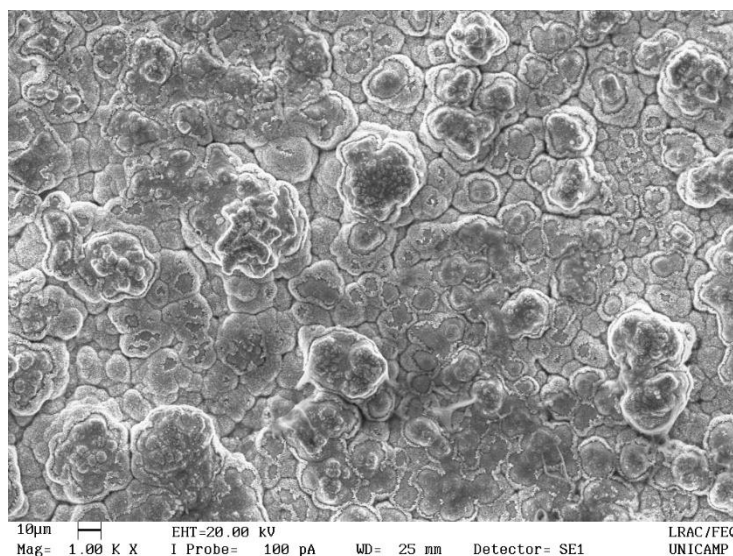
maior e uma superfície menos comprimida em relação as ligas com 2% de níquel do planejamento inicial. Isto se deve à menor densidade de corrente elétrica que ocasionou em uma menor dessorção de hidrogênio durante o ensaio.

Figura 24. Micrografia de Zn-Ni obtida no Exp. 3 ampliada 1000 vezes.



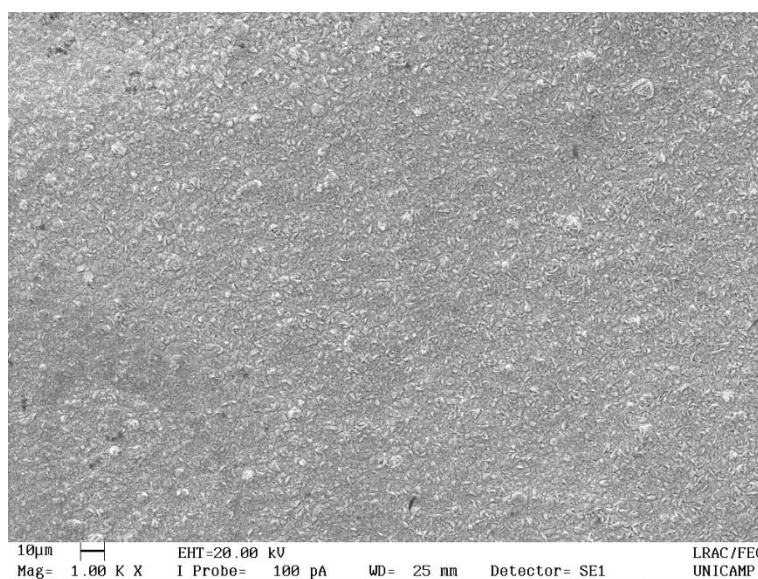
A Figura 25 apresenta a morfologia da liga Zn-Ni do Exp. 6. Pode-se observar a presença de grãos maiores em comparação aos apresentados pelos experimentos obtidos com menor densidade de corrente elétrica e nódulos metálicos em toda a superfície. Além disso, a estrutura apresenta maior porosidade e heterogeneidade em comparação com essas. Pode-se observar também que há mais de uma camada de liga sobre o substrato. A morfologia apresentada é semelhante às morfologias obtidas para as ligas com 5% de níquel do planejamento inicial, o que vai de acordo com a presença deste metal nesta liga, que é de 4,88%.

Figura 25. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 6 ampliada 1000 vezes.



Na Figura 26 é mostrada a liga de Zn-Ni obtida no Exp. 5. Por esta micrografia, é possível ver que esse revestimento apresenta grãos finos, é livre de rachaduras e uniforme. Esta liga possui características semelhantes aos materiais com 2% de níquel obtidos pelo planejamento inicial de acordo com o esperado, já que possui 2,3% de níquel. As ligas obtidas pelos Experimentos 7 e 8 possuem aspecto morfológico semelhante.

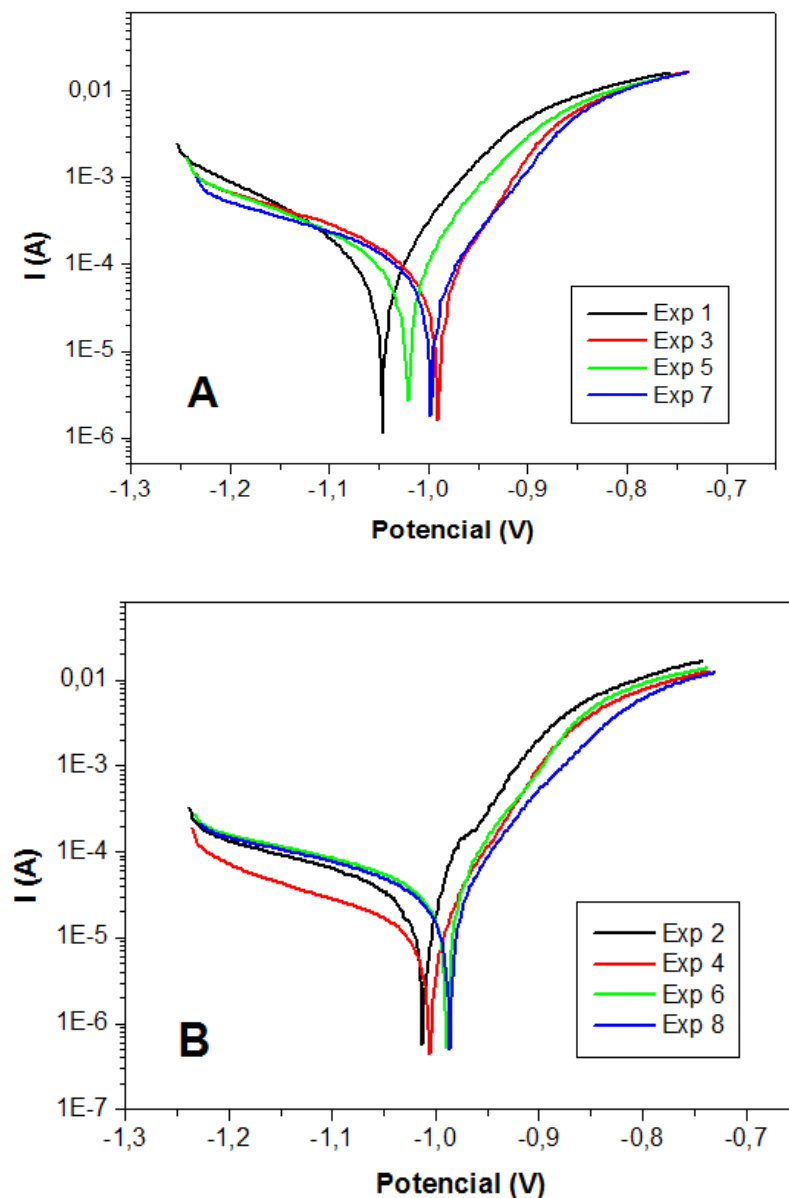
Figura 26. Micrografia de Zn-Ni do Exp. 5 com ampliação de 1000 vezes.



5.3. Ensaio de Corrosão

A Figura 27 traz as curvas de polarização das ligas de Zn-Ni em NaCl 3,5%. A Figura 27A mostra as curvas de polarização das ligas de Zn-Ni que apresentam aproximadamente 5% de Níquel e a Figura 27B aquelas obtidas para as ligas que contêm 2% de Níquel.

Figura 27. Curvas de polarização de Zn-Ni, com (A) Ni 5% e (B) Ni 2%.



Com base nas curvas de polarização mostradas na Figura 27, a resistência à polarização (R_p), o potencial (E_{corr}) e a corrente de corrosão (i_{corr}) foram obtidos e são dispostos pela Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de corrosão das ligas de Zn-Ni.

Exp.	Massa de Liga (g)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
1	0,1485	-1,05	175	111
2	0,189	-1,01	44	492
3	0,1585	-0,99	153	206
4	0,2437	-1,01	22	991
5	0,1369	-1,02	184	150
6	0,1674	-0,99	45	481
7	0,1443	-0,99	149	227
8	0,2422	-0,99	36	600
9	0,1735	-1,05	168	132
10	0,1556	-1,04	61	355
11	0,1933	-1,02	39	553

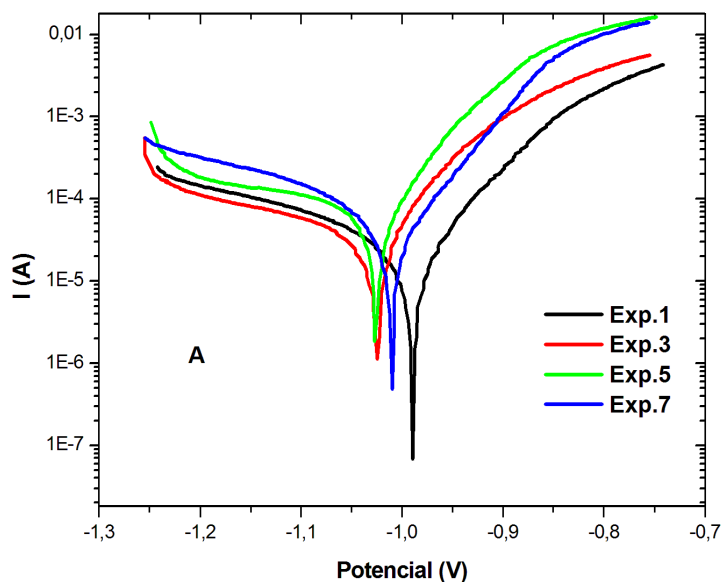
De acordo com os parâmetros de corrosão obtidos, as ligas de Zn-Ni com 2% de níquel, conforme esperado pelos resultados de morfologia e difração de raios X, apresentaram maior resistência à corrosão do que as demais ligas dessa pesquisa. Essas ligas apresentaram morfologia mais uniforme, grãos menores e a presença predominante da fase γ , que é a mais resistente em relação à corrosão. Nesse caso, os parâmetros de maior resistência à corrosão foram os obtidos para a liga do Exp. 4, a qual apresentou resistência à polarização (R_p) igual a $991 \Omega.\text{cm}^2$, conforme a Tabela 6. Além de possuir 2% de níquel, o depósito obtido apresenta a maior massa dentre todas as amostras. A maior massa contribui para aumentar a proteção corrosiva do material pelo efeito barreira tornando-a mais resistente à corrosão. Os potenciais de corrosão, E_{corr} , se mantiveram em torno de -1,0 V.

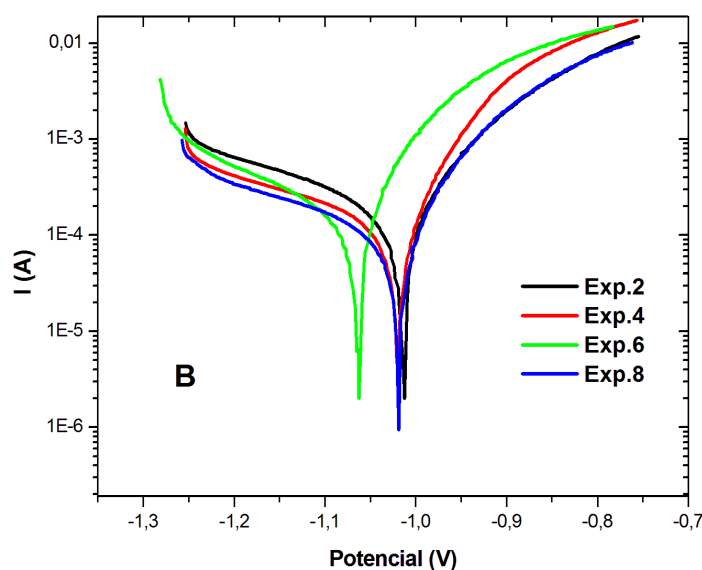
Pesquisadores (GNANAMUTHU et al., 2012; CONDE et al., 2011; ELIAZ et al., 2010; CHANG et al., 2009; BYK et al., 2008; SOLMAZ e KARDAŞ, 2007) reportaram ligas com quantidades mais elevadas de Ni do que este trabalho como sendo as que apresentaram maior resistência à corrosão. Já os revestimentos sintetizados nesse estudo com os melhores desempenhos anticorrosivos apresentaram baixa quantidade de níquel (cerca de 2%). Isso pode ser devido ao fato de que o aumento da presença de níquel nas ligas deste estudo, de 2 a 5%, não é suficiente para que ocorra um enobrecimento do

material e o aumento da presença da fase γ nele. Por outro lado, há uma maior evolução de hidrogênio para as ligas com maior presença de níquel evidenciado pela diminuição da eficiência de eletrodeposição. A redução de hidrogênio fragiliza o revestimento diminuindo sua resistência anticorrosiva.

A Figura 28 traz as curvas de polarização das ligas de Zn-Ni obtidas pelo teste de Tafel em solução aquosa de NaCl 3,5%. A Figura 28A apresenta as curvas de polarização dos revestimentos de Zn-Ni obtidas no menor nível de concentração inicial de níquel e a Figura 28B apresenta àquelas obtidas no maior nível.

Figura 28. Curvas de polarização das ligas obtidas no menor nível de concentração inicial de níquel (A) e no maior nível de concentração inicial de níquel (B).





Com base nas curvas de polarização mostradas na Figura 28, a resistência à polarização (R_p), o potencial (E_{corr}) e a corrente de corrosão (i_{corr}) foram obtidos e são dispostos pela Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros de corrosão das ligas de Zn-Ni.

Exp.	Massa de Liga (g)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
1	0,1459	-0,99	32	844
2	0,1184	-1,01	297	152
3	0,1666	-1,03	79	454
4	0,1008	-1,02	274	148
5	0,3064	-1,00	95	230
6	0,1642	-1,06	433	97
7	0,2418	-1,01	66	381
8	0,2074	-1,02	194	231
9	0,1966	-1,01	47	464
10	0,1820	-1,03	74	296
11	0,1443	-1,03	53	711

É possível observar que as ligas metálicas de Zn-Ni que foram obtidas a partir de soluções mais diluídas de níquel possuem maior resistência à corrosão. Isto se deve às menores frações mássicas de níquel dos revestimentos obtidos para estas condições. Ao contrário do planejamento inicial, em que a concentração inicial de zinco foi de suma importância para as propriedades anticorrosivas dos revestimentos, neste planejamento essa concentração não teve influência sobre estas propriedades. Isto se deve ao fato de que neste caso a variação deste parâmetro foi menor em comparação ao inicial, de modo que a fração mássica de níquel está dependente da densidade de corrente elétrica e da concentração inicial de níquel agora.

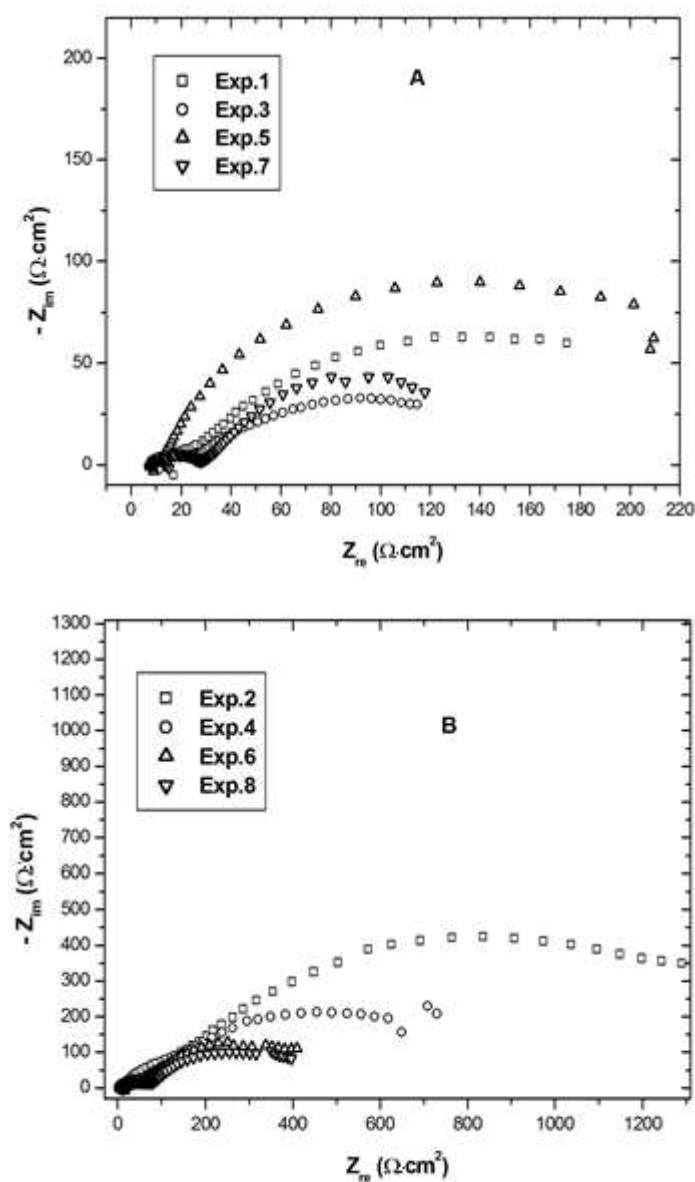
Nesse planejamento experimental, os parâmetros de maior resistência à corrosão foram os obtidos para a liga do Exp. 1, a qual apresentou resistência à polarização (R_p) igual a $844 \Omega \cdot \text{cm}^2$, conforme a Tabela 6. Por outro lado, aquela que possui menor R_p foi a obtida no experimento 6. Esta liga apresenta em torno de 5% de níquel, ao passo que todas as outras ligas apresentam em torno de 2% de níquel, de modo que este resultado corrobora os obtidos no planejamento inicial. Assim como no planejamento experimental inicial, os potenciais de corrosão se mantiveram em torno de -1,0 V.

O revestimento que apresentou menor corrente de corrosão (maior resistência anticorrosiva) foi o advindo do experimento 4, em que foi atingido o valor de 22 μA . Este valor é um pouco superior aos melhores resultados de corrente de corrosão obtidos por outros pesquisadores (SILVA, 2017; KWON et al., 2016; TAFRESHI et al., 2016; CONRAD et al., 2015; TOZAR e KARAHAN, 2014). Embora neste trabalho os revestimentos não apresentaram uma resistência à corrosão tão elevada quanto os citados anteriormente, foi possível a remoção de níquel do efluente galvanoplástico de forma concomitante com a produção das ligas de Zn-Ni.

5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 29 apresenta os diagramas de Nyquist para as ligas de Zn-Ni obtidas em meio aquoso com NaCl na concentração de 3,5% (m/v). Na Figura 29A, são apresentadas as ligas com 5% de níquel e na Figura 29B as ligas com 2% de níquel.

Figura 29. Diagramas de Nyquist para as ligas de Zn-Ni com 5% (A) e 2% (B) de níquel.



De acordo com Wolyneć (2003), diagramas de Nyquist que possuem arcos com maior diâmetro dão indício de ligas com maior resistência à corrosão. Portanto, pode-se ver que as ligas da Figura 16B, que possuem composição de níquel de 2%, são mais resistentes à corrosão do que aquelas apresentadas na Figura 16A, que possuem composição de 5% de níquel. Isso ratifica os resultados de corrente de corrosão obtidos pelos testes de Tafel, em que os menores valores foram os obtidos para as ligas com 2% de níquel.

O número de arcos formados nos diagramas de Nyquist indicam quantas transferências de carga ocorrem. Contudo, se esses processos são caracterizados por impedâncias similares, os arcos podem se sobrepôr, tornando-os indistinguíveis. Pode-

se ver pela Figura 14 que todas as ligas apresentam dois arcos, sendo que um deles está na área de alta frequência (100000 Hz). Segundo ELIAZ et al. (2010), as capacitâncias das camadas de óxido são geralmente pequenas e as suas medidas de impedância ocorrem a altas frequências. Portanto, estes arcos podem ser devidos à formação de uma camada de óxido de zinco porosa na presença da solução de NaCl 3,5% (m/v).

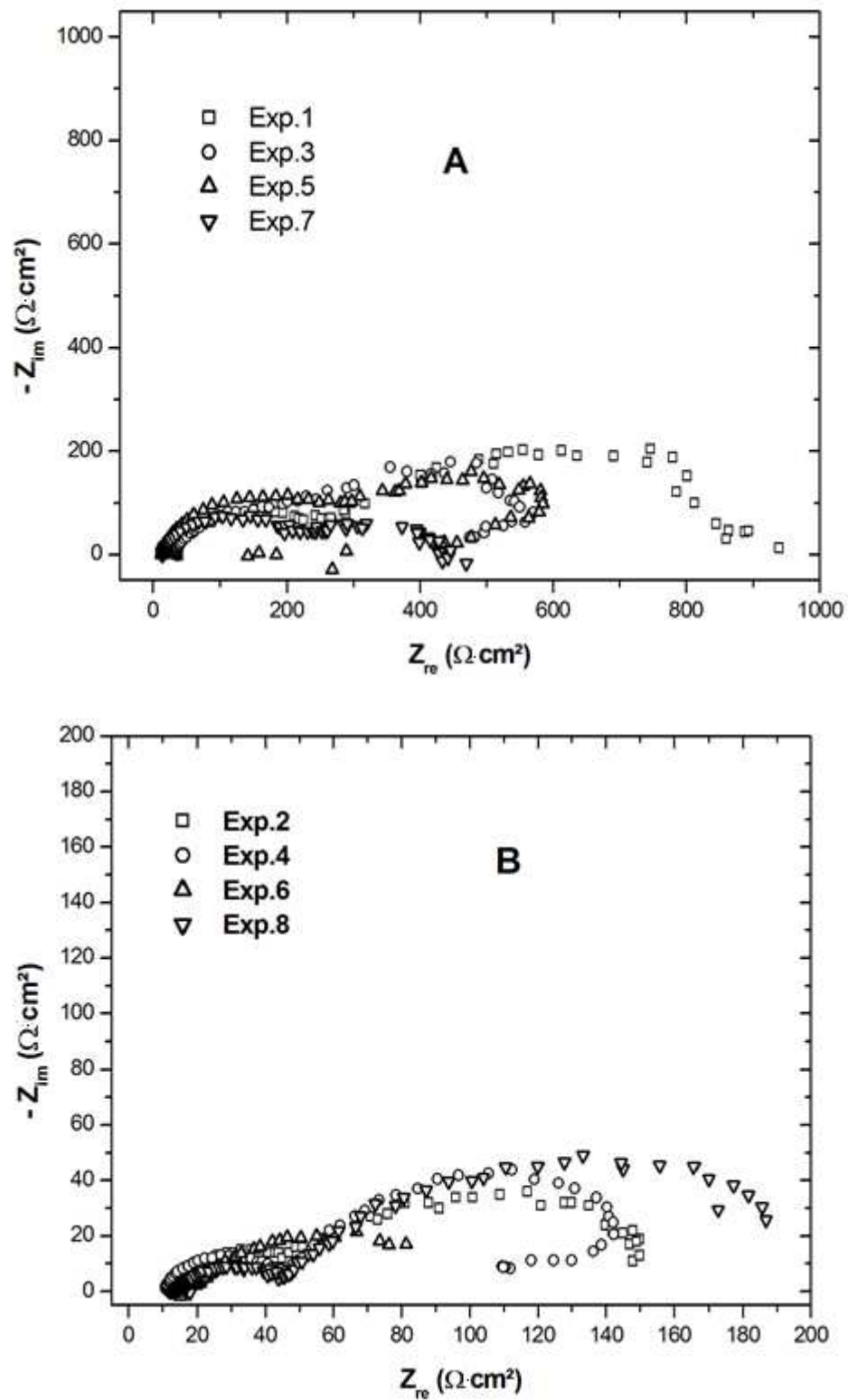
As Figuras 30A e 30B apresentam os diagramas de Nyquist para, respectivamente, as ligas de Zn-Ni obtidas de concentrações mais diluídas de níquel (exps. 1, 3, 5 e 7), e aquelas obtidas a partir de soluções de níquel mais concentradas (exps. 2, 4, 6 e 8).

Os diâmetros dos diagramas de Nyquist estão diretamente correlacionados com as resistências à polarização das ligas. A liga que apresenta maior diâmetro foi a do experimento 1 e a com menor diâmetro a do 6, de modo que as curvas de Nyquist corroboraram o obtido nos experimentos de Tafel e de resistência à polarização.

Assim como no caso do planejamento experimental inicial, todos os experimentos apresentaram dois arcos. O arco na região de alta frequência possui capacitância baixa, indicando a presença de óxidos de zinco na liga como produtos resultantes da corrosão no meio de NaCl 3,5% (m/v).

Silva (2017) e Tafreshi et al. (2016) obtiveram diagramas de Nyquist semelhantes aos obtidos por este estudo, com a presença de um semicírculo de raio menor na região de altas frequências e um arco maior.

Figura 30. Diagramas de Nyquist para as ligas de Zn-Ni obtidas no planejamento final.



5.5. Remoção de Níquel

A Tabela 9 apresenta as remoções de níquel obtidas para o planejamento experimental inicial.

Tabela 9. Remoções de níquel obtidas para o planejamento experimental inicial.

Exp.	Variáveis do planejamento 2^3			Remoção (%)
	C_{Zn} (mol/L)	i (mA/cm ²)	A (rpm)	
1	0,1	50	15	27
2	0,3	50	15	15
3	0,1	70	15	16
4	0,3	70	15	14
5	0,1	50	45	30
6	0,3	50	45	21
7	0,1	70	45	21
8	0,3	70	45	22

Pela Tabela 9 pode-se observar que as maiores remoções de níquel do efluente foram obtidas para as menores concentrações iniciais de sulfato de zinco C_{Zn} independentemente da densidade de corrente elétrica (i). Isto se deve a uma competição entre os íons de zinco e de níquel em solução pelos sítios do substrato onde ocorre a eletrodeposição. Também pode-se ver que a agitação catódica aumenta a remoção de níquel do efluente. O maior valor de remoção de níquel atingido foi de 30%, obtido nas condições do experimento 5: $C_{Zn} = 0,1$ mol/L, $i = 50$ mA/cm² e $A = 45$ rpm.

A Tabela 10 apresenta as remoções de níquel obtidas para o planejamento experimental final.

Tabela 10. Remoções de níquel obtidas para o planejamento experimental final.

Exp.	Variáveis do planejamento 2 ³			Remoção (%)
	C _{Ni} (mol/L)	C _{Zn} (mol/L)	i (mA/cm ²)	
1	0,11	0,35	30	21
2	0,21	0,35	30	14
3	0,11	0,45	30	24
4	0,21	0,45	30	20
5	0,11	0,35	70	16
6	0,21	0,35	70	7
7	0,11	0,45	70	7
8	0,21	0,45	70	17

Pela Tabela 10 é possível perceber que as maiores remoções de níquel do efluente foram obtidas para as menores concentrações iniciais de níquel. A influência negativa da concentração de níquel no efluente indica que para ser obtida uma remoção maior os ensaios devem ocorrer em concentrações mais baixas de níquel. Isto pode ser devido ao fato de que a área superficial de substrato é insuficiente para a eletrodeposição do níquel no banho. Para este planejamento, o maior valor de remoção de níquel atingido foi de 24%, obtido nas condições do experimento 3: C_{Ni} = 0,11 mol/L, C_{Zn} = 0,45 mol/L e i = 30 mA/cm².

Orhan et al. (2002) conseguiram, utilizando eletrodeposição, realizar a remoção de cerca de 90% de níquel de água de lavagem utilizada em processo de revestimento de níquel. Neste estudo, a concentração inicial de níquel no efluente foi de 2 g/L e o pH inicial foi de 5,5. Foram empregados como cátodo grânulos metálicos com cerca de 5 mm de diâmetro e como ânodo titânio ativado. Para a realização da eletrodeposição foi empregada uma densidade de corrente elétrica de 325 A/m² e a temperatura foi mantida em 50 °C. A eletrodeposição teve uma eficiência de 74% e um consumo de energia de 4,2 kWh/kg de níquel.

Vale ressaltar que o estudo de Orhan et al. (2002), ao contrário deste trabalho, não tinha como objetivo a utilização do níquel recuperado, de modo que não houve preocupação em obter um material com características específicas. Assim, eles puderam fazer a eletrodeposição em uma temperatura elevada. O aumento da temperatura

acarreta um aumento da remoção de níquel mas por outro lado contribui para que o material tenha características que diminuam o potencial de aplicação do material como revestimento anticorrosivo. Além disso, a deposição foi feita na forma de níquel puro e não na forma de uma mistura metálica. Isso contribui para um aumento da remoção de níquel pois não há competição dos íons metálicos de níquel pelos sítios de deposição do cátodo.

6. CONCLUSÃO

Foram obtidas ligas metálicas de Zn-Ni a partir de efluente galvanoplástico contendo níquel por meio de eletrodeposição usando corrente contínua sob um substrato de aço. As ligas foram caracterizadas morfológicamente utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Já com respeito às características anticorrosivas, por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e pelo método de resistência à polarização linear usando as retas de Tafel. Também foi investigada a influência dos parâmetros concentração de zinco e níquel, densidade de corrente elétrica e rotação catódica sobre a eficiência de eletrodeposição das ligas e a remoção de níquel do efluente por meio de dois planejamentos experimentais. A partir desse trabalho foi possível concluir que:

- No planejamento experimental inicial, em que foram avaliadas a concentração de zinco (de 0,1 a 0,3 mol/L), a densidade de corrente elétrica (de 50 a 70 mA/cm²) e a rotação catódica (de 15 a 45 rpm), o aumento da concentração de zinco acarreta o aumento da eficiência de eletrodeposição.
- No planejamento experimental final, em que foram avaliadas a concentração de níquel (de 0,11 a 0,21 mol/L), a densidade de corrente elétrica (de 30 a 70 mA/cm²) e a concentração de zinco (de 0,35 a 0,45 mol/L), foi constatado que a diminuição da densidade de corrente elétrica tem o efeito de reduzir a eficiência de eletrodeposição. Neste planejamento foram obtidas eficiências de até 57% na condição em que a concentração de zinco foi de 0,45 mol/L, a de níquel de 0,11 mol/L e a densidade de corrente elétrica de 30 mA/cm².
- Foram obtidas ligas metálicas com teor de níquel de 2 e 5% dependendo da razão entre as concentrações dos íons Zn²⁺ e Ni²⁺ no banho eletrolítico. As ligas que apresentaram teor de níquel de 2% apresentaram estrutura cristalina, ausência de rachaduras e maior densidade homogeneidade em comparação com as ligas que apresentavam 5% de níquel. Devido a essas características estruturais, as ligas com 2% de níquel possuem maior resistência à corrosão em comparação com as que possuem teor de 5% de níquel. Foi possível obter material com resistência à polarização de até 991 Ω·cm² e corrente de corrosão de 22 μA/cm².
- As ligas com 2 e 5% de níquel apresentaram estruturas morfológicas distintas: os revestimentos com 5% de níquel possuem a predominância da fase policristalina

NiZn (110), ao passo que os revestimentos com 2% de níquel possuem um predomínio da fase γ Ni₅Zn₂₁. Essa fase possui maior resistência à corrosão em comparação com as outras fases para as ligas de Zn-Ni, de modo que isso também explica sua maior resistência à corrosão em comparação com as ligas com 5% de níquel.

- A remoção de níquel do efluente está relacionada com a rotação catódica e com a concentração de íons metálicos de zinco e níquel no banho. Ao passo que o aumento da rotação catódica contribui para uma maior remoção desse metal, o acréscimo nas concentrações de níquel e zinco tem efeito oposto. A maior remoção obtida foi de 30% de níquel nas condições de concentração de níquel de 0,11 mol/L, de zinco de 0,1 mol/L, densidade de corrente elétrica de 50 mA/cm² e agitação de 45 rpm.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Levando-se em conta os resultados obtidos por este estudo e a revisão de trabalhos da literatura e tendo-se como objetivo o estudo das ligas de Zn-Ni no âmbito da proteção anticorrosiva e da remoção do níquel de efluentes industriais, são dadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- A realização de um estudo de eletrodeposição de Zn-Ni a partir de efluente industrial de níquel diluído para uma concentração menor do que a utilizada para este trabalho, investigando, dessa forma, o tratamento eletroquímico para a remoção de níquel de água de lavagem da indústria galvanoplástica.
- A realização de um estudo do efeito das variáveis concentração de zinco e de níquel, agitação e densidade de corrente elétrica sobre a eficiência de deposição utilizando uma faixa de trabalho mais larga para elas de modo a investigar a sua influência de forma mais ampla.
- A realização de um estudo com a adição de aditivos ao banho eletrolítico, como boratos, por exemplo, e investigar o seu efeito sobre as características das ligas de Zn-Ni obtidas.
- A realização de um estudo que contemple a eletrodeposição das ligas de Zn-Ni em meio básico e dessa forma investigar como a influência do pH modifica a eficiência de eletrodeposição e as características morfológicas do material obtido.
- Uma vez que a reação de eletrodeposição é heterogênea, pode ser feito um estudo da viabilidade do aumento da área do substrato com o intuito de remover mais níquel do efluente industrial levando-se em conta o aumento da corrente elétrica aplicada necessário para a manutenção da densidade de corrente elétrica necessária para a remoção do níquel.
- A realização de um estudo do efeito da temperatura do banho eletrolítico sobre a eficiência de eletrodeposição, as características morfológicas das ligas e a remoção de níquel do efluente investigando o efeito de temperaturas abaixo e acima da temperatura ambiente.
- A realização de um estudo que contemple a produção de ligas Zn-Ni com teor de níquel entre 8 e 15%, as quais possuem maior resistência à corrosão de acordo com a literatura, a partir de efluentes industriais. A partir disso, pode-se

comparar as propriedades das ligas obtidas e das condições necessárias para sua obtenção, incluindo composição do banho e corrente elétrica, com ligas com composição semelhante obtidas a partir de banho sintético.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFANTAZI, A. M., PAGE, J., ERB, U. Pulse plating of Zn-Ni alloy coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 261, p. 225-234, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE - ABTS. *Curso de Galvanoplastia*, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS, Philadelphia. ASTM B117-18: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. Philadelphia, 2018. 12 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS, Philadelphia. ASTM B322-99: Standard Guide for Cleaning Metals Prior to Electroplating. Philadelphia, 2014. 9 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS, Philadelphia. ASTM B841-99: Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Zinc Nickel Alloy Deposits. Philadelphia, 2010. 5 p.

ANKE, M, SUNDERMAN J. F. W. Nickel in the human environment: proceedings of a joint symposium held at IARC. New York: Oxford University, p. 339-365, 1984.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 2ª Ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.

BENVENUTI, T., KRAPF, R. S., RODRIGUES, M. A. S., BERNARDES, A. M., ZOPPAS-FERREIRA, J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, v. 129, p. 106-112, 2014.

BOSCO, A. A., CAMUSSI, J. M., SILVA, R. N., LOPES, T. A. A., BARROS, R. M., CONEGLIAN, C. M. R., BRITO, N. N., SOBRINHO, G. D., TONSO, S., PELEGRINI, R. Efluentes derivados dos processos de galvanoplastia. III fórum de estudos contábeis.

Rio Claro. Anais. Rio Claro, 2003.

BRESCIANI FILHO, E. Seleção de Metais não Ferrosos. 2ª Ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997.

BURAKOWSKI, T., WIERZCHON, T. Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment and Technologies. Boca Raton: CRC Press, 1998.

BYK, T. V, GAEVSKAYA, T. V, TSYBULSKAYA, L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, p. 5817–5823, 2008.

CALLISTER Jr, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 8ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012.

CHANG, L. M. et al. Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 479, p. 489-493, 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Relação de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo. 2017 (Disponível em [https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/.](https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/)) acessado em 04/05/2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. 9 p. Disponível em: <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>.

CONDE, A., ARENAS, M. A., DE DAMBORENEA, J. J. Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corrosion Science*, v. 53, n. 4, p. 1489-1497, 2011.

CONRAD, H. A., MCGUIRE, M. R., ZHOU, T., COSKUN, M. I., GOLDEN, T. D. Improved corrosion resistant properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys utilizing a borate electrolytic alkaline solution. *Surface & Coatings Technology*, v. 272, p. 50-57, 2015.

CROTTY, D. Zinc alloy plating for the automotive industry. *Metal Finishing*, v. 94, p. 54-58, 1996.

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

DEAN, S.W. Development of Electrochemical Standards for Corrosion Testing. *Journal of ASTM International*, v. 4, p. 41-65, 2008.

DECRETO ESTADUAL 8468 (1976). (Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentoo/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pdf>, acessado em: 05/03/2017.

DENG, H., MOLLER, P. Effects of pretreatment on the structure and properties of electroless nickel coatings. *Plating and Surface Finishing*, v. 81, n. 3, p. 73-77, 1994.

ELIAZ, N., VENKATAKRISHNA, K., HEGDE, A. C. Electroplating and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys. *Surface & Coatings Technology*, v. 205, n. 7, p. 1969-1978, 2010.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – FIESP. APL Limeira (jóias folheadas). 2019 (Disponível em <https://www.fiesp.com.br/competitividade-regional/apl-limeira-joias-folheadas/>), acessado em 18/05/2019.

FÓFANO, S., JAMBO, H. C. M. Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2009.

FÖLDES, P. A. Galvanotécnica Prática. São Paulo: Editora Polígono, 1973.

GANESAN, P., KUMARAGURU, S. P., POPOV, B. N. Development of compositionally modulated multilayer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 18, p. 7896–7904, 2007.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2007.

GENTIL, V. *Corrosão*. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2011.

GHAZIOF, S., GAO, W. Electrodeposition of single gamma-phased Zn-Ni alloy coatings from additive-free acidic bath. *Applied Surface Science*, v. 311, p. 635-642, 2014.

GNANAMUTHU, R. M., MOHAN, S., SARAVANAN, G., LEE, C. W. Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn – Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 513, p. 449–454, 2012.

HAMMAMI, O., DHOUBI, L., BERÇOT, P., REZRAZI, E. M. Effect of phosphorus doping on some properties of electroplated Zn-Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 219, p. 119-125, 2013.

HEDGE, A. C., VENKATAKRISHNA, K., ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn – Ni, Zn – Fe and Zn – Ni – Fe alloys. *Surface & Coatings Technology*, v. 205, n. 7, p. 2031–2041, 2010.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. *Iarc Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: chromium, nickel and welding*, v. 49, Lyon, France, 1990.

JUVENOIS, C. M. M. Recubrimientos por Electrodeposición, in: *Segundo Curso de Ciência e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*. 1ª ed. Espanha: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1996.

KALANTARY, M. R., WILCOX, G. D., GABE, D. R. The production of compositionally modulated alloys by simulated high speed electrodeposition from a single solution. *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 1609-1616, 1995.

KWON, M., JO, D., CHO, S. H., KIM, H. T., PARK, J., PARK, J. M. Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 288, p. 163-179, 2016.

MASTERTON, W. L., SLOWINSKI, E. J., STANITSKI, C. L. *Princípios de Química*, 6ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

MOREIRA, F. L., PORTO, M. B., VIEIRA, M. G. A., SILVA, M. G. C., ALMEIDA NETO, A. F. Obtenção e caracterização de ligas de Fe-W destinadas à proteção anticorrosiva. *Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, São Carlos, p. 192-197, 2015.

NORSETH, T., PISCATOR, M. Nickel. In: FRIBERG, L.; NORDBERG, G. F.; VOUK, V. B. *Handbook on the toxicology of metals*. Amsterdam: Elsevier: North-Holland Biomedical, 1979.

OLIVEIRA, S. C., TORRESI, R. M., TORRESI, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 23, n.1, p. 79-87, 2000.

ORHAN, G., ARSLAN, C., BOMBACH, H., STELTER, M. Nickel recovery from the rinse waters of plating baths. *Hydrometallurgy*, v. 65, p. 1-8, 2002.

PEDROZA, G. A. G., DE SOUZA, C. A. C., DE JESUS, M. D., DE ANDRADE LIMA, L. R. P., RIBEIRO, D. V. Influence of formic acid on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 258, p. 232–239, 2014.

PETRAUSKAS, A., GRINCEVIČIENĖ, L., ČEŠŪNIENĖ, A., JUŠKĖNAS, R. Study of phase composition of Zn-Ni alloy electrodeposited in acetate-chloride electrolyte at a temperature of 50°C. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 20, p. 4204–4209, 2006.

PLETCHER, D., WALSH, F. C. *Industrial Electrochemistry*. 2^a ed. Cambridge: Blackie Academic & Professional, 1990.

PUGAS, M. S. Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduo de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo-SP. São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2007. 95 p. Dissertação (Mestrado).

SILVA, A. I. F., AFONSO, J. C., SOBRAL, L. G. S. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono. *Química Nova*, v. 31, n. 7, p. 1843-1850, 2008.

SILVA, S. C. Estudo da influência de parâmetros operacionais na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2017. 105 p. Dissertação (Mestrado).

SIZELOVE, R. R., BUDMAN, E. Zinc alloy plating. *Metal Finishing*, v. 100, n. 1, p. 320-325, 2002.

SOLMAZ, R., KARDAŞ, G. Hydrogen evolution and corrosion performance of Ni-Zn coatings. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 2, p. 583–591, 2007.

SRIRAMAN, K. R., STRAUSS, H. W., BRAHIMI, S., CHROMIK, R. R., SZPUNAR, J. A., OSBORNE, J. H., YUE, S. Tribological behavior of electrodeposited Zn, Zn-Ni, Cd and Cd-Ti coatings on low carbon steel substrates. *Tribology International*, v. 56, p. 107-120, 2012.

STERN, M. A method for determining corrosion rates from linear polarization data. *Corrosion*, v. 14, n. 9, p. 440-444, 1958.

SZCZYGIEL, B., LASZCZYNSKA, A., TYLUS, W. Influence of molybdenum on properties of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 204, p. 1438-1444, 2010.

TACHEZ, M., FAUCHEAU, J., GIGANDET, M. P. Conversion Coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 89, p. 285, 1997.

TAFRESHI, M., ALLAHKARAM, S. R., FARHANGI, H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure zinc and different Zn-Ni alloy coatings. *Materials Chemistry and Physics*, v. 183, p. 263-272, 2016.

TOZAR, A., KARAHAN, I. H. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn-Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*, v. 318, p. 15-23, 2014.

WEST, J. M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. 2^a Ed. Londres: Van Nostrand Reinhold, 1970.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. 1^a Ed. São Paulo: EDUSP, 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Nickel. Geneve: International Programme on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria*, n. 108, 1991.