ESTUDO DO MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO ANÔMALA DE LIGAS ZINCO-FERRO EM MEIO DE SULFATO

Susana Ines Losada Díaz

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____
Prof. Oscar Rosa Mattos, Dr.

_____
Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.

_____
Prof. Flamarion Borges Diniz, Dr.

_____
Profa. Jane Zoppas Ferreira, Dra.

_____
Profa. Séverine Giordana, Dra.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2003

DÍAZ, SUSANA INES LOSADA

Estudo do Mecanismo de Eletrodeposição Anômala de Ligas Zinco-Ferro em Meio de Sulfato [Rio de Janeiro] 2003

XV, 155 p., 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2003)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Eletrodeposição de Ligas
2. Eletrodeposição Anômala
3. Ligas ZnFe
4. Impedância Eletroquímica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A Sergio, meu marido, namorado e confidente.

Aos meus pais, Júlio e Dolores, sempre presentes.

Com amor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Oscar Rosa Mattos e Prof. Oswaldo Esteves Barcia, não só pela dedicada atenção e cuidado no desenvolvimento deste trabalho, como pela amizade, respeito e sobretudo confiança a mim dispensados como forma de incentivo.

A Fabiano J. Fabri Miranda pela sua amizade e contribuição indispensáveis na realização das análises químicas, físicas e morfológicas deste trabalho, bem como na discussão do conjunto dos resultados experimentais.

À USIMINAS pela disponibilidade de seus equipamentos e pessoal nas análises realizadas sob a responsabilidade do Eng. Fabiano Miranda.

Ao Dr. Robert Wiart, do CNRS, França, pela inestimável colaboração na discussão dos resultados da tese.

A Ediléa Andrade e Isabel Margarit, não só pelo apoio e companheirismo imprescindíveis dispensados em suas atividades, como pela amizade e carinho no convívio diário.

Aos demais amigos do Laboratório de Corrosão Prof. Manoel de Castro, Walney, Jorge, Alberto e todos os que por lá estiveram no período do desenvolvimento deste trabalho, pela amizade e companheirismo.

Aos colegas e Professores do PEMM/COPPE que a mim dispensaram confiança e respeito, profissionais e também pessoais, durante todos os anos de convívio.

À CAPES, CNPq, FINEP, FUJB e FAPERJ pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DO MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO ANÔMALA DE LIGAS ZINCO-FERRO EM MEIO DE SULFATO

Susana Ines Losada Díaz

Março/2003

Orientadores: Oscar Rosa Mattos
Oswaldo Esteves Barcia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A codeposição do Zn com os metais do grupo do Fe é classificada como anômala, uma vez que o Zn se deposita preferencialmente sob determinadas condições. No entanto, o mecanismo envolvido ainda é motivo de muita controvérsia. Dentro desse contexto, a cinética de codeposição anômala de ligas ZnFe foi investigada em soluções de sulfato. Estudou–se o efeito da composição da solução, inclusive da presença de Cl^-, e do pH através de curvas de polarização, medidas de pH interfacial e impedância eletroquímica, além de análises físicas, morfológicas e de superfície. As reações de redução de H^+ e de Fe^{++} foram inibidas com o aumento da concentração de Zn^{++}na solução. O aumento de pH causa a ativação da deposição de Zn durante a codeposição de ZnFe. Efeito semelhante foi observado em presença de Cl^-. O pH interfacial aumenta durante a deposição individual de Fe, bem como de Ni, o que indica um consumo simultâneo de H^+. Por outro lado, a deposição de Zn causa uma inibição da redução de H^+. Uma correlação entre o comportamento da codeposição de ZnFe e ZnNi indica que a reação catódica que prevalece em determinada condição é a que governa o pH interfacial. Dessa forma, a codeposição anômala não está associada à saturação de qualquer espécie termodinâmica na superfície catódica. A codeposição anômala de ligas ZnFe decorre da existência de uma concentração de Fe^{++} na solução suficiente para que a espécie $[Fe_xZn_y]_{ads}$ seja formada, de tal forma que o Zn se deposita, causando um bloqueio na reação de redução de H^+. A formação da espécie $[Fe_xZn_y]_{ads}$ é responsável pela transição de codeposição normal-anômala, cuja taxa é função do ânion em solução.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF THE MECHANISM OF ZINC-IRON ANOMALOUS ELECTRODEPOSITION IN SULFATE SOLUTIONS

Susana Ines Losada Díaz

March/2003

Advisors: Oscar Rosa Mattos
Oswaldo Esteves Barcia

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The electrodeposition of Zn with Fe-group metals is classified as anomalous, since the less noble Zn deposits preferentially in most plating conditions. Although this phenomenon has been well known, its mechanism remains to be elucidated. In this sense, the kinetics of ZnFe codeposition was investigated in acid sulfate solutions. The effects of solution composition, anion Cl^- and pH were analyzed by means of polarization curves, interfacial pH and electrochemical impedance measurements. Physical, morphological and surface analysis where also performed in the alloy deposits. Inhibition of H^+ reduction and Fe deposition occurs with increasing Zn^{++} concentration in sulfate solution. Increasing pH causes Zn deposition activation during ZnFe codeposition. Anomalous codeposition is also favored in chloride medium. The interfacial pH increases during separate deposition of Fe and Ni, meaning that it occurs with simultaneous consumption of H^+. Individual Zn deposition brings about an H^+ inhibition. A correlation between the codeposition behavior of ZnFe and ZnNi in sulfate and chloride solutions suggests that the prevailing cathodic reaction governs the interfacial pH behavior. Thus, anomalous codeposition process does not seem to be associated with a saturation of any thermodynamic species at the electrode surface. The Fe^{++} concentration in solution enough to cause the formation of $[Fe_xZn_y]_{ads}$ intermediate at the electrode surface allows Zn to be deposited. This causes a blocking effect on the H^+ reduction reaction. The formation of $[Fe_xZn_y]_{ads}$ species accounts for the normal to anomalous transition, that is a function of the type of anion in solution.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	**1**
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	**4**
II.1 – Eletrodeposição de Ligas: Introdução Geral	**4**
II.2 – Classificação dos Processos de Codeposição	**5**
II.3 – Eletrodeposição Anômala: Considerações Iniciais	**7**
II.4 – A Codeposição Anômala dos Metais do Grupo do Ferro	**9**
II.5 – A Codeposição Anômala do Zn com os Metais do Grupo do Ferro	**20**
II.5.A – Eletrodeposição de Ligas Zinco-Níquel	**25**
II.5.B – Eletrodeposição de Ligas Zinco-Cobalto	**31**
II.5.C – Eletrodeposição de Ligas Zinco-Ferro	**37**
II.6 – Utilização da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudo do Mecanismo de Eletrodeposição	**40**
II.6.A – Considerações Teóricas: A Eletrodeposição de Metais	**40**
II.6.B – O Caso da Codeposição Anômala	**45**
CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	**57**
III.1 – Soluções Eletrolíticas e Materiais	**57**
III.2 – Ensaios Eletroquímicos	**60**
III.3 – Medidas de pH na Interface Eletrodo/Eletrólito	**61**
III.4 – Análises Química, Física e Morfológica	**63**
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	**64**
IV.1 – Eletrodeposição de Ferro	**64**
IV.1.A – Ensaios Estacionários	**64**
IV.1.B – Medidas de pH Interfacial	**68**

IV.1.C – Ensaios Não Estacionários **71**

IV.2 – Eletrodeposição de Zinco **80**

IV.2.A – Ensaios Estacionários **80**

IV.2.B – Medidas de pH Interfacial **81**

IV.2.C – Ensaios Não Estacionários **82**

IV.3 – Redução de H^+ em Meio de Sulfato **83**

IV.3.A – Ensaios Estacionários **84**

IV.3.B – Ensaios Não Estacionários **85**

IV.4 – Eletrodeposição de Ligas Zinco-Ferro **87**

IV.4.A – Ensaios Estacionários **87**

IV.4.B – Medidas de pH Interfacial **102**

IV.4.C – Ensaios não Estacionários Referentes à Região não Linear da Curva de Polarização **111**

IV.4.D – Caracterização dos Processos na Região Linear da Curva de Polarização **118**

– Análises Morfológicas e de Fases das Ligas ZnFe **118**

– Ensaios não Estacionários **126**

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS **139**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **143**

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura II.1 – Relação entre as composições do depósito e do eletrólito na codeposição de **(1a)** FeZn em eletrólito de sulfato a 50°C; **(1b)** FeZn em sulfato a 80°C; **(2)** NiCo em cloreto; **(3)** NiZn em sulfato. **[7]**. **7**

Figura II.2 – Comportamento característico da composição do depósito em função da densidade de corrente para um sistema de codeposição anômala. (**P** = concentração do metal menos nobre no eletrólito). **8**

Figura II.3 – Curvas de polarização em solução de sulfato: **(1)** individual do Ni; **(2)** individual do Fe; **(3)** liga NiFe; **(4)** parcial do Ni; **(5)** parcial do Fe **[7].** **9**

Figura II.4 – (a) Curvas de Tafel catódicas de Fe e Ni, individuais e na liga a partir de soluções de sulfato; (b) pH na superfície do eletrodo calculado a partir da corrente parcial de evolução de hidrogênio.**[8]** **11**

Figura II-5 – Densidade de corrente parcial do Fe (a) e do Ni (b) vs. potencial para várias velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.**[21]** **12**

Figura II.6 – Dependência da composição da liga com o potencial catódico: efeitos do pH e da velocidade de rotação do eletrodo. (Dados experimentais a pH=3, de ANDRICACOS *et al.***[21]) [28]**. **13**

Figura II.7 – Densidade de corrente e recobrimento de superfície calculados para Fe e Ni em deposição independente (a) e em codeposição (b) **[22]**. **14**

Figura II.8 – Densidades de corrente parciais do Ni (a) e do Fe (b) para a eletrodeposição de NiFe em célula de Hull rotatória. (●) 300 rpm, (▲) 800 rpm e (◆) 1400 rpm. **17**

Figura II.9 – Efeito da agitação no pH superficial durante a codeposição de NiFe em solução de cloreto a pH 2,0 **[42]**. **18**

Figura II.10 – Efeito da densidade de corrente de deposição sobre a composição de ligas ZnNi, ZnCo e ZnFe a partir de soluções de sulfato: (A) Zn^{++} 0,3M e Me^{++} 0,7M, e (B) Zn^{++} 0,1M e Me^{++} 0,9M (Me= Ni, Co ou Fe). **[55]** **23**

Figura II.11 – Relação entre a densidade de corrente de transição (i_t) e o pH para a codeposição de ZnNi em meio de sulfato com adições de cloreto. **[54]** **24**

Figura II.12 – Efeito da adição de Cl^- em função da densidade de corrente sobre a composição e eficiência de deposição de ligas ZnFe.**[54]** **25**

Figura II.13 – Curvas de polarização total (▼) e parciais do Ni (■), Zn (●) e H_2 (▲). Eletrólitos com 17,5 % (a) e 60% (b) de Ni^{++} **[72]**. **27**

Figura II.14 – Curvas de polarização potenciostáticas obtidas para os eletrólitos contendo 5,4% (D), 28% (A) e 74% (F) de Ni^{++} **[74]**. **28**

Figura II.15 – Visão esquemática da eletrodeposição de Zn, Ni e ZnNi no potencial correspondente à UPD do Zn **[87]**. **31**

Figura II.16- Relação entre a composição da liga e o pH nas vizinhanças do catodo durante a codeposição de ZnCo sob condições galvanostáticas **[89]**. **32**

Figura II.17 – Transientes potenciostáticos para o sistema ZnCo em meio de cloreto obtidos em E=-1150 mV_{ECS}, a pH=2,0 (A) e pH=4,2 (B) **[91]**. **33**

Figura II.18 – "Stripping" potenciodinâmico de camadas de ZnCo obtidas em solução de cloreto a baixas (a) e altas (b) polarizações **[90]**. **34**

Figura II.19 – Ilustração esquemática da estrutura laminar associada à deposição de ZnCo (a); formação da camada de $Zn(OH)_2$ e deposição de Zn (b); consumo da camada de $Zn(OH)_2$ e deposição de Co (c) **[96]**. **35**

Figura II.20 – Curvas de polarização potenciostáticas total (◆) e parciais do Co (■), Zn (●) e H_2 (▲), juntamente com o percentual de Zn nos depósitos (✳) a 55°C (a) e 25°C (b) obtidas em solução com 70% de Zn^{++} **[99]**. **36**

Figura II.21 – Teores de Fe em camadas de liga ZnFe em função da densidade de corrente a várias velocidades de rotação da célula de Hull.**[100]** **37**

Figura II.22 – Curvas de polarização catódicas em solução 1.22M Ni^{++} a pH 3 (curvas 1) e 1,5 (curvas 2); Diagramas de impedância nos pontos marcados nas respectivas curvas. (freqüências em Hz). **[58]** **42**

Figura II.23 – (a) Curvas de polarização catódicas galvanostáticas em 1M Na_2SO_4 + 1,5 M $ZnSO_4$ (EDR a 3000 rpm, 26°C): curvas (1), pH=4,3 e (2), pH=2,0. (b) diagrama de impedância (ponto P). **[120]** **43**

Figura II.24 – Efeito do pH nas curvas de polarização parciais de do Zn e do Ni. Eletrólito A, pH=2,0 e eletrólito B, pH=4,4. **[9]** **46**

Figura II.25 – Diagramas de impedância obtidos durante a eletrodeposição em eletrólito com Ni(II)/Zn(II)=1,67 a baixas (a) e altas (b) polarizações; (teores de Ni na camada =22% e 12%, respectivamente) **[9]** **47**

Figura II.26 – Influência do pH nas curvas de polarização catódicas de ZnNi em solução de sulfato. (A) Ni=75%; S=0,12%; (A') Ni=14%; S=13,5%; (B) Ni=40%; S=12%; (B') Ni=17%; S=14,7,5%; (C) Ni=19%; S=1,5%; (C') Ni=24%; S=1,4%; (D) Ni=8%; S=0,05%; (D') Ni=12%; S=0,08%.**[10,63]** **50**

Figura II.27 – Diagramas de impedância em pontos marcados da Figura II.25. **[10,63]** **51**

Figura II.28 – Dependência do potencial com o pH interfacial durante a codeposição de ZnNi em solução de sulfato. **[10,63]** **52**

Figura II.29 – Dependência dos recobrimentos pelas espécies intermediárias com o potencial. **[73]** **55**

CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Figura III.1 – Configuração esquemática da célula eletrolítica utilizada nos ensaios eletroquímicos. **59**

Figura III.2 – Desenho esquemático da montagem utilizada na obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica. **61**

Figura III.3 – Montagem para medidas de pH na interface eletrodo/eletrólito. **62**

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura IV.1 - Curvas de polarização catódica potenciostática e galvanostática típicas do EDR de Pt na solução 1 da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. **65**

Figura IV.2 – Curvas de polarização catódica potenciostáticas na solução 1 da Tabela III.1, a 500 rpm, em três diferentes valores de pH. **66**

Figura IV.3 – Curvas de polarização galvanostáticas totais e parciais na solução 1, 500 rpm, a pH=3,0 (a) e pH=5,0 (b): ▲= I total; ○= I H_2 e □= I Fe. Em detalhe o rendimento correspondente à deposição metálica. **67**

Figura IV.4 – Curvas de polarização catódica potenciostáticas em soluções de sulfato e cloreto contendo Fe^{++} 0,9M a 500 rpm, pH=3,0. **68**

Figura IV.5 – Dependência do pH interfacial e da corrente com o potencial em soluções Fe^{++} 0,9 M de (a) sulfato e (b) cloreto. **69**

Figura IV.6 – Diagramas de impedância, obtidos em modo potenciostático, nos potenciais indicados, na solução 1 da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. **72**

Figura IV.7 - Diagramas de impedância, obtidos em modo galvanostático, nas densidades de corrente indicadas, na solução 1 da Tabela III.1 a pH=3,0 e 500 rpm. **74**

Figura IV.8 - Diagramas de impedância obtidos, em modo galvanostático, nas densidades de corrente indicadas, na solução 1 da Tabela III.1, a pH=5,0 e 500 rpm. **75**

Figura IV.9 - Diagramas de impedância, obtidos em modo potenciostático, nos potenciais indicados, em solução de Cl^- Fe^{++} 0,9M a pH=3,0 e 500 rpm. **77**

Figura IV.10 - Diagramas de impedância, obtidos em modo galvanostático, nas densidades de corrente indicadas, em solução de Cl^-, Fe^{++} 0,9 M, pH=3,0 e 500 rpm. **78**

Figura IV.11 - Curvas de polarização catódica potenciostática e galvanostática típicas do EDR de Pt na solução 5 da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. **80**

Figura IV.12 - Dependência do pH interfacial e da corrente com o potencial em soluções Zn^{++} 0,25 M de (a) sulfato e (b) cloreto. **82**

Figura IV.13 - Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático (a) e (b) e galvanostático (d) a (f) na solução 5, pH=3,0, 500 rpm. **83**

Figura IV.14 – Curvas de polarização catódica potenciostáticas em solução Na_2SO_4 1,15 M,a 500 rpm, em três diferentes valores de pH. **85**

Figura IV.15 – Curvas de polarização catódica potenciostáticas nas soluções Na_2SO_4 1,15 M e $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 0,9M, a 500 rpm, a pH=1,5 (a) e 3,0 (b). **85**

Figura IV.16 - Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático, nos potenciais indicados na solução Na_2SO_4 1,15 M, pH=3,0, 500 rpm. **86**

Figura IV.17 - Curvas de polarização catódica potenciostáticas do EDR de Pt nas soluções de sulfato indicadas da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. **88**

Figura IV.18 - Curvas de polarização catódica galvanostáticas do EDR de Pt nas soluções de sulfato indicadas da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. **90**

Figura IV.19 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 2 (88,5 Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. **93**

Figura IV.20 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. **95**

Figura IV.21 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 4 (66 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. **95**

Figura IV.22 - Curvas de polarização catódica potenciostáticas obtidas na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a 500 rpm, em função do pH da solução. **97**

Figura IV.23 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de **98**

deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=5,0 e 500 rpm.

Figura IV.24 - Curvas de polarização catódica potenciostática do EDR de Pt nas soluções 3 (sulfato) e 3'(cloreto) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. **99**

Figura IV.25 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 3' (75,5% Fe^{++}, cloreto), a pH=3 e 500 rpm. **101**

Figura IV.26 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a codeposição de ZnFe a partir da solução 3 (75,5% Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0, juntamente com os correspondentes teores de Fe. **104**

Figura IV.27 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a codeposição de ZnFe a partir da solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=5,0, juntamente com os correspondentes teores de Fe. **105**

Figura IV.28 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a codeposição de ZnFe a partir da solução 3' (75,5 %Fe^{++} cloreto) da Tabela III.1, pH=3,0, juntamente com os correspondentes teores de Fe. **106**

Figura IV.29 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a eletrodeposição de Ni a partir de (a) solução $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 1,36M (b) solução $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 1,36M, ambas a pH=3,0. **108**

Figura IV.30 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a codeposição de ZnNi a partir de solução $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 1,36M + $ZnCl_2$ 0,85M, pH=3,0. **109**

Figura IV.31 – Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático na solução 2 (88,5% Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nos potenciais indicados. **111**

Figura IV.32 – Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático na solução 3 (75,5% Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nos potenciais indicados. **112**

Figura IV.33 – Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático na solução 4 (66 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nos potenciais indicados. **113**

Figura IV.34 – Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático na solução 3' (75,5 %Fe^{++}, cloreto) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nos potenciais indicados. **116**

Figura IV.35 – (a) Espectros de Raios-X das amostras 1-4 e (b) das amostras 4 e 5. (a seta indica a evolução dos picos de difração) **120**

Figura IV.36 – Diagramas de impedância obtidos na solução 3 (75,5% Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=3,0, em EDR de aço a 500 rpm, nas condições de corrente estabelecidas na Tabela IV.3 (Freqüências em Hertz). **121**

Figura IV.37 – Micrografias obtidas em MEV das amostras 1 (a), 2 (b), 4(c), 5 , região central (d) e região da borda (e). Aumentos de 3000x. **122**

Figura IV.38 – Espectro de Auger do filme escuro formado sobre eletrodo de Pt na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3, 500 rpm a 1,5 mA/cm^2.(a) micrografia (3000x) e (b) diagrama de impedância típico. **123**

Figura IV.39 - Espectros de Raios-X do filme escuro sobre Pt com duas diferentes interpretações: (A) ζ- $FeZn_{13}$ e (B) $Fe_{11}Zn_{40}$. **124**

Figura IV.40 – Espectro de Auger do filme escuro formado sobre eletrodo de Pt na solução 3' (75,5 %Fe^{++}, cloreto) da Tabela III.1, pH=3, 500 rpm a 5,0 mA/cm^2.(a) micrografia através de MEV (4000x). **126**

Figura IV.41 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 2 (88,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas. **127**

Figura IV.42 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas. **129**

Figura IV.43 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 4 (66 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas. **130**

Figura IV.44 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=5,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas. **133**

Figura IV.45 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 3' (75,5 %Fe^{++}, cloreto) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas. **135**

ÍNDICE DE TABELAS

Página

CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Tabela III.1: Composição das Soluções Eletrolíticas **58**

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela IV.1: Composição das camadas nos pontos indicados na curva de polarização potenciostática obtida na solução 3 (CRL=75,5%), a pH=3,0 e 500 rpm. **90**

Tabela IV.2 - Composição das camadas nos pontos indicados na Figura IV.25 **100**

Tabela IV.3 - Composição das camadas obtidas galvanostaticamente sobre eletrodos de aço na solução 3 (CRL=75.5%), pH=3, 500 rpm. **119**

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de metais e ligas tem sido largamente empregada na obtenção de revestimentos na indústria, pois permite que materiais menos nobres sejam empregados como substratos com resultados excelentes. Neste sentido, existe um particular interesse na eletrodeposição de ligas pois tal processo torna possível a obtenção de camadas com melhores propriedades físicas, melhor resistência mecânica e melhor resistência à corrosão do que os metais individuais que as compõem **[1-3]**. Uma grande variedade de ligas binárias pode ser obtida por eletrodeposição, de forma densa e macroscopicamente homogênea, tipicamente como revestimentos, sendo as mais importantes do ponto de vista técnico-econômico, as ligas de Zn, Sn, Ni e de metais nobres. Dentre estas, as ligas de Zn com os metais do grupo do ferro têm sido muito empregadas, especialmente na indústria de chapas de aço visando uma melhor resistência à corrosão **[4]**. Uma outra aplicação dessas ligas tem sido na substituição de revestimentos à base de cádmio nas indústrias elétrica e aeroespacial, devido especialmente às propriedades tóxicas deste último. Estas ligas têm como característica uma elevada resistência à corrosão atmosférica, boa estampabilidade e soldabilidade. Já as ligas obtidas entre os próprios metais do grupo do Fe visam basicamente conferir certas propriedades magnéticas ao substrato bem como para substituir os depósitos decorativos de Ni. Outras ligas têm como finalidade o acabamento de superfície para contatos elétricos ou para peças mecânicas, bem como para fins decorativos.

As camadas de ZnFe ou ZnNi têm mostrado um melhor desempenho quanto à corrosão quando comparadas com as de Zn puro, com ou sem tratamento posterior de cromatização. Esses revestimentos têm sido empregados como proteção catódica do aço ao carbono no sentido de aumentar sua vida útil, especialmente no caso de chapas para a indústria automobilística. Para ligas de ZnFe ou ZnNi utilizadas em painéis automotivos, camadas contendo 10 a 14 %Ni ou 15 a 25 %Fe têm apresentado uma melhor resistência à corrosão quando comparadas com camadas de Zn puro, para uma massa de camada cerca de 50% inferior à de zinco **[1,4]**. No caso

de chapas de aço revestidas com ligas ZnFe, camadas com mais altos teores de Fe apresentam boa soldabilidade e melhor ancoragem para pintura, superiores a outras camadas de liga de Zn. A resistência à abrasão de camadas de ZnFe é superior à do Zn puro **[5]**.

Apesar de ser uma tecnologia já bem estabelecida, baseada em grande experiência prática, a eletrodeposição de ligas é um processo de controle complexo devido muitas vezes à delicada estabilidade dos eletrólitos utilizados, além de ser freqüentemente função de faixas de condições de operação muito estreitas, fatores esses que interferem diretamente na qualidade e composição das camadas obtidas. Ainda nos dias de hoje, a eletrodeposição lida com o empirismo, restando uma lacuna entre a pesquisa fundamental, especialmente no que concerne à cinética envolvida, e o processo prático industrial. Por outro lado, mais recentemente, um considerável esforço tem sido verificado no sentido de se estabelecer um melhor conhecimento teórico do processo de eletrocristalização **[6]**. O objetivo mais importante tem sido o desenvolvimento de modelos que possam prever o mecanismo envolvido na codeposição de dois ou mais metais.

A codeposição anômala é caracterizada pelo fato de o metal termodinamicamente menos nobre se depositar preferencialmente a partir de eletrólitos contendo diferentes íons metálicos. Este fenômeno tem sido reportado especialmente na codeposição dos metais do grupo do ferro e destes com o zinco, cádmio ou estanho **[7]**. A natureza da codeposição anômala tem sido objeto de diferentes pesquisas visando basicamente estabelecer correlações entre os parâmetros de eletrodeposição e a qualidade das camadas. Poucos são os trabalhos que estudaram o fenômeno com o objetivo de se conhecer o real papel da composição dos eletrólitos (concentração de sais, presença de aditivos e impurezas, etc..) e de parâmetros tais como pH, temperatura, condições hidrodinâmicas, densidade de corrente, etc. de maneira a obter respostas a questões que permitam a modelização do processo em questão.

Dentre as propostas apresentadas na literatura para a elucidação da codeposição anômala, a mais difundida e também alvo das maiores controvérsias, considera a formação e precipitação no catodo de hidróxidos do metal menos nobre, devido a um aumento local do pH. Nestas condições a deposição do metal mais nobre seria inibida **[8]**. Devido às diversas falhas existentes nesse mecanismo, outras propostas têm surgido, muitas vezes contribuindo para uma maior discussão e/ou

conhecimento do fenômeno. Essas propostas e suas limitações serão apresentadas e discutidas em detalhe no próximo capítulo.

Por outro lado, estudos cinéticos sobre a codeposição anômala de ligas de Zn com os metais do grupo do Fe não são muito freqüentes na literatura. Em trabalhos mais recentes, CHASSAING e WIART **[9]** e FABRI MIRANDA **[10]** propuseram modelos cinéticos para a codeposição de ligas ZnNi em meio de cloreto e sulfato, respectivamente, utilizando a técnica de impedância eletroquímica.

Dentro desse contexto, o principal objetivo do presente trabalho foi estudar a cinética do processo de codeposição anômala das ligas ZnFe em meio de sulfato, visando uma melhor compreensão deste fenômeno, utilizando-se como ferramentas técnicas estacionárias e não estacionárias. Um paralelo entre os mecanismos propostos para o sistema ZnNi e o presente estudo foi também realizado com o objetivo de se obter um modelo mais geral.

No Capítulo II é apresentada uma Revisão Bibliográfica sobre a eletrodeposição anômala. A partir de uma introdução geral e da classificação dos tipos de codeposição, é feita uma discussão do processo de eletrodeposição anômala propriamente dito e das propostas de mecanismos sugeridas. No Capítulo III são descritos os Procedimentos Experimentais empregados no desenvolvimento deste trabalho. O Capítulo IV mostra os Resultados Experimentais juntamente com a Discussão dos mesmos. Por fim, no Capítulo V encontram-se as Conclusões e Perspectivas do presente trabalho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o processo de codeposição anômala. A partir de uma introdução geral e da classificação dos tipos de codeposição, é feita uma discussão dos processos e das propostas de mecanismos sugeridas. Dentro desta discussão, tem-se primeiramente o caso das ligas dos metais do grupo do ferro e, em seguida, a codeposição desses metais com o Zn. Para finalizar, é apresentada uma abordagem específica da utilização da Técnica de Impedância Eletroquímica no estudo da codeposição anômala.

II.1 - ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS: INTRODUÇÃO GERAL

Segundo BRENNER **[7]**, o requisito básico para a codeposição de dois ou mais metais a partir de uma solução aquosa é que pelo menos um dos componentes possa se depositar individualmente. Além disso, para que haja deposição simultânea, é necessário que seus potenciais de deposição sejam próximos. A importância desta última consideração reside no fato de que, do ponto de vista termodinâmico, o metal mais nobre se deposita preferencialmente, impedindo a deposição do metal menos nobre. As condições de deposição devem ser então selecionadas de forma que o potencial mais negativo, possa ser atingido sem o emprego de correntes elevadas.

Levando-se em conta os valores dos potenciais padrão dos metais, pode-se a princípio prever a probabilidade de serem codepositados. Metais cujos potenciais padrão são próximos em geral se codepositam facilmente. É importante destacar, no entanto, que somente os valores de potencial não são suficientes para estabelecer condições de deposição simultânea, uma vez que indicam meramente a espontaneidade de uma reação, ou seja, não fornecem informações cinéticas. Por exemplo, Zn e Ni se codepositam apesar da diferença de 0,5V entre seus potenciais. Inversamente, Ag e Pd não se codepositam facilmente, embora seus potenciais sejam próximos. Isto mostra que condições termodinâmicas são importantes, porém não suficientes para prever a deposição simultânea de metais.

É muito comum que a diferença entre os potenciais de eletrodo de pares de metais em solução de seus sais simples seja tão grande que inviabilize a obtenção da liga. Faz-se, então, necessário aproximar artificialmente os potenciais. Isto pode ser conseguido alterando-se a concentração dos sais metálicos, embora este procedimento esteja limitado pelas suas solubilidades relativas. Pode-se também utilizar como corrente de deposição um valor superior à corrente limite do metal mais nobre **[11]**. Neste caso, a velocidade de deposição do metal mais positivo diminui, a polarização aumenta e o potencial de deposição do metal mais negativo pode ser atingido. Contudo, esse procedimento em geral não resulta em depósitos de boa qualidade. A utilização de complexantes é o método mais eficaz para aproximar os potenciais de eletrodo de pares de metais, uma vez que, na presença desses compostos, alguns metais têm seu potencial consideravelmente modificado.

A composição de uma liga obtida por eletrodeposição é função de variáveis de composição do eletrólito e de operação. Para facilitar a discussão dos efeitos dessas variáveis, BRENNER **[7]** classificou os processos de eletrodeposição de ligas em soluções aquosas em duas categorias: codeposição **normal** e **anormal**. A primeira categoria tem como característica o fato de os teores relativos dos metais na liga estarem qualitativamente relacionados aos potenciais de equilíbrio dos metais em solução. Isto significa que o metal cujo potencial é mais positivo se deposita em maiores teores na liga. Na segunda categoria, a série termodinâmica dos metais não se reflete na composição da liga. Essa classificação é discutida a seguir.

II.2) CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE CODEPOSIÇÃO

Dentro das duas categorias citadas acima, BRENNER **[7]** subdividiu os processos de eletrodeposição em cinco tipos, a saber: codeposição regular, irregular, de equilíbrio, anômala e induzida. Os três primeiros tipos foram considerados como codeposição normal, e os dois últimos, anormais.

a) Codeposição Regular

A codeposição regular se caracteriza por ocorrer sob controle difusional. A composição da liga obtida é determinada pela concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica que, por sua vez é função das variáveis de deposição. Este tipo de codeposição é mais provável de acontecer em eletrólitos de sais simples, mas também pode ocorrer em presença de complexantes. O sistema CuBi é um exemplo de codeposição regular.

b) Codeposição Irregular

Neste tipo de codeposição, os efeitos das variáveis de deposição nem sempre obedecem às leis de difusão. A codeposição irregular ocorre com mais freqüência em soluções de complexos, particularmente em sistemas onde os potenciais dos íons metálicos são fortemente influenciados pela concentração do íon complexante em solução, como no caso de Cu e Zn em solução de cianeto.

c) Codeposição de Equilíbrio

A codeposição de equilíbrio ocorre a partir de uma solução que se encontra em equilíbrio químico com os metais da liga depositada. Assim, a razão entre os metais no depósito, obtido a baixas densidades de corrente, é a mesma que no eletrólito. Este é o caso dos sistemas PbSn em soluções ácidas.

d) Codeposição Induzida

A codeposição induzida é característica de ligas contendo metais que não se depositam individualmente, tais como o Ge, Mo, W ou P. No entanto, estes metais se codepositam com metais do grupo do ferro. Os metais que estimulam a deposição são denominados indutores e os que não se depositam individualmente são ditos relutantes. Os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição da liga obtida sob codeposição induzida são complexos. A principal característica é que o teor do metal relutante no depósito não aumenta de forma direta com o aumento da sua concentração na solução, mas tende a um valor limite que é função do sistema.

e) Codeposição Anômala

A codeposição anômala se caracteriza pelo fato de o metal menos nobre se depositar preferencialmente em detrimento do mais nobre. Para um dado eletrólito, a codeposição anômala ocorre sob certas condições de concentração e de variáveis de deposição. A codeposição anômala é basicamente restrita a sistemas contendo metais do grupo do ferro: Fe, Co e Ni. A Figura II.1 ilustra a relação entre a composição da liga e do eletrólito em três exemplos de codeposição anômala: ZnFe , ZnNi e CoNi. A linha auxiliar AB é definida por BRENNER **[7]** como “linha de referência de composição” (CRL) e é utilizada para visualizar melhor a relação entre os teores dos metais na liga e no eletrólito. A curva do teor de um dado metal na liga localizada acima da linha de referência indica que este metal se deposita preferencialmente, pois sua concentração é maior na liga do que no eletrólito. Na codeposição normal, é o metal mais nobre que se deposita preferencialmente. Na Figura II.1, as curvas do metal mais nobre se encontram abaixo da CRL, indicando uma codeposição anômala.

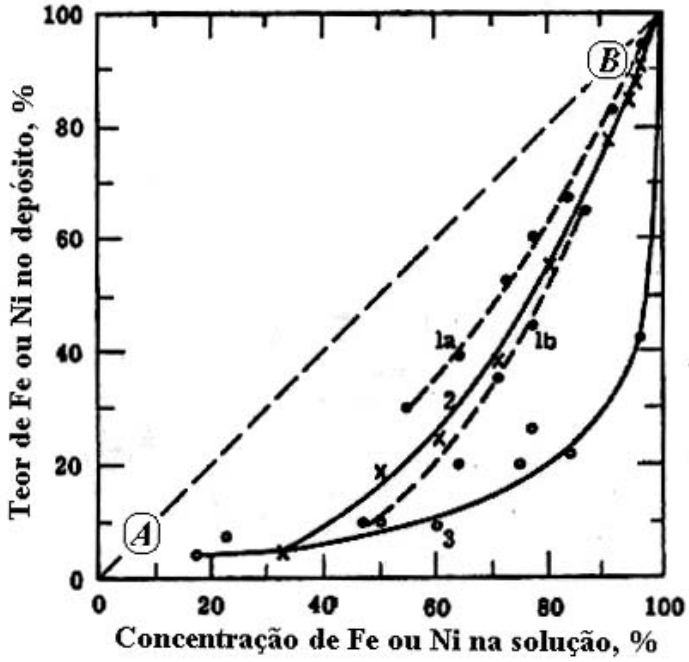


Figura II.1 – Relação entre as composições do depósito e do eletrólito na codeposição de **(1a)** FeZn em eletrólito de sulfato a 50°C; **(1b)** FeZn em sulfato a 80°C; **(2)** NiCo em cloreto; **(3)** NiZn em sulfato. **[7]**.

II.3) A ELETRODEPOSIÇÃO ANÔMALA: CONSIDERAÇÕES INICIAIS.

O mais importante aspecto da codeposição anômala é a dependência particular da composição da liga com a densidade de corrente **[12]**. A Figura II.2 mostra esquematicamente esse comportamento. A baixas densidades de corrente, a concentração do metal menos nobre é menor na liga do que no eletrólito (região A), ou seja, a deposição é normal. Entre as regiões A e B ocorre uma transição abrupta na composição da liga e o metal menos nobre passa a se depositar preferencialmente, dando origem à codeposição anômala (região B). A densidade de corrente no ponto P, onde a concentração do metal menos nobre na liga é igual à do eletrólito, é definida por BRENNER **[7]** como "densidade de corrente de transição" (i_t). Na região B não se observam variações consideráveis na composição da liga. Na região C ocorre uma diminuição do teor do metal menos nobre na liga. Nessas condições, a deposição do metal menos nobre ocorre sob controle difusional.

A composição de uma liga obtida durante a codeposição anômala não se altera de maneira uniforme com as variáveis de deposição. Por exemplo, o efeito da temperatura é determinado pela competição entre dois fenômenos com resultados

opostos: polarização e difusão. Com o aumento da temperatura ocorre uma despolarização de ambos os metais no eletrólito. Por outro lado, o aumento da temperatura favorece a codeposição anômala, ou seja, a deposição do metal menos nobre, uma vez que favorece a difusão de seus íons. O pH também exerce uma influência incomum sobre a codeposição anômala. Uma diminuição no pH em geral leva a um aumento de i_t, ou seja, quanto menor o pH, maior é a densidade de corrente necessária para o início da codeposição anômala. No entanto, este aspecto é motivo de muita controvérsia na literatura, conforme será discutido mais adiante.

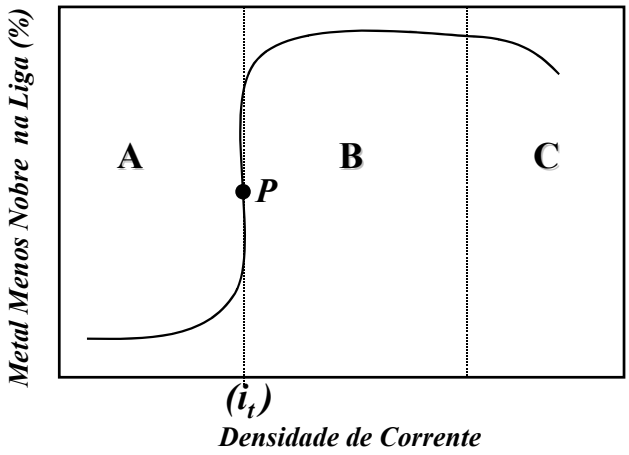


Figura II.2 – Comportamento característico da composição do depósito em função da densidade de corrente para um sistema de codeposição anômala. (**P** = concentração do metal menos nobre no eletrólito).

Como já destacado, a codeposição anômala está associada à eletrodeposição de ligas contendo um ou mais dos elementos do grupo do ferro. A Figura II.3 mostra curvas de polarização para a deposição individual do Fe e do Ni, bem como da liga FeNi. Observa-se que a curva (3) da liga se encontra entre as duas curvas dos metais individuais, (1) e (2). Por outro lado, as curvas parciais do Ni (4) e do Fe (5) na liga se apresentam em posições invertidas em relação às respectivas curvas individuais. Essa inversão reflete uma característica comum na codeposição anômala: a inibição do metal mais nobre. O mecanismo desta inibição tem sido muito discutido e apontado como a origem da codeposição anômala.

O potencial padrão do Zn, E^0= -0,76 V_{ENH}, é em média 0,45 V mais negativo que os dos metais do grupo do ferro o que, teoricamente, impediria a codeposição. No entanto, não só ela é verificada, como o Zn se deposita preferencialmente numa larga faixa de condições. Este fenômeno permite, portanto, a utilização de eletrólitos de sais simples, embora o emprego de complexos, também seja citado na literatura **[7].**

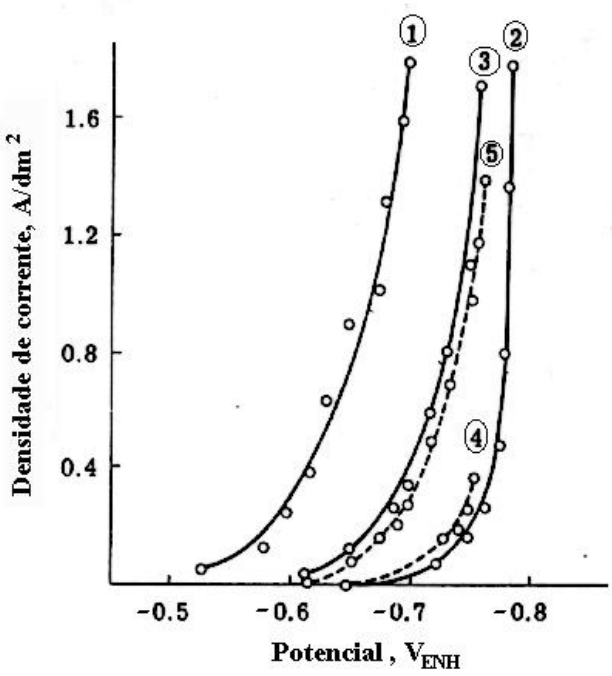


Figura II.3 – Curvas de polarização em solução de sulfato: **(1)** individual do Ni; **(2)** individual do Fe; **(3)** liga NiFe; **(4)** parcial do Ni; **(5)** parcial do Fe **[7].**

A seguir, serão discutidas as principais características da codeposição anômala, juntamente com as propostas para a elucidação do mecanismo envolvido, inicialmente para o caso da codeposição de metais do grupo do ferro entre si e, em seguida, para o caso da codeposição desses metais com o Zn.

II.4) A CODEPOSIÇÃO ANÔMALA DOS METAIS DO GRUPO DO FERRO

A eletrodeposição de ligas de metais do grupo do ferro, conjunto doravante denominado *Me* para fins de simplificação, tem sido alvo de intensas investigações, não só por sua importância industrial, mas especialmente pelo interesse científico que tem despertado. Nesse sentido, grande é o número de publicações visando descrever o mecanismo de codeposição anômala dessas ligas.

Numa primeira linha de pensamento, NICOL e PHILIP **[13]** propuseram um mecanismo baseado na teoria de subtensão de deposição ("underpotential deposition" - UPD) **[14-17]**. como forma de explicar a codeposição anômala. Na Figura II.3, vimos que as curvas parciais da codeposição do Fe e do Ni se mostram deslocadas em relação às respectivas curvas de deposição individual. Quando esse deslocamento é positivo, como no caso do Fe, a deposição é dita em subtensão e quando é negativo, como no caso do Ni, em sobretensão. Baseados nessas afirmações, os autores

sugerem que, sob condições estacionárias de deposição da liga, os metais que a compõem estão continuamente se depositando sobre uma superfície diferente (liga). Considerando-se que a função trabalho da liga possui valor intermediário à dos metais que a compõem, a UPD do metal menos nobre, (com menor função trabalho), no caso o Fe, torna-se possível **[14]**. É também razoável estender este argumento para a deposição em sobretensão do Ni.

DAHMS **[18]** estudou a codeposição de *Me* com o uso de eletrodo gotejante de mercúrio. Devido à alta sobretensão de redução de H_2 sobre o Hg, a elevação de pH na sua superfície foi desconsiderada. Dessa forma, foi possível controlar a formação de hidróxidos na superfície do eletrodo através do borbulhamento de O_2 na solução. Uma vez que a codeposição anômala somente foi observada na presença de O_2, o fenômeno foi atribuído à presença de hidróxidos metálicos.

Em trabalho posterior, DAHMS e CROLL **[8]** observaram que a deposição do Ni é fortemente suprimida em presença de íons Fe^{++} a partir do potencial correspondente à formação de hidróxidos na superfície catódica (Figura II.4(a)). Através do cálculo do pH na superfície, os autores demonstraram que esse potencial coincide com o aumento do pH para valores onde ocorre a precipitação de hidróxidos (Figura II.4(b)). Medidas de pH nas vizinhanças do eletrodo, realizadas por MATULIS e SLIZYS **[19]** com o uso de um microeletrodo de Sb durante a eletrodeposição de Ni, corroboraram os cálculos daqueles autores. Como não foi observada qualquer inibição durante a deposição individual do Ni, DAHMS e CROLL **[8]** sugeriram, embora sem respaldo experimental, que a formação e subseqüente adsorção preferencial de $Fe(OH)_2$ seria a causa da inibição do Ni durante a codeposição. Os altos teores de Fe na liga seriam resultado da sua descarga através da camada de $Fe(OH)_2$. Entretanto, $Fe(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$ podem igualmente se formar, tanto em deposição individual quanto em codeposição **[19]**. O seguinte mecanismo foi então proposto para a codeposição anômala, o qual deu origem à maioria das controvérsias encontradas na literatura:

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \text{(II.1)}$$

$$Fe^{++} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_{2,ads} \qquad (\theta_{Fe(OH)2} \longrightarrow 1) \qquad \text{(II.2)}$$

Em θ : $$Fe(OH)_{2,ads} + Fe(OH)_n^{(2-n)} + 2e \longrightarrow Fe + Fe(OH)_{2,ads} + nOH^- \qquad \text{(II.3)}$$

Em 1 - θ: $$Ni(OH)_n^{2-n} + 2e \longrightarrow Ni + nOH^- \qquad \text{(II.4)}$$

onde θ = recobrimento de $Fe(OH)_2$

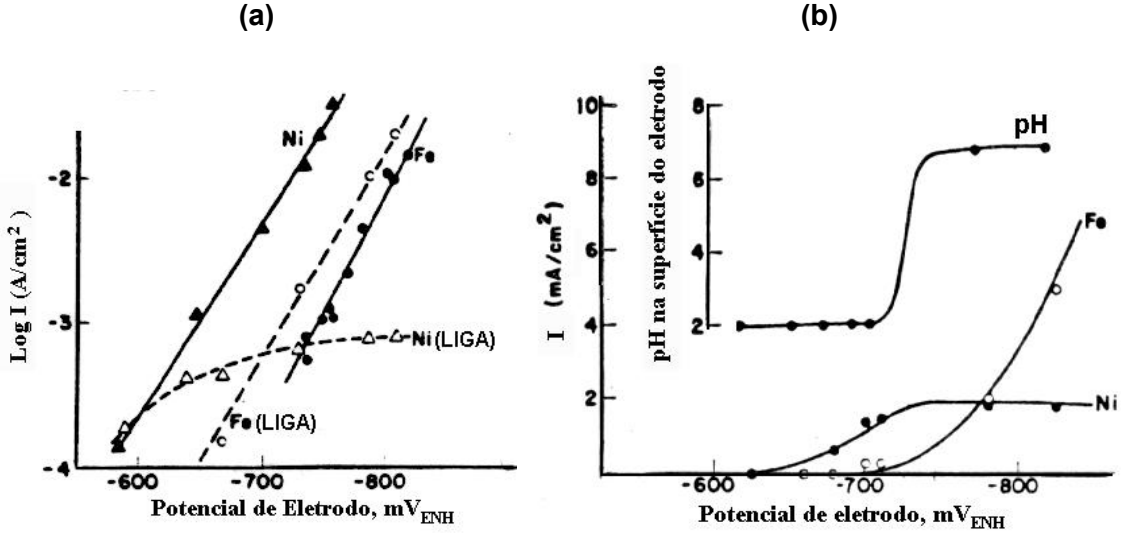


Figura II.4 – (a) Curvas de Tafel catódicas de Fe e Ni, individuais e na liga a partir de soluções de sulfato; (b) pH na superfície do eletrodo calculado a partir da corrente parcial de evolução de hidrogênio.**[8]**

HORKANS **[20]** observou um máximo no teor de Fe na liga FeNi a uma determinada densidade de corrente em concordância com resultados de outros autores **[21-26]**. Com base no mecanismo de DAHMS e CROLL **[8]**, o autor sugere que, como a baixas densidades de corrente, a alcalinização na superfície catódica ainda não é suficiente para produzir $Fe(OH)_2$ e inibir a deposição de Ni, o teor deste metal é elevado. Com o aumento da densidade de corrente, o pH na interface também aumenta, resultando numa elevação do teor de Fe na liga. Posteriores aumentos da corrente, no entanto, causam a diminuição dos teores de Fe, devido à lenta difusão iônica na camada de $Fe(OH)_2$ **[20,21]**. HORKANS **[20]** também observou que, em presença de íons cloreto, os teores de Fe diminuem como conseqüência da diminuição da formação de $Fe(OH)_2$ devido à fraca complexação dos íons Fe^{++}.

ANDRICACOS *et al.* **[21]**, utilizaram o eletrodo de disco rotatório no estudo da codeposição de FeNi. Seus resultados mostraram que o efeito da agitação sobre a composição da liga é complexo, em concordância com outros autores **[25,27]**. Sob baixas polarizações, o aumento da velocidade de rotação do eletrodo causa a diminuição do teor de Fe na liga. A polarizações mais elevadas, o efeito é inverso. Também foi verificado que a inibição da redução de Ni^{++} ocorre somente na região onde a redução do Fe^{++} é controlada por transporte de massa e que esse fenômeno é função da velocidade de rotação do eletrodo, conforme se vê na Figura II.5.

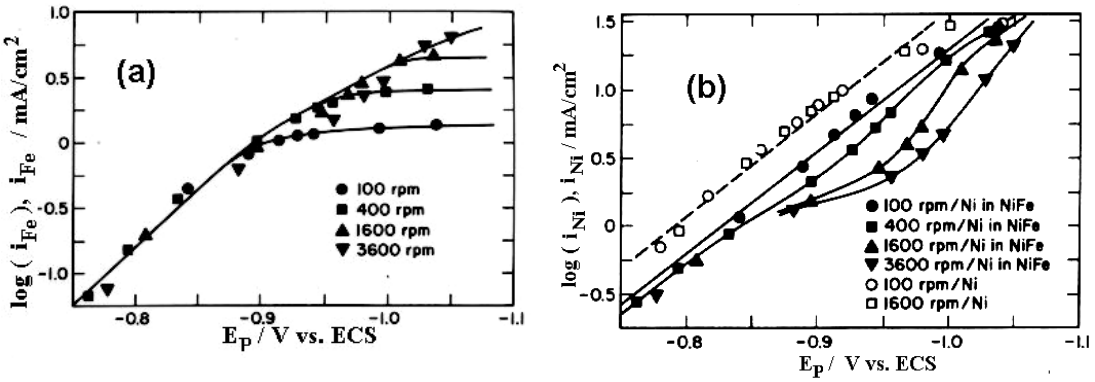


Figura II-5 – Densidade de corrente parcial do Fe (a) e do Ni (b) vs. potencial para várias velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.**[21]**

Para HESSAMI e TOBIAS **[28]** a codeposição de FeNi se processa através dos íons do metal e íons monohidróxidos, à semelhança dos mecanismos propostos para a eletrodeposição individual de Fe e Ni **[19,29-32]**. Com base nas respectivas reações (*Me*= Fe ou Ni):

$$Me^{++} + 2e \rightleftharpoons Fe \qquad (II.5)$$

$$Me(OH)^{+} + 2e \rightleftharpoons Me + OH^{-} \qquad (II.6)$$

Juntamente com a redução de hidrogênio:

$$H^{+} + e \rightleftharpoons \tfrac{1}{2} H_2 \qquad (II.7)$$

$$H_2O + e \rightleftharpoons \tfrac{1}{2} H_2 + OH^{-} \qquad (II.8)$$

e utilizando as equações para o eletrodo de disco rotatório, os autores calcularam as concentrações das espécies envolvidas e simularam os resultados experimentais de ANDRICACOS *et al.* **[21]**, conforme pode ser visto na Figura II.6. De acordo com o mecanismo proposto, a codeposição se daria a partir das seguintes etapas. A baixas polarizações, o aumento da agitação diminui a sobretensão do hidrogênio, diminuindo a concentração de $Fe(OH)^{+}$ e, por conseguinte, o teor de Fe na liga. Em polarizações mais elevadas, no entanto, como a concentração superficial de Fe^{++} e $Fe(OH)^{+}$ tende a diminuir, o aumento da agitação favorece o transporte dessas espécies até a superfície, elevando os teores de Fe na liga. HESSAMI e TOBIAS **[28]** concluem que o retardo na deposição de Ni pode ser explicado considerando-se as concentrações relativas dos íons hidróxidos. O recobrimento de $Fe(OH)^{+}$ seria maior que o de $Ni(OH)^{+}$

devido a sua menor constante de dissociação. A deposição do Ni seria inibida na presença de Fe devido a esses fenômenos.

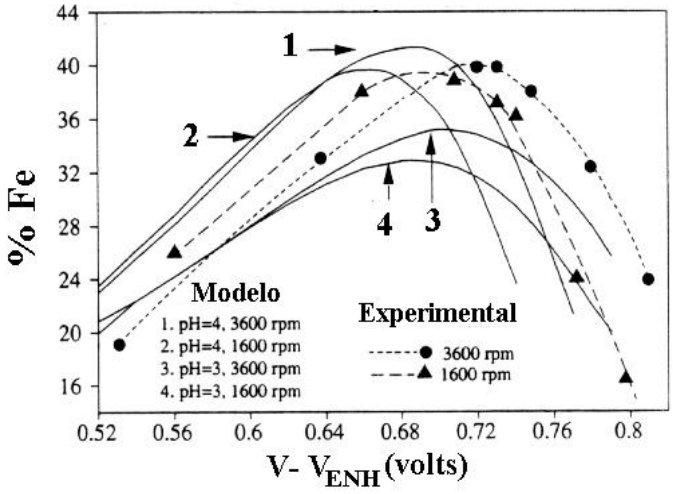


Figura II.6 – Dependência da composição da liga com o potencial catódico: efeitos do pH e da velocidade de rotação do eletrodo. (Dados experimentais a pH=3, de ANDRICACOS *et al.*[21]) [28].

Aperfeiçoando essa idéia, MATLOSZ **[22]** sugere que o mecanismo de codeposição anômala envolve mais do que o bloqueio físico da superfície do eletrodo pela adsorção de hidróxidos. A inibição do metal mais nobre seria causada não pela cinética do hidrogênio, mas pela interação dos processos de adsorção de cada metal. Dessa forma, através dos mecanismos individuais, propostos na literatura **[19,29-32]**:

$$Me(II) + e \xrightarrow{K1} Me(I)_{ads} \qquad (II.9)$$

$$Me(I)_{ads} + e \xrightarrow{K2} Me \qquad (II.10)$$

onde Me= Fe ou Ni ; e $Me(I)_{ads}$ ocupa a fração θ_{Me} da superfície;

o autor descreve o mecanismo de codeposição do NiFe em termos de competição entre as taxas da reação II.9 para ambos os metais. Nesse sentido, a redução do Ni é fortemente inibida enquanto que a do Fe praticamente não muda, quando se comparam os processos individuais e em codeposição, conforme se vê na Figura II.7. Na região abaixo de 0,6V não há competição considerável entre os processos de adsorção, e suas cinéticas se assemelham à dos metais em deposição isolada. A potenciais mais elevados a inibição do Ni se inicia, quando a competição entre os processos de adsorção se torna importante. Dessa forma, e contrário à hipótese de

DAHMS E CROLL **[8]**, o aumento do pH pode até ocorrer mas, segundo MATLOSZ **[22]**, não é condição determinante para a deposição anômala. A inibição iniciaria a um dado potencial devido à diferença entre as constantes cinéticas dos dois metais.

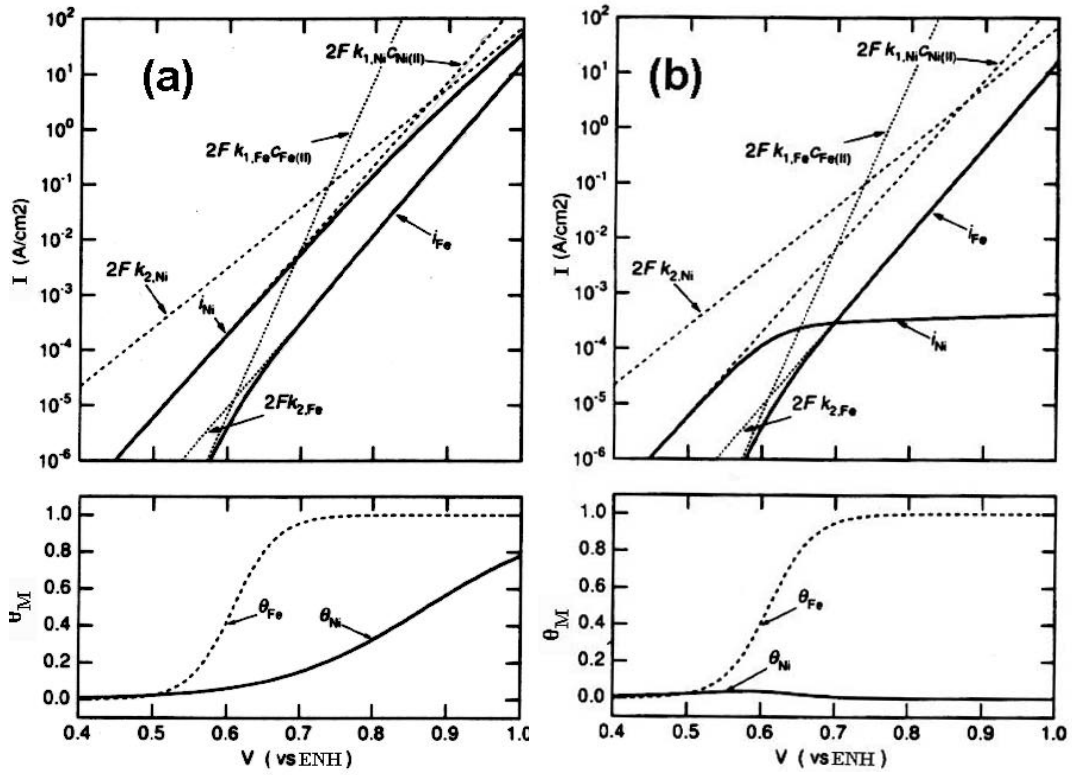


Figura II.7 – Densidade de corrente e recobrimento de superfície calculados para Fe e Ni em deposição independente (a) e em codeposição (b) **[22]**.

GRANDE e TALBOT **[23,33]**, obtiveram a concentração das espécies dissolvidas como função do pH e do potencial e indicaram que os monohidróxidos $Fe(OH)^+$ e $Ni(OH)^+$ estariam em muito maior concentração que as espécies $Fe(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$. Em modelo similar ao apresentado anteriormente **[28]**, os autores propõem que os monohidróxidos são responsáveis pela codeposição anômala. Por outro lado, não consideram a diferença entre as cinéticas de reação ou a competição entre os seus processos de adsorção, bem como o aumento de pH como origem da codeposição anômala de NiFe. Os autores baseiam seu modelo em termos de gradientes de concentração de Fe^{++} e Ni^{++} na superfície catódica. Esse gradiente seria maior para o Fe^{++} do que para Ni^{++} e aumenta com a polarização. Além disso, os cálculos das concentrações dos íons metálicos na superfície em função da rotação do eletrodo mostraram que a concentração de Ni^{++} na superfície não varia, enquanto que

a do Fe^{++} é controlada por transporte de massa. Estas observações estão de acordo com outros resultados experimentais **[21]** e tratamentos teóricos **[20,28,34]**.

Posteriormente, SASAKI e TALBOT **[27,35]**, estenderam esse mecanismo para as ligas NiCo e CoFe. Os autores observaram que, ao avaliar a dependência das densidades de corrente parciais com o potencial, em comparação com as deposições individuais, dependendo da liga binária, o metal mais nobre tem sua deposição inibida ou constante, enquanto que a do metal menos nobre é promovida. Assim, os autores mostraram que o grau de inibição do metal mais nobre é função do par de metais em questão e que a característica anômala segue a ordem NiCo>NiFe>CoFe. Devido a essas particularidades, o modelo previamente proposto para NiFe **[33]** não se mostrou satisfatório. Além disso, FAN e PIRON **[36]**, trabalhando com o sistema NiCo em soluções de cloreto, não observaram a transição normal-anômala e verificaram uma diminuição na inibição da deposição do Ni com o aumento da polarização, o que demonstra um comportamento diferenciado daquele do sistema NiFe.

Devido a essas observações, SASAKI e TALBOT **[37]** propuseram um aprimoramento do seu modelo de difusão unidimensional **[33]** incluindo os efeitos de adsorção competitiva e bloqueio de sítios por átomos de hidrogênio. A principal contribuição diz respeito à inclusão da adsorção do hidrogênio ao modelo e seu efeito sobre a eletrodeposição. A partir do modelo reacional de BOCKRIS *et al.* **[29]**, assumindo como válido para a eletrodeposição de todos os metais do grupo do Fe, SASAKI e TALBOT **[37]** calcularam o grau de recobrimento de espécies metálicas. No entanto, consideraram também que átomos de hidrogênio podem se adsorver em sítios onde os intermediários metálicos se adsorveriam, bloqueando-os para a deposição metálica. O presente modelo foi capaz de simular a maioria dos aspectos da eletrodeposição metálica, individual e em codeposição dos metais do grupo do Fe. A ativação e/ou inibição das densidades de corrente parciais para cada potencial foi reproduzida para todas as ligas binárias de *Me*. No entanto, o modelo não foi capaz de prever a densidade de corrente parcial do H em função do potencial e, por conseguinte as da deposição metálica.

HARRIS *et al.* **[38]** destacam que em boa parte dos modelos discutidos acima **[8,28,33,37]**, a hidrólise metálica é o item chave. Neste sentido, foram investigadas alterações no processo de hidrólise de forma a avaliar esses modelos. Os autores observaram que o aumento do pH promove um aumento dos teores de Ni nas camadas, isto é, desfavorece a codeposição anômala. Este comportamento se contrapõe ao modelo de DAHMS e CROLL **[8]**, uma vez que este prevê que um aumento do pH aumentaria a hidrólise de Fe^{++}. Por outro lado, esse resultado é

consistente com o modelo de GRANDE e TALBOT **[33]** que considera que a elevação de pH aumentaria a concentração e a taxa de redução de $NiOH^+$. HARRIS *et al.* **[38]** verificaram também que a adição de ácido tartárico à solução resulta numa diminuição dos teores de Ni nos depósitos. Esse resultado também está em desacordo com o modelo de DAHMS e CROLL **[8]**, uma vez que a precipitação de $Fe(OH)_2$ é impedida por esta substância, devido à sua capacidade tamponante. Por outro lado, de acordo com o modelo de GRANDE e TALBOT **[33]**, esse efeito tamponante diminui a formação de $NiOH^+$ e, conseqüentemente, a taxa de deposição de Ni. Já o aumento dos teores de Ni na liga devido à adição de etilenodiamina (ED) não pode ser previsto por nenhum dos modelos em discussão. Segundo HARRIS *et al.* **[38]**, a ED não interage com Fe^{++}, não interferindo na sua hidrólise, o que torna inconsistente o modelo de DAHMS e CROLL **[8]**. Além disso, esta substância forma complexos estáveis com Ni^{++}, o que reduziria a concentração de $NiOH^+$, o que contradiz também o modelo de GRANDE e TALBOT **[33]**. Os presentes autores justificam a maior taxa de deposição de Ni em função da rápida redução do complexo Ni^{++}-ED.

Através de cálculos das concentrações das espécies eletroativas no sistema NiFe em função do pH, YIN *et al.* **[25]** destacam que a pH<6,6 não existe qualquer precipitação. Verificaram também que $Ni(OH)_2$ inicia sua precipitação a pH duas unidades menor que $Fe(OH)_2$, o que implicaria na sua precipitação preferencial, contradizendo a teoria de DAHMS e CROLL **[8].** Por outro lado, os autores indicam que a maior capacidade tamponante do $Fe(OH)^+$ impede a precipitação de $Ni(OH)_2$. À semelhança de MATLOSZ **[22]**, YIN *et al.* **[25]** centram sua discussão na competição entre as espécies $Fe(OH)^+$ e $Ni(OH)^+$, partindo do princípio de que a própria introdução de íons Fe^{++} na solução promove a inibição da redução de Ni^{++}. Os autores destacam que o coeficiente de transferência de carga do Fe é aproximadamente o dobro da do Ni o que, além de favorecer a redução de Fe^{++}, justificaria o fato de o transporte de massa de íons Fe^{++} ocorrer a menores sobretensões do que os íons Ni^{++} **[21]**.

Baseados nos modelos acima discutidos **[22,22,28,33]**, KRAUSE *et al.* **[39]** propõem uma modificação no mecanismo reacional, onde as espécies eletroativas seriam Ni^{++} e Fe^{++} em lugar de $NiOH^+$ e $FeOH^+$, cujas concentrações foram consideradas insignificantes. Seus resultados indicam que a competição entre as cinéticas de descarga de Ni^{++} e Fe^{++}, e da adsorção preferencial deste último, conduz ao comportamento anômalo. As simulações foram capazes de descrever alguns resultados experimentais com o uso de eletrodo de disco rotatório obtidos por diversos autores **[20,21,23,25]**, especialmente o comportamento anômalo de ligas NiFe, bem como o máximo observado nos teores de Fe nestas ligas.

ZECH *et al*. **[26]** utilizaram uma célula de Hull cilíndrica rotatória na caracterização do mecanismo de eletrodeposição de ligas NiFe sob condições de transporte controladas **[40,41]**. Os autores observaram um aumento abrupto na corrente parcial do Ni a um dado potencial em função da velocidade de rotação da célula (Figura II.8(a)). Nesse mesmo potencial a densidade de corrente do Fe atinge seu valor limite (Figura II.8(b)), em contraposição aos resultados de ANDRICACOS *et al.* **[21]**. Por outro lado, em concordância com outros autores **[21,24,25]**, observou-se que a inibição do Ni se acentua com o aumento da rotação da célula. ZECH *et al*. **[26]** justificam seus resultados com base no modelo de MATLOSZ **[22]** que prevê o bloqueio parcial da superfície por $FeOH^+$. À medida que a corrente parcial do Fe se aproxima de seu valor limite, o recobrimento pelo $FeOH^+$ diminui, permitindo o aumento da densidade de corrente parcial do Ni observado na Figura II.8(a).

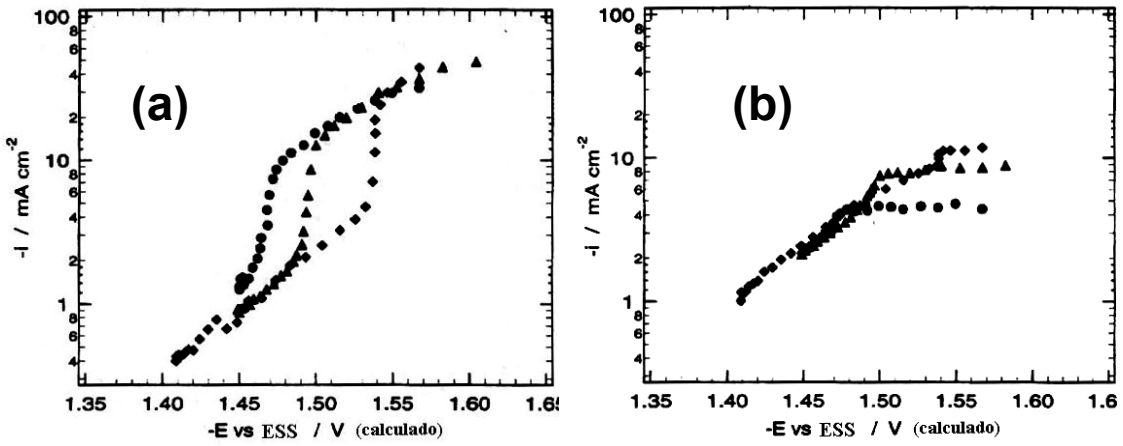


Figura II.8 – Densidades de corrente parciais do Ni (a) e do Fe (b) para a eletrodeposição de NiFe em célula de Hull cilíndrica rotatória. (●) 300 rpm, (▲) 800 rpm e (◆) 1400 rpm. **[26]**

Conforme temos visto, a hipótese de DAHMS e CROLL **[8]**, que prevê a alcalinização da superfície do eletrodo como origem do fenômeno de codeposição anômala, tem sido motivo de muita discussão. Com o objetivo de esclarecer essa controvérsia, DELIGIANNI e ROMANKIW **[42]** realizaram medidas de pH dentro da camada de difusão sob condições hidrodinâmicas controladas. Segundo os autores, o grau de alcalinização depende do consumo de H^+ no catodo e de reações de tamponamento e/ou complexação dos íons metálicos pelos ânions presentes na camada de difusão. As medidas de pH interfacial realizadas durante a eletrodeposição de Ni em solução de cloreto mostraram um patamar nas curvas pH vs. potencial, onde o pH era independente do potencial. Foi observado também um aumento do pH interfacial, o qual era menos acentuado quanto maior a concentração de Ni^{++} na

solução. Esses fenômenos foram atribuídos à hidrólise dos íons Ni^{++} **[42]**. Resultados semelhantes foram obtidos por JI *et al.* **[43]** que observaram que a presença do íon sulfato também impede a alcalinização local.

A adição de cloreto ferroso à solução de Ni promoveu um efeito tamponante devido à hidrólise dos íons Fe^{++} **[25]**. O aumento da velocidade de rotação do eletrodo desfavorece o aumento do pH local, como pode ser visto na Figura II.9. DELIGIANNI e ROMANKIW **[42]** consideraram que, mesmo a baixas velocidades de rotação do eletrodo, o pH local medido era inferior ao requerido para a precipitação de hidróxidos e, por conseguinte, não concordam com a teoria DAHMS e CROLL **[8]**. No entanto, segundo POURBAIX **[44]**, os valores mínimos de pH para a precipitação de $Fe(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$ a partir de uma solução contendo 5mM de $FeCl_2$ e 0,2M de $NiCl_2$, utilizada pelos autores, são 7,8 e 6,44, respectivamente. Isto significa que as considerações de DELIGIANNI e ROMANKIW **[42]** só são válidas para altas velocidades de rotação do eletrodo ou baixas polarizações (Figura II.9).

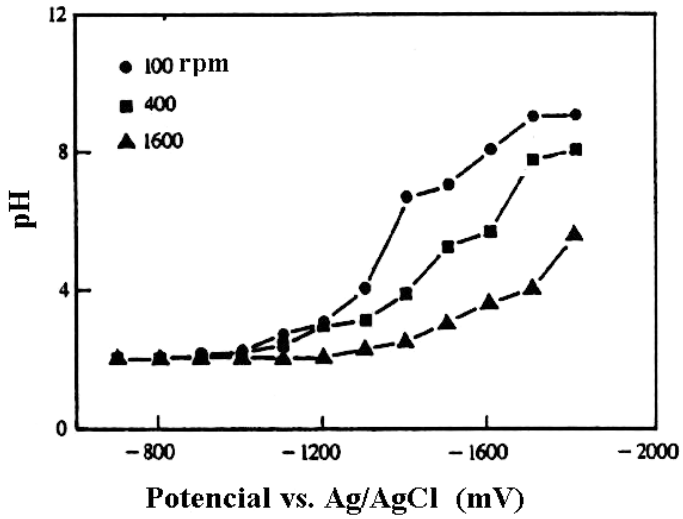


Figura II.9 – Efeito da agitação no pH superficial durante a codeposição de NiFe em solução de cloreto a pH 2,0 **[42]**.

HESSAMI e TOBIAS **[45]**, utilizando eletrodo de disco-anel rotatório e as mesmas concentrações de Fe^{++} e Ni^{++} que os autores acima, verificaram a densidades de corrente elevadas um pH local máximo de 6,0. Dessa forma, a inibição do Ni pode ocorrer mesmo com pequenas variações de pH na interface e sem a precipitação de hidróxidos. Foi observado também que, comparativamente ao eletrólito sem íons metálicos, o aumento do pH durante a eletrodeposição de Ni é menor, fato esse que está de acordo com a hipótese de tamponamento pela hidrólise dos íons Ni^{++} **[42]**. Os autores consideram que estes resultados estão de acordo com seu modelo **[28]**.

Implícita ou explicitamente, boa parte dos modelos propostos para a codeposição de FeNi assume que a taxa de redução do metal menos nobre é a mesma, tanto em codeposição quanto isoladamente **[22,28,33,34]**. Por outro lado, DAHMS e CROLL **[8]**, SASAKI e TALBOT **[27,35]** e ZECH *et al.***[46]** observaram uma ativação do Fe em codeposição com Co ou Ni, bem como a inibição destes últimos. Com base nestas informações, ZECH *et al.* **[47]** propuseram um modelo para a eletrodeposição de ligas de *Me*, considerando os efeitos de inibição e ativação envolvendo a formação de um intermediário misto. O modelo assume que ambos os metais são reduzidos em duas etapas consecutivas como nas equações II.9 e II.10 **[22]**. Porém, levando-se em conta somente essas reações, não é possível prever a ativação, em relação às respectivas deposições individuais. De forma a permitir essa ativação, as seguintes reações catalíticas são propostas:

$$Me_2\,(II) + Me_1\,(II) + e \longrightarrow [Me_2Me_1(III)]_{ads} \qquad (II.11)$$

$$[Me_2Me_1(III)]_{ads} + e \longrightarrow Me_2\,(s) + Me_1\,(II) \qquad (II.12)$$

onde Me_1 é menos nobre que Me_2, semelhante ao modelo proposto pelos mesmos autores para a codeposição induzida **[48]**. Assim, durante a codeposição, o metal Me_2 pode ser depositado através das reações paralelas II.10 e II.12 e sua taxa de deposição torna-se maior que durante a deposição individual. Já Me_1 é reduzido através da reação correspondente II.10 e pode ser inibido mas não catalisado por Me_2. Dessa forma, a fração livre da superfície, θ_o, pode ser descrita pela expressão **[49]**:

$$\theta_o = 1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_{21} \qquad (II.13)$$

onde $\theta_1 = Me_1(I)_{ads}$; $\theta_2 = Me_2(I)_{ads}$; $\theta_{21} = [Me_2Me_1(III)_{ads}]$

A simulação dos resultados experimentais relativos ao sistema FeNi foi capaz de prever tanto os fenômenos de inibição quanto de ativação. Segundo esse modelo os processos de inibição/ativação ocorrem na região de potencial onde não há controle de transporte de massa. O modelo confirma também que o efeito anômalo desaparece a altas polarizações catódicas, quando a corrente limite do Fe é atingida. Por outro lado, o modelo não foi capaz de prever o efeito da concentração metálica no eletrólito, além de não prever a variação de pH local.

Do que foi exposto até agora, pode-se concluir que, no caso da codeposição de ligas binárias de *Me*, em especial NiFe, existem duas teorias básicas propostas para o

mecanismo anômalo envolvido. A primeira, proposta por DAHMS e CROLL **[8]**, atribui a codeposição anômala à alcalinização da superfície com conseqüente precipitação e de $Fe(OH)_2$ que bloquearia a deposição de Ni. Entretanto, essa teoria, além de não ter respaldo experimental suficiente, conta com várias controvérsias a respeito não só do grau de alcalinização da superfície catódica, como também à consideração da adsorção preferencial de $Fe(OH)_2$. A segunda teoria considera que a codeposição anômala se origina da UPD do metal menos nobre **[13]** ou de diferenças nos parâmetros cinéticos das reações de redução de *Me* **[22,25,47]**. Estas concepções, no entanto, não prevêem a existência de i_t.

Terminada a discussão referente codeposição anômala dos metais do grupo do ferro, passemos à revisão das principais propostas para a elucidação do mecanismo de codeposição destes metais com o Zn.

II.5) A CODEPOSIÇÃO ANÔMALA DO Zn COM METAIS DO GRUPO DO FERRO

Como já mencionado, a codeposição do Zn com os metais do grupo do ferro (*Me*) é classificada por BRENNER **[7]** como anômala. Existem três aspectos principais neste processo que ainda carecem de elucidação:

(a) a deposição preferencial do Zn na maioria das condições de eletrodeposição;

(b) a existência de um comportamento normal a baixas densidades de corrente, bem como em outras condições que serão oportunamente discutidas;

(c) a transição normal-anômala a uma determinada densidade de corrente (i_t).

Embora muitas teorias para este fenômeno existam na literatura, até hoje nenhuma proposta se mostrou satisfatória. A primeira surgiu no final do século XIX, segundo a qual FOERSTER **[50]** atribuía a codeposição anômala à natureza da superfície catódica, de forma que a deposição do Zn retardava de alguma maneira a deposição dos *Me*. A codeposição anômala ocorreria em superfícies cujo teor de Zn estivesse acima de um valor crítico, sendo que i_t estaria relacionada a esse valor. Contudo, sabe-se hoje que camadas de ZnFe, por exemplo, são obtidas com teores de Zn que variam de 3 e 90%. Além disso, i_t depende de variáveis tais como composição da solução, pH, densidade de corrente e temperatura **[7]**.

GLASSTONE **[51]** sugeriu que o Ni se depositaria a um potencial mais negativo e em estado metaestável, menos nobre que seu estado normal, que se

reverteria a sua forma normal em seguida. Na presença do Zn, entretanto, essa transformação seria retardada. Porém, a hipótese da existência dessas duas formas de Ni não foi comprovada experimentalmente. Além disso, o autor considerou que o Ni em codeposição normalmente se comporta como um metal menos nobre que o esperado pelo seu potencial de equilíbrio. Também sugeriu que a transição normal-anômala de ligas ZnNi ocorre quando a concentração de íons Ni^{++} na camada de difusão diminui consideravelmente. Contudo, segundo BRENNER **[7],** a concentração de Ni^{++} na camada catódica nunca cai abaixo de 25% na transição.

Mudando o enfoque, BRENNER **[7]** sugeriu que a inibição da deposição de *Me* pelo Zn pode ser atribuída a um efeito de adsorção. A codeposição ocorreria devido à produção de um "agente" somente quando a densidade de corrente atingisse valores capazes de elevar o pH na superfície catódica. Esse "agente" se adsorveria à superfície catódica, inibindo a deposição de *Me*. A transição normal-anômala ocorreria quando uma concentração crítica desse "agente" fosse atingida. Entretanto, essa teoria não tem respaldo experimental. É importante lembrar que DAHMS e CROLL **[8]** propuseram um modelo equivalente para ligas NiFe, conforme discutido no Item II.4.

Adotando esse mesmo princípio, FUKUSHIMA **[52]** sugere que a origem da anomalia na codeposição do Zn com *Me* reside no fato de, tanto o hidrogênio quanto *Me*, requererem uma sobretensão extra para iniciar sua deposição quando a superfície catódica tem sítios ocupados por espécies adsorvidas. Por outro lado, o Zn, como a maior parte dos metais, se reduz a partir de seu potencial de equilíbrio.

Sob condições galvanostáticas, a eletrodeposição individual de Zn em meio de sulfato se inicia a uma densidade de corrente crítica com alta eficiência de corrente, mesmo em soluções ácidas. Como o potencial de Zn^{++}/Zn é 760 mV mais negativo que o do H^+/H, isto indica a deposição preferencial do Zn. Com esse argumento, FUKUSHIMA *et al.* **[52,53]** classificam como anômala a deposição de Zn nessas soluções. Abaixo da densidade de corrente crítica, o H^+ (mais nobre) se reduz com alta eficiência e a "deposição" é "normal". O pH interfacial se eleva formando $Zn(OH)_2$. Quando i_t é atingida, o Zn passa a se depositar preferencialmente com alta eficiência.

Seguindo um raciocínio equivalente, FUKUSHIMA *et al.* **[52-56]** estudaram amplamente a eletrodeposição de ligas de Zn com *Me* em soluções de sulfato. Segundo os autores, para que ocorra a deposição preferencial do Zn, a inibição da deposição do metal mais nobre (*Me*) precisa ocorrer. Para confirmar essa hipótese, medidas de pH efetuadas nas vizinhanças do catodo (10^{-4} cm) com o auxílio de um microeletrodo de Sb mostraram a elevação do pH interfacial durante a codeposição

[52,56]. Essa elevação permitiria a precipitação de $Zn(OH)_2$, mas não a de hidróxidos de *Me*, embora não apresentassem respaldo experimental para essa afirmação.

Com base nesses resultados, FUKUSHIMA *et al.* **[53-55,57]** propuseram um mecanismo para a codeposição anômala do Zn com os *Me* que pode ser dividido em quatro regiões distintas, apresentadas na Figura II.10. Como já apresentado, CRL corresponde à linha de referência de composição **[7]**. A deposição é normal quando o teor do metal mais nobre fica acima de CRL e anômala quando fica abaixo. Essas duas regiões são delimitadas pela densidade de corrente de transição (i_t), onde a composição da liga é idêntica a CRL. Este modelo, baseado na teoria de DAHMS e CROLL **[8]** para NiFe, foi denominado "hydroxide suppression mechanism" (*HSM*):

REGIÃO I: A codeposição é normal com redução preferencial de H^+ e conseqüente baixa eficiência de deposição metálica. Observa-se também que, embora nesta região o potencial de equilíbrio de Zn^{++}/Zn não tenha sido atingido, o teor desse metal na liga não é desprezível. FUKUSHIMA *et al.* **[54]** sugerem, sem respaldo experimental, a ocorrência de UPD do Zn em presença de *Me*.

REGIÃO II: Com o aumento da densidade de corrente o pH se eleva, devido à maior taxa de redução de H^+, resultando na precipitação de $Zn(OH)_2$ no catodo. A hidrólise do Zn não permite maiores elevações de pH, evitando a precipitação de hidróxidos de *Me*. Neste ponto, a redução do H^+ e de *Me*, que são inerentemente afetadas pela presença das espécies adsorvidas, sofre uma polarização e suas taxas de redução são fortemente reduzidas. Sob condições galvanostáticas, este fenômeno dá origem a uma abrupta polarização do catodo em i_t, para potenciais próximos ao do equilíbrio do Zn. Acima de i_t, portanto, a deposição preferencial do Zn se dá a partir da camada de $Zn(OH)_2$ com alta eficiência de corrente e composição da liga praticamente constante. Observa-se também que o teor de *Me* na liga na Região II aumenta com o aumento da sua concentração na solução, mas decresce na seqüência ZnNi, ZnCo, ZnFe. Esta observação está de acordo com BRENNER **[7]**, que sugere que a inibição de *Me* é mais acentuada em codeposição quanto maior a sobretensão durante a deposição individual, pela ordem: Ni>Co>Fe. Por outro lado, a eficiência de corrente diminui com o aumento da concentração de *Me* na solução.

REGIÃO III: Observa-se o aumento do teor de *Me* na liga, porém com altas eficiências de deposição metálica. Nesta região, devido ao aumento da densidade de corrente, a deposição do Zn passa a ser controlada por difusão. Dessa forma, a quantidade de $Zn(OH)_2$ na superfície catódica diminui, uma vez que o consumo eletroquímico supera sua formação química por hidrólise. Em tais condições, a redução de hidrogênio e de

Me se despolariza devido à diminuição dos sítios da superfície ocupados pelo $Zn(OH)_2$ adsorvido. A densidade de corrente que limita as Regiões II e III é maior quanto maior a concentração de íons Zn^{++} na solução, conforme se vê na Figura II.10. Dessa maneira, a Região II torna-se mais extensa quando as condições favorecem o aumento do pH interfacial e a alta concentração de Zn^{++} na camada de difusão **[57]**.

REGIÃO IV: Nesta região a corrente limite para a deposição do Zn é atingida e não se forma mais $Zn(OH)_2$. A redução de H^+ volta a predominar com conseqüente diminuição da eficiência de corrente. O teor de *Me* na liga aumenta até que a corrente limite para sua deposição também seja atingida. Neste ponto, a composição da liga é idêntica à razão entre as densidades de corrente limite dos dois metais.

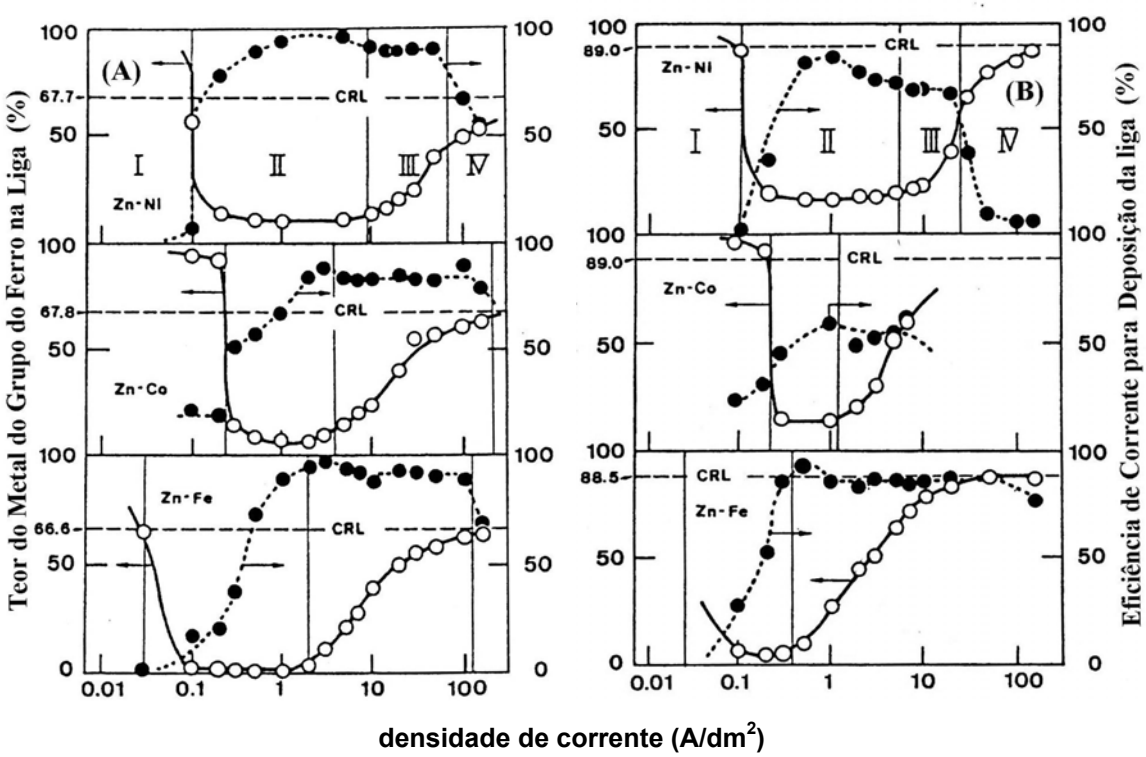


Figura II.10 – Efeito da densidade de corrente de deposição sobre a composição de ligas ZnNi, ZnCo e ZnFe a partir de soluções de sulfato: (A) Zn^{++} 0,3M e Me^{++} 0,7M, e (B) Zn^{++} 0,1M e Me^{++} 0,9M (Me= Ni, Co ou Fe). **[55]**

FUKUSHIMA *et al.* **[54]** também avaliaram os efeitos do pH e da presença de cloreto no eletrólito. Os autores definem a capacidade tamponante do eletrólito como a quantidade teórica de álcali requerida para precipitar $Zn(OH)_2$. De acordo com o *HSM*, a deposição de *Me* seria retardada pela formação de $Zn(OH)_2$, como conseqüência da elevação do pH na superfície catódica. Dessa forma, alterações nas condições de deposição que impeçam a elevação do pH na superfície catódica dificultariam a transição normal-anômala. Na Figura II.11 pode-se observar que i_t aumenta com a

diminuição do pH em soluções de sulfato. Como a dissociação do sulfato em bissulfato ocorre a pH em torno de 2,0, abaixo desse valor a capacidade tamponante do eletrólito é maior. Ou seja, uma maior taxa de redução de H^+ seria necessária para se atingir o pH crítico de formação de $Zn(OH)_2$ na superfície catódica. Em soluções de cloreto esse fenômeno não ocorre e i_t é praticamente independente do pH (Figura II.11).

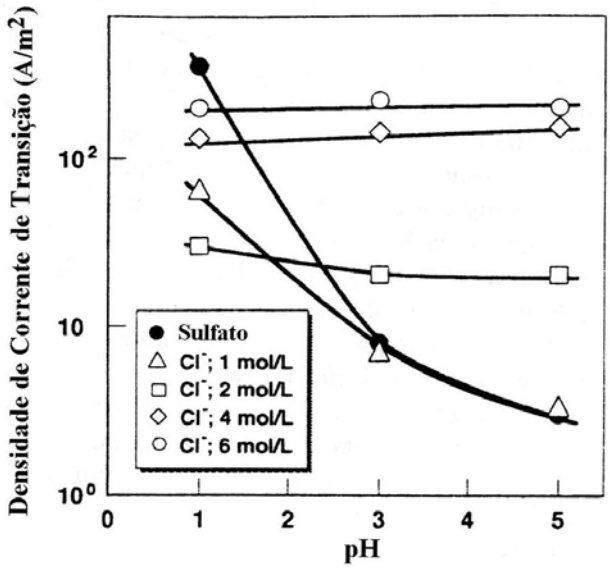


Figura II.11 – Relação entre a densidade de corrente de transição (i_t) e o pH para a codeposição de ZnNi em meio de sulfato com adições de cloreto. **[54]**

FUKUSHIMA *et al.* **[54]** mostraram que a adição de cloreto provoca uma modificação no comportamento da codeposição de ligas de Zn com *Me*. A Figura II.12 exemplifica esse fato. De acordo com a literatura **[19,29-32,58],** a redução de *Me* se processa através de mecanismo de múltiplas etapas envolvendo intermediários do tipo $Me(OH)^+$. O íon Cl^- catalisaria a deposição desses metais, modificando a composição do intermediário e favorecendo sua deposição. MATHIAS e CHAPMAN **[59]** observaram o mesmo para o sistema ZnNi. Além disso, JENSEN *et al.* **[5,60]** identificaram através de Auger que a camada barreira formada na superfície catódica é provavelmente composta de um complexo misto do tipo Zn-hidroxi-cloreto. Estes autores também destacam que a presença de Cl^- causa a desestabilização da barreira de $Zn(OH)_2$ através da formação de um complexo estável do tipo $Zn(Cl)_4^=$, o que limitaria o Zn^{++} livre para a formação da camada de hidróxido. Nessas condições, maiores valores de i_t seriam verificados, como no caso específico de ZnFe da Figura II.12. Dessa forma, a Região II torna-se menor, uma vez que o limite entre as Regiões II e III é função da concentração de íons Zn^{++} na solução, conforme discutido

anteriormente. A região onde ocorre a codeposição anômala chega praticamente a desaparecer para altas concentrações de Cl^- no sistema ZnFe **[54]**.

Recentemente, com o objetivo de confirmar a validade do *HSM*, TSURU *et al.* **[61]** investigaram a codeposição do Zn com *Me* a partir de eletrólitos à base de metanol. Os autores não observaram a codeposição anômala nos eletrólitos isentos de água. Por outro lado, a adição progressiva de água provocou o reaparecimento da codeposição anômala. Segundo os autores, na solução de metanol não ocorreria hidrólise do Zn e, portanto, formação de $Zn(OH)_2$, impedindo a codeposição anômala.

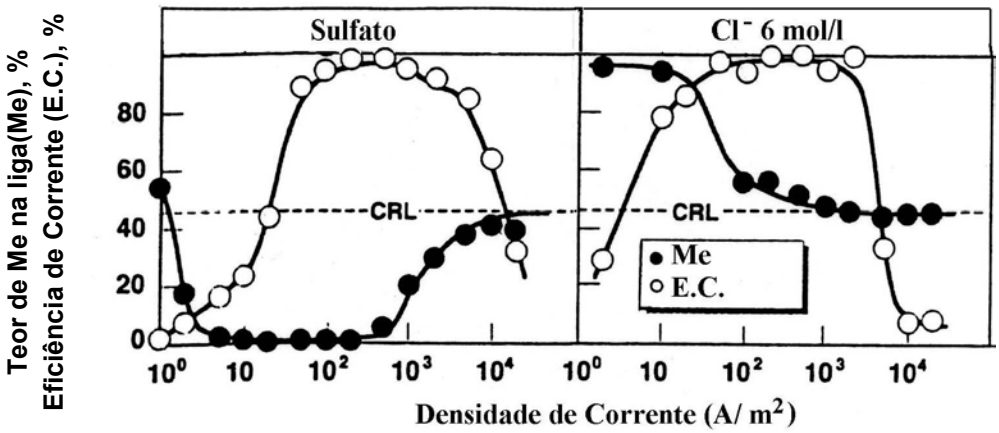


Figura II.12 – Efeito da adição de Cl^- em função da densidade de corrente sobre a composição e eficiência de deposição de ligas ZnFe.**[54]**

Após esta introdução geral a respeito do comportamento de ligas de Zn com os metais do grupo do Fe, a seguir são apresentados os principais resultados relativos às ligas ZnNi, ZnCo e ZnFe de forma individual.

II.5.A) Eletrodeposição de Ligas Zinco-Níquel

Conforme discutido anteriormente, entre as teorias para explicação do fenômeno de codeposição anômala, a proposta de DAHMS e CROLL **[8]** para o sistema NiFe ganhou maior discussão com os trabalhos de FUKUSHIMA e AKIYAMA *et al.* **[52-57]** aplicados aos sistemas de codeposição do Zn com *Me*. Ao propor o mecanismo de supressão de hidróxidos (“hydroxide suppression mechanism" – *HSM*) os autores se basearam nos resultados de medidas de pH na interface eletrodo/solução, efetuadas por SHIBUYA e KURIMOTO **[62]**, como discutido no item II.5. No entanto, tais medidas de pH local são contestáveis não só quanto à

reprodutibilidade no posicionamento do microeletrodo, como também por este causar distúrbios nos campos de potencial e transporte nas proximidades do catodo. Por outro lado, FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]**, através de medidas de pH local, utilizando um sistema semelhante ao de DELIGIANNI e ROMANKIW **[42]**, apresentado no item II.4, mostraram que a deposição anômala de ZnNi não ocorre mediante alcalinização permanente da interface em soluções de sulfato. Além disso os autores também confirmaram os resultados de CHASSAING e WIART **[9]** que observaram que a codeposição do Ni é despolarizada com o aumento do pH durante a obtenção de ligas ZnNi em soluções de cloreto. Em soluções amoniacais o aumento de pH também levou a um aumento dos teores de Ni na liga **[64]**. Por outro lado, tanto em soluções de acetato **[65]** quanto de sulfato-acetato **[66]** foi observado que o aumento do pH causa uma polarização na deposição de Ni devido à formação de complexos de Ni(II). Este comportamento se contrapõe ao das soluções amoniacais, de sulfato e de cloreto. Toda essa controvérsia será discutida em detalhe mais adiante, juntamente com as propostas de mecanismos baseados na cinética de eletrodo.

SHIBUYA e KURIMOTO **[62]** também sugeriram que a composição e a estrutura de fases metálicas das camadas são função das taxas de redução relativas de Zn e Ni que, por sua vez, são resultado de alterações na espessura do filme de $Zn(OH)_2$. A incorporação de hidróxidos nos depósitos deveria portanto ser considerada. Neste sentido, TSURU *et al.* **[67]** mostraram que o teor de $Zn(OH)_2$ nos depósitos está diretamente relacionado à taxa de evolução de H_2 e, conseqüentemente, à alcalinização da superfície catódica durante a codeposição.

Existem na literatura muitas outras propostas que não consideram a alcalinização na superfície catódica como a origem da codeposição anômala. De acordo com MATHIAS e CHAPMAN **[59,68]** o comportamento anômalo durante a codeposição de ZnNi é resultado de uma cinética de deposição mais rápida do Zn, cuja densidade de corrente de troca seria cinco ordens de grandeza superior à do Ni. Além disso, o cálculo da concentração de espécies na superfície catódica realizado por estes autores revelou que a codeposição anômala ocorria mesmo quando a taxa de redução de H^+ não era suficiente para elevar o pH aos valores previstos pelo *HSM*.

Seguindo uma linha de pensamento semelhante, FRATESI *et al.* **[69,70]** estudaram a eletrodeposição de ZnNi em solução de cloreto e observaram que os teores de Ni e os valores de i_t aumentam com a temperatura. Os autores confirmaram assim a importância do papel que os parâmetros cinéticos exercem sobre a codeposição anômala. A codeposição anômala seria causada pelos baixos valores das densidades de corrente de troca do Ni, em comparação com o Zn. A deposição de

Me seria tão desfavorável em presença de Zn que seu favorecimento termodinâmico seria cancelado. WU *et al.* **[71]** também consideraram como indício da lenta cinética de redução de Ni^{++}, o deslocamento das curvas de polarização catódicas de ZnNi em solução de NH_4Cl para valores mais positivos, bem como o aumento dos teores de Ni na liga, com o aumento da temperatura.

Em continuação ao trabalho anterior, ROVENTI *et al.* **[72]** observaram que o aumento da concentração de Ni^{++} no eletrólito leva a potenciais de transição normal-anômala mais positivos, conforme se vê na Figura II.13. Este resultado foi considerado um indicativo de que altos teores de Ni^{++} na solução promovem a codeposição anômala. Além disso, a transição não mostrou nenhuma correlação com mudanças nas curvas de corrente parcial e, provavelmente, com qualquer mudança no mecanismo. Os autores também propõem que a produção de ligas ZnNi a baixas densidades de corrente é devida à UPD do Zn, conduzida pela redução de Ni^{++}. Este resultado concorda com a idéia da formação de um intermediário misto que catalisa a formação de fases ricas em Ni a baixas polarizações, proposta por FABRI MIRANDA *et al.* **[10, 73]** e discutida em detalhe adiante. Somente quando o potencial de equilíbrio de fases ricas em Zn é atingido é que Zn e Ni passam a se depositar separadamente, de acordo com suas respectivas densidades de corrente de troca.

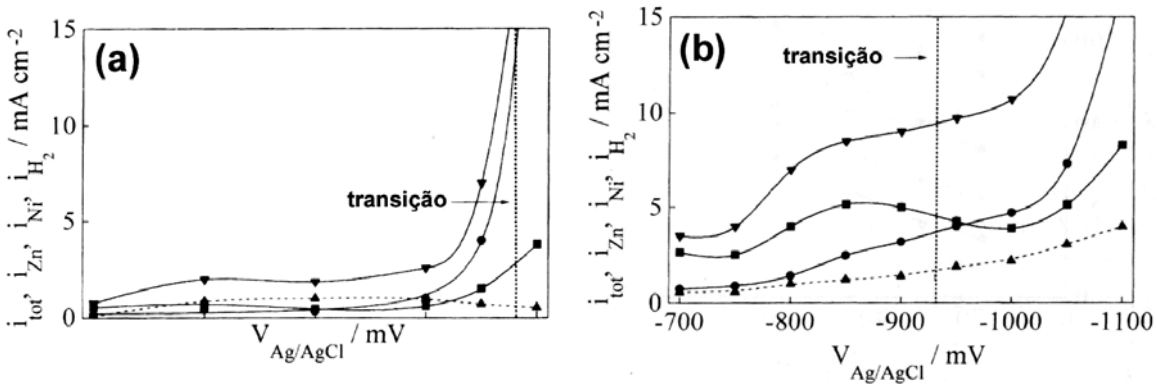


Figura II.13 – Curvas de polarização total (▼) e parciais do Ni (■), Zn (●) e H_2 (▲). Eletrólitos com 17,5 % (a) e 60% (b) de Ni^{++} **[72]**.

Seguindo uma linha análoga de idéias, ELKHATABI *et al.* **[74]** observaram uma queda abrupta nos teores de Ni em ligas ZnNi a uma determinada corrente. No entanto, essa queda não correspondia necessariamente à transição normal-anômala: em soluções pouco concentradas em Ni^{++} a transição não foi observada, corroborando a idéia de que a codeposição anômala depende da presença de Ni^{++} para ocorrer **[72]**. As curvas de polarização da Figura 14, apresentam a mesma forma de N observada em eletrólitos de ZnNi à base de sulfato **[10,63]** e acetato **[65]**. A partir dessas curvas,

ELKHATABI *et al.* **[74]** e MÜLLER *et al.* **[75]** definem zonas de deposição distintas, em função do aparecimento de novas fases. A baixas polarizações a estrutura do depósito formado é semelhante à do Ni puro. Com o aumento da polarização ocorre uma progressiva incorporação de Zn a essa estrutura. Quando os teores de Zn tornam-se elevados, a manutenção dessa estrutura fica comprometida e há a formação de uma fase α amorfa. Nessa região foi verificado um máximo de corrente na curva de polarização com forte evolução de H_2. A polarizações ainda mais elevadas há a formação da fase γ, acompanhada de uma forte diminuição dos teores de Ni e de um considerável aumento da eficiência de corrente. Nesse ponto ocorre a queda de corrente na curva de polarização que foi atribuída à diminuição da taxa de redução de H^+, devido ao alto sobrepotencial de H sobre esta fase. A liga obtida é então composta de uma mistura das fases α e γ. Nessas condições e devido ao elevado valor da densidade de corrente de troca do Zn, os autores indicam que o processo de deposição é determinado por um intermediário do tipo Zn^+_{ads} **[9,10,73]**. A redução do Zn prevalece e a codeposição torna-se anômala. A potenciais ainda mais catódicos, observou-se a ocorrência da fase η juntamente com a fase γ **[54e]**.

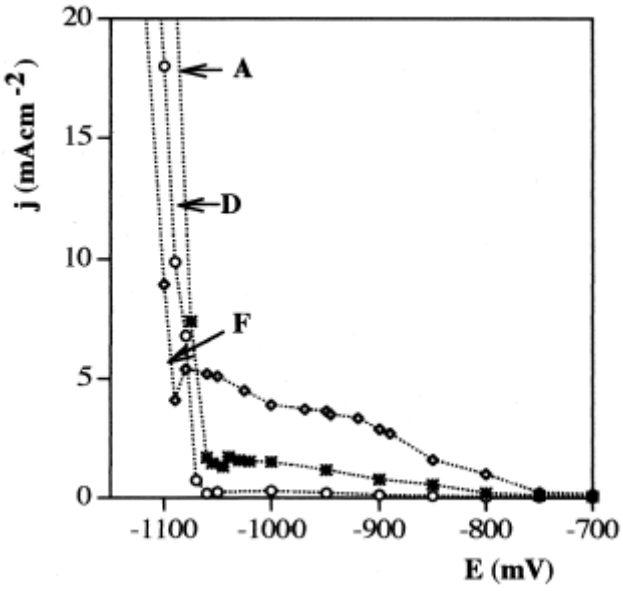


Figura II.14 – Curvas de polarização potenciostáticas obtidas para os eletrólitos contendo 5,4% (D), 28% (A) e 74% (F) de Ni^{++} **[74]**.

Outra linha de investigações tenta prever o comportamento anômalo durante a codeposição de ligas ZnNi, através da interpretação da formação de fases nas camadas **[77-79]**. As ligas ZnNi obtidas por eletrodeposição apresentam quatro principais fases **[7,12,69,77]**: α (Ni), que corresponde à solução sólida de Zn em Ni

com solubilidade de equilíbrio de 28%; γ (Ni_5Zn_{21}), δ ($NiZn_8$ ou Ni_3Zn_{22}), de composição intermediária, e η (Zn) que é a solução sólida de Ni em Zn, com solubilidade inferior a 1% **[80]**. Segundo HALL **[12]**, as condições de equilíbrio das fases formadas em ligas obtidas eletroquimicamente são diferentes daquelas obtidas termicamente, podendo ocorrer numa faixa de composição mais extensa. Camadas de ZnNi são compostas de fase α quando o teor de Zn na liga não ultrapassa 30%. Teores de Zn acima de 50% podem conter as misturas $\alpha + \gamma$, γ , $\gamma + \delta$, $\delta + \eta$ e $\gamma + \eta$, para teores crescentes de Zn. Teores de Zn acima de 95% estão relacionados unicamente à presença de η.

Através de técnicas de "stripping", SWATHIRAJAN **[77,78]** caracterizou ligas ZnNi com base na composição e nas condições de equilíbrio de suas fases. Foi observado que a composição das fases varia com o potencial aplicado e estimado os seus potenciais de equilíbrio. O Zn presente em α (35% Zn), γ (82% Zn) e η (>98% Zn) mostrou potenciais de equilíbrio que eram, respectivamente, 360, 90 e 20 mV mais positivos que o do Zn puro (-1,06 V_{ECS}) durante o "stripping", levando o autor a sugerir a ocorrência de UPD do Zn. O aumento da temperatura induziu à formação de fase α e o aumento da velocidade de rotação do EDR de Pt promoveu ligas ricas em Zn. Em todas as composições de eletrólito, a fase α ocorria a baixas densidades de corrente, na região de codeposição normal. Em geral, a formação preferencial das fases γ e η ocorria a densidades de corrente elevadas, em condições de codeposição anômala. Em estudo semelhante, KARWAS e HEPEL **[79]** verificaram que quanto menor a razão Ni(II)/Zn(II) no eletrólito maior a ocorrência das fases ricas em Zn na liga.

SWATHIRAJAN **[78]** indicou também que o aumento da temperatura e da razão Ni(II)/Zn(II) na solução promove o aumento de i_t. Já o aumento da velocidade de rotação do eletrodo diminui i_t, favorecendo a deposição anômala, o que não pode ser explicado pelo *HSM*, pois o aumento do pH na superfície catódica é desfavorecido nestas condições. Além disso, o autor destaca que o *HSM* também não explica a forte inibição do Ni na região de deposição normal, mesmo quando a quantidade de Zn depositada ainda não corresponda a uma monocamada. Por outro lado, SWATHIRAJAN **[78]** igualmente contesta o modelo de UPD de NICOL e PHILIP **[13]**, por não prever i_t ou as altas taxas de deposição de Zn comparativamente às do Ni. Baseado nessas observações, o autor sugere que o mecanismo de codeposição de ZnNi é dominado por dois fatores:

1) o potencial de eletrodo determina a deposição de fases com diferentes composições a partir de um mesmo eletrólito.

2) a inibição do Ni é causada pela UPD do Zn. Essa inibição pode ocorrer em termos de nucleação do Ni, bem como pela interação com os núcleos de Ni já formados. Além disso, a UPD do Zn é também função do ânion em solução, uma vez que seu mecanismo é suscetível aos processos de adsorção específicos do ânion **[81]**.

De acordo com LIN e SELMAN **[82,83]**, a estrutura e a composição das fases das ligas são influenciadas também pelas características do substrato, uma vez que são resultado da interação entre este e as camadas iniciais do depósito. A estrutura das fases depende da taxa de nucleação e do crescimento dos grãos formados. O mecanismo de formação das fases pode ter basicamente duas origens: (1) a nucleação individual sem interação entre os núcleos e (2) a formação de fases intermediárias através da interação direta entre dois tipos de núcleos.

O processo de nucleação durante a deposição de Zn e Ni, individual e em codeposição, em soluções de cloreto foi estudado via cronoamperometria por LIN e SELMAN **[83]**, com o uso de eletrodo de disco rotatório. Durante a eletrodeposição de Zn, os cronoamperogramas mostraram um pico de corrente no início da nucleação, seguido de uma queda com posterior estabelecimento de um estado estacionário. O processo se mostrou controlado por transporte de massa. Durante a deposição do Ni foram observados dois picos, em ausência de agitação, cujos tamanhos relativos eram função do potencial **[84,85]**. O primeiro pico foi atribuído a uma fase β-Ni, composta de átomos de H intersticiais **[86]**. O segundo pico foi atribuído à solução sólida de H em Ni, α-Ni, formada em condições estacionárias de crescimento de grãos já formados. Com o aumento da agitação, o pico de β-Ni cresce e torna-se único **[84-86]**.

Durante a codeposição de ZnNi o transiente da corrente parcial do Ni também apresentou dois picos, sugerindo que o mecanismo de nucleação do Ni na liga é semelhante ao do Ni puro. Com base nesses fatos, LIN e SELMAN **[83]** propuseram a seguinte seqüência de etapas. Durante os primeiros estágios de deposição, interações entre prováveis núcleos de Zn e Ni não existem ou são muito fracas, o que justifica as semelhanças de mecanismo entre o Ni puro e na liga. A nucleação e o crescimento dos grãos de Ni e Zn são influenciados pela cinética de reação na interface substrato/solução e pelo processo de adsorção/dessorção do H na superfície do eletrodo. A fraca adsorção de H no substrato favorece a nucleação de Ni através da formação de α-Ni e é a razão dos altos teores de Ni na liga nos estágios iniciais da deposição. A formação dessa fase diminui devido à limitação de transporte do H^+ e/ou à recombinação dos átomos de H, causando uma polarização no eletrodo. A deposição do Zn passa então a prevalecer. Uma vez que a adsorção do H é muito menor sobre o Zn do que sobre o Ni, a taxa de adsorção e/ou evolução de H_2 diminui.

Nessas condições, a redução de H^+ cai consideravelmente aumentando a eficiência de corrente e mantendo constantes os teores de Ni e Zn , num estado estacionário.

Nessa mesma linha de idéias, OHTSUKA e KOMORI **[87]** caracterizaram a formação de camadas iniciais de Zn, Ni e ZnNi através de elipsometria. Foi observada a deposição de Zn puro a potenciais 0,55V mais positivos que o de equilíbrio Zn/Zn^{++}, característico de UPD **[88]**. Dessa forma, os autores sugerem que as reduções de Ni e de Zn se iniciam em potenciais muito próximos, a despeito da diferença entre seus potenciais de equilíbrio. Nesses potenciais, o Zn se deposita na espessura de uma monocamada, sem crescimento posterior. Por outro lado, o Ni se deposita a maiores espessuras, através de um mecanismo de nucleação/crescimento. Durante a codeposição, a monocamada de Zn inibe a redução do Ni^{++}, impedindo a nucleação e/ou o crescimento de seus núcleos. Dessa forma, a liga formada é mais rica em Zn do que o eletrólito. Na Figura II.15. podem ser vistas essas situações individuais.

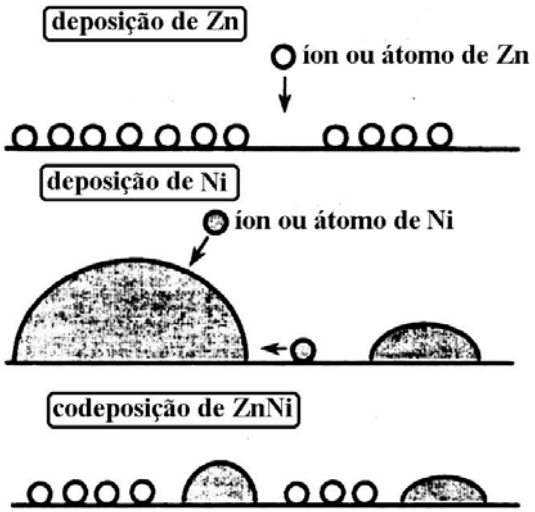


Figura II.15 – Visão esquemática da eletrodeposição de Zn, Ni e ZnNi no potencial correspondente à UPD do Zn **[87]**.

II.5.B) Eletrodeposição de Ligas Zinco-Cobalto

HIGASHI *et al.* **[89]** estudaram o sistema ZnCo em solução de sulfato através de medidas de pH local com auxílio de um microeletrodo de Sb. Observaram que os valores de pH críticos para precipitação de $Zn(OH)_2$ e $Co(OH)_2$ eram de 5,1 e 6,8, respectivamente. A Figura II.16 mostra que o pH para a precipitação de $Zn(OH)_2$ não é alcançado na região de deposição normal. Na região de codeposição anômala, o pH ultrapassa 5,1, precipitando $Zn(OH)_2$, mas não alcança o pH de precipitação de

$Co(OH)_2$. Dessa forma, a deposição de Zn em presença de Co ocorre com a formação prévia de $Zn(OH)_2$. A deposição de Co seria altamente dificultada e seu favorecimento termodinâmico anulado, resultando na deposição preferencial do Zn. Estes resultados contribuíram para o estabelecimento do *HSM,* apresentado no item II.5.

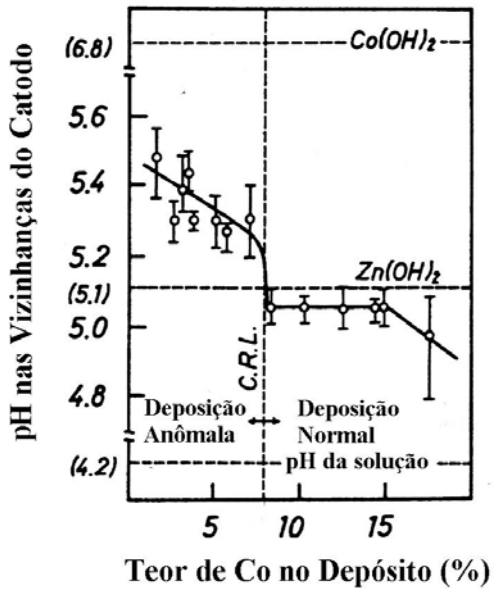


Figura II.16- Relação entre a composição da liga e o pH nas vizinhanças do catodo durante a codeposição de ZnCo sob condições galvanostáticas **[89]**.

ALCALÁ *et al.* **[90]** e GÓMEZ e VALLÉS **[91]** estudaram a eletrodeposição de ligas ZnCo a partir de soluções de cloreto. Durante a eletrodeposição potenciostática, os transientes I *vs*. t mostraram um crescimento monótono, seguido de um aumento brusco, conforme mostrado na Figura II.17(A). Na região monótona, ***a***, os depósitos apresentaram uma grande densidade de núcleos e altos teores de Zn. Na região ***b*** observou-se nucleação de Co sobre os núcleos iniciais. Ao final do crescimento brusco (região ***c***) o depósito apresentava altos teores de Co. A região ***a*** corresponderia à codeposição anômala. Foi observado que essa região aumenta com a diminuição do potencial e/ou com o aumento da relação Zn(II)/Co(II). Com o aumento do pH, no entanto, essa região diminui consideravelmente (Figura II.17(B)). Ou seja, com a elevação do pH a codeposição anômala seria desfavorecida, o que está em desacordo com o *HSM.* Na região **b** cessa a inibição do Co, devido provavelmente à limitação por transporte da reação de redução de Zn^{++}.

Através de técnicas de microscopia, ALCALÁ *et al.* **[90]** e GOMÉZ *et al.* **[92]**, verificaram que camadas obtidas na região ***a*** eram homogêneas e de granulometria fina, constituídos de núcleos ricos em Zn, típicos de nucleação progressiva. Já as

camadas ricas em Co (região ***b***) apresentaram estruturas globulares a dendríticas, para teores crescentes de Co. Resultados semelhantes foram obtidos por KIRILOVA *et al.* **[93]** e por KARWAS e HEPEL **[94]**, que sugerem que a morfologia das camadas é função de uma competição entre nucleação e crescimento dos grãos. Assim, depósitos de granulometria fina estariam associados ao predomínio da nucleação, e os granulares ou dendríticos seriam resultado do predomínio do crescimento dos grãos. A codeposição anômala se originaria da nucleação preferencial de Zn.

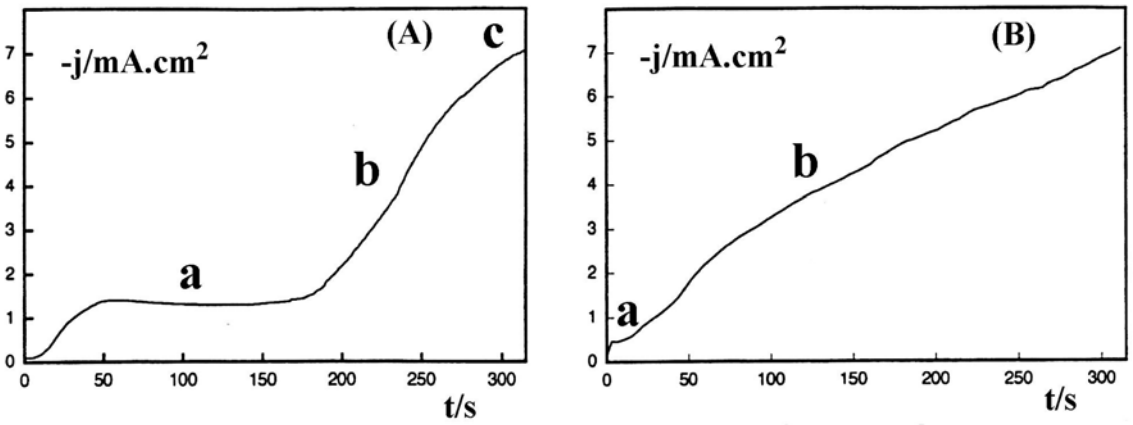


Figura II.17 – Transientes potenciostáticos para o sistema ZnCo em meio de cloreto obtidos em E=-1150 mV_{ECS}, a pH=2,0 (A) e pH=4,2 (B) **[91]**.

Através de "stripping" potenciodinâmico, ALCALÁ *et al.* **[90]**, observaram quatro picos em soluções com baixa concentração de Zn^{++} e a baixas sobretensões, conforme se vê na Figura II.18(a). Para altas sobretensões catódicas, o pico **A** diminui e surge o pico **E**, a um valor de potencial similar ao de oxidação do Co puro (Figura II.18(b)). Em soluções com alta concentração de Zn^{++}, os picos **A** e **B** prevalecem, sendo que, a baixas sobretensões, observou-se a presença dominante do pico **A**, a um potencial semelhante ao do Zn puro. Segundo a literatura **[80,94]**, as seguintes fases são encontradas em ligas ZnCo: γ_2 (91-92,8% Zn), γ_1 (87,4-88,6% Zn), γ (75,2-85,4% Zn), β (53-53,8% Zn), além de α (solução sólida de Zn em Co). ALCALÁ *et al.* **[90]** correlacionaram então o pico **A** à oxidação de Zn a partir de fase rica em Zn (γ_2) e o pico **B** à oxidação do Zn da fase γ_1. Como o pico **C** foi melhor observado a potenciais elevados, foi relacionado à dissolução do Zn de fases mais pobres em Zn, tais como γ e β. Os picos **D** e **E** foram atribuídos à dissolução do Co poroso a partir da matriz restante e da oxidação do Co puro, respectivamente. Os autores concluem que a codeposição anômala estaria ligada a condições favoráveis à formação de γ_2, γ_1 e γ. Resultados e interpretação semelhantes foram descritos por KARWAS e HEPEL **[94]**.

Em trabalho posterior, GÓMEZ e VALLÉS **[95]** realizaram ensaios de eletrodeposição a baixas polarizações em solução com baixa relação Zn(II)/Co(II). Os depósitos obtidos se constituíam de uma monocamada de Co que não evoluía devido à adsorção de Zn sobre os núcleos de Co que favoreceria a UPD do Zn. Esses fenômenos foram considerados como a origem da codeposição anômala. A partir dessa primeira monocamada de Co, ocorreria a deposição de fases γ, ricas em Zn.

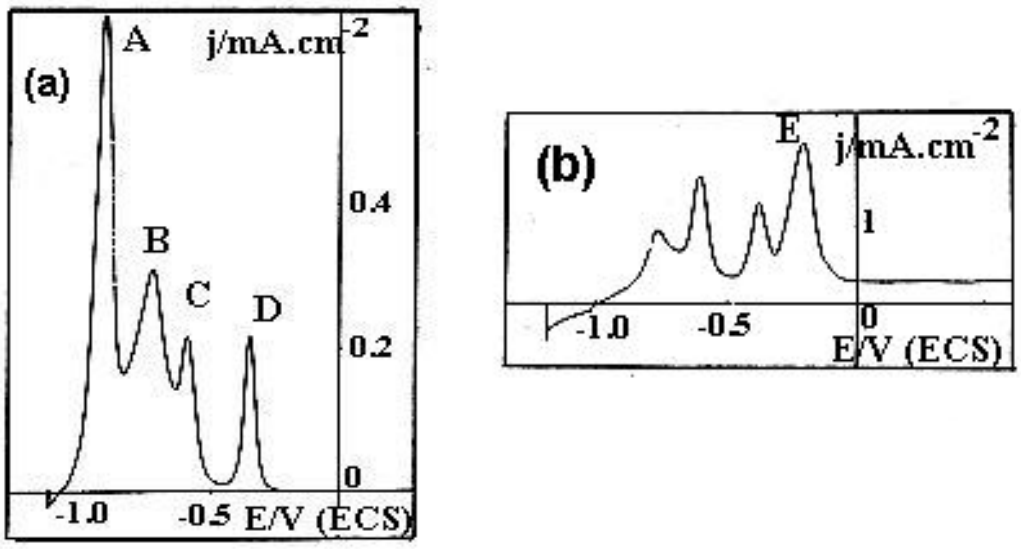


Figura II.18 – "Stripping" potenciodinâmico de camadas de ZnCo obtidas em solução de cloreto a baixas (a) e altas (b) polarizações **[90]**.

YAN *et al.* **[96,97]** relacionaram o mecanismo de codeposição anômala de ZnCo a partir de solução de sulfato à estrutura dos depósitos, com o auxílio de microscopia eletrônica de transmissão. Em camadas de Zn puro os autores **[98]** observaram cristais planos e hexagonais de Zn encapsulados por uma camada de ZnO. A formação dessa camada impediria crescimento dos cristais de Zn. Dessa maneira, um crescimento periódico ocorreria entre o Zn e o ZnO, formando uma textura laminar. Em depósitos de ZnCo uma formação similar foi verificada, sendo que o Co foi detectado na interface Zn/ZnO ou ao longo desta. A morfologia era também laminar para altos teores de Zn (deposição anômala), que mudava para nodular para teores elevados de Co, devido à alta espessura da camada interna de Co. YAN *et al.* **[96,97]** estabeleceram então um modelo de supressão de hidróxidos oscilante, apresentado esquematicamente na Figura II.19. Inicialmente a elevação do pH ($\approx$ 5,5) leva à precipitação de $Zn(OH)_2$ na superfície catódica, funcionando como barreira para a redução de Co^{++} e H^+ e impedindo posterior elevação do pH (Figura II.19(a)). Nessas condições, a deposição do Zn se daria a partir da seguinte reação:

$$Zn(OH)_2 + 2e \longrightarrow Zn + 2OH^- \quad (II.14)$$

O íon OH^- migraria através da camada de hidróxido até a interface hidróxido/eletrólito:

$$2OH^- + Zn^{++} \longrightarrow Zn(OH)_2 \quad (II.15)$$

$$2OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O \quad (II.16)$$

Considerando a reação II.14 mais rápida que II.15, a camada de hidróxido tende a ser consumida. A formação de ZnO ocorreria através da desidratação de $Zn(OH)_2$:

$$Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O \quad (II.17)$$

quando a camada de $Zn(OH)_2$ se tornasse pouco espessa. O desaparecimento da camada de $Zn(OH)_2$ permitiria a deposição normal, ou seja, a deposição de Co sobre a camada de ZnO. Tal padrão de crescimento seria interrompido pela formação de nova camada de $Zn(OH)_2$ devido à elevação de pH promovida pela redução de H^+. Os ciclos de formação e consumo da camada de $Zn(OH)_2$ dão origem à estrutura laminar. O Co se deposita entre as laminações de ZnO e Zn. A quantidade de Co depositada em cada ciclo seria determinada pela densidade de corrente parcial do Co e pelas condições necessárias à formação de nova camada de $Zn(OH)_2$ **[97]**.

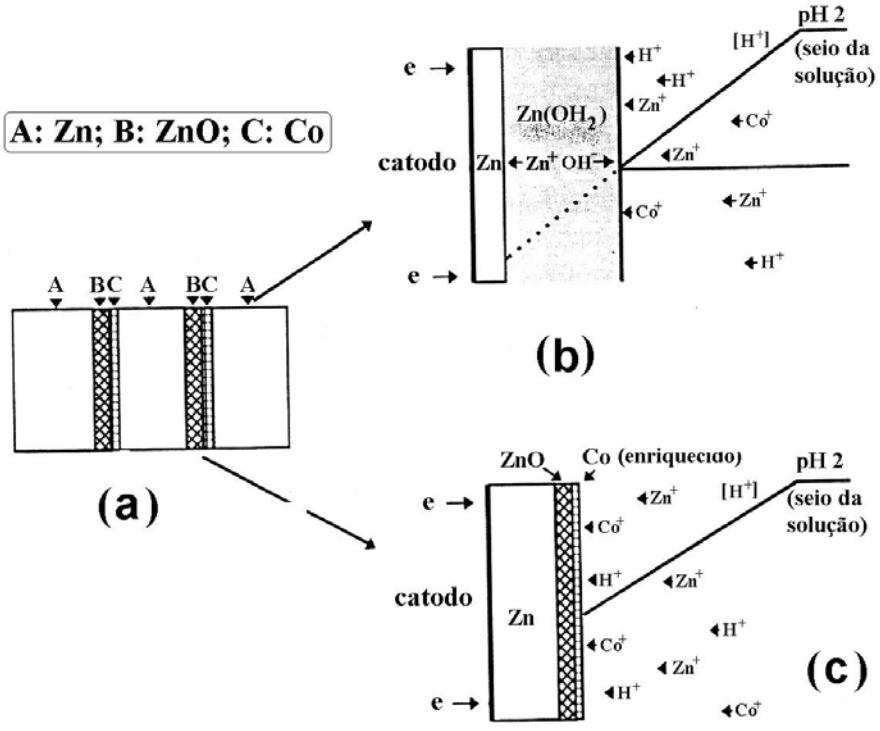


Figura II.19 – Ilustração esquemática da estrutura laminar associada à deposição de ZnCo (a); formação da camada de $Zn(OH)_2$ e deposição de Zn (b); consumo da camada de $Zn(OH)_2$ e deposição de Co (c) **[96]**.

FRATESI *et al.* **[99]** observaram uma rápida queda no teor de Co dos depósitos associada a uma mudança brusca no potencial catódico, para uma determinada densidade de corrente. Como já vimos, esse fenômeno foi interpretado como a transição de deposição normal-anômala, e a densidade de corrente associada, como i_t **[52-54]**. No entanto, os autores destacam que a variação acentuada no potencial e no teor de Co na liga ZnCo, para uma dada densidade de corrente, não necessariamente corresponde à transição normal-anômala e foi atribuída à descarga de íons Zn^{++}, que passa de condições de UPD para equilíbrio termodinâmico.

As curvas de polarização parciais obtidas por FRATESI *et al.* **[99]** a 55 e 25°C (Figura II.20) mostram que, abaixo de –800mV, as curvas da liga e as parciais do Co são muito próximas e os depósitos contêm altos teores de Co. A UPD de Zn inicia em torno de –700 mV, e seus teores aumentam com a polarização. Segundo os autores, a exemplo do sistema ZnNi **[72]**, a redução de Zn^{++} é assistida pela presença de Co^{++} na solução, ou seja, quanto maior a concentração de Co^{++} no eletrólito, maior é a densidade de corrente parcial do Zn na região de UPD. A deposição de Zn prevalece a partir de –970 mV em condições termodinâmicas. No entanto, os autores ressaltam que, a 55°C (Figura II.20(a)), os depósitos obtidos nessa região de potencial nem sempre são anômalos. Por outro lado, a 25°C (Figura II.20(b)), a transição de UPD para deposição termodinâmica corresponde à transição normal-anômala, ou seja, durante a UPD do Zn o processo de deposição é normal. Os resultados de FRATESI *et al.* **[99]** se opõem ao *HSM*, uma vez que a densidade de corrente parcial do H^+ se mantém aproximadamente constante e em baixos valores (Figura II.20).

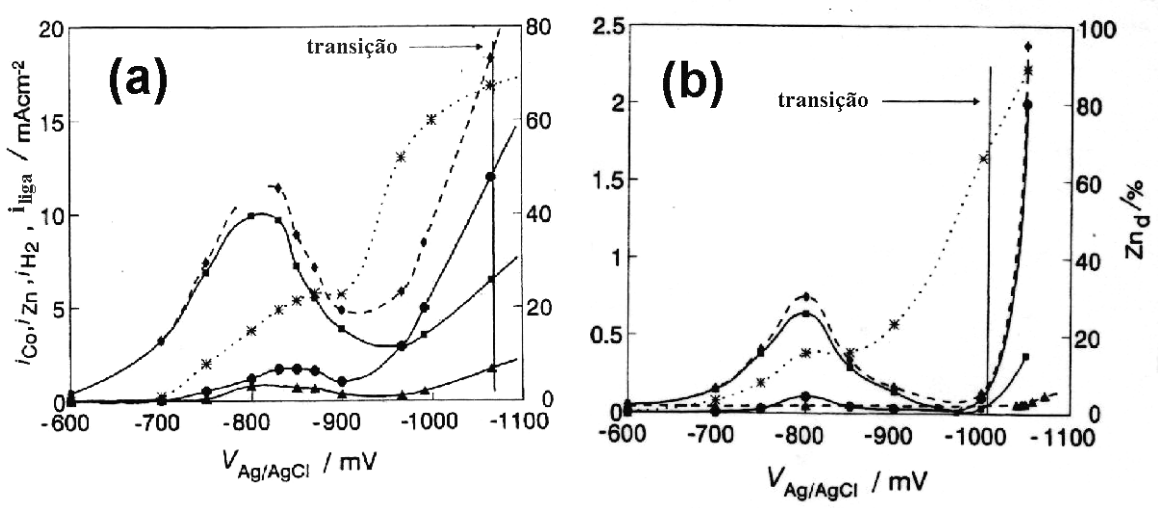


Figura II.20 – Curvas de polarização potenciostáticas total (◆) e parciais do Co (■), Zn (●) e H_2 (▲), juntamente com o percentual de Zn nos depósitos (✳) a 55°C (a) e 25°C (b) obtidas em solução com 70% de Zn^{++} **[99]**.

II.5.C) Eletrodeposição de Ligas Zinco-Ferro

Nos trabalhos de FUKUSHIMA *et al.* **[52-54]** e AKIYAMA *et al.* **[55,56]**, discutidos no item II.5, foram investigadas as características gerais da codeposição de ligas de Zn com *Me* que, de uma maneira geral, se aplicam ao sistema ZnFe. Embora muito controvertido, o *HSM,* se constitui no único mecanismo proposto para a codeposição anômala das ligas ZnFe.

LIAO *et al.* **[100]** utilizaram uma célula de Hull cilíndrica rotatória **[40,41]** para investigar o sistema ZnFe em solução de sulfato e observaram que a convecção provocava a diminuição do teor de Fe na liga, conforme se vê na Figura II.21. Esse efeito é maior quanto maior a densidade de corrente de deposição. Tal resultado está de acordo com o observado para o sistema NiFe, onde um aumento da inibição do metal mais nobre se dá com o aumento da agitação **[21]**. LIAO *et al.* **[100]** mostram que esse fenômeno não pode ser explicado pelo *HSM*, pois o aumento da agitação desfavorece a elevação do pH na superfície catódica.

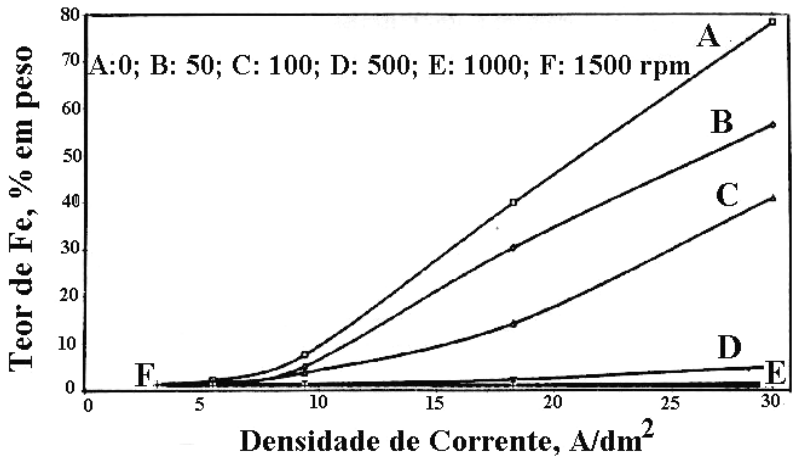


Figura II.21 – Teores de Fe em camadas de liga ZnFe em função da densidade de corrente a várias velocidades de rotação da célula de Hull cilíndrica.**[100]**

GÓMEZ *et al.* **[101,102]** investigaram o sistema ZnFe em soluções de cloreto. Seus resultados de "stripping" mostraram que o Zn não se deposita nos estágios iniciais da deposição e que a codeposição anômala se inicia com a formação de uma camada rica em Fe. Os autores propuseram um mecanismo baseado nas seguintes etapas: Formação inicial de núcleos ricos em Fe que podem ser bloqueados pela adsorção de Zn^{++}. Dessa forma a deposição posterior de Fe é inibida e a deposição de

Zn é favorecida a potenciais mais positivos que o correspondente à deposição individual de Zn. Este comportamento corresponde à codeposição anômala.

Em oposição a esses resultados, ZHANG *et al.* **[103]**, através de ensaios de voltametria cíclica, concluíram que a eletrodeposição de ZnFe segue um mecanismo de nucleação tridimensional e não pode ser atribuída a processos de UPD ou de adsorção-supressão. Os autores propõem que o fenômeno de codeposição anômala se origina de uma diferença de energia entre os orbitais do íon Zn^{++} e do íon Fe^{++}. O nível de energia dos elétrons da órbita 4s do íon Zn^{++} ($E_{4s,Zn}$) seria menor que o do íon Fe^{++} ($E_{4s,Fe}$). Isto significa, segundo os autores, que a órbita 4s do Zn^{++} obteria elétrons mais rapidamente que o Fe^{++} para se reduzir na superfície catódica.

KONDO *et al.* **[104,106]** estudaram a codeposição de ZnFe em soluções de sulfato e determinaram a morfologia e a composição das fases obtidas das camadas. De acordo com HANSEN **[80]** as seguintes fases podem existir numa liga ZnFe: α e γ que correspondem à solução sólida de Zn em Fe ($\approx$ 4,5 % máx.), Γ e Γ_1 ($FeZn_3$, Fe_3Zn_{10} ou Fe_5Zn_{21}), δ e δ_1 ($FeZn_7$, $FeZn_{10}$,), ζ ($FeZn_{13}$) e η que é a solução sólida de Fe em Zn (< 0,02 %). O grande número de fases torna complexa a sua identificação em camadas eletrodepositadas. Além disso, a composição das fases nas camadas de ZnFe nem sempre corresponde às previstas pelo equilíbrio térmico **[107,108]** e possuem estruturas metaestáveis, com as fases individuais coexistindo numa larga faixa de composição da liga **[104,109-111]**.

De acordo com KONDO *et al.* **[104]**, a morfologia das camadas é basicamente determinada pela sua composição e pela estrutura dos cristais que a compõem. Finas lâminas hexagonais de fase η se formam quando os teores de Zn são superiores a 87% (at%). Depósitos com 73-87% Zn apresentam as fases η e Γ; as lâminas de η ficam mais espessas e tornam-se piramidais. Teores de Zn menores possuem menos η e também apresentam Γ_1 e Γ. Os depósitos tornam-se granulares e o tamanho de grão diminui **[112]**. Teores de Zn inferiores a 62% contém α e os depósitos apresentam partículas cúbicas de tamanho de grão ainda menor. OHMORI *et al.* **[113]** acrescentaram que, nos estágios iniciais da eletrodeposição, a camada constitui de cristais de fase η em forma de lamelas e a morfologia final do filme é determinada pelas camadas subseqüentemente formadas. Por outro lado, YANPING e JIXUN **[109]** observaram uma morfologia lamelar em camadas com 16-18% Fe e propõem que Zn e Fe se depositam periodicamente de acordo com o modelo de YAN *et al.* **[96,97]** para o ZnCo. Com o aumento da polarização essa estrutura torna-se mais notável.

Do exposto acima, pode-se ressaltar, a título de sumário, que as teorias encontradas na literatura, para o mecanismo de codeposição anômala das ligas de Zn com *Me*, podem ser divididas em dois grupos principais, a exemplo do que foi destacado por FABRI MIRANDA **[10]**. O primeiro grupo compreende os modelos que consideram a alcalinização da interface substrato/solução e conseqüente formação de $Zn(OH)_2$, de maneira contínua ou periódica, como a origem da processo anômalo **[8,52-57,89,96,97]**. No entanto, esta teoria não é capaz de explicar particularidades do processo de codeposição anômala, tais como a inibição da deposição de *Me* mesmo na região normal **[78]** quando a alcalinização da superfície não é suficiente para a precipitação de $Zn(OH)_2$. Também não justifica a despolarização da redução do Ni durante a eletrodeposição de liga ZnNi com o aumento do pH. Além disso, as altas eficiências de deposição metálica obtidas durante a codeposição anômala não garantem a alcalinização permanente da superfície exigida pelos mecanismos **[10,63]**.

No segundo grupo podem ser incluídas as teorias que consideram a UPD do Zn, envolvendo ou não a formação de fases ricas nesse metal **[13,72,74,78,87,99]**, e as diferenças entre os parâmetros cinéticos das reações de redução de Zn e de *Me* **[59, 68,69,71]**. Essas teorias são incapazes de prever a transição da codeposição normal para anômala, por considerarem unicamente os fatores cinéticos e desprezarem a existência da alcalinização da interface. Além disso, considerando-se o fato de que através de UPD se obtém apenas de uma monocamada, algumas dessas teorias também não explicam os altos teores de Zn obtidos nos depósitos.

A partir dessa discussão, podemos concluir que as controvérsias existentes na literatura quanto ao mecanismo envolvido na codeposição anômala deixam margens a muitas dúvidas. Por essa razão, outras propostas têm surgido visando o estabelecimento de um mecanismo que melhor descreva esse fenômeno. A seguir, discutiremos a abordagem que trata da interpretação de etapas elementares participantes do processo através da técnica de impedância eletroquímica.

II.6) UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA NO ESTUDO DO MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO

II.6.A) Considerações Teóricas: A Eletrodeposição de Metais

A eletrocristalização de metais consiste de diversas etapas desde o transporte dos cátions M^{z+} a partir do seio da solução até a incorporação do metal M na rede cristalina. A transferência de carga em múltiplas etapas, o transporte e a adsorção de íons, a nucleação e o crescimento de núcleos a partir dos íons adsorvidos são alguns dos processos envolvidos na eletrodeposição.

Segundo WIART **[58]**, através da técnica de impedância eletroquímica é possível se obter informações a respeito das etapas elementares envolvidas nos processos de eletrodeposição, tomando-se como base as constantes de tempo associadas a essas etapas. Na interpretação dos diagramas de impedância, uma das abordagens considera que o íon metálico se reduz na superfície e, através de difusão, esse átomo seria incorporado à rede cristalina. Essa incorporação se daria através de mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais e a competição entre esses mecanismos, em função do potencial, daria origem a uma variação na área ativa do eletrodo. ARMSTRONG *et al.* **[114]** mostraram que a nucleação e o crescimento fornecem diagramas de Nyquist com arcos distorcidos, que podem ser indutivos ou capacitivos, de acordo com seus respectivos potenciais de ativação.

A impedância eletroquímica pode também fornecer informações a respeito dos processos de nucleação e crescimento, bem como da influência de espécies inibidoras **[115]**. Neste sentido, fenômenos indutivos estariam associados ao processo de nucleação e fenômenos capacitivos, ao crescimento lateral dos cristais. Por outro lado, EPELBOIN *et al.* **[116]** indicam que a transferência de carga em múltiplas etapas pode também ocorrer na superfície do eletrodo através de intermediários adsorvidos que podem interagir com outras espécies inibidoras. O acoplamento entre as reações elementares e os processos de adsorção pode dar origem à relaxação das espécies adsorvidas que depende fortemente da composição do eletrólito, do potencial aplicado bem como das condições de transporte de massa **[117]**.

A eletrodeposição de Ni é um exemplo onde fortes interações de superfície ocorrem entre Ni^{++} e H^{+}. Essas interações, juntamente com a influência do ânion, podem ser detectadas pela técnica de impedância eletroquímica **[30-32]**. A Figura II.22 mostra o comportamento do eletrodo durante a eletrodeposição de Ni em meio de sulfato e cloreto. O arco indutivo em torno de 1 Hz, comum a ambos os sistemas, foi

atribuído por EPELBOIN e WIART **[30]** a um intermediário monovalente da forma ($NiOH_{ads}$) e o arco a mais baixas freqüências depende do tipo de ânion. Em meio de sulfato tem-se um arco capacitivo em torno de 3 mHz (diagrama C) que se define melhor com a diminuição do pH (diagrama A), refletindo o acoplamento entre as reduções de Ni^{++} e H^+. Em solução de cloreto prevalece a adsorção do ânion: um arco indutivo é atribuído a sua dessorção. Resultados e interpretação semelhantes foram apresentados recentemente por GÓMEZ *et al.* **[118]**. Dessa forma, EPELBOIN *et al.* **[31]** e CHASSAING *et al.* **[32]** propuseram o seguinte modelo reacional:

$$2(H^+ + e) \longrightarrow H_2 \qquad \text{(II.18)}$$

$$Ni^{II} + e \longrightarrow Ni^{I}_{ads} \qquad \text{(II.19)}$$

$$Ni^{I}_{ads} + e \longrightarrow Ni \qquad \text{(II.20)}$$

$$Ni^{II} + Ni^{I}_{ads} + 2e \longrightarrow Ni + Ni^{I}_{ads} \qquad \text{(II.21)}$$

onde o "ad-íon" Ni^{I}_{ads} age como intermediário consumido na reação II.20 e como catalisador associado à propagação de sítios na reação II.21. Um outro adsorbato H^{*}_{ads}, formado na presença de Ni^{I}_{ads}, é consumido por recombinação ou inclusão:

$$Ni^{I}_{ads} + H^+ + e \longrightarrow Ni^{I}_{ads} + H^{*}_{ads} \qquad \text{(II.22)}$$

$$2\,H^{*}_{ads} \longrightarrow H_2 \qquad \text{(II.23)}$$

$$Ni^{I}_{ads} + H^{*}_{ads} + e \longrightarrow Ni + H_{incluso} \qquad \text{(II.24)}$$

Em meio de cloreto o arco indutivo representa o acoplamento entre as reações II.18-II.21 e a lenta adsorção do ânion A^- na inibição da deposição de Ni **[32]** sobre átomos de Ni e sobre (Ni^{I}_{ads}):

$$Ni + A^- + e \rightleftarrows NiA_{ads} + e \qquad \text{(II.25)}$$

$$Ni^{I}_{ads} + A^- \longrightarrow NiA_{ads} \qquad \text{(II.26)}$$

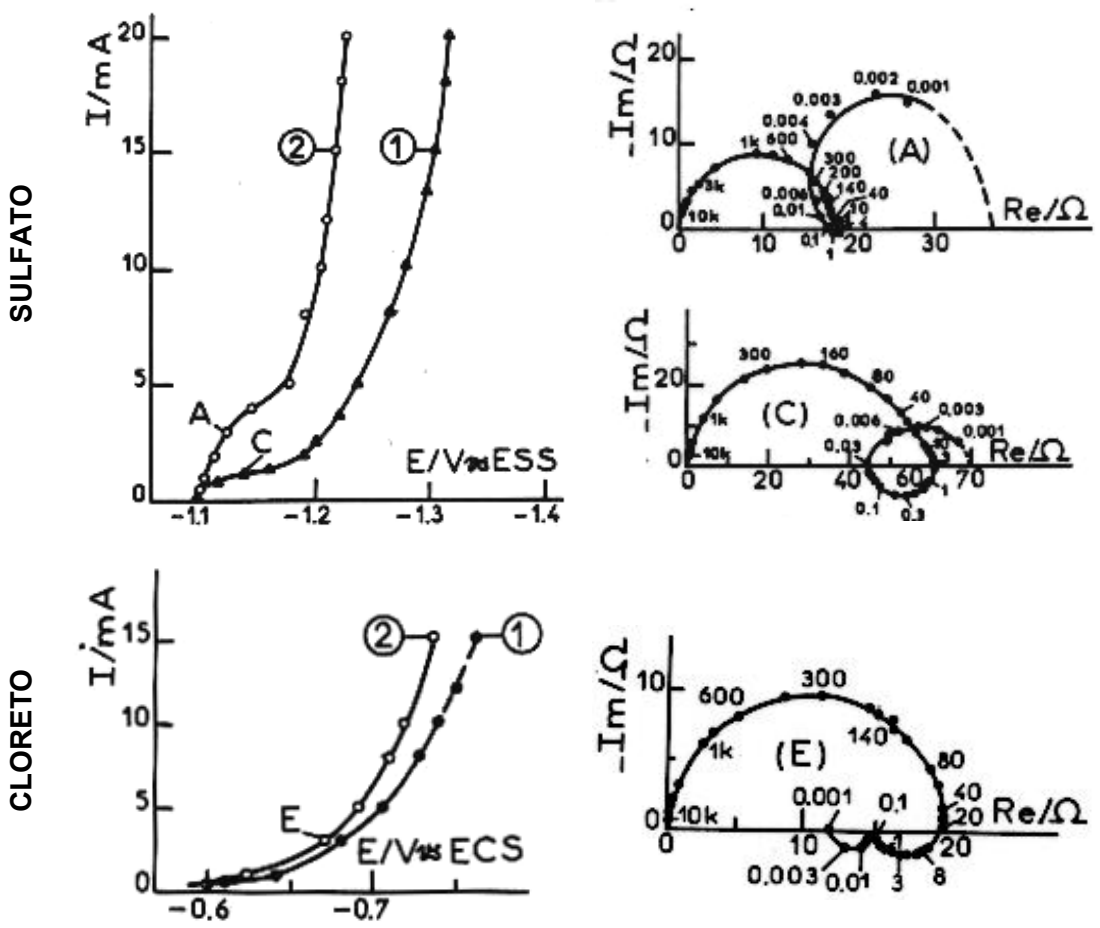


Figura II.22 – Curvas de polarização catódicas em solução 1.22M Ni^{++} a pH 3 (curvas 1) e 1,5 (curvas 2); Diagramas de impedância nos pontos marcados nas respectivas curvas. (freqüências em Hz). **[58]**

Por outro lado, para se explicar os múltiplos estados estacionários e as constantes de tempo observados durante a eletrodeposição de Zn **[119-121]**, é necessário considerar não só as interações de espécies adsorvidas, mas também os processos de nucleação e crescimento que dão origem à relaxação de superfície.

A Figura II.23(a) mostra as curvas de polarização galvanostáticas obtidas por EPELBOIN *et al* .**[119,120]** para o Zn em solução de sulfato. Verifica-se que a pH = 4,3 a curva tem a forma de "S" e foi associada à existência de múltiplos estados estacionários. A diminuição do pH elimina esse fenômeno e desloca a curva para potenciais mais catódicos. Com base nas teorias da cinética homogênea, onde a ocorrência de múltiplos estados estacionários está ligada à existência de uma reação autocatalítica **[116]**, os autores propuseram o seguinte modelo:

$$H^+ + e \xrightarrow{K1} H_{ads} \quad \text{(II.27)}$$

$$H^+ + H_{ads} + e \xrightarrow{K2} H_2 \quad \text{(II.28)}$$

$$Zn^{++} + Zn^+_{ads} + e \underset{K-3}{\overset{K3}{\rightleftharpoons}} 2\,Zn^+_{ads} \quad \text{(II.29)}$$

$$Zn^+_{ads} + H_{ads} \xrightarrow{K4} H^+ + Zn \quad \text{(II.30)}$$

$$Zn^+_{ads} + e \xrightarrow{K5} Zn \quad \text{(II.31)}$$

$$Zn^{++} + H_{ads} + e \xrightarrow{K6} H_{ads} + Zn^+_{ads} \quad \text{(II.32)}$$

$$Zn + A^- \underset{K-7}{\overset{K7}{\rightleftharpoons}} ZnA_{ads} + e \quad \text{(II.33)}$$

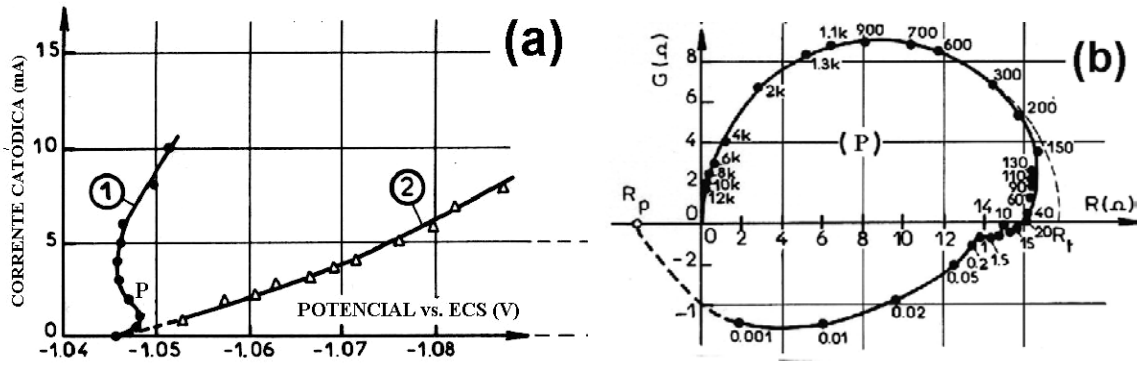


Figura II.23 – (a) Curvas de polarização catódicas galvanostáticas em 1M Na_2SO_4 + 1,5 M $ZnSO_4$ (EDR a 3000 rpm, 26°C): curvas (1), pH=4,3 e (2), pH=2,0. (b) diagrama de impedância (ponto P). **[120]**

O íon Zn^{++} se adsorve a partir da reação autocatalítica II.29 e também da reação II.32, catalisada pelo H_{ads}, por meio do intermediário monovalente Zn^+_{ads}. O Zn é produzido a partir desse intermediário, química II.30 ou eletroquimicamente II.31. A reação II.33 representa a adsorção reversível do ânion A^-. O presente modelo prevê, portanto, três espécies adsorvidas, H_{ads}, Zn^+_{ads} e ZnA_{ads}, cujas relaxações dão origem às três constantes de tempo (Figura II.23(b)). A etapa autocatalítica do modelo pode prever os múltiplos estados estacionários observados nas curvas de polarização bem como o seu desaparecimento com a diminuição do pH, através da reação II.32.

Por outro lado, conforme já discutido, fenômenos indutivos em diagramas de impedância podem estar associados ao processo de nucleação, o qual garante uma permanente renovação dos sítios de crescimento como forma de expressar a relaxação de superfície **[114]**. Com o objetivo de caracterizar a cinética de eletrodo em função da morfologia dos depósitos de Zn, EPELBOIN *et al.* **[121]** propuseram que as reações ocorrem em sítios específicos da superfície do eletrodo. Partindo do modelo anterior, a espécie H_{ads} produzida na reação II.27, ocupa uma fração θ_1 da superfície e é consumida na reação II.28. A espécie Zn^{+}_{ads}, fracamente ligada ao metal, é capaz de se difundir na superfície, ocupando a fração θ_2 dos sítios correspondentes a imperfeições na rede cristalina. Nesses sítios ocorrem as reações II.29, II.30 e II.31, além da reação II.32', em substituição a II.32:

$$Zn^{++} + e \xrightarrow{K'6} Zn^{+}_{ads} \qquad \text{(II.32')}$$

As reações II.29, II.30 descrevem a incorporação dos "ad-íons" nos sítios de crescimento. Um novo intermediário foi proposto como sítios de crescimento, Zn^{*}, ocupando a fração θ_3. Tais sítios são regenerados através da reação de nucleação:

$$Zn^{+}_{ads} + e \xrightarrow{K'7} Zn^{*} \qquad \text{(II.33')}$$

que catalisa a reação:

$$Zn^{*} + Zn^{++} + 2e \xrightarrow{K8} Zn + Zn^{*} \qquad \text{(II.34)}$$

e, como alguns sítios perdem sua atividade:

$$Zn^{*} \xrightarrow{K9} Zn \qquad \text{(II.35)}$$

Com este modelo, os autores simularam os três arcos indutivos ligados à relaxação de θ_1, θ_2 e θ_3. O arco indutivo a mais baixas freqüências corresponde à lenta relaxação de θ_3, visto que as reações II.33' e II.35 são as mais lentas. Este modelo tem sido aplicado em trabalhos recentes com relativo sucesso **[122,123]**. No entanto, o modelo é falho em simular o efeito do pH já que a reação II.32 foi desconsiderada.

A partir desta discussão pode-se concluir que é difícil separar a abordagem ligada à noção de sítios de crescimento daquela que envolve espécies adsorvidas na interpretação dos diagramas de impedância. A utilização dos dois conceitos em conjunto permite uma melhor interpretação dos fenômenos. Além disso, a despeito da complexidade dos processos interfaciais envolvidos na eletrodeposição de metais, a

técnica de impedância eletroquímica foi capaz de distinguir as etapas elementares, permitindo o estabelecimento de modelos reacionais. Entretanto, poucos são os trabalhos encontrados na literatura, referentes à aplicação da técnica de impedância eletroquímica na elucidação do mecanismo de codeposição anômala.

II.6.B) O Caso da Codeposição Anômala

BAKER e WEST **[24,34]** aplicaram a técnica de impedância eletroquímica à eletrodeposição de NiFe. Como base de comparação, um estudo experimental e teórico da eletrodeposição de Ni foi primeiramente realizado. Os diagramas obtidos e considerados similares aos de EPELBOIN e WIART **[28]**, constam de apenas um arco indutivo na região de baixas freqüências. Contudo, como já vimos no item II.6.A, existem fenômenos a mais baixas freqüências e sua natureza é função do ânion **[31,32,58]**. No entanto, desconsiderando esses fatos, BAKER e WEST **[24,34]** utilizaram um modelo extremamente simplificado para interpretar seus diagramas:

$$Ni(II) + e \longrightarrow Ni(I)_{ads} \qquad (II.36)$$

$$Ni(I)_{ads} + e \longrightarrow Ni \qquad (II.37)$$

Os autores consideraram então que a mudança do mecanismo pela presença de íons Fe^{++} na solução se traduz somente na dimensão do arco indutivo. Nesse sentido, toda a discussão é feita em função de variações de Rp e Rt. O modelo de adsorção competitiva de MATLOSZ **[22]** foi utilizado para interpretar e simular os resultados. As seguintes hipóteses foram consideradas: (a) a deposição de Ni é inibida por $Fe(I)_{ads}$, que compete por sítios na superfície com $Ni(I)_{ads}$; (b) somente a deposição de Fe é controlada por transporte de massa; (c) a cinética de codeposição é independente do hidrogênio. A simulação dos resultados foi insatisfatória, mesmo para os diagramas incompletos obtidos. Os autores atribuem o insucesso de seu modelo à hipótese de não participação do H no processo de adsorção e à escolha dos parâmetros cinéticos da redução de Fe^{++}. Tais fatos confirmam a maior complexidade não só dos diagramas de impedância como também do modelo reacional.

CHASSAING e WIART **[9]** estudaram o processo de eletrodeposição de ligas ZnNi em meio de cloreto através de medidas estacionárias e diagramas de impedância eletroquímica e propuseram o primeiro mecanismo coerente para a codeposição anômala. Observou-se que o aumento da concentração de íons Ni(II) no eletrólito

causa uma polarização nas curvas de polarização. Além disso, foi verificada uma maior inclinação da curva parcial do Zn quando comparada com a do Ni, o que justifica a diminuição dos teores de Ni na liga com o aumento do potencial.

Na Figura II.24 pode-se notar que o aumento do pH provoca uma despolarização nas curvas parciais do Zn e, especialmente, do Ni. Na mesma figura pode-se ver também que as curvas parciais do Zn e do Ni tornam-se mais próximas a pH=4,4, o que justificaria os altos teores de Ni das camadas. Estes fatos discordam do *HSM* **[8,52-57,89]**, segundo o qual o aumento do pH acentua a inibição da deposição do Ni. Por outro lado, FUKUSHIMA *et al.* **[54]** mostraram que o efeito do pH sobre a codeposição anômala em soluções de cloreto é reduzido.

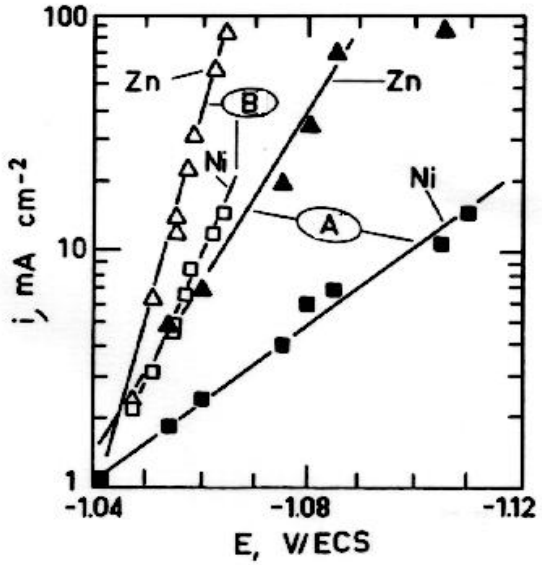


Figura II.24 – Efeito do pH nas curvas de polarização parciais de Zn e Ni. Eletrólito A, pH=2,0 e eletrólito B, pH=4,4. **[9]**

Resultados típicos de impedância eletroquímica encontram-se na Figura II.25. Comparando-se estes diagramas com o do Zn puro (Figura 23(b)), observa-se que o primeiro arco indutivo persiste mas sua freqüência aumenta com a polarização. A médias freqüências tem-se um arco capacitivo, específico do sistema ZnNi, que diminui com o aumento da polarização e com a diminuição da concentração de Ni(II), situações que levam à redução dos teores de Ni na liga. O segundo arco indutivo (40mHz) diminui com a polarização mas sua freqüência permanece constante.

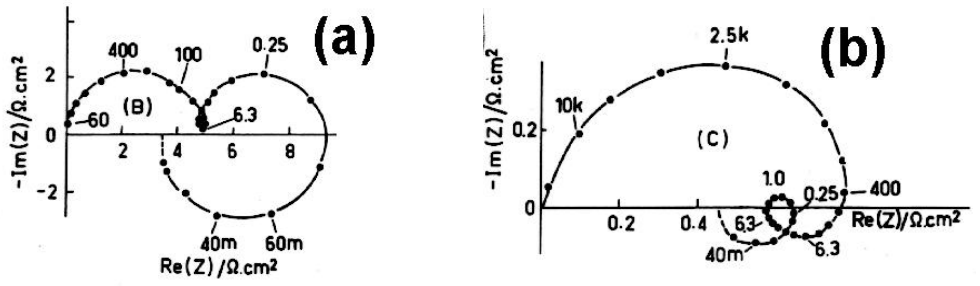


Figura II.25 – Diagramas de impedância obtidos durante a eletrodeposição em eletrólito com Ni(II)/Zn(II)=1,67 a baixas (a) e altas (b) polarizações; (teores de Ni na camada =22% e 12%, respectivamente) **[9]**

A interpretação desses processos faradaicos e sua dependência com o potencial e com a composição da solução foi dada por CHASSAING e WIART **[9]** em termos da presença de intermediários adsorvidos, bem como da dependência de sítios de crescimento com o potencial, de forma a conciliar as dependências experimentais e o fenômeno indutivo a baixíssimas freqüências. Assumindo que os sítios de crescimento são produzidos e inibidos aleatoriamente, sua população seria governada pelo balanço material entre nucleação e inibição, o qual daria origem a um fenômeno indutivo. Situação semelhante foi considerada para o Zn puro **[121]**, como já mencionado. Neste sentido, o modelo reacional proposto por CHASSAING e WIART **[9]** para o sistema ZnNi foi baseado no de EPELBOIN *et al.* **[121]**. Experimentalmente, observou-se que a presença de Zn(II) na solução inibe a redução de Ni(II) pela provável formação de $Zn(I)_{ads}$. Além disso, em analogia com o Zn, um outro adsorbato hidrogenado, ZnH^{+}_{ads}, inibiria a redução de Zn(II) e Ni(II). Este intermediário estaria fortemente adsorvido à superfície, cuja fração diminui com a polarização dando origem aos sítios ativos Zn^{*}. A redução do Zn(II) se daria nesses sítios via $Zn(I)_{ads}$:

$$Zn^{*} + Zn^{++} + 2e \longrightarrow Zn(I)_{ads} / Zn^{*} \qquad (II.38)$$

$$Zn(I)_{ads} / Zn^{*} \longrightarrow Zn + Zn^{*} \qquad (II.39)$$

Para a redução do Ni (II), o intermediário $(NiZn)^{+}_{ads}$ toma parte das reações:

$$Ni^{++} + Zn(I)_{ads} + 2e \longrightarrow (NiZn)^{+}_{ads} \qquad (II.40)$$

$$(NiZn)^{+}_{ads} + e \longrightarrow Ni + Zn \qquad (II.41)$$

$$Ni^{++} + (NiZn)^{+}_{ads} + 2e \longrightarrow (NiZn)^{+}_{ads} + Ni \quad (II.42)$$

$$(NiZn)^{+}_{ads} + Zn(I)_{ads} + 2e \longrightarrow (NiZn)_{incl} + Zn \quad (II.43)$$

O intermediário $(NiZn)^{+}_{ads}$ formado na reação II.40 pode se decompor (reação II.41) ou se incorporar à liga (reação II.43). Esta espécie também catalisa a redução de Ni(II) (reação II.42) e pode ser um precursor da fase α, rica em Ni. Por sua vez, a reação II.43 pode dar origem a uma fase γ, mais rica em Zn. A reação de redução do H foi considerada como total neste modelo para fins de simplificação. Por outro lado, o H^+ participa da lenta formação química do intermediário ZnH^{+}_{ads}:

$$Zn + H^+ \longrightarrow ZnH^{+}_{ads} \quad (II.44)$$

que se reduz produzindo o sítio ativo Zn^* :

$$ZnH^{+}_{ads} + H^+ + 2e \longrightarrow Zn^* + H_2 \quad (II.45)$$

Dessa forma, o primeiro arco indutivo é atribuído à deposição de Zn através da espécie $Zn(I)_{ads}$, cujo recobrimento aumenta com a polarização, o que justifica o aumento do teor de Zn na liga. O arco capacitivo a médias freqüências resulta da relaxação do recobrimento pela espécie $(ZnNi)^{+}_{ads}$, uma vez que a reação II.40 prevalece a baixas sobretensões. O consumo desse intermediário pela reação II.43 aumenta com a polarização, causando a diminuição do tamanho desse arco. O arco indutivo a baixas freqüências é atribuído à diminuição do recobrimento pelo ZnH^{+}_{ads}.

A simulação dos resultados mostrou que o mecanismo reacional implica em:

a) lento bloqueio da superfície pelo ZnH^{+}_{ads} que inibe a descarga de Zn(II) e Ni(II);

b) redução de Zn(II) através de duas etapas, ativada pelo potencial como um processo autocatalítico mas inibida pela redução competitiva de íons Ni(II);

c) redução de Ni(II), catalisada pelo intermediário misto $(NiZn)^{+}_{ads}$, com a formação de fases ricas em Ni a baixas polarizações e com predominância da redução de Zn a altas polarizações, bem como incorporação ao depósito.

Este modelo se contrapõe ao *HSM*, pois não considera intermediários do tipo $Zn(OH)_2$ como inibidor da deposição de Ni. Por outro lado, CHASSAING e WIART **[9]** reconhecem que seu modelo é deficiente na descrição do mecanismo na região de deposição normal, ou seja, quando a deposição do Ni prevalece. Em outras palavras,

seu modelo descreve unicamente a codeposição anômala de ZnNi. Além disso, o modelo também não prevê a transição normal–anômala. A baixas sobretensões a reação II.40 seria favorecida, produzindo $(NiZn)^{+}_{ads}$ que, através da reação II.42 catalisaria a deposição do Ni. Contudo, a formação do intermediário misto ocorre a partir da espécie $Zn(I)_{ads}$, que por sua vez exige que as reações II.38, II.44 e II.45 ocorram previamente, isto é, sejam cineticamente favoráveis a baixas sobretensões. Tais deficiências podem ter origem nas simplificações adotadas no modelo do Zn.

Com o objetivo de melhor descrever o mecanismo de codeposição anômala das ligas ZnNi, FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63,73]** desenvolveram um extenso trabalho experimental e, a partir dele, um novo modelo reacional para o sistema em questão. Os estudos foram realizados em eletrólitos de sulfato, com o uso de eletrodo de disco rotatório. As curvas de polarização mostraram que a deposição de Ni é fortemente inibida, enquanto que a do Zn é catalisada durante a formação da liga. Além disso, a redução do H^{+}, que predomina durante a deposição normal torna-se pouco importante a potenciais em que ocorre a deposição anômala. Na Figura II.26 têm-se as curvas de polarização potenciostáticas obtidas a dois valores de pH. Na região linear, as curvas se mostraram praticamente independentes do pH. Em solução de cloreto, no entanto, WU *et al.* **[71]** observaram um deslocamento dessa fração das curvas para potenciais menos catódicos, o que sugere uma despolarização da deposição da liga com aumento do pH. Nessa região os teores de Ni na liga diminuem com a polarização para ambos os valores de pH. Este comportamento também foi observado em meio de cloreto **[9,71]**, o que reflete uma cinética de deposição mais rápida do Zn a altas polarizações. A pH=1,5 a curva tem a forma de N, com um pico de corrente devido à evolução de H_2. Foram encontrados também teores importantes de enxofre na região onde a inclinação da curva é negativa (ponto B), ou seja, na região de transição normal-anômala. A pH=3 o pico de corrente praticamente desaparece e a deposição é anômala em toda a faixa de corrente estudada. O aumento de pH promoveu também altos teores de enxofre nas camadas. Na região linear das curvas os teores de Ni a pH=3 (pontos C' e D') são maiores do que a pH=1,5 (pontos C e D). Tais resultados confirmam os de CHASSAING e WIART **[9],** contrapondo-se ao *HSM.*

Outras observações experimentais são resumidas a seguir:

- O pico de corrente a pH=1,5 não é observado na eletrodeposição do Zn e pode ser atribuído ao início da codeposição de Ni. Comportamento semelhante foi verificado na eletro-recuperação de Zn na presença de impurezas de Ni **[123]**.

- A região linear das curvas de polarização foi independente da velocidade de rotação do eletrodo, indicando que o processo não é controlado por difusão.
- O teor de Ni na liga aumenta com a concentração de Ni^{++} no eletrólito.
- Íons cloreto na solução e o aumento da temperatura promovem a redução de H^+ a baixos potenciais, e da deposição da liga no domínio da codeposição anômala.

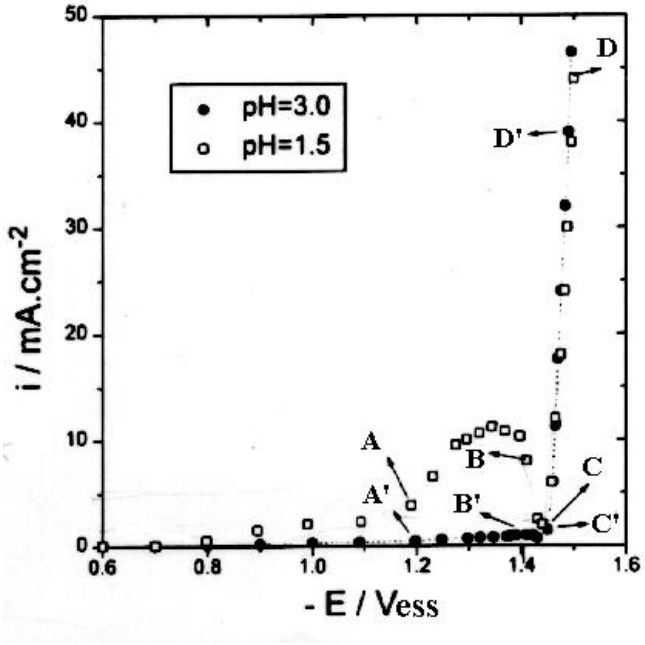


Figura II.26 – Influência do pH nas curvas de polarização catódicas de ZnNi em solução de sulfato. (A) Ni=75%; S=0,12%; (A') Ni=14%; S=13,5%; (B) Ni=40%; S=12%; (B') Ni=17%; S=14,7,5%; (C) Ni=19%; S=1,5%; (C') Ni=24%; S=1,4%; (D) Ni=8%; S=0,05%; (D') Ni=12%; S=0,08%.**[10,63]**

Os diagramas de impedância apresentados na Figura II.27 foram obtidos nos pontos assinalados na Figura II.26. O diagrama (a) é típico da região onde prevalecem a deposição normal e a evolução de H^+ e mostra dois arcos capacitivos. Com o aumento do pH, a freqüência do arco a 1Hz se tornou dez vezes menor, o que confirma sua relação com a redução de H^+. O diagrama (b) apresenta um arco capacitivo com Rp<0, em concordância com a inclinação negativa observada na curva de polarização. Esse fenômeno representa o bloqueio da evolução de H^+.

Os dois últimos diagramas da Figura II.27 mostram o comportamento típico da codeposição anômala. O arco capacitivo a 10 Hz no diagrama (c) desaparece em (d) e pode ser atribuído à deposição normal de Ni e à evolução de H_2, constituindo-se no elo da transição normal-anômala. O arco indutivo a médias freqüências em ambos os diagramas tem seu tamanho e freqüência característica aumentados com a

polarização. Em solução de cloreto **[9]** esse mesmo fenômeno foi atribuído à deposição de Zn. O arco capacitivo a 100mHz diminui com o aumento da polarização e pode estar relacionado ao teor de Ni na liga, também em analogia ao sistema em meio de cloreto. O arco a 10mHz foi associado ao ânion, uma vez que a sua natureza capacitiva muda para indutiva em meio de cloreto **[9]**. Por outro lado, os diagramas não se mostraram sensíveis à agitação ou a variações na relação Ni(II)/Zn(II).

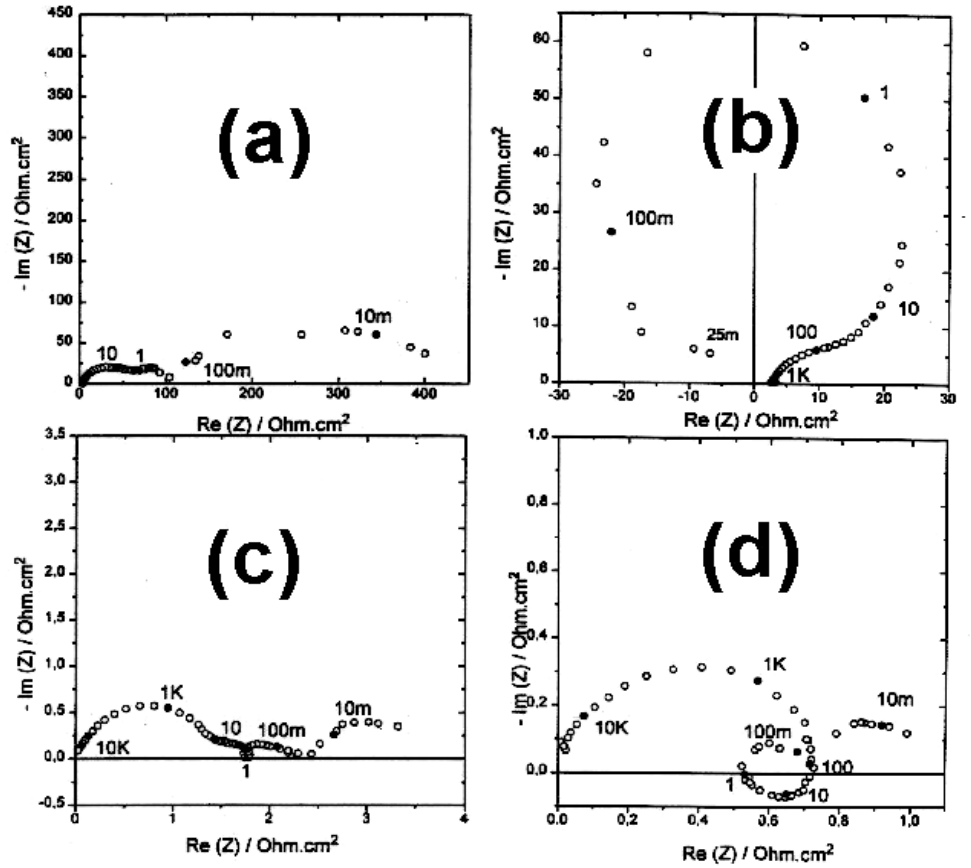


Figura II.27 – Diagramas de impedância em pontos marcados da Figura II.26. **[10,63]**

FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]** realizaram medidas de pH interfacial utilizando uma adaptação da montagem proposta por DELIGIANNI e ROMANKIW **[42]**. Neste sistema, uma malha de Au, mantida em contato com a extremidade chata de um eletrodo de pH permitia medir o pH do eletrólito retido na rede **[124]**. A pH=1,5 FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]** observaram um pico de alcalinização no mesmo potencial onde ocorria o pico de corrente nas curvas de polarização, conforme se vê na Figura II.28. Essa alcalinização não se mantém durante a codeposição anômala. Trabalhando com a solução a pH=3,0, o pH da interface se mostrou praticamente independente do potencial, com valores sempre próximos ao do máximo observado a pH=1,5.

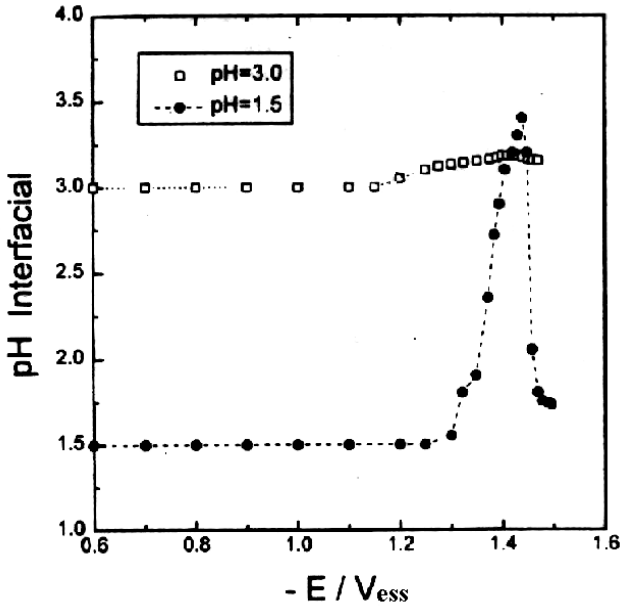


Figura II.28 – Dependência do potencial com o pH interfacial durante a codeposição de ZnNi em solução de sulfato. **[10,63]**

A partir destes resultados, FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]** fizeram um paralelo com os teores de enxofre nas camadas. Consideráveis teores de enxofre foram obtidos a pH=1,5 em potenciais próximos ao pico de alcalinização. Já a pH=3 teores de enxofre elevados ocorrem numa ampla faixa de potencial. Os autores sugerem então que a inclusão de enxofre é induzida pela alcalinização da interface e que a conjugação desses dois fenômenos representa a chave da transição normal/anômala.

Conforme já discutido, "ad-átomos" e "ad-íons" têm sido associados ao conceito de sítios ativos na eletrodeposição de Ni **[31,32]**, Zn **[120,121]** e ZnNi **[9]**. Neste último caso, $(ZnNi)^{+}_{ads}$ era considerado como intermediário e catalisador para a deposição do Ni. Os processos de relaxação observados nos diagramas da Figura II.28 dependem da polarização e do pH, sugerindo fortes interações entre a adsorção de H e as reações de redução de Zn^{++} e Ni^{++} **[10,63]**. O modelo reacional proposto por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]** foi então dividido em três regiões de potencial, de acordo com a predominância das reações:

- Baixas sobretensões: deposição normal e evolução de hidrogênio:

$$Ni^{++} + Zn + e \longrightarrow ZnNi^{+}_{ads} \qquad (II.46)$$

$$ZnNi^{+}_{ads} + Ni^{++} + 2e \longrightarrow ZnNi^{+}_{ads} + Ni(\alpha) \qquad (II.47)$$

$$ZnNi^{+}_{ads} + H^{+} + e \longrightarrow ZnNi^{+}_{ads} + H_{ads} \quad (II.48)$$

$$H_{ads} \longrightarrow H^{+} + e \quad (II.49)$$

$$H_{ads} + H^{+} + e \longrightarrow H_2 \quad (II.50)$$

- Região de Transição:

$$ZnNi^{+}_{ads} + Zn^{++} + e \longrightarrow 2Zn^{+}_{ads} + Ni \quad (II.51)$$

$$Zn/NiSO_4^{=}{}_{ads} + NiSO_4 \longrightarrow Zn/NiSO_4^{=}{}_{ads} + NiSO_{4,incl} \quad (II.52)$$

$$Zn^{+}_{ads} + Zn^{++} + 2OH^{-} \longrightarrow Zn^{+}_{ads} + Zn(OH)_{2,incl} \quad (II.53)$$

- Altas sobretensões: codeposição anômala:

$$Zn^{++} + e \longrightarrow Zn^{+}_{ads} \quad (II.54)$$

$$Zn^{+}_{ads} + e \longrightarrow Zn \quad (II.55)$$

$$Zn^{+}_{ads} + 8Zn^{++} + Ni^{++} + 18e \longrightarrow Zn^{+}_{ads} + Zn_8Ni(\delta) \quad (II.56)$$

$$Zn/NiSO_4^{=}{}_{ads} + Zn(Zn_8Ni) + HSO_4^{-} \longrightarrow Zn/NiSO_4^{=}{}_{ads} + ZnO_{inc} + H_2O + 2SO_3 + 2e \quad (II.57)$$

$$Zn^{+}_{ads} + NiSO_4 + 3e \longrightarrow Zn/NiSO_4^{=}{}_{ads} \quad (II.58)$$

$$Zn/NiSO_4^{=}{}_{ads} \longrightarrow Zn/Ni + SO_4^{=} \quad (II.59)$$

A baixas sobretensões, onde prevalece a redução de Ni^{++} e H^{+}, o intermediário $ZnNi^{++}_{ads}$ é produzido na reação II.46 e é precursor catalítico da formação da fase α na reação II.47, como no modelo de ZnNi em cloreto **[9]**. Além disso, essa espécie catalisa a adsorção do H (reação II.48) que é consumido pela evolução de H_2 (reação 50) ou pode se dessorver pela reação II.49, o que expressa a reversibilidade do processo. As reações II.54 e II.55 podem também ocorrer a taxas muito reduzidas.

Na região de transição, $ZnNi^{+}_{ads}$ é consumido na reação II.51, produzindo Zn^{+}_{ads} e Ni metálico, diminuindo a taxa de evolução de H_2, o que justifica a queda de corrente

nas curvas de polarização, e aumentando os teores de Zn na liga. As reações II.52 e II.53 são favorecidas pela redução de H^+, a que desloca o equilíbrio:

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^= \qquad (II.60)$$

em favor da formação de $SO_4^=$. A reação II.52 gera uma fase contendo sulfato ($NiSO_{4,incl}$), precursora na codeposição anômala. ZOUARI *et al*. **[125]** também consideraram que o $ZnSO_4$ pode estar parcialmente dissociado nas soluções eletrolíticas e incorporado aos depósitos de Zn. Por outro lado, a reação II.51 pode ser considerada como originária da codeposição anômala, uma vez que transforma $ZnNi^+_{ads}$ em Zn^+_{ads}, promovendo a formação de camadas ricas em Zn.

A altas polarizações, a espécie Zn^+_{ads} é consumida na reação II.55 e atua como catalisador na reação II.56, produzindo a fase δ (Zn_8Ni), rica em Zn. A deposição do Zn na fase δ ocorre a potenciais mais positivos que seu potencial de equilíbrio e pode ser re-oxidado (reação II.57). A produção de ZnO_{incl} foi também relatada para o caso do ZnCo **[96,97]**. Apesar da semelhança entre este modelo e o proposto para eletrólitos de cloreto, algumas diferenças devem ser destacadas. A natureza de $ZnNi^+_{ads}$ e Zn^+_{ads} é provavelmente diferente, devido à formação de complexos naquela solução. É possível que a formação de $ZnNi^+_{ads}$ ocorra a potenciais diferentes nas duas soluções, uma vez que em eletrólitos de sulfato os íons Ni^{++} parecem catalisar a deposição de Zn, ao passo que, em cloreto, esses íons inibem a deposição de Zn **[9]**.

O modelo proposto por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]** permitiu a simulação semiquantitativa dos resultados experimentais. O cálculo dos recobrimentos dos intermediários em função do potencial encontra-se na Figura II.29. Os autores destacam que, na região de deposição normal (E>-1,35 V_{ess}) o eletrodo é recoberto por $ZnNi^+_{ads}$ e H_{ads}. Com o aumento da polarização esses recobrimentos diminuem,, deixando espaço para Zn^+_{ads} e $Zn/NiSO_4^=$ se desenvolverem. Dessa maneira, o mínimo de densidade de corrente observado nas curvas de polarização resulta da coexistência da evolução de H_2 e da oxidação do Zn (reação II.57), assemelhando-se a um processo de corrosão da fase δ rica em Zn.

Esse cálculo permitiu a interpretação dos diagramas de impedância (Figura II.27). No ponto (a) os arcos capacitivos em $\approx$10 Hz e 10mHz refletem a relaxação dos recobrimentos por H_{ads} e $ZnNi^+_{ads}$, respectivamente. No diagrama (b) o arco capacitivo com Rp negativa é devido à diminuição do recobrimento pelo $ZnNi^+_{ads}$, reduzindo a taxa de evolução de H_2. Nos diagramas obtidos na região de deposição anômala, (c) e (d), o arco indutivo é associado à relaxação de Zn^+_{ads}, cuja evolução com o potencial

está de acordo com o aumento dos teores de Zn na liga. Os dois arcos capacitivos são devidos aos recobrimentos por $ZnNi^{+}_{ads}$ e $Zn/NiSO_4^{=}{}_{ads}$, respectivamente.

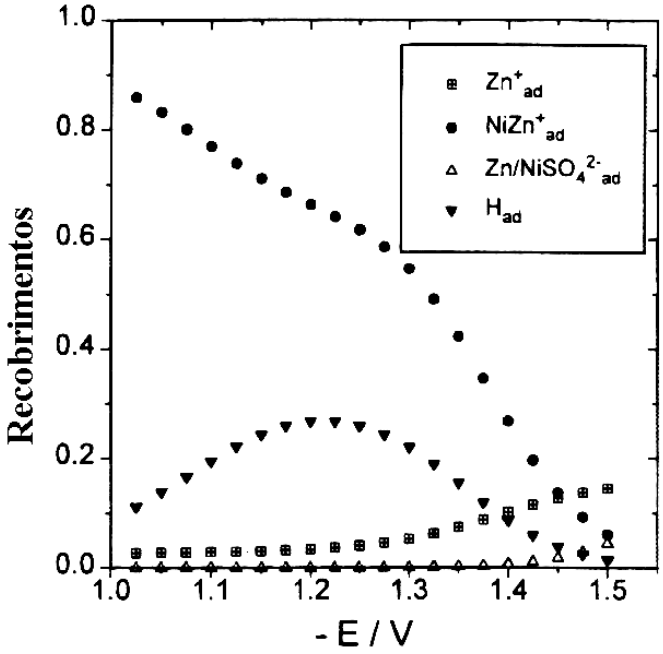


Figura II.29 – Dependência dos recobrimentos pelas espécies intermediárias com o potencial. **[73]**

Com base no exposto, FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]** sugerem que a origem da codeposição anômala está ligada à alcalinização da interface eletrodo/eletrólito como forma de promover a deposição de uma fase contendo enxofre. Essa fase bloqueia a superfície preexistente rica em Ni, diminuindo a taxa de redução de H^{+}. A codeposição anômala então se estabelece, produzindo a fase Zn_8Ni. Entretanto, esse processo não ocorre mediante alcalinização permanente da interface, em contraposição ao *HSM.*

O modelo apresentado por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]** foi capaz de descrever de maneira mais completa a eletrodeposição de ligas ZnNi não só na região anômala, como também na região de codeposição normal, esta última pouco evidenciada pelo modelo de CHASSAING e WIART **[9]**. Contudo, o mecanismo proposto por aqueles autores ainda permite alguns questionamentos. A formação do intermediário misto $ZnNi^{+}_{ads}$ através da reação II.46, precursor da fase Ni(α) a baixas polarizações (reação II.47), implica na formação ou existência prévia de Zn na superfície. O modelo não apresenta uma justificativa satisfatória para essa provável UPD do Zn. Um outro ponto que merece ser discutido diz respeito à fase contendo enxofre, produzida a partir de $Zn/NiSO^{=}_{4\ ads}$ através da reação II.52, como

conseqüência da alcalinização da superfície. A necessidade da existência dessa fase como precursora da codeposição anômala particulariza o mecanismo para o caso de soluções de sulfato, uma vez que não é capaz de explicar o processo em soluções de cloreto.

A revisão bibliográfica aqui apresentada permitiu verificar que, apesar da grande importância de que se reveste o processo de codeposição anômala, não existe ainda um consenso no que se refere ao mecanismo envolvido. Nesse sentido, uma proposta de mecanismo mais geral que permita descrever não só o processo em si, mas especialmente a transição normal/anômala das ligas de Zn com *Me*, ainda é uma lacuna na literatura.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos experimentais empregados no desenvolvimento deste trabalho. Os ensaios realizados podem ser divididos em quatro grupos:

a) ensaios estacionários (curvas de polarização potenciostáticas e galvanostáticas, totais e parciais);

b) ensaios não estacionários (medidas de impedância eletroquímica);

c) medidas de pH na interface eletrodo/eletrólito ;

d) análise química e, no caso de ligas somente, análise morfológica (EDS/MEV) e determinação das fases que constituíam as camadas (Raios-X).

O meio eletrolítico selecionado para realização dos ensaios foi o de sulfato, embora o efeito do cloreto tenha sido também avaliado. Dessa forma, foram utilizadas soluções de sais simples de sulfato de Zn e/ou de Fe, sem a adição de qualquer outra substância, tais como aditivos, complexantes ou eletrólitos suporte. As concentrações dos eletrólitos foram selecionadas tendo-se como base a literatura discutida no capítulo anterior.

III.1) Soluções Eletrolíticas e Materiais

As soluções eletrolíticas empregadas no presente trabalho encontram-se discriminadas na Tabela III.1. Conforme se pode observar, para o estudo da eletrodeposição das ligas ZnFe foram empregadas três diferentes composições. Nessas soluções, a concentração de Fe^{++} foi mantida constante (0,9M), ao passo que para a de Zn^{++} utilizaram-se os valores de 0,1, 0,25 e 0,4M, os quais resultaram em relações Fe^{++}/Zn^{++}, em massa, de 7,7, 3,08 e 1,93, respectivamente. Os respectivos valores de CRL (Linha de Referência de Composição) corresponderam a 88,5, 75, e

66% em peso. Para efeito de avaliação da influência do ânion, a solução 3 foi modificada pela substituição de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ por $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e $ZnCl_2$, respectivamente, mantendo-se as mesmas relações de concentração molar. As soluções utilizadas para o estudo da eletrodeposição individual de Fe e Zn também se encontram na Tabela III.1, identificadas como soluções 1 e 5, respectivamente, e tiveram como base a composição da solução 3. O efeito do ânion também foi avaliado sobre o processo de eletrodeposição do Fe. Neste caso, a solução 1 foi modificada pela substituição do sal de sulfato pelo de cloreto citado acima, mantendo-se a mesma concentração molar de Fe^{++} da solução 1.

Tabela III.1: Composição das Soluções Eletrolíticas

Solução	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (M)	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (M)	Fe^{++} (g/l)	Zn^{++} (g/l)	Fe^{++}/Zn^{++}	CRL(*) (%)
1(**)	0,9	-	50,4	-	-	-
2	0,9	0,1	50,4	6,54	7,70	88,5
3(***)	0,9	0,25	50,4	16,35	3,08	75,5
4	0,9	0,4	50,4	26,16	1,93	66
5	-	0,25	-	16,35	-	-

(*) CRL (Linha de Referência de Composição) = ($[Fe^{++}]/([Fe^{++}] + [Zn^{++}])$) x 100, em peso)

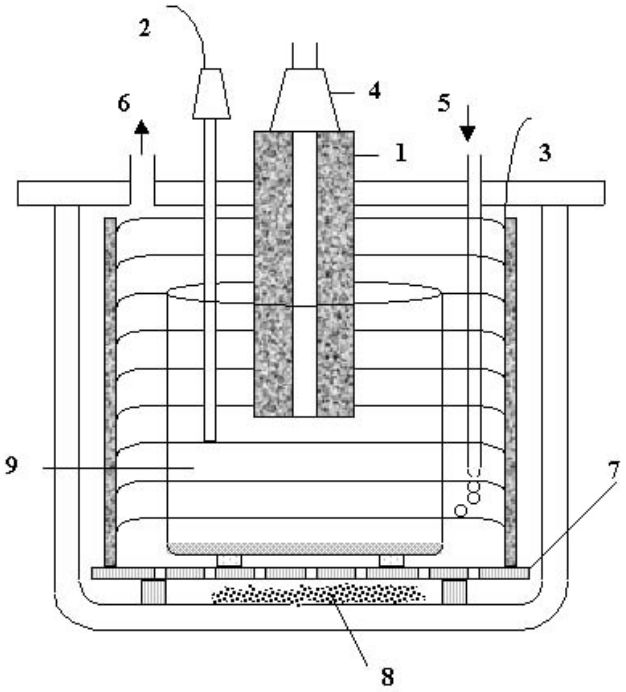
(**) Solução 1': $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,9 M.

(**) Solução 3': $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,9 M + $ZnCl_2$ 0,25 M, CRL=75,5.

Trabalhou-se a pH 3,0 na maioria dos ensaios e, em alguns casos, para efeito do estudo da influência do pH no processo de deposição de Fe e da liga ZnFe, também nos valores de 1,5 e 5,0. Os valores de pH foram ajustados com adições de soluções de H_2SO_4, cujas concentrações eram idênticas às de $SO_4^{=}$ da solução eletrolítica em questão. Nas soluções de cloreto, empregou-se o HCl com a mesma metodologia. Todas as soluções foram preparadas com água bidestilada e reagentes

P.A. (MERCK). As soluções contendo Fe^{++} foram sempre preparadas com a água previamente desaerada com N_2 e a seguir transferidas para a célula eletroquímica, igualmente desaerada. Esse procedimento foi importante para impedir a oxidação de Fe^{++} a Fe^{+++}

A célula de trabalho utilizada foi do tipo convencional a três eletrodos com entrada e saída de gás, conforme apresentado esquematicamente na Figura II.1. Como eletrodo de trabalho foi empregado um eletrodo de disco rotatório de platina, cujo diâmetro era de 0,5 cm, fornecendo uma área ativa de 0,2 cm^2. Para a realização dos ensaios a superfície desse eletrodo era preparada através de rápido polimento em lixa de granulação 1500, lavada com água destilada, decapada por 30 seg em HNO_3 30% e novamente lavada com água bidestilada. Como contra eletrodo, utilizou-se uma tela cilíndrica de platina, a qual proporcionava uma grande área superficial. O eletrodo de referência empregado foi o de sulfato mercuroso saturado (ESS) para as soluções de sulfato e de calomelano saturado (ECS) para o caso de soluções de cloreto, ambos fabricados em nosso laboratório. Todos os valores de potencial serão doravante apresentados em relação ao ESS.



1. Eletrodo de trabalho (EDR de Pt)
2. Eletrodo de referência (ESS/ECS)
3. Contra-eletrodo (malha de Pt)
4. Encaixe de pinça cônica para conexão ao motor
5. Borbulhador de gás (N_2)
6. Saída de gás.
7. Placa separadora de acrílico perfurado
8. Pó de Ferro
9. Placa porosa de vidro

Figura III.1 – Configuração esquemática da célula eletrolítica utilizada nos ensaios eletroquímicos.

Os ensaios foram sempre conduzidos à temperatura ambiente e em célula de vidro fechada e desaerada com N_2. Adicionalmente, com o objetivo de garantir a estabilidade dos íons Fe^{++} nas soluções em que estavam presentes, cobriu-se o fundo da célula com uma camada de Fe em pó (1g / 0,1 l de solução) e trabalhou-se com um separador de placa porosa, de maneira a manter separados o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. O pó de Fe era mantido separado do contra-eletrodo e da placa porosa por uma outra placa separadora de acrílico perfurada, conforme mostrado na Figura III.1. No caso da solução 5, o pó de Fe não estava presente, porém a célula e a solução eram igualmente desaeradas com N_2. A estabilidade das soluções era verificada através da avaliação da reprodutibilidade do potencial do eletrodo de Pt a circuito aberto para cada composição de eletrólito, bem como da própria estabilidade do pH da solução.

III.2) Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos consistiram na obtenção de curvas de polarização e de diagramas de impedância em modo potenciostático e galvanostático. Para tal, foram utilizados um potenciostato OMNIMETRA mod. PG19 e um analisador de resposta de freqüência SOLARTRON SI1254, fabricado pela Schlumberger, este último acoplado a um computador PC-486. Na realização das medidas de impedância foi empregado como gerenciador o programa AMI, desenvolvido em nosso laboratório, o qual usa como ferramenta o LABVIEW®. Os sinais de resposta eram filtrados com o auxílio de um filtro KEMO mod.VBF-8, em modo passa baixa, que podiam ser visualizados com o auxílio de um osciloscópio TEKTRONIX 60 MHz mod. TDS-210. O eletrodo rotatório (motor + controlador de velocidade) utilizado, fabricado pela Asservissement Eletronique, sob licença do CNRS/França, nos permitiu trabalhar com a velocidade de rotação do eletrodo de disco (EDR) de platina de 500 rpm. A Figura III.2 mostra um desenho esquemático da montagem utilizada na obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica.

As curvas de polarização potenciostáticas e galvanostáticas foram obtidas manualmente, partindo-se do potencial a circuito aberto, devidamente estabilizado, e polarizando-se o eletrodo de trabalho a valores crescentes de potencial ou corrente no sentido catódico, aguardando até a estabilização da resposta em corrente ou potencial, respectivamente. Os diagramas de impedância foram obtidos na faixa de freqüência de 40 kHz a 1,3mHz e o valor limite da impedância do eletrodo a altas

freqüências, correspondente à resistência do eletrólito (Re), foi utilizado para a correção da queda ôhmica em todas as curvas de polarização estacionárias. Para a realização das medidas de impedância, o eletrodo de trabalho era previamente polarizado nos valores de potencial ou corrente selecionados por no máximo 60 min, em função da estabilização dos sinais de resposta em corrente ou potencial, respectivamente, bem como dos valores de densidade de corrente/potencial empregados. Devido à complexidade experimental envolvida, todos os ensaios foram realizados pelo menos em duplicata para garantia da reprodutibilidade dos mesmos.

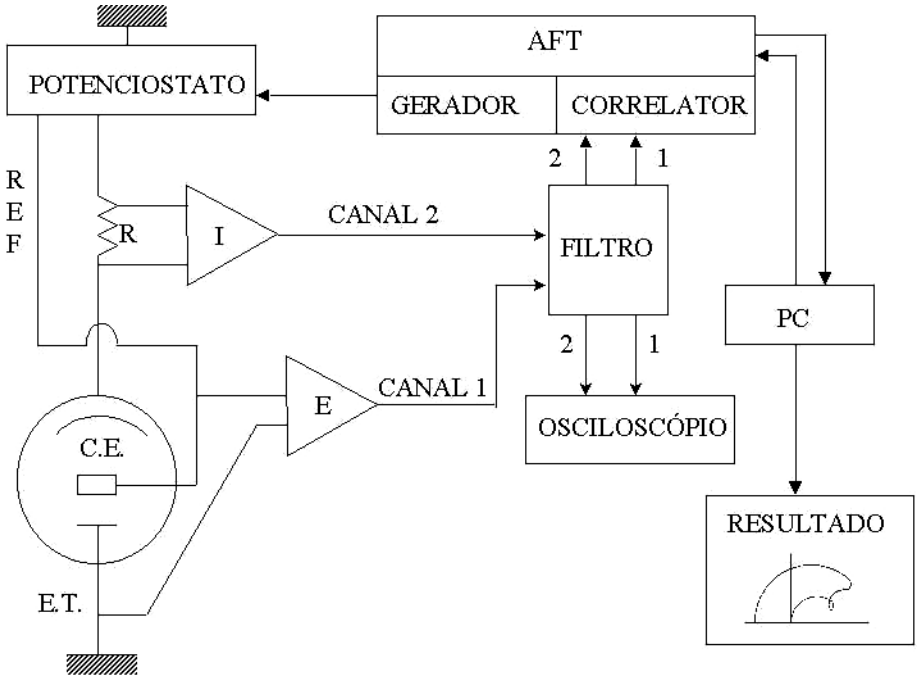


Figura III.2 – Desenho esquemático da montagem utilizada na obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica.

III.3) Medidas de pH na Interface Eletrodo/Eletrólito

Na discussão da literatura apresentada no Capítulo II ficou clara a importância da necessidade de se conhecer o pH na interface metal/solução. Em alguns dos casos citados, a técnica experimental utilizada consistia em posicionar um microeletrodo de Sb o mais próximo possível da superfície **[19,52,56,89]**, o que acabava provocando uma perturbação do fluxo e do campo de potencial/corrente no local da medida. No presente trabalho, empregou-se como eletrodo de trabalho uma montagem do tipo proposto por DELIGIANNI e ROMANKIW **[42]**, adaptado por DESLOUIS *et al.* **[124]** e

utilizado por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]** na investigação da codeposição de ZnNi. Como também mostrado no Capítulo II, este tipo de montagem permite que o pH interfacial seja medido sem interferências ao nível da superfície do eletrodo.

As medidas de pH na interface eletrodo/eletrólito foram efetuadas nas soluções especificadas na Tabela III.1 e com os mesmos procedimentos e configuração de célula indicados nos itens anteriores, a não ser pelo eletrodo de trabalho. Este eletrodo consistia numa tela de platina com 15 mm de diâmetro e 75 mesh, cujo fio tinha um diâmetro de 0,07 mm, perfazendo uma área aberta de 73%. Esta tela foi colocada em contato com a extremidade de um eletrodo de pH de fundo chato (Mettler Toledo, mod. Inlab 426) utilizando para isso uma peça de resina epóxi em forma de luva que se encaixava à parede do eletrodo de pH, conforme mostrado no detalhe da Figura III.3. O eletrodo de pH era conectado a um pH metro de forma a medir o pH da solução retida na malha da tela de platina. Essa montagem era fixa e a solução agitada com o auxílio de um agitador mecânico, de forma a manter constante pH no seio da solução. A velocidade de agitação foi mantida constante e igual a 250 rpm para todos os ensaios realizados. O pH da solução foi monitorado através de um eletrodo de pH convencional de vidro. Nessas condições o pH local e a corrente foram registradas simultaneamente à medida que o eletrodo era polarizado em modo potenciostático. O tempo de espera para a estabilização das medidas foi de 4 min para cada degrau de potencial. Estes experimentos foram realizados pelo menos em triplicata devido à complexidade dos resultados obtidos, como garantia da reprodutibilidade dos mesmos.

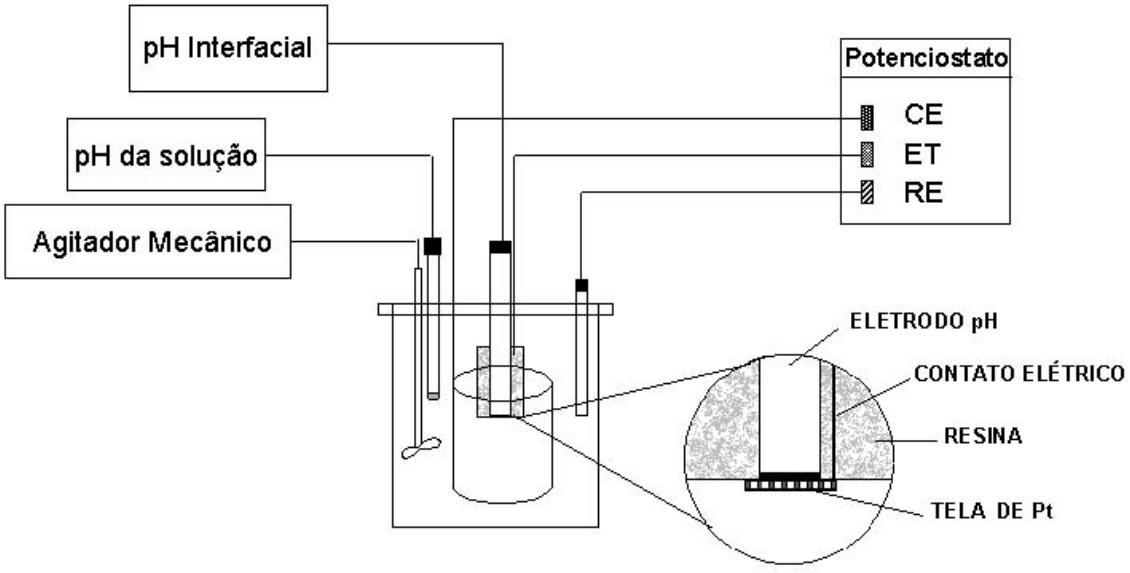


Figura III.3 – Montagem para medidas de pH na interface eletrodo/eletrólito.

III.4) Análises Química, Física e Morfológica

A remoção dos depósitos obtidos sobre o eletrodo de Pt foi realizada através de uma solução 1:1 HCl (MERCK – P.A.), preparada com água bidestilada. Para a determinação das massas de Zn e/ou Fe depositadas, as soluções resultantes da dissolução dos depósitos foram analisadas por espectrometria de plasma e/ou absorção atômica. Através dessas análises foi possível obter os valores das correntes parciais do Zn e do Fe durante a eletrodeposição da liga, utilizando-se para isso a Lei de Faraday.

Algumas camadas de liga ZnFe, obtidas em condições galvanostáticas, foram submetidas a análises morfológicas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar, através de espectroscopia de dispersão de energia (EDS), cujo sistema era acoplado ao microscópio de varredura. Para a determinação das fases presentes nas ligas ZnFe obtidas por eletrodeposição, utilizou-se um difratômetro de Raios-X de baixo ângulo. Na identificação das fases foram utilizadas cartas padrões da ASTM **[126]**. Todas essas análises foram desenvolvidas pela USIMINAS. Para a realização desta etapa experimental foram empregados eletrodos de disco rotatório confeccionados em aço ao carbono com 1,2 cm de diâmetro (1,13 cm^2). As camadas de liga eram obtidas na superfície desses eletrodos, previamente polidos até lixa 1500, lavados com água destilada e decapados em solução 15% HCl.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir do estudo do efeito do pH e da composição do eletrólito (concentração metálica e efeito do ânion) sobre a eletrodeposição de ligas ZnFe em meio de sulfato. Os ensaios foram realizados numa ampla faixa de potencial/corrente de maneira a permitir investigar os fenômenos relativos aos domínios de codeposição normal e anômala.

Optou-se inicialmente por caracterizar o comportamento individual da eletrodeposição de Fe, de maneira a permitir uma melhor interpretação dos resultados para o sistema ZnFe. Em seguida, realizaram-se ensaios igualmente para o sistema do Zn puro com o mesmo propósito, porém de maneira menos extensa, uma vez que, ao contrário do caso do Fe, o mecanismo de eletrodeposição do Zn já se encontra estabelecido na literatura, conforme apresentado no Capítulo II. Além disso, fez–se necessário investigar também o sistema na ausência de íons metálicos com o objetivo de melhor compreender o papel da reação de evolução de H_2 durante o processo de eletrodeposição em meio de sulfato. Dessa forma, primeiramente serão apresentados os resultados relativos à eletrodeposição de Fe e de Zn, o comportamento da solução de sulfato e, em seguida, os resultados referentes à eletrodeposição da liga ZnFe propriamente dita. A apresentação dos resultados será acompanhada de uma análise crítica dos mesmos à luz das teorias propostas na literatura e apresentadas no Capítulo II.

IV.1) ELETRODEPOSIÇÃO DE FERRO

IV.1.A) Ensaios Estacionários

Na Figura IV.1 podem ser vistas as curvas de polarização catódicas potenciostática e galvanostática típicas obtidas na solução 1 da Tabela III.1 a pH=3,0 e a 500 rpm de velocidade de rotação do eletrodo de trabalho. O potencial a circuito aberto da platina nessa solução é de aproximadamente –780 mV. Na curva

potenciostática, a polarização a partir desse potencial fez com que os valores de corrente aumentassem levemente até o potencial de aproximadamente –940 mV, permanecendo em um patamar até aproximadamente –1180 mV. A partir desse potencial a corrente sofreu uma pequena queda que se estendia até o potencial de –1360mV, conforme se pode ver no detalhe da Figura IV.1. Neste ponto ocorreu um aumento abrupto da corrente que passou a variar linearmente com o potencial. O comportamento observado na curva galvanostática foi idêntico ao descrito para a curva potenciostática, a não ser pela ausência do patamar de corrente, conforme se vê no mesmo detalhe da Figura IV.1. As curvas de polarização mostram que o processo de eletrodeposição de Fe em meio de sulfato possui controle potenciostático a baixas polarizações e galvanostático a altas polarizações. Observou-se também que a eletrodeposição de Fe basicamente se dá na região linear da curva, ou seja, na região de controle galvanostático. Na região não linear, onde o controle é potenciostático, prevalece a redução de H^+, conforme será discutido adiante.

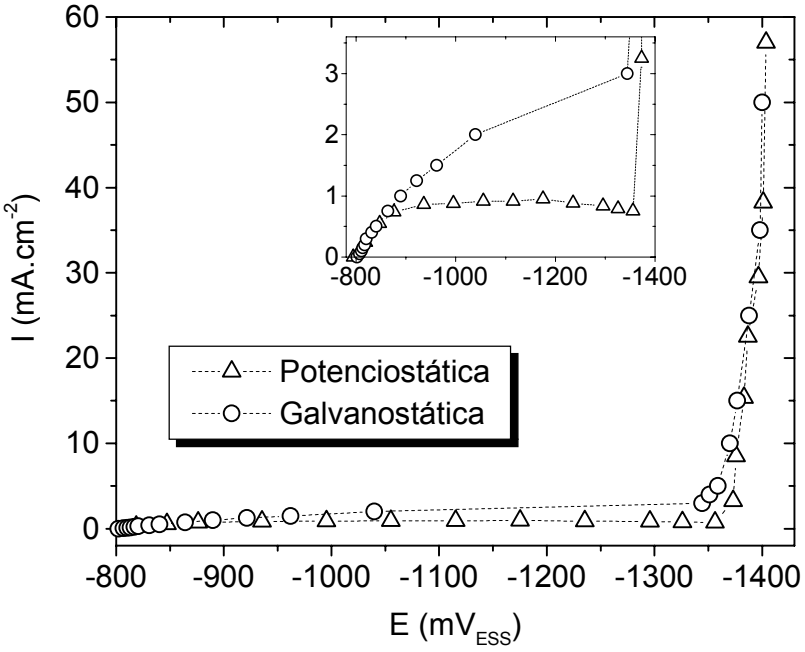


Figura IV.1 - Curvas de polarização catódica potenciostática e galvanostática típicas do EDR de Pt na solução 1 da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm.

O efeito do pH sobre a curva de polarização catódica potenciostática na solução 1 pode ser observado na Figura IV.2. Verifica-se que a diminuição do pH causa um aumento nos valores de corrente na região não linear onde, conforme veremos adiante, predomina a redução do H^+. Observa-se na curva a pH=1,5 que a corrente aumenta acentuadamente com o potencial a partir de –920 mV, apresentando

um máximo por volta de –1300 mV em seguida sofrendo uma queda até –1415 mV. Polarizações subseqüentes provocam um crescimento linear da corrente, semelhante ao caso da curva a pH= 3,0. Por outro lado, a pH=5,0, os valores de corrente permanecem muito baixos até o potencial de –1280 mV, a partir do qual a corrente passa igualmente a variar linearmente com o potencial. Esse comportamento é um indicativo de que a participação da reação de redução H^+ é importante nessa região de potencial, uma vez que as correntes foram influenciadas pela concentração de H^+ na solução. Além disso, observa-se na mesma figura que valores menores de pH deslocam as frações lineares das curva para potenciais mais catódicos, as quais se iniciam a –1280, -1360 e –1415 mV para os valores de pH=5,0, 3,0 e 1,5, respectivamente. Tendo em vista que, conforme veremos adiante, o início da região linear coincide com o potencial a partir do qual a eficiência de deposição metálica passa a ser significativa, podemos considerar que a diminuição do pH retarda a eletrodeposição de Fe como processo dominante. É importante ressaltar que a redução de Fe^{++} também ocorre antes da região linear, porém com rendimento bastante reduzido.

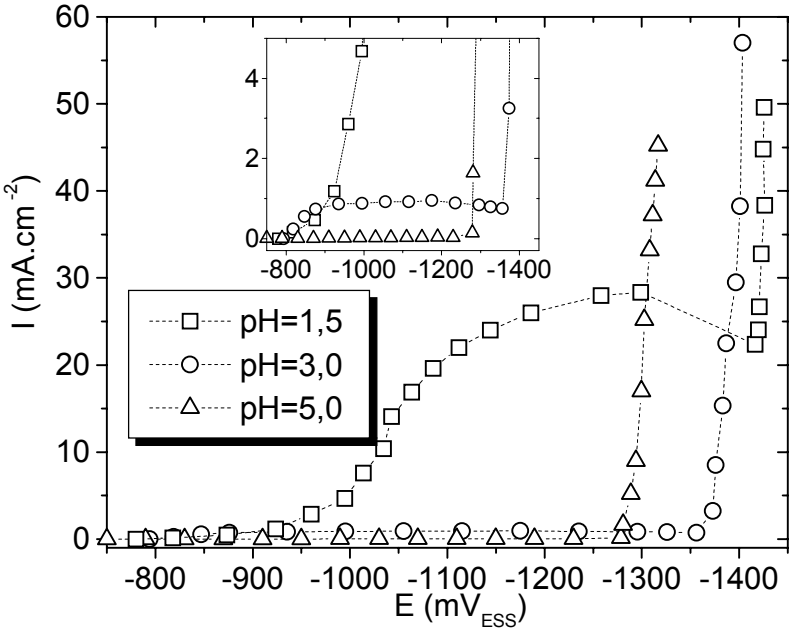


Figura IV.2 – Curvas de polarização catódica potenciostáticas na solução 1 da Tabela III.1, a 500 rpm, em três diferentes valores de pH.

Esse comportamento pode ser melhor visualizado com o auxílio das curvas de polarização galvanostáticas parciais para o Fe e para o H, obtidas a partir dos ensaios de eletrodeposição e apresentadas na Figura IV.3. Observa-se que, para pH=3,0 (Figura IV.3(a)), até o potencial de aproximadamente –1360 mV_{ESS} a reação de

redução do H^+ prevalece, o que se traduz em baixos rendimentos de deposição metálica (detalhe da Figura IV.3(a)). No entanto, a partir desse potencial (que corresponde a uma densidade de corrente total de aproximadamente 2 mA/cm^2) a curva parcial do H começa a se afastar da curva de corrente total, apresentando uma queda. Inversamente, a curva do Fe se aproxima e passa praticamente a se sobrepor à curva total. Nestas condições, o rendimento de deposição metálica fica próximo de 100%. Por outro lado, a pH=5,0 (Figura IV.3(b)), a curva parcial do Fe e a curva total estão sempre muito próximas e a curva do H apresenta sempre valores de corrente em torno de dez vezes menores que os do Fe. Além disso, o rendimento de deposição metálica é sempre muito elevado (detalhe da Figura IV.3-(b)). Este resultado mostra que, na faixa de potencial apresentada nesta figura, a reação de redução do Fe^{++} sempre prevalece a pH=5,0.

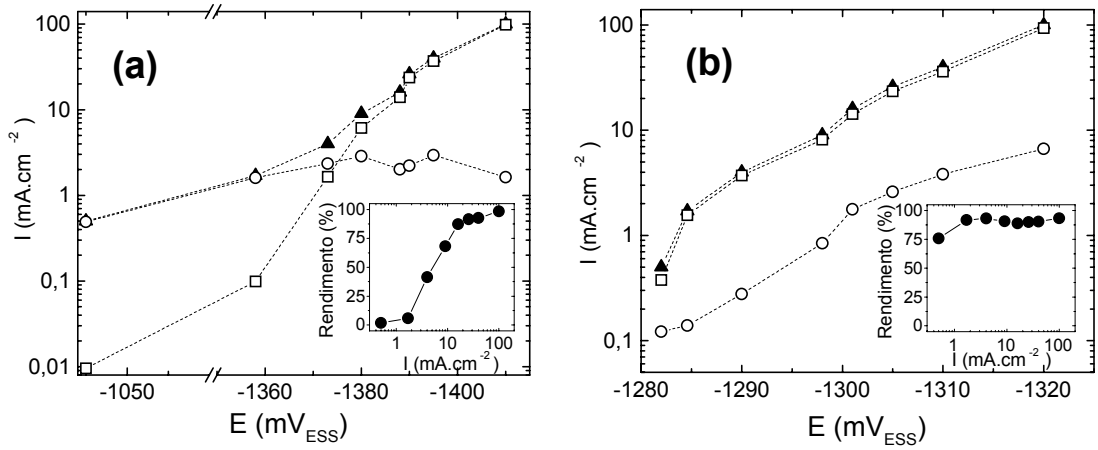


Figura IV.3 – Curvas de polarização galvanostáticas totais e parciais na solução 1, 500 rpm, a pH=3,0 (a) e pH=5,0 (b): ▲= I total; ○= I H_2 e □= I Fe. Em detalhe o rendimento correspondente à deposição metálica.

A Figura IV.4 mostra o efeito do ânion sobre a eletrodeposição de Fe. Observa-se uma considerável diminuição dos valores de corrente na região onde predomina a redução do H^+ em solução de cloreto com a mesma concentração molar de Fe^{++} ($FeCl_2{\cdot}4H_2O$ 0,9M) quando comparada com solução de sulfato. Este resultado pode estar associado a um efeito de adsorção do cloreto sobre a superfície do eletrodo de platina, provocando um bloqueio à descarga de H^+, ou mesmo ao efeito tamponante intrínseco das soluções de sulfato, devido ao equilíbrio:

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^= \qquad \text{(IV.1)}$$

Por outro lado, o tipo de ânion presente na solução não parece interferir no início da região onde a eletrodeposição de Fe ocorre de modo significativo. Pode-se observar que, em meio de cloreto, a região linear da curva, onde a deposição metálica passa a ocorrer com alto rendimento, também se inicia em torno de –1360 mV. No entanto, a maior inclinação da curva em meio de cloreto indica uma maior taxa de redução de Fe neste meio, para um dado valor de potencial.

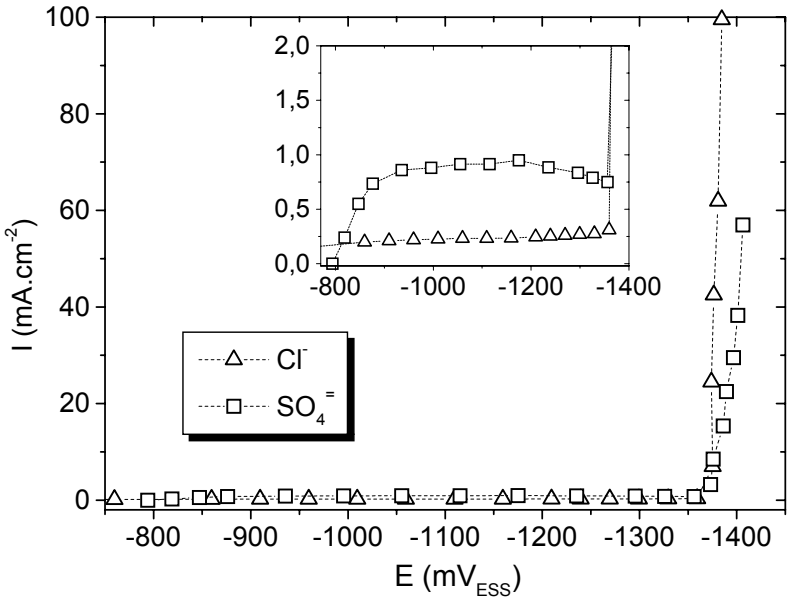


Figura IV.4 – Curvas de polarização catódica potenciostáticas em soluções de sulfato e cloreto contendo Fe^{++} 0,9M a 500 rpm, pH=3,0.

IV.1.B) Medidas de pH Interfacial

A eletrodeposição de alguns metais e ligas é muitas vezes acompanhada de evolução simultânea de H_2 e, como conseqüência, de uma elevação do pH na superfície catódica. Esse fenômeno afeta a reatividade local dos íons metálicos, uma vez que provoca algumas reações químicas, causando a produção de espécies solúveis e insolúveis. Dessa forma, a alcalinização na interface catodo/solução durante a eletrodeposição afeta ao mecanismo reacional envolvido, bem como a estrutura e propriedades dos depósitos obtidos. Conforme apresentado no Capítulo II, medidas de pH interfacial podem ser usadas para obter informações não só a respeito do processo de eletrodeposição, como também dos processos químicos interfaciais **[10,42,45,56,63,124]**. Como já discutido, a alcalinização da superfície se constitui numa das principais propostas para a origem da codeposição anômala. Com o objetivo de melhor compreender esses fenômenos durante o processo de codeposição de ligas

ZnFe, são necessárias informações a respeito dos processos de eletrodeposição individuais.

A Figura IV.5 mostra o comportamento do pH interfacial e da corrente durante a eletrodeposição de Fe em soluções de sulfato (solução 1) e de cloreto ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,9M) a pH=3,0. Em ambas as soluções observa-se inicialmente a alcalinização da superfície catódica na região não linear da curva de polarização, acompanhando o crescimento da corrente em função do potencial. Verifica-se também uma diminuição do pH local quando a corrente sofre uma queda somente na solução de sulfato. Os picos de pH local e corrente ocorrem no mesmo potencial nesta solução: em torno de –1200 mV (Figura IV.5(a)). É interessante destacar, em conformidade com a Figura IV.4, a menor alcalinização observada nessa região de potencial na solução de sulfato como resultado do efeito tamponante promovido pela equação IV.1.

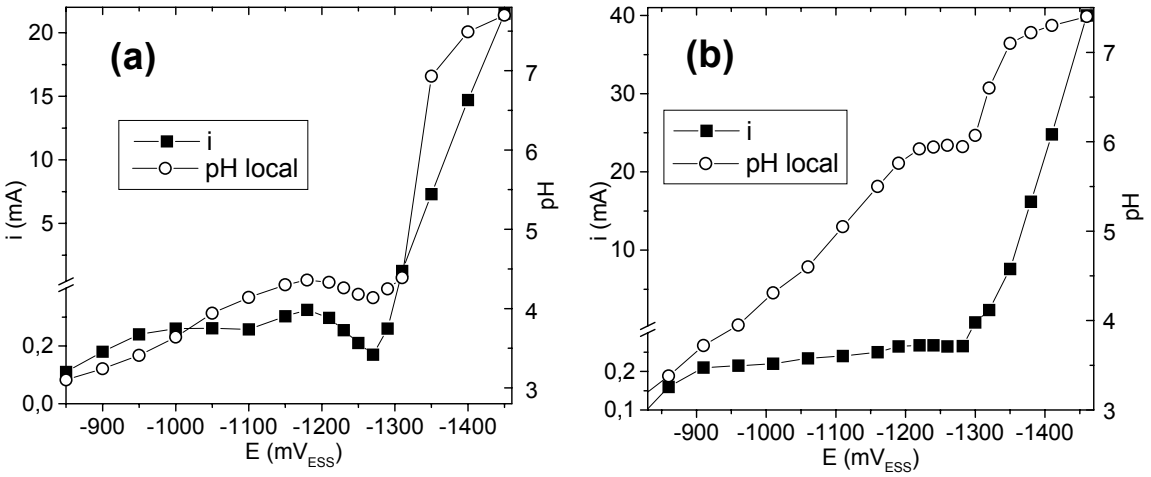


Figura IV.5 – Dependência do pH interfacial e da corrente com o potencial em soluções Fe^{++} 0,9 M de (a) sulfato e (b) cloreto.

Por outro lado, na região linear da curva, onde a deposição metálica passa a prevalecer com alta eficiência de corrente, verifica-se o aumento acentuado do pH local com o aumento da polarização. Este fato indica que o processo de eletrodeposição de Fe é acompanhado de um consumo simultâneo de H^+. Comportamento semelhante foi observado para a eletrodeposição de Ni **[43]**. Neste sentido e em analogia com o mecanismo de eletrodeposição de Ni apresentado por EPELBOIN *et al.* **[31]** as seguintes reações podem ser propostas:

$$Fe(II) + e \longrightarrow Fe(I)_{ads} \qquad (IV.2)$$

$$Fe(I)_{ads} + H^+ + e \longrightarrow Fe(I)_{ads} + H^*_{ads} \quad (IV.3)$$

$$2H^*_{ads} \longrightarrow H_2 \quad (IV.4)$$

$$Fe(I)_{ads} + H^*_{ads} + e^- \longrightarrow Fe + H_{incl} \quad (IV.5)$$

De acordo com este esquema reacional, para que o H^*_{ads} se torne H_{incl}, é necessário que ocorra a redução do ad-íon $Fe(I)_{ads}$. Nestas condições, a concentração de H^*_{ads} diminui o que implica num aumento dos sítios superficiais livres e conseqüentemente no aumento da velocidade reação IV.3. De acordo com este esquema reacional, na região não linear da curva de polarização, mesmo quando a velocidade da reação IV.5 é desprezível, pois a eficiência metálica é muito pequena nesta região, o efeito catalítico do $Fe(I)_{ads}$ na equação IV.3 faz com que a redução do íon H^+ seja acelerada. Dessa forma, a concentração superficial da espécie H^*_{ads} e, conseqüentemente, os sítios superficiais livres no eletrodo são resultado principalmente do balanço entre as reações IV.3 e IV.4. O aumento da polarização provoca o aumento da velocidade da reação IV.3 e, por conseguinte, da taxa da reação IV.4, devido ao aumento da concentração da espécie H^*_{ads}. Entretanto, o aumento da velocidade da reação IV.3, que é eletroquímica, é superior ao consumo de H^*_{ads} pela reação IV.4. Isto significa dizer que, a partir de um determinado potencial, a espécie H^*_{ads} ocupará de tal maneira a superfície, não deixando sítios livres para que a reação IV.3 continue ocorrendo. Nestas condições, a corrente diminui juntamente com o pH interfacial, conforme observado na Figura IV.5(a).

Os resultados referentes ao efeito do pH sobre a eletrodeposição do Fe apresentados na Figura IV.2 podem também ser melhor compreendidos à luz do esquema reacional em discussão. Como se pode verificar, o aumento na concentração do íon H^+ faz com que aumente a velocidade da reação IV.3, o que promove o aumento da corrente na região não linear das curvas na Figura IV.2. Além disso, o aumento da velocidade da reação IV.3 faz com que aumente também a concentração da espécie H^*_{ads}. Nestas circunstâncias, é fácil prever que a velocidade da etapa IV.5 deve aumentar. Portanto, a diminuição do pH da solução contendo o íon Fe^{++}, deve implicar num aumento de corrente nessa região de potencial que não pode ser explicado somente pelo aumento da concentração de H^+. Esta hipótese será verificada e discutida com mais detalhe no item IV.3 deste capítulo.

IV.1.C) Ensaios Não Estacionários

Os diagramas de impedância apresentados neste item foram obtidos em pontos específicos das curvas de polarização realizadas na solução 1 da Tabela III.1 e apresentadas no item IV.1.A. Os diagramas foram obtidos em modo potenciostático ou galvanostático, em função do controle em questão, nas regiões não linear e linear da curva, respectivamente.

A Figura IV.6 mostra os diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático na solução 1 a pH=3,0 e 500 rpm. Nesses diagramas o primeiro arco capacitivo que se observa a altas freqüências corresponde à resposta da resistência de transferência de carga (Rt) em paralelo com a capacitância da dupla camada. Na região onde a eficiência de deposição metálica é extremamente pequena, a baixas polarizações, observa-se que, no domínio de baixas freqüências, o diagrama se caracteriza por pelo menos dois arcos capacitivos, com máximos em torno de 0,6 e 0,04Hz (diagrama (a)). Com o aumento da polarização, verifica-se no diagrama (b) da mesma figura que o arco capacitivo com máximo em 0,6 Hz aumenta, enquanto que o outro arco capacitivo com máximo em 0,04 Hz começa a dar origem a um comportamento que conduz a uma resistência de polarização, Rp, negativa. Este comportamento se define melhor com o aumento da polarização, e o diagrama (c), obtido na região de queda de corrente da curva de polarização (Figura IV.1), mostra apenas um arco capacitivo com máximo em 100 Hz, devido á relaxação da dupla camada elétrica, seguido pelo arco invertido que conduz a uma Rp negativa.

Estes resultados podem ser interpretados com o auxílio do esquema reacional das reações IV.2 a IV.5. Conforme discutido anteriormente, a baixas polarizações, na região não linear das curvas de polarização, o aumento do pH interfacial é devido principalmente às reações IV.3 e IV.4., uma vez que a reação IV.5 não se dá de modo significativo nesta região de potencial. A maior velocidade da reação IV.3 em relação à reação IV.4, que ocorre por conta do aumento da polarização, leva a um crescimento dos sítios ocupados pela espécie H^*_{ads}, causando o bloqueio da superfície e, conseqüentemente, a diminuição da corrente. Os diagramas (b) e (c) descrevem perfeitamente esse tipo de comportamento, que tem como característica um valor de Rp negativo. Embora a reação IV.5 ocorra paralelamente, sua baixíssima velocidade não permite que sua existência seja evidenciada pelos diagramas de impedância, nessa faixa de potencial. Entretanto, um maior aumento da polarização e a alta concentração da espécie H^*_{ads} faz com que a etapa IV.5 se torne suficientemente importante para ser detectada pelos diagramas de impedância. Esse comportamento corresponde ao observado no diagrama (d), distinto dos diagramas anteriores.

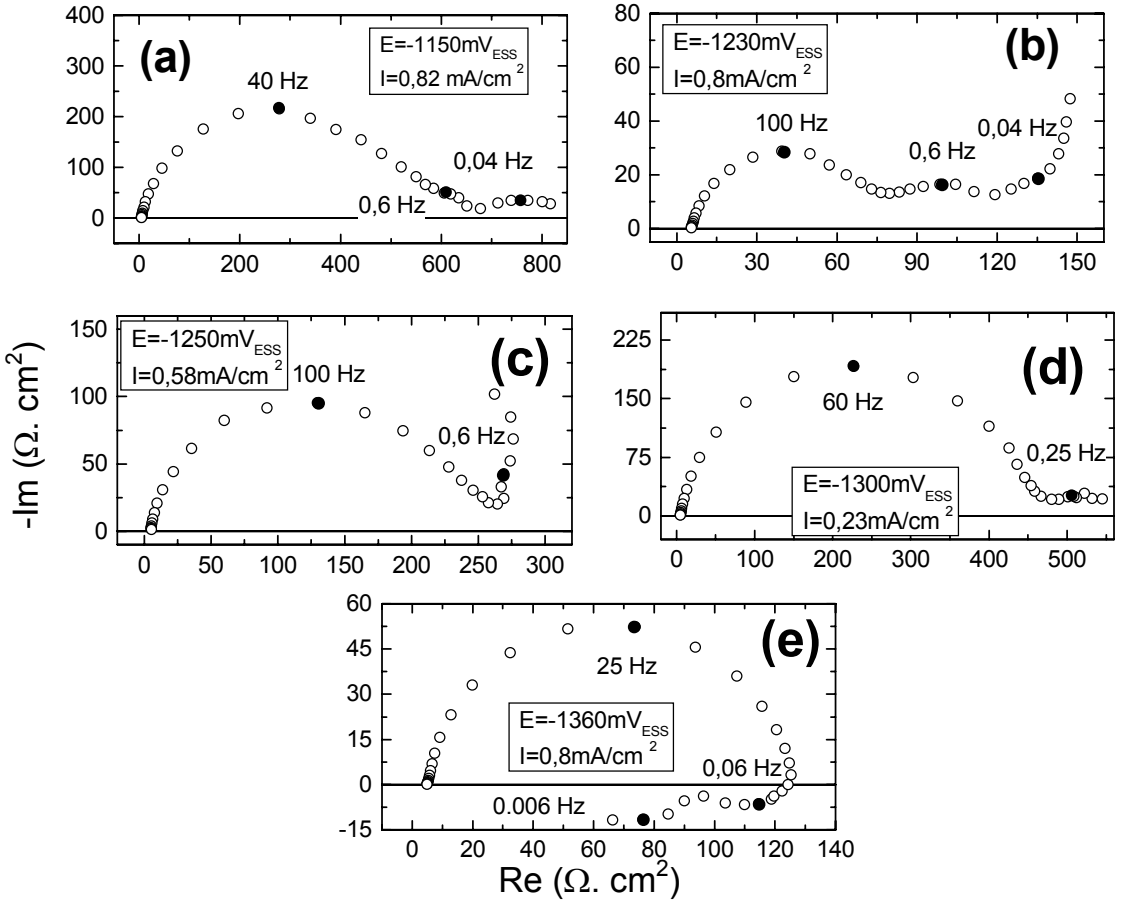


Figura IV.6 – Diagramas de impedância, obtidos em modo potenciostático, nos potenciais indicados, na solução 1 da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm.

Ensaios de eletrodeposição potenciostáticos realizados nos mesmos potenciais dos pontos (a), (b) e (d) da Figura IV.6 mostraram a formação de um filme de Fe finíssimo e aderente à superfície do eletrodo de platina a partir do ponto (b), com um rendimento de deposição metálica de aproximadamente 1,2 %. Neste ponto, a capacitância do arco a altas freqüências ficou em torno de 22 $\mu F/cm^2$, três vezes superior àquela obtida no ponto (a): 6,5 $\mu F/cm^2$. Este resultado mostra que a eletrodeposição de Fe também ocorre, porém a taxas extremamente reduzidas já na região não linear das curvas de polarização, o que está de acordo com o esquema reacional acima apresentado.

O diagrama (e) da Figura IV.6, obtido no início da região linear da curva de polarização (Figura IV.1), mostra dois novos fenômenos de natureza indutiva, cujas freqüências características ficam em torno de 0,06 e 0,006 Hz. O surgimento desses fenômenos ocorre juntamente com o aumento da capacitância do arco a altas freqüências para 60 $\mu F/cm^2$ e está associado ao aumento da eficiência de deposição

metálica. Nestas condições, observou-se a formação de um depósito irregular e muito fino.

O esquema reacional apresentado acima não é suficiente para explicar o diagrama (e). Tem-se que admitir então que, quando a eficiência de eletrodeposição metálica se torna expressiva, o Fe precisa se depositar através de mais de um caminho reacional. Ou seja, além da reação IV.5, existem outras etapas que podem ser representadas de modo global pela reação:

$$Fe(II) + 2e \longrightarrow Fe \qquad (IV.6)$$

É importante ressaltar que a reação IV.6 não é meramente uma etapa de reação. Ela representa uma reação global cujo mecanismo deve ser detalhado.

A Figura IV.7 apresenta os diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático, na solução 1 a pH=3,0 e 500 rpm. Esses diagramas foram obtidos na região linear da curva de polarização (Figura IV.1) onde a deposição do Fe ocorre com alta eficiência de corrente. É importante destacar que, devido à dificuldade de controle potenciostático ou galvanostático na região de transição da parte não linear para a parte linear da curva de polarização, os valores de potencial e corrente não se mostraram equivalentes se comparadas as medidas correspondentes obtidas sob os dois controles (Figuras IV.6(e) e IV.7(a) e (b)). No início da região linear (diagrama (a)) observa-se, no domínio de baixas freqüências, a mesma formação dos dois fenômenos indutivos verificada na medida potenciostática na região próxima à região linear (Figura IV.6-(e)), com freqüências máximas de 0,1Hz e 0,025 Hz. Como verificamos, esse comportamento é típico do início da eletrodeposição de Fe com alta eficiência. Com o aumento da polarização, surge um novo fenômeno. Um arco capacitivo começa a se formar entre os dois arcos indutivos, crescendo bastante com a polarização e mantendo constante sua freqüência característica em torno 0,1Hz.

Por outro lado, o primeiro arco indutivo inicialmente a 0,1 Hz (Figura IV.7 (a)) diminui de tamanho com o aumento da corrente e tem sua freqüência gradativamente aumentada, especialmente a fortes polarizações (Figura IV.7 (h)). O arco indutivo em torno de 10 mHz teve sua freqüência pouco dependente da corrente. Porém, devido ao aumento substancial de sua dimensão e também do arco capacitivo a 0,1Hz, torna-se distorcido e até difícil de ser observado a altas polarizações (Figura IV.7 (h)). Nessa região foi verificado um crescimento lateral do depósito que pode ser o responsável não só pela característica distorcida dos diagramas na região de baixas freqüências, como também pelo achatamento do arco capacitivo a altas freqüências.

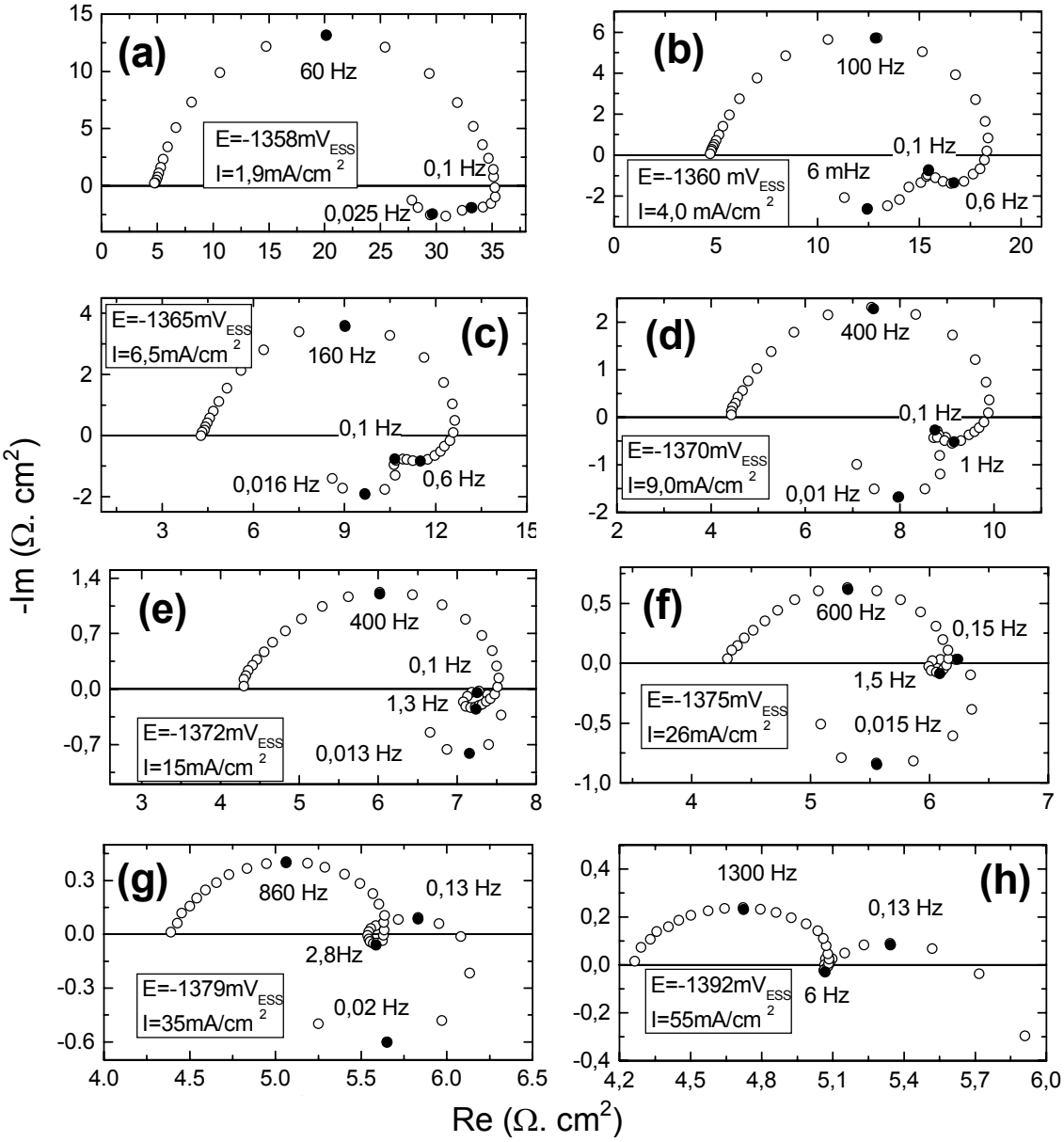


Figura IV.7 - Diagramas de impedância, obtidos em modo galvanostático, nas densidades de corrente indicadas, na solução 1 da Tabela III.1 a pH=3,0 e 500 rpm.

Diagramas de impedância foram também obtidos na mesma solução 1 da Tabela III.1, porém a pH=5,0 e 500 rpm. Os diagramas obtidos com regulação potenciostática na região onde predomina a reação de desprendimento de H_2 , isto é, na região não linear da curva de polarização (Figura IV.2) não mostraram diferenças significativas em relação àqueles obtidos a pH=3,0 e apresentados na Figura IV.6. Dessa forma, consideramos que o esquema reacional apresentado é suficiente para explicar o comportamento dos diagramas na região não linear também a pH=5,0.

Na Figura IV.8 podem ser vistos os diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na região linear da curva de polarização na solução 1 (Tabela III.1) a pH=5,0 (Figura IV.2). Observa-se um comportamento diferente daquele verificado a pH=3,0 (Figura IV.7). Embora no início da região linear da curva de polarização o diagrama (a) seja semelhante àquele obtido a pH=3,0 (Figura IV.7(a)), com dois arcos indutivos no domínio de baixas freqüências, suas freqüências características são distintas: 0,7 e 0,013 Hz. A evolução dos diagramas com o aumento da polarização também é diferente em função do pH. No diagrama (b) pode-se observar que a freqüência correspondente ao máximo do primeiro arco indutivo se desloca de 0,7 Hz (diagrama (a)) para 0,1 Hz. Além disso, verifica-se também no diagrama (b) o aparecimento de dois novos fenômenos. Um arco indutivo se forma com um máximo em torno de 1,7 Hz e, de maneira semelhante ao que se viu em pH=3,0, tem-se um novo arco capacitivo. Esse arco capacitivo, no entanto, surge a mais baixas freqüências do que a pH=3,0 e é resultado da transformação do arco indutivo com máximo em 0,013 Hz observado no diagrama (a).

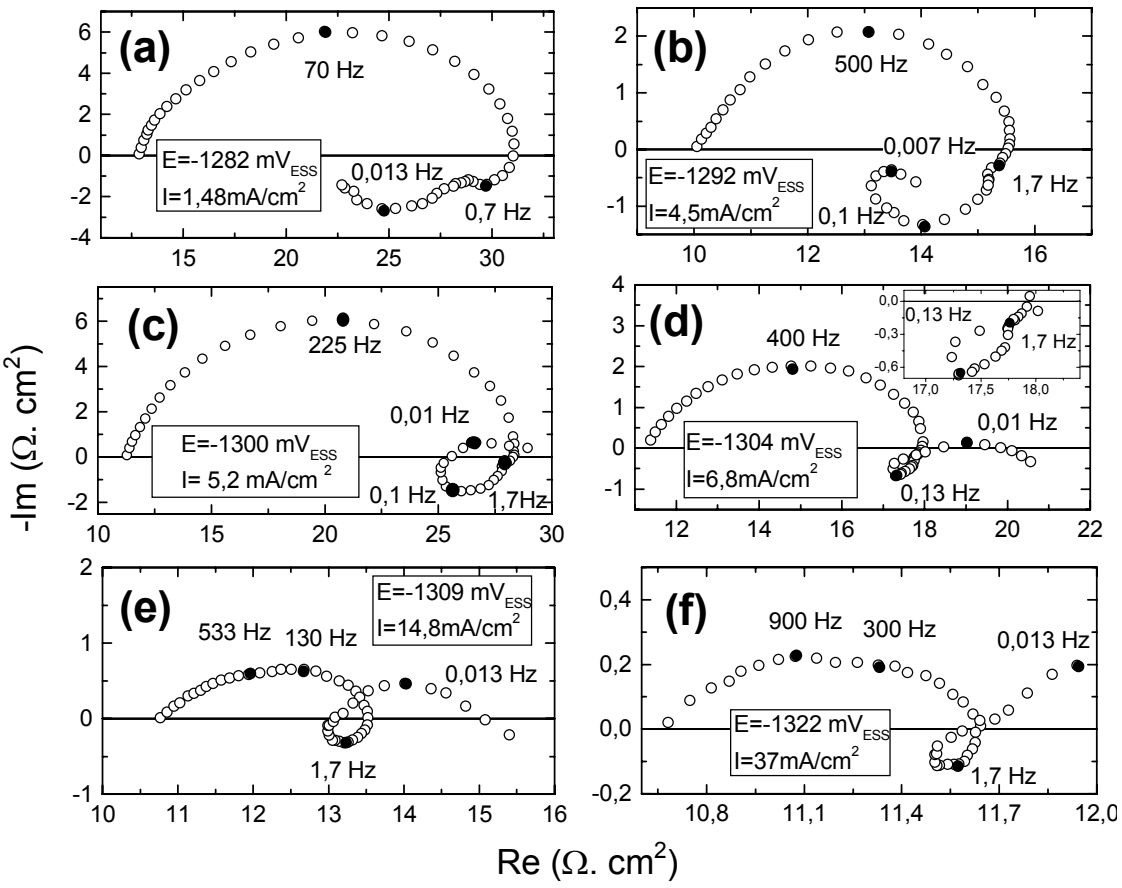


Figura IV.8 - Diagramas de impedância obtidos, em modo galvanostático, nas densidades de corrente indicadas, na solução 1 da Tabela III.1, a pH=5,0 e 500 rpm.

A polarizações mais elevadas, diagramas (c) e (d), a dimensão do arco capacitivo a médias freqüências aumenta, provocando a modificação dos arcos indutivos com máximos em 0,1 e 1,7 Hz. Conforme se observa no diagrama (e) o arco indutivo em 0,1 Hz acaba desaparecendo enquanto que o arco indutivo com máximo em 1,7 Hz se mantém estável. A polarizações ainda mais elevadas, o arco indutivo em 1,7 Hz não se modifica, enquanto que o arco capacitivo a 0,013 Hz continua aumentando de tamanho.

Da comparação entre os comportamentos dos diagramas de impedância nos dois valores de pH, Figuras IV.7 e IV.8, pode-se constatar que o mecanismo de eletrodeposição do Fe na região linear da curva de polarização, ou seja, a eletrodeposição de Fe com alto rendimento, sofre uma forte influência do pH que deve se traduzir no detalhamento da "reação" IV.6 do esquema reacional discutido anteriormente. Esse detalhamento em função do pH foi feito para a dissolução do Fe **[127,128]** mas é inexistente para a eletrodeposição deste metal.

A mudança do ânion presente na solução causou alterações no comportamento dos diagramas de impedância obtidos ao longo de toda a curva de polarização, ou seja, tanto na região não linear quanto na região linear. A Figura IV.9 apresenta os diagramas obtidos em modo potenciostático na região não linear da curva de polarização em solução $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,9M, pH=3,0 e 500 rpm (Figura IV.4). Nesses diagramas, como na Figura IV.6, o primeiro arco capacitivo a altas freqüências representa a resposta da dupla camada elétrica. No domínio de baixas freqüências, a baixas polarizações, diagrama (a), observa-se apenas um arco capacitivo com máximo em torno de 0,4 Hz. Com o aumento da polarização esse arco cresce significativamente (diagrama (b)), mantendo sua freqüência constante até o potencial onde a corrente passa a variar linearmente com o potencial. Uma vez que na solução de cloreto não se observa a queda de corrente verificada em solução de sulfato (Figura IV.4) os diagramas não apresentam os fenômenos observados a baixas freqüências que conduziam a um valor de Rp negativo (Figura IV.6).

Partindo da interpretação dos diagramas em meio de sulfato nessa região de potencial (Figura IV.6) baseada no esquema reacional descrito pelas reações IV.2 a IV.5, podemos considerar que, à semelhança da solução de sulfato, a velocidade da reação IV.3 aumenta com o potencial. Entretanto, o aumento da concentração da espécie H^*_{ads} neste caso não é suficiente para que ocorra o bloqueio da superfície verificado em solução de sulfato. Dessa forma, o diagrama (b) da Figura IV.9 mostra o crescimento do arco capacitivo a mais baixas freqüências, associado à relaxação superficial de H^*_{ads}, sem apresentar o comportamento observado nos diagramas (b) e

(c) da Figura IV.6 no domínio de baixas freqüências, atribuído ao bloqueio da superfície. Uma possível razão para esse resultado seria a influência do íon Cl^- sobre a reação IV.2 de tal modo que a concentração de $Fe(I)_{ads}$ é menor em solução de cloreto do que em solução de sulfato. Como conseqüência, a reação IV.3 se torna mais lenta e a reação IV.5 menos importante.

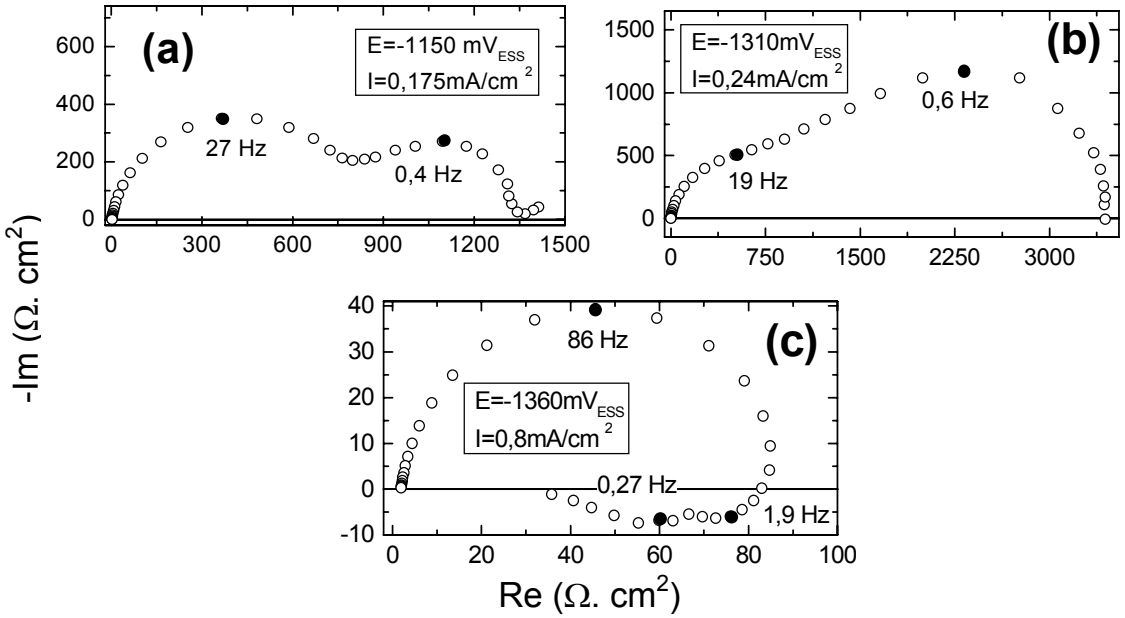


Figura IV.9 - Diagramas de impedância, obtidos em modo potenciostático, nos potenciais indicados, em solução de Cl^- Fe^{++} 0,9M a pH=3,0 e 500 rpm.

Ainda na Figura IV.9, no diagrama (c), obtido no início da região linear da curva de polarização, a exemplo do comportamento na solução 1 (Figura IV.6), dois arcos indutivos aparecem em decorrência do início da deposição de Fe com alto rendimento. Este último resultado mostra que o mecanismo de início da eletrodeposição do Fe é idêntico nos dois meios, cloreto e sulfato, em concordância com o que foi observado nas curvas de polarização (Figura IV.4).

Os diagramas de impedância em modo galvanostático, obtidos na região linear da curva de polarização na mesma solução (Figura IV.4) encontram-se na Figura IV.10. No início da região linear (diagrama (a)) observam-se os dois fenômenos indutivos típicos do início da eletrodeposição de Fe com alto rendimento, independente do meio: 0,1 Hz e 6 mHz. Com relativamente pequenas polarizações, no entanto, o arco indutivo a mais baixas freqüências inicia uma transformação, evoluindo rapidamente para capacitivo (diagramas (b) a (f)), para depois desaparecer a mais altas correntes (diagrama (h)). Neste diagrama verifica-se um único arco indutivo no domínio de baixas freqüências.

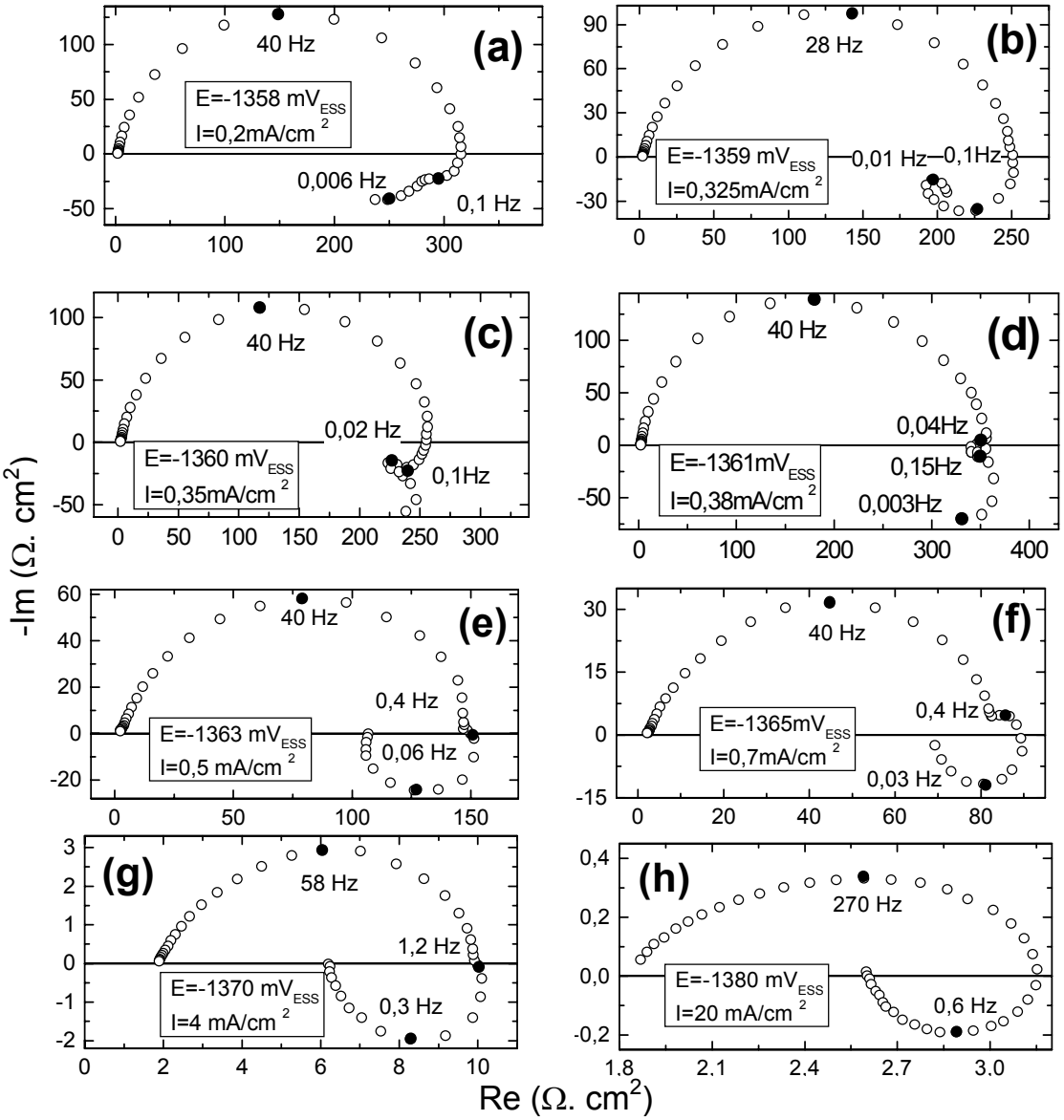


Figura IV.10 - Diagramas de impedância, obtidos em modo galvanostático, nas densidades de corrente indicadas, em solução de Cl^-, Fe^{++} 0,9 M, pH=3,0 e 500 rpm.

Este comportamento sugere que a evolução apresentada pelos diagramas de impedância nas Figuras IV.7 e IV.10 é idêntica. Entretanto, em solução de cloreto, observa-se uma evolução mais rápida, em função da polarização, dos fenômenos verificados em meio de sulfato, no mesmo pH, onde um crescimento bastante acentuado do arco capacitivo a médias freqüências foi observado em altos valores de densidade de corrente (Figura IV.7(h)). Conforme mostrado nas curvas de polarização (Figura IV.4) a maior inclinação da parte linear da curva em solução de cloreto indica uma maior taxa de redução de Fe^{++} nessa solução. Dessa forma, o comportamento dos diagramas em solução de cloreto está de acordo com a despolarização verificada

nessa região da curva de polarização nesta solução quando comparada com a de sulfato (Figura IV.4).

Dos resultados referentes à investigação da eletrodeposição de Fe apresentados neste item, alguns pontos devem ser ressaltados a titulo de sumário:

- *As curvas de polarização catódicas de Fe em soluções de sulfato e cloreto apresentam duas regiões distintas. Uma não linear, onde prevalece a reação de redução de H^+, e outra linear onde a eletrodeposição de Fe se dá com alto rendimento.*
- *Na região não linear a reação de redução de H^+ é catalisada pela espécie $Fe(I)_{ads}$. Esse comportamento dá origem a diagramas de impedância com dois arcos capacitivos no domínio de baixas freqüências, tanto em solução de cloreto quanto de sulfato. Entretanto, em solução de cloreto o efeito catalítico é menos acentuado devido á menor taxa de formação de $Fe(I)_{ads}$,*
- *Na transição entre as duas regiões, ocorre uma queda de corrente em solução de sulfato, atribuída a uma alta concentração do intermediário* H^*_{ads}*, que bloqueia a superfície. Esse comportamento conduz a uma Rp negativa nos diagramas de impedância. Em solução de cloreto, esse bloqueio é inexistente, devido a uma menor taxa de produção de* H^*_{ads}.
- *Na região linear o Fe se deposita através de mais de um caminho reacional. Nos diagramas de impedância, o início desse processo dá origem a dois arcos indutivos, tanto em solução de cloreto quanto de sulfato.*
- *Em solução de cloreto, a região não linear sofre uma despolarização. Este comportamento dá origem a uma evolução mais rápida dos fenômenos observados nos diagramas de impedância em função da polarização.*
- *A diminuição do pH provoca um aumento dos valores de corrente na região não linear. Na região linear, a eletrodeposição de Fe como processo dominante é retardado. Os diagramas de impedância mostram que o mecanismo de deposição do Fe é especialmente suscetível à influência do pH.*
- *O pH interfacial acompanha a variação da corrente na região não linear, como resultado das mudanças na taxa da reação de redução de H^+. Na região linear, o aumento do pH interfacial indica que a eletrodeposição do Fe é acompanhada de um consumo simultâneo de H^+.*

IV.2) ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO

IV.2.A) Ensaios Estacionários

As curvas de polarização apresentadas na Figura IV.11 foram obtidas em modo galvanostático e potenciostático na solução 5 da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. O potencial a circuito aberto do EDR de Pt nessa solução é de aproximadamente –600 mV. A polarização a partir desse potencial fez com que os valores de corrente aumentassem levemente até o potencial de aproximadamente –1540 mV, para ambas as curvas, com um pequeno pico, verificado na curva potenciostática, em torno de –1300 mV . Nessa região de potencial não se observou a formação de qualquer depósito metálico na superfície do eletrodo. Ao final dessa região, a corrente aumenta abruptamente, passando a variar linearmente com o potencial, e a redução de Zn^{++} passa a prevalecer com alto rendimento. Este comportamento está de acordo com o descrito por EPELBOIN *et al.* **[119,120].** Em seus resultados, esses autores observaram que as curvas de polarização galvanostáticas em solução $ZnSO_4$ 1,5M + Na_2SO_4 1M a pH=4,3 apresentam a forma de "S" como resultado da existência de múltiplos estados estacionários que desaparecem a pH mais baixos e menores concentrações de Zn^{++}, como é o caso do presente estudo.

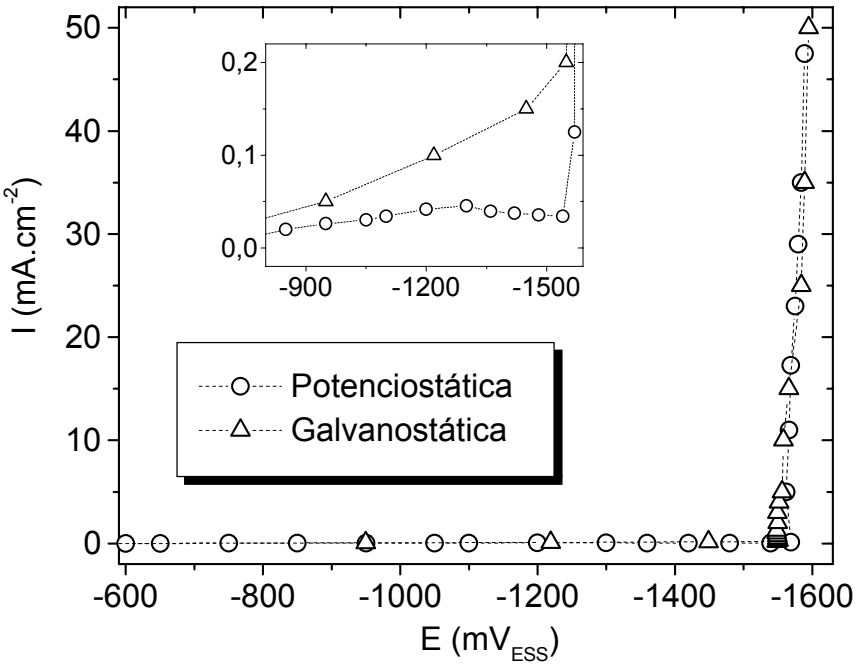


Figura IV.11 - Curvas de polarização catódica potenciostática e galvanostática típicas do EDR de Pt na solução 5 da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm.

Comparando o comportamento deste sistema com o do Fe em solução de sulfato (Figura IV.1) na região não linear, observa-se que as densidades de correntes são pelo menos 20 vezes menores. Considerando que nesta região de potencial o processo que prevalece é a redução de H^+, é possível supor que a reação de redução do H^+ é acelerada pela presença, ou pela reação de redução, do íon Fe^{++} e bloqueada pela presença, ou pela reação de redução do íon Zn^{++}. Estas considerações serão corroboradas mediante a comparação das medidas de pH interfacial nos dois sistemas apresentada a seguir.

IV.2.B) Medidas de pH Interfacial

A Figura IV.5 apresenta o comportamento do pH interfacial e da corrente durante a eletrodeposição de Zn em soluções de sulfato (solução 5) e de cloreto ($ZnCl_2$ 0,9M) a pH =3,0. Em ambas as soluções pode-se notar que o pH interfacial acompanha o aumento da corrente em função do potencial na região não linear, sugerindo que o aumento do pH decorre da redução do íon H^+, em virtude da falta de eficiência na redução dos íons Zn^{++} nesta região de potencial. Como no caso do Fe (Figura IV.5(a)), em solução de sulfato observa-se a coincidência dos máximos de pH local e de corrente em -1380 mV (Figura IV.12(a)). Já na solução de cloreto (Figura IV.12(b)) essa coincidência não é evidente, uma vez que máximo de corrente não se define com clareza nessa solução. Observa-se também, como no caso do Fe (Figura IV.5(a)), uma diminuição do pH local acompanhando uma queda de corrente na região não linear, embora a sua origem deva ser considerada distinta. No caso do Zn, uma vez que o pH decresce durante a redução dos íons Zn^{++}, a diminuição da corrente corresponderia ao início da deposição de Zn, que por sua vez bloqueia a redução de H^+, causando a queda do pH interfacial.

Na região linear ocorre uma diminuição do pH interfacial em ambas as soluções, embora mais acentuadamente na solução de sulfato (Figura IV.12(a)). Essa diminuição do pH local na região onde prevalece a deposição de Zn confirma a idéia de bloqueio da redução de H^+ pela redução de Zn^{++}.

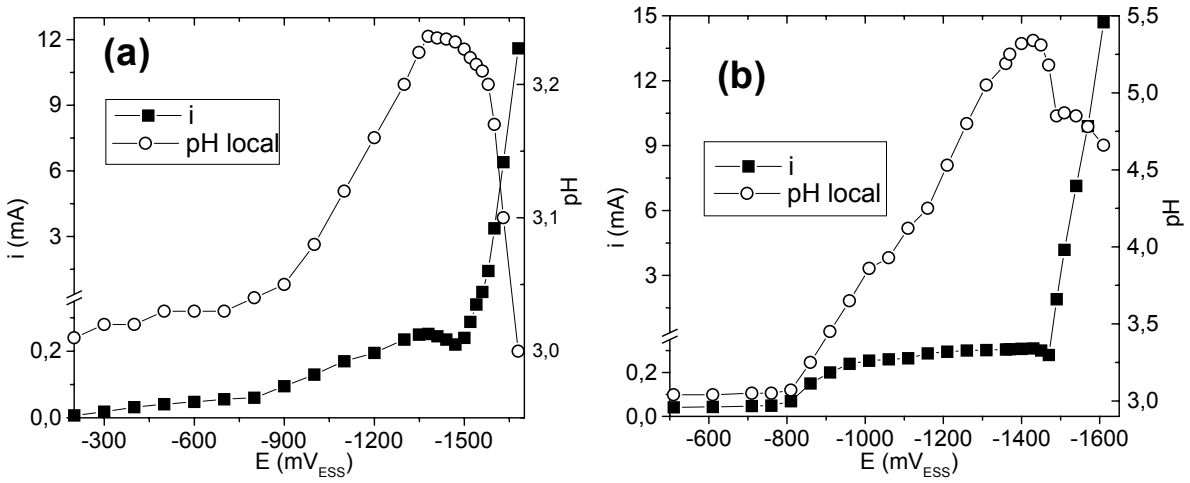


Figura IV.12 - Dependência do pH interfacial e da corrente com o potencial em soluções Zn^{++} 0,25 M de (a) sulfato e (b) cloreto.

IV.2.C) Ensaios Não Estacionários:

A Figura IV.13 mostra os diagramas de impedância obtidos na solução 5 a pH=3,0 e 500 rpm. Os diagramas obtidos na região não linear da curva – diagramas (a) e (b) mostram um comportamento qualitativamente semelhante àquele observado para o Fe (Figuras IV.6(a) e (c)) e refletem basicamente o predomínio da reação de redução do H^+ e seu posterior bloqueio durante a queda de corrente, conforme discutido anteriormente. Observa-se no diagrama (b) um comportamento que conduz a um valor de Rp negativo, a exemplo do que se observou para a eletrodeposição de Fe (Figura IV.6(c)), devido também ao bloqueio pela espécie H^*_{ads}. Entretanto, no caso do Zn esta espécie é formada por uma reação do tipo da reação II.27, proposta por EPELBOIN *et al.* **[119,120]** e pela baixa velocidade de uma reação análoga à IV.4 ou à II.28. Os valores de impedância substancialmente mais elevados verificados nos diagramas do Zn, comparativamente aos do Fe, estão associados aos baixos valores de corrente do Zn nessa região de potencial, em concordância com as respectivas curvas de polarização (Figuras IV.1 e IV.11).

No início da região linear, onde a deposição de Zn passa a prevalecer - diagrama (c) – nota-se o surgimento de fenômenos indutivos no domínio de baixas freqüências, composto por dois arcos, em 0,1Hz e 10 mHz. Com o aumento da polarização (diagrama (d)), surge um terceiro arco indutivo em torno de 1 Hz. Esse comportamento é razoavelmente estável com o posterior aumento da polarização, onde os depósitos obtidos são bastante homogêneos (diagrama (e)). Porém a polarizações elevadas (diagrama (f)), quando se começa a observar irregularidades

laterais no crescimento dos depósitos, os arcos indutivos se mostram distorcidos, com uma tendência ao desaparecimento do segundo arco indutivo 0,1 Hz. Esse comportamento está de acordo com os resultados de EPELBOIN *et al.* **[119,120]** em seu estudo sobre a eletrodeposição de Zn, discutido no Capítulo II.

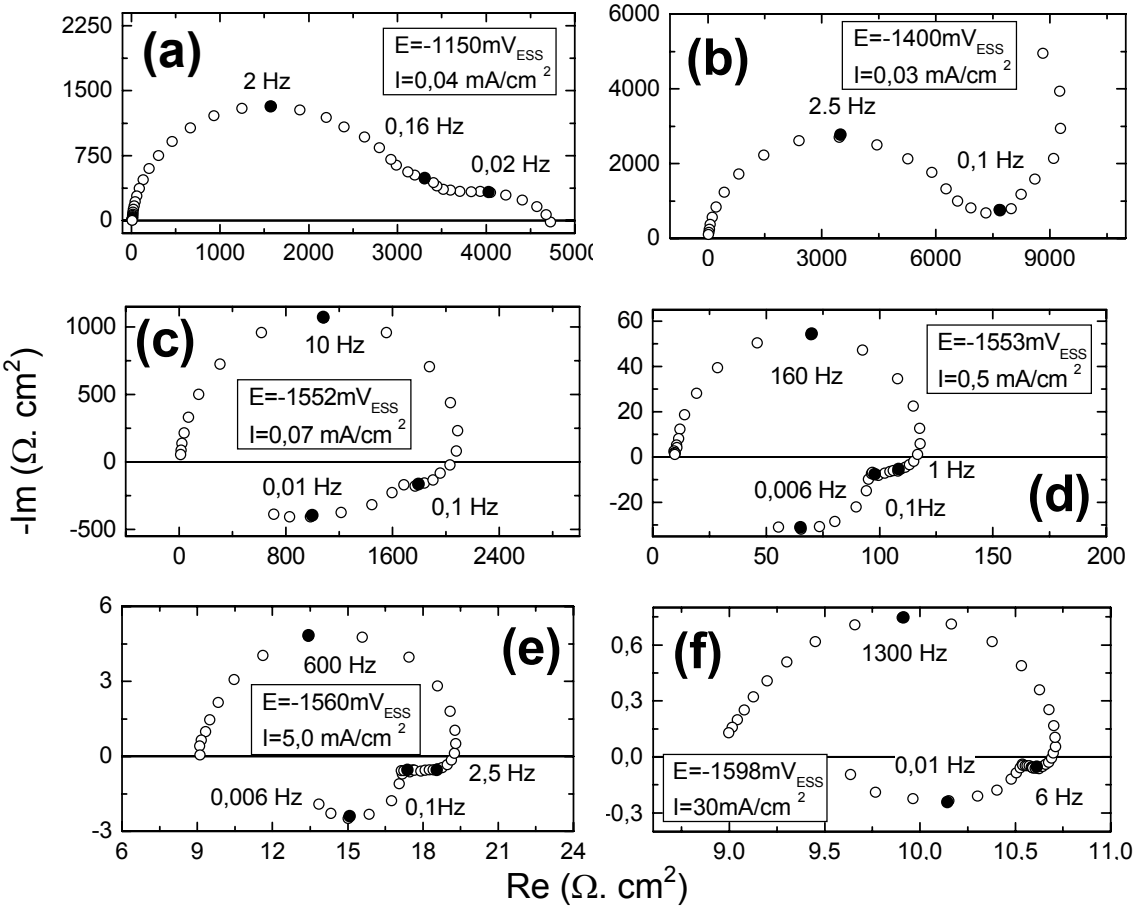


Figura IV.13 - Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático (a) e (b) e galvanostático (d) a (f) na solução 5, pH=3,0, 500 rpm.

Dos resultados referentes à investigação da eletrodeposição de Zn, deve-se destacar:

- *As curvas de polarização catódicas de Zn em soluções de sulfato também apresentam duas regiões, não linear e linear, características do predomínio da reação de evolução de H_2 e de redução de Zn^{++}, respectivamente.*
- *Os menores valores de corrente na região não linear indicam que a reação de redução do H^+ é inibida pela presença, ou pela reação de redução de Zn^{++}.*

- *O pH interfacial aumenta durante o predomínio da evolução de H_2 e diminui quando a deposição do Zn prevalece. Esse efeito é mais acentuado em solução de sulfato que de cloreto.*
- *Os diagramas de impedância obtidos na região não linear refletem o predomínio da reação de redução do H^+ e seu posterior bloqueio durante a queda de corrente com a ocorrência de uma Rp negativa, devido ao início da eletrodeposição do Zn.*

IV.3) REDUÇÃO DE H^+ EM MEIO DE SULFATO

IV.3.A) Ensaios Estacionários

Na Figura IV.14 são apresentadas as curvas de polarização catódicas potenciostáticas obtidas em solução Na_2SO_4 1,15M em três diferentes valores de pH e a 500 rpm de velocidade de rotação do eletrodo de trabalho. O potencial a circuito aberto da platina nessas soluções varia de –270 a -350 mV, em função do pH. Observa-se, como esperado, um aumento dos níveis de corrente com a diminuição do pH. No entanto, para cada valor de pH, os valores de corrente são menores do que aqueles observados, pelo menos até o potencial onde ocorre o máximo de corrente, na região não linear das curvas de polarização catódica do Fe, como é o caso do pH=3,0. Este resultado confirma a hipótese levantada no item IV.1.B, de que o aumento de corrente observado com a diminuição do pH na região 1 da curva de polarização em solução contendo Fe^{++} (Figura IV.2) não pode ser devido exclusivamente ao aumento da concentração de íons H^+.

Esta constatação pode ser melhor verificada através da Figura IV.15, a qual mostra as curvas de polarização do Fe e da solução de sulfato a pH=1,5 (Figura IV.15(a)) e a pH=3,0 (Figura IV.15(b)). Este resultado está de acordo com o esquema reacional proposto no item IV.1.B. De acordo com as reações IV.3 a IV.5, embora a eletrodeposição de Fe seja promovida com a diminuição de pH, é importante lembrar que o processo de eletrodeposição metálica só alcança uma eficiência significativa quando a corrente passa a variar linearmente com o potencial. Porém, conforme mostrado na Figura IV.2, há um aumento no valor da sobretensão necessária para a efetiva deposição metálica, ou seja, para o início da região não linear quando o pH diminui. Este último resultado pode ser interpretado como sendo devido a uma diminuição da atividade do íon Fe^{++} em função da redução do pH, o que faz com que haja uma polarização da reação de redução de Fe^{++}.

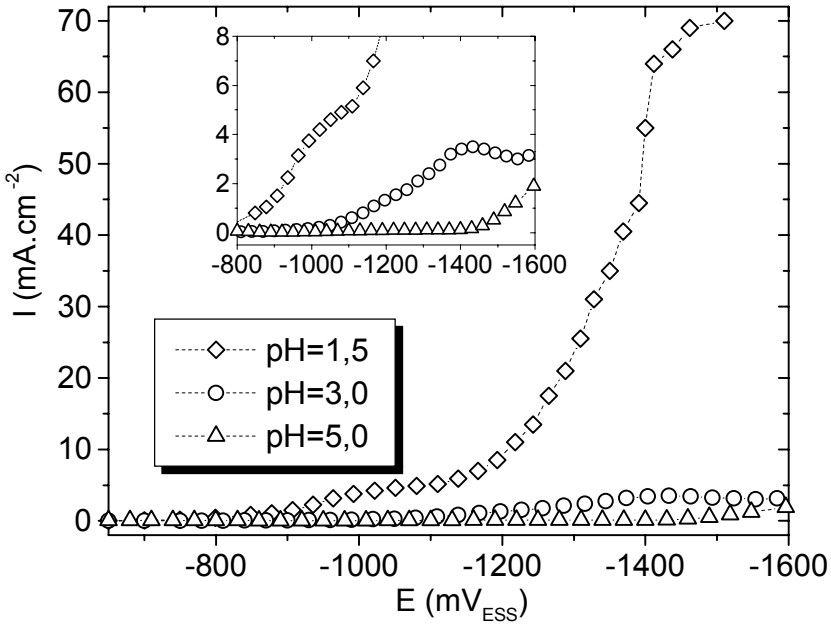


Figura IV.14 – Curvas de polarização catódica potenciostáticas em solução Na_2SO_4 1,15 M,a 500 rpm, em três diferentes valores de pH.

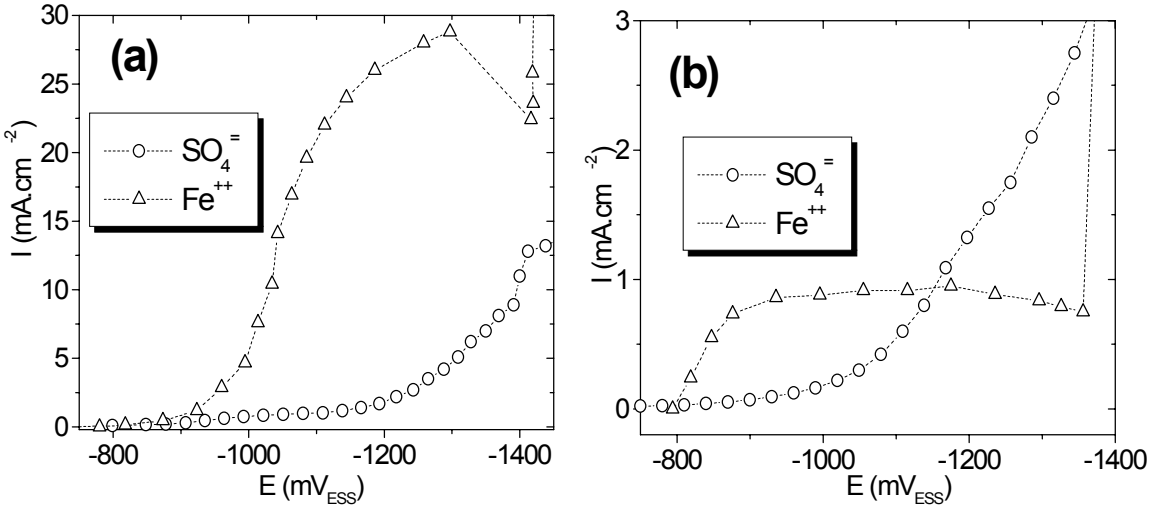


Figura IV.15 – Curvas de polarização catódica potenciostáticas nas soluções Na_2SO_4 1,15 M e $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 0,9M, a 500 rpm, a pH=1,5 (a) e 3,0 (b).

IV.3.B) Ensaios Não Estacionários

Os diagramas de impedância obtidos na solução Na_2SO_4 1,15 M a pH=3,0 e 500 rpm encontram-se na Figura IV.16. Observa-se que os diagramas foram pouco sensíveis à polarização, apresentando dois fenômenos capacitivos no domínio de baixas freqüências, característicos da reação de redução de H^+. Da comparação

desses diagramas com os das Figuras IV.6(a) e IV.13(a) para a eletrodeposição do Fe e do Zn, respectivamente, pode-se constatar uma aparente semelhança entre os comportamentos. Esta constatação confirma o predomínio da reação de redução de H^+ também durante a eletrodeposição de Fe e Zn nessa faixa de potencial.

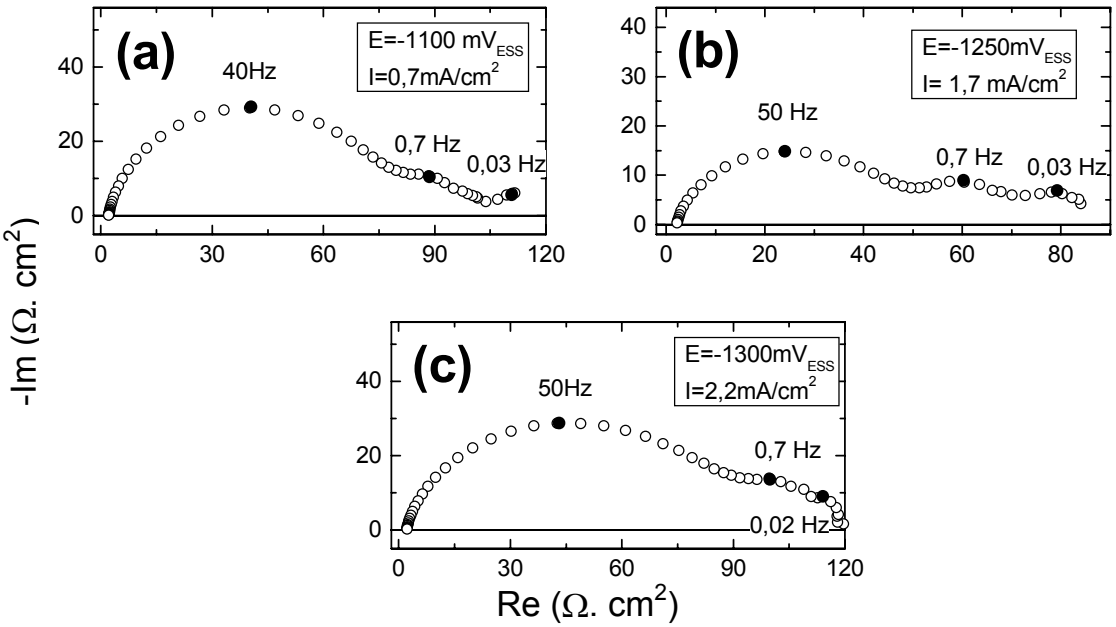


Figura IV.16 - Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático, nos potenciais indicados na solução Na_2SO_4 1,15 M, pH=3,0, 500 rpm.

Entretanto, em nenhum dos diagramas obtidos observa-se o crescimento acentuado do arco capacitivo a mais baixas freqüências. Conforme discutido no item IV.1.C, no caso da eletrodeposição do Fe, esse fenômeno foi interpretado como sendo devido à competição entre as reações IV.3 e IV.4, ou seja, devido ao aumento da concentração da espécie H^*_{ads}. Por sua vez, no caso da eletrodeposição do Zn, foi considerado que a concentração de H^*_{ads} crescia e bloqueava a superfície até o início da região linear. No caso da Figura IV.16, a alta velocidade da reação IV.4 sobre a o eletrodo de platina impede o aumento da concentração de H^*_{ads} e, por conseguinte,o bloqueio da superfície.

Dos resultados apresentados neste item, pode-se destacar que:

- *Para um dado pH os valores de corrente são em geral menores do que aqueles observados na região não linear das curvas de polarização do Fe o que comprova que o efeito catalítico do Fe sobre a reação de evolução de H_2.*

- *A semelhança dos diagramas de impedância com os do Fe e Zn obtidos na região não linear demonstram o predomínio da reação de redução de H^+.*
- *Na ausência de íons metálicos o efeito de bloqueio da reação de evolução de H_2 é inexistente.*

Com base na discussão apresentada nos itens IV.1 e IV.2, referente às eletrodeposições individuais de Fe e Zn, bem como na avaliação do papel da reação de redução de H^+ apresentada neste item, passa-se em seguida a discutir o comportamento das soluções com a presença simultânea dos íons Fe^{++} e Zn^{++}.

IV.4) ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS ZINCO-FERRO

Neste item serão discutidos os resultados relativos aos ensaios eletroquímicos estacionários (curvas de polarização), e não estacionários (diagramas de impedância), bem como medidas de pH interfacial obtidas na avaliação dos efeitos da composição do eletrólito (concentração relativa dos cátions Zn^{++} e Fe^{++} e presença do ânion Cl) e do pH sobre o processo de eletrodeposição de ligas ZnFe em meio de sulfato. Os resultados foram obtidos numa ampla faixa de potencial/corrente, de forma a permitir o acompanhamento da evolução do mecanismo de codeposição normal e anômala, além da transição entre os dois processos. Adicionalmente serão apresentados alguns resultados relativos à análise física e morfológica das ligas obtidas.

IV.4.A) Ensaios Estacionários

A Figura IV.17 mostra as curvas de polarização catódicas potenciostáticas obtidas para o eletrodo de platina a 500 rpm nas soluções 2, 3 e 4, (88,5, 75,5 e 66 $\%Fe^{++}$, respectivamente) especificadas na Tabela III.1, a pH=3,0. Na mesma figura podem ser observadas as curvas correspondentes à eletrodeposição de Fe (solução 1) e de Zn (solução 5) para melhor comparação. O potencial a circuito aberto do eletrodo de platina nessas soluções ficou em torno de –790, -800 –810 mV, respectivamente para as soluções 2, 3 e 4. Polarizações catódicas subseqüentes a partir desses potenciais fizeram com que os valores de corrente aumentassem levemente de maneira diferenciada de acordo com a composição da solução. Para a solução 2 (88,5 % Fe^{++}), a variação da corrente se mostrou semelhante à solução de

Fe^{++} puro (solução 1), porém com valores cerca de 3 vezes menores. Da mesma forma que na solução 1, a corrente começa a sofrer uma queda porém a partir de um potencial mais catódico, –1238mV, que se estende até o potencial de –1510 mV. Neste ponto, também de maneira semelhante à solução 1, a corrente sofre um crescimento abrupto, passando a variar linearmente com o potencial.

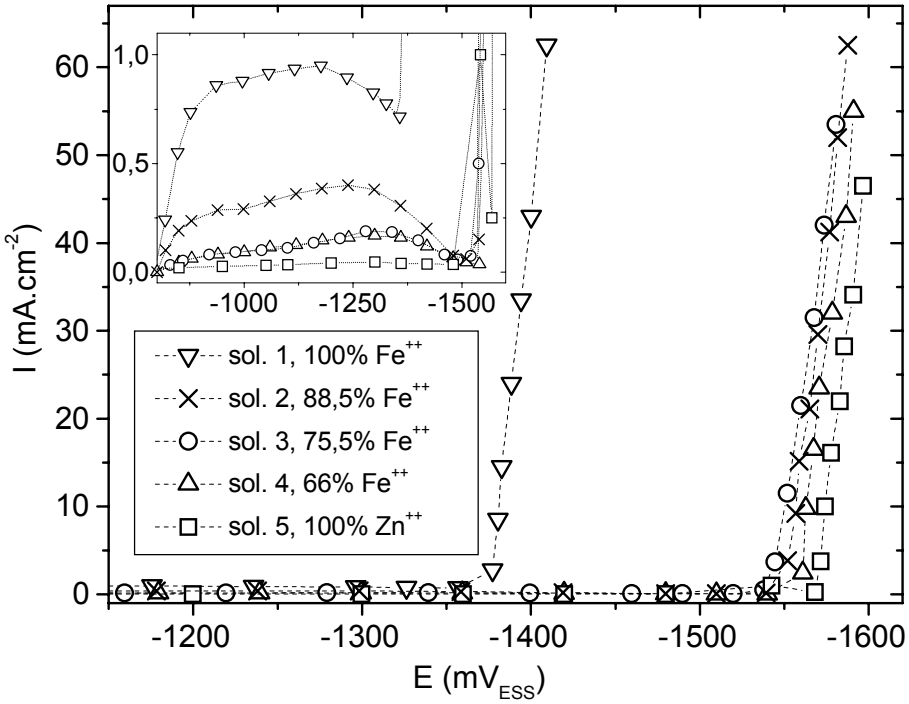


Figura IV.17 - Curvas de polarização catódica potenciostáticas do EDR de Pt nas soluções de sulfato indicadas da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm.

As curvas de polarização nas soluções 3 e 4 (75,5 e 66% Fe^{++}, respectivamente), mostraram um crescimento de corrente menos acentuado no início da polarização, praticamente se sobrepondo, com um máximo em torno de –1280 e -1300mV, respectivamente. A partir desse potencial, a corrente sofre uma leve queda que se estende até o potencial de –1515 e –1540 mV para as soluções 3 e 4, respectivamente, seguida de um aumento abrupto e passando a variar igualmente de forma linear com o potencial. Esse comportamento, comum às soluções de eletrodeposição da liga ZnFe e dos metais puros, Fe e Zn, permite dividir as curvas de polarização em duas regiões distintas como no caso dos metais puros: uma região não linear e outra linear, doravante denominadas regiões 1 e 2, respectivamente, para fins de simplificação. De acordo com análise feita anteriormente para as soluções dos metais puros, consideramos que a corrente na região 1 se deve essencialmente à redução do H^+. Este fato se confirmará mediante os resultados de análise química

apresentados a seguir. Com base no esquema reacional proposto para o Fe no item IV.1.B, pode-se atribuir a diminuição dos valores de corrente na região 1 à diminuição da relação Fe^{++}/Zn^{++} na solução, devido ao enfraquecimento do efeito catalítico do íon Fe^{++} sobre a reação de redução do H^+ através da reação IV.3. Em outras palavras, o aumento da concentração de Zn^{++} na solução causa uma inibição na redução de H^+.

Observa-se que a região 2 das curvas de polarização nas soluções de eletrodeposição da liga ZnFe foi deslocada para potenciais mais catódicos em comparação com a curva individual do Fe, fato esse que sugere uma inibição do processo de eletrodeposição do Fe e pode ser associado à eletrodeposição de ligas ricas em Zn. Por outro lado, em relação à curva do Zn, percebe-se um deslocamento para potenciais mais positivos, sugerindo uma ativação da reação de redução do Zn^{++}, conforme proposto por ZECH *et al.* **[46]**. Essa ativação foi também observada por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]** para o sistema ZnNi em meio de sulfato. No entanto, é possível notar que, embora quanto maior a concentração de Zn^{++} na solução maior o potencial onde a região linear se inicia, a posição relativa das curvas não parece guardar uma relação com a concentração de Zn^{++}. A curva obtida na solução 3 se encontra mais afastada da curva do Zn, e mais próxima da curva do Fe, mesmo não sendo aquela de maior relação Fe^{++}/Zn^{++}. Esse tipo de inversão foi verificado por ELKHATABI *et al.* **[74]** para o ZnNi e por GÓMEZ *et al.* **[101]** também para o ZnFe.

Comportamento relativo semelhante ao apresentado na Figura IV.17 pode ser verificado na Figura IV.18, com o auxílio das curvas de polarização galvanostáticas obtidas nas mesmas soluções da Tabela III.1. Observa-se porém uma separação mais clara das curvas na região 2. Além disso, pode-se notar, no início dessa região, uma tendência à ocorrência de múltiplos estados estacionários, e que essa tendência é tanto maior quanto maior a concentração de Zn^{++} na solução (detalhe da Figura IV.18). Por outro lado, na região de baixas polarizações, não é possível se verificar a variação de corrente com o potencial observada na Figura IV.17. Esses fatos mostram que o processo de eletrodeposição de liga ZnFe deve ser estudado sob regulação potenciostática ou galvanostática, em função da faixa de potencial sob investigação. Dessa forma, estudos na região 1 serão realizados sob regulação potenciostática e na região 2, em modo galvanostático.

Com o objetivo de melhor compreender os fenômenos descritos, foram obtidos depósitos em pontos ao longo das curvas de polarização. Inicialmente, foram produzidos alguns depósitos na região 1, em modo potenciostático, na solução 3 (75,5% Fe^{++}), a 500 rpm, nos pontos indicados na figura da Tabela IV.1. Observa-se que, antes do máximo de corrente (ponto A), o depósito era composto basicamente de

Fe, ou seja, a deposição era normal. No entanto, a partir do ponto B, correspondente ao máximo de corrente, o depósito obtido passou a apresentar teores de Fe inferiores ao CRL da solução (75,5%), situação característica de eletrodeposição anômala.

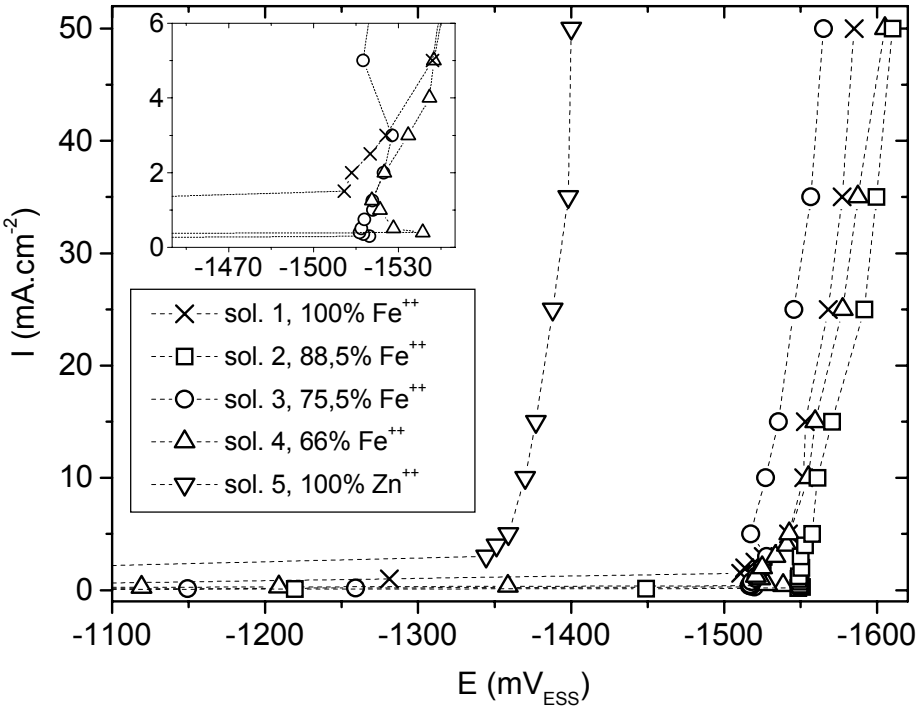
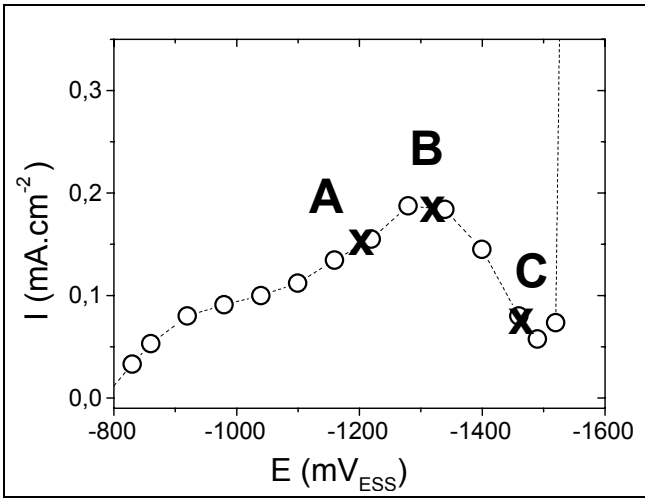


Figura IV.18 - Curvas de polarização catódica galvanostáticas do EDR de Pt nas soluções de sulfato indicadas da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm.

Tabela IV.1: Composição das camadas nos pontos indicados na curva de polarização potenciostática obtida na solução 3 (CRL=75,5%), a pH=3,0 e 500 rpm.



	Teor de Fe (%)	Rendimento (%)
A	≈100	0,60
B	58	0,88
C	52	3,10

Verifica-se também que o rendimento de deposição metálica é muito baixo, indicando que a reação de redução do H^+ prevalece nesta faixa de potencial. Por outro lado, percebe-se um aumento do rendimento com a polarização, acompanhado da diminuição dos teores de Fe na camada. Estes resultados mostram que, nas condições estudadas, a transição de codeposição normal para anômala ocorre nas imediações do pico de corrente, imediatamente antes da queda e, por conseguinte antes do início da região linear da curva de polarização. Resultado semelhante foi obtido na codeposição de ZnNi em meio de sulfato a pH=1,5 **[10,63]**.

Os resultados apresentados acima permitem as seguintes considerações. Conforme discutido anteriormente, a eletrodeposição do Zn tende a inibir a redução do H^+ que é o processo predominante na região 1. Entretanto, de acordo com o que se verificou na Figura IV.17, quanto maior a concentração de Zn^{++} na solução, maior a sobretensão onde ocorre o máximo de corrente, ou seja, onde começa a ocorrer a queda de corrente devida a esse bloqueio. Este é um resultado a princípio contraditório e para explicá-lo é preciso considerar que a deposição de Zn é de alguma forma ativada pela presença de íons Fe^{++} na solução. Dessa forma, é possível propor que um intermediário rico em Fe catalisa a deposição de Zn a partir das seguintes reações:

$$xFe^{++} + y\,Zn^{++} + 4\,e \longrightarrow [Fe_xZn_y]_{ads} \qquad \text{(IV.7)}$$

$$Zn^{++} + [Fe_xZn_y]_{ads} + 2e \xrightarrow{I_1} [Fe_xZn_y]_{ads} + Zn \qquad \text{(IV.8)}$$

$$Zn^{++} + 2e \xrightarrow{I_2} Zn \qquad \text{(IV.9)}$$

Se $I_1 >> I_2$ e $x>>y$, então a deposição de Zn nesta região de potencial é extremamente dependente da concentração de Fe^{++} na solução. Dessa forma, pode-se considerar que nas curvas de polarização, já a partir de pequenas sobretensões, as reações de IV.2 a IV.5, apresentadas no item IV.1.B, juntamente com as reações IV.7 a IV.9 acima são passíveis de ocorrer, porém a taxas extremamente reduzidas. Inicialmente a eficiência da reação IV.2 é desprezível do ponto de vista de contribuição direta da corrente na região 1 da curva de polarização. No entanto, este processo é extremamente importante pois é responsável por catalisar a reação de redução de H^+, que é a reação predominante. Dessa forma, quanto maior a concentração de Fe^{++} na solução maior será esse efeito. Na região 1 o desprendimento de H_2 se dá

preferencialmente através da reação IV.4. Com o aumento da polarização, as taxas das reações IV.7 e IV.8 começam a se tornar significativas, permitindo que o Zn comece a se depositar. Como o Zn bloqueia a reação de redução do H^+, este efeito se reflete na corrente associada a esse processo. Os sítios disponíveis para a redução de H^+ diminuem fortemente causando a queda de corrente verificada nas curvas de polarização. Essa queda se dá pois as taxas de redução de Fe^{++} e de Zn^{++} através das reações globais IV.6 e IV.9 ainda são muito baixas nesta região de potencial. Com a formação do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ a redução de Zn começa a se tornar significativa e a codeposição anômala se inicia.

De acordo com estas hipóteses, a diminuição da relação Fe^{++}/Zn^{++} na solução faz com que a taxa da reação IV.7 diminua, uma vez que, como já dissemos, a formação do intermediário rico em Fe, $[Fe_xZn_y]_{ads}$, é extremamente dependente da concentração de Fe^{++} na solução. A diminuição da taxa da reação IV.7 provoca então o deslocamento do máximo de corrente na região 1 da curva de polarização para potenciais mais catódicos e retardando o início da região 2, conforme verificado experimentalmente na Figura IV.17. De acordo com o que foi constatado na Tabela IV.1, a transição de codeposição normal para anômala ocorre em torno do pico de corrente na região 1 da curva de polarização da solução 3 da Tabela III.1. Entretanto, deve-se ressaltar que a origem da codeposição anômala se dá pela formação do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ e não devido à queda de corrente. Situações descritas por ROVENTI *et al* **[72]** e ELKHATABI *et al.* **[74]** para o sistema ZnNi e por FRATESI *et al.* **[99]** para o sistema ZnCo confirmam as hipóteses aqui apresentadas para o ZnFe. Esses autores verificaram que altas concentrações de Ni^{++} na solução promovem a codeposição anômala de ZnNi e que a UPD do Zn é conduzida pela redução de Ni^{++} a baixas polarizações **[72]**. Além disso, em soluções pouco concentradas em Ni^{++} a transição normal anômala não foi observada durante a codeposição de ZnNi **[74]**.

Na Figura IV.19 podem ser vistas as curvas de composição (a) e de polarização parciais (b) obtidas a partir de ensaios de eletrodeposição galvanostática na solução 2 da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. Observa-se que, na faixa de corrente estudada, a deposição é tipicamente anômala, apresentando sempre teores de Fe abaixo da linha de referência de composição (CRL=88,5%). No entanto, o teor de Fe nos depósitos passa por um mínimo por volta de 8 mA/cm^2 para depois voltar a crescer. Este resultado confirma os de AKIYAMA *et al.* **[55]** e FUKUSHIMA *et al.* **[53,54,57]**, os quais observaram comportamento semelhante. É interessante notar que por volta desse ponto é que se observa na Figura IV.18 o início da região linear propriamente dita da curva de polarização galvanostática da solução 2. Este fato

sugere portanto que, ao longo da região linear da curva, a deposição de Fe é progressivamente despolarizada, conforme se pode constatar através da curva de polarização parcial do Fe (Figura IV.19 (b)). Inversamente, observa-se nessa mesma figura, um afastamento da curva parcial do Zn em relação à curva total. De acordo com as equações que compõem o esquema reacional proposto, com o aumento da polarização a taxa da reação global do tipo da IV.6 aumentaria, o que justifica o crescimento dos teores de Fe com conseqüente diminuição dos teores de Zn nas camadas. É importante destacar que o mecanismo envolvido na reação global IV.6, proposto para a eletrodeposição de Fe, no item IV.1.B não é necessariamente o mesmo para a codeposição de ZnFe, uma vez que, neste último caso, ela deve conter etapas envolvendo intermediários mistos semelhantes a $[Fe_xZn_y]_{ads}$, que não estão presentes no caso da eletrodeposição de Fe.

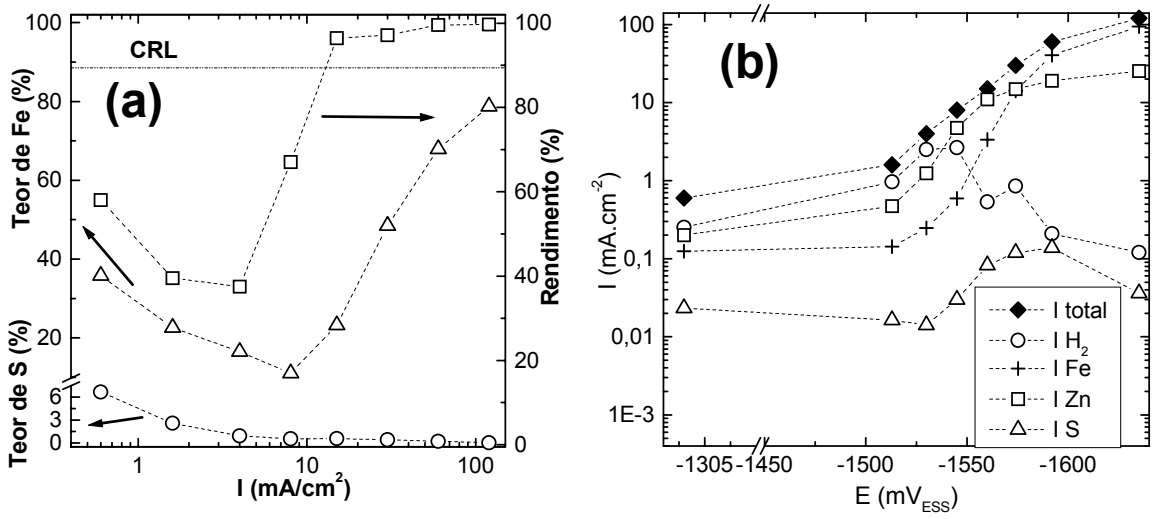


Figura IV.19 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 2 (88,5 Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm.

Por outro lado, o comportamento descrito acima difere daquele observado por CHASSAING e WIART **[9]** e FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]**, que observaram o aumento da inibição da deposição de Ni com o aumento da corrente, durante a eletrodeposição anômala de ligas ZnNi. De acordo com o modelo proposto por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]** e discutido no Capítulo II o intermediário Zn^{+}_{ads} atua como catalisador na reação II.56 de seu mecanismo, produzindo uma fase rica em Zn. Esse mecanismo explica a despolarização da deposição de Zn ao longo da região 2 da curva de polarização obtida pelos autores para o sistema ZnNi. Como se pode

constatar, essas considerações do mecanismo proposto para a codeposição anômala de ZnNi não se aplicam para o sistema ZnFe.

Ainda na Figura IV.19(a) pode-se notar que a curva de rendimento de deposição metálica inicialmente acompanha a curva de composição da liga, ou seja, o rendimento cai à medida que cai o teor de Fe na camada. No entanto, a partir dos mesmos 8 mA/cm^2, o rendimento aumenta fortemente, se estabilizando em valores próximos a 100%. Este fato pode ser confirmado na Figura IV.19(b) onde se percebe uma diminuição do valor de corrente na curva parcial do hidrogênio a partir de 8 mA/cm^2 de densidade de corrente total. A análise da composição dos depósitos revelou também a presença de enxofre, cujo teor diminui com o aumento da densidade de corrente, mantendo-se a valores muito baixos na faixa de corrente correspondente à região linear da curva de polarização. No entanto, a curva parcial do S mostra uma despolarização que acompanha a do Fe a partir de -1530mV. Somente a –1590mV, a curva parcial do S mostra uma queda em corrente (Figura IV.19(b)). Resultados semelhantes foram obtidos por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]** para o sistema ZnNi em meio de sulfato e foram considerados como uma conexão para o estabelecimento da codeposição anômala, conforme discutido no Capítulo II. Entretanto, o papel do enxofre não é claro, pois tanto para o sistema ZnNi como para o ZnFe a codeposição anômala ocorre em soluções de cloreto. Dessa forma, a proposta de um intermediário contendo enxofre particulariza o mecanismo para soluções de sulfato. Por outro lado, um intermediário misto da forma acima proposta para o ZnFe se constitui numa proposta mais geral.

Comportamentos semelhantes podem ser observados para as soluções 3 e 4 da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm através das Figuras IV.20 e IV.21, respectivamente. Observa-se em ambos os casos que a deposição é também anômala em toda a faixa de corrente estudada, uma vez que o teor de Fe das camadas se encontra abaixo da CRL de 75,5% para a solução 3 (Figura IV.20(a)) e de 66% para a solução 4 (Figura IV.21(a)). Da comparação entre as duas figuras, juntamente com a Figura IV.19, pode-se constatar que o teor de Fe nas camadas é menor quanto maior a concentração de Zn^{++} na solução. FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]** também observaram o aumento dos teores de Ni na liga ZnNi com o aumento da concentração de Ni^{++} na solução. Este comportamento está ligado à composição das fases formadas em função da composição das soluções **[77-79,104-106]**.

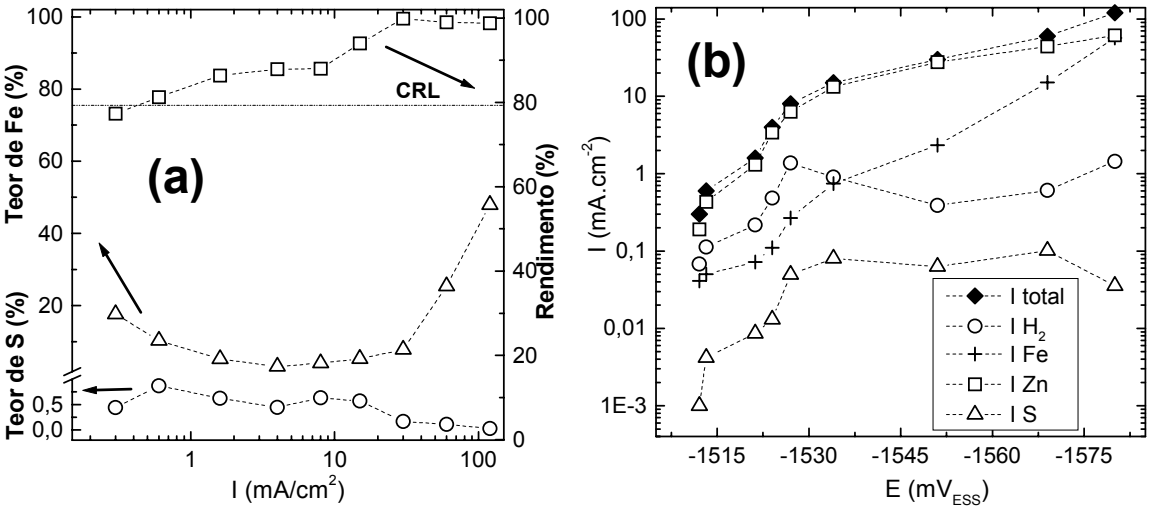


Figura IV.20 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm.

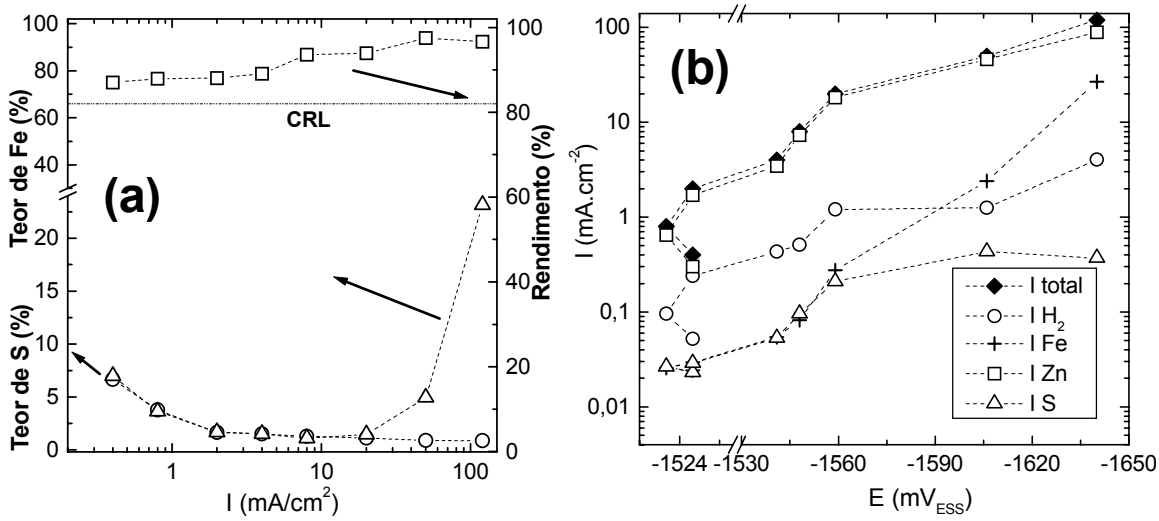


Figura IV.21 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 4 (66 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm.

Em ambas as soluções, o teor de Fe passa também por um mínimo, o qual é menos agudo e com crescimento posterior menos acentuado, para maiores concentrações de Zn^{++} na solução. Tais fatos indicam que a deposição de Fe na solução é inibida pela presença de Zn^{++}, porém essa inibição tende a diminuir com o aumento da polarização, conforme também se verifica nas curvas parciais do Fe em

ambas soluções (Figuras IV.20(a) e IV.20(b)). Esses resultados estão de acordo com os de AKIYAMA *et al.***[55]** e FUKUSHIMA *et al***. [53,54,57]**, que observaram a mesma dependência do teor de Fe nos depósitos com a polarização e com a relação Fe^{++}/Zn^{++} na solução, embora não apresentassem qualquer justificativa cinética para esse comportamento.

Teores de S detectados nas camadas obtidas em ambas as soluções, 3 e 4, mostram o mesmo comportamento em função da polarização observado para a solução 2 (Figura IV.19), isto é, seus valores tendem sempre a diminuir quando os teores de Fe nas camadas aumentam para altas polarizações. Por outro lado, não se verifica uma relação direta entre os teores de S nas camadas e a razão Fe^{++}/Zn^{++} na solução. Este resultado mostra mais uma vez a ausência de uma dependência desse fenômeno com o processo de codeposição anômala.

Um outro fator importante a ser destacado diz respeito à reação de evolução de H_2. Observa-se que, em média, a curva parcial para o hidrogênio sofre uma polarização após a corrente correspondente ao teor mínimo de Fe para as três soluções investigadas (Figuras IV.19, IV.20 e IV.21). Em outras palavras, à medida que a deposição do Fe sofre uma despolarização, a reação de evolução de H_2 parece ser inibida. Este fato se reflete no rendimento de deposição metálica, a qual aumenta após o mínimo na curva de composição, conforme destacado anteriormente. É importante ressaltar, no entanto, que esse comportamento é menos marcante, quanto maior a concentração de Zn^{++} na solução, ou seja, situações que levam à ocorrência de mínimos menos acentuados na curva de composição. Além disso, é possível notar também que, em média, o rendimento tende a ser maior para condições que favoreçam maiores teores de Fe na liga. Este resultado se contrapõe aos de AKIYAMA *et al.* **[55]**, que verificaram uma diminuição do rendimento com o aumento da concentração de Fe^{++} no eletrólito.

O pH da solução influencia a codeposição de ligas ZnFe. Neste sentido, e segundo o *HSM* discutido no Capítulo II, um aumento de pH deveria acarretar um efeito favorável sobre a precipitação de hidróxido de Zn na superfície catódica que, de acordo com essa teoria, funcionaria como uma barreira que inibe a deposição de Fe. A Figura IV.22 mostra as curvas de polarização obtidas na solução 3 da Tabela III.1 em três diferentes valores de pH: 1,5, 3,0 e 5,0. Observa-se que a parte 1 das curvas sofre uma forte diminuição dos valores de corrente com o aumento do pH. Esse comportamento é semelhante àquele observado para o Fe puro (Figura IV.2) e pode também ser explicado pela diminuição da velocidade da reação IV.3 devido à menor concentração de íons H^+. Por outro lado, a região linear da curva foi deslocada para

potenciais menos catódicos à medida que o pH da solução aumenta. Este comportamento denota uma despolarização do processo de deposição da liga com o aumento do pH. Efeito qualitativamente semelhante foi observado para as eletrodeposições individuais do Fe (Figura IV.2) e do Zn **[120]**.

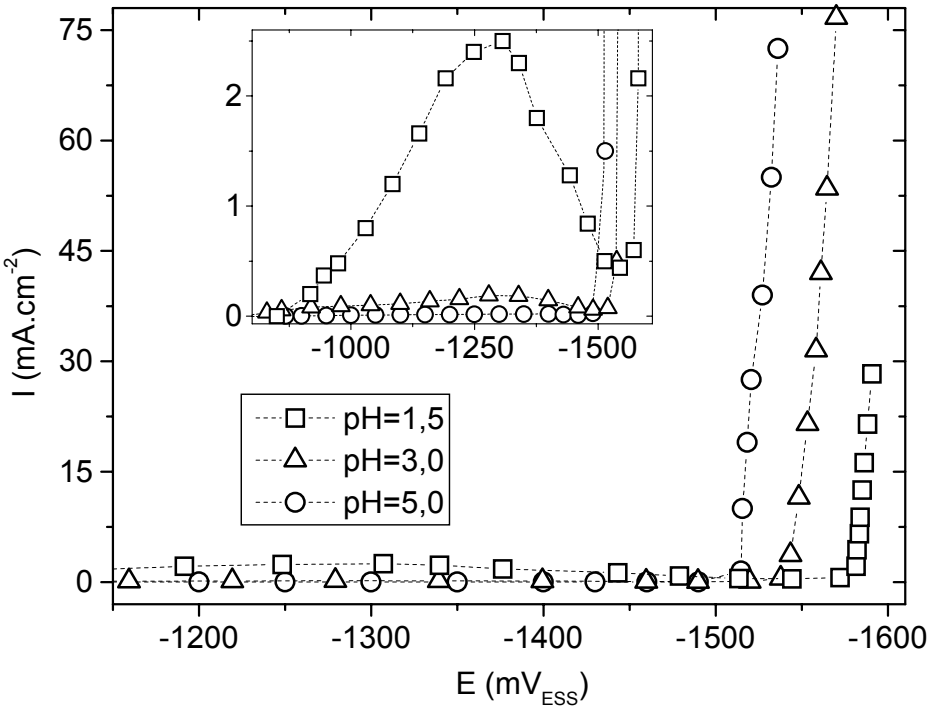


Figura IV.22 - Curvas de polarização catódica potenciostáticas obtidas na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a 500 rpm, em função do pH da solução.

A Figura IV.23 apresenta as curvas de composição (a) e de polarização parciais (b) extraídas de ensaios de eletrodeposição galvanostática na solução 3 da Tabela III.1 a pH=5,0 e 500 rpm. A exemplo do que se observou a pH=3,0 (Figura IV.20), em toda a faixa de corrente estudada a deposição é caracteristicamente anômala, apresentando sempre teores de Fe abaixo da CRL (75,5%). Embora a evolução dos teores de Fe se apresente semelhante à observada a pH=3,0, com enriquecimento de Fe na liga para polarizações elevadas, os valores a pH=5,0 são sempre comparativamente menores. Este fenômeno sugere que o deslocamento positivo observado na parte 2 das curvas de polarização com o aumento do pH (Figura IV.22) pode estar relacionado a uma ativação da deposição de Zn através da formação de ligas ricas em Zn, ou seja, a um favorecimento da codeposição anômala. Este comportamento se opõe àquele verificado para o sistema ZnNi em meio de cloreto **[9]** e sulfato **[10,63]**. Não obstante uma ativação na deposição da liga também tenha sido verificada nestes trabalhos, o aumento do pH provocou um aumento nos teores de Ni

nas camadas. Entretanto, esse comportamento não é justificado pelo mecanismo proposto por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]**, para esse sistema uma vez que, de acordo com a reação II.53, o aumento do pH aceleraria a produção do intermediário Zn^{+}_{ads} responsável pela formação de ligas ricas em Zn através da reação II.56.

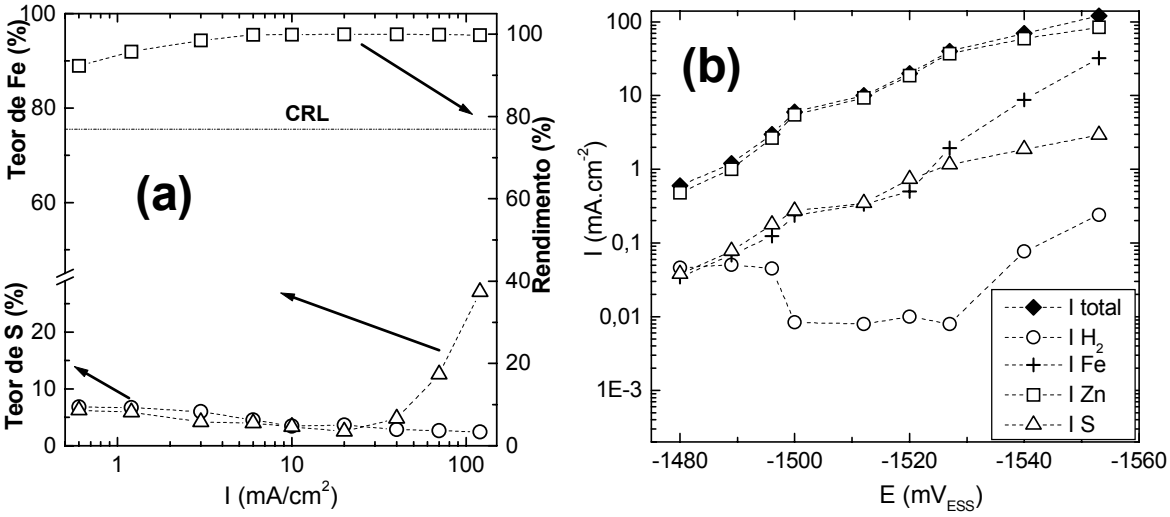


Figura IV.23 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=5,0 e 500 rpm.

Ainda em comparação com a solução a pH=3,0 (Figura IV.20(a)), pode-se notar que o rendimento de deposição metálica é sempre maior a pH=5,0, fenômeno este traduzido pelos baixos valores de corrente apresentados pela curva parcial do H nestas condições (Figura IV.23(b)). O aumento do pH também favoreceu a incorporação de S às camadas, cujos teores se mostraram consideravelmente mais elevados. Observa-se que, a médias polarizações, os teores de S são bem próximos daqueles de Fe, conforme se pode igualmente constatar através de suas respectivas curvas de polarização parciais.

Para estudar o efeito do tipo de ânion sobre a codeposição anômala de ligas ZnFe, foi utilizada uma solução à base de cloreto com as mesmas concentrações molares da solução 3 da Tabela III.1 ($FeCl_2 \cdot H_2O$ 0,9 M + $ZnCl_2$ 0,25M) e CRL (75,5%), denominada solução 3'. Na Figura IV.24 pode ser vista a curva de polarização potenciostática do EDR de Pt obtida nessa solução, juntamente com a curva da solução de sulfato (solução 3) para fins de comparação. Observa-se que o cloreto provoca uma modificação no comportamento da codeposição de ZnFe. O potencial a circuito aberto da Pt na solução de cloreto é de aproximadamente –560mV. A

polarização a partir desse potencial promove um aumento lento nos valores de corrente. Após um primeiro máximo em torno de –1000 mV, a corrente volta a aumentar lentamente até atingir um outro máximo em –1450 mV. A partir deste ponto a corrente passa a variar linearmente com o potencial a partir de –1480 mV, da mesma maneira que na solução de sulfato. Além disso, na região 2 percebe-se uma despolarização de aproximadamente 50 mV em relação à curva obtida na solução de sulfato, caracterizando uma ativação do processo de eletrodeposição. Resultado semelhante foi obtido por FABRI MIRANDA **[10,63]** para o sistema ZnNi.

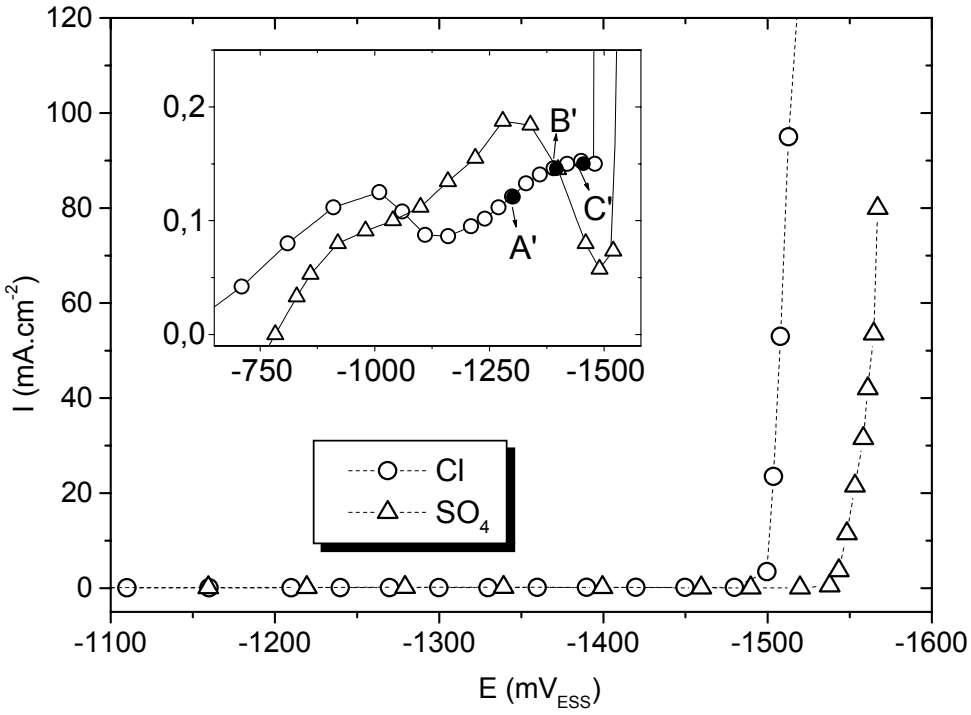


Figura IV.24 - Curvas de polarização catódica potenciostática do EDR de Pt nas soluções 3 (sulfato) e 3'(cloreto) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm.

Alguns depósitos foram produzidos na região 1, em modo potenciostático, na solução 3' (75,5% Fe^{++}), a pH=3,0 e 500 rpm, nos pontos indicados no detalhe da Figura IV.24, cujos resultados são apresentados na Tabela IV.2. Observa-se que, no ponto A, diferente do que se observou na solução de sulfato (Tabela IV.1), o depósito já apresentava característica anômala, uma vez que o teor de Fe se encontra abaixo da CRL (75,5%). O teor de Fe segue caindo à medida que o potencial se aproxima da região 2 da curva. Por sua vez, à semelhança da solução de sulfato, o rendimento de deposição metálica é sempre muito baixo, indicando novamente que a reação de redução do H^+ prevalece nesta região de potencial, mas tende a aumentar com a polarização, acompanhado da diminuição dos teores de Fe na camada. Este resultado

sugere que, nas condições estudadas e diferentemente do comportamento em solução de sulfato, a transição de codeposição normal-anômala em solução de cloreto ocorre antes do estabelecimento do segundo máximo de corrente da curva de polarização, devido provavelmente às maiores taxas das reações IV.7 e IV.8 nessa solução. Esse comportamento será melhor discutido adiante, na oportunidade da discussão dos resultados não estacionários.

Tabela IV.2 - Composição das camadas nos pontos indicados na Figura IV.25

	Teor de Fe (%)	Rendimento (%)
A'	63,40	0,98
B'	50,17	2,05
C'	37,09	2,99

Na Figura IV.25(a) pode-se notar que, em relação à solução de sulfato (Figura IV.20), os teores de Fe nas camadas obtidas na solução de cloreto apresentaram valores até quatro vezes mais baixos para altas polarizações. Observa-se também que a deposição é sempre anômala, mostrando teores de Fe abaixo da CRL (75,5%). Estes resultados indicam que a despolarização observada na parte 2 das curvas de polarização em solução de cloreto (Figura IV.24) pode ser atribuída a uma ativação da deposição de Zn. Entretanto, um aumento nos teores do metal do grupo do Fe nas camadas, como resultado de uma diminuição na sobretensão de redução desse metal pela presença de Cl^- na solução, foi relatado por FUKUSHIMA *et al.* **[54]** para os sistemas do Zn com os metais do grupo do Fe e por MATHIAS e CHAPMAN **[59]**, para o sistema ZnNi. Em contraposição, segundo HORKANS **[20]**, o íon Cl^- causa a diminuição dos teores de Fe em camadas de liga FeNi devido à complexação preferencial dos íon Fe^{++}. Ao contrário daqueles autores, que destacam uma tendência ao desaparecimento da codeposição anômala devido ao favorecimento da codeposição normal em meio de cloreto, a Figura IV.25(b) mostra uma despolarização crescente na curva parcial do Zn, indicando um favorecimento da codeposição anômala. Além disso, observa-se que, tanto a curva parcial do H quanto a do Fe

apresentam uma polarização mais acentuada quando comparadas com aquelas obtidas na solução de sulfato (Figura IV.20(b)). Este comportamento justifica também os mais baixos valores de rendimento de corrente para deposição metálica em solução de cloreto (Figura IV.25(a)) em comparação com a solução de sulfato (Figura IV.20(a)).

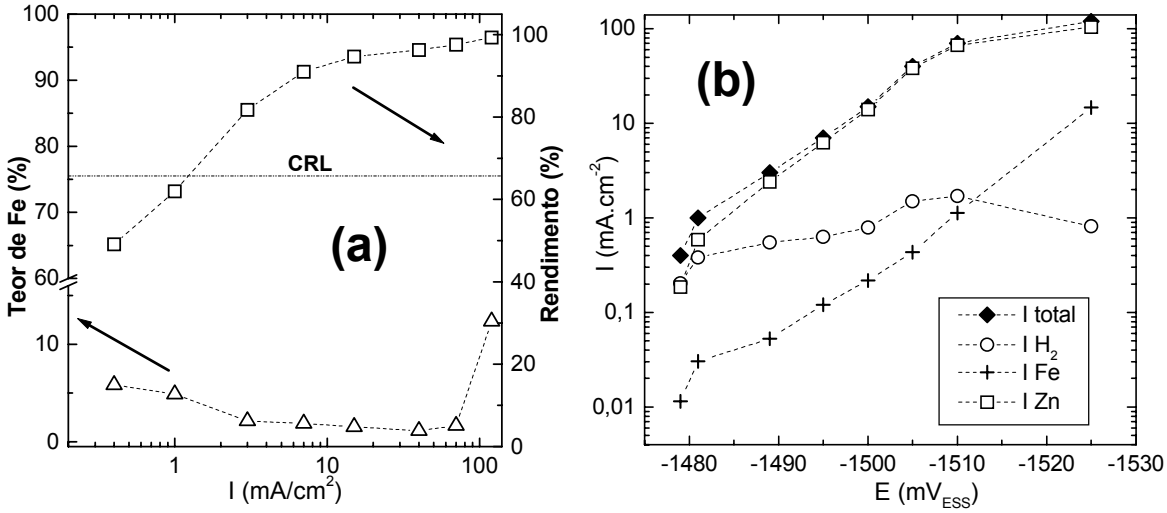


Figura IV.25 – (a) Composição das camadas de ZnFe e rendimento de deposição metálica em função da densidade de corrente e (b) curvas de polarização parciais, obtidas em modo galvanostático na solução 3' (75,5% Fe^{++}, cloreto), a pH=3 e 500 rpm.

Dos resultados de ensaios estacionários apresentados neste item, alguns pontos merecem ser destacados a título de sumário:

- *O comportamento comum às soluções de eletrodeposição de ZnFe também permite dividir as curvas em duas regiões. Na região não linear a evolução de H_2 prevalece, mas há também deposição de liga com baixíssima eficiência. Na região linear a liga se deposita com alto rendimento.*
- *O comportamento das curvas de polarização da liga ZnFe em comparação ao dos metais puros mostra uma inibição da deposição do Fe e uma ativação da deposição do Zn.*
- *A diminuição da relação* Fe^{++}/Zn^{++} *na solução aumenta a inibição da evolução de H_2 na região 1 além de deslocar os máximos de corrente e o limite das duas regiões da curva de polarização para potenciais mais catódicos. Os teores de Fe nas camadas também diminuem.*

- *O íon Fe^{++} deve catalisar a deposição de Zn através da formação de um intermediário rico em Fe. A formação desse intermediário permite que o Zn se deposite, causando um bloqueio na reação de redução de H^+, sendo o responsável pela transição de codeposição normal-anômala. A taxa de formação desse intermediário e por conseguinte, a transição, dependem do ânion em solução.*
- *A origem da codeposição anômala se dá pela formação do intermediário e não devido à queda de corrente na região 1 resultante desse bloqueio.*
- *A deposição do Fe é despolarizada ao longo da região 2 da curva de polarização em todas as composições de solução estudadas.*
- *O aumento de pH causa uma ativação na deposição da liga e favorece a codeposição anômala. Efeito equivalente foi verificado com a mudança do ânion na solução de sulfato para cloreto.*

Como conclusão preliminar pode-se dizer que a codeposição anômala das ligas ZnFe decorre da existência de uma concentração de íons Fe^{++} na solução suficiente para que o intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ seja formado. Este intermediário seria o responsável pelo aumento do teor de Zn nas camadas já na região 1. Neste sentido, os diagramas de impedância obtidos no início da deposição anômala devem mostrar a relaxação de uma espécie inexistente durante a eletrodeposição individual de Fe e Zn, conforme veremos adiante.

Com o objetivo de melhor compreender os fenômenos até aqui descritos, passemos agora à caracterização do processo de codeposição em função do comportamento do pH interfacial com relação às variáveis estudadas.

IV.4.B) Medidas de pH Interfacial

Conforme discutido anteriormente, uma das propostas para a elucidação do mecanismo de codeposição anômala prevê que a elevação do pH na interface eletrodo-eletrólito seria a origem do fenômeno. Com o objetivo de verificar a influência dessa alcalinização sobre o comportamento à eletrodeposição de ligas ZnFe, foram realizadas medidas de pH interfacial a partir de soluções contendo os íons dos dois metais de acordo com o procedimento descrito no item III.3. Neste sentido, os

resultados de medidas de pH interfacial obtidos individualmente para os metais componentes da liga, Fe e Zn, apresentados e discutidos nos itens IV.1.B e IV.2.B, respectivamente, precisam ser levados em consideração para a compreensão do comportamento à codeposição desses metais **[129]**.

A Figura IV.26 mostra a dependência do pH interfacial e da corrente com o potencial durante a codeposição de ZnFe a partir da solução 3 (75,5% Fe^{++}) da Tabela III.1 a pH=3,0. Nesta mesma figura encontram-se os valores dos teores de Fe de ligas obtidas nas condições de potenciais correspondentes. A exemplo do que se observou durante a eletrodeposição individual de Fe e de Zn em soluções de sulfato, verifica-se uma forte alcalinização da interface eletrodo/eletrólito na região de potencial correspondente à parte 1 da curva de polarização, onde a reação de redução de H^+ prevalece. Verifica-se também a coincidência dos máximos de corrente e pH local a –1330mV. Com o posterior aumento da polarização, o pH cai à medida que a corrente decresce juntamente com o teor de Fe na liga. É importante destacar que a curva do teor de Fe mostra uma mudança de inclinação justamente na região onde o máximo de pH interfacial se estabelece, o que sugere uma mudança de mecanismo dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo. De acordo com o esquema reacional apresentado, a baixas polarizações, a alcalinização se dá por conta das reações IV.3, pela produção de H^*_{ads} e IV.4, na qual o H_2 é formado. Com o aumento da polarização as velocidades das reações IV.7, que produz $[Fe_xZn_y]_{ads}$, e IV.8, onde esse intermediário catalisa a deposição de Zn, começam a se tornar importantes. Este fenômeno se traduz na forte diminuição dos teores de Fe e correspondente aumento dos teores de Zn nas camadas, fato que provoca o bloqueio da reação de redução do H^+, representada pela queda simultânea da corrente e do pH interfacial observados na Figura IV.26.

Na Tabela IV.2 verificou-se que a transição de codeposição normal para anômala ocorre nas proximidades do pico de corrente para a solução 3 (75,5 %Fe^{++}) a pH=3,0. Nesta mesma região de potencial, uma abrupta queda do pH interfacial foi verificada na Figura IV.26. A partir deste ponto, à medida que o processo de codeposição metálica se estabelece, o teor de Fe diminui de maneira acentuada até atingir um mínimo em torno de –1535 mV. É interessante notar também que o mínimo observado na curva do pH interfacial não corresponde ao mesmo potencial do mínimo de corrente, a saber: -1495 e –1460mV, respectivamente. Este comportamento sugere que, na região onde prevalece a deposição de Zn, o pH interfacial diminui, em concordância com o comportamento do pH interfacial observado para o Zn puro em solução de sulfato, verificado na Figura IV.12(a). Por outro lado, quando os teores de

Fe começam a aumentar, ou seja, quando um mecanismo do tipo representado pela reação global IV.6 proposta no item anterior volta a prevalecer para potenciais mais negativos que –1535 mV, a curva do pH interfacial exibe um acentuado aumento.

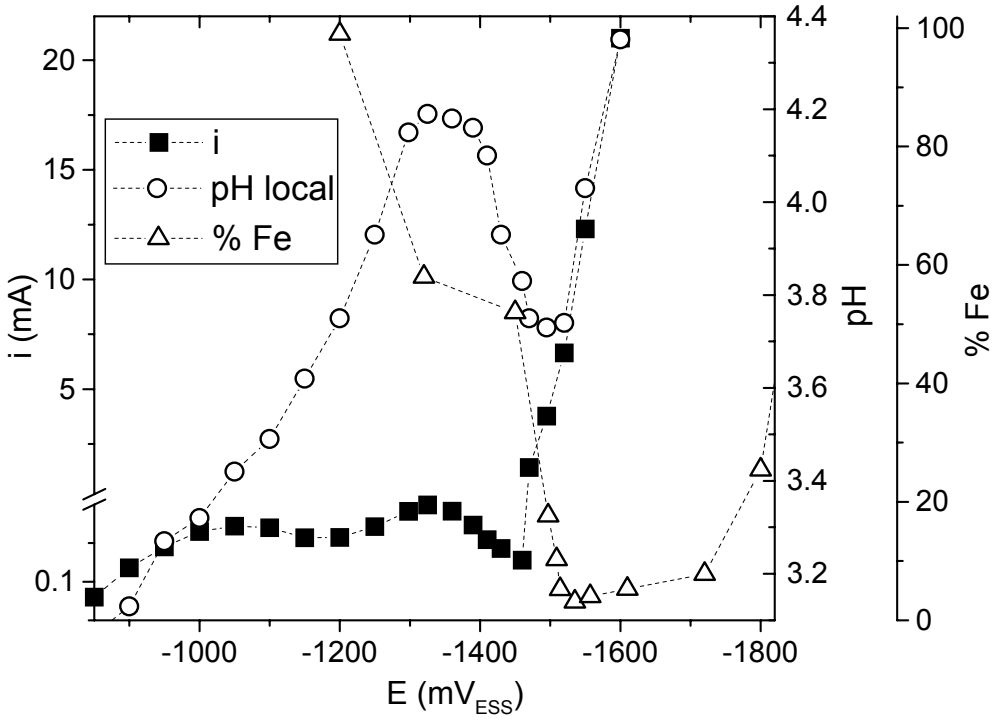


Figura IV.26 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a codeposição de ZnFe a partir da solução 3 (75,5% Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0, juntamente com os correspondentes teores de Fe.

Medidas de pH interfacial efetuadas na mesma solução a pH=5,0 são apresentadas na Figura IV.27. Observa-se o mesmo comportamento relativo verificado na solução a pH=3,0. Na faixa de potencial correspondente à região 1 da curva de polarização ocorre uma alcalinização um pouco menos acentuada que a pH=3,0, com a coincidência dos máximos de pH interfacial e corrente no potencial de –1400 mV. Da mesma forma que a pH=3,0, verifica-se uma queda do pH local, que acompanha a queda da corrente, as quais são menos marcantes neste valor de pH. O pH local segue caindo à medida que os teores de Fe nos depósitos decrescem, até o potencial de –1560 mV , quando se verifica o aumento dos teores de Fe nas camadas de liga. Este resultado mostra que o comportamento do pH interfacial em função do pH inicial da solução é qualitativamente o mesmo. A intensidade dos fenômenos observados depende do pH inicial.

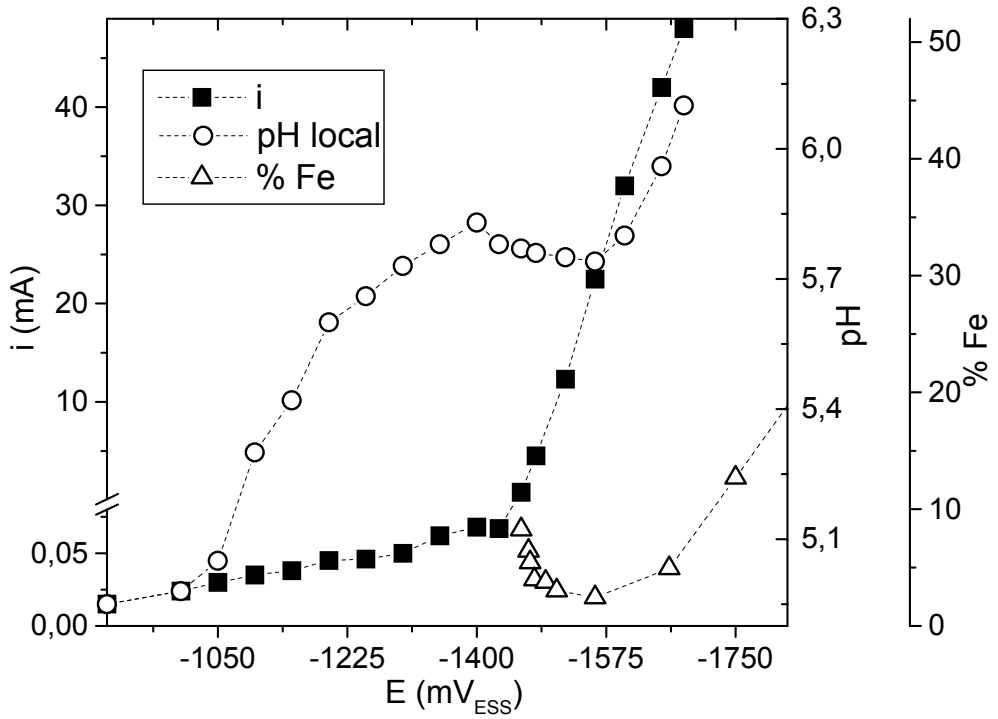


Figura IV.27 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a codeposição de ZnFe a partir da solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=5,0, juntamente com os correspondentes teores de Fe.

O ânion presente na solução afeta de maneira marcante o comportamento do pH interfacial durante a codeposição de ZnFe. Na Figura IV.28 pode-se verificar a dependência do pH interfacial e da corrente com o potencial a partir da solução 3' (75,5 %Fe^{++}, cloreto) da Tabela III.1. Novamente, a exemplo do que se observou na solução de sulfato (Figura IV.26), pode-se constatar que, na parte 1 da curva, a alcalinização observada é devida essencialmente à evolução de H_2, em concordância com a Tabela IV.2. O máximo do pH interfacial corresponde também ao mesmo potencial do máximo de corrente nessa região: -1330 mV. Com o aumento da polarização, a reações IV.7 e IV.8 começam a prevalecer, bloqueando a reação de redução de H^+. No entanto, diferente do que foi observado na solução de sulfato, os mínimos da curva de corrente e da curva do pH interfacial ocorrem no mesmo potencial: -1450 mV. Essa diferença do comportamento do pH interfacial em relação à solução de sulfato pode ser entendida a partir da comparação do comportamento individual de Zn e de Fe nas duas soluções. Conforme observado através da Figura IV.5, a eletrodeposição individual do Fe ocorre com a elevação simultânea do pH interfacial em ambas as soluções, sulfato e cloreto.

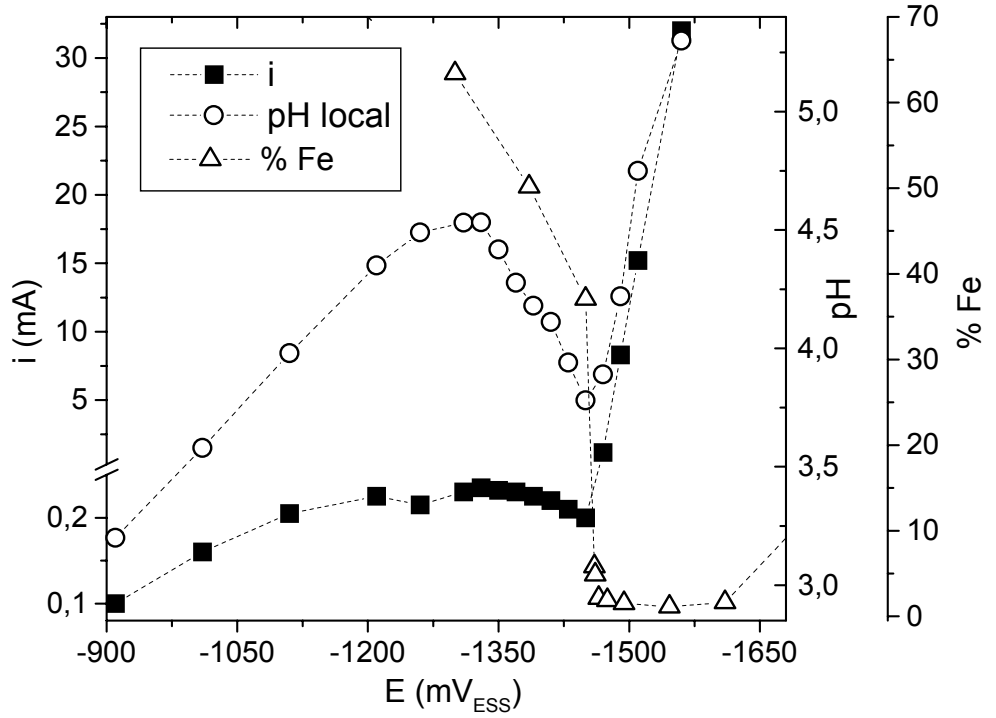


Figura IV.28 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a codeposição de ZnFe a partir da solução 3' (75,5 %Fe^{++} cloreto) da Tabela III.1, pH=3,0, juntamente com os correspondentes teores de Fe.

Por outro lado, na Figura IV.12 verificou-se, que durante a eletrodeposição de Zn, o pH interfacial mostra uma evolução diferente em função do ânion presente na solução. Em solução de sulfato (Figura IV.12(a)) observou-se que a reação de redução de Zn^{++} com alto rendimento (região linear da curva) se dá mediante uma forte queda do pH interfacial, devido ao bloqueio conferido à reação de redução de H^+. Dessa forma o pH interfacial tende a retornar aos valores iniciais. Já na solução de cloreto essa queda acentuada não se verifica. Na verdade, na Figura IV.12(b) pode-se notar um suave aumento do pH interfacial no potencial correspondente ao início da região linear da curva de polarização. Este resultado pode estar ligado a interferências do íon Cl^- sobre o mecanismo de eletrodeposição do Zn.

Durante a eletrodeposição da liga ZnFe, na região de potencial correspondente ao início da parte 2 da curva de polarização, observa-se uma queda acentuada dos teores de Fe em ambas as soluções, sulfato e cloreto, conforme se vê nas Figuras IV.26 e IV.28, respectivamente. Dessa forma, neste domínio de potencial, o pH interfacial parece ser governado pelo predomínio da eletrodeposição de Zn. Na solução de sulfato, esse predomínio provoca um declínio no pH local. Por sua vez, em solução de cloreto, esse efeito é menos acentuado, em concordância com o

comportamento durante a deposição individual de Zn nesse meio (Figura IV.12(b)). Com o aumento da polarização, os teores de Fe voltam a crescer nas camadas obtidas nos dois meios. Esse fenômeno justifica o aumento do pH local observado tanto na solução de sulfato (Figura IV.26) quanto na solução de cloreto (Figura IV.28) para altas polarizações.

Os resultados acima apresentados sugerem que a reação catódica que prevalece, de acordo com a faixa potencial aplicado durante a codeposição de ZnFe, governa o pH interfacial. Estes resultados se contrapõem aos modelos apresentados no Capitulo II que consideram a alcalinização da interface substrato/solução e conseqüente formação de $Zn(OH)_2$, de maneira contínua ou periódica, como a origem da processo anômalo **[8,52-57,89,96,97]**.

Por outro lado, medidas de pH interfacial obtidas por FABRI MIRANDA *et al.* **[10, 63]** para o processo de codeposição de ZnNi em solução de sulfato, mostraram uma queda de pH interfacial durante a codeposição anômala (Figura II.28) que os levaram a concluir que o processo em questão ocorre sem a alcalinização permanente da superfície. Com o propósito de esclarecer esta aparente incoerência e confirmar as hipóteses aqui apresentadas, foram efetuadas medidas de pH interfacial durante a eletrodeposição de ligas ZnNi em solução de cloreto.

Neste sentido, inicialmente investigações a respeito do comportamento do pH interfacial durante a eletrodeposição individual de Ni puro foram igualmente necessárias. As dependências da corrente e do pH interfacial com o potencial em soluções de eletrodeposição de Ni à base de sulfato ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 1,36M) e de cloreto ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 1,36M) são mostradas nas Figuras IV.29(a) e IV.29(b), respectivamente. Verifica-se em ambas as soluções um comportamento semelhante àquele observado durante a eletrodeposição de Fe (Figura IV.5). Ou seja, a curva do pH interfacial acompanha a curva de polarização, como resultado das reações de redução do H^+ (região não linear) e de Ni^{++} (região linear). A elevação do pH na região linear da curva pode ser explicada pelo mecanismo reacional proposto por EPELBOIN *et al.* **[31]** e análogo ao apresentado no item IV.1.B.

A Figura IV.30 apresenta os resultados das medidas de pH interfacial obtidas em solução de cloreto com uma relação Ni^{++}/Zn^{++} igual à utilizada por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]** em soluções de sulfato. Como previsto, o comportamento do pH interfacial em função do potencial em solução de cloreto é diferente daquele observado para a solução de sulfato. Na região de potencial correspondente à parte 1 das curvas de polarização a alcalinização também reflete a evolução de H_2.

Entretanto, na parte 2, onde a codeposição anômala de ZnNi ocorre com alta eficiência, a forte diminuição do pH interfacial, verificada em solução de sulfato **[10,63]**, não é observada. Uma vez que a deposição de Zn em solução de cloreto (Figura IV.12(b)) não provoca uma queda substancial no pH como na solução de sulfato (Figura IV.12(a)), pode-se então concluir que o predomínio da deposição de Zn durante a codeposição de ZnNi controla o pH interfacial. A despolarização da deposição do Zn ao longo da região 2 da curva de polarização observada experimentalmente tanto em solução de sulfato **[10,63]** quanto de cloreto **[9]** justifica este resultado.

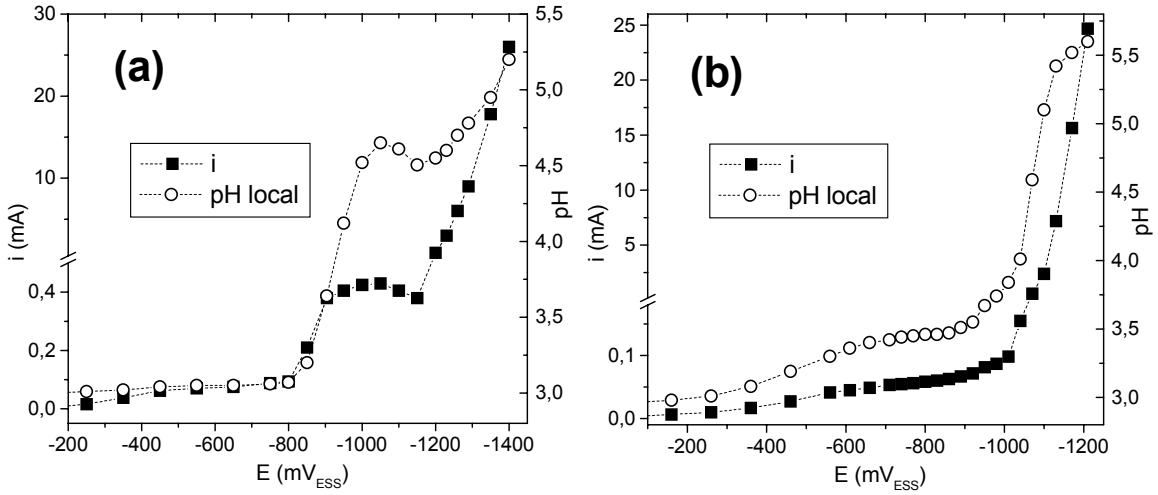


Figura IV.29 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a eletrodeposição de Ni a partir de (a) solução $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 1,36M (b) solução $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 1,36M, ambas a pH=3,0.

Os comportamentos do pH interfacial para a liga ZnFe bem como para a liga ZnNi aqui apresentados mostraram ser uma conseqüência direta do processo de eletrodeposição de cada metal de forma individual. Em outras palavras, o processo de codeposição anômala é controlado pelo predomínio da eletrodeposição individual de Zn ou Fe/Ni, de acordo como a faixa de potencial em estudo. Dessa forma, as mudanças observadas no pH interfacial resultam do processo eletroquímico dominante e não podem ser associadas à saturação de qualquer espécie termodinâmica na superfície catódica, a exemplo da proposta do *HSM* **[8,52-57,89]**.

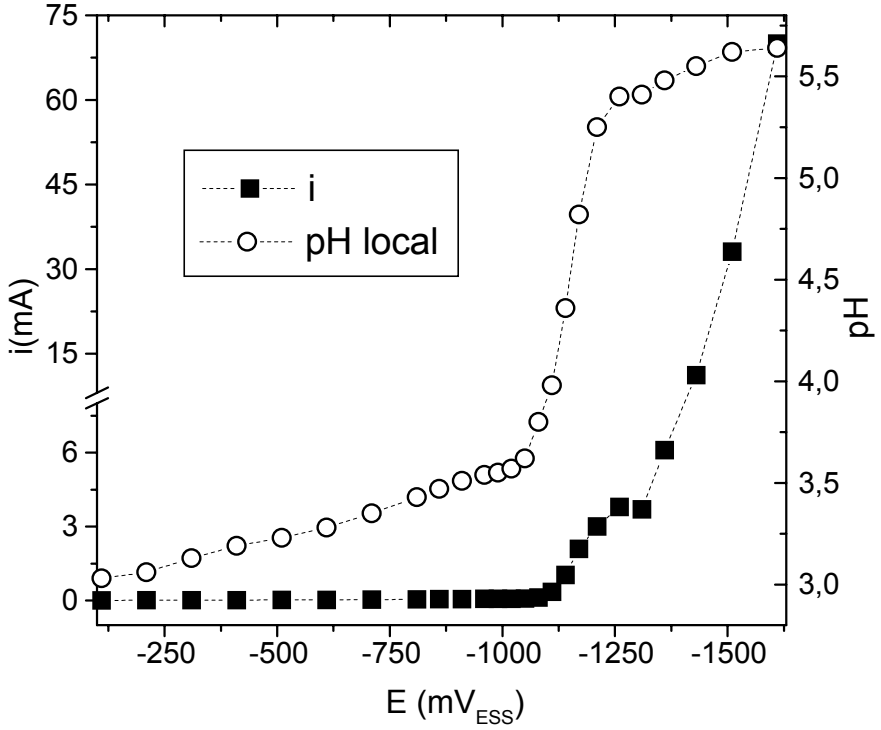


Figura IV.30 - Dependência da corrente e do pH interfacial com o potencial para a codeposição de ZnNi a partir de solução $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 1,36M + $ZnCl_2$ 0,85M, pH=3,0.

É possível então, de uma maneira mais completa, descrever comportamento do pH interfacial à luz do esquema reacional apresentado nos itens IV.1.B e IV.4.A (reações IV.2 a IV.9). Na parte 1 das curvas de polarização de ZnFe, bem como de ZnNi, em soluções de sulfato e cloreto o processo mais importante é o de redução de H^+. Com o aumento da polarização, Fe^{++}/Ni^{++} podem se reduzir com baixa eficiência. A evolução de H_2, juntamente com a redução desses íons metálicos, causa o aumento do pH interfacial através das reações IV.2 a IV.5. Conforme discutido no item IV.4.A, com o aumento da polarização, as taxas das reações IV.7 e IV.8 passam a se tornar significativas, fazendo com que o Zn comece a se depositar. Dessa forma, a incipiente deposição de Zn causa um bloqueio na evolução de H_2. Com o desenvolvimento do recobrimento da superfície pela espécie $[Fe_xZn_y]_{ads}$, as taxas de redução de Fe, bem como da evolução de H_2, através das reações de IV.2 a IV.5 diminuem sensivelmente, fazendo com que o pH interfacial caia. Aumentando ainda mais a polarização catódica, a codeposição anômala se estabelece, provocando o bloqueio parcial das reações IV.2 a IV.5 pela deposição de Zn. A partir desse ponto, os processos deposição de Fe e de Zn passam a ser governados pela formação de fases na liga através das reações globais IV.6 e IV.9, respectivamente. O favorecimento da formação de fases ricas em

Zn ou em Fe daria origem a elevações ou quedas do pH local, respectivamente. Esse mesmo raciocínio pode ser utilizado para explicar os resultados de pH local relativos à eletrodeposição de Ni (Figura IV.29) e à codeposição de ZnNi (Figura IV.30), se assumirmos que os mecanismos de eletrodeposição de Fe e Ni são similares.

A partir dos resultados de medidas de pH interfacial apresentados neste item alguns pontos merecem destaque:

- *A alcalinização na interface eletrodo/eletrólito na região 1 acompanhou a variação de corrente como resultado do predomínio da reação de evolução de H_2 e seu posterior bloqueio.*
- *Na transição da região não linear para a linear, onde prevalece a deposição de Zn, o pH interfacial diminui, em concordância com o comportamento do pH interfacial para o Zn puro.*
- *Quando os teores de Fe começam a aumentar, a curva do pH local mostra um acentuado aumento. Comportamento idêntico porém com fenômenos menos acentuados ocorre a* pH=5.
- *O predomínio da deposição de Zn durante a codeposição de ZnNi controla o pH interfacial.*
- *A reação catódica que prevalece, de acordo com a faixa potencial aplicado durante a codeposição de ZnFe e ZnNi, governa o pH interfacial.*
- *A evolução do pH local durante a codeposição de ZnFe e de ZnNi, não parece estar associada à saturação de qualquer espécie termodinâmica na superfície catódica.*

De acordo com os resultados discutidos até agora, pode-se notar uma clara distinção de comportamento do processo de codeposição de ligas ZnFe em função da região de potencial em estudo. Para facilitar a discussão relativa aos resultados não estacionários referentes à liga ZnFe, a apresentação foi dividida em duas partes. Na primeira parte serão apresentados e discutidos os resultados referentes à região não linear das curvas de polarização, região 1, contemplando inclusive os fenômenos de transição de codeposição normal para anômala. Na outra parte, os resultados relativos à região linear da curva, região 2, na qual a codeposição da liga se dá com alto rendimento de corrente, serão descritos, contemplando não só os resultados estacionários, como também os de análises física e morfológica das camadas.

IV.4.C) Ensaios não Estacionários Referentes à Região não Linear da Curva de Polarização

Diagramas de impedância foram obtidos com o emprego do EDR de platina a 500 rpm, nas soluções de eletrodeposição de liga: 2, 3, 3' e 4 da Tabela III.1. Os diagramas foram obtidos ao longo da região 1 das curvas de polarização apresentadas no item IV.4.1, com regulação potenciostática. Da mesma forma que para os resultados apresentados nos itens IV.1.C, IV.2.C e IV.3.B, para a obtenção dos diagramas o eletrodo de trabalho era polarizado nos valores de potencial selecionados por no máximo 60 min, antes do início da medida, a fim de se obter a estabilização da resposta em corrente.

Nas Figuras IV.31, IV.32 e IV.33 podem ser vistos os diagramas de impedância obtidos a pH=3,0 nas soluções 2, 3 e 4, respectivamente. Nessas figuras, os diagramas correspondem a regiões de potencial situadas antes do pico de corrente (a), no pico de corrente (b) e na região de queda de corrente (c) da região 1 das curvas de polarização correspondentes (Figura IV.17). O diagrama (d) foi obtido na transição da região 1 (não linear) para a região 2 (linear) das respectivas curvas de polarização.

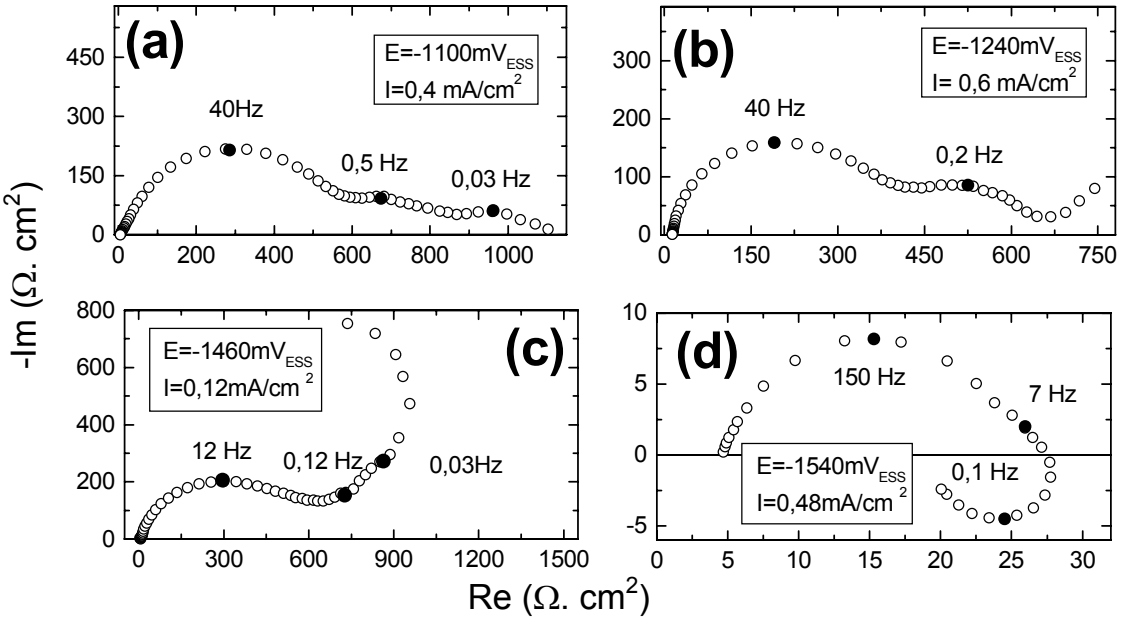


Figura IV.31 – Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático na solução 2 (88,5% Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nos potenciais indicados.

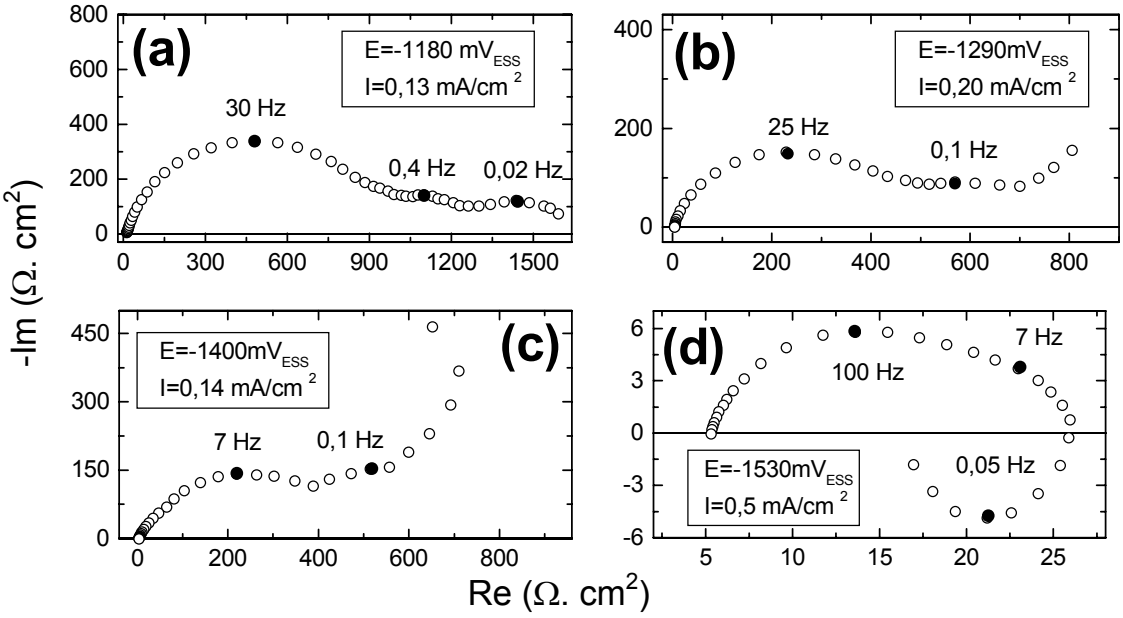


Figura IV.32 – Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático na solução 3 (75,5% Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nos potenciais indicados.

Nos diagramas (a) dessas figuras, o primeiro arco capacitivo a altas freqüências, de 30 a 40 Hz, corresponde à resistência de transferência de carga em paralelo com a capacitância da dupla camada, cujos valores foram de 6,4, 5,5 e 5,0 $\mu F/cm^2$, respectivamente para as soluções 2, 3 e 4. No domínio de baixas freqüências, observam-se dois arcos capacitivos. O primeiro arco apresenta uma freqüência característica na faixa de 0,5 a 0,4 Hz e o segundo arco em baixíssimas freqüências ($\approx$ 0,03 Hz). Observa-se que esses diagramas se assemelham bastante àquele obtido para o Fe puro na mesma faixa correspondente de potencial, ou seja, na região que precede o máximo de corrente na região 1 da curva de polarização (Figura IV.6(a)). Além disso, de acordo com o apresentado na Tabela IV.1 para a solução 3 (75,5% Fe^{++}), nessa região de potencial deve ocorrer a deposição de Fe com baixíssima eficiência de corrente nas três soluções. Esses fatos sugerem que esses diagramas caracterizam a predominância da reação de redução de H^+ sobre uma superfície contendo Fe. De acordo com o esquema reacional apresentado, isto significa dizer os diagramas (a) nas três figuras refletem o predomínio das reações IV.2, IV.3 a IV.4. Como no caso do Fe puro, a reação IV.5 ocorre porém de maneira pouco significativa.

O diagrama obtido na mesma região de potencial para a eletrodeposição de Zn, Figura IV.13(a) mostra um comportamento qualitativamente semelhante aos da liga. Observa-se porém que o arco capacitivo a mais altas freqüências apresenta um valor de freqüência característica cerca de 20 vezes menor (2 Hz). Além disso, os

valores de resistência apresentados são também superiores àqueles do Fe puro e da liga. No caso da liga, é interessante notar que os valores de resistência crescem com o aumento da concentração de Zn^{++} na solução, pela ordem, soluções 2, 3 e 4. Fazendo uma correspondência com as curvas de polarização (Figura IV.17), vê-se que esse aumento está associado à diminuição dos valores de corrente de redução de H^+. Esse resultado mostra que, embora o diagrama da Figura IV.13(a), referente à eletrodeposição de Zn, reflita o predomínio da reação de redução de H^+, este fenômeno se dá mediante um mecanismo diferente daquele observado para o Fe puro (Figura IV.6(a)) e para a liga (Figuras IV.31(a), IV.32(a) e IV.33(a)).

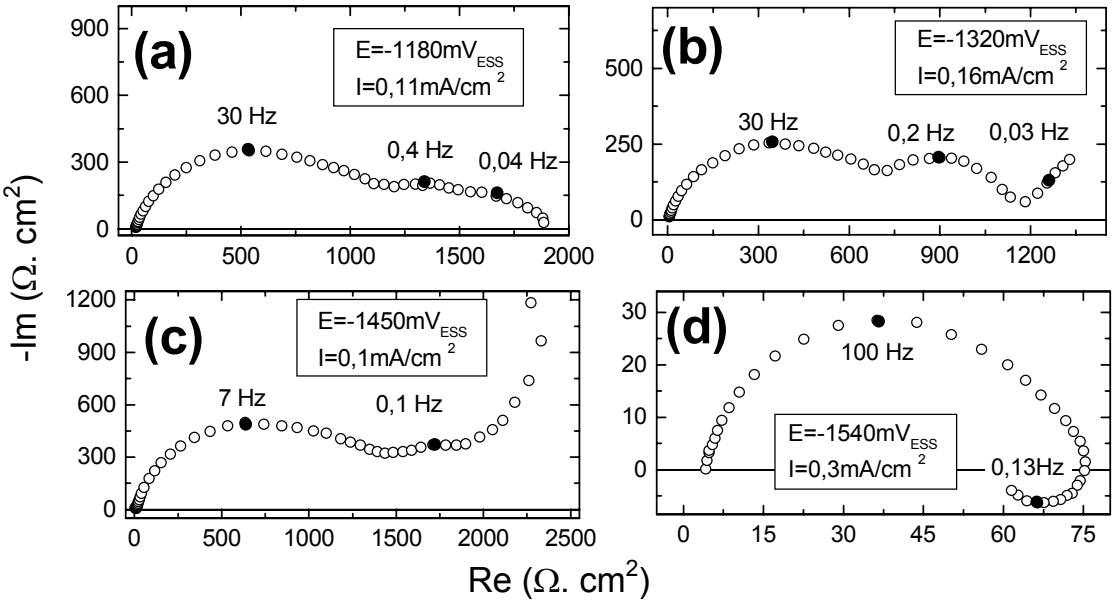


Figura IV.33 – Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático na solução 4 (66 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nos potenciais indicados.

Particularmente, no caso da liga, a diminuição da relação Fe^{++}/Zn^{++} reduz a velocidade da reação IV.2, que embora seja pouco significativa do ponto de vista de contribuição nos valores de corrente, é responsável pela taxa da reação IV.3, a qual catalisa a reação de evolução de H_2. Como resultado, a diminuição da relação Fe^{++}/Zn^{++} leva a uma diminuição na velocidade do processo de redução de H^+. É oportuno destacar que, embora de forma muito incipiente, as reações IV.7 a IV.9 são também passíveis de ocorrer nesta região.

Os diagramas (b) das Figuras IV.31, IV.32 e IV.33 foram obtidos nas proximidades do pico de corrente da região 1 das soluções 2, 3 e 4, respectivamente. Com relação aos respectivos diagramas (a), pode-se observar que o comportamento é

novamente muito semelhante nas três soluções. Verifica-se que o arco capacitivo a médias freqüências aumentou de tamanho e teve sua freqüência reduzida para as três soluções. Além disso, o arco capacitivo a mais baixas freqüências mostra uma mudança na sua característica como um prenúncio de um comportamento que conduz a um valor de Rp negativo. Em outras palavras, o diagrama (b) nas três figuras reflete um aumento da importância das reações IV.7 e IV.8 no sentido de promover a formação do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$, cujo aumento da concentração na superfície é responsável pela mudança observada na passagem dos diagramas (a) para (b) nas três soluções (Figuras IV.31, IV.32 e IV.33). Além disso, conforme verificado na Tabela IV.1, a formação desse intermediário foi considerada responsável pelo estabelecimento da codeposição anômala, embora ainda com baixíssimo rendimento de deposição metálica nessa região de potencial.

Nos diagramas (c) das Figuras IV.31, IV.32 e IV.34, obtidos na região de queda de corrente, ainda na região 1 das curvas de polarização nas soluções 2, 3 e 4, respectivamente, pode ser vista uma clara evolução do comportamento discutido acima. Nesses diagramas, o primeiro arco capacitivo apresenta valores de capacitância que variam de 25 a 55 $\mu F/cm^2$, valores esses pelo menos 4 vezes superiores àqueles obtidos na região antes do máximo de corrente (diagramas (a)). Este resultado indica uma formação de algum filme sobre a superfície catódica. Adicionalmente, observa-se em todas as soluções um processo em baixíssima freqüência que indica um valor de resistência de polarização (Rp) negativo, em concordância com a inclinação negativa observada nas curvas de polarização correspondentes. É interessante notar que esse mesmo comportamento é verificado para o Fe puro (Figura IV.6(c)) bem como para o Zn puro (Figura IV.13(b)).

De acordo com a discussão realizada ao longo dos itens anteriores, a queda de corrente observada na região não linear das curvas de polarização em solução de eletrodeposição individual de Fe e Zn e em soluções de eletrodeposição de ZnFe, ocorre devido a mecanismos diferentes. No caso da eletrodeposição individual do Fe vimos que a queda de corrente se deve ao bloqueio da superfície pelo H^*_{ads}, devido à maior taxa da reação IV.3 em relação à reação IV.4 a um dado potencial. Durante a eletrodeposição de Zn, a queda de corrente observada na curva de polarização foi atribuída ao bloqueio da reação de H^+ causada pelo início da eletrodeposição de Zn em condições termodinâmicas. Em ambos os casos os diagramas de impedância obtidos nas mesmas regiões de potencial correspondentes, Figura IV.6(c) e IV.13(b), para o Fe e paro o Zn, respectivamente, refletem esse comportamento através de um arco característico com valor de Rp negativo.

Conforme discutido no item IV.4.A, no caso das soluções contendo ambos os íons metálicos, a diminuição de corrente observada nas curvas de polarização (Figura IV.17), ocorre devido ao bloqueio da reação de redução de H^+ em função da formação de um intermediário rico em Fe: $[Fe_xZn_y]_{ads}$. Ou seja, as reações IV.7 e IV.8 tornam-se importantes de forma que o Zn passa a se depositar, bloqueando a redução do H^+. O fato de os diagramas obtidos nessa região serem basicamente os mesmos tanto para metais puros quanto para a liga pode estar associado ao predomínio da reação de redução de H^+ que ocorre nessa faixa de potencial em todas as soluções estudadas e ao bloqueio dessa reação, em concordância com a diminuição de corrente nas curvas de polarização. É possível, portanto, supor que o efeito de bloqueio na superfície catódica verificado em todas as soluções mascara os diferentes processos cinéticos que ocorrem nas diferentes soluções. Entretanto, pode-se constatar um claro aumento dos valores resistivos nos diagramas que apresentam o fenômeno de Rp negativa com a diminuição da relação de concentração Fe^{++}/Zn^{++}, o que indica que um processo de bloqueio mais marcante.

A análise dos diagramas (d) das Figuras IV.31, IV.32 e IV.33 nos dá uma indicação a favor da hipótese acima. Esses diagramas foram obtidos na transição da região 1 para a região 2 das curvas de polarização da liga ZnFe. Nessas condições, a deposição metálica passa a ocorrer com alta eficiência, suplantando a reação de redução de H^+, sem a existência do efeito de bloqueio na superfície catódica. Observa-se para as três soluções de eletrodeposição da liga a existência de um único arco indutivo no domínio de baixas freqüências. Esse comportamento reflete a importância que as reações IV.7 e IV.8 tem nesta região de potencial, tendo como resultado a forte presença do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$. Por outro lado, tanto na solução de Fe puro (Figura IV.6(e)) quanto na solução de Zn puro (Figura IV.13(c)) os diagramas são distintos, na mesma região correspondente de potencial, apresentando dois arcos indutivos, o que indica a existência de mecanismos diferentes de eletrodeposição.

Dessa forma, o comportamento comum nas três soluções de eletrodeposição da liga no início da região de domínio da codeposição anômala com alto rendimento (diagramas (d) das Figuras IV.31, IV.32 e IV.33) é traduzido pela existência de um único arco indutivo cuja freqüência fica em torno de 0,1 Hz que está associado à presença do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$, o qual é inexistente quando as soluções contêm apenas um dos íons metálicos. Além disso, é interessante notar a existência de um arco capacitivo em torno de 7 Hz que se define somente nas soluções 2 e 3 (88,5 e 75,5% Fe^{++}, respectivamente) e desaparece rapidamente com o aumento da polarização. Este fenômeno pode estar ligado ao balanço de Fe e Zn na composição

do intermediário misto, que se enriqueceria em Zn com o aumento da concentração de Zn^{++} na solução, em concordância com os resultados de composição química da liga nas duas soluções (Figuras IV.19 a IV.21).

A mudança da natureza do ânion na solução causou transformações nos diagramas de impedância obtidos na região 1 das curvas de polarização. Os diagramas (a), (b) e (c) da Figura IV.34 foram obtidos na solução 3' (75,5 $\%Fe^{++}$, cloreto) da Tabela III.1 nos potenciais correspondentes aos pontos A', B' e C' da Figura IV.24, respectivamente. Qualitativamente, observa-se que os diagramas (a) e (b) são similares àqueles obtidos para o Fe puro (Figuras IV.9(a) e IV.9(b)). Isto significa dizer que um processo análogo deve estar ocorrendo na superfície do eletrodo nos dois sistemas em condições equivalentes de potencial. De acordo com o que foi discutido no item IV.1.C, em solução de cloreto, o crescimento do arco capacitivo a mais baixas freqüências é atribuído ao aumento da concentração da espécie H^*_{ads}, que neste sistema é considerado insuficiente para bloquear a superfície. A influência do íon Cl^- sobre a reação IV.2 faz com que velocidade da reação IV.3 diminua e a reação IV.5 seja menos importante. Este último fato pode ser comprovado através da Tabela IV.2, onde se pode constatar os mais baixos teores de Fe comparativamente à solução de sulfato (Tabela IV.1), para um potencial equivalente.

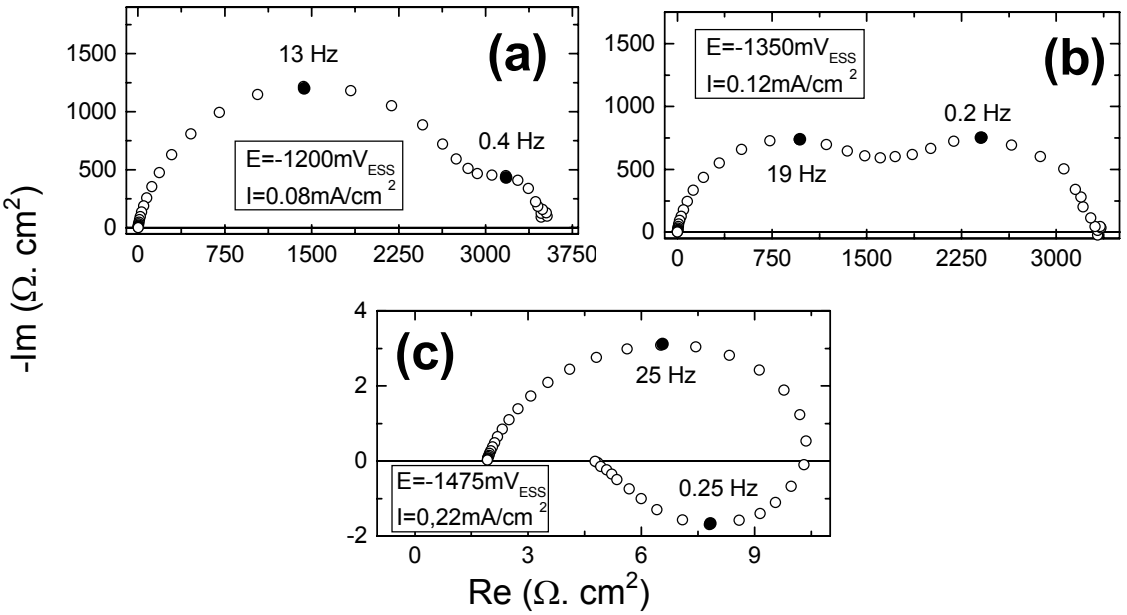


Figura IV.34 – Diagramas de impedância obtidos em modo potenciostático na solução 3' (75,5 $\%Fe^{++}$, cloreto) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nos potenciais indicados.

Por outro lado, a presença do íon Cl^- na solução também acelera a reação IV.7, de modo que a concentração do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ é maior quando comparada com a solução de sulfato. Como conseqüência, a etapa IV.8 também tem sua taxa de reação aumentada, permitindo uma deposição mais acentuada do Zn. Este fato justifica o estabelecimento da codeposição anômala a mais baixas polarizações, conforme verificado na Tabela IV.2. Além disso, como já discutido, a reação IV.3, que é a responsável pela formação de H^*_{ads}, é mais lenta em solução de cloreto. Como resultado do aumento da velocidade da reação IV.8 e da diminuição da taxa da reação IV.3 o efeito de bloqueio sobre a reação de evolução de H_2, observado em solução de sulfato (Figura IV.32(c)) não é verificado em solução de Cl^-.

O diagrama (c) da Figura IV.34, obtido na transição da região 1 para a região 2 da curva de polarização, mostra a existência de um único arco indutivo no domínio de baixas freqüências que está associado à presença do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$, de maneira semelhante àquela observada nas soluções de sulfato (Figura IV.32(d)). Este resultado mostra que a codeposição anômala com alta eficiência se estabelece através de um mesmo mecanismo em soluções de cloreto e sulfato.

Do que se apresentou neste item, pode-se destacar que:

- *Os diagramas obtidos nessa região são semelhantes aos da eletrodeposição individual de Zn e Fe o que indica um predomínio da reação de redução de H^+ em todas as soluções estudadas e ao posterior bloqueio dessa reação.*
- *O fenômeno caracterizado por Rp negativa, embora também semelhante ao verificado na eletrodeposição individual de Fe e Zn tem origem diferente e é atribuído ao bloqueio da reação de evolução de H_2 pela formação do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$.*
- *O fenômeno de bloqueio não é verificado em solução de Cl^- devido ao efeito deste sobre a taxa de produção da espécie $[Fe_xZn_y]_{ads}$.*
- *O início da codeposição com alto rendimento é caracterizado por um único arco indutivo, associado ao intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ tanto nas soluções de sulfato quanto na solução de cloreto indicando que o processo ocorre através de um mesmo mecanismo em ambas as soluções.*

Após análise dos resultados relativos à região não linear da curva de polarização, onde a evolução de H_2 se dá juntamente com reações que levam à transição de codeposição normal para anômala, passemos agora a caracterizar os processos envolvidos durante a codeposição anômala com alto rendimento de corrente, ou seja, aqueles correspondentes à fração linear da curva de polarização.

IV.4.D) Caracterização dos Processos na Região Linear da Curva de Polarização

– Análises Morfológicas e de Fases das Ligas ZnFe

A análise de superfície e morfológica apresentada neste sub-item é de grande importância não só como uma forma de corroborar a discussão anterior como também para criar subsídios para a discussão dos resultados não estacionários referentes a esta região de potencial a ser apresentada no próximo sub-item. Neste sentido, conforme apresentado no item III.4, amostras consistindo de eletrodos de disco rotatório confeccionados em aço ao carbono com 1,2 cm de diâmetro (1,13 cm^2) foram submetidas à eletrodeposição com objetivo de serem empregadas em análises morfológicas e de Raios-X. Os ensaios de eletrodeposição foram realizados em modo galvanostático na solução 3 (75,5 $\%Fe^{++}$) da Tabela III.1, a pH=3 e 500 rpm em valores de corrente especificados na Tabela IV.3. Os valores de corrente empregados para a obtenção das amostras são correspondentes à região 2 da curva de polarização da Figura IV.17. Na Tabela IV.3 também podem ser vistos os resultados de análise química dessas amostras, juntamente com a identificação das fases presentes, através de difração de Raios-X. É possível notar que, para as amostras 1-4, não foi verificada a presença de qualquer fase, embora uma evolução dos picos de ambos os metais, Fe e Zn, tenha sido detectada. Já para a amostra 5 foram identificadas as fases Fe_4Zn_9 (Γ) e $FeZn_7$ (Γ_1 ou δ_1), o que confirma informações da literatura **[80,104]**.

Os difratogramas apresentados na Figura IV.35 permitem uma melhor análise desse comportamento. Observa-se que, para as amostras 1-4, foram identificados apenas os picos de Zn e Fe, provavelmente devido à presença de solução sólida de Fe em Zn. No entanto, nota-se também uma clara evolução desses picos, partindo da amostra 1 até a amostra 4 (Figura IV.35(a)). Essa evolução nos valores dos picos, especialmente no que diz respeito às amostras 2, 3 e 4, pode ser devida ao aumento dos teores de Fe na liga, conforme se vê na Tabela IV.3, provocando alterações na solução sólida de Fe em Zn. Essa evolução dos picos

culmina na determinação das fases observadas no difratograma da amostra 5 (Figura IV.35(b)). Este resultado indica que o aumento do teor de Fe na liga é responsável pela mudança na estrutura de fases da liga. É oportuno ressaltar que o enxofre, embora presente na análise química das amostras e apresentando uma evolução semelhante àquela verificada na Figura IV.20(a) em função da densidade de corrente, não foi detectado como componente das fases identificadas por Raios-X.

Tabela IV.3 - Composição das camadas obtidas em modo galvanostatico sobre eletrodos de aço na solução 3 (CRL=75.5%), pH=3, 500 rpm.

Amostra	D.C. Aplicada (mA/cm^2)	Fe (%)	S (%)	Rendimento (%)	Fases Detectadas
1	2,0	3,04	0,24	30	Evolução
2	8,0	0,85	0,1	60	Evolução
3	18	1,2	0,08	78	Evolução
4	30	2,5	<0,04	97	Evolução
5	60	8,5	<0,02	94	Fe_4Zn_9 (Γ) $FeZn_7$ (Γ_1 ou δ_1)

Com o objetivo de melhor relacionar esses resultados com o comportamento eletroquímico do processo de codeposição, foram obtidos diagramas de impedância com o uso do EDR de aço nas mesmas condições em que foram obtidas as amostras acima. Na Figura IV.36 é apresentada a evolução dos diagramas de impedância a partir da amostra 3 até a amostra 5. Observa-se que a evolução da estrutura de fases das amostras (Figura IV.35) é acompanhada de uma clara modificação nos diagramas de impedância. À medida que a estrutura das amostras evolui para uma fase do tipo Fe_4Zn_9 e/ou $FeZn_7$ pode-se constatar o aparecimento e crescimento arco capacitivo em 1-4 Hz e ao desaparecimento do arco indutivo em torno de 4Hz. Tal comportamento que, conforme veremos adiante, é comum aos diagramas de impedância obtidos ao longo da região 2 das curvas de polarização da liga, pode portanto ser associado à formação de fases ricas em Zn nas camadas.

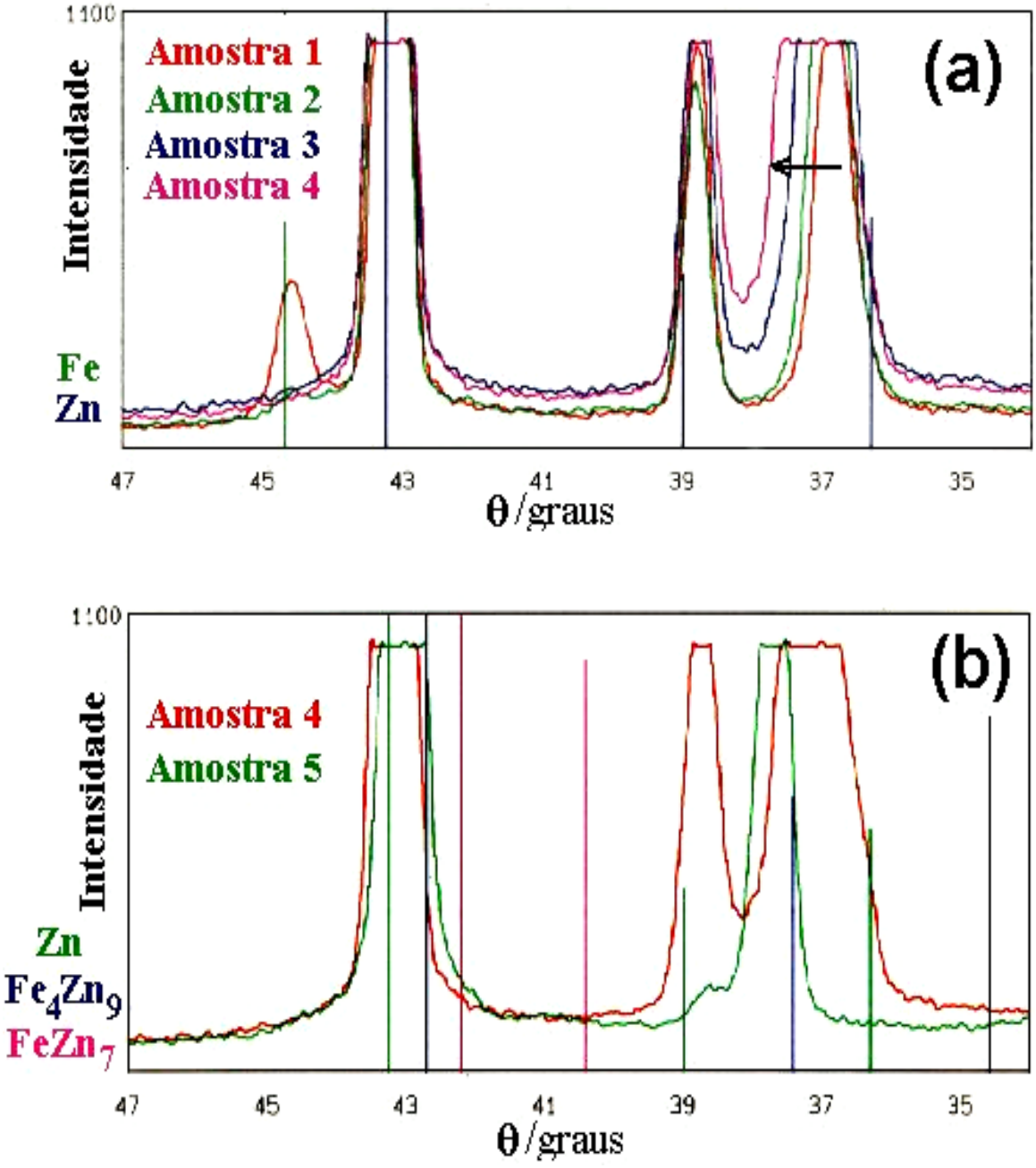


Figura IV.35 – (a) Espectros de Raios-X das amostras 1-4 e (b) das amostras 4 e 5. (a seta indica a evolução dos picos de difração)

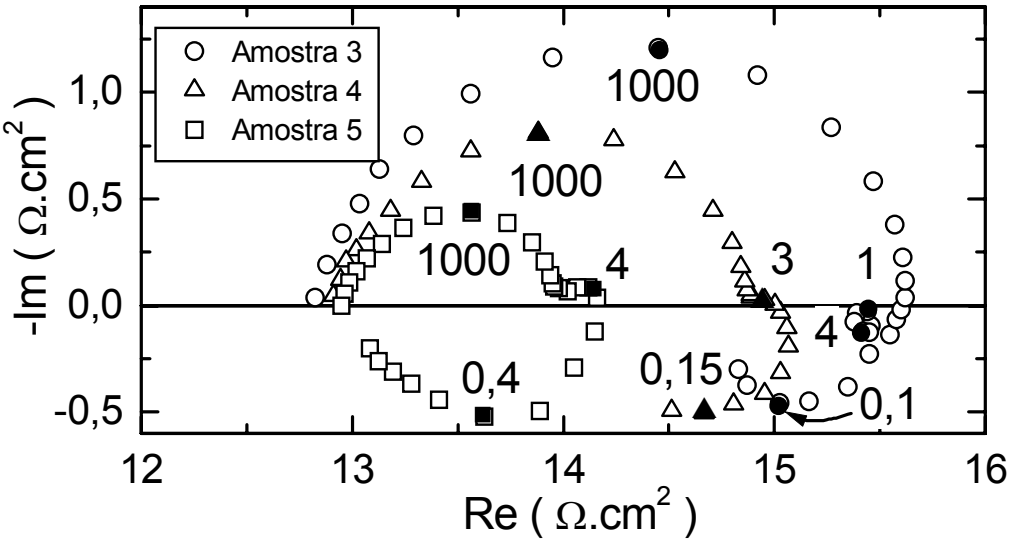


Figura IV.36 – Diagramas de impedância obtidos na solução 3 (75,5% Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=3,0, em EDR de aço a 500 rpm, nas condições de corrente estabelecidas na Tabela IV.3 (Freqüências em Hertz).

A morfologia das camadas sofre uma grande influência da sua composição e da estrutura dos cristais que a compõem. Na Figura IV.37 pode-se verificar a morfologia das amostras da Tabela IV.3 obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Observa-se que, para baixas polarizações (amostra 1) o depósito era irregular e apresentou uma morfologia mista granular com a formação de alguns grãos de característica hexagonal (a). Com o aumento da corrente (amostra 2), essa morfologia hexagonal se torna mais homogênea e pode-se observar a formação de lâminas hexagonais bem definidas (b). Este resultado está de acordo com KONDO **[104]**, segundo o qual essa morfologia é característica de predomínio de fase η (solução sólida de Fe em Zn) quando os teores de Zn são muito elevados na liga.

A amostra 4, cujo teor de teor de Fe na camada era mais elevado que da amostra 2, apresentou uma morfologia de transição de laminar-hexagonal para piramidal (c), provavelmente devido à evolução para a formação das fases Γ e Γ_1, detectadas na amostra 5. Esse resultado está de acordo com os de KONDO **[105]**, que também observou essa transição com o aumento dos teores de Fe nas camadas de ZnFe além do surgimento da fase Γ. A morfologia da amostra 5 é tipicamente piramidal (d) e muito semelhante à observada por KONDO para camadas com aproximadamente 90% de Zn e apresentando as fases η, Γ, Γ_1, observação essa que corrobora os resultados da Figura IV.35. Na micrografia (e) da Figura IV.37, verifica-se a formação de uma estrutura mista, piramidal/granular, observada na borda da

amostra 5 onde a densidade de corrente era provavelmente superior e responsável por teores de Fe mais elevados. Esta condição favorece o surgimento de morfologia granular, típica de camadas de ZnFe com mais altos teores de Fe **[105]**.

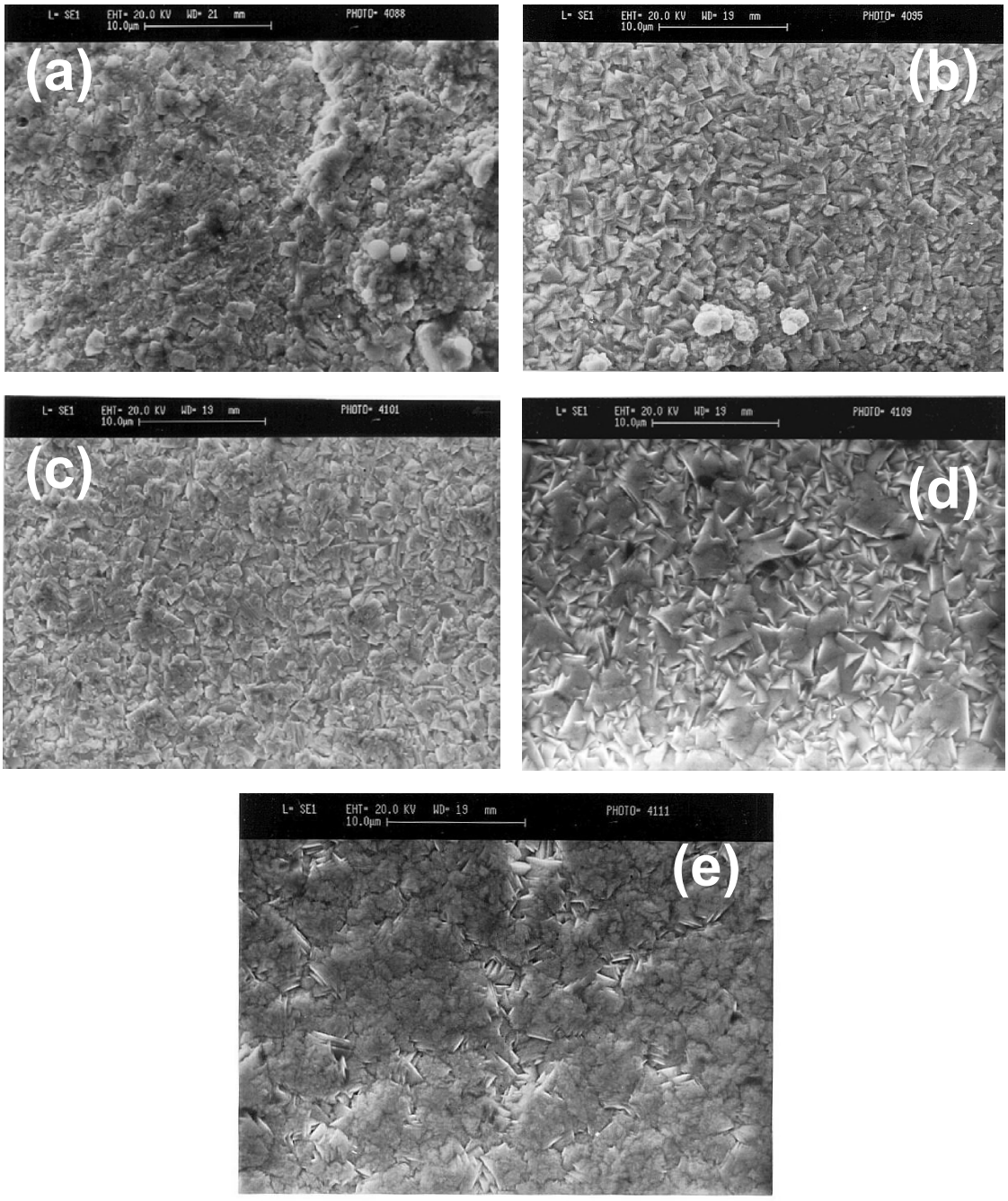


Figura IV.37 – Micrografias obtidas em MEV das amostras 1 (a), 2 (b), 4(c), 5 , região central (d) e região da borda (e). Aumentos de 3000x.

Uma característica importante, observada durante os ensaios eletroquímicos realizados com o EDR de Pt e somente em soluções de eletrodeposição da liga, foi a ocorrência de um filme escuro finíssimo e extremamente aderente sobre o substrato de Pt. Em soluções de sulfato, esse filme foi verificado numa faixa de corrente/potencial relativamente estreita, e permanecia aderido à superfície do eletrodo mesmo após a decapagem com HCl. A ocorrência desse filme era restrita à região de transição da região não linear para a fração linear das curvas de polarização (≈0,5-5,0 mA/cm^2).

Neste sentido, foram obtidos depósitos de liga ZnFe sobre o eletrodo de Pt na solução 3 (75,5% Fe^{++}), pH=3 e 500 rpm, na densidade de corrente de 1,5 mA/cm^2, com o objetivo c de identificar a composição desse filme. A Figura IV.38 mostra um espectro de Auger do filme restante sobre o eletrodo de Pt após a decapagem com HCl, onde se faz possível notar a presença dominante de Zn. Observa-se também a presença de S. Porém, ao contrário do Zn, a presença de S não foi confirmada por XPS (espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X) ou pela difração de raios-X.

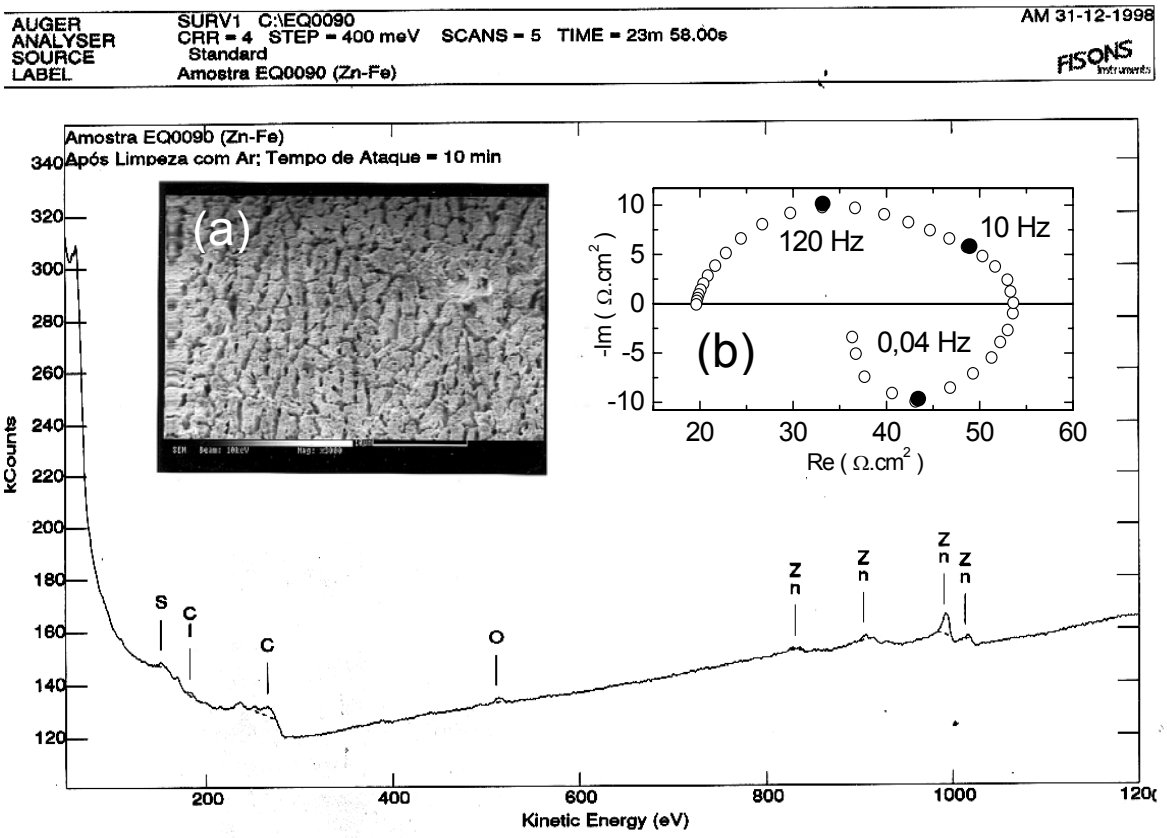


Figura IV.38 – Espectro de Auger do filme escuro formado sobre eletrodo de Pt na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3, 500 rpm a 1,5 mA/cm^2.(a) micrografia (3000x) e (b) diagrama de impedância típico.

Por sua vez, através de difração de raios -X, constatou-se a presença de duas prováveis fases nesse filme: ζ- $FeZn_{13}$ (a) e $Fe_{11}Zn_{40}$ (b), conforme se vê na Figura IV.39. Essas fases ricas em Zn confirmam o resultado obtido por Auger. Conforme vimos no Capítulo II, OHMORI *et al.* **[113]** observaram que nos estágios iniciais da codeposição, a camada inicialmente formada sobre o substrato se constitui da fase η, que corresponde a uma solução sólida de Fe em Zn, em forma de lamelas. Este resultado também corrobora o esquema reacional proposto no item IV.4.A, segundo o qual as reações IV.7 e IV.8 catalisam a deposição de Zn através do intermediário rico em Fe, $[Fe_xZn_y]_{ads}$.

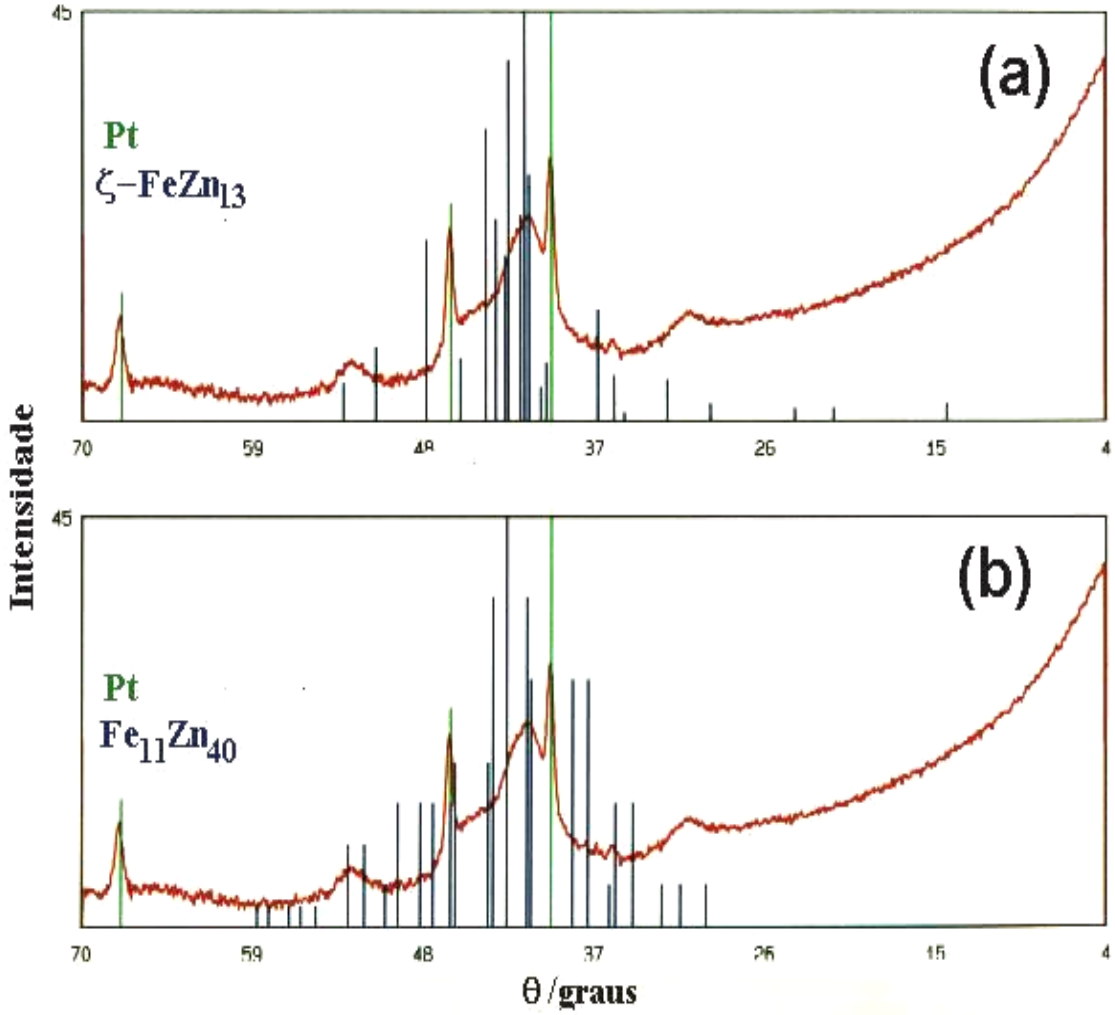


Figura IV.39 - Espectros de Raios-X do filme escuro sobre Pt com duas diferentes interpretações: (A) ζ- $FeZn_{13}$ e (B) $Fe_{11}Zn_{40}$.

Na mesma Figura IV.38 pode ser visto também o aspecto morfológico do filme (a). Observa-se que sua morfologia se assemelha à estrutura hexagonal verificada em depósitos ricos em Zn (Figura IV.37(b)). Por outro lado, o diagrama de impedância (b) obtido na mesma condição de potencial de ocorrência do filme, tem como característica a presença de um grande arco indutivo em torno de 0,04 Hz e um arco capacitivo em torno de 10Hz. Esse diagrama é idêntico àquele da Figura IV.32(d) onde esse comportamento foi associado à presença do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$, devido ao predomínio das reações IV.7 e IV.8. Conforme veremos adiante, esses fenômenos desaparecem ou se modificam com a polarização, quando também se deixa de observar a formação do filme escuro. Um arco capacitivo de características semelhantes ao da Figura IV.38(b) foi também observado por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,63]** para o sistema ZnNi em meio de sulfato e considerado como um elo da transição de codeposição normal-anômala.

Um filme de características semelhantes também foi observado durante os ensaios de eletrodeposição de ZnFe em solução de cloreto (solução 3', 75,5% Fe^{++}). Verificou-se, no entanto, que a presença desse filme se dava em uma faixa de potencial/corrente bem mais extensa que na solução de sulfato (≈0,5-30 mA/cm^2). Na Figura IV.40 encontra-se o espectro de Auger do filme restante sobre o eletrodo de Pt após a decapagem com HCl de um depósito obtido na solução 3', pH=3 e 500 rpm na densidade de corrente de 2,5 mA/cm^2. Novamente é possível constatar a presença dominante de Zn. Observa-se também que a morfologia desse filme é bastante semelhante àquela observada em meio de sulfato (Figura IV.38(a)). É importante destacar que os diagramas de impedância obtidos em toda a faixa de corrente onde o filme foi observado não apresentam o fenômeno capacitivo em torno de 10 Hz observado em meio de sulfato (Figura IV.38(b)).

Por outro lado, um fato comum a ambas as soluções é que o desaparecimento do filme se dá simultaneamente ao aparecimento do arco capacitivo a médias freqüências, como o que se observou na Figura IV.36. Conforme verificado na Tabela IV.3 o advento desse fenômeno capacitivo foi associado à formação das fases Fe_4Zn_9 e/ou $FeZn_7$. É importante lembrar também que esse fenômeno capacitivo aparece quando os teores de Fe voltam a crescer nos depósitos, isto é, quando o predomínio da deposição de Zn deixa de existir. Tais observações sugerem que a ocorrência desse filme, composto basicamente de Zn, se dá através de um mecanismo análogo em ambas as soluções.

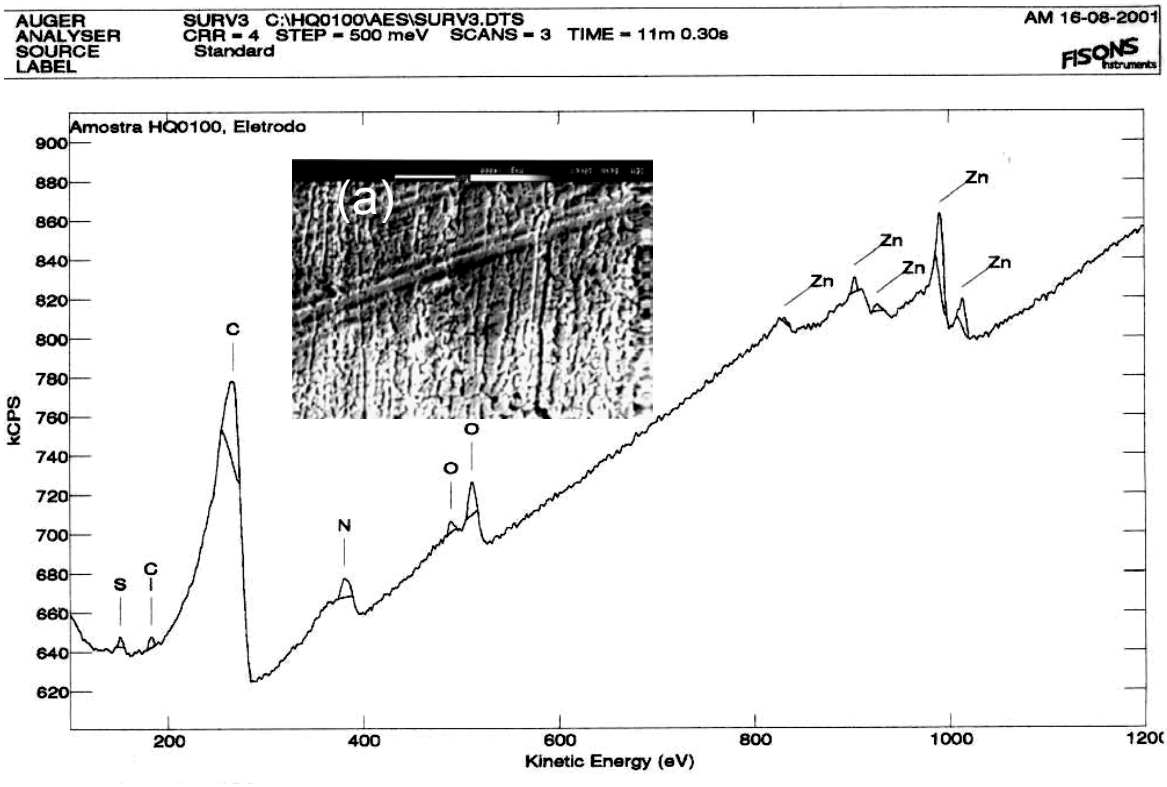


Figura IV.40 – Espectro de Auger do filme escuro formado sobre eletrodo de Pt na solução 3' (75,5 %Fe^{++}, cloreto) da Tabela III.1, pH=3, 500 rpm a 5,0 mA/cm^2.(a) micrografia através de MEV (4000x).

– Ensaios Não Estacionários

Os diagramas de impedância obtidos com regulação galvanostática na solução 2 (88,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH= 3,0 e 500 rpm encontram-se na Figura IV.41. Esses diagramas foram obtidos na região linear (região 2) da curva de polarização (Figura IV.18) onde a codeposição anômala da liga prevalece (Figura IV.19(a)). Verifica-se um primeiro arco capacitivo a altas freqüências que é atribuído à relaxação da dupla camada, cuja capacitância possui valores entre 50 e 320 $\mu F/cm^2$. O diagrama (a), obtido no início da região linear apresenta um único arco indutivo a 0,1 Hz, além de um arco capacitivo com freqüência máxima em 10 Hz, e é idêntico àquele obtido em modo potenciostático na transição da região 1 para a região linear (Figura IV.31(d)). Com o aumento da polarização (diagrama (b)), no entanto, este único arco indutivo dá lugar a dois arcos indutivos com máximos em 1,0 e 0,25 Hz. Esse primeiro arco indutivo permanece até altas polarizações, porém diminui bastante de tamanho e tem sua freqüência aumentada. a exemplo do que se observou para o Fe puro (Figura IV.7). Esse fenômeno indutivo pode, portanto, ser atribuído à eletrodeposição de Fe.

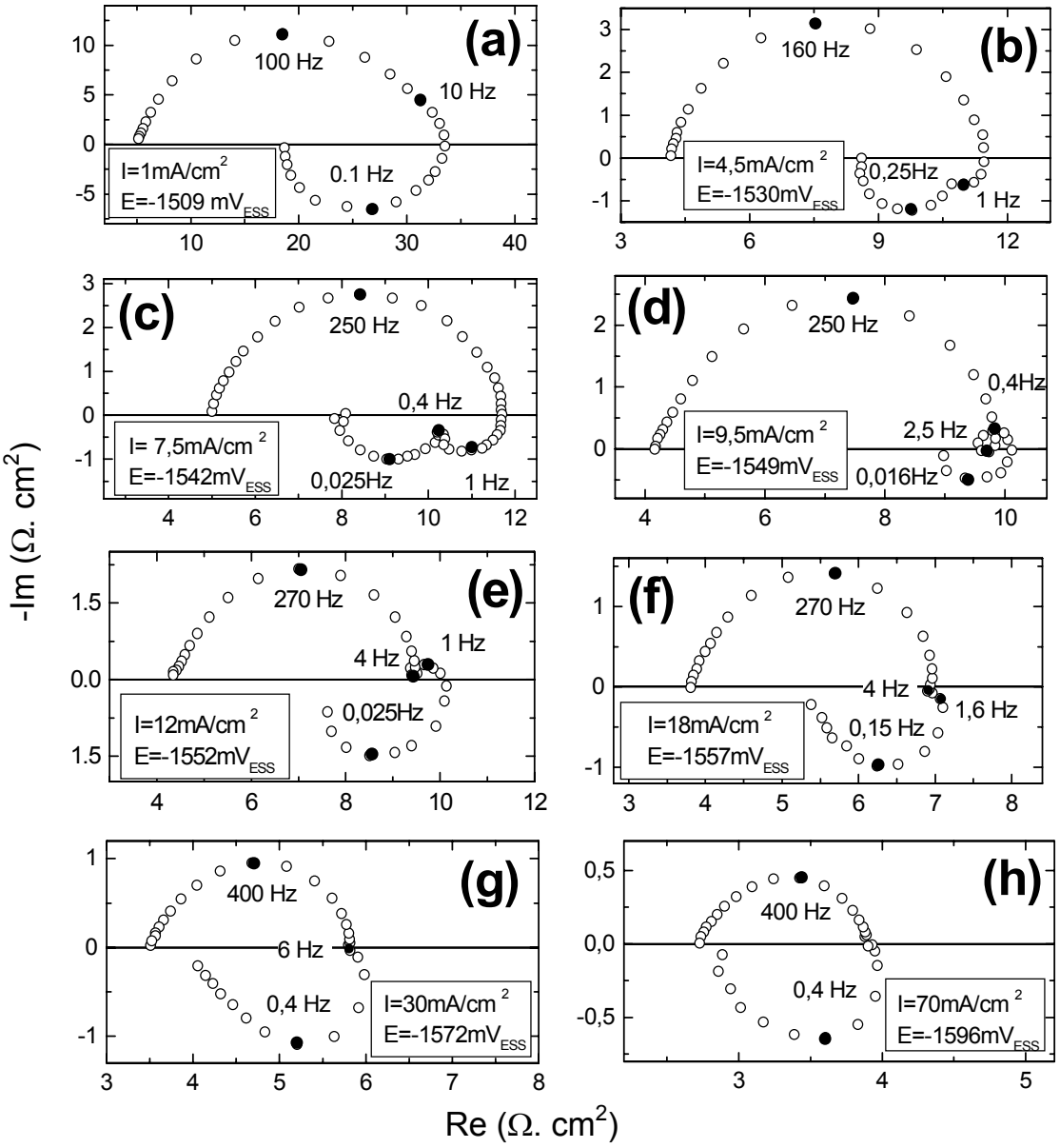


Figura IV.41 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 2 (88,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas.

Aumentando-se um pouco mais a polarização, o diagrama (c) da Figura IV.41 mostra o aparecimento de um fenômeno capacitivo em torno de 0,4 Hz, que parece surgir entre os dois arcos indutivos observados no diagrama (b). Durante a eletrodeposição de Fe um comportamento aparentemente semelhante foi verificado, ou seja, o surgimento de um arco capacitivo, porém a freqüências 10 vezes menores (Figura IV.7(d)). Entretanto, a altas polarizações, diferentemente do Fe puro onde o arco capacitivo aumenta significativamente de tamanho (Figura IV.7(h)), na solução 2 esse arco capacitivo diminui até desaparecer por completo (diagramas (h)). Esse

fenômeno capacitivo observado a médias freqüências na solução 2 tem uma evolução diferente daquela observada para o Fe puro. Após seu surgimento, em torno de 8 mA/cm^2 (diagrama (c)), esse arco cresce com o aumento da polarização, aparentemente às custas do primeiro fenômeno indutivo descrito acima (diagramas (d) e (e)). Esse arco capacitivo começa a desaparecer quando o primeiro arco indutivo se extingue (diagramas (f) e (g)). De acordo com a Figura IV.19(a), a densidade de corrente onde se verifica o surgimento desse arco capacitivo corresponde ao mínimo de teor de Fe na liga e pode estar relacionado ao início da formação de fases ricas em Zn, conforme discutido no sub-item anterior. Por sua vez, o arco indutivo inicialmente a ≈0,02Hz (diagrama (c)) aumenta bastante de tamanho com a polarização e o valor da freqüência cresce aproximadamente 10 vezes para fortes polarizações (diagrama (h)).

Na Figura IV.42 encontram-se os diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 3 (75,5 $\%Fe^{++}$) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm. Esses diagramas também foram obtidos na região linear da curva de polarização (Figura IV.18), onde prevalece a codeposição anômala (Figura IV.20(a)). Observa-se que o aumento da concentração de Zn^{++} na solução promoveu pequenas modificações nos diagramas, se comparado com os diagramas da Figura IV.35. Os valores da capacitância da dupla camada nesta solução variaram de 150 a 270 $\mu F/cm^2$. No diagrama (a), no domínio de baixas polarizações nota-se a presença de um arco capacitivo com freqüência máxima de 10 Hz, que desaparece em seguida com o aumento da polarização, e de um arco indutivo com máximo em torno de 0,03 Hz, também semelhante àquele obtido em modo potenciostático na transição da região 1 para a região 2 da curva de polarização (Figura IV.32(d)). Com o aumento da polarização, verifica-se o aparecimento de um outro arco indutivo com freqüência máxima em 0,6 Hz (diagrama (b)). Esse arco indutivo em torno de 1 Hz não parece ter sofrido influência considerável do aumento da concentração de Zn^{++} na solução.

A exemplo do que se observou na solução 2 (Figura IV.41(c)), um arco capacitivo surge com máximo em torno de 0,6 Hz, aparentemente entre os dois fenômenos indutivos (diagrama (c)), aumenta de tamanho e de freqüência característica e também desaparece com o aumento da polarização. Novamente se observa que o surgimento desse arco capacitivo se dá nos mesmos valores de corrente onde se observou o mínimo de teor de Fe na liga (Figura IV.20(a)). Também a partir desse ponto é que se observou o aumento do pH interfacial (Figura IV.27). Além disso, no caso da solução 3, o arco capacitivo a médias freqüências permanece estável em torno de 1 Hz por uma faixa de corrente mais extensa (diagramas (d), (e), (f)) do que na solução 2 (Figuras IV.41(d), (e) e (f)). Esse comportamento sugere que a

fase rica em Zn que se forma na liga permanece estável por uma mais larga faixa de polarização a partir da solução 3,mais rica em Zn^{++}. Já o arco indutivo a baixíssima freqüência, tem dimensão menor, embora não apresente modificações sensíveis na sua freqüência característica, se comparado com a solução 2.

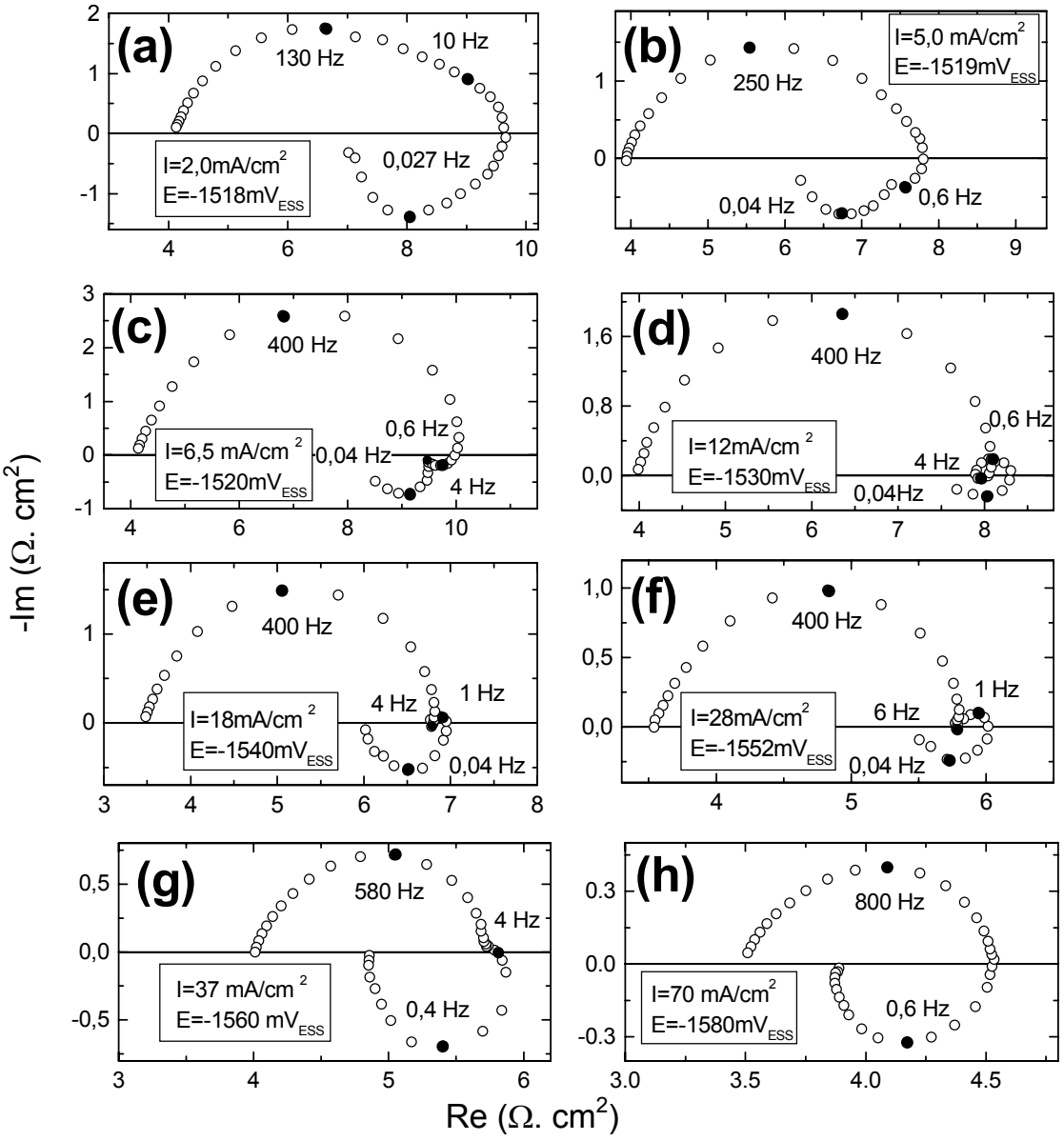


Figura IV.42 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 3 (75,5% Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas.

Os diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na região linear da curva de polarização (Figura IV.18) da solução 4 (66 %Fe^{++}) da Tabela III.1, a pH=3,0 e 500 rpm são apresentados na Figura IV.43. Um maior aumento da concentração de Zn^{++} na solução promoveu as seguintes modificações nos diagramas.

A baixas polarizações, observa-se no diagrama (a) apenas um arco indutivo a 1,5 Hz que novamente dá lugar a dois arcos indutivos com o aumento da polarização (diagrama (b)). Por outro lado, o arco capacitivo observado em freqüência aproximadamente de 10 Hz a baixas polarizações nas soluções 2 e 3 (Figuras IV.41(a) e IV.42(a)) não é verificado na solução 4 (diagrama (a)). Observa-se também que o primeiro arco indutivo a médias freqüências se comporta, em função da corrente, de maneira semelhante às duas outras soluções, porém com freqüências relativamente mais elevadas. Essas observações sugerem que esses fenômenos possuem uma certa dependência com a composição da solução.

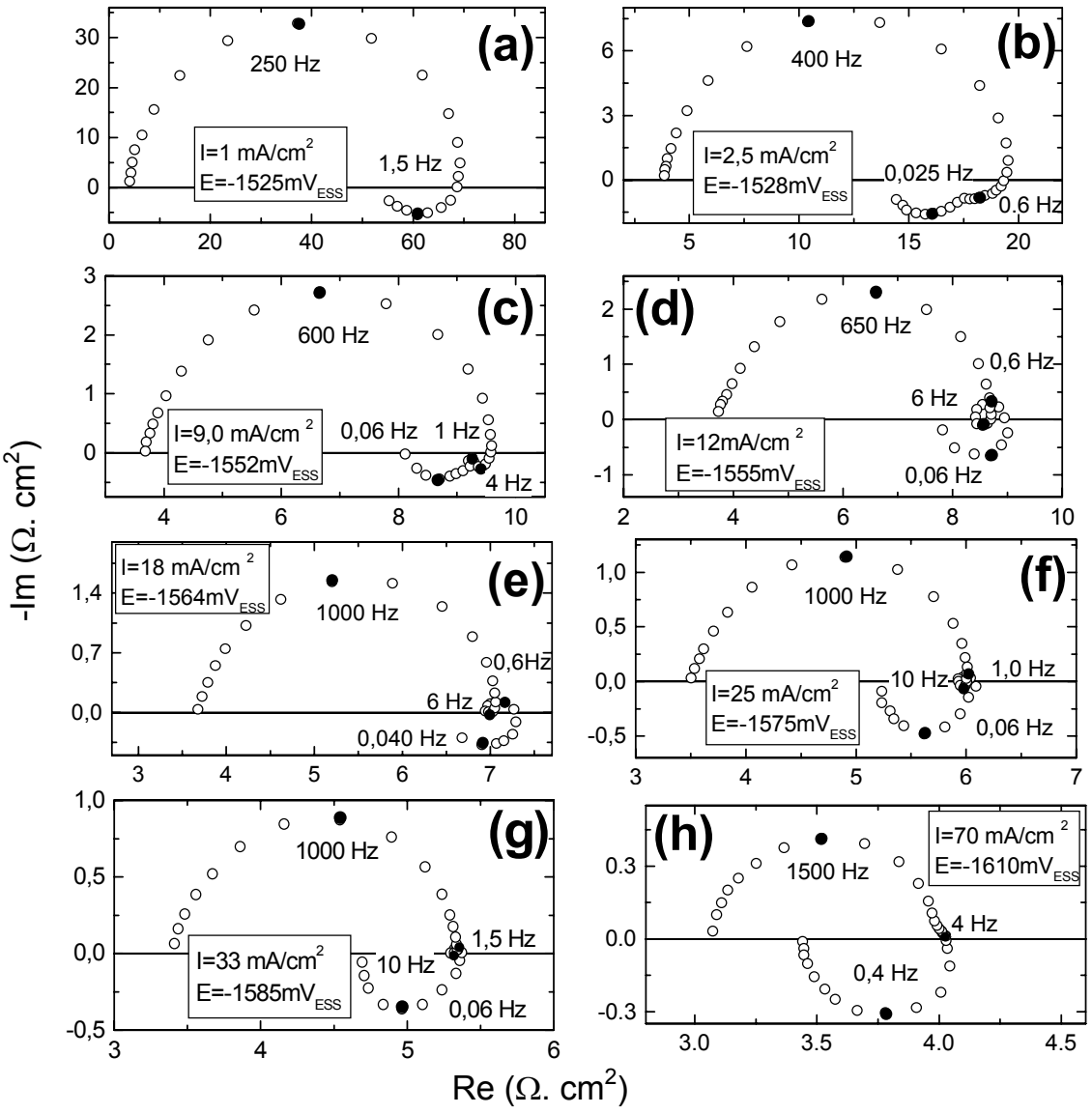


Figura IV.43 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 4 (66 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas.

Por sua vez o arco capacitivo a 1Hz que surge em torno de 9 mA/cm^2 (Figura IV.43(c)), correspondente ao mínimo dos teores de Fe (Figura IV.21(a)), é mais estável até polarizações mais elevadas (diagrama (h)), embora com dimensão menor, que na solução 3. Esse fato confirma a ligação deste fenômeno capacitivo com a formação e a estabilidade de uma fase rica em Zn na liga. Adicionalmente, o arco indutivo a baixíssimas freqüências não apresenta modificações sensíveis em relação à solução 3, o que indica que esse fenômeno é muito pouco dependente da composição da solução.

A evolução dos diagramas apresentados nas Figuras IV.41 a IV.43 mostra claramente um comportamento comum às três soluções em função da polarização na região de corrente onde a deposição da liga ocorre com alto rendimento. Antes do inicio desta região, vimos que as reações IV.7 e IV.8 são de grande importância no sentido de produzir o intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ o qual é responsável pela transição de codeposição normal-anômala. Este intermediário faz com que a deposição do Zn seja ativada através da reação IV.8. Com o aumento da polarização, quando começa a região linear, podemos considerar que a deposição da liga se inicia na forma de uma fase rica em Zn. Este fato se reflete no aparecimento do segundo arco indutivo observado ainda na parte inicial da região 2 das curvas de polarização. Nestas condições e, segundo as curvas de composição das ligas (Figuras IV.19 a IV.21), ainda se observa uma diminuição dos teores de Fe nas camadas. Isto significa que, de alguma forma a deposição de Zn ainda é favorecida. Conforme apresentado, nessas condições de polarização, apenas uma solução sólida de Fe em Zn foi identificada, cuja composição percentual é função da composição da solução.

O aparecimento do arco capacitivo a médias freqüências representa uma mudança na composição da liga. De acordo com a discussão do item anterior, este arco capacitivo foi associado à formação de uma fase rica em Zn, do tipo Fe_4Zn_9 e/ou $FeZn_7$. É interessante notar que esse fenômeno se dá de maneira comum nas três soluções, de forma aparentemente independente das composições percentuais estudadas. Por outro lado, a evolução desse arco capacitivo parece guardar uma relação com a composição da solução, provavelmente devido a alterações na composição dessa(s) fase(s). Conforme se observa, esse arco cresce aparentemente às expensas do primeiro arco indutivo. Essa constatação sugere que esse fenômeno indutivo pode estar relacionado à eletrodeposição de Fe na forma da solução sólida em Zn, que é típica da liga obtida a polarizações mais baixas. Com o aumento da polarização, a manutenção dessa estrutura fica comprometida, devido ao aumento dos teores de Fe, e a fase rica em Zn começa a se formar. A polarizações ainda mais

elevadas, um maior enriquecimento da liga em Fe deve causar uma nova mudança na composição das fases, fazendo com que esse arco capacitivo também diminua até desaparecer. Em seu lugar tem-se um único arco indutivo no domínio de baixas freqüências, provavelmente devido à formação de uma outra fase mais rica em Fe.

O efeito do pH sobre a codeposição anômala de ZnFe pode ser verificado na Figura IV.44. Os diagramas foram obtidos a pH=5,0 na solução 3 (75,5 $\%Fe^{++}$) da Tabela III.1 a 500 rpm, com regulação galvanostática na região 2 da curva de polarização (Figura IV.22). O aumento do pH promoveu modificações sensíveis nos diagramas de impedância. A baixas polarizações, bem no início da região linear da curva (diagrama (a)), observa-se a presença de um arco capacitivo a 2 Hz e de um arco indutivo a 0,02 Hz no domínio de baixas freqüências, a exemplo do que se verificou a pH=3,0 (Figura IV.42(a)). Embora a freqüência do arco indutivo não tenha se alterado significativamente com o pH, verifica-se que o arco capacitivo apresenta uma freqüência três vezes menor. Essa constatação indica que esse fenômeno está associado ao bloqueio da reação de evolução de H_2, como resultado do efeito da alta composição do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ uma vez que desaparece com variações menores de polarização do que a pH=3,0.

É interessante notar a forte influência que o mecanismo do Fe parece exercer sobre a codeposição da liga ZnFe em função do pH. Observa-se que, da mesma maneira que na solução a pH=3,0 o arco indutivo a 0,02 Hz, embora de dimensões menores, também dá lugar a dois arcos indutivos (Figura IV.42(b)). Porém, o surgimento do arco capacitivo entre esses dois fenômenos indutivos se dá de maneira diferente daquele apresentado pela solução a pH=3,0 (Figura IV.42(c)). O arco capacitivo surge da aparente mudança de natureza do arco indutivo a mais baixas freqüências, a uma freqüência característica cerca de 10 vezes menor que a pH=3,0 (diagrama (c)). Essa mudança de comportamento é análoga àquela observada para a eletrodeposição de Fe a pH=3,0 e 5,0, Figuras IV.7(c) e IV.8(b), respectivamente. Vale ressaltar também que a pH=5,0 não há uma relação entre o aparecimento desse arco capacitivo com os valores mínimos de teores de Fe na liga (Figura IV.23(a)). Observa-se que, comparativamente a pH=3,0, esse arco capacitivo surge a mais baixas polarizações e cresce bastante com o aumento da corrente, permanecendo estável por uma maior faixa de polarização, mesmo após o desaparecimento do primeiro arco indutivo (diagramas (f), (g), e (h)).

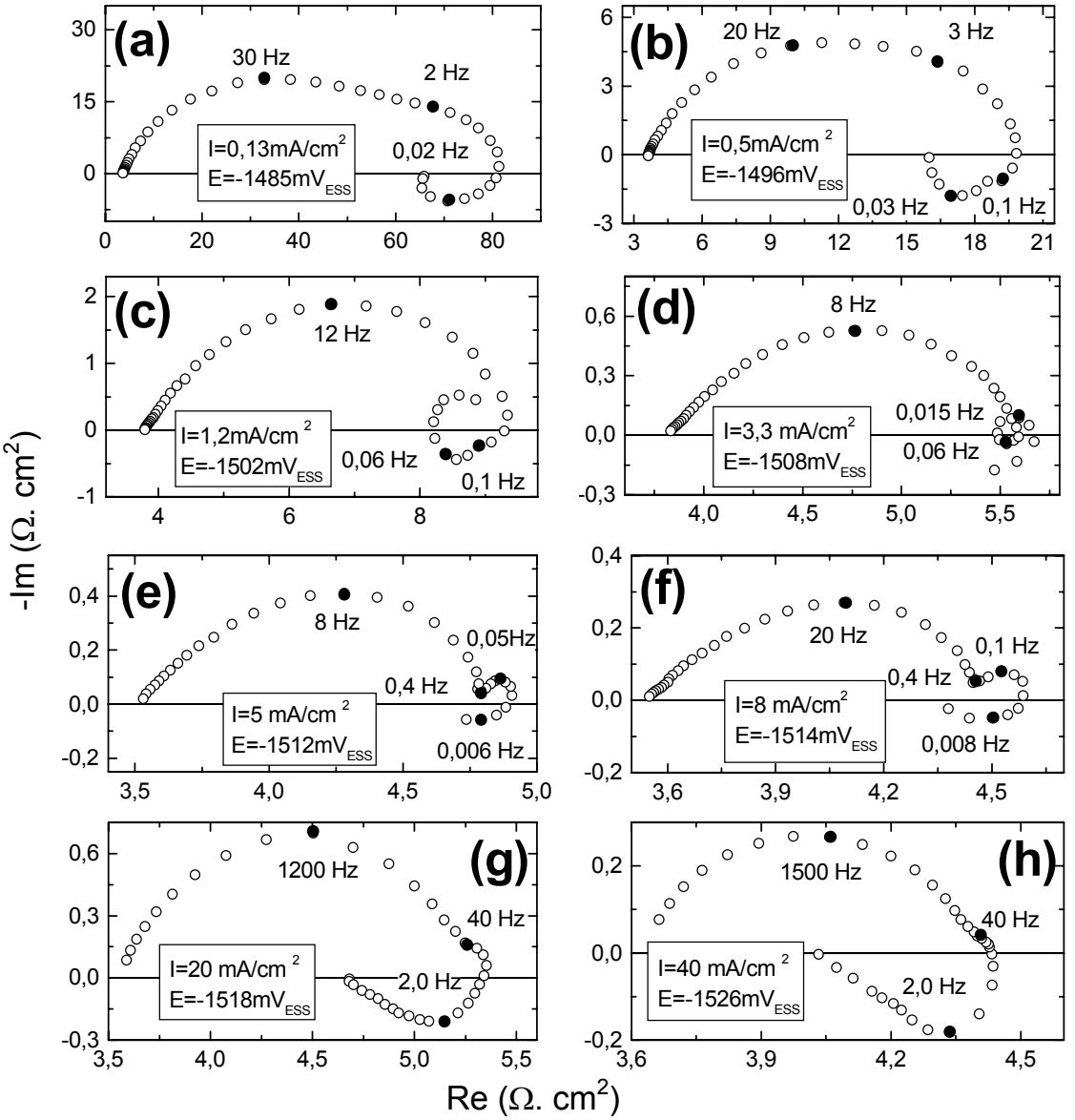


Figura IV.44 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 3 (75,5 %Fe^{++}) da Tabela III.1, pH=5,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas.

A altas polarizações, entretanto, existe uma tendência à semelhança do comportamento nos dois valores de pH, conforme se pode verificar a partir do diagrama (g) e (h). Essas observações sugerem que o mecanismo da codeposição de ZnFe, principalmente no que diz respeito à composição das fases formadas, é especialmente sujeito à variação de pH, provavelmente devido à forte dependência do mecanismo da liga com o mecanismo de eletrodeposição de Fe, onde o pH tem forte influência, conforme destacado no item IV.1.

Na Figura IV.45 podem ser vistos os diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 3' (75,5 %Fe^{++}, cloreto) da Tabela III.1 a 500 rpm. Comparando-se os resultados apresentados nesta figura com os da Figuras IV.42, para a solução equivalente em sulfato, pode-se notar sensíveis modificações nos diagramas no domínio de baixas freqüências. O diagrama (a), obtido bem no início da região 2 da curva de polarização (Figura IV.24) mostra já a presença de dois arcos indutivos, embora ainda pouco definidos, diferente do diagrama obtido na transição da região 1 para a região 2 da curva de polarização nessa mesma solução (Figura IV.34(c). Além disso, também não se verifica o arco capacitivo a 10 Hz. Este comportamento pode ser explicado através da Tabela IV.2, onde foi possível constatar que a transição normal anômala se dá numa região de potencial mais positiva em solução de cloreto, comparativamente à de sulfato (Tabela IV.1). Ou seja, conforme discutido no item IV.4.C, a formação do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ parece ser mais favorecida em solução de cloreto, permitindo que os fenômenos observados em solução de sulfato ocorram a menores polarizações catódicas.

Com o aumento da polarização, os dois arcos indutivos se definem melhor (diagramas (b) e (c)). O primeiro arco indutivo tem sua freqüência fortemente aumentada e tende a diminuir de tamanho até o surgimento do arco capacitivo (diagrama (e)). A partir desse ponto esse arco indutivo se mantém estável com uma freqüência em torno de 40 Hz até altas polarizações (diagrama (h)). Da mesma maneira que em solução de sulfato, o surgimento do arco capacitivo se dá no mesmo valor de corrente onde se observou o mínimo nos teores de Fe na liga (Figura IV.25(a)), ou seja, em torno de 30 mA/cm^2, mostrando sua dependência com a formação de uma liga rica em Zn, como destacado em todas as soluções a pH=3. Esse arco capacitivo tende a crescer bastante com a polarização e, até o limite de polarização estudada (diagrama(h)), não se observou seu desaparecimento, como na solução de sulfato. Este resultado pode estar associado a uma maior estabilidade da fase rica em zinco em função da polarização a partir da solução de cloreto. O comportamento do arco indutivo a baixíssima freqüência foi pouco dependente da polarização, mantendo sua freqüência em torno de 0,01 Hz mesmo a fortes polarizações (diagrama (h)).

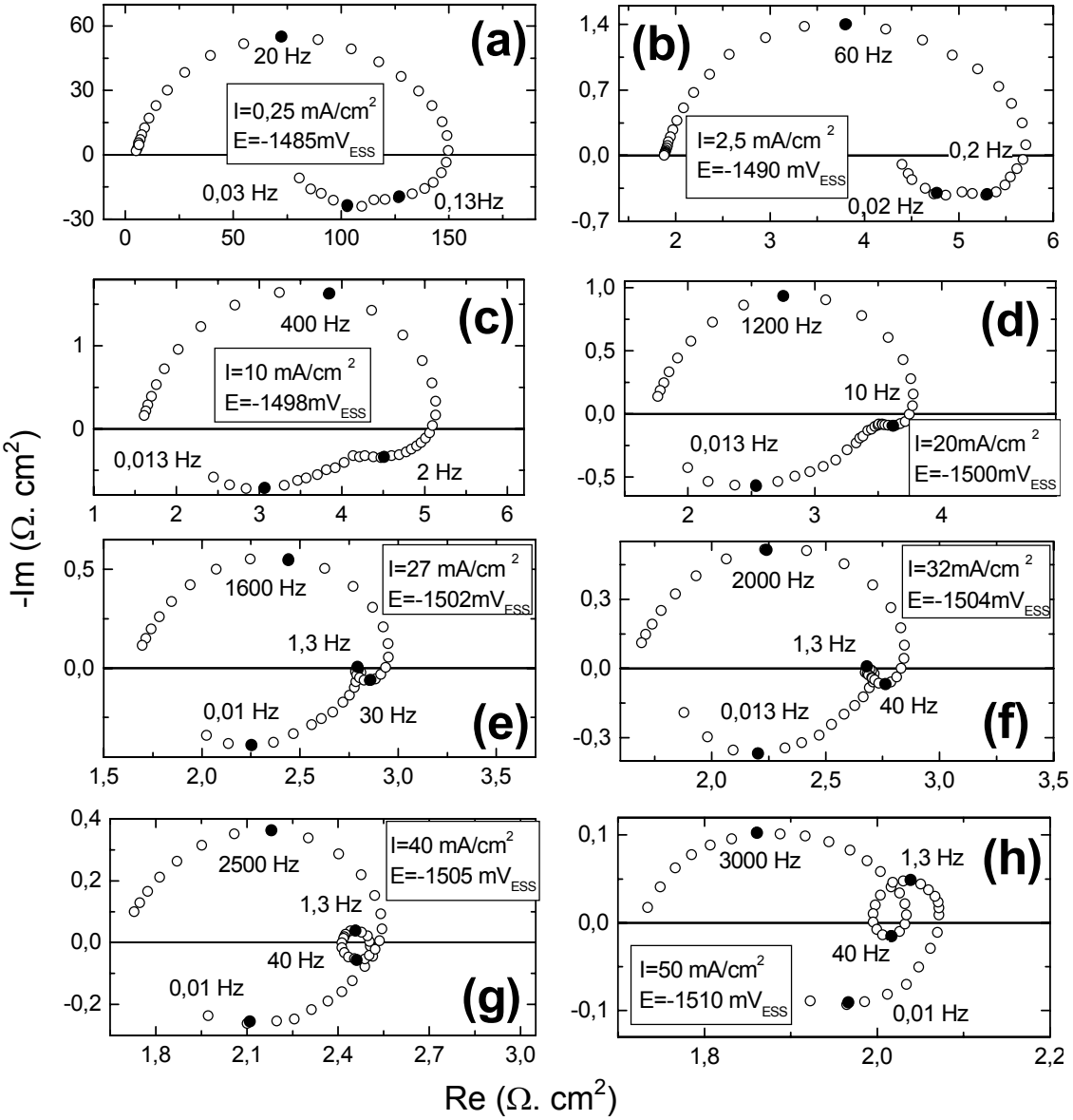


Figura IV.45 – Diagramas de impedância obtidos em modo galvanostático na solução 3' (75,5 %Fe^{++}, cloreto) da Tabela III.1, pH=3,0 e 500 rpm, nas densidades de correntes indicadas.

Da investigação da codeposição anômala de ZnFe com alto rendimento pode-se destacar:

- *A evolução dos diagramas de impedância em função da polarização reflete alterações na formação de fases, de acordo com a variação da composição das ligas de ZnFe.*
- *A formação de uma solução sólida de Fe em Zn é traduzida pela presença de dois arcos indutivos nos diagramas de impedância. Um filme aderente sob o*

depósito mostrou a presença de uma fase muito rica em Zn, tanto em solução de cloreto quanto de sulfato.

- *À medida que a estrutura das amostras evolui para uma fase do tipo Fe_4Zn_9 e/ou $FeZn_7$, devido ao aumento dos teores de Fe na liga, um arco capacitivo em 1-4 Hz se forma nos diagramas de impedância. O desaparecimento simultâneo do primeiro arco indutivo comprova essa mudança de estrutura.*
- *A polarizações ainda mais elevadas um único arco indutivo no domínio de baixas freqüências pode representar uma nova mudança de estrutura devido ao enriquecimento da liga em Fe*.
- *O mecanismo da codeposição de ZnFe, é particularmente sujeito à variação de pH, provavelmente devido à forte dependência do mecanismo da liga com o de eletrodeposição de Fe*
- *Os diagramas de impedância obtidos em solução de cloreto mostram uma evolução em função da polarização análoga à de sulfato.*

A partir da discussão dos resultados acima, é possível fazer um paralelo das previsões do modelo reacional apresentado para a codeposição anômala do ZnFe com o mecanismo para a codeposição de ZnNi proposto por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]**, uma vez que este se constitui no mais elaborado modelo para a codeposição anômala disponível na literatura. Conforme apresentado no Capítulo II, o modelo dos autores descreve razoavelmente bem o comportamento da codeposição anômala com alto rendimento de deposição metálica, ou seja, na região linear da curva de polarização. Entretanto, na região de codeposição normal e, principalmente, na região de transição de deposição normal para anômala, o modelo é limitado.

Para a elaboração do modelo, os autores consideraram que o processo de codeposição anômala de ZnNi ocorre sob condições de fortes interações entre Zn e Ni. Para catalisar a reação de evolução de H_2 e de Ni na região normal, reações II.47 e II.48, os autores propõem a formação prévia de um intermediário misto do tipo $ZnNi^{+}_{ads}$ através da reação II.46. Entretanto, diferente do que foi proposto para o a codeposição de ZnFe, o modelo não prevê interações entre Ni e H, o que o tornou incapaz de descrever modificações na taxa de reação de redução de H^{+} na região de deposição normal devido alterações na relação de composição Ni^{++}/Zn^{++}. Por sua vez, a formação de $ZnNi^{+}_{ads}$ implica na existência de Zn na superfície já na região normal a uma taxa razoável, o que implica na consideração de uma UPD de Zn.

A reação de redução de H^+ foi considerada apenas na alcalinização da interface eletrodo/eletrólito, de modo a provocar a transição normal-anômala, através da produção de uma fase contendo enxofre. Esta fase bloquearia a superfície rica em Ni, diminuindo a taxa de redução de H^+, fazendo com que a codeposição anômala então se estabeleça. Essa consideração, entretanto, particulariza o modelo para o sistema em meio de sulfato. Além disso, embora também detectado nas camadas de ZnFe, o conjunto dos resultados experimentais não apresenta evidências conclusivas da participação do enxofre no mecanismo de eletrodeposição anômala de ZnFe. No modelo proposto para a codeposição de ZnFe no presente trabalho, uma espécie do tipo $[Fe_xZn_y]_{ads}$, que catalisa a deposição de Zn como forma de bloquear a reação de evolução de H_2, se apresenta como intermediário mais razoável, capaz de descrever o comportamento da liga na região de transição de uma forma mais geral.

Na região de alto rendimento de codeposição anômala, ou seja, na região linear da curva de polarização, o modelo de FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]** descreve a maioria dos resultados experimentais observados pelos autores durante a codeposição de ZnNi. A descrição do modelo nessa região de potencial, apresentada no Capitulo II, considera a que a codeposição do Zn se torna predominante através das reações II.54 e II.55, tendo como espécie intermediária o Zn^+_{ads}. Essas reações poderiam também descrever o mecanismo de codeposição de ZnFe no início dessa região, como forma de descrever o predomínio da deposição do Zn.

Por outro lado, o Zn^+_{ads} catalisa a reação II.56 que dá origem a uma fase rica em Zn, Zn_8Ni, identificada experimentalmente, que assume que a taxa de deposição do Zn é oito vezes superior à do Ni. Essa consideração justifica a despolarização do Zn observada nessa região de potencial, e a conseqüente elevação dos teores de Zn com o aumento da polarização, durante a eletrodeposição de ZnNi. Entretanto, novamente o modelo é particularizado para o sistema ZnNi, uma vez que essa consideração não se aplica ao sistema ZnFe, onde se observou uma despolarização do Fe e não a do Zn ao longo da região não linear da curva de polarização.

Um outro conceito que pode ser considerado distinto nos dois sistemas diz respeito ao efeito do pH do eletrólito. Experimentalmente, foi observado por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]** um aumento dos teores de Ni na liga, ou seja, um desfavorecimento da codeposição anômala com o aumento de pH. De acordo com a reação II.53, o aumento do pH aceleraria a produção do intermediário Zn^+_{ads} responsável pela formação de ligas ricas em Zn através da reação II.56. Dessa forma, o modelo se oporia ao resultado experimental. Para contornar esse fato, a reação II.57 inclui a participação do ânion HSO_4^- como forma de justificar a diminuição de sua

velocidade, e portanto a diminuição dos teores de Zn, com o aumento do pH. Essas considerações, além de não se aplicarem ao sistema ZnFe, também voltam a particularizá-lo para a codeposição a partir de soluções de sulfato.

Finalmente, com base no exposto, pode-se concluir que o modelo proposto por FABRI MIRANDA *et al.* **[10,73]**, não é capaz de descrever as diferenças de comportamento entre os dois sistemas de codeposição anômala, ZnNi e ZnFe. O modelo reacional apresentado no presente trabalho também precisa ser melhor detalhado, especialmente no que diz respeito ao mecanismo de eletrodeposição de Fe, ainda não estabelecido. É importante destacar que as particularidades de cada processo tornam muito complexa a elaboração de um modelo geral que contemple as características próprias de cada sistema.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O estudo do processo de eletrodeposição de ligas ZnFe, contemplando os fenômenos de codeposição normal e anômala, além de, especialmente, a transição entre essas duas formas de codeposição, foi desenvolvido de forma tendo como base a investigação dos processos de eletrodeposição individual de Zn e de Fe. Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

- As curvas de polarização catódicas de Fe do Zn e da liga ZnFe em soluções de sulfato e cloreto apresentam duas regiões distintas. Uma não linear, onde prevalece a reação de redução de H^+, e outra linear onde a eletrodeposição metálica se dá com alto rendimento.
- Em soluções de eletrodeposição individual de Fe, na região não linear a reação de redução de H^+ é catalisada pela presença da espécie $Fe(I)_{ads}$. Esse comportamento dá origem a diagramas de impedância que apresentam dois arcos capacitivos no domínio de baixas freqüências. Entretanto, em solução de cloreto o efeito catalítico é menos acentuado devido á menor taxa de formação de $Fe(I)_{ads}$ nessa solução, em concordância com os menores valores de corrente verificados na curva de polarização nessa região de potencial.
- Na transição entre as duas regiões, observa-se uma queda de corrente na curva de polarização em solução de sulfato devido ao aumento da concentração do intermediário H^*_{ads}, que bloqueia a superfície. Esse comportamento conduz a uma Rp negativa nos diagramas de impedância. Em solução de cloreto, esse bloqueio é inexistente , uma vez que a taxa de produção de H^*_{ads} é menor.
- Na região linear o Fe se deposita através de mais de um caminho reacional. Nos diagramas de impedância, o início desse processo dá origem a dois arcos indutivos tanto em solução de cloreto e sulfato, o que indica que o início da eletrodeposição de Fe como processo independe do ânion em solução.
- A diminuição do pH provoca um aumento dos valores de corrente na região não linear das curvas de polarização. Na região linear, a deposição do Fe como

processo dominante é inibida. Comportamento idêntico foi observado para a liga ZnFe. Os diagramas de impedância nesta região mostram que o mecanismo de eletrodeposição do Fe e de ZnFe são especialmente suscetíveis à influência do pH.

- O comportamento do pH interfacial durante a eletrodeposição de Fe reflete as mudanças na taxa da reação de redução de H^+ na região não linear. Na região linear, o aumento do pH interfacial indica que a eletrodeposição do Fe é acompanhada de um consumo simultâneo de H^+.
- Durante a eletrodeposição individual de Zn, o pH interfacial diminui quando a deposição metálica prevalece, o que mostra que a reação de redução do H^+ é inibida pela presença de Zn. Esse efeito é mais acentuado em solução de sulfato que de cloreto
- Os diagramas de impedância obtidos na região não linear da curva de polarização catódica individual do Zn refletem o predomínio da reação de redução do H^+ e seu posterior bloqueio durante a queda de corrente com a presença de uma Rp negativa, devido ao inicio da eletrodeposição do Zn em condições termodinâmicas.
- Na ausência de íons metálicos o efeito de bloqueio da reação de evolução de H_2 é inexistente. Além disso, os menores valores de corrente na região não linear das curvas de polarização, comparativamente à do Fe puro, confirmam o efeito catalítico do Fe sobre a reação de evolução de H_2.
- O comportamento das curvas de polarização da liga em comparação ao dos metais puros mostra uma inibição da deposição do Fe e uma ativação da deposição do Zn.
- A diminuição da relação Fe^{++}/Zn^{++} na solução aumenta a inibição da evolução de H_2 na região 1 além de deslocar os máximos de corrente e o limite das duas regiões da curva de polarização para potenciais mais catódicos. Os teores de Fe nas camadas também diminuem.
- A codeposição anômala das ligas ZnFe decorre da existência de uma concentração de íons Fe^{++} na solução suficiente para que o intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ seja formado. A formação desse intermediário permite que o Zn se deposite ainda na região não linear, causando um bloqueio na reação de redução de H^+.

- A formação da espécie $[Fe_xZn_y]_{ads}$ é responsável pela transição de codeposição normal-anômala. A taxa de formação dessa espécie e, por conseguinte, a transição dependem do ânion em solução.
- A deposição do Fe é despolarizada ao longo da região linear da curva de polarização em todas as composições e valores de pH das soluções estudadas.
- O aumento de pH causa uma ativação na deposição da liga ZnFe e favorece codeposição anômala. A substituição do sulfato pelo cloreto na solução causou um efeito equivalente.
- O comportamento do pH interfacial durante a codeposição mostrou uma alcalinização na interface eletrodo/eletrólito na região não linear como resultado do predomínio da reação de evolução de H^+.
- Na transição da região não linear para a linear, o inicio do predomínio da eletrodeposição de Zn, faz o pH interfacial diminuir em concordância com o comportamento do pH interfacial para o Zn puro.
- Quando a deposição do Fe passa a predominar o pH interfacial volta aumentar.
- A reação catódica que prevalece, de acordo com a faixa potencial aplicado durante a codeposição de ZnFe e ZnNi, governa o pH interfacial.
- As alterações verificadas na evolução do pH interfacial durante a codeposição de ZnFe e ZnNi, não estão associadas à saturação de qualquer espécie termodinâmica na superfície catódica, fato esse que contradiz o *HSM*.
- Os diagramas de impedância obtidos na região de corrente/potencial onde a codeposição de ZnFe se dá com alto rendimento são semelhantes aos da eletrodeposição individual de Zn e Fe e da solução de sulfato (sem íons metálicos) o que indica um predomínio da reação de redução de H^+.
- O fenômeno caracterizado por Rp negativa, embora também semelhante ao verificado na eletrodeposição individual de Fe e Zn tem origem diferente e é atribuído ao bloqueio da reação de evolução de H_2 pela formação do intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$ que catalisa a deposição de Zn.
- O início da codeposição com alto rendimento é caracterizado nos diagramas de impedância por um único arco indutivo, associado ao intermediário $[Fe_xZn_y]_{ads}$, tanto em soluções de sulfato quanto de cloreto, indicando que o processo ocorre através de um mesmo mecanismo em ambas as soluções.

- A evolução dos diagramas de impedância em função da polarização reflete estrutura das fases formadas na liga ZnFe
- A formação de uma solução sólida de Fe em Zn é traduzida pela presença de dois arcos indutivos nos diagramas de impedância.
- À medida que a estrutura das amostras evolui para uma fase do tipo Fe_4Zn_9 e/ou $FeZn_7$, devido ao aumento dos teores de Fe na liga, um arco capacitivo se forma nos diagramas de impedância.
- A polarizações ainda mais elevadas, um único arco indutivo no domínio de baixas freqüências pode representar uma nova mudança de estrutura das fases devido ao enriquecimento da liga em Fe.
- O mecanismo da codeposição de ZnFe, é particularmente sujeito à variação de pH, provavelmente devido à forte dependência do mecanismo da liga com o de eletrodeposição de Fe.
- O modelo proposto para a codeposição de ZnNi não é capaz descrever as diferenças de comportamento verificadas para a codeposição de ZnFe. O modelo reacional apresentado no presente trabalho também precisa ser melhor detalhado, especialmente no que diz respeito ao mecanismo de eletrodeposição de Fe, ainda não estabelecido. As particularidades de cada processo tornam muito complexa a elaboração de um modelo geral que contemple as características próprias de cada sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] KAUTEK, W., SAHRE, M., PAATSCH, W., “Transition Metal Efects in the Corrosion Protection of Electroplated Zinc Alloy Coatings”, *Electrochim. Acta.,* vol. 39(8/9), pp. 1151-1157, 1994.

[2] SAGIYAMA, M., HIRAYA, A., “Corrosion Behavior of Zn and Zn-Fe Alloy Electroplated Steel Sheets in Atmospheric Exposure Test”, *Corrosion Engineering,* vol 45, pp. 477-488, 1996.

[3] CHANG, J.-C., WEI, H.-H., “Electrochemical and Mössbauer Studies of the Corrosion Behavior of Electrodeposited Fe-Zn Alloys on Steel”, *Corrosion Science,* vol. 30(8/9), pp. 831-837, 1990

[4] TOWNSEND, H. E., “Coated Steel Sheets for Corrosion-Resistant Automobiles”, *Materials Performance,* vol. 30(10), pp. 60-65, 1991.

[5] JENSEN, J. D., GABE, D. R., WILCOX, G. D., “The Practical Realisation of Zinc-Iron CMA Coatings”, *Surf. and Coatings Technology*, vol. 105, pp.240-250, 1998.

[6] LANDOLT, D., “Electrochemical and Materials Science Aspects of Alloy Deposition”, *Electrochim. Acta,* vol. 39(8/9), pp.1075-1090, 1994.

[7] BRENNER, A., *Electrodeposition of Alloys –Principles and Practice* , vol 1 e 2, New York, Academic Press Inc., 1963.

[8] DAHMS, H., CROLL, I. M., "The Anomalous Codeposition of Fe-Ni Alloys", *J. of the Electrochem. Society*, vol.112(8), 1965.

[9] CHASSAING, E., WIART, R., "Electrocrystallization Mechanism of Zn-Ni Aloys in Chloride Electrolytes", *Electrochim. Acta,* vol. 37(3), pp. 545-553, 1992.

[10] FABRI MIRANDA, F. J., *Estudo do Mecanismo de Eletrodeposição das Ligas Zn-Ni em Meio de Sulfato*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1996.

[11] VAGRAMYAN, A. T., SOLOV'EVA, Z. A., *Technology of Electrodeposition,* Teddington, Robert Draper Ltd., 1961.

[12] HALL, D. E. , "Electrodeposited Zn-Ni Alloy Coatings – A Review, *Plating and Surf. Finishing*, vol. 70(11), pp.59-65, 1983.

[13] NICOL, M. J., PHILIP, H. I., "Underpotential Deposition and Its Relation to the Anomalous Deposition of Metals and Alloys", *J. of Electroanal. Chem.,* 70, pp. 233-237, 1976.

[14] KOLB, D. M., PRZASNYSKI, M., GERISCHER, H., "Underpotential Deposition of Metals and Work Function Differences", *J. of Electroanal. Chem.,* vol 54, pp. 25, 1974.

[15] SWATHIRAJAN, S., BRUCKENSTEIN, S., "Thermodynamics and Kinetics of Underpotential Deposition of Metal Monolayers on Polycrystalline Substrates, *Electrochim. Acta*, vol. 28(7), pp. 865-877, 1983.

[16] PANGAROV, N., "Thermodynamics of Electrochemical Phase Formation and Underpotential Metal Deposition", *Electrochim. Acta,* vol. 28(6), pp.763-775, 1983.

[17] BORT, H., JÜTTNER, K., LORENZ, W. J., STAIKOV, G., BUDEVSKI, E., "Underpotential-Overpotential Transition Phenomena in Metal Deposition Processes", *Electrochim. Acta,* vol. 28(7), pp.985-991, 1983.

[18] DAHMS, H., "The Influence of Hydrolysis on the Deposition and Codeposition of Iron-Group Metals at the Dropping Mercury Electrode", *J. of Electroanal. Chem.*, vol. 8, pp. 5-12, 1964.

[19] MATULIS, J., SLIZYS, R., "On Some Characteristics of Cathodic Processes in Nickel Electrodeposition", *Electrochim. Acta,* vol. 9, pp. 1177-1188, 1964.

[20] HORKANS, J., "Effect of Plating Parameters on Electrodeposited NiFe", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 128(1), pp. 45-49, 1981.

[21] ANDRICACOS, P. C., ARANA, C., TABIB, J., DUKOVIC, J., ROMANKIW, L. T., "Electrodeposition of Ni-Fe Alloys – 1. Effect of Agitation", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 136(5), pp. 1336-1340, 1989.

[22] MATLOSZ, M., "Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Fe-Ni Alloys", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 140(8), pp. 2272-2279, 1993.

[23] GRANDE, W. C., TALBOT, J. B. , "Electrodeposition of Thin Films of Ni-Fe – I. Experimental", *J. of the Electrochem. Society,* vol 140(3), pp. 669-674, 1993.

[24] BAKER, B. C., WEST, A. C., "Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Ni-Fe Deposition – I. Experimental Results", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 144(1), pp. 164-169, 1997.

[25] YIN, K.-M., WEI, J.-H., FU, J.-R., POPOV, B. N., POPOVA, S. N., WHITE, R. E.,"Mass Transport Effects on the Electrodeposition of Fe-Ni Alloys at the Presence of Additives", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 25, pp. 543-555, 1995.

[26] ZECH, N., PODLAHA, J., LANDOLT, D., "Rotating Cylinder Hull Cell Study of Anomalous Codeposition of Binary Fe-Ni Alloys", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 28, pp. 1251- 1260, 1998.

[27] SASAKI, K. Y., TALBOT, J. B., "Electrodeposition of Iron-Group Metals and Binary Alloys from Sulfate Baths – I. Experimental Study", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 145(3), pp. 981-990, 1998.

[28] HESSAMI, S., TOBIAS, C.W., "A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Ni-Fe on a Rotating Disk Electrode", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 136(12), pp. 3611-3616, 1989.

[29] BOCKRIS, J. O'M., DRAZIC, D., DESPIC, A. R., *Electrochim. Acta* , vol.4, pp. 325, 1961.

[30] EPELBOIN, I., WIART, R., "Mechanism of the Electrocrystallization of Nickel and Cobalt in Acidic Solution", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 118(10), pp.1577-1582, 1971.

[31] EPELBOIN, I., JOUSSELLIN, M., WIART, R., "Impedance Measurements for Nickel Deposition in Sulfate and Chloride Electrolytes", *J. of Electroanal. Chem.,* vol. 119(1), pp. 61-71, 1981.

[32] CHASSAING, E., JOUSSELLIN, M., WIART, R., "The Kinetics of Nickel Electrodeposition. Inhibition by Adsorbed Hydrogen and Anions", *J. of Electroanal. Chem.,* vol 157, pp. 75-88, 1983.

[33] GRANDE, W. C., TALBOT, J. B. , "Electrodeposition of Thin Films of Ni-Fe – II. Modelling", *J. of the Electrochem. Society,* vol 140(3), pp. 675-681, 1993.

[34] BAKER, B. C., WEST, A. C., "Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Ni-Fe Deposition – II. Theoretical Interpretation", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 144(1), pp. 169-175, 1997.

[35] SASAKI, K. Y., TALBOT, J.B., "Electrodeposition of Binary Iron-Group Alloys", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 142(3), pp. 775-782, 1995.

[36] FAN, C., PIRON, D.L., "Study of Anomalous Ni-Co Electrodeposition with Different Electrolytes and Current Densities", *Electrochimica Acta,* vol. 41(10), pp. 1713-1719, 1996.

[37] SASAKI, K. Y., TALBOT, J. B., "Electrodeposition of Iron-Group Metals and Binary Alloys from Sulfate Baths – II. Modeling", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 147(1), pp. 189-197, 2000.

[38] HARRIS, T. M., St. CLAIR, J., "Testing the Role of Metal Hydrolysis in the Anomalous Electrodeposition of Ni-Fe Alloys", *J. of the Electrochem.Soc.,* vol. 143(12), pp. 3918-3922, 1996.

[39] KRAUSE, T., ARULNAYAGAM, L., PRITZKER, M., "Model for Nickel-Iron Alloy Electrodeposition on a Rotating Disk Electrode", *J. of the Electrochem. Soc.,* vol. 144(3), pp. 960-969, (1997).

[40] MADORE, C, WEST, A. C., MATLOSZ M., LANDOLT, D., "Design Considerations for a Cylindrical Hull Cell with Forced Convection", *Electrochim. Acta,* vol. 37(1), pp. 69-74, 1992.

[41] MADORE, C., MATLOSZ, M., LANDOLT, D., "Experimental Investigation of the Primary and Secondary Current Distribution in a Rotating Cylinder Hull Cell", *J. of Applied Electrochem.,*vol. 22, pp.1155-1160, 1992.

[42] DELIGIANNI, H., ROMANKIW, L. T., "*In Situ* Surface pH Measurement During Electrolysis Using a Rotating pH Electrode", *IBM J. Res. Develop.,* vol 37(2), pp. 85-94, 1993.

[43] JI, J., COOPER, W. C., DREISINGER, D. B., PETERS, E., "Surface pH Measurements During Nickel Electrodeposition", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 25, pp. 642-650,1995.

[44] POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 2ª Ed., Houston, NACE, 1974.

[45] HESSAMI, S., TOBIAS, C.W., "*In Situ* Measurement of Interfacial pH Using a Rotating Ring-Disk Electrode", *AIChE Journal,* vol. 39(1), pp. 149-162, 1993.

[46] ZECH, N., PODLAHA, E. J., LANDOLT, D., "Anomalous Codeposition of Iron Group Metals – I. Experimental Results", *J. of the Electrochem. Soc.,* vol. 146(8), pp. 2886-2891, 1999.

[47] ZECH, N., PODLAHA, E. J., LANDOLT, D., "Anomalous Codeposition of Iron Group Metals – II. Mathematical Model", *J. of the Electrochem. Soc.,* vol. 146(8), pp. 2892-2900, 1999.

[48] PODLAHA, E. J., LANDOLT, D., "Induced Codeposition. III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt, and Iron ", *J. of the Electrochem. Soc.,* vol. 144(5), pp. 1672-1679, 1997.

[49] LANDOLT, D., PODLAHA, E. J., ZECH, N., "Mathematical Modeling of Electrochemical Alloy Deposition", *Z. Phy. Chem.,* vol. 208, pp. 167-182, 1999.

[50] FOERSTER, F., "Über die Electrolytische Abscheidung des Nickels aus den Wässerigen Lösung Seines Sulfats Oder Chlorids", *Z. Elektrochem*., vol. 4, pp.160-165, (1897) (citado por BRENNER **[6]**).

[51] GLASSTONE, S., “Studies of Electrolytic Polarization. VI. Electrodeposition Potentials of Alloys of Zinc with Iron, Cobalt and Nickel”, *J. of Chem. Society*, vol. 130, pp.641-647, 1927 (citado por BRENNER **[6]**).

[52] FUKUSHIMA, H., "Electrodeposition Process of Zinc Alloys". In: *Proceedings of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH)*, pp. 19-26, Tokyo,1989.

[53] FUKUSHIMA, H., AKIYAMA, T., HIGASHI, K., KAMMEL, R., KARIMKHANI, M., "Electrodeposition Behavior of Binary Zinc Alloys with Iron-Group Metals from Sulfate Baths, *METALL.,* vol. 44(8), pp. 754-759, 1990.

[54] FUKUSHIMA, H., AKIYAMA, YANO, M., ISHIKAWA, T., K., KAMMEL, "Electrodeposition Behavior of Zn-Iron-Group Metal Alloys from Sulfate and Chloride Baths", *ISIJ International,* vol. 33(9), pp.1009-1015, 1993.

[55] AKIYAMA, T., FUKUSHIMA, H., HIGASHI, K., KARIMKHANI, M., KAMMEL, R., "Electrodeposition Behavior of Zinc-Iron-Group Metal Binary Alloys from Sulfate Baths". In: *Proceedings of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH)*, pp. 45-50, Tokyo,1989.

[56] AKIYAMA, T., FUKUSHIMA, H., "Recent Study on the Mechanism of the Electrodeposition of Iron-Group Metal Alloys", *ISIJ International*, vol. 32(7), pp. 787-798, 1992.

[57] FUKUSHIMA, H., AKIYAMA, T., HIGASHI, K., KAMMEL, R., KARIMKHANI, M., "Electrodeposition Behavior of Zn-Ni Alloys from Sulfate Baths over a Wide range of Current Density", *METALL.,* vol. 42(3), pp. 242-247, 1988.

[58] WIART, R., "Elementary Steps of Electrodeposition Analyzed by Means of Impedance Spectroscopy", *Electrochim. Acta,* vol. 35(10), pp. 1587-1593, 1990.

[59] MATHIAS, M. F., CHAPMAN, T. W., "The Composition of Electrodeposited Zn-Ni Alloy Coatings, *J. Electrochem. Society,* vol. 134(6), pp.1408-1416, 1987.

[60] JENSEN, J. D., CRITCHLOW, G. W., GABE, D. R., “A Study on Zinc-Iron Alloy Electrodeposition from a Chloride Electrolyte”, *Trans. Inst. of Metal Finish.,* vol. 76(5), pp. 187-191, 1998.

[61] TSURU, T., KOBAYASHI, S., AKIYAMA, T., FUKUSHIMA, H., GOGIA, S. K., KAMMEL, R., "Electrodeposition Behavior of Zinc-Iron Group Metal Alloys from a Methanol Bath", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 27, pp. 209-214, 1997.

[62] SHIBUYA, A., KURIMOTO, T., "Development of Ni-Zn Alloy Plated Steel Sheet", *J. Met. Finish. Soc. Jpn.,* vol 33, pp. 544, 1983.

[63] FABRI MIRANDA, F. J., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., WIART, R., "Electrodeposition of Zn-Ni Alloys in Sulfate Electrolytes – I. Experimental Appoach", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 144(10), pp. 3441-3448, 1997.

[64] RODRIGUEZ-TORRES, I., VALENTIN, G., LAPIQUE, F., "Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloys from Amonia-Containing Baths", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 29, pp. 1035-1044, 1999.

[65] ABD EL REHIM, S. S., FOUAD, E. E., ABD EL WAHAB, S. M., HASSAM, H. H.,"Electroplating of Zinc-Nickel Binary Alloys from Acetate Baths", *Electrochim. Acta,* vol. 41(9), pp 1413-1418, 1996.

[66] BELTOWSKA-LEHMAN, E., OZGA, P., SWIATEK, Z., LUPI, C., "Electrodeposition of Zn-Ni Protective Coatings from Sulfate-Acetate Baths", *Surf. and Coatings Technol.,* vol.151-152, pp. 444-448, 2002.

[67] TSURU, Y., TASHIRO, S., TANAKA,T., HOSOKAWA, K., *J. Met. Finish. Soc. Jpn.,* vol. 42, pp. 105, 1991.

[68] MATHIAS, M. F., CHAPMAN, T. W., "A Zn-Ni Alloy Electrodeposition Kinetics Model from Thickness and Composition Measurements on the Rotating Disk Electrode", *J. of the Electrochem. Society,* vol 137(1), pp. 102-110, 1990.

[69] FELLONI, L., FRATESI, R., QUADRINI, E., ROVENTI, G., "Electrodeposition of Zn-Ni Alloys from Chloride Solution", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 17, pp. 574-582, 1987.

[70] FRATESI, R., ROVENTI, G., "Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy Coatings from a Chloride Bath Containing NH_4Cl", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 22, pp. 657-662, 1992.

[71] WU, Z., FEDRIZZI, L., BONORA, P. L., "Electrochemical Studies of Zinc-Nickel Codeposition in Chloride Baths", *Surf. And Coatings Technol.,* vol.85, pp. 170-174, 1996.

[72] ROVENTI, G., FRATESI, R., DELLA GUARDIA, R. A., BARUCCA, G., "Normal and Anomalous Codeposition of Zn-Ni Alloys from Chloride Bath", *J. of Applied Electrochem.*, vol. 30, pp. 173-179, 2000.

[73] FABRI MIRANDA, F. J., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., WIART, R., "Electrodeposition of Zn-Ni Alloys in Sulfate Electrolytes – II. Reaction Modeling", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 144(10), pp. 3449-3457, 1997.

[74] ELKHATABI, F., BENBALLA, M., SARRET, M., MÜLLER, C., "Dependence of Coating Characteristics on Deposition Potential for Electrodeposited Zn-Ni Alloys", *Electrochim. Acta,* vol. 44, pp. 1645-1653, 1999.

[75] MÜLLER, C., SARRET, M., BENBALLA, M., "Some Peculiarities in the Codeposition of Zinc-Nickel Alloys", *Electrochim. Acta,* vol. 46, pp. 2811-2817, 2817, 2001.

[76] ELKHATABI, F., M., SARRET, M., MÜLLER, C., "Chemical and Phase Compositions of Zinc+Nickel Alloys Determined by Stripping Techniques", *J. of Electroanal. Chem.,* vol. 404, pp. 45-53, 1996.

[77] SWATHIRAJAN, S., "Potentiodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product", *J. of the Electrochem. Society*, vol. 133(4), pp. 671-680, 1986.

[78] SWATHIRAJAN, S., "Electrodeposition of Zn-Ni Alloy Phases and Electrochemical Stripping Studies of the Anomalous Codeposition of Zinc", *J. of Electroanal. Chem.,*vol. 221, pp. 211-228, 1987.

[79] KARWAS, C., HEPEL, T., "Influence of Boric Acid on Electrodeposition and Stripping of Zn-Ni Alloys", *J. of the Electrochem. Society*, vol.135, pp. 839-844, 1988.

[80] HANSEN, M., *Constitution of Binary Alloys*, 2th Edition, New York, McGraw-Hill Book Company, 1958.

[81] ARAMATA, A., TAGUCHI, S., FUKUDA, T., NAKAMURA, M., HORÁNYI, G., "Underpotential Deposition of Zinc Ions at Single Crystal Electrodes and the Effect of the Adsorbed Anions", *Electrochim. Acta,* vol. 44, pp. 999-1007, 1998.

[82] LIN, YU-PO, SELMAN, J.R., "Electrodeposition of Corrosion-Resistant Ni-Zn Alloy – I. Cyclic Voltametric Study", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 140(5), pp. 1299-1303, 1993.

[83] LIN, YU-PO, SELMAN, J.R., "Electrodeposition of Ni-Zn Alloy – II. Electrocrystallization of Zn, Ni, Ni-Zn Alloy", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 140(5), pp. 1304-1311, 1993.

[84] ABYANEH, M. Y., FLEISCHMANN, M., "The Electrocrystallisation of Nickel – Part II. Comparison of Models with Experimental Data", *J. of Electroanal. Chem.,* vol. 119(1), pp. 197-208, 1981.

[85] AMBLARD, J., FROMENT, M., MAURIN, G., SPYRELLIS, N., SOUTEYRAND, E. T., "Nickel Electrocrystallization – from Nucleation to Textures", *Electrochim. Acta,* vol.28(7), pp. 909-915, 1983.

[86] SARABY-REINTJES, A., FLEISCHMANN, M., "Kinetics of Electrodeposition of Nickel from Watts Baths", *Electrochim. Acta,* vol. 29(4), pp. 557-566, 1984.

[87] OHTSUKA, T., KOMORI, A., "Study of Initial Layer Formation of Zn-Ni Alloy Electrodeposition by *in situ* Ellipsometry", *Electrochim. Acta,* vol. 43(21/22), pp. 3269-3276, 1998.

[88] QUAIYYUM, Md. A., ARAMATA, A., MONIWA, S., TAGUCHI, S., ENYO, M., "Underpotential Deposition of Zn^{++} Íons on Platinum, Palladium and Gold at Various pH Values", *J. of Electroanal. Chem.*, vol. 373, pp. 61-66, 1994.

[89] HIGASHI, K., FUKUSHIMA, H., URAKAWA, T., ADANIYA, T., MATSUDO, K., "Mechanism of the Electrodeposition of Zinc Alloys Containing a Small Amount of Cobalt", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 128(10), pp. 2081-2085, 1981.

[90] ALCALÁ, M. L., GÓMEZ, E., VALLÉS, E., "Electrodeposition of Zn-Co Alloys. Relation Between the Electrochemical Response and the Composition and Morphology of the Deposits", *J. of Electroanal. Chem,* vol. 370, pp.73-85, 1994.

[91] GÓMEZ, E., VALLÉS, E., "Electrodeposition of Zn-Co Alloys: Inhibitory Effect of Zn with Convection and pH of Solution", *J. of Electroanal. Chem,* vol. 397, pp.177- 184, 1995.

[92] GÓMEZ, E., VALLÉS, E., GOROSTIZA, P., SERVAT, J., SANZ, F., "Electrodeposition of Zn-Co Alloys: Tapping Mode AFM Technique Applied to Study the Initial Stages of Deposition", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 142(12), pp. 4091-4096, 1995.

[93] KIRILOVA, I., IVANOV, I., RASHNOV, St., "Electrodeposition of Zn-Co, Alloy Coatings from Sulfate-Chloride Electrolytes", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 27, pp. 1380-1384, 1997.

[94] KARWAS, C., HEPEL, T., "Morphology and Composition of Electrodeposited Co-Zn Alloys and the Influence of Boric Acid", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 136(6), pp. 1672-1678, 1989.

[95] GOMÉZ, E., VALLÉS, E., "Electrodeposition of Zn-Co Alloys: Initiations and Development of Anomalous Codeposition", *J. of Electroanal. Chem.,* vol. 421, pp. 157-163, 1997.

[96] YAN, H., DOWNES, J., BODEN, P. J., HARRIS, S. J., "Zn-Co Electrodeposits: Heterogeneous Structure and Anomalous Deposition", *Philos. Magazine A*, vol. 70(2), pp. 373-389, 1994.

[97] YAN, H., DOWNES, J., BODEN, P. J., HARRIS, S. J., "A Model for Nanolaminated Growth Patterns in Zn and Zn-Co Electrodeposits", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 143(5), pp. 1577-1583, 1996.

[98] YAN, H., DOWNES, J., BODEN, P. J., HARRIS, S. J., "Morphology and Fine Structure of Zinc Electrodeposits", *Philos. Magazine A*, vol. 70(2), pp. 391-404, 1994.

[99] FRATESI, R., ROVENTI, G., GIULIANI, G., TOMACHUK, C. R., "Zn-Co Alloy Electrodeposition from Chloride Baths", *J. of Applied Electrochem.*, vol. 27, pp. 1088-1094, 1997.

[100] LIAO, Y., GABE, D. R., WILCOX, G. D., "A Study of Zn-Fe Alloy Electrodeposition Using a Rotating Cylinder Hull Cell", *Plating and Suf. Finish.,* vol. 85(3), pp. 60-66, 1998.

[101] GÓMEZ, E., PELAEZ, E., VALLÉS, E., "Electrodeposition of Zinc + Iron Alloys – I. Analysis of the Initial Stages of the Anomalous Codeposition", *J. of Electroanal. Chem.,* vol. 469, pp. 139-149, 1999.

[102] GÓMEZ, E., ALCOBE, X., VALLÉS, E., "Electrodeposition of Zinc + Iron Alloys – II. Relation Between the Stripping Results and Ex-Situ Characterization", *J. of Electroanal. Chem.,* vol. 475, pp. 66-72, 1999.

[103] ZHANG, Z., LENG, W. H., SHAO, H. B., ZHANG, J. Q., WANG, J. M., CAO, C. N., "Study on the Behavior of Zn-Fe Alloy Electroplating", *J. of Electroanal. Chem.*, vol. 516, pp. 127-130, 2001.

[104] KONDO, K., HINOTANI, S., OHMORI, Y., "Crystal Structure and Morphology of Electrodeposited Zn-Fe Binary Alloys", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 18, pp. 154-161, 1988.

[105] KONDO, K., "Morphology and Microstructure of Electrodeposited Zn-Fe Binary Alloys", *ISIJ International,* vol. 29(6), pp. 517-523, 1989.

[106] KONDO, K., "Morphology and Microstructure of Pulse Electrodeposited Zn-Fe Binary Alloys", *ISIJ International,* vol. 30(6), pp. 464-468, 1990.

[107] FUJIEDA, T., NAGANAWA, A., TOYOTA, M., HIGUCHI, S., TAKAHASHI, S., "Structure of Electrodeposited Zn-Fe Alloy in the Zinc Rich Region", *ISIJ International,* vol. 32(9), pp. 1044-1046, 1992.

[108] WINAND, R., "Electrocrystallization: Fundamental Considerations and Application to High Current Density Continuous Steel Sheet Plating", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 21, pp.377-385, 1991.

[109] YANPING, L., JIXUN, W., "Electrodeposition of Zn-Fe Alloy at High Current Densities". In: *Proceedings of the 12th Intern. Congress NACE,* vol.1, pp. 16-23, Houston, 1993.

[110] WEYMEERSCH, A., RENARD, L., CONREUR, J. J., WINAND, R., JORDA, M., PELLET, C., "High Current Density Electroplating of Zinc-Nickel and Zinc-Iron Alloys", *Plating and Surf. Finish.,* vol. 73(7), pp. 68-73, 1986.

[111] DREWIEN, C. A., GOLDSTEIN, J. I., MARDER, A. R., "Structure of as-Deposited Iron-Zinc Coatings from Chloride Baths", *Metall. and Materials Trans. A.,* vol 25A(2), pp. 249-255, 1994.

[112] WINAND, R., "Electrodeposition of Metals and Alloys – New Results and Perspectives", *Electrochim. Acta,* vol. 8/9, pp. 1091-1105, 1994.

[113] OHMORI, Y., OHTSUBO, H., MATSUMOTO, A., NAKAI, K., "Morphology of Electrodeposited Zn/Fe Crystals, *ISIJ International,* vol. 37(4), pp.404-411, 1997.

[114] ARMSTRONG, R. D., METCALFE, A. A., "Two Dimensional Nucleation and Growth – Impedance Frequency Response", *J. of Electroanal. Chem.,*vol. 71, pp. 5-19 , 1976.

[115] CACHET, C., EPELBOIN, I., KEDDAM, M., WIART, R., "The Ag/Ag^{+} System: An Impedance Model for Nuclation and Growth", *J. of Electroanal. Chem.,* vol. 100, pp. 745-757, 1979.

[116] EPELBOIN, I., KSOURI, M., WIART, R., "Intermédiaires Adsorbés et Électrocristallisation", *J. of Electroanal. Chem.,* vol. 65, pp. 373-389, 1975.

[117] BRESSAN, J., WIART, R., "Diffusion Controlled Inhibition of Electrodeposition: Impedance Measurements", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 9, pp. 615-621, 1979.

[118] GÓMEZ, E., POLLINA, R., VALLÉS, E., "Morphology and Structure of Nickel Nuclei as a Function of the Conditions of Electrodeposition", *J. of Electroanal. Chem.,* vol 397, pp. 111-118, 1995.

[119] EPELBOIN, I., KSOURI, M., LEJAY, E., WIART, R., "A Study of the Elementary Steps of Electron-Transfer During the Electrocrystallization of Zinc", *Electrochim. Acta*, vol. 20, pp.603-605, 1975.

[120] EPELBOIN, I., KSOURI, M., WIART, R., "On a Model for the Electrocrystallization of Zinc Involving na Autocatalytic Step", *J. of the Electrochem. Society,* vol. 122(9), pp.1206-1214, 1975.

[121] EPELBOIN, I., KSOURI, M., WIART, R., "Kinetics of Zinc Electrocrystallization Correlated with the Deposit Morphology", *Faraday Disc. of the Chem. Society,* vol. 12, pp115-125, 1978.

[122] GANNE, F., CACHET, C., MAURIN, G., WIART, R., CHAVEAU, E., PETITJEAN, J., "Impedance Spectroscopy and Modelling of Zinc Deposition in Chloride Electrolyte Containing a Commercial Additive", *J. of Applied Electrochem.,* vol. 30, pp. 665-673, 2000.

[123] CACHET, C., WIART, R., "Zinc Electrowinning in Acidic Sulfate Electrolytes: Impedance Analysis and Modeling of the Influence of Nickel Impurities", *J. of the Electrochem. Society,* vol 141(1), pp.131-140, 1994.

[124] DESLOUIS, C., FRATEUR, I, MAURIN, G., TRIBOLLET, B., "Interfacial pH Measurement During the Reduction of Dissolved Oxygen in a Submerged Impinging Jet Cell", *J. of Applied Electrochem.,* vol 27, pp. 482- , 1997.

[125] ZOUARI, I., LAPICQUE, F., "An Electrochemical Study of Zinc Deposition in a Sulfate Medium", *Electrochim. Acta,* vol. 37(3), pp. 439-446, 1992.

[126] ASTM STANDARD – OSAWA, T., *Science Reports Tohoku Univ.,* vol 23, pp. 794, 1935.

[127] KEDDAM, M., MATTOS, O.R.,TAKENOUTI, H., "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance – I. Experimental Results and Reaction Model", *J. of the Electrochem. Society*, vol. 128(2), pp. 257-266, 1981.

[128] KEDDAM, M., MATTOS, O.R., TAKENOUTI, H., "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance – II. Determination of the Reaction Model", *J. of the Electrochem. Society*, vol. 128(2), pp. 266-274, 1981.

[129] DÍAZ, S.L., MATTOS, O.R., BARCIA, O.E., FABRI MIRANDA, F.J., "ZnFe Anomalous Electrodeposition: Stationaries and Local pH Measurements", *Electrochim. Acta,* vol. 47, pp. 4091-4100, 2002.