

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

FERNANDO EMANUEL DE SOUZA MACEDO

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS pH E DENSIDADE DE CORRENTE NA OBTENÇÃO DA
LIGA TERNÁRIA Zn-Fe-Ni POR ELETRODEPOSIÇÃO**

CUITÉ – PB

2023

FERNANDO EMANUEL DE SOUZA MACEDO

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS pH E DENSIDADE DE CORRENTE NA OBTENÇÃO DA
LIGA TERNÁRIA Zn-Fe-Ni POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Licenciatura em Química do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande – *Campus* Cuité, como requisito obrigatório da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador: Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas

Coorientador: Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Cuité – PB

2023

M141e Macedo, Fernando Emanuel de Souza.

Estudo das variáveis PH e densidade de corrente na obtenção da liga ternária Zn-Fe-Ni por eletrodeposição. / Fernando Emanuel de Souza Macedo. - Cuité, 2023.
47 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2023.

"Orientação: Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas; Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana".

Referências.

1. Eletrodeposição. 2. Variáveis PH. 3. Liga ternária Zn-Fe-Ni. 4. Planejamento fatorial. I. Freitas, Juliano Carlo Rufino de. II. Santana, Renato Alexandre Costa de. III. Título.

CDU 544.654.2(043)

FERNANDO EMANUEL DE SOUZA MACEDO

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS pH E DENSIDADE DE CORRENTE NA OBTENÇÃO
DA LIGA TERNÁRIA Zn-Fe-Ni POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Aprovado em: 09/02/2023

BANCA EXAMINADORA

JULIANO CARLO RUFINO DE FREITAS, Dr., UFCG

Orientador

RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA, Dr., UFCG

Coorientador

JOSÉ CARLOS OLIVEIRA SANTOS, Dr., UFCG

Avaliador Interno - Titular

JOANA MARIA FARIAS BARROS, Dra., UFCG

Avaliadora Interna - Titular

Dedico este trabalho a todos os meus familiares, amigos e todos que me apoiaram e me incentivaram nessa jornada...

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por tudo que Ele me deu e proporcionou em minha vida para que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais, Maria do Socorro e Ivanilson Macedo, que, mediante as dificuldades não mediram esforços para que eu me dedicasse aos meus estudos, e aos meus irmãos Felipe Macedo e Fernanda Macedo.

A Maria Lidiane por me ajudar e estar presente nos momentos bons e ruins da minha vida me ajudando a passar pelos obstáculos e por “pegar no meu pé” para que eu focasse e conseguisse terminar esse trabalho.

Também agradeço aos meus professores do curso por tudo o que aprendi com eles. Lembro também dos meus professores de ensino médio Anamélia Medeiros e Leonardo Raulino que me inspiraram a cursar licenciatura em química.

Sou grato aos meus orientadores Juliano Rufino e Renato Santana por tudo o que me propuseram durante a graduação e pela orientação do trabalho.

Aos meus amigos José Anderson e Gerlan Lino que sempre estiveram a disposição para me ajudar e impactaram positivamente na execução desse trabalho.

Ao Grupo PET-Química UFCG CES pelo apoio financeiro como bolsista que foi muito importante para a minha conclusão do curso.

Enfim, sou extremamente grato por tudo e todos que me ajudaram nesse trabalho.

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”

Antoine Lavoisier

Resumo

A eletrodeposição é uma técnica de bastante eficiência na obtenção de revestimentos metálicos, possui baixo custo e ótima reprodutibilidade, uma vez que é possível controlar diversos parâmetros como, por exemplo, pH, densidade de corrente, temperatura, grau de agitação e composição química do eletrólito. Diante desses vários parâmetros, o emprego do planejamento fatorial é fundamental, devido permitir a análise de variáveis de forma rápida e simples a partir de um modelo matemático, além de observar o comportamento do experimento dentro das variáveis definidas aliada a técnica da metodologia da superfície de resposta. Cabe ressaltar que os elementos químicos Zn, Ni e Fe já são amplamente utilizados em revestimentos metálicos e ligas binárias. As ligas de Zn-Metal podem apresentar um fenômeno chamado co-deposição anômala, em que o zinco se deposita preferencialmente em relação a metais mais nobres. Neste trabalho, utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 mais dois pontos centrais para avaliar os fatores pH e densidade de corrente nos revestimentos obtidos. Os revestimentos apresentaram grandes variações em relação a composição química, nos níveis mais baixos de pH (2) e densidade de corrente (10mA/cm^2), foi observado um maior percentual de depósito de Zn, como também as maiores eficiências de corrente, cerca de 38%, nos níveis superiores de pH (7) e densidade de corrente (60mA/cm^2), foi observado maior depósito de Ni e Fe que inibiram a deposição do Zn, nesses pontos a eficiência de corrente foi a mais baixa chegando a 15%. A morfologia de superfície e os mapas de espectroscopia por energia dispersiva mostraram revestimentos com características únicas contendo trincas e nódulos que tendem a se repetir. De acordo com os difratogramas de Raio-X os experimentos apresentaram fases nobres γ $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ e Fe_3Ni_2 como também fases de baixa nobreza (fase do Zn). Para os teste de corrosão em meio salino (NaCl 3,5%), os experimentos 4 e 5 foram o melhor e pior, respectivamente, o experimento 4 obtido a pH 7 e densidade de corrente de 60mA/cm^2 teve a maior resistência a polarização de $46,01\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$, e uma das menores densidades de corrente de corrosão $1,22 \times 10^{-3}\text{mA/cm}^2$, justificado pela presença exclusiva das fases mais nobres γ $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ e Fe_3Ni_2 , diferentemente do experimento 5 que obteve a menor resistência a polarização $2,11\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$ e a maior densidade de corrente de corrosão, $3,42 \times 10^{-3}\text{mA/cm}^2$, devido à baixa presença da fase nobre γ $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ e a presença da fase Zn considerada de baixa nobreza.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Planejamento Fatorial, Liga Ternária Zn-Fe-Ni.

Abstract

Electrodeposition is a very efficient technique for obtaining metallic coatings, it has a low cost and excellent reproducibility, since it is possible to control several parameters such as, for example, pH, current density, temperature, degree of agitation and chemical composition of the electrolyte. In view of these various parameters, the use of factorial planning is fundamental, as it allows the analysis of variables in a quick and simple way from a mathematical model, in addition to observing the behavior of the experiment within the defined variables combined with the technique of the methodology of the surface of answer. It should be noted that the chemical elements Zn, Ni and Fe are already widely used in metallic coatings and binary alloys. Zn-Metal alloys can present a phenomenon called anomalous co-deposition, in which zinc deposits preferentially in relation to more noble metals. In this work, a 2^2 factorial design plus two central points was used to evaluate the pH and current density factors in the obtained coatings. The coatings showed great variations in relation to the chemical composition, at the lowest levels of pH (2) and current density ($10\text{mA}/\text{cm}^2$), a higher percentage of Zn deposit was observed, as well as the highest current efficiencies, about 38%, at the highest levels of pH (7) and current density ($60\text{mA}/\text{cm}^2$), a greater deposit of Ni and Fe was observed, which inhibited the deposition of Zn, at these points the current efficiency was the lowest, reaching 15%. Surface morphology and energy dispersive spectroscopy maps showed coatings with unique features containing cracks and nodules that tend to repeat. According to the X-ray diffractograms, the experiments showed noble phases $\gamma\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ and Fe_3Ni_2 as well as phases of low nobleness (Zn phase). For the corrosion tests in saline solution (NaCl 3.5%), experiments 4 and 5 were the best and worst, respectively, experiment 4 obtained at pH 7 and current density of $60\text{mA}/\text{cm}^2$ had the highest resistance to polarization of $46.01\text{K}\Omega.\text{cm}^2$, and one of the lowest corrosion current densities $1.22 \times 10^{-3}\text{mA}/\text{cm}^2$, justified by the exclusive presence of the noblest phases $\gamma\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ and Fe_3Ni_2 , unlike experiment 5 which obtained the lowest resistance to polarization $2.11\text{K}\Omega.\text{cm}$ and the highest corrosion current density, $3.42 \times 10^{-3}\text{mA}/\text{cm}^2$, due to the low presence of the noble phase $\gamma\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ and the presence of the Zn phase considered of low nobility.

Keywords: Electrodeposition, Factorial Design, Ternary Zn–Fe–Ni alloy

Lista de Ilustrações

| | |
|--|----|
| Figura 1: Célula eletroquímica de deposição. | 18 |
| Figura 2: Dimensões da placa de cobre utilizada como substrado no depósito | 26 |
| Figura 3: Sistema de eletrodeposição utilizado..... | 26 |
| Figura 4: Célula de corrosão | 29 |
| Figura 5: Variação da composição química do revestimento em relação ao tempo utilizando a cinética de deposição. | 30 |
| Figura 6: Superfície de contorno para a composição química do Zinco em wt%..... | 32 |
| Figura 7: Superfície de contorno para a composição química do Níquel em wt% | 33 |
| Figura 8: Superfície de contorno para a composição química do Ferro em wt% | 34 |
| Figura 9: Superfície de contorno para eficiência de corrente catódica. | 35 |
| Figura 10: Imagens de MEV com ampliação de 3000X dos revestimentos obtidos. | 36 |
| Figura 11: Mapas de EDS para todos os experimentos..... | 36 |
| Figura 12: Composição química dos nódulos do Exp.5..... | 38 |
| Figura 13: Difratomogramas de Raio-X para todos os revestimentos obtidos. | 38 |
| Figura 14: Difratomogramas de Raio-X para os experimentos 4 e 5 com identificação das fases cristalinas..... | 39 |
| Figura 15: Curvas de polarização potenciodinâmica para todos os experimentos..... | 41 |
| Figura 16: Diagrama de Nyquist para todos os experimentos obtidos..... | 42 |
| Figura 17: Ampliação da Figura 16 para melhor visualizar os experimentos 1, 2, 3 e 5. | 42 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Composição química do banho eletrolítico usado na eletrodeposição da liga Zn-Fe-Ni | 25 |
| Tabela 2: Níveis codificados e reais do planejamento fatorial 2^2 | 27 |
| Tabela 3: Tempo de depósito de cada experimento associado ao planejamento fatorial 2^2 com os níveis reais e codificados. | 28 |
| Tabela 4: Relação entre tempo e eficiência de corrente para o processo de cinética de deposição. | 31 |
| Tabela 5: Planejamento fatorial com os níveis reais e codificados associados aos resultados de composição química e eficiência de corrente | 32 |
| Tabela 6: Planejamento experimental 2^2 com os níveis reais e codificados associados aos valores obtidos nos ensaios de corrosão. | 41 |

Lista de abreviaturas e siglas

| | |
|-------------------------|---|
| PP | – Polarização Potenciodinâmica |
| EIE | – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica |
| EDX | – Energia Dispersiva de Raios-X |
| MEV | – Microscopia Eletrônica de Varredura |
| EDS | – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X |
| DRX | – Difração de Raios-X |
| EC | – Eficiência de corrente |
| MSR | – Metodologia de Superfície de Resposta |
| GPES | – General Purpose Electrochemical System |
| FRA | – Frequency Response Analysis |
| ECS | – Eletrodo de Calomelano Saturado |
| pH | – Potencial de Hidrogênio |
| °C | – Graus Celsius |
| A | – Ampère |
| mA | – Mili ampère |
| µA | – Micro ampère |
| V | – Volt |
| mV | – Mili volt |
| Hz | – Hertz |
| KHz | – Kilo Hertz |
| Ω | – Ohm |
| E_{PCA} | – Potencial de Circuito Aberto |
| E | – Potencial |
| E_{corr} | – Potencial de Corrosão |
| R_p | – Resistência à Polarização |
| B | – Coeficiente de Stern-Geary |
| β_a | – Constante anódica de Tafel |
| β_c | – Constante catódica de Tafel |
| Z | – Impedância |
| I_{corr} | – Densidade de Corrente de Corrosão |
| wt % | – Percentual em peso do elemento |
| C | – Coulomb |
| m | – Massa |
| v | – Volume |
| µm | – Micrômetro |

Sumário

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 16 |
| 2.1 | Objetivo Geral..... | 16 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 16 |
| 3 | REFERÊNCIAL TEÓRICO..... | 17 |
| 3.1 | Corrosão..... | 17 |
| 3.2 | Eletrodeposição..... | 18 |
| 3.3 | Fatores que Influenciam a Eletrodeposição | 19 |
| 3.3.1 | Influência da Temperatura..... | 20 |
| 3.3.2 | Influência do pH..... | 20 |
| 3.3.3 | Influência da Densidade de Corrente..... | 21 |
| 3.4 | Planejamento Fatorial | 21 |
| 3.5 | Revestimentos ternários de Zinco, Ferro e Níquel | 22 |
| 4 | METODOLOGIA..... | 25 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 30 |
| 5.1 | Carga Utilizada na Eletrodeposição..... | 30 |
| 5.2 | Composição Química e Eficiência de Corrente Catódica..... | 31 |
| 5.3 | Análise de Microestrutura e Morfologia de Superfície..... | 35 |
| 5.4 | Ensaio de corrosão | 39 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 43 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 44 |

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo, definida como a deterioração de um material, geralmente de caráter metálico, por ação química do meio tendo como agente, ou não, esforços mecânicos (GENTIL, 2011a). É um processo presente na construção civil através do desgaste e deterioração de construções; no meio automotivo através dos desgastes de tintas ou oxidação dos metais; no meio eletrônico, com o desgaste de torres, transmissores, equipamentos que trocam calor; no meio petrolífero, na deterioração dos equipamentos de perfuração de petróleo, armazenamento e transportes, dentre outros (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

Devido os prejuízos causados pela corrosão, a literatura descreve vários estudos visando inibi-la, ou, pelo menos atenua-la, uma vez que, principalmente, no meio industrial existe os problemas atrelados à infraestrutura e segurança, além das pesquisas que podem garantir produtos mais resistentes e com custo menor (BALAKRISHNAN, 1994; CHAUHAN; QURASHI; QURASHI, 2021; GENTIL, 2011a; HARB *et al.*, 2020).

Embora existam várias formas de combater a corrosão, tudo depende do meio onde o material estará inserido, a fim de determinar os seus agentes oxidantes e os fatores que causam a sua degradação e deterioração. No ramo industrial a corrosão metálica causa prejuízos imensos, segundo Frauches-Santos *et al.* (2014), cerca de 20% do aço carbono produzido é destinado para a reposição de peças de equipamentos danificados.

Os meios mais comuns de amenizar ou até inibir a corrosão em materiais são as técnicas anticorrosivas como: revestimentos metálicos ou orgânicos, proteção catódica e anódica, inibidores de corrosão e técnicas que modificam o meio corrosivo, algumas dessas técnicas caracterizam-se em isolar o material do meio corrosivo a fim de inibir a corrosão (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014; GENTIL, 2011a).

Os revestimentos são uma via importante de estudo, pois podem ser obtidos de diversas formas como: pulverização catódica, fusão a laser e eletrodeposição, cada uma delas com suas características e benefícios (GIURLANI *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017). Dentre elas, destacando-se a eletrodeposição por ser uma técnica relativamente de baixo custo e baixa complexidade de execução, além de permitir um controle preciso de diversos parâmetros que influenciam diretamente na obtenção dos revestimentos, a saber: pH, densidade de corrente, agitação, temperatura, espessura dos revestimentos e até composição química (LELEVIC; WALSH, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2018). Além disso, a eletrodeposição propicia a obtenção de

revestimentos em superfícies de geometria complexa permitindo uma ampla aplicação (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Visando otimizar a quantidade de experimentos na obtenção das ligas faz-se necessário o planejamento fatorial, a qual vem sendo aplicado nesse linha de pesquisa possibilitando uma investigação mais ampla, diversa e rápida (COSTA *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017). Porém, esse processo necessita da aplicação de tratamentos estatísticos em *softwares* apropriados, onde é possível obter os níveis de confiança da equação que rege o planejamento fatorial e, a partir disso, aplicar técnicas que auxiliam na interpretação dos dados obtidos como a técnica da metodologia da superfície de resposta (OLIVEIRA, 2016).

Especificamente, as ligas ternárias geralmente buscam aprimorar as ligas binárias com a adição de outro metal, como Zinco ou Fósforo, no caso do zinco, ele atua como ânodo de sacrifício protegendo os outros metais (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Essa é uma característica fortemente motivadora para a execução deste trabalho.

Portanto, este trabalho teve como objetivo utilizar o planejamento experimental para otimizar e avaliar o efeito da densidade de corrente e do pH do banho eletrolítico na obtenção da liga ternária Zn-Fe-Ni obtida pelo processo de eletrodeposição. Parâmetros como eficiência de corrente catódica, composição química, identificação de estrutura cristalina, morfologia de superfície e aplicação no meio corrosivo simulando a água do mar (NaCL 3,5%) foram avaliados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Otimizar o processo de eletrodeposição para obtenção da liga ternária Zn-Fe-Ni utilizando a técnica do planejamento fatorial.

2.2 Objetivos Específicos

- Identificar, através de uma cinética de deposição, a carga necessária para obter o revestimento evitando o uso desnecessário de energia;
- Otimizar os parâmetros de deposição pH e densidade de corrente utilizando um planejamento experimental (2²).
- Avaliar a morfologia superficial dos revestimentos obtidos.
- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos obtidos em ambiente que simule a água do mar (NaCl a 3,5%).

3 REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1 Corrosão

A corrosão pode ser definida como a conversão de um metal em um composto metálico (geralmente óxido) ocasionada por uma reação química entre o metal e alguma substância presente no ambiente. Neste processo o metal perde elétrons formando cátions, essa perda de elétrons por uma substância é chamada de oxidação (BROWN *et al.*, 2005), sendo o mesmo em três tipos: corrosão eletroquímica, corrosão eletrolítica e corrosão química.

Na corrosão eletroquímica o metal fica em contato com um eletrólito formando uma pilha de corrosão podendo também haver a formação de uma pilha galvânica onde dois metais são ligados por um eletrólito ocorrendo simultaneamente às reações de oxidação e redução, ocasionando a deterioração do metal oxidado. A corrosão eletrolítica é um processo eletroquímico que ocorre com a aplicação externa de uma corrente elétrica. Por fim, a corrosão química ocorre quando o material reage diretamente com o meio corrosivo podendo, ou não, haver transferências de carga (ALVEZ *et al.*, 2016; GENTIL, 2011a).

Outros materiais não metálicos como polímeros, borrachas, tintas e concreto inseridos em ambientes propícios também podem sofrer com a corrosão. Ela pode acontecer de diferentes formas, por isso é importante conhecer os mecanismos químicos, corrosivos, mecânicos, localizações de ataque, já que são alguns dos fatores que a influenciam no processo corrosivo. (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014; GENTIL, 2011a; WOLYNEC, 2003).

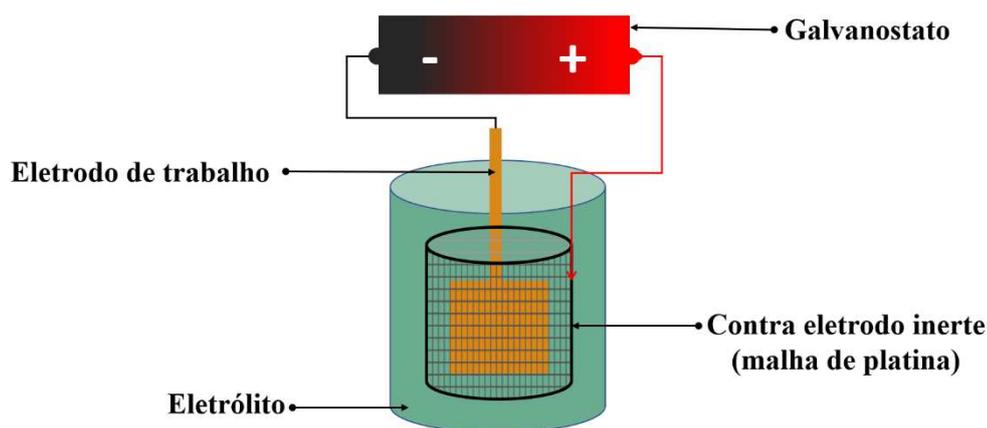
A corrosão pode se apresentar visualmente de diversas formas com características peculiares e únicas, a literatura cita as características mais conhecidas que são: a corrosão uniforme, por placas, alveolar, puntiforme (por pite), intergranular (intercristalina), intragranular, filiforme, por esfoliação, empolamento por hidrogênio, em torno de solda e gráfitica (ALVEZ *et al.*, 2016; WOLYNEC, 2003).

No processo de corrosão ocorrem reações anódicas e catódicas simultaneamente, mas para que o processo de corrosão ocorra de fato é necessário que o potencial de equilíbrio da reação catódica seja maior que o potencial de equilíbrio da reação anódica (WOLYNEC, 2003).

3.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição, também conhecida como galvanoplastia no meio industrial, é um processo utilizado para obtenção de filmes finos e, relativamente, livre de poros, quesito importante para bons revestimento, além de evitar excesso de material depositado (GENTIL, 2011a), reconhecida como uma tecnologia muito eficaz em sua proposta (GIURLANI *et al.*, 2018). O sistema necessário para realizar a eletrodeposição é relativamente simples, necessita de um recipiente com dois eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho em que o filme será depositado e um contra eletrodo, podendo ser inerte ou não, para fechar o circuito, ambos imersos em um eletrólito que contenha os íons metálicos que serão depositados (GIURLANI *et al.*, 2018). Esse processo é executado por uma fonte externa de energia controlando o potencial ou a corrente, um exemplo é o galvanostático, Figura 1.

Figura 1: Célula eletroquímica de deposição.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Giurlani *et al.* (2018) descreveram como ocorre o processo de deposição de um metal na superfície de um eletrodo, o qual ocorre em várias etapas elementares consecutivas. Inicialmente, no equilíbrio, os íons se ligam as moléculas de água ou a alguma outra substância como os complexantes, diminuindo a capacidade de redução. Logo após, os íons são transportados a granel por convecção fluida e quando estão na camada hidrodinâmica do eletrodo (distância de cerca de 3 a 0,05 mm do eletrodo) movem-se por difusão sob um gradiente de concentração gerado pela redução contínua de íons metálicos. Esses íons são adsorvidos no eletrodo e posteriormente reduzidos formando assim o depósito (GIURLANI *et al.*, 2018). Os depósitos obtidos que dispõem de elevada qualidade apresentam características do tipo: contínuos, uniformes, não porosos, uma boa união ao substrato, precisam ser finamente granulados, brilhante, lustrosos e serem duros (GENTIL, 2011a).

É importante ressaltar que no processo de eletrodeposição a corrente utilizada para reduzir o metal na superfície do eletrodo é bem menor do que a corrente aplicada inicialmente, isso se deve ao fato de outras reações ocorrerem em paralelo como a redução de hidrogênio, a qual pode ser induzida por essa passagem de corrente elétrica e por isso algum hidrogênio que pode ser incorporado no revestimento ou ser evoluído (GIURLANI *et al.*, 2018). É possível calcular e avaliar a eficiência de corrente catódica, ou seja, calcular o quanto de corrente foi utilizada no processo de eletrodeposição através da Equação 1 (NETO *et al.*, 2022; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

$$EC = \frac{w}{Ew * I * \frac{t}{F}} = \frac{w * F}{I * t} \sum \frac{ci * ni}{Mi} * 100 \quad (1)$$

Onde w é a massa do depósito (g), Ew é o peso obtido da liga (gramas por equivalente), I é a corrente utilizada no processo (A), t é o tempo utilizado no processo de eletrodeposição (s), F é a constante de Faraday (96,485 C.mol⁻¹), ci é a fração em peso do elemento do depósito, ni é o número de elétrons transferidos de cada metal e Mi é a massa atômica de cada elemento (g.mol⁻¹).

3.3 Fatores que Influenciam a Eletrodeposição

Vários fatores podem influenciar durante o processo de eletrodeposição e conseqüentemente, na obtenção e características dos revestimentos. Fatores como pH, temperatura, agitação, densidade de corrente, composição química, concentração e uso de aditivos são frequentemente estudados, pois, influenciam diretamente na qualidade dos revestimentos, e, a partir delas, pode-se manipular característica como eficiência de corrente catódica, estrutura cristalina, morfologia de superfície, micro dureza, resistência mecânica e resistência à corrosão, que são extremamente relevantes para a avaliação dos revestimentos e processos utilizados na sua obtenção. (ABOU-KRISHA, 2012; BELTOWSKA-LEHMAN *et al.*, 2011; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2017; SANTANA *et al.*, 2007; YOUNAN *et al.*, 1996b). Dentre os fatores mais estudados estão o pH, densidade de corrente, temperatura e concentração.

3.3.1 *Influência da Temperatura*

A temperatura está diretamente ligada com a cinética da reação, solubilidade dos sais metálicos em solução e com a viscosidade da solução. Em temperaturas mais altas que o ambiente, acontece uma maior agitação dos íons e uma melhor solubilização, além de diminuir a sua viscosidade, esses fatores propiciam a obtenção de revestimentos mais lisos e com menos nódulos (PUNITH KUMAR; RAY; SRIVASTAVA, 2020), isso devido ao aumento na velocidade de transporte dos íons que são depositados em maiores quantidades na superfície do eletrodo (SANTANA *et al.*, 2007).

A temperatura do processo também influencia na composição química dos revestimentos, pois pode ocasionar mudanças no potencial de equilíbrio das reações de oxirredução que acontecem na interface do eletrodo (OLIVEIRA, 2016). Além disso, a eficiência de deposição tende a aumentar com o aumento na temperatura do banho eletrolítico (OLIVEIRA, 2016).

3.3.2 *Influência do pH*

O pH pode influenciar na obtenção de revestimentos obtidos por eletrodeposição devido a variação da reação de desprendimento de hidrogênio com influência direta no potencial de descarga dessa reação, podendo também causar alterações na estrutura e tipos de complexos metálicos obtidos, além de influenciar na solubilidade do eletrólito (OLIVEIRA, 2016).

Níveis de pH baixos propiciam a evolução de hidrogênio que acaba influenciando na diminuição da eficiência de corrente catódica (NETO *et al.*, 2022), também favorece a formação de compostos como Metal-(OH)₂ que pode auxiliar no processo de nucleação do depósito e auxiliam na deposição de alguns metais e suprime a deposição de outros, como já evidenciado na literatura (ABOU-KRISHA, 2012; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010), mas também podem gerar trincas que acabam fragilizando os revestimentos e facilitando a exposição do substrato ao meio corrosivo .

3.3.3 *Influência da Densidade de Corrente*

A densidade de corrente é a relação entre a corrente elétrica utilizada por área de um condutor no processo de eletrodeposição. Sua maior influência é nas modificações do potencial catódico, que corresponde ao potencial utilizado na deposição do metal, e no controle por difusão dos íons em solução durante a redução metálica que acontece na interface formada entre o eletrodo e o eletrólito (GIURLANI *et al.*, 2018; OLIVEIRA, 2016).

A densidade de corrente propicia também uma variação na evolução de hidrogênio, quanto maior o aumento da densidade de corrente utilizada no processo de eletrodeposição, maior tende a ser o processo de redução no eletrodo gerando também uma maior evolução de hidrogênio, o que pode trazer alterações positivas e negativas nas características físicas e químicas dos revestimentos (OLIVEIRA, 2016).

3.4 **Planejamento Fatorial**

Para toda pesquisa científica deve-se definir quais os objetivos de estudo, ou seja, suas variáveis de análises, dessa forma, técnicas que auxiliem na otimização e eficiência desses processos são bastante utilizadas. Nesse contexto destaca-se o planejamento fatorial que permite um estudo simultâneo de diversas variáveis, através de uma menor quantidade de experimentos, levando a uma economia de tempo e dos custos referentes à pesquisa, que são alguns dos maiores benefícios da técnica de otimização (NETO *et al.*, 2022; OLIVEIRA, 2016; SANTANA *et al.*, 2007).

O planejamento fatorial propicia o uso de técnicas estatísticas para melhor interpretar os resultados obtidos das variáveis que foram definidas, a técnica da metodologia da superfície de resposta é uma delas (NETO *et al.*, 2022). Essa técnica foi desenvolvida e aplicada na modelagem de vários processos industriais na metade do século XX por Georg Edward Pelham Box (1919-2013) e é amplamente utilizada na otimização dos processos do ramo industrial que utilizam o planejamento fatorial (OLIVEIRA, 2016).

Essa técnica consiste em obter um modelo matemático entre variáveis as estudadas e as respostas obtidas, esse modelo matemático pode ser simples, como uma equação linear de primeira ordem, ou modelos complexos com uma equação quadrática (OLIVEIRA, 2016). De forma simples, o planejamento fatorial aliado às técnicas da superfície de resposta permite

observar a tendência do comportamento dos fatores analisados no intervalo definido de suas variáveis, o que minimiza o número de experimentos a serem realizados.

3.5 Revestimentos ternários de Zinco, Ferro e Níquel

A nomenclatura de uma liga metálica se dá pela quantidade de material depositado em ordem decrescente de cada elemento presente na liga, por isso é comum vermos na literatura ligas metálicas compostas dos mesmos elementos, porém dispostos em ordem diferente, e por isso algumas propriedades são diferentes como já esperado, por exemplo, Zn-Fe-Ni, Zn-Ni-Fe, Fe-Ni-Zn e etc.

O Zinco é o dos elementos mais utilizado historicamente no processo de eletrodeposição, seus depósitos possuem tipicamente 5–15 μm de espessura e as soluções são baseadas em compostos de sulfato e cloreto (GIURLANI *et al.*, 2018). As ligas de Zn-Metal possuem uma característica interessante, elas formam um filme de hidróxido de zinco precipitado e adsorvido na superfície do eletrodo atuando como ânodo de sacrifício em relação ao outro metal da sua liga, ou seja, ele sofre a corrosão preferencialmente em relação ao metal da liga, esse comportamento do Zinco evidenciado na literatura acontece devido a evolução de hidrogênio e posteriormente o aumento do pH do meio na superfície do eletrodo durante o processo de corrosão que possibilita a formação desse filme passivo (HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

As ligas metálicas ternárias, revestimentos metálicos compostos por três metais, buscam aprimorar as características de ligas metálicas binárias, revestimentos metálicos compostos por dois metais. A literatura apresenta vários estudos para os revestimentos binários de Zn-Ni e Zn-Fe, além disso, esses revestimentos já são amplamente empregados nas estruturas de aço de automóveis na indústria automotiva, eletrólise eletrocatalítica da água, alternativa para o cádmio, proteção para o aço, dentre outros (ABOU-KRISHA, 2012; ABOU-KRISHA; ASSAF; EL-NABY, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A co-deposição anômala é um fenômeno conhecido desde o início do século XX para os revestimentos de Zinco-Metal, esse fenômeno ocorre da seguinte maneira: o metal menos nobre, ou seja, o metal que possui o menor potencial de redução é depositado preferencialmente na superfície do eletrodo ao invés do metal com maior potencial de redução, que, teoricamente, possui a tendência de reduzir preferencialmente. Esse fenômeno já foi bastante evidenciado na

literatura para a liga metálica Zn-Ni-Fe, a co-deposição anômala do Zinco pode ocasionar a diminuição do depósito de outros metais (ABOU-KRISHA, 2012; ABOU-KRISHA; ASSAF; EL-NABY, 2009, 2016; BHAT *et al.*, 2022; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; NAYANA *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2018; PUNITH KUMAR; RAY; SRIVASTAVA, 2020; YOUNAN; ICHINO; OKI, 1996).

Alguns autores apresentam teorias que explicam esse fenômeno de co-deposição anômala para esse sistema. O mecanismo é chamado de mecanismo de supressão por hidróxido onde sugere que a precipitação de um hidróxido de metal menos nobre (Zinco) no cátodo é capaz de suprimir a deposição do metal mais nobre, esse hidróxido de metal se forma devido a um aumento local do pH, com isso o aumento do pH do eletrólito pode resultar no aumento da co-deposição anômala (ABOU-KRISHA, 2012; PUNITH KUMAR; RAY; SRIVASTAVA, 2020). Já o segundo mecanismo é chamado de mecanismo de deposição subpotencial, no qual o metal menos nobre se deposita a um potencial menos negativo do que o normalmente exigido, levando à supressão da deposição de íons de metais mais nobres (ABOU-KRISHA, 2012; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; PUNITH KUMAR; RAY; SRIVASTAVA, 2020).

Hegde, Venkatakrishna e Eliaz (2010) sugerem um terceiro mecanismo onde a grande diferença entre as densidades de corrente de troca do Zn e do metal do grupo do ferro resulta em uma diferença significativa entre a nobreza termodinâmica e a nobreza prática onde a magnitude da densidade de corrente de troca é geralmente muito maior para Zn em comparação com Ni, Co e Fe, esse mecanismo foi confirmado pelo autor através da técnica de voltametria cíclica onde se pode identificar os potenciais catódicos (potencial de deposição) dos metais e a formação dos complexos metaestáveis para a liga.

Hegde, Venkatakrishna e Eliaz (2010) compararam os revestimentos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Ni-Fe obtidos por eletrodeposição sobre os mesmos parâmetros, pH = 3,5, temperatura à 30°C e densidade de corrente otimizada para cada liga à 30, 30 e 40 mA/cm² respectivamente. A liga ternária é a que possui a maior resistência a corrosão e uma menor densidade de corrente de corrosão, com base nas extrapolações de Tafel, em comparação com as ligas binárias, porém apresenta uma menor dureza que a liga Zn-Ni. Também apresentou morfologia de superfície melhorada com aparência mais uniformes e com menos nódulos e trincas.

Oliveira *et al.*, (2018) também realizaram comparações entre os revestimentos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Ni-Fe porém utilizaram pH = 4, temperatura de 25°C e uma densidade de corrente

de 3mA/cm² para todos os experimentos, verificaram também a influência da oxidação do Fe²⁺ para Fe³⁺, deixando a solução em repouso por 30 dias, e percebeu que, em geral, o hidróxido de ferro resultou em maior quantidade de fase γ (que não foi identificada a qual metal ou complexo pertence) e conseqüente diminuição do Zn puro. Além disso, a mudança na atividade iônica devido à inibição de Fe(OH)₃ resultou em um revestimento mais compacto e menos áspero para Zn-Ni-Fe em comparação com Zn-Ni.

Abou-Krishna (2012) estudou a liga Zn-Ni-Fe com os seguintes parâmetros pH = 2 a 5, densidade de corrente = 5mA/cm², temperatura a 30°C e um tempo de depósito de 10 minutos. O autor evidenciou que a presença de H₂SO₄ no banho em pH muito baixo gera uma ação corrosiva no revestimento podendo apresentar buracos e vazios no depósito deixando o substrato exposto e sendo uma característica negativa do revestimento. Já com o aumento do valor do pH, em geral, levou a um aumento do comportamento anômalo de deposição. Altas densidades de corrente favorecem o depósito de níquel porque aumenta o potencial de deposição para valores mais positivos o que aumentou o percentual do material (ABOU-KRISHA, 2012).

Younan *et, al.*, (1996b) utilizaram uma faixa de pH = 1 a 5, densidade de corrente de 20 a 50mA/cm² e temperatura de 30°C, onde utilizou como ânodo uma chapa de ferro, que atuou como fonte de Ferro a partir de sua dissolução, no processo de eletrodeposição, por isso o eletrólito continha apenas ZnCl₂ e NiCl₂. Onde foi evidenciado que o teor de Níquel aumentou com o aumento do pH e diminuiu com o aumento da densidade de corrente. A maior eficiência de corrente ocorre em baixas densidades de corrente devido a menor evolução de hidrogênio. E que após 10 minutos de deposição a eficiência de corrente diminui bastante e depois tende a ficar constante.

4 METODOLOGIA

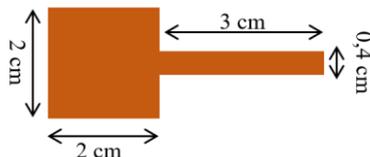
Os reagentes utilizados na preparação do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga são de grau analítico. Os reagentes foram pesados em uma balança analítica, de precisão 0,0001gramas, e dissolvidos em água destilada preparando assim uma solução com volume igual a 500mL, suas devidas concentrações molares estão presentes na Tabela 1. Para o ajuste de pH foi empregado a base hidróxido de amônio [NH₄OH (concentrado)] e uma solução de ácido sulfúrico [H₂SO₄ (50% v/v)].

Tabela 1: Composição química do banho eletrolítico usado na eletrodeposição da liga Zn-Fe-Ni

| Reagentes | Concentração (mol.L ⁻¹) | Função |
|--|-------------------------------------|-----------------|
| Ácido Bórico (H ₃ BO ₃) | 0,3 | Tamponante |
| Citrato de Sódio dihidratado (C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆ • 2H ₂ O) | 0,3 | Complexante |
| Sulfato de Ferro heptahidratado (FeSO ₄ • 7H ₂ O) | 0,1 | Fonte de Ferro |
| Sulfato de Níquel hexahidratado (NiSO ₄ • 6H ₂ O) | 0,1 | Fonte de Níquel |
| Sulfato de Zinco heptahidratado (ZnSO ₄ • 7H ₂ O) | 0,05 | Fonte de Zinco |

Para o processo de eletrodeposição, utilizou-se como eletrodo de trabalho uma chapa de cobre (cátodo) com área de 4 cm² mostrado esquematicamente na Figura 2, porém como o depósito acontece dos dois lados do substrato a área total considerada é 8 cm², que, antes de tal processo, passou por um tratamento mecânico onde foi polida com lixas de carbetto de silício com granulométrica de 400, 600 e 1200, respectivamente e em seguida, submetidas a um tratamento químico de submersão em uma solução de NaOH (10% m/v) para desengraxe, logo após lavadas com água destilada e as submergindo em H₂SO₄ (1% v/v) para ativação da superfície e mais uma vez lavadas em água destilada (OLIVEIRA *et al.*, 2017; SANTANA *et al.*, 2007).

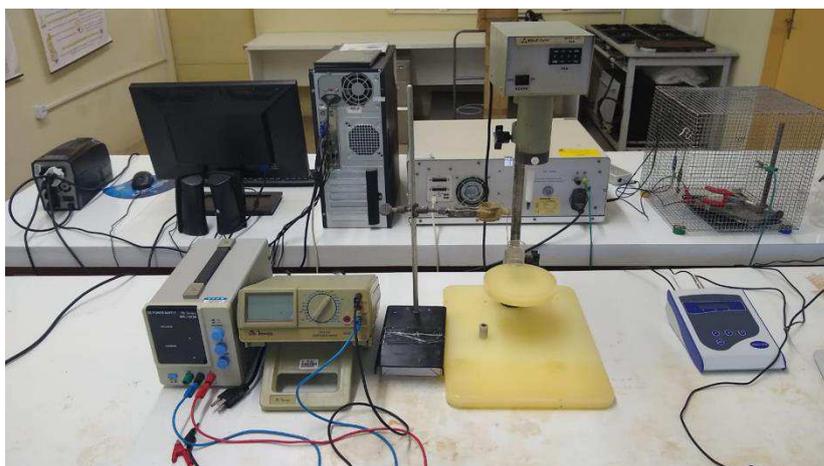
Figura 2: Dimensões da placa de cobre utilizada como substrato no depósito



Fonte: Autoria própria, 2022

Após este preparo, deu-se início ao processo de eletrodeposição sob controle galvanostático operando com uma fonte MINIPA modelo MPL-1303M, na temperatura ambiente de 25 ± 2 °C, utilizando uma malha de platina cilíndrica e oca como eletrodo auxiliar em um béquer contendo 80mL do banho eletrolítico preparado a deposição.

Figura 3: Sistema de eletrodeposição utilizado.



Fonte: Arquivo pessoal, 2022

Para evitar gastos desnecessários de energia, foi avaliado previamente a cinética de deposição para determinar qual a carga que seria utilizada nos experimentos, baseando-se no tempo máximo de crescimento do depósito, levando-se em consideração a eficiência de corrente (EC), esse processo consistiu em realizar deposições consecutivas sobre o mesmo substrato, cada depósito teve duração de 300 segundos (5 minutos), após esse tempo, foram realizadas análises de composição química, medida da massa de material depositada e, por último, cálculo de eficiência de corrente catódica. O procedimento foi repetido até ser observada uma diminuição significativa na eficiência catódica. Ao total foram realizadas 6 deposições correspondendo a 1800 segundos de deposição, assim concluiu-se que a carga de 252 C (Coulombs) seria a mais adequada de acordo com os dados de EC. Nesse processo utilizaram-

se as condições do ponto central do planejamento fatorial: pH = 4,5, densidade de corrente (J) = 35 mA.cm⁻², Tabela 2.

O tempo de eletrodeposição necessário para cada experimento foi calculado pela Equação 2, levando em consideração a carga total aplicada e a densidade de corrente do processo, o tempo de cada depósito está disposto na Tabela 3. A eficiência de corrente catódica (EC) do processo de eletrodeposição foi calculada utilizando Equação 1.

$$t = \frac{Q}{i} \quad (2)$$

Onde t é o tempo de deposição em segundos, Q é a carga utilizada em C, e i é a corrente utilizada em A.

Para avaliar as interações sinérgicas entre as variáveis de forma simultânea, fez-se o uso de um planejamento fatorial 2², mais dois pontos centrais Tabela 2, juntamente com a técnica de Metodologia da Superfície de Resposta (MSR) para avaliar e otimizar o processo. O estudo das variáveis foi feito através de níveis codificados que são representados como: baixo (-1), central (0) e alto (+1); todos os dados foram interpretados com auxílio de *softwares*. Os experimentos foram feitos em triplicata para avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

Tabela 2: Níveis codificados e reais do planejamento fatorial 2²

| Variáveis | Nível (-1) | Nível (0) | Nível (+1) |
|--|------------|-----------|------------|
| Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²) | 10 | 35 | 60 |
| pH | 2 | 4,5 | 7 |

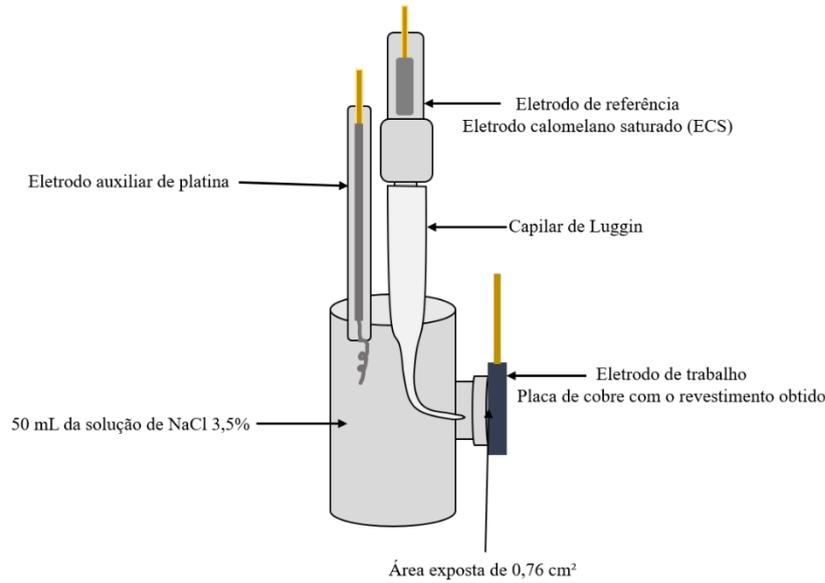
Tabela 3: Tempo de depósito de cada experimento associado ao planejamento fatorial 2² com os níveis reais e codificados.

| Exp. | pH | J (mA/cm²) | Tempo de depósito (s) |
|-------------|-----------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | (-1) 2 | (-1) 10 | 3150 |
| 2 | (-1) 2 | (+1) 60 | 525 |
| 3 | (+1) 7 | (-1) 10 | 3150 |
| 4 | (+1) 7 | (+1) 60 | 525 |
| 5 (PC) | (0) 4,5 | (0) 35 | 900 |

Para obter a composição química dos revestimentos utilizou-se a técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, da marca Shimadzu modelo EDX-7000. A morfologia dos revestimentos foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150. Para a verificação da rede cristalina do revestimento obtido utilizou-se a técnica de difração de Raios-X utilizando um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6100, tendo como fonte de radiação o $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e $I = 30 \text{ mA}$, com uma faixa de varredura (2θ) de 20° a 110° e taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP), os ensaios foram realizados em um potenciostato PG STATE 30 da AUTOLAB juntamente com os *softwares* FRA2 e GPES para obtenção dos dados de EIE e PP, respectivamente. Esses ensaios foram realizados em uma célula de corrosão, Figura 2, composta pelo eletrodo de trabalho revestido pela liga estudada, apresentando uma área exposta de $0,76 \text{ cm}^2$, um eletrodo calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e como eletrodo auxiliar de platina em formato de espiral. Todos os testes de EIE e PP foram realizados com 50 mL de solução salina de NaCl (3,5% m/v) na temperatura ambiente de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Figura 4: Célula de corrosão



Fonte: Autoria própria, 2022

Para dar início aos ensaios eletroquímicos, utilizou-se um tempo de estabilização de 1200 segundos do sistema. Para o ensaio de EIE utilizou-se um intervalo de frequência na ordem de 10 KHz a 0,004 Hz com amplitude de 0,01V no potencial de circuito aberto (E_{pca}). Em seguida, utilizou-se uma velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com uma faixa de $\pm 300\text{mV}$ em relação ao E_{pca} de cada experimento para obter as curvas de polarização potenciodinâmica (PP). A técnica de extrapolação das retas de Tafel foi utilizada para obter os valores da resistência de polarização (R_p) baseando-se na equação de Stern-Geary (Equação 3).

$$R_p = \frac{B}{j_{corr}} \quad (3)$$

Nessa equação R_p está em $\Omega\cdot\text{cm}^2$, j_{corr} está em $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e B em V. B é coeficiente de Stern-Geary, para determiná-lo utilizou-se os coeficientes de Tafel, como mostra a equação 4.

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 (\beta_a + \beta_c)} \quad (4)$$

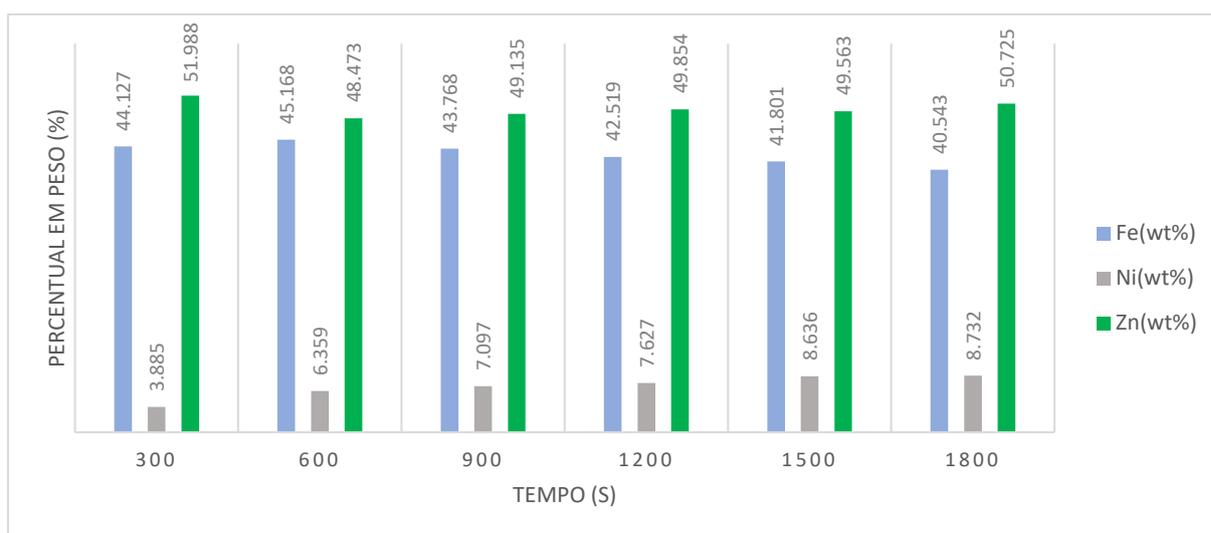
Para esta equação, os coeficientes anódico e catódico de Tafel estão representados por β_a e β_c , respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Carga Utilizada na Eletrodeposição

A partir da cinética de deposição já se pode confirmar o sucesso na eletrodeposição da liga ternária através da análise de composição química representada na Figura 5. Nessa figura nota-se que o Zinco é o metal que se deposita preferencialmente em relação aos outros metais; com o passar do tempo o percentual de Ferro tende a diminuir, o que, aparentemente, favorece o aumento do percentual de Níquel, sendo claro a evidência do fenômeno de co-deposição anômala já conhecido na literatura para esse revestimento (HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; NAYANA *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2018)

Figura 5: Variação da composição química do revestimento em relação ao tempo utilizando a cinética de deposição.



Levando em consideração a energia real utilizada nesse processo de eletrodeposição, representado na Tabela 4 que mostra a relação do tempo de deposição com a eficiência de corrente catódica, nota-se que a liga Zn-Fe-Ni obtida não possui um bom aproveitamento da energia utilizada no processo de eletrodeposição, como evidencia Younan *et al.* (1996b), porém Geige *et al.*, (2020) ressaltam que os revestimentos do Cromo duro obtidos por eletrodeposição possuem uma eficiência de corrente baixa, em torno de 15%, e mesmo assim continuam sendo utilizados devido suas propriedades anticorrosivas e decorativas, além de sua periculosidade devido os íons tóxicos hexavalentes de Cromo (GEIGER *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Tabela 4: Relação entre tempo e eficiência de corrente para o processo de cinética de deposição.

| Tempo de depósito (s) | Eficiência de corrente (%) |
|------------------------------|-----------------------------------|
| 300 | 38,697 |
| 600 | 18,478 |
| 900 | 9,511 |
| 1200 | 6,269 |
| 1500 | 6,306 |
| 1800 | 2,654 |

Assim, tomou-se então o tempo de 900 segundos como padrão da deposição no ponto central do planejamento, visto que sua eficiência ficou próxima dos 10%, um pouco abaixo da eficiência dos revestimentos de Cromo. Younan *et. al.*, (1996) observou que após os 600 segundos de depósito a eficiência de corrente para a liga Zn-Ni-Fe cai bastante e que após esse tempo tende a permanecer constante. A partir daí calculou-se a carga utilizada no depósito utilizando a Equação 2, obtendo 252 C de carga que, posteriormente, foi aplicada em toda a matriz experimental da Tabela 4.

5.2 Composição Química e Eficiência de Corrente Catódica

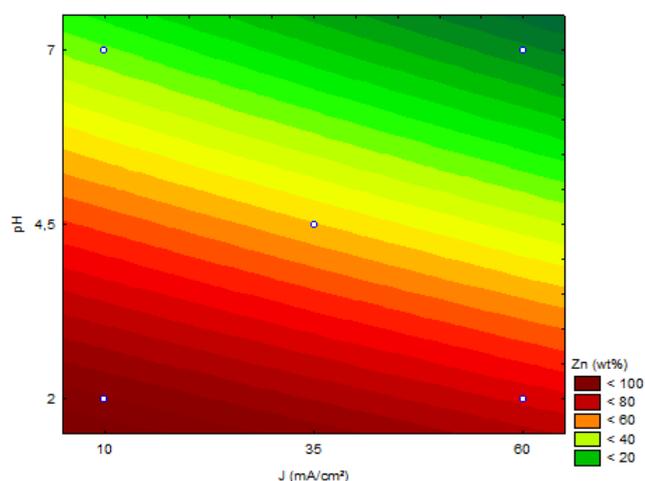
Uma forma de representação das ligas metálicas é associar o metal ao seu percentual de massa de maneira decrescente, da seguinte forma, $Zn_{91,12}Ni_{7,38}Fe_{1,46}$, (Exp.1, Tab.5) essa representação facilita o entendimento e compreensão dos dados obtidos para cada experimento (OLIVEIRA, 2016).

Tabela 5: Planejamento fatorial com os níveis reais e codificados associados aos resultados de composição química e eficiência de corrente

| Exp. | pH | J (mA/cm ²) | Zn (wt%) | Ni (wt%) | Fe (wt%) | E.C (%) |
|--------|---------|-------------------------|----------|----------|----------|---------|
| 1 | (-1) 2 | (-1) 10 | 91,12 | 7,38 | 1,50 | 34,46 |
| 2 | (-1) 2 | (+1) 60 | 73,44 | 3,53 | 23,03 | 25,78 |
| 3 | (+1) 7 | (-1) 10 | 31,36 | 33,35 | 35,30 | 19,17 |
| 4 | (+1) 7 | (+1) 60 | 7,73 | 72,425 | 19,845 | 15,17 |
| 5 (PC) | (0) 4,5 | (0) 35 | 54,47 | 4,51 | 41,02 | 31,42 |

A partir disso, vemos na Tabela 5 que os experimentos 1, 2 e 5, representados por: $Zn_{91,12}Ni_{7,38}Fe_{1,5}$, $Zn_{73,44}Fe_{23,03}Ni_{3,52}$ e $Zn_{54,47}Fe_{41,02}Ni_{4,51}$, respectivamente, evidenciam o fenômeno de co-deposição anômala já que a ordem de nobreza dos metais é $Ni > Fe > Zn$ e como a tendência é que sejam depositados em maior quantidade os metais mais nobres, o que não acontece para esses experimentos, comportamento já evidenciado na literatura (ABOU-KRISHA, 2012; BHAT *et al.*, 2022; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; NAYANA *et al.*, 2019; PUNITH KUMAR; RAY; SRIVASTAVA, 2020). Algo que é comum entre esses experimentos são os baixos valores de pH que possuem maior influência na deposição do Zinco, algo que fica evidente na superfície de contorno da composição química do Zinco (Figura 6), diferentemente da densidade de corrente que apresenta pouca influência no percentual de Zinco em toda a faixa de corrente avaliada (ABOU-KRISHA, 2012).

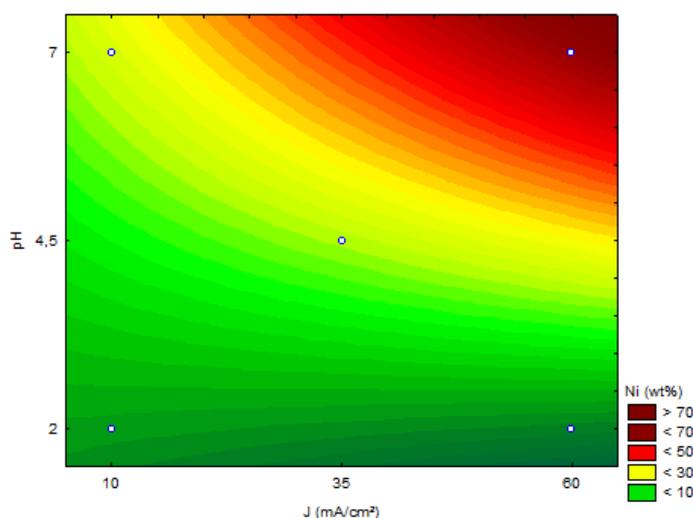
Figura 6: Superfície de contorno para a composição química do Zinco em wt%



Pelos mecanismos que explicam a co-deposição anômala já explicitados anteriormente, o que mais se adéqua a liga aqui estudada é o mecanismo de subpotencial, no qual o metal menos nobre se deposita a um potencial menos negativo do que o normalmente exigido, levando à supressão da deposição de íons de metais mais nobres, visto que o mecanismo de supressão por hidróxido é evidente quando um aumento na co-deposição anômala do Zinco com o aumento do pH, fato não observado em nosso estudo (ABOU-KRISHA, 2012; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010).

Observa-se que o experimento 4, $\text{Ni}_{72,42}\text{Fe}_{19,84}\text{Zn}_{7,73}$, foi obtido respeitando a nobreza dos metais e não apresentando a co-deposição anômala. A Figura 7 mostra que altas densidades de corrente associadas a valores de pH mais altos, próximos de 7, favorecem a obtenção de depósitos ricos em Níquel e com isso favorece também a deposição do Ferro (ABOU-KRISHA, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2017; YOUNAN *et al.*, 1996b).

Figura 7: Superfície de contorno para a composição química do Níquel em wt%

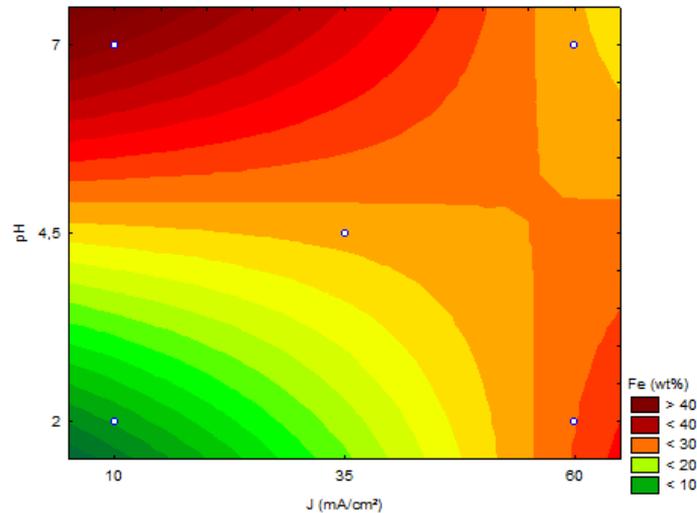


A maior deposição do Níquel acontece nos níveis mais extremos de pH e densidade de corrente (+1 e +1), pois são neles que a deposição do Zinco ocorre em menor percentual, o que praticamente anula o efeito de inibição de deposição desses metais, Ni e Fe, ocasionados pela co-deposição anômala do Zinco e pela formação do filme de ZnO (ABOU-KRISHA, 2012).

Já para o experimento 3, $\text{Fe}_{35,30}\text{Ni}_{33,35}\text{Zn}_{31,36}$, nota-se que ocorreu a co-deposição anômala apenas para o Ferro. Na Figura 8 vemos que o pH mais ácido atrelado a baixa densidade de corrente favorece a maior concentração desse metal, além disso, a superfície de contorno evidencia que a baixos níveis pH e atrelados a baixas densidades de corrente inibem a deposição do Ferro o que condiz com o mecanismo de deposição de subpotencial para esse

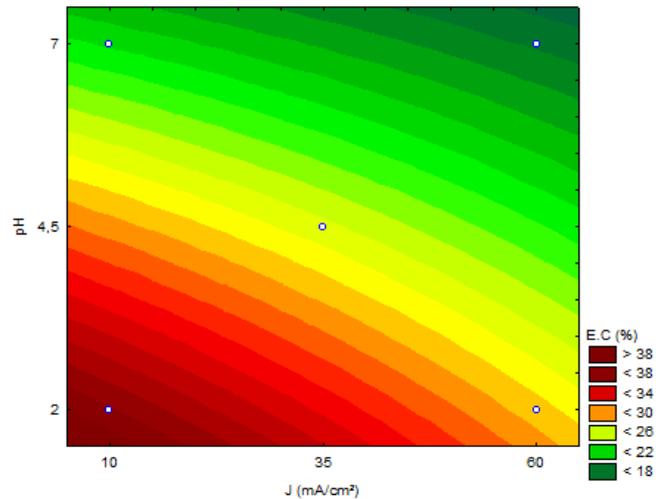
revestimento, já que nessas condições apresentam-se os maiores teores de depósito de zinco que inibe e desfavorece a deposição do Ferro (HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010).

Figura 8: Superfície de contorno para a composição química do Ferro em wt%



A Figura 9 mostra a superfície de contorno para a eficiência de corrente catódica, onde observa-se que baixos valores de pH associados a baixos valores de densidade de corrente propicia os maiores níveis de eficiência de corrente catódica, aproximadamente 40% de eficiência. Essa observação pode ser explicada pelo fato de que em baixas densidade de corrente a eletrodeposição ocorre de forma mais lenta o que facilita o transporte dos íons metálicos até a sua adsorção no substrato, além de diminuir a evolução de hidrogênio que atua negativamente na eficiência de corrente (YOUNAN *et al.*, 1996b). A literatura relata que a utilização de aditivos como NH_4Cl e KCl podem favorecer o aumento da eficiência de corrente do processo (>88%), devido ao aumento na condutividade do banho eletrolítico (ABOU-KRISHA, 2012; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; NAYANA *et al.*, 2019). No entanto, além de aumentar os gastos relacionados ao banho eletrolítico, devido à utilização de aditivos, uma elevada eficiência de corrente não está, necessariamente, atrelada à produção de revestimentos com elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Figura 9: Superfície de contorno para eficiência de corrente catódica.



5.3 Análise de Microestrutura e Morfologia de Superfície

Cada revestimento obtido apresenta uma morfologia de superfície com características únicas, como mostram as imagens de MEV (Figura 10) e mapas de EDS (Figura 11). O Exp. 1 ($Zn_{91,12}Ni_{7,38}Fe_{1,46}$) apresenta uma superfície com aparência pontiaguda, isso é característico do cristal formado por Zn-Ni que tem o seu tamanho inibido devido a presença do Fe_2O_3 que favorece a nucleação do cristal em mais áreas o que retarda o seu crescimento (KUMAR *et al.*, 2012). O experimento 2 apresentou característica rugosa com a presença de pequenos nódulos ricos em níquel, cerca de 75% de níquel. Já o experimento 3 apresentou uma superfície mais lisa e uniforme, característica do revestimento Fe-Ni (OLIVEIRA *et al.*, 2017), esses pequenos grãos de nódulos correspondem a pequenos nódulos ricos em Zinco onde provavelmente iniciou-se a deposição do metal, mas o crescimento da nucleação não foi possível devido a inibição gerada pelos íons $FeOH^+$ e $NiOH^+$ responsáveis pelo depósito desses metais (OLIVEIRA *et al.*, 2017), o mapa de EDS para esse experimento (Figura 11) comprova a existência de zonas ricas em Níquel e Ferro com baixos teores de Zinco o que ressalta essa afirmação.

Figura 10: Imagens de MEV com ampliação de 3000X dos revestimentos obtidos.

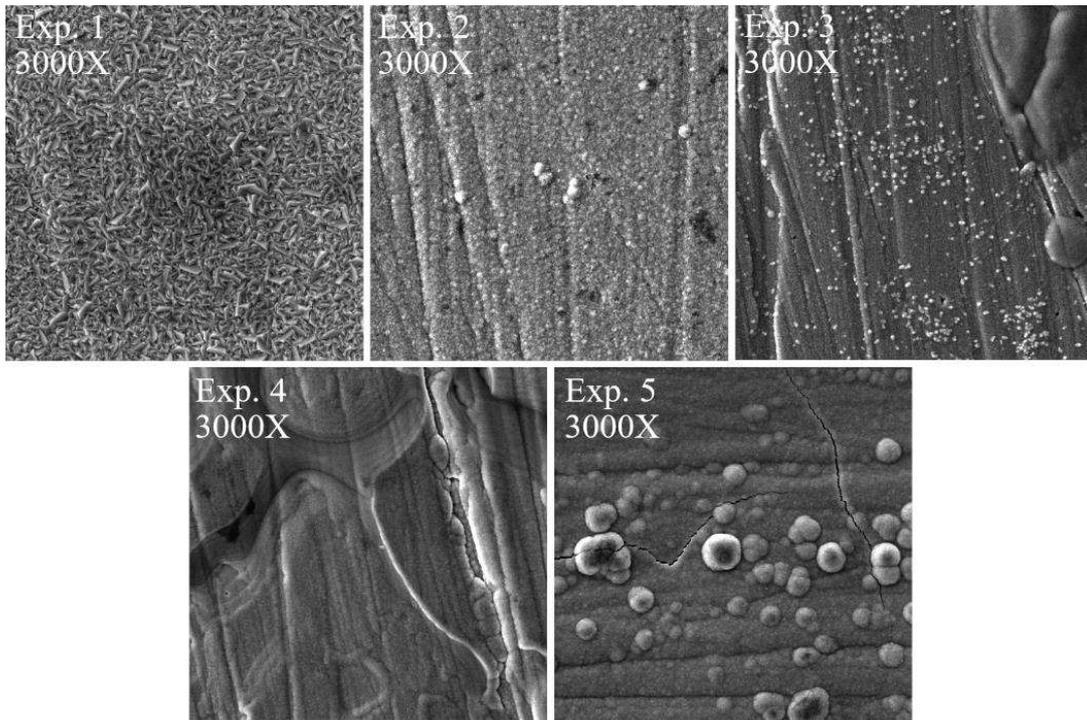
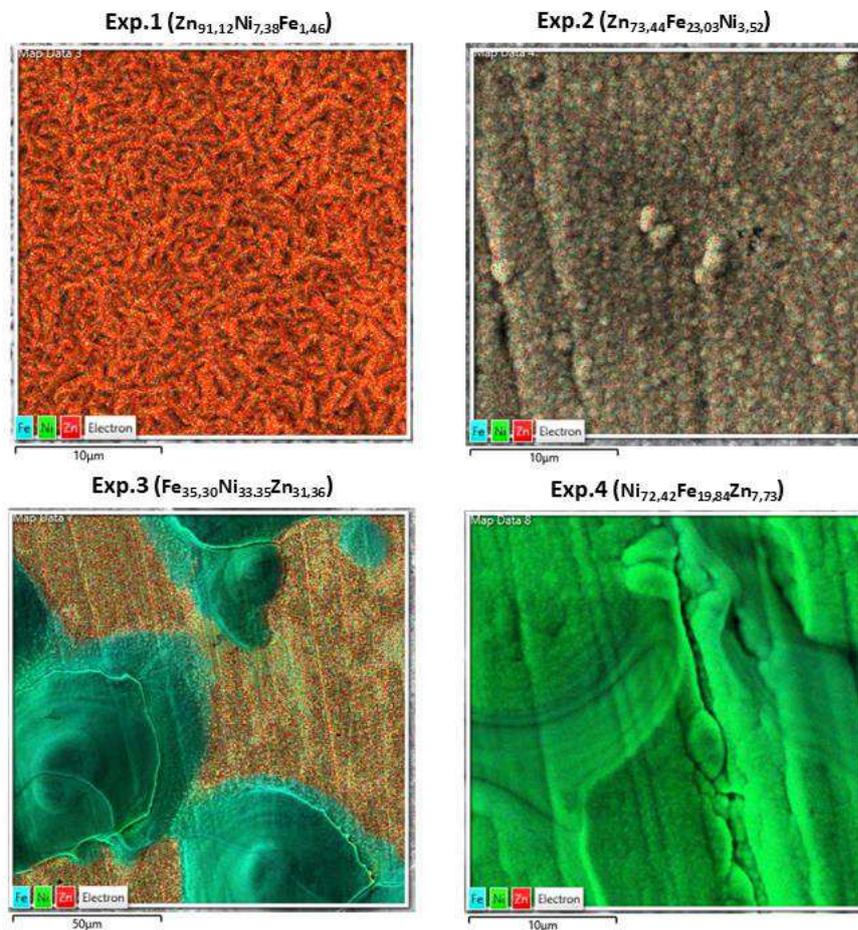
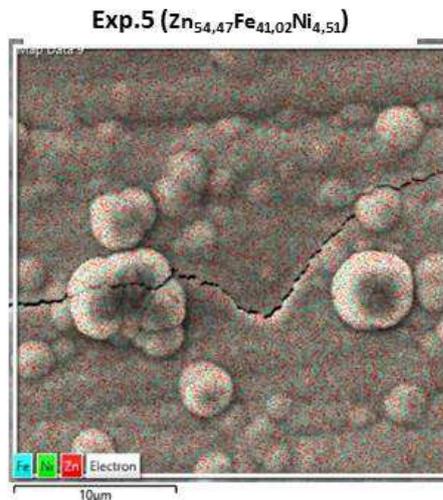


Figura 11: Mapas de EDS para todos os experimentos.





Para o experimento 4 ($\text{Ni}_{72,42}\text{Fe}_{19,84}\text{Zn}_{7,73}$) onde apresentou a maior teor de níquel, a não ocorrência da deposição anômala do Zinco e Ferro e a uniformidade do Níquel na superfície do depósito (**Figura 11**), essas características não estão descritas na literatura visto que as condições para a obtenção desse revestimento foram através de níveis superiores de pH e densidade de corrente (7 e 60mA/cm², respectivamente) não utilizados até então; a composição química do banho apresenta proporções diferentes a fim de diminuir a co-deposição anômala do Zinco, diminuindo a sua concentração e obtendo a proporção molar de 1:2:2 para os elementos Zinco, Níquel e Ferro, respectivamente, diferentemente de outros trabalhos que utilizaram uma proporção molar 1: 0,91 : 0,10 para Zn, Fe, Ni (HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010), 1:1:1 para Zn, Fe, Ni (ABOU-KRISHA, 2012) 1:1:0,15 para Zn, Fe, Ni (YOUNAN; ICHINO; OKI, 1996). Nota-se que o Exp. 4 apresenta micro trincas em sua superfície e que também apresenta irregularidades em sua superfície, ou seja, aparenta que o depósito aconteceu com a sobreposição de camadas.

Por fim, o experimento 5 ($\text{Zn}_{54,47}\text{Fe}_{41,02}\text{Ni}_{4,51}$), utilizado para representar os experimentos no ponto central, apresentou trincas bastante visíveis e grandes nódulos, tendo composição química semelhantes (**Figura 12**), ricos em Zn e Fe com pouquíssimo teor de Níquel, 73,8%, 25% e 1,2%, respectivamente de acordo com o mapa da EDS obtido.

Figura 12: Composição química dos nódulos do Exp.5.

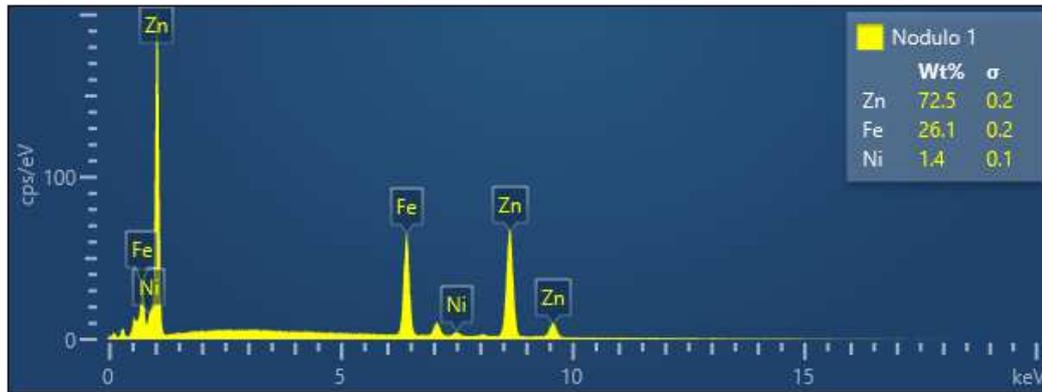
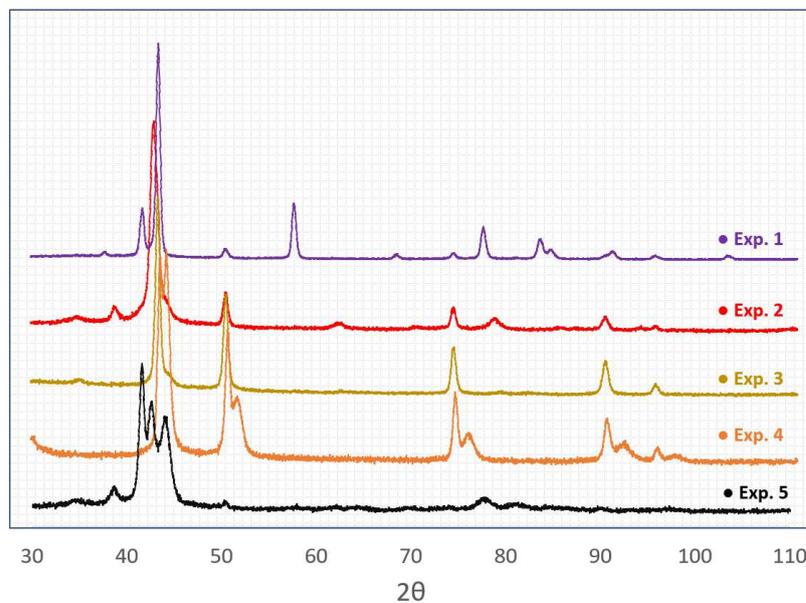


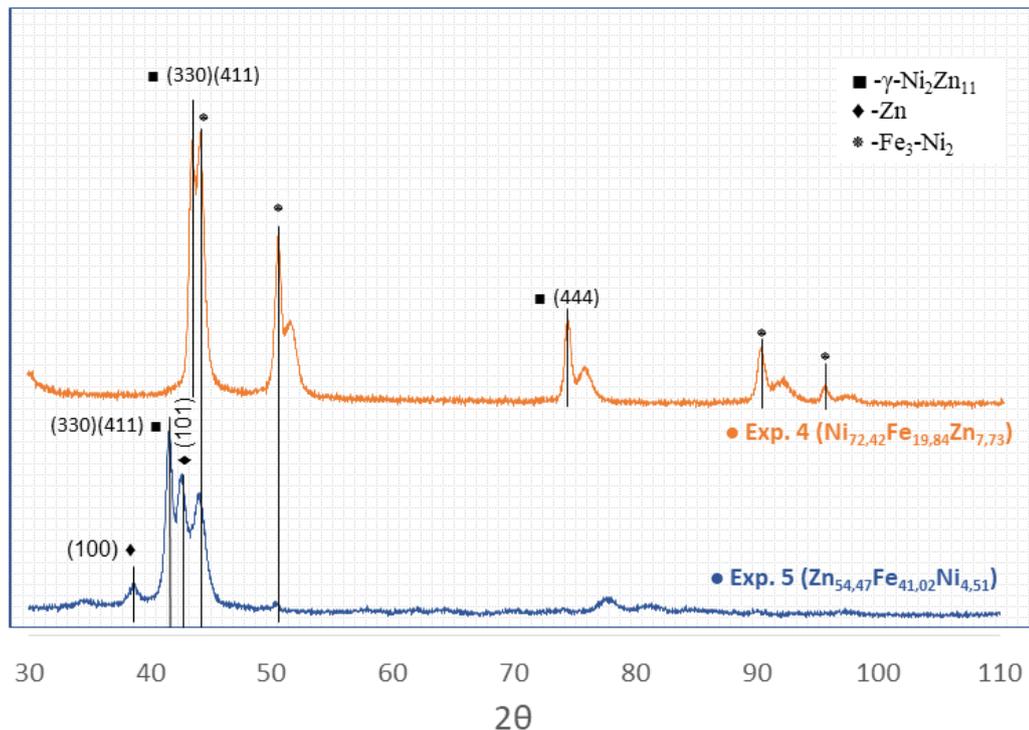
Figura 13: Difratogramas de Raio-X para todos os revestimentos obtidos.



A Figura 13 mostra os difratogramas de Raio-X obtidos para todos os experimentos. Observa-se que todos possuem estrutura cristalina definida e compartilham de picos de fases característicos dos metais utilizados para formação dos revestimentos (Zn, Ni, Fe e suas ligas). Os revestimentos que apresentaram rachaduras e trincas, como os experimentos 3, 4 e 5, tendem a repetir esse defeito ao longo do revestimento, devido a sua característica cristalina, fato não observado em revestimentos que apresentam comportamento amorfo (DATTA *et al.*, 2018).

Segundo os ensaios de corrosão, que serão detalhados mais adiante nesse trabalho, os experimentos 4 e 5 correspondem ao melhor e pior experimento, respectivamente. A **Figura 14** mostra as fases cristalinas presentes nesses experimentos.

Figura 14: Difratomogramas de Raio-X para os experimentos 4 e 5 com identificação das fases cristalinas.



A orientação preferencial do cristal nos planos (330), (411) e (444) pertencem à fase γ de ligas de Zn-Ni que apresentam um percentual em massa de Ni entre 14-20 %, essas orientações preferenciais tendem a mudar quando aumenta o conteúdo de Fe nos depósitos (YOUNAN *et al.*, 1996a). O experimento 4 apresentou uma maior intensidade dessa fase, que é a mais nobre e a mais buscada nos revestimentos desses metais, além disso apresentou várias fases do cristal Fe_3Ni_2 que aumenta a nobreza no revestimento (ABOU-KRISHA; ASSAF; EL-NABY, 2016). O experimento 5 também apresentou fases do cristal de Zn que corresponde a fase menos nobre desse revestimento e não apresentou as fases do cristal Fe_3Ni_2 .

5.4 Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados em solução de NaCl 3,5% (m/v), Tabela 6 mostra os valores obtidos nos testes de polarização potenciodinâmica através da extrapolação das retas de Tafel para potencial de corrosão (E_{corr}), resistência à polarização (R_p) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}).

Quanto menor o valor da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), e maior for a resistência à polarização (R_p) melhor é a resistência à corrosão do revestimento (OLIVEIRA *et al.*, 2017; PUNITH KUMAR; RAY; SRIVASTAVA, 2020). Assim temos que o Experimento 3 atingiu a menor densidade de corrente de corrosão, porém apresentou baixa resistência a polarização em comparação com o Experimento 4 que obteve o maior valor nesse ponto $46,01 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$, e $1,22 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ sendo considerado o melhor revestimento obtido contra a corrosão em meio salino (NaCl 3,5%). Uma explicação para esse melhor desempenho contra corrosão pode ser a elevada quantidade de Ni no revestimento, devido a sua elevada resistência à corrosão, o que favorece a formação de uma camada passiva eficiente, a presença das fases cristalinas $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_{11}$ em diferentes orientações e a fase Fe_3Ni_2 , consideradas as mais nobres, corroboram para o excelente desempenho do revestimento (HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010). Além disso, nota-se que o Exp. 4 também apresentou um potencial de corrosão mais nobre (menos negativo) em relação aos demais revestimentos.

Já o experimento 5 teve a maior densidade de corrente de corrosão e a menor resistência a polarização, $3,42 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, $2,11 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$, respectivamente, o que o intitula como o pior revestimento contra a corrosão, dentre os obtidos. Isso se deve ao fato das suas trincas e morfologia porosa observada na Figura 10, que caracterizam revestimentos ruins contra a corrosão, pois o meio corrosivo pode atingir o substrato por meio desses defeitos (GENTIL, 2011b; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; PUNITH KUMAR; RAY; SRIVASTAVA, 2020; WOLYNEC, 2003). Além disso, esse revestimento apresentou a fase menos nobre do revestimento que é a fase rica em Zinco, pouca intensidade da fase cristalina mais nobre $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_{11}$, não apresentou a fase Fe_3Ni_2 .

Tabela 6: Planejamento experimental 2² com os níveis reais e codificados associados aos valores obtidos nos ensaios de corrosão.

| Exp. | pH | J (mA/cm ²) | E _{corr} (mV) | j _{corr} (mA/cm ²) | R _p (KΩ.cm ²) | β _a (mV/dec) | β _c (mV/dec) |
|--------|---------|----------------------------|---------------------------|--|---|----------------------------|----------------------------|
| 1 | (-1) 2 | (-1) 10 | -1224,90 | 3,24x10 ⁻³ | 3,46 | 27,63 | 67,17 |
| 2 | (-1) 2 | (+1) 60 | -837,94 | 2,20x10 ⁻³ | 3,93 | 41,67 | 23,85 |
| 3 | (+1) 7 | (-1) 10 | -730,23 | 0,62x10 ⁻³ | 3,54 | 11,03 | 6,71 |
| 4 | (+1) 7 | (+1) 60 | -349,29 | 1,22x10 ⁻³ | 46,01 | 189,40 | 204,06 |
| 5 (PC) | (0) 4,5 | (0) 35 | -801,49 | 3,42x10 ⁻³ | 2,11 | 48,68 | 17,02 |

A Figura 15 mostra as curvas de polarização para todos os experimentos, e nota-se que o Experimento 4 (melhor contra a corrosão) possui o maior potencial de corrosão devido a nobreza do experimento rico em Níquel e a presença das fases mais nobre mencionadas anteriormente e não apresenta fases de baixa nobreza como a fase do Zinco. Nessa figura podemos evidenciar que o Experimento 5 (pior contra a corrosão) atinge mais rápido altos valores de corrente de corrosão logo após o início do ramo anódico > -0,8 V.

Figura 15: Curvas de polarização potenciodinâmica para todos os experimentos.

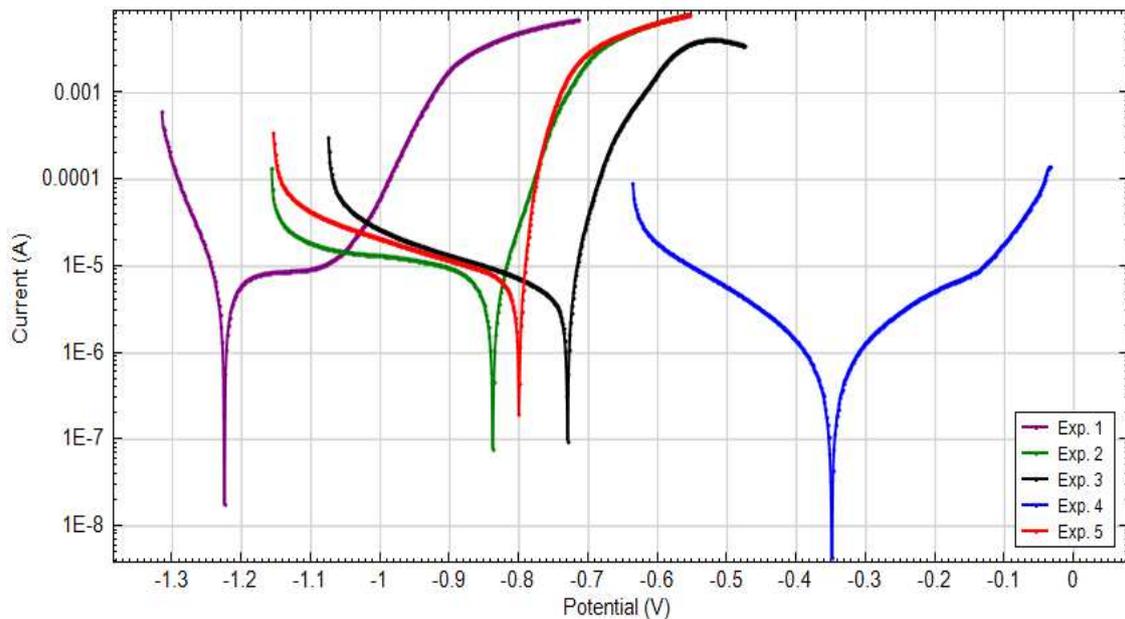


Figura 16: Diagrama de Nyquist para todos os experimentos obtidos.

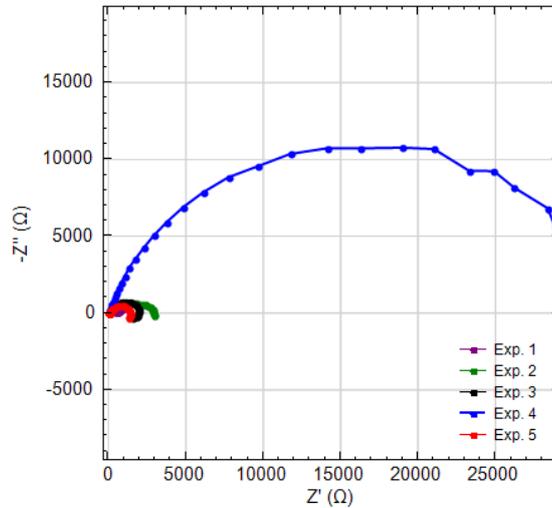
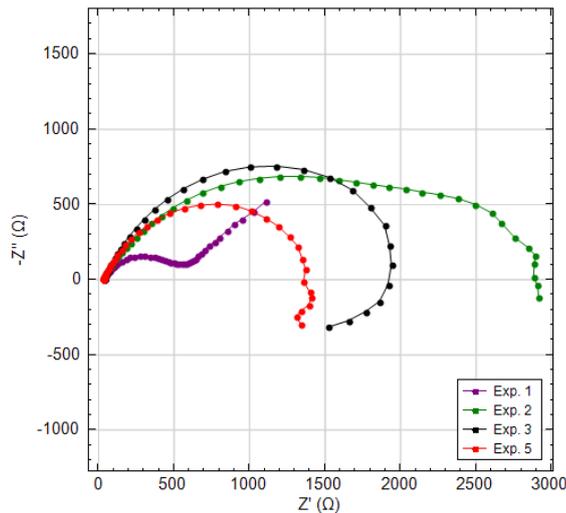


Figura 17: Ampliação da Figura 16 para melhor visualizar os experimentos 1, 2, 3 e 5.



Os gráficos EIE (Figuras 16 e 17) das ligas inseridas no meio salino (NaCl a 3,5%) estão apresentados na forma de diagramas de Nyquist, onde $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são as partes real e imaginária da impedância do sistema, respectivamente. Quanto maior for o diâmetro do semicírculos nos gráficos de impedância de Nyquist maior será a resistência do material e, conseqüentemente, maior será a resistência a corrosão (HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010). Observa-se (Figura 16), que o Experimento 4 possui o maior arco capacitivo (maior impedância), o que confirma os resultados de polarização para esse experimento, sendo, portanto, o melhor revestimento obtido, dentre os estudados para proteção contra a corrosão nesse meio. Já o experimento 5 é o que possui o menor arco capacitivo confirmando os resultados obtidos nas curvas de polarização.

6 CONCLUSÃO

Os revestimentos de Zn-Fe-Ni foram obtidos com sucesso e confirmados pelos dados de composição química. Foi observado que os parâmetros pH e densidade de corrente possuem grande influência nas características físicas e químicas dos depósitos obtidos. Em baixos níveis de pH e densidade de corrente foi favorecido os mais altos níveis de eficiência de corrente catódica bem como propiciaram os maiores percentuais de zinco na liga. Para as condições desse trabalho com proporção de 0,5:1:1 molar para Zinco, Ferro e Níquel, o mecanismo de deposição de subpotencial é o mais adequado para explicar a co-deposição anômala do zinco que se deposita preferencialmente em relação aos outros metais constituintes da liga, onde um potencial menor que o potencial de redução do metal é necessário para que ele reduza e se adsorva na superfície do eletrodo.

A análises de MEV, mapa de EDS e difratogramas de Raio-X mostraram que os revestimentos possuem características únicas com alguns experimentos evidenciando trincas (Exp. 3, 4 e 5) outros evidenciando nódulos (Exp. 2 e 4). Para a maioria dos experimentos os depósitos aconteceram de forma uniforme em relação a distribuição dos metais, exceto para o Exp. 3 que apresentou zonas ricas em Ferro e Níquel. Além disso, foi possível identificar fases cristalinas γ Ni₂Zn₁₁, Fe₃Ni₂ e Zn, suas distribuições e intensidades influenciaram diretamente nos resultados obtidos nos ensaios de corrosão.

O melhor resultado contra a corrosão foi obtido nos níveis mais alto do planejamento experimental com valor de pH = 7 e densidade de corrente de 60mA/cm² obtendo um revestimento rico em Níquel com composição química de Ni_{72,42}Fe_{19,84}Zn_{7,73}, e ótimos valores de densidade de corrente de corrosão, 1,22x10⁻³ mA/cm², e resistência a polarização, 46,01 K Ω .cm². Visto o zinco gerou um aumento no teor da fase de liga γ Ni₂Zn₁₁, mas também aumentou também devido à co-deposição de ferro aumentando a fase Fe₃Ni₂. A presença da fase do Zn no experimento 5 diminuiu a nobreza do revestimento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-KRISHA, M. M. Effect of pH and current density on the electrodeposition of Zn-Ni-Fe alloys from a sulfate bath. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 9, n. 6, p. 775–783, 14 mar. 2012. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez292.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11998-012-9402-1>>. Acesso em: 12 dez. 2022.

ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; EL-NABY, S. A. Electrodeposition and characterization of zinc-nickel-iron alloy from sulfate bath: Influence of plating bath temperature. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 6, p. 879–885, 22 jun. 2009. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez292.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s10008-008-0620-5>>. Acesso em: 27 dez. 2022.

ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; EL-NABY, S. A. The influence of Fe²⁺ concentration and deposition time on the corrosion resistance of the electrodeposited zinc–nickel–iron alloys. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1349–S1356, 1 nov. 2016.

ALVEZ, B. X. P.; MOURA, G. L. de; GALDINO, T. P.; BRANDÃO, C. R. **Estudo comparativo entre os diversos métodos empregados no combate à corrosão na indústria do petróleo**. Disponível em: <<https://www.editorarealize.com.br/artigo/visualizar/17994>>. Acesso em: 4 jul. 2022.

BALAKRISHNAN, K. Trends in corrosion protection of materials. **Bull. Mater. Sci**, v. 17, n. 7, p. 1331–1339, 1994.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; BIGOS, A.; INDYKA, P.; KOT, M. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings. 2011.

BHAT, R. S.; MUNJUNATHA, K. B.; BHAT, S. I.; VENKATAKRISHNA, K.; HEGDE, A. C. Electrochemical Studies of Zn-Ni-Fe Alloy Coatings for Better Corrosion Resistance Applications. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 31, n. 8, p. 6819–6826, 1 ago. 2022. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez292.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11665-022-06700-z>>. Acesso em: 27 dez. 2022.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. Reações em soluções aquosas e estequiometria de soluções. *In: Química: a ciência central*. São paulo: Perarson Prentice Hall, 2005. p. 102–127.

CHAUHAN, D. S.; QURAIISHI, M. A.; QURASHI, A. Recent trends in environmentally sustainable Sweet corrosion inhibitors. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, p. 115117, 15 mar. 2021.

COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. de; ALVES, J. J. N.; EVARISTO, B. de O.; QUEIROGA, R. A.; SANTOS, A. X. dos; MACIEL, T. M.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C. de; PRASAD, S. Effect of Electrochemical Bath Composition on the Preparation of Ni-W-Fe-P Amorphous Alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 2969–2985, mar. 2018. Disponível em: <www.electrochemsci.org>. Acesso em: 24 out. 2022.

DATTA, A.; SINGH, R. K.; TELLER, H.; ROZENFELD, S.; CAHAN, R.; SCHECHTER, A. Electrodeposited Ternary Fe-Mo-P as an Efficient Electrode Material for Bifunctional Water Splitting in Neutral pH. **Electrocatalysis**, v. 9, n. 6, p. 682–688, 1 nov. 2018. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12678-018-0476-0>>. Acesso em: 30 jan. 2023.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. The corrosion and the anticorrosion agents. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.

GEIGER, M. A. H.; SCHEFFEL, L. F.; CARONE, C. L. P.; MORISSO, F. D. P.; KUNST, S. R.; FERREIRA, J. Z.; OLIVEIRA, C. T. Avaliação de revestimento de cromo por *sputtering* como alternativa à galvanização. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 2, p. 1–16, 24 jul. 2020. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/rmat/a/PbpW6n7yMJZphsc54KRzcDH/?lang=pt>>. Acesso em: 28 dez. 2022.

GENTIL, V. Corrosão. *In: Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC, 2011a. p. 1–7.

GENTIL, V. Revestimentos metálicos. *In: Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC, 2011b. p. 235–238.

GIURLANI, W.; ZANGARI, G.; GAMBINOSSI, F.; PASSAPONTI, M.; SALVIETTI, E.; DI BENEDETTO, F.; CAPORALI, S.; INNOCENTI, M. Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development. **Coatings**, v. 8, n. 8, p. 260, 25 jul. 2018. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-6412/8/8/260>>.

HARB, S. V.; TRENTIN, A.; DE SOUZA, T. A. C.; MAGNANI, M.; PULCINELLI, S. H.;

SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, 1 mar. 2020.

HEGDE, A. C.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2031–2041, 25 dez. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897210007516>>. Acesso em: 2 jun. 2022.

KUMAR, C. M.; KUMAR, P.; VENKATESHA, T. V.; VATHSALA, K.; NAYANA, K. O. Electrodeposition and corrosion behavior of Zn-Ni and Zn-Ni-Fe 2O₃ coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 9, n. 1, p. 71–77, 10 fev. 2012. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez292.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11998-011-9322-5>>. Acesso em: 12 dez. 2022.

LELEVIC, A.; WALSH, F. C. Electrodeposition of NiP alloy coatings: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 369, p. 198–220, 15 jul. 2019.

NAYANA, K. O.; PRASHANTH, S. A.; VENKATESHA, T. V.; PANDURANGAPPA, M. Effect of additives on nanocrystalline bright Zn–Ni–Fe alloy electrodeposit properties. **Surface Engineering**, v. 35, n. 12, p. 1061–1069, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1588487>>.

NETO, H. da C.; MACEDO, F. E. de S.; OLIVEIRA, J. A. M.; OLIVEIRA, A. S.; SANTANA, R. A. C. de; CAMPOS, A. R. N. Otimização da densidade de corrente e do pH para obtenção da liga Zn-Fe-Ni pelo processo de eletrodeposição. *In: III Simpósio de Pós-Graduação em engenharia mecânica da Universidade Federal de Campina Grande, coletânea de artigos*. Belo Horizonte: Poisson, 2022. p. 170–176.

OLIVEIRA, J. A. M. **AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DENSIDADE DE CORRENTE, TEMPERATURA E pH DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA LIGA Ni-W-Co OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**. 2016. Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

OLIVEIRA, J. A. M.; RAULINO, A. de M. D.; RAULINO, J. L. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; DE SANTANA, R. A. C. Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição. **Revista Materia**, v. 22, n. 1, 2017.

OLIVEIRA, R. P.; BERTAGNOLLI, D. C.; FERREIRA, E. A.; DA SILVA, L.; PAULA, A.

S. Influence of Fe²⁺ oxidation and its antioxidant ascorbic acid as additive in Zn-Ni-Fe electrodeposition process on a low carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, p. 874–884, 15 set. 2018.

PUNITH KUMAR, M. K.; RAY, S.; SRIVASTAVA, C. Effect of graphene addition on composition, morphology and corrosion behavior of ZnNiFe-graphene composite coatings. **Diamond & Related Materials journal**, v. 107, n. 107904, p. 1–8, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107904>>. Acesso em: 20 dez. 2022.

SANTANA, R. A. C. de; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; LEITE, V. D. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 360–365, mar. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/qn/a/ppdpsnYQwKRScqvYcR4qxcJ/?lang=pt>>. Acesso em: 25 out. 2022.

WOLYNEC, S. Noções básicas de eletroquímica: equilíbrio. *In*: EDUSP. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 49. ed. [s.l: s.n.]p. 13–34.

YOUNAN, M. M.; FADALI, O. A.; ALY, I. H. M.; OKI, T. **Polarization phenomena during Zn-Ni-Fe alloy electrodeposition in acidic chloride bath** *Materials Transactions, JIM*1996a.

YOUNAN, M. M.; ICHINO, R.; OKI, T. Crystal orientation and microhardness of electrodeposited Zn-Ni-Fe alloys. **Metal Finishing**, v. 94, n. 4, p. 40–43, 1996.

YOUNAN, M. M.; OKI, T.; ARAFAT, M. A.; EL-MALLAH, A. T. Influence of electrolyte and pure iron anodes on zinc-nickel-iron alloy deposition. **Metal Finishing**, v. 94, n. 6, p. 106–109, 1996b.