

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ALAN CARLOS DA ROCHA DUARTE

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DENSIDADE DE CORRENTE E
TEMPERATURA DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA LIGA
Zn-Ni-Mo OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**

CAMPINA GRANDE - PB

2023

ALAN CARLOS DA ROCHA DUARTE

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DENSIDADE DE CORRENTE E
TEMPERATURA DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA LIGA
Zn-Ni-Mo OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande como requisito final para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos Mecânico-Metalúrgicos

Orientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana.

Coorientador: Dr. Arthur Filgueira de Almeida

CAMPINA GRANDE - PB

2023

D812a Duarte, Alan Carlos da Rocha.
Avaliação do efeito dos parâmetros densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico nas propriedades da liga Zn-Ni-Mo obtida por eletrodeposição / Alan Carlos da Rocha Duarte. - Campina Grande, 2023.
61 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, Dr. Arthur Filgueira de Almeida."

Referências.

1. Eletrodeposição de Ligas Metálicas. 2. Planejamento Fatorial. 3. Ligas de Zinco-níquel-molibdênio. 4. Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). I. Santana, Renato Alexandre Costa de. II. Almeida, Arthur Filgueira de. III. Título.

CDU 669.018.2(043)

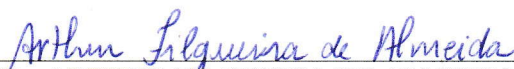
**AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DENSIDADE DE CORRENTE E
TEMPERATURA DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA LIGA Zn-Ni-Mo
OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**

ALAN CARLOS DA ROCHA DUARTE

Dissertação Aprovada em 11/08/2023 pela Banca Examinadora constituída dos seguintes membros:



Prof. Dr. RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA
(ORIENTADOR)



Dr. ARTHUR FILGUEIRA DE ALMEIDA
(CO-ORIENTADOR)



Prof.^a. Dr.^a. JOSIANE DANTAS COSTA
(EXAMINADORA EXTERNA)



Prof. Dr. RAPHAEL HENRIQUE FALCÃO DE MELO
(EXAMINADOR INTERNO)



Prof. Dr. MARCOS MESQUITA DA SILVA
(EXAMINADOR EXTERNO)

RESUMO

Diante da grande ocorrência do processo de corrosão nos materiais metálicos, que implica em um grande prejuízo financeiro e uma perda na qualidade das características mecânicas do material, foi preciso desenvolver um método que conseguisse amenizar os prejuízos causados por este fenômeno, proporcionando além de uma maior resistência a corrosão, uma melhoria em suas características mecânicas. Uma técnica que tem como objetivo criar um filme metálico sobre uma peça, formando uma camada protetora que reduz o processo de corrosão e vem se destacando há algumas décadas, é chamada de eletrodeposição. Por se tratar de um método simples e que garante um ótimo resultado, os estudos deste procedimento vêm ganhando cada vez mais destaque. Com a eletrodeposição permitindo criar variadas combinações de ligas metálicas, novas ligas estão sempre sendo estudadas visando extrair o melhor de cada elemento e uni-los, criando um revestimento metálico que consiga atender às necessidades cotidianas e especiais. Devido a isto, foram realizados experimentos sobre da liga ternária Zn-Ni-Mo com o objetivo de avaliar seus melhores parâmetros durante o processo de eletrodeposição como densidade de corrente e temperatura, com o objetivo de obter as melhores propriedades para a liga em estudo. Para estudo da deposição da liga Zn-Ni-Mo, foi utilizado um banho eletrolítico contendo sulfato de níquel, molibdato de sódio, sulfato de zinco, dodecil sulfato de sódio, sacarina e, atuando como agente complexante, citrato de sódio. Foram estudadas temperaturas variando de 30°C a 60°C, a densidade de corrente variou de 70mA/cm² até 110mA/cm² e o pH do banho eletrolítico foi mantido em 7,5. Com o objetivo de se obter os melhores valores e otimizar o processo operacional, garantindo revestimentos com maior qualidade, foi utilizado um planejamento fatorial (2²) com dois pontos centrais. Utilizando a técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), foi possível caracterizar os revestimentos quanto à composição química dos materiais obtidos, e, para se estudar a morfologia, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Diante do estudo em questão, foi possível observar que a densidade de corrente e a temperatura influenciam diretamente na composição química, morfologia e resistência à corrosão da liga, onde os experimentos realizados utilizando os pontos centrais, apresentaram os melhores resultados contra corrosão e forneceram ao revestimento uma superfície formada por um aglomerado de grãos com geometria em forma de nódulos.

PALAVRAS-CHAVE: Planejamento fatorial; Eletrodeposição; Ligas de Zinco-Níquel-Molibdênio.

ABSTRACT

Given the significant occurrence of the corrosion process in metallic materials, which leads to considerable financial losses and a decline in the mechanical characteristics of the material, it was necessary to develop a method capable of mitigating the damages caused by this phenomenon. This method aims not only to enhance corrosion resistance but also to improve the material's mechanical properties. One technique that has been prominent for decades involves the creation of a metallic film on a piece, forming a protective layer that reduces the corrosion process. This technique is known as electrodeposition. Due to its simplicity and effectiveness, studies on this procedure have been gaining increasing attention. Electrodeposition allows for the creation of various combinations of metal alloys, with new alloys constantly being investigated to extract the best from each element and combine them, resulting in a metallic coating that meets every day and specialized needs. Consequently, experiments were conducted on the ternary Zn-Ni-Mo alloy to evaluate its optimal parameters during the electrodeposition process, such as current density and temperature. The goal was to obtain the best properties for the alloy under investigation. For the deposition study of the Zn-Ni-Mo alloy, an electrolytic bath containing nickel sulfate, sodium molybdate, zinc sulfate, sodium dodecyl sulfate, saccharin, and acting as a complexing agent, sodium citrate, was utilized. Temperatures ranging from 30°C to 60°C were studied, with current density varying from 70mA/cm² to 110mA/cm², and the pH of the electrolytic bath was maintained at 7.5. To optimize the operational process and ensure coatings of higher quality, a factorial design (2²) with two central points was employed. The Energy Dispersive X-ray (EDX) technique was used to characterize the coatings in terms of their chemical composition, while Scanning Electron Microscopy (SEM) was utilized to study their morphology. Through this study, it was observed that both current density and temperature directly influence the chemical composition, morphology, and corrosion resistance of the alloy. Experiments conducted using the central points demonstrated the best corrosion resistance results, resulting in a coating surface composed of agglomerated grains with nodular geometry.

KEYWORDS: Factorial planning; Electrodeposition; Zinc-Nickel-Molybdenum alloys.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema genérico de uma célula de eletrodeposição.....	14
Figura 2 - Ciclo de produção do metal.....	19
Figura 3 Arranjo experimental típico para realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.....	23
Figura 4 - Corrente resposta (I) para o sinal potencial senoidal (V) para um capacitor.....	24
Figura 5 – Exibição de dados para uma espectroscopia de impedância eletroquímica para um eletrodo de corrosão simulado por uma resistência conectada em paralelo R_p e capacitância C: (a) Gráfico de Nyquist; (b) Gráfico de bode.....	25
Figura 6 - Diagrama esquemático de Nyquist mostrando os efeitos do controle de difusão parcial com a impedância de Warburg W.....	26
Figura 7 - Ilustração do eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição.....	33
Figura 8 - Esquema da célula de eletrodeposição do LabCorr.....	34
Figura 9 - Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X SHIMADZU 720.....	35
Figura 10 - Microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega3 XM.....	36
Figura 11 - Esquema de montagem da célula de corrosão.....	37
Figura 12 - Potenciostato Autolab PGSTAT 302F.....	38
Figura 13 - Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão.....	38
Figura 14 - Superfície de resposta do efeito da temperatura e densidade de corrente tendo como resposta a concentração de Zn.....	42
Figura 15 - Gráfico de pareto para o teor de zinco nos revestimentos.....	44
Figura 16 - Superfície de resposta do efeito da temperatura e densidade de corrente tendo como resposta a concentração de Ni.....	44
Figura 17 – Gráfico de pareto para o teor de níquel nos revestimentos.....	45
Figura 18 - Superfície de resposta do efeito da temperatura e densidade de corrente tendo como resposta a concentração de Mo.....	46
Figura 19 - Gráfico de pareto para o teor de molibdênio nos revestimentos.....	47
Figura 20 - Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 1, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.....	48
Figura 21 - Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 2, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.....	49
Figura 22 – Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 3, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.....	49
Figura 23 - Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 4, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.....	50

Figura 24 - Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 4, com ampliação de (a) 5000x, (b) 11100x e (c) 15000x.....	50
Figura 25 – Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 6, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.....	51
Figura 26 – Diagramas de impedância eletroquímica da liga Zn-Ni-Mo.....	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico.....	15
Quadro 2 - Tipos de corrosão.....	19

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis estudadas no planejamento experimental 2 ²	32
Tabela 2 - Composição do banho eletrolítico da liga Zn-Ni-Mo.....	35
Tabela 3 - Resultado médio de composição química da matriz 1 da liga Zn-Ni-Mo.....	40
Tabela 4 - ANOVA para a concentração de zinco (wt %)......	43
Tabela 5 - ANOVA para a concentração de níquel (wt %)......	45
Tabela 6 - ANOVA para a concentração de molibdênio (wt %)......	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivos gerais	12
1.1.2	Objetivos específicos	12
2	REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1	ELETRODEPOSIÇÃO	13
2.2	BANHO ELETROLÍTICO	15
2.3	DENSIDADE DE CORRENTE	16
2.4	TEMPERATURA	17
2.5	CORROSÃO	18
2.6	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	21
2.7	ESTADO DA ARTE	26
2.8	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	28
2.8.1	Planejamento experimental fatorial 2^k com pontos centrais	29
2.8.2	Metodologia de Superfície e Resposta (MSR)	30
2.8.3	Análise de variância	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	32
3.2	ELETRODEPOSIÇÃO	33
3.3	CARACTERIZAÇÕES	35
3.3.1	Composição Química	35
3.3.2	Morfologia de Superfície	35
3.3.3	Medidas Eletroquímicas	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	39
4.2	ESTUDO MORFOLÓGICO DOS REVESTIMENTOS	48
4.3	RESISTÊNCIA A CORROSÃO	51
5	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é responsável pela deterioração do material, ocasionando mudanças danosas e indesejáveis em sua estrutura. Essas alterações comprometem as propriedades essenciais do material, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e aparência (Fontes et al., 2021).

Mediante esses problemas que afetam diversas áreas, causando gastos econômicos e riscos à vida, o estudo da corrosão, no que se refere à melhor forma de evitá-la ou minimizá-la, tem crescido e se mostrado importante do ponto de vista tecnológico, econômico e social para a preservação do meio ambiente e do bem-estar humano (Silva et al., 2022).

A relevância econômica do trabalho pode ser destacada com base em estatísticas realizadas em países desenvolvidos, que mostram que cerca de 5% do produto interno bruto (PIB) são gastos com desgastes causados pela corrosão. Os danos causados pela corrosão somam cifras da ordem de bilhões de dólares anualmente. No mercado dos Estados Unidos, por exemplo, calcula-se que são gastos de 150 a 200 bilhões de dólares por ano em pesquisas, devido às muitas aplicações nas indústrias aeroespacial, automotiva, química, mineral e de transporte (NACE, 2023). Em 2019, o Brasil teve um gasto equivalente a 4% do PIB (R\$ 290 bilhões) com manutenção da corrosão (Nexa, 2020).

Uma forma de minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais que apresentam características mais nobres (Pereira et al., 2021). O revestimento metálico é uma das formas de prevenção anticorrosiva (Torabinejad et al., 2017). Uma área que se tornou bastante promissora no desenvolvimento de materiais e tecnologias modernas é a eletrodeposição de ligas como método de produção de revestimentos. A eletrodeposição tem sido amplamente utilizada para obter revestimentos com ligas que melhoram a resistência à corrosão, devido às suas propriedades físicas, químicas e morfológicas específicas, além de possibilitar o revestimento de peças com geometrias complexas e de diferentes tamanhos (Li et al., 2022).

Devido ao seu baixo custo operacional em comparação a outras técnicas como imersão a quente e metalização, a eletrodeposição tornou-se um processo de fabricação de ligas metálicas amplamente utilizado (HE et al., 2020). Não é só o baixo custo que vem atraindo cada vez mais olhares para essa técnica; os revestimentos obtidos por eletrodeposição apresentam espessuras mais uniformes, menos porosas e com maior pureza, além de ser um processo simples de se realizar, permitindo que objetos com as mais distintas e complexas geometrias

sejam revestidos, conseqüentemente apresentando proteção a longo prazo contra corrosão (BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2012).

A eletrodeposição é o processo em que um revestimento metálico é aplicado sobre a superfície de um material base (substrato) através da passagem de corrente elétrica, que geralmente é contínua, formando uma película protetora entre o substrato e o meio corrosivo (GENTIL, 2017). Este processo possibilita que parâmetros experimentais como temperatura, densidade de corrente, composição da solução eletrolítica e pH da solução sejam controlados (WHITE et al., 2008).

A densidade de corrente é uma variável de grande atenção na eletrodeposição, visto que ela se apresenta como a razão entre a corrente aplicada ao sistema e a área do eletrodo de trabalho. Ela influencia diretamente na quantidade de material que é depositado no revestimento (ALMEIDA, 2019).

A temperatura é um fator crucial na eletrodeposição, pois afeta diretamente a taxa de deposição de íons metálicos no cátodo. O aumento da temperatura pode elevar a taxa de deposição, enquanto a redução da temperatura pode diminuir a taxa de deposição. Além disso, a temperatura também pode afetar a qualidade da camada depositada (MARTÍNEZ-IBERNÓN et al., 2019).

Por apresentar várias vantagens sobre os métodos univariantes, foi utilizado o planejamento fatorial experimental com o intuito de otimizar os parâmetros utilizados no processo de eletrodeposição da liga de Zn-Ni-Mo (SANTANA, 2007). O planejamento experimental permite avaliar de forma sistemática as interações que ocorrem entre as variáveis de um processo durante o procedimento experimental, podendo assim observar se ocorreram interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados (SANTANA et al., 2007; COSTA et al., 2018).

Junto com o planejamento fatorial, a metodologia de superfície de resposta (MSR) foi utilizada para uma otimização no processo. A MSR pode ser utilizada para realizar uma avaliação da significância relativa entre os fatores que são afetados por interações complexas e seu principal objetivo na eletrodeposição de ligas é determinar as melhores condições de operação para um sistema ou determinar quais são as regiões que satisfaça as condições operacionais (RAVIKUMAR et al., 2007).

Há muito tempo, a indústria automobilística utiliza a eletrodeposição de zinco com o objetivo de obter revestimentos com boa resistência à corrosão (KNOW et al., 2022). Outro revestimento que vem recebendo atenção especial, inclusive também pela indústria

automobilística, devido a sua grande versatilidade, são os revestimentos de níquel eletrodepositados (VASILACHE et al., 2010).

Apesar da extensa aplicação de revestimentos de zinco por eletrodeposição, há uma dificuldade devido a aderência moderada do revestimento com o substrato e sua razoável fragilidade. Dessa forma, uma alternativa é desenvolver ligas de zinco e metais do grupo do ferro, como o níquel por exemplo, e assim melhorar significativamente suas propriedades (SRIVASTAVA et al., 2017).

Os revestimentos protetores de Zn-Ni são amplamente utilizados na indústria automobilística, nas fábricas da BMW, Audi, Fiat, Renault, entre outras (KWON et al., 2022; QIAO et al., 2021). Esses revestimentos têm a capacidade de tolerar facilmente as altas temperaturas de operação (100–160 °C) provenientes do mecanismo de combustão dos motores dos veículos. Atualmente, cerca de 60% dos revestimentos desse tipo de liga são usados na indústria automobilística, 10% em linhas de transmissão, 15% em equipamentos militares, 15% para cobrir vários fixadores e produtos de metal em outras indústrias (ADUDIN et al., 2021). Assim como o Zn e o Ni são utilizados para criar ligas e aumentar as propriedades dos revestimentos metálicos, o molibdênio adicionado a ligas metálicas vêm sendo estudado, diante do interesse em suas propriedades como alta resistência a corrosão e ao desgaste e seu baixo sobrepotencial de evolução do hidrogênio (ABDEL HAMID; HASSAN, 2012; ALMEIDA, 2019; BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2012).

Sabe-se que o molibdênio em seu estado puro não pode ser eletrodepositado em solução aquosa, sendo necessário realizar a sua deposição em conjunto com outros metais; geralmente os elementos do grupo do ferro são boas escolhas para isso. Nesse sentido, o níquel torna-se um potencial candidato a ser codepositado junto com o molibdênio com o objetivo de produzir revestimentos com elevada dureza, boa resistência mecânica, boa ductilidade e elevada resistência à corrosão (BARBANO; CARVALHO; CARLOS, 2016).

Devido às propriedades do Zn, Ni e Mo, o objetivo deste trabalho foi estudar a eletrodeposição da liga Zn-Ni-Mo e avaliar a influência dos parâmetros operacionais densidade de corrente e temperatura em propriedades dos revestimentos como composição química, morfologia de superfície e resistência a corrosão. Como ferramenta de otimização desses parâmetros, foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com 2 pontos centrais associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Outro ponto importante para o estudo da liga, é a baixa quantidade de material publicado acerca do assunto.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos Gerais

Avaliar a morfologia superficial e a composição química da liga metálica Zn-Ni-Mo obtida por eletrodeposição.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a influência dos parâmetros densidade de corrente e temperatura na eletrodeposição da liga Zn-Ni-Mo;
- b) Determinar a composição química dos revestimentos;
- c) Caracterizar os revestimentos quanto à morfologia;
- d) Estudar o comportamento corrosivo dos revestimentos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ELETRODEPOSIÇÃO

Sendo um dos métodos mais importantes na obtenção de revestimentos metálicos, a eletrodeposição é bastante utilizada para a obtenção de películas protetoras comerciais. Os revestimentos eletrodepositados possuem espessuras mais uniformes do que as que são obtidas através da imersão a quente, menos porosa que as obtidas por vaporização e ainda apresentam maior pureza (HAMID; HASSAN, 2012). A eletrodeposição consiste em criar uma camada metálica de forma desejável sobre uma superfície utilizando a eletrólise. Desse modo, seu principal objetivo é modificar as características da superfície de um material, com o intuito de promover uma melhor aparência, maior resistência à abrasão e uma maior resistência contra agentes corrosivos (LOWENHEIM, 1978).

Diante disto, a eletrodeposição vem sendo fortemente estudada, tendo como objetivo controlar as microestruturas e composição química dos depósitos, visando otimizar suas propriedades para melhorar seu desempenho nas mais diversas aplicações. Além do mais, a eletrodeposição é uma técnica fácil de se operar e apresenta baixo custo operacional (BELTOWSKA-LEHMAN, 2012).

Com a facilidade de realizar aplicações em substratos com as mais distintas formas e tamanhos, o processo de eletrodeposição é adequado quando se é necessário revestir pequenas peças como parafusos, rebites, chapas e fios produzidos em processos contínuos. Para que seja possível obter revestimentos com características químicas e físicas desejadas, se faz necessário entender como funciona o processo de eletrodeposição. Diante disso, deve-se saber que neste processo, um grande número de variáveis tem influência direta sobre o resultado do revestimento (STEPHAN WOLYNEC, 2003).

De forma geral, a eletrodeposição é uma técnica eletroquímica bastante simples, barata e surgiu como forma de obtenção de ligas metálicas e revestimento de materiais com camadas metálicas. E se tratando de um processo envolvendo eletricidade como força motriz, a eletrodeposição ganhou visibilidade a partir do advento dos geradores de corrente contínua (SANTANA, 2007). Para conduzir um processo de eletrodeposição, os componentes básicos necessários são: eletrodo de trabalho, contra eletrodo, banho eletrolítico e uma fonte elétrica.

A nível de pesquisas laboratoriais, a eletrodeposição ocorre em uma célula eletrolítica com dois eletrodos conectados a uma fonte elétrica. O eletrodo de trabalho consiste no eletrodo de interesse; é ele quem receberá os íons presentes em solução reduzidos às suas formas

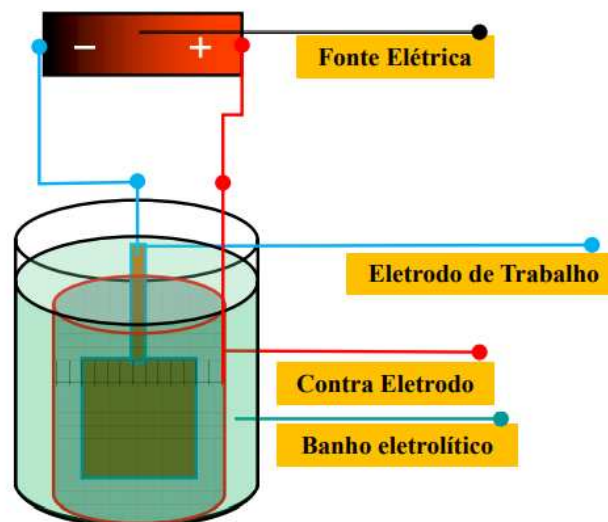
metálicas. O contra eletrodo é utilizado para auxiliar o processo eletroquímico; de modo geral, utilizam-se materiais inertes para evitar a sua oxidação durante o processo. Dessa forma, os contra eletrodos mais comumente utilizados são os de platina e grafite.

Na maioria das vezes, a escolha do contra eletrodo baseia-se na faixa de potencial que se deseja trabalhar, bem como na capacidade de conduzir corrente elétrica. Esta escolha é de suma importância, pois pode ser responsável pelo elevado consumo de energia caso o material escolhido não possua desempenho satisfatório, consequência direta de elevados potenciais elétricos como forma de controle de corrente em processos galvanostáticos. Nesses casos, os eletrodos mais utilizados são aqueles de platina, muito embora haja a possibilidade de usar eletrodos de carbono grafite, de níquel, entre outros, de acordo com a finalidade almejada (ALMEIDA, 2019).

Ainda sobre os componentes da eletrodeposição, o banho eletrolítico é o meio pelo qual os íons serão conduzidos até à superfície catódica. É no banho que estarão todos os metais de interesse na obtenção de ligas metálicas. Geralmente, os metais são provenientes de substâncias químicas que sofrem dissociação quando em solução. Neste caso, as fontes dos metais são, em sua maioria, sais inorgânicos, por serem compostos onde as ligações são formadas pela predominância da atração eletrostática de íons com cargas opostas.

A Figura 1 representa o esquema de uma célula de eletrodeposição. Na Figura 1, estão mostrados os eletrodos de trabalho e contra eletrodo e o banho eletrolítico, compondo a célula eletrolítica, bem como a fonte elétrica representada pela diferença de potencial.

Figura 1 – Esquema genérico de uma célula de eletrodeposição.



Fonte: Almeida, 2019.

Nota-se a eletrodeposição como sendo um processo relativamente fácil de ser realizado. Entretanto, do ponto de vista do fenômeno, a eletrodeposição é um tanto complexa, pois depende de inúmeros fatores, dos quais alguns serão brevemente abordados a seguir (ALMEIDA, 2019).

2.2 BANHO ELETROLÍTICO

O banho eletrolítico nada mais é do que uma junção de componentes adicionados a concentrações específicas para cada tipo de solução desejada, os quais em conjunto ou isoladamente exercem funções-chave no desempenho geral durante a eletrodeposição. De forma geral, os principais componentes de um banho e suas respectivas funções estão apontados a seguir (SOUSA, 2015):

Quadro 1 - Funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico.

Componentes do banho	Funções
Agentes tamponantes	São substâncias utilizadas para manter o pH do meio numa determinada faixa. Há casos onde a eletrodeposição necessita ser conduzida em faixas de pH pré-determinadas; os agentes tamponantes entram como constituintes do banho com esta finalidade. Na literatura, H_3BO_3 , Na_2CO_3 , NH_3 e compostos amoniacais são bastante utilizados como forma de manter o pH em determinados níveis (FILGUEIRA et al., 2019).
Agentes tensoativos	São substâncias orgânicas que devido à elevada adsorção, baixam a tensão interfacial entre o eletrodo e a solução, aumentando a “molhabilidade” do eletrodo pela solução (SOUSA, 2015).
Agentes complexantes	São substâncias orgânicas que têm a finalidade de formar complexos com os íons metálicos presentes no banho eletrolítico. Sua principal função é diminuir o potencial de redução de espécies iônicas em solução facilitando o processo de deposição dos mesmos na superfície a ser revestida (SOUSA, 2015).

Fonte: Adaptado de Sousa, 2015.

Geralmente, o processo de eletrodeposição ocorre com potenciais acima dos potenciais de redução das espécies envolvidas presentes em solução, de forma a garantir que o processo ocorra de maneira satisfatória. Sendo assim, a concentração exerce influência direta na eletrodeposição. Quanto maior a concentração das fontes de metais, maior será, a priori, a taxa de deposição de determinado metal de interesse. Embora isto seja verdade, a inserção de aditivos de forma indiscriminada, ou até mesmo investigativa, causa efeitos num parâmetro inteiramente característico do banho: a mobilidade iônica, a qual pode ser entendida como sendo a capacidade de íons em solução serem capazes de se moverem pela ação de uma força motriz e está diretamente ligada à condutividade do meio, e vice-versa (ALMEIDA, 2019).

O pH do banho eletrolítico tem um impacto no potencial de descarga de hidrogênio, na formação de inclusões básicas no resíduo, na composição dos complexos com os metais a serem depositados e na adsorção dos agentes de adição. Devido à dificuldade de prever esses fatores, não é possível determinar antecipadamente o intervalo de pH ideal para um processo de eletrodeposição específico, a menos que seja feito por meio da experiência prática (SOUSA, 2015).

2.3 DENSIDADE DE CORRENTE

Densidade de corrente em eletrodeposição é a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo em questão, devendo-se distinguir densidade de corrente no cátodo e no ânodo. A densidade de corrente ocorre durante a eletrodeposição traduz-se, a partir da diferença de potencial entre os eletrodos, na força motriz do processo como um todo, influenciando diretamente nas propriedades das ligas obtidas. Essa assertiva é verdadeira, visto que todos os fenômenos que antecedem a redução dos íons em solução – como por exemplo a mobilidade iônica, a taxa de difusão das espécies do seio da solução até a camada limite elétrica – são dependentes da diferença de potencial a qual os eletrodos de trabalho e contra eletrodo estão submetidos (COSTA et al., 2015).

Um valor de corrente baixo pode ser a causa de depósitos ásperos e opacos, camadas manchadas ou opacas, por exemplo. Já para um aumento da densidade de corrente, a redução de hidrogênio pode ser favorecida. A quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência. Assim, por isso a densidade de corrente, como as outras variáveis do processo de eletrodeposição, tem influência direta na qualidade e forma que a película de revestimento assume ao final do processo (SANTANA, 2007).

No tipo anômalo de codeposição, o metal menos nobre deposita-se preferencialmente. A deposição de zinco-níquel é um processo de codeposição anômala. Segundo este processo, uma camada de zinco é inicialmente adsorvida no substrato, e esta inibe a nucleação e o crescimento de núcleos de níquel. Mas para tanto é preciso certas condições de concentração e variáveis operacionais (BRENNER, 1963).

2.4 TEMPERATURA

O efeito da temperatura na composição de ligas eletrodepositadas é uma questão relevante que envolve diversos fatores importantes. Estudos têm mostrado que a mudança no potencial de equilíbrio, na polarização, na concentração do metal na camada de difusão e na eficiência da corrente catódica estão entre os principais aspectos influenciados pela temperatura (Chen et al., 2020).

Ao aumentar a temperatura, os potenciais de deposição dos metais normalmente se tornam mais nobres devido à diminuição da polarização. No entanto, é importante ressaltar que a deposição favorecida do metal mais nobre ou menos nobre dependerá do metal que apresentar a maior intensidade na redução da polarização. Essa questão é específica para cada metal e, portanto, não pode ser predita sem medições diretas dos potenciais de deposição de cada um deles (Yan et al., 2019).

Além disso, o aumento da temperatura afeta a concentração dos metais na camada de difusão do cátodo, uma vez que as taxas de difusão e convecção crescem nessa condição. Esse mecanismo é de suma importância para entender como a temperatura afeta a composição das ligas eletrodepositadas. Nos sistemas de deposição regular de ligas, onde o metal mais nobre é preferencialmente depositado, o aumento da temperatura resulta em um maior conteúdo desse metal nobre no depósito (Zhou et al., 2021).

A temperatura também pode afetar indiretamente a composição das ligas eletrodepositadas, especialmente aquelas formadas por íons complexos. A eficiência da corrente catódica durante a deposição dos metais pode ser influenciada pela temperatura, o que impacta diretamente na composição da liga depositada. Em codeposições de estanho ou cobre, por exemplo, cujas eficiências de deposição não são afetadas pela temperatura, os teores desses metais no depósito aumentam com o aumento da temperatura, independentemente de suas nobrezas relativas (Santana et al., 2007).

Com relação aos diferentes tipos de codeposições, observa-se que um aumento da temperatura geralmente leva a um maior conteúdo do metal mais nobre na liga depositada nos

sistemas de codeposição regular. Esse tipo de codeposição exhibe a maior variação de composição da liga com a mudança na temperatura do banho de deposição. Por outro lado, nas codeposições irregular e anômala, o efeito da temperatura na composição das ligas depositadas não é consistente, e tendências indeterminadas de composição têm sido observadas em algumas situações (Glasstone & Speakman, 1930). O efeito da temperatura sobre a composição da liga depositada em codeposições anômalas é geralmente determinado pela combinação de duas influências opostas - polarização e difusão - tornando seu efeito relativo e requerendo estudos práticos para serem compreendidos adequadamente (Yang et al., 2018). Em contraste, o efeito da temperatura sobre a composição das ligas na codeposição induzida é mais consistente, ao contrário do que ocorre nas codeposições irregulares e anômalas (Yin et al., 2022).

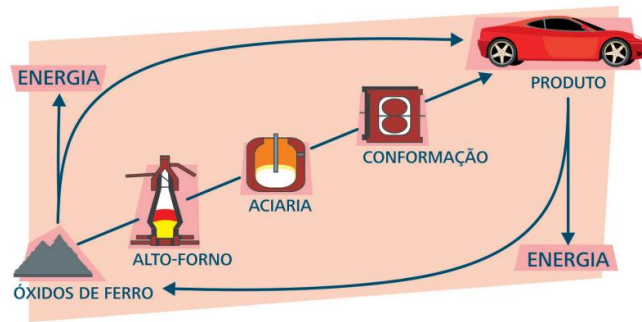
Em suma, a temperatura desempenha um papel crítico na composição das ligas eletrodepositadas. É fundamental considerar todos esses fatores para um controle eficiente e otimizado do processo de deposição, a fim de obter ligas com as propriedades desejadas.

2.5 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, que geralmente é metálico, utilizando uma reação química ou eletroquímica do meio ambiente, que pode ser aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996).

Ou seja, a corrosão metálica segue o ciclo apresentado na Figura 2, onde os produtos feitos de aço, de ferro e de ligas metálicas em geral, quando sofrem reações com perda de energia, vão produzindo produtos de corrosão, sendo assim, sofrem degradação física, química e mecânica (PANNONI, 2008).

Figura 2 – Ciclo de produção do metal.



Fonte: Pannoni, 2008.

Sabe-se que existem diversas formas de corrosão. De fato, de acordo com Gentil (2017), algumas formas de corrosão são tais quais dispostas no Quadro 2, vejamos:

Quadro 2 - Tipos de corrosão.

Tipo de Corrosão	Ocorrência
Uniforme	A corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura.
Por placas	A corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações
Alveolar	A corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro
Puntiforme ou por pite	A corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.
Intergranular	A corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante.
Empolamento pelo hidrogênio	O hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente e, em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular, H ₂ , exercendo pressão e originando a formação de bolhas.

Fonte: Adaptado de Gentil, 2017.

A corrosão galvânica ocorre devido a reações de oxirredução na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Essas reações ocorrem porque, do ponto de vista termodinâmico, há uma perda espontânea de elétrons por parte de uma liga metálica. Esse fenômeno está relacionado à corrosão, pois leva os constituintes da liga a retornarem às suas formas mais estáveis encontradas na natureza, diminuindo seus níveis energéticos. Geralmente, esses metais estão presentes na natureza na forma de óxidos e hidróxidos (SOUSA, 2015).

Para entender a ocorrência da corrosão, é fundamental compreender a formação de uma célula de corrosão. Essa célula é composta por quatro elementos principais: ânodo, cátodo, eletrólito e metal. O ânodo é um dos eletrodos metálicos presentes na célula eletrolítica, geralmente sendo o terminal negativo. É nessa região que ocorre a corrosão, com a liberação de elétrons. Por outro lado, o cátodo é o eletrodo representado como o terminal positivo da célula. É nele que ocorrem as reações de redução ou catódicas, consumindo elétrons (SMITH, 2014).

Dessa forma, o cátodo e ânodo estarão conectados através do eletrólito por um caminho de corrente iônica e através do metal por elétrons. A reação eletroquímica ocorrerá à medida que houver a transferência de elétrons de uma espécie para a outra promovendo o fluxo de corrente direta através da célula de corrosão. A corrente na célula de corrosão se moverá através da solução por um caminho iônico, enquanto o metal se moverá por um caminho eletrônico. Na solução da célula de corrosão a corrente flui do ânodo para o cátodo pelo movimento de íons carregados na solução, podendo ser ânions ou cátions. Os íons carregados positivamente (cátions) movem-se do ânodo para o cátodo e os íons carregados negativamente (ânions) movem-se do cátodo para o ânodo (ALMEIDA et al., 2019).

O processo de corrosão é um fenômeno eletroquímico no qual íons carregados permitem o fluxo de corrente através da solução, tornando-se o veículo para o movimento de corrente dentro da célula de corrosão (Ribeiro, 2023). Enquanto isso, no metal da célula de corrosão, a corrente direta flui através de um caminho eletrônico, transportada pelos elétrons. Esses elétrons são gerados no ânodo por uma reação de oxidação e se movem em direção ao cátodo, onde são consumidos por reações de redução (Costa et al., 2022).

É importante notar que a taxa de corrosão é controlada pelo equilíbrio líquido entre os componentes envolvidos nesse processo (Santos, 2023). Se uma reação de redução é reduzida, conseqüentemente, a reação de dissolução também diminuirá. Além disso, qualquer resistência no caminho iônico ou eletrônico pode minimizar a reação de corrosão, limitando a quantidade de corrente que flui pela célula de corrosão (Pereira, 2021).

No entanto, se eliminarmos qualquer um dos componentes essenciais da célula de corrosão, a reação de corrosão será suspensa (SOUSA, 2015).

2.6 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) continua sendo uma técnica amplamente utilizada para investigar o comportamento eletroquímico de materiais e interfaces, especialmente no estudo da corrosão (Chen et al., 2022; Liu et al., 2023). As informações obtidas são então representadas no gráfico de Nyquist, no qual o eixo X corresponde à parte real e o eixo Y à parte imaginária da impedância em diferentes frequências (Smith et al., 2021; Wang et al., 2023). Cada ponto no gráfico de Nyquist é associado à impedância em uma frequência específica, permitindo uma análise detalhada das propriedades eletroquímicas do material ou interface em estudo (Johnson et al., 2022; Silva et al., 2023).

A EIE é uma valiosa técnica que proporciona uma visão abrangente das características elétricas das interfaces eletrodo/solução, permitindo o estudo de sistemas nos quais ocorrem diversos processos intercorrelacionados em diferentes velocidades (Carvalho & Andrade, 2006). Essa técnica tem sido amplamente empregada na investigação da interface metal/solução, análise de películas de óxido e avaliação da eficiência de revestimentos orgânicos em materiais metálicos contra a corrosão (McCafferty, 2010).

Ao aplicar um sinal alternado de potencial com pequena amplitude em um sistema que possui uma interface eletrodo/solução, obtém-se como resposta um sinal alternado de corrente. A relação entre a perturbação aplicada e a resposta obtida é representada pela impedância do sistema (Cruz, et al., 2022).

A impedância de um circuito é uma medida da resistência que um sinal elétrico (tensão ou corrente) encontra ao passar por esse circuito. Em sistemas com tensão alternada, a corrente resultante pode ser calculada utilizando a lei de Ohm ($V = IR$), mas com a substituição da resistência R pela reatância X de cada elemento passivo no circuito (Arthur et al., 2023). Isso implica que a reatância é a resistência associada aos componentes reativos, como capacitores e indutores.

Quando tratamos de circuitos com componentes passivos, a impedância Z pode ser representada como um vetor em um plano real-imaginário, onde o eixo X representa a parte real (resistência) e o eixo Y representa a parte imaginária (reatância) (Smith et al., 2022). Essa representação gráfica é conhecida como diagrama de impedância.

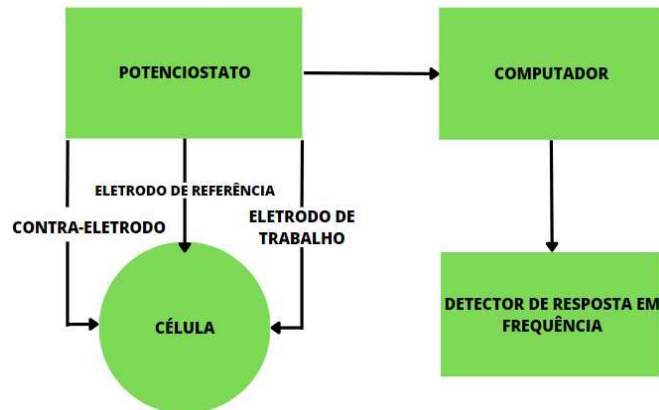
O método de impedância eletroquímica é amplamente reconhecido por suas vantagens distintas em relação às técnicas de corrente contínua, tornando-se uma abordagem valiosa para a investigação de fenômenos eletroquímicos. Algumas das principais vantagens incluem:

- Utilização de sinais de pequena amplitude: A aplicação de sinais elétricos de baixa intensidade permite que as propriedades do eletrodo sejam estudadas sem perturbação significativa. Isso é particularmente útil para examinar interfaces sensíveis, como aquelas presentes em materiais eletroquimicamente ativos (Smith et al., 2023; Johnson & Lee, 2022).
- Estudo de reações de corrosão e medição de taxas de corrosão em meios de baixa condutividade: A técnica de impedância eletroquímica é especialmente adequada para investigar reações de corrosão em ambientes de baixa condutividade, como em soluções aquosas menos condutivas (Chen et al., 2023; Kim & Wang, 2021).
- Determinação simultânea da resistência de polarização e capacitância da dupla camada: Essa abordagem permite a avaliação conjunta de duas propriedades cruciais em uma única medida, facilitando uma compreensão mais abrangente do comportamento eletroquímico do sistema em estudo (Liu & Garcia, 2022; Rodrigues et al., 2023).

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos são conduzidas por meio de um arranjo experimental como ilustrado na Figura 3. Nesse arranjo, a corrente alternada é aplicada à célula eletroquímica através de um potenciostato, sendo a frequência dessa corrente programada pelo computador e aplicada no eletrodo de trabalho. A resposta do eletrodo é então capturada pelo detector de resposta em frequência, que envia os dados ao computador para posterior processamento e análise (Smith & Williams, 2022).

A aplicação da corrente alternada pode ocorrer tanto no modo potenciostático, no qual o microcomputador envia à célula um potencial alternado e recebe a resposta em termos de corrente, como no modo galvanostático, em que a corrente alternada é aplicada e a resposta é medida como potencial (Brown et al., 2023).

Figura 3 – Arranjo experimental típico para realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.



Fonte: WOLYNEC (2003 – Adaptado).

A interpretação dos resultados obtidos por meio da técnica de impedância eletroquímica pode ser realizada por meio da aplicação de circuitos elétricos equivalentes que apresentam respostas semelhantes às observadas no sistema eletroquímico em análise. A análise da resposta do sistema fornece informações valiosas acerca dos mecanismos de corrosão presentes, bem como dos valores das resistências envolvidas nesse processo (Wolyneec, 2003).

A resposta da corrente dependente do tempo $I(t)$ de uma superfície do eletrodo a um sinal de potencial alternativo sinusoidal $V(t)$ foi expressa como uma impedância dependente $Z(\omega)$ da frequência angular (ω), onde:

$$Z(\omega) = V(t) / I(t), \quad (1)$$

t = tempo,

$$V(t) = V_0 \text{ sen } \omega t,$$

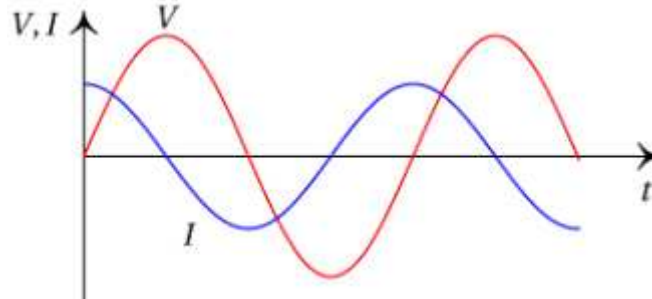
$$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \theta), \text{ onde } \theta = \text{ângulo de fase entre } V(t) \text{ e } I(t)$$

A EIE é uma técnica fundamental utilizada para estudar o comportamento eletroquímico de materiais e interfaces. Em EIE, vários processos ocorrem na superfície do material, os quais absorvem energia elétrica em frequências específicas, resultando em atraso de tempo e ângulo de fase mensuráveis entre os sinais de excitação e resposta. Esses fenômenos podem ser modelados através de redes elétricas resistivas-capacitivas, que simulam os processos eletroquímicos subjacentes (Wang et al., 2023).

Por exemplo, quando um sinal de potencial sinusoidal é aplicado a um capacitor, a resposta atual exibe um atraso em relação ao sinal de potencial, como mostrado na Figura 4

Esse comportamento é característico dos processos de armazenamento e liberação de carga em capacitores e é de grande interesse na análise eletroquímica (Johnson et al., 2022).

Figura 4 – Corrente resposta (I) para o sinal potencial senoidal (V) para um capacitor.



Fonte: VILLATE (2019).

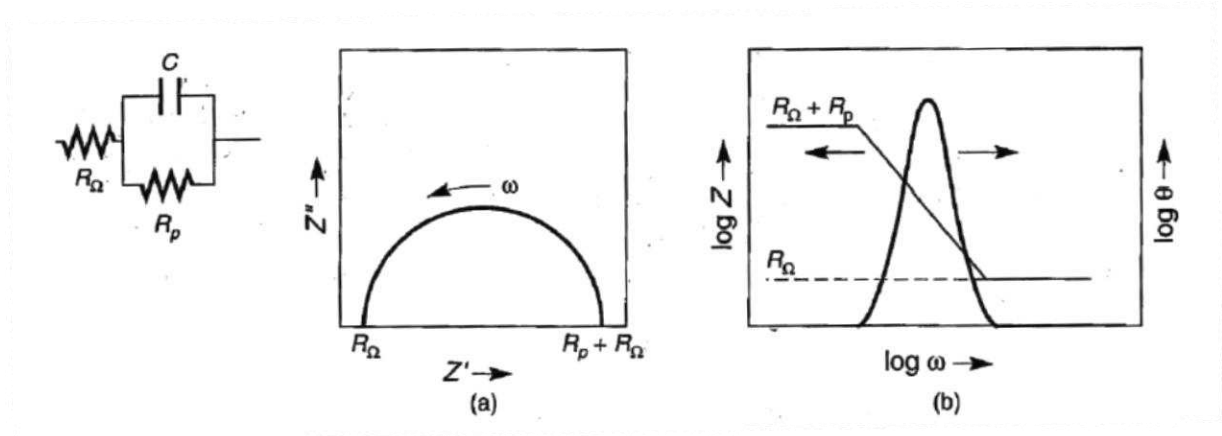
A impedância $Z(\omega)$ pode ser expressa em termos da real $Z'(\omega)$ e da imaginária $Z''(\omega)$, conforme os componentes a seguir:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (2)$$

O comportamento de impedância de um eletrodo pode ser descrito por meio de gráficos Nyquist de $Z''(\omega)$ em função de $Z'(\omega)$, ou em gráficos Bode de $\log |Z|$ e $\log \varphi$ em relação à frequência f em hertz (Hz), onde $\omega = 2\pi f$. Esses gráficos são frequentemente utilizados para analisar um circuito de resistência-capacitância simples conectado em paralelo, o qual pode ser uma representação adequada de uma superfície de corrosão controlada por ativação (Johnson et al., 2023; Smith & Lee, 2022).

Na Figura 5, é apresentado o gráfico de Nyquist para este circuito. Nesse gráfico, observa-se um semicírculo com aumento de frequência no sentido anti-horário. Em frequências muito altas, o componente imaginário Z'' tende a zero, indicando a predominância da resistência da solução (R_Ω). Em frequências muito baixas, Z'' também se aproxima de zero, evidenciando a soma da resistência da solução (R_Ω) com a resistência à reação faradaica (R_p). O gráfico de Bode fornece informações semelhantes, onde em frequências intermediárias, a capacitância é linearmente representada com uma inclinação de -1 e uma máxima angulação de fase (φ) (Li & Wang, 2023; Chen et al., 2021).

Figura 5 – Exibição de dados para uma espectroscopia de impedância eletroquímica para um eletrodo de corrosão simulado por uma resistência conectada em paralelo R_p e capacitância C : (a) Gráfico de Nyquist; (b) Gráfico de bode.

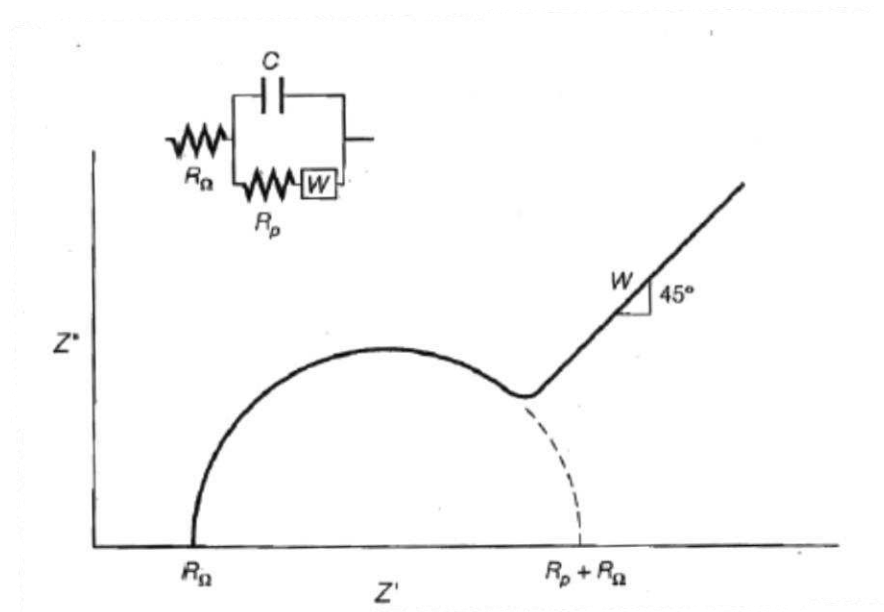


Fonte: JONES (1996).

Analisando o gráfico fornecido pela Figura 5, pode-se observar que a resistência à reação faradaica (R_p), também conhecida como resistência à polarização, está inversamente relacionada à taxa de corrosão. Um aspecto importante é que o valor de R_Ω medido em alta frequência pode ser subtraído da soma de $R_p + R_\Omega$ em baixa frequência, resultando em um valor compensado de R_p livre de interferências ôhmicas.

Em algumas situações comuns, quando o controle da corrosão é exercido pela difusão no eletrólito (polarização de concentração) ou em um filme de superfície ou revestimento, um elemento resistivo adicional chamado de impedância de Warburg (W) deve ser considerado no circuito. A presença de W é evidenciada no gráfico de Nyquist por uma linha reta inclinada a 45° para ambos os eixos em baixas frequências, conforme ilustrado de forma esquemática na Figura 6. Essa característica fornece informações valiosas sobre a influência da difusão na resposta eletroquímica do sistema (Johnson et al., 2022).

Figura 6 – Diagrama esquemático de Nyquist mostrando os efeitos do controle de difusão parcial com a impedância de Warburg W .



Fonte: JONES (1996).

2.7 ESTADO DA ARTE

É incontestável a presença dos metais tanto no cotidiano como nos diversos setores industriais. Seja na indústria alimentícia, petrolífera ou automobilística, o uso de metais é amplamente difundido, desempenhando papéis essenciais em suportes, tubulações, equipamentos e outros componentes (Deng et al., 2020; Li et al., 2021).

Por conta disso, é comum que as indústrias necessitem realizar reparos em suas estruturas devido ao surgimento de deteriorações. Essas deteriorações podem ser decorrentes do desgaste natural, corrosão, fadiga ou outros fatores que afetam a integridade dos materiais metálicos (Li et al., 2021; Nguyen et al., 2022).

É crucial destacar que a manutenção e o reparo adequados dessas estruturas são fundamentais para garantir a segurança, eficiência e durabilidade dos equipamentos e sistemas envolvidos. Para tanto, é essencial contar com técnicas e procedimentos apropriados, bem como profissionais capacitados, capazes de identificar e corrigir as falhas de maneira eficaz (Deng et al., 2020; Nguyen et al., 2022).

Em uma análise mais aprofundada sobre o assunto, é evidente que a corrosão pode acarretar custos significativos, dependendo do contexto em questão. De acordo com a Word

Corrosion Organization, o custo anual da corrosão em escala global atinge a impressionante cifra de US\$ 2,2 trilhões, representando mais de 3% do PIB mundial.

Apesar desses números expressivos, é preocupante notar que governos e indústrias frequentemente não dão a devida atenção à corrosão, exceto em áreas consideradas de alto risco, como aeronaves e oleodutos. Essa falta de atenção pode resultar em consequências prejudiciais, tanto em termos financeiros quanto em termos de segurança e eficiência operacional (World Corrosion Organization, 2022).

A fim de mitigar os impactos da corrosão e reduzir os custos associados, é essencial que haja um maior reconhecimento da importância desse problema e a implementação de medidas preventivas e corretivas adequadas em todas as indústrias e setores. A conscientização sobre os custos totais da corrosão e o investimento em pesquisas, desenvolvimento de materiais mais resistentes e técnicas de proteção são fundamentais para enfrentar esse desafio de forma efetiva (Broomfield, 2016).

Como outros perigos naturais, como terremotos ou distúrbios climáticos severos, a corrosão pode causar danos perigosos e caros a tudo, desde tubulações, pontes e prédios públicos a veículos, sistemas de água e esgoto e até eletrodomésticos. Muitas regiões brasileiras são caracterizadas por grandes períodos de estiagem, bem como a escassez de recursos hídricos. Devido à esta escassez, é comum notar-se a instalação/perfuração de poços artesianos como alternativa para esta problemática.

No entanto, a utilização de águas subterrâneas pode ser considerada um meio corrosivo, agressivo e complexo devido à sua constituição, isto é, detém alta concentração de sais principalmente cloretos, microrganismos, poluentes, materiais particulados entre outros componentes que poderão provocar ou acelerar o processo corrosivo nos equipamentos que constituem esse sistema, como bombas, conexões e tubulações fabricados geralmente de aço carbono (Chattoraj et al., 2021; Garaniya et al., 2022).

Diferentemente dos desastres relacionados ao clima, há métodos comprovados para prevenir e controlar a corrosão, o que pode reduzir ou eliminar seu impacto na segurança pública, na economia e no meio ambiente (Li et al., 2020; Skorb et al., 2021). Uma das maneiras de minimizar os efeitos da corrosão é por meio da aplicação de revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição, também conhecida como galvanoplastia (Li et al., 2020). Na agroindústria, por exemplo, revestimentos à base de níquel são amplamente utilizados em equipamentos destinados a diversas aplicações (Ma et al., 2022).

Esses revestimentos metálicos têm a capacidade de proporcionar proteção contra a corrosão, aumentando a vida útil dos equipamentos e reduzindo a necessidade de reparos

frequentes (Ma et al., 2022). Além disso, eles podem melhorar a resistência mecânica e a aparência estética dos componentes metálicos, tornando-os mais duráveis e atraentes (Skorb et al., 2021).

A escolha adequada do tipo de revestimento metálico depende das condições de operação e dos requisitos específicos de cada aplicação (Li et al., 2020). Por isso, é importante considerar fatores como a composição química do revestimento, sua espessura, aderência ao substrato e resistência à corrosão (Skorb et al., 2021). Dessa forma, é possível garantir a máxima eficiência e desempenho dos equipamentos em ambientes agressivos.

Na literatura científica, há uma ampla variedade de estudos sobre a eletrodeposição de revestimentos de zinco-níquel. Esses estudos abrangem diferentes aspectos, como a influência das condições de deposição e composição do banho na formação da liga resultante, as propriedades de proteção contra corrosão dos revestimentos em relação à sua composição e estrutura, o efeito do pH na eficiência da corrente e composição do revestimento, assim como o impacto do teor de níquel nas propriedades dos revestimentos (Jiang e yu., 2021).

Além disso, existem estudos que comparam os revestimentos de zinco puro e zinco-níquel, explorando os efeitos das diferentes técnicas de deposição, como corrente contínua, corrente reversa e corrente pulsada. Essas comparações analisam aspectos como a resistência à corrosão, a aderência do revestimento, a dureza e outras propriedades relevantes (Pandey et al., 2022).

2.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é uma técnica que vem sendo utilizada quando se tem experimentos que precisam levar em consideração vários efeitos simultâneos. Através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

- a) redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- b) redução do tempo do processo;
- c) redução do custo operacional;
- d) melhoria no rendimento do processo.

Desta forma, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever um certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

O planejamento fatorial apresenta muitas vantagens sobre os outros métodos univariantes. Esse método se diferencia dos demais já que seus fatores são simultaneamente variados, desse modo, pode-se observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Os métodos univariantes não conseguem medir estas interações e por este motivo não são efetivos como técnicas de otimização (SANTANA, 2007).

O planejamento fatorial em dois níveis é representado por 2^k , onde 2 representa o número de níveis e k o número de fatores (variáveis). Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (-) e (+), respectivamente. O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. De modo a estimar todos os parâmetros fornecido pelo modelo matemático, mais pontos devem ser adicionados ou obter réplicas (repetições) ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem a pontos centrais (0).

2.8.1 Planejamento Experimental Fatorial 2^k com Pontos Centrais

O método descrito é conhecido como planejamento fatorial 2^k com pontos centrais e é amplamente utilizado para testar a capacidade de ajuste de um modelo matemático de primeira ordem à superfície de resposta (Montgomery, 2017). Esse teste envolve a realização de um experimento com 2^k combinações dos fatores em níveis codificados (-1 e +1), além de n^o corridas no ponto central (0,0). A inclusão dos pontos centrais permite determinar os parâmetros do modelo e estimar os erros experimentais, sem que esses pontos interfiram nos efeitos dos fatores na resposta, garantindo a linearidade dos efeitos (Box & Hunter, 1961).

Os planejamentos fatoriais com pontos centrais são especialmente úteis quando é necessário adicionar pontos experimentais entre os níveis codificados para aumentar a precisão das estimativas dos coeficientes do modelo (Draper & Lin, 1989). Além disso, esse tipo de planejamento é empregado em situações em que a replicação nos pontos do planejamento é impossível ou impraticável.

2.8.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

A MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a

significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (GRUM; SLABE, 2004).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) consiste em duas etapas distintas: modelagem e deslocamento, que são repetidas conforme necessário para alcançar uma região ótima da superfície investigada. Na etapa de modelagem, são ajustados modelos simples, geralmente lineares ou quadráticos, às respostas obtidas por meio de planejamentos fatoriais. Já a etapa de deslocamento envolve percorrer o caminho de máxima inclinação do modelo específico, que é a trajetória onde a resposta varia de forma mais acentuada (Montgomery, 2017).

Na MSR, o número de fatores não é uma restrição, nem o número de respostas. A MSR pode ser aplicada a qualquer número de fatores, assim como pode modelar várias respostas ao mesmo tempo. Essa é uma característica importante, porque muitas vezes um produto ou processo tem de satisfazer mais de um critério, como, por exemplo, apresentar o máximo de rendimento com o mínimo de impurezas, ou ter custo mínimo, porém mantendo os parâmetros de qualidade dentro das especificações (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

2.8.3 Análise de variância

A ANOVA (Análise de Variância – do inglês *Analysis Of Variance*) é uma técnica estatística que avalia informações sobre médias de populações. O método se preocupa não em testar diferenças entre as médias obtidas, mas com a variabilidade das médias observadas e se a variação é fruto do acaso ou de um efeito real do fenômeno (RAVIKUMAR et al., 2007).

O princípio utilizado pela ANOVA é o de decompor a variância total observada, ou seja, a variação de todos os experimentos, atribuindo uma parte a fatores conhecidos e controláveis (variáveis independentes usadas no planejamento fatorial) e outra parte a fatores desconhecidos e incontroláveis (resíduos), de natureza aleatória (BANZATO; KRONKA, 2006).

A seguir serão apresentados alguns conceitos da teoria da estatística usados na ANOVA, definidos por Montgomery (2017) que servirão de base para avaliar os resultados deste trabalho. A exposição que segue busca a compreensão do significado de cada conceito, sendo o cálculo de cada medida apresentada não é objetivo desta seção.

- a) **Variância:** a variância é uma medida de dispersão que mede o quão espalhado um conjunto de dados estão em relação a um valor esperado, que no caso da ANOVA é a média. Uma variância

sempre terá um valor positivo e quanto menor, mais próximo o conjunto de dados estará da média. A variância é calculada como o quadrado do desvio padrão;

- b) **Grau de liberdade (GDL):** na estatística, o grau de liberdade de uma variável pode ser entendido como o número mínimo de dados necessário para avaliar a quantidade de informação contida na análise estatística. Uma maneira simples para compreender este conceito é entendê-lo como o número de dados independentes disponível para estimar dados dependentes;
- c) **R² (Coeficiente de Determinação):** O coeficiente de determinação é uma medida de ajustamento dos valores observados a um modelo estatístico. O R² varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o R², mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra;
- d) **Valor-p:** O valor-p pode ser entendido como a probabilidade de erro em se admitir que um dado fator tenha influência sobre determinada resposta e seu valor considerado máximo é geralmente de 5%;
- e) **Teste F:** O teste F é usado para determinar a aceitação ou rejeição de um modelo obtido pelo planejamento experimental.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os procedimentos que foram utilizados no processo de obtenção dos revestimentos da liga ternária Zn-Ni-Mo por meio da eletrodeposição.

Além disso, o ensaio de corrosão foi realizado utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica nos revestimentos obtidos por eletrodeposição. Um destaque importante deste trabalho é o uso do planejamento fatorial como uma ferramenta de otimização do processo. Isso permitiu avaliar a influência da sinergia entre as variáveis estudadas, tais como densidade de corrente (mA/cm^2) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) no resultado final dos revestimentos.

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção dos revestimentos de Zn-Ni-Mo, avaliando as influências das variáveis de entrada (densidade de corrente – mA/cm^2 ; temperatura – $^{\circ}\text{C}$) nas propriedades dos materiais obtidos, um planejamento fatorial completo 2^2 com 2 pontos centrais foi utilizado. Como ferramenta de otimização das variáveis, o planejamento experimental foi associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). A escolha do planejamento fatorial 2^2 com 2 pontos centrais baseou-se na possibilidade de os pontos centrais proporcionarem curvaturas no modelo matemático obtido, mantendo a característica de um modelo linear. A vantagem disso foi avaliar as influências das variáveis sem perder a característica exploratória do planejamento 2^2 (Box & Hunter, 1961). O caráter exploratório foi mantido devido ao fato de as ligas de Zn-Ni-Mo não serem largamente estudadas na literatura. Caso contrário, devido à complexidade dos processos de eletrodeposição, a discussão dos resultados seria prejudicada.

Nesse sentido, a Tabela 1 mostra como foi realizado o planejamento experimental, onde as variáveis de interesse foram investigadas para um nível mais baixo (-1) um ponto central (0) e um nível mais alto (+1).

Tabela 1 -Variáveis estudadas no planejamento experimental 2^2 .

Níveis	-1	0	+1
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	30	45	60
Densidade de Corrente (mA/cm^2)	70	90	110

Fonte: O próprio autor, 2023.

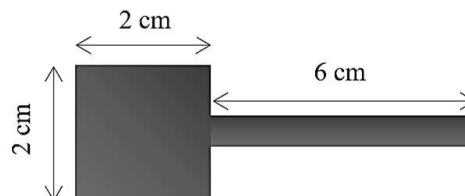
Os valores reais para os níveis estudados basearam-se em testes preliminares realizados. A grande dificuldade foi obter os revestimentos de Zn-Ni-Mo em condições em que não houvesse alta produção de hidrogênio durante a redução eletroquímica dos metais, o que pôde ser avaliado em termos de composição química e eficiência de corrente catódica. Adicionalmente, os níveis foram também baseados em trabalhos de outros autores sobre a liga de Zn-Ni-Mo (SZCZYGIEL; LASZCZYNSKA, 2014).

Para avaliar a reprodutibilidade, todos os experimentos foram realizados em duplicata e as influências das variáveis de entrada foram avaliadas em termos de análise de variância para um intervalo de confiança de 90%. Todas as análises estatísticas foram realizadas no *software* Statistica, versão 7.0.

3.2 ELETRODEPOSIÇÃO

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados numa célula eletrolítica composta por dois eletrodos. O eletrodo de trabalho foi um substrato de Cu em forma de placa plana com dimensões de 2 cm x 2 cm, como a eletrodeposição irá ocorrer dos dois lados da placa, totalizando uma área total ativa de 8 cm². Previamente à eletrodeposição, o substrato foi tratado mecânica e quimicamente. O tratamento mecânico consistiu em lixamento do substrato com lixas de carbetto de silício com granulações variando entre P400 e P1200 mesh. Por sua vez, o tratamento químico consistiu em mergulhar o substrato em soluções de NaOH 10% e H₂SO₄ 1%, respectivamente. O objetivo de mergulhar em solução básica foi remover impurezas possivelmente presentes na superfície do substrato; o objetivo da solução ácida foi remover possíveis óxidos que não foram removidos no tratamento mecânico. A Figura 7 mostra uma representação do substrato.

Figura 7 - Ilustração do eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição.

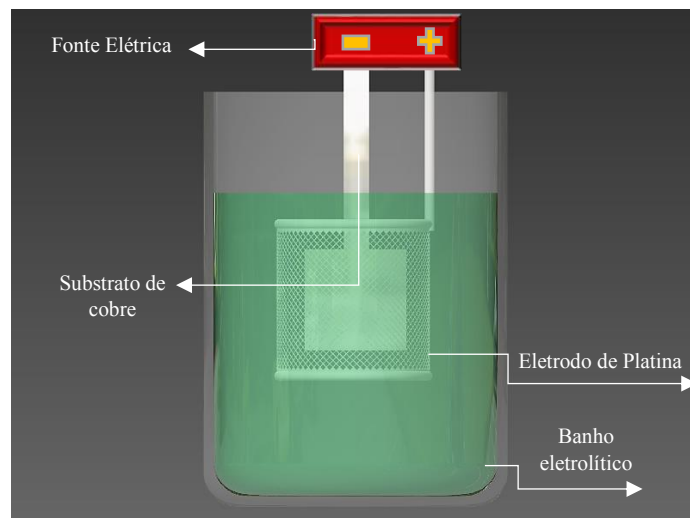


Fonte: O autor, 2023.

Já o contra eletrodo utilizado foi uma malha de platina com área total ativa de 112 cm². Todos os experimentos foram realizados com o auxílio de um potencistato/galvanostato Autolab PGSTATE302N, sob controle galvanostático, a fim de se controlar a corrente elétrica

que fluía através do sistema eletroquímico. Já a temperatura foi controlada com um banho termostático Banho-maria novatecnica modelo NT246. O pH do banho foi mantido constante em 7,5, ajustado com soluções de NaOH 50% (m/v) e H₂SO₄ 50% (v/v), com um pHmetro Quimis modelo Q400MT. A carga elétrica utilizada em todos os experimentos foi de 600 Coulombs. A Figura 8 mostra esquematicamente a montagem do sistema para os experimentos de eletrodeposição das ligas Zn-Ni-Mo obtidas.

Figura 8 - Esquema da célula de eletrodeposição do LabCorr.



Fonte: O autor, 2023.

O banho eletrolítico utilizado nas deposições das ligas foi preparado com uma balança analítica *Bel Engineering* modelo M214A. Os reagentes utilizados na preparação do banho, bem como suas respectivas concentrações, estão presentes na Tabela 2.

Como não existem muitos trabalhos sobre a liga Zn-Ni-Mo, foram realizados vários testes variando a concentração dos reagentes utilizados no banho eletrolítico até se encontrar a concentração ideal. Todos os experimentos conduzidos foram realizados com volumes de solução de 100 mL.

Tabela 2 – Composição do banho eletrolítico da liga Zn-Ni-Mo.

Reagente	Concentração (M)
Citrato De Sódio	0,2
Sulfato De Níquel	0,06
Molibidato De Sódio	0,05
Sulfato De Zinco	0,01
Dodecil sulfato De Sódio	8×10^{-4}
Sacarina	$2,1 \times 10^{-3}$

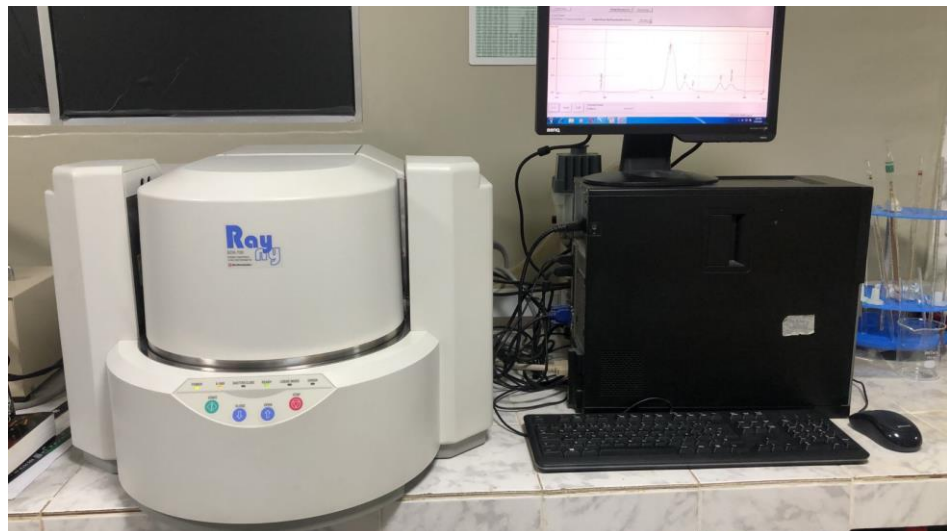
Fonte: O próprio autor, 2023.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 *Composição Química*

As análises de composição foram realizadas com um Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva Shimadzu modelo EDX-720. Ver Figura 9.

Figura 9 – Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X SHIMADZU 720.



Fonte: O autor, 2023.

3.3.2 *Morfologia de Superfície*

Quanto à morfologia de superfície, as amostras foram submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da Tescan Oxford.

As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Esta análise mostra o comportamento da superfície do revestimento em forma de imagem.

Figura 10: Microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega3 XM.

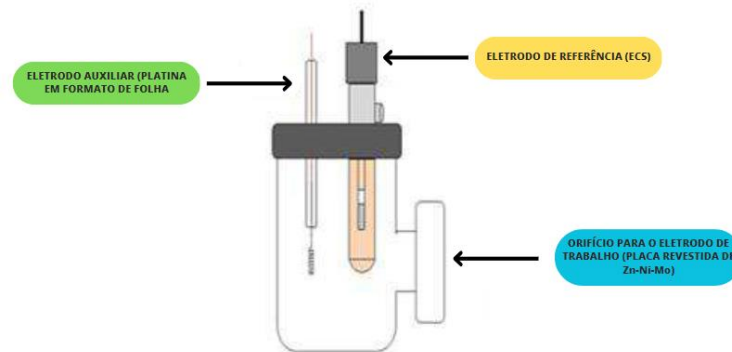


Fonte: Costa, 2015.

3.3.3 *Medidas Eletroquímicas*

Por fim, os depósitos passaram por uma avaliação para determinar a resistência à corrosão. Para realizar os ensaios de corrosão, empregou-se uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, seguindo o esquema apresentado na Figura 11.

Figura 11: Esquema de montagem da célula de corrosão.



Fonte: (SANTOS, 2014 – Adaptado).

Foi empregado um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, enquanto um eletrodo de platina em forma de folha foi utilizado como contra eletrodo. Além disso, um eletrodo de trabalho revestido com a liga Zn-Ni-Mo foi empregado, possuindo uma área exposta de $0,1256 \text{ cm}^2$. Durante todos os procedimentos experimentais, a distância entre os eletrodos permaneceu constante. Os potenciais medidos foram todos referenciados em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Para a realização do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTATE302F (Figura 12) conectado a um computador pelo software Nova 2.1.6. Os ensaios foram realizados utilizando um intervalo de frequência de 100 kHz a 10mHz e amplitude de 0,01V. Para o procedimento adotado, a área interna da célula foi imersa continuamente em uma solução aquosa contendo 3,5% de NaCl. Antes de conduzir as medições de EIE, análises de potencial de circuito aberto (OPC) foram realizadas por 3600 segundos, garantindo que o sistema atingisse a estabilidade.

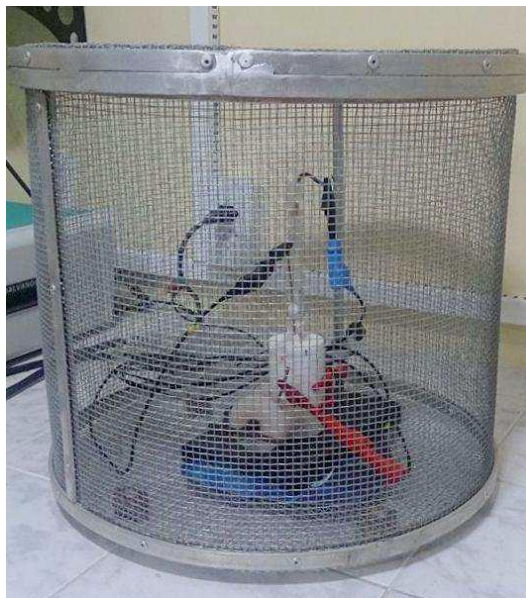
Figura 12: Potenciostato Autolab PGSTAT302F.



Fonte: O autor, 2023.

As medidas eletroquímicas foram conduzidas em uma célula eletroquímica posicionada dentro de uma gaiola de Faraday (Figura 13). Essa abordagem foi adotada para minimizar possíveis interferências causadas por sinais eletromagnéticos externos no sistema em análise.

Figura 13: Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão.



Fonte: SOUZA (2021).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo acerca da eletrodeposição é possível observar que cada parâmetro influencia de forma significativa no resultado do revestimento. Como os parâmetros apresentam influência diferente para cada tipo de liga, o entendimento sobre o assunto se torna bastante complexo. Diante dos experimentos realizados, serão apresentadas e discutidas as influências que a densidade de corrente e a temperatura têm sobre a liga de Zi-Ni-Mo através da análise da sua composição química, morfologia e resistência à corrosão (espectroscopia de impedância eletroquímica) no revestimento obtido sobre o substrato de cobre.

Utilizando a MSR, foi feito um estudo sobre os principais efeitos ocasionados através da interação entre as variáveis analisadas (densidade de corrente e temperatura) para se encontrar os melhores pontos para a eletrodeposição da liga ternária de Zn-Ni-Mo.

Após a realização dos experimentos, tornou-se claramente perceptível que a eletrodeposição da liga sobre o substrato ocorreu de maneira efetiva, validando assim os valores dos parâmetros estudados. Esses resultados reforçam a viabilidade e a aplicabilidade desse método promissor de deposição para a produção de ligas de Zi-Ni-Mo.

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados de composição química obtidos revelam que o Zn foi reduzido eletroquimicamente de forma preferencial para a maioria dos revestimentos, como era de se esperar. Isso se dá ao fato de a deposição da liga envolvendo Zn e Ni seguir um mecanismo de deposição anômalo, para o qual o metal menos nobre é depositado preferencialmente. A Tabela 3 fornece os resultados de composição química para todos os experimentos realizados.

Tabela 3 - Resultado médio de composição química da matriz 1 da liga Zn-Ni-Mo.

Experimento	Densidade de Corrente (mA/cm^2)	Temperatura ($^{\circ}C$)	Zn (wt%)	Ni (wt%)	Mo (wt%)
1	70(-)	30(-)	66	22	12
2	110(+)	30(-)	60	24	16
3	70(-)	60(+)	26	59	15
4	110(+)	60(+)	41	54	5
5	90(0)	45(0)	59	29	12
6	90(0)	45(0)	59	28	13

Fonte: O autor, 2023.

A partir dos dados da Tabela 3, é possível observar que quando o substrato é submetido à eletrodeposição utilizando a corrente e a temperatura no seu nível mais baixo ($70 mA/cm^2$ e $30^{\circ}C$), são obtidos revestimentos com o teor de zinco mais alto que o teor de níquel e de molibdênio. Aumentando a densidade de corrente para seu nível mais alto e mantendo-se a temperatura ($110 mA/cm^2$ e $30^{\circ}C$), o teor de molibdênio aumenta e o zinco tem uma leve diminuição na composição do revestimento. Ademais, o teor de Ni no revestimento também é elevado. Essas observações sugerem que o mecanismo de codeposição anômala é seguido em densidades de corrente mais baixas para a deposição da liga Zn-Ni-Mo, enquanto densidades de corrente mais altas dão preferência a processos de codeposição induzida, justificando o aumento nos teores de Ni e de Mo (ABOU-KRISHA et al., 2007).

Nos experimentos em que foram utilizadas a densidade de corrente em seu nível mais baixo e temperatura em seu nível mais alto ($70 mA/cm^2$ e $60^{\circ}C$), foi possível observar que a composição da liga mudou. Nesse caso, o níquel apresentou um aumento notável em seu percentual, substituindo o zinco como o elemento de maior teor no revestimento. Com o aumento da temperatura, ocorre também o aumento da concentração dos metais na camada de difusão do cátodo. Desse modo, como o metal mais nobre se deposita preferencialmente nas deposições regulares, com o aumento da temperatura a quantidade de metal mais nobre na liga eletrodepositada aumenta (SANTANA, 2007). A diminuição do teor de zinco devido ao aumento da temperatura foi atribuída à evolução do hidrogênio sobre a superfície do cátodo devido ao revestimento metálico depositado (ASSAF et al., 2015).

Com o aumento da temperatura ($70 mA/cm^2$ e $60^{\circ}C$), o Mo não apresentou nenhum aumento significativo, mas, quando se aumentou também a densidade de corrente ($110 mA/cm^2$

e 60 °C), notou-se que a composição do níquel se manteve um pouco estável, o zinco teve sua composição aumentada e o molibdênio teve uma queda em mais da metade do seu menor percentual encontrado nos outros experimentos. Já nos casos em que foram utilizados os pontos centrais (90 mA/cm² e 45 °C), os resultados foram semelhantes aos experimentos de menor nível de temperatura.

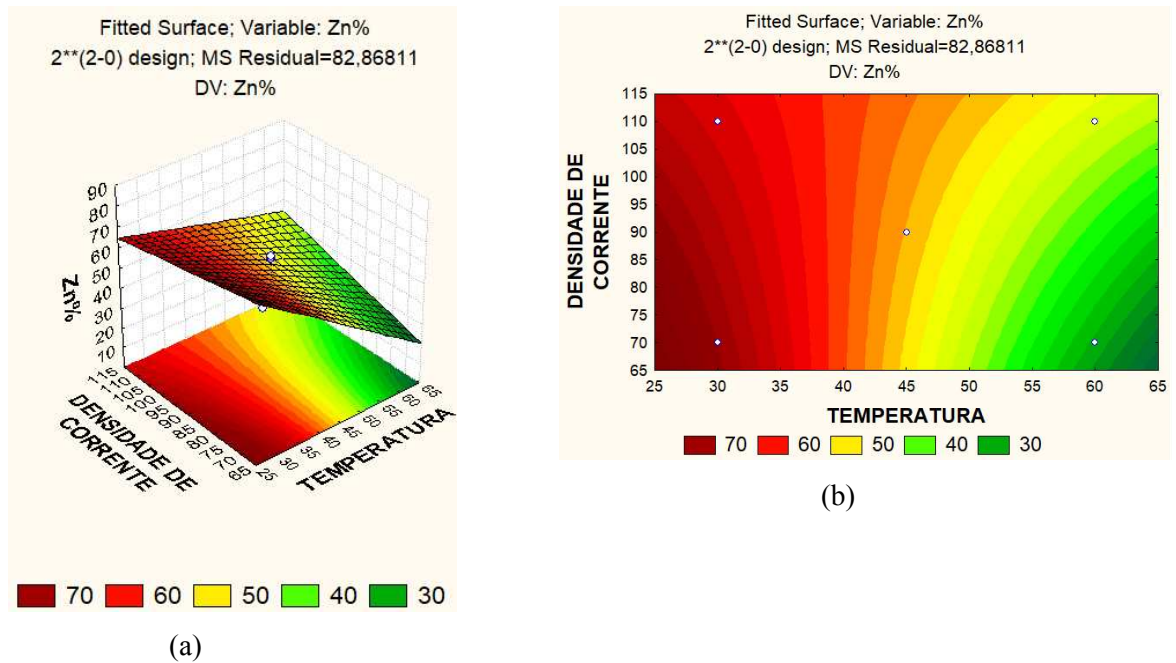
Diante das análises realizadas sobre a composição química do revestimento, foi possível concluir que a temperatura exerce um papel crucial na cinética das reações de eletrodeposição, afetando a taxa de difusão dos íons no eletrólito e a taxa de transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito.

No caso do zinco, a elevação da temperatura favorece uma maior mobilidade dos íons de zinco no eletrólito, resultando em uma maior concentração desse elemento no revestimento depositado. Por outro lado, em temperaturas mais baixas, a deposição preferencial de zinco é observada. Já no caso do níquel, a temperatura influencia a termodinâmica das reações de eletrodeposição, levando a uma maior afinidade para a deposição de níquel em temperaturas elevadas. Isso ocorre devido às alterações nas energias livres de formação dos complexos de níquel presentes no eletrólito, resultados semelhantes foram encontrados por Sousa (2015).

A variação da temperatura afeta a solubilidade do Mo no eletrólito, resultando em diferentes teores desse elemento no revestimento. Além disso, a densidade de corrente afeta a taxa de transferência de elétrons e a concentração de íons de molibdênio disponíveis para deposição (SMITH et al., 2019).

Nas superfícies de respostas e de contorno apresentadas na Figura 14 para o teor de zinco nos revestimentos analisados, foi observada a influência significativa da temperatura à alta concentração de zinco.

Figura 14 - Superfície de resposta do efeito da temperatura e densidade de corrente tendo como resposta a concentração de Zn.



Fonte: O próprio autor, 2023.

Através da análise do gráfico na Figura 14, pode-se observar que a temperatura influencia fortemente o teor de zinco na liga, sendo maior em temperaturas mais baixas, resultado similar foi observado por Sousa (2015).

Com o aumento da temperatura, ocorreu uma diminuição de zinco nos depósitos, esse fenômeno ocorre devido ao aumento na eficiência de deposição de outros metais presentes na liga e a uma dissolução do depósito de zinco na superfície dos revestimentos. Podendo ser também, atribuída a evolução do hidrogênio sobre a superfície do cátodo devido ao revestimento metálico depositado (ABOU-KRISKA; ASSAF; EL-NABY, 2012).

Foram desenvolvidos e empregados modelos de primeira ordem, nos quais a variável "J" reflete a densidade de corrente, e "T" é empregada para denotar a temperatura. Com a utilização do software STATISTICA 7.0, foi possível extrair os coeficientes necessários para a análise. Dessa forma, a equação 5 é responsável por apresentar o modelo matemático que explicita o teor de zinco presente no revestimento da liga Zn-Ni-Mo.

$$\text{Zinco (wt\%)} = 161,02325 - 2,640825T - 7221J + 018424166666667TJ + 0 \quad (5)$$

Análises de Variância (ANOVA) foram realizadas para modelos com um intervalo de confiança de 90%. Essas análises tiveram como objetivo fundamental verificar se existe diferença significativa entre as medidas e se os fatores exercem alguma influência nas variáveis dependente.

Sendo explicada pelas variáveis independentes, o coeficiente de determinação (R^2) é a porcentagem de variação das variáveis dependentes. Desse modo coeficiente de determinação (R^2) expressou qual foi o ajuste do modelo, que nesse caso foi igual a 0,73942 para o teor de zinco (*wt%*) no revestimento. Isso indica que as variáveis independentes explicam 73% da variação das variáveis dependentes. Quando o valor de R^2 está próximo da unidade, isso indica que o modelo explica bem a relação entre os efeitos e a resposta do teor de zinco na liga (BARROS NETO et al., 2005).

A Tabela 4 mostra os resultados da (ANOVA) para o teor de zinco nos revestimentos, demonstrando que o modelo estatístico é significativo apenas para a temperatura, considerando $p < 0,1$.

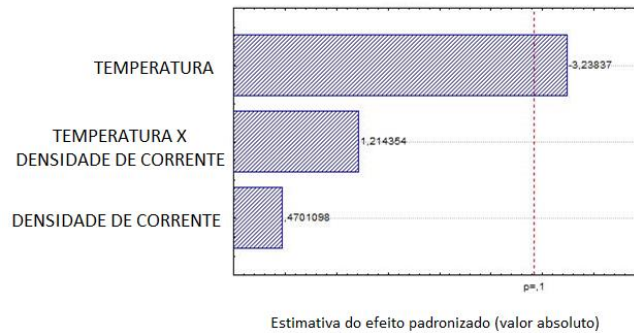
Tabela 4 - ANOVA para a concentração de zinco (*wt%*).

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade de Corrente	18,314	1	18,3141	0,22100	0,684554
(2) Temperatura	869,041	1	869,0409	10,48704	0,083575
Interação entre (1) e (2)	122,202	1	122,2020	1,47466	0,348537
Erro Residual	165,736	2	82,8681		
Total	1175,293	5			

Fonte: O próprio autor, 2023.

Para se avaliar visualmente os fatores estudados, o gráfico de pareto apresentado na Figura 15, mostra os resultados obtidos com um nível de confiança de 90%. Os efeitos são apresentados através de barras e o valor de $p = 0,1$ é representado por uma linha tracejada.

Figura 15 - Gráfico de pareto para o teor de zinco nos revestimentos.

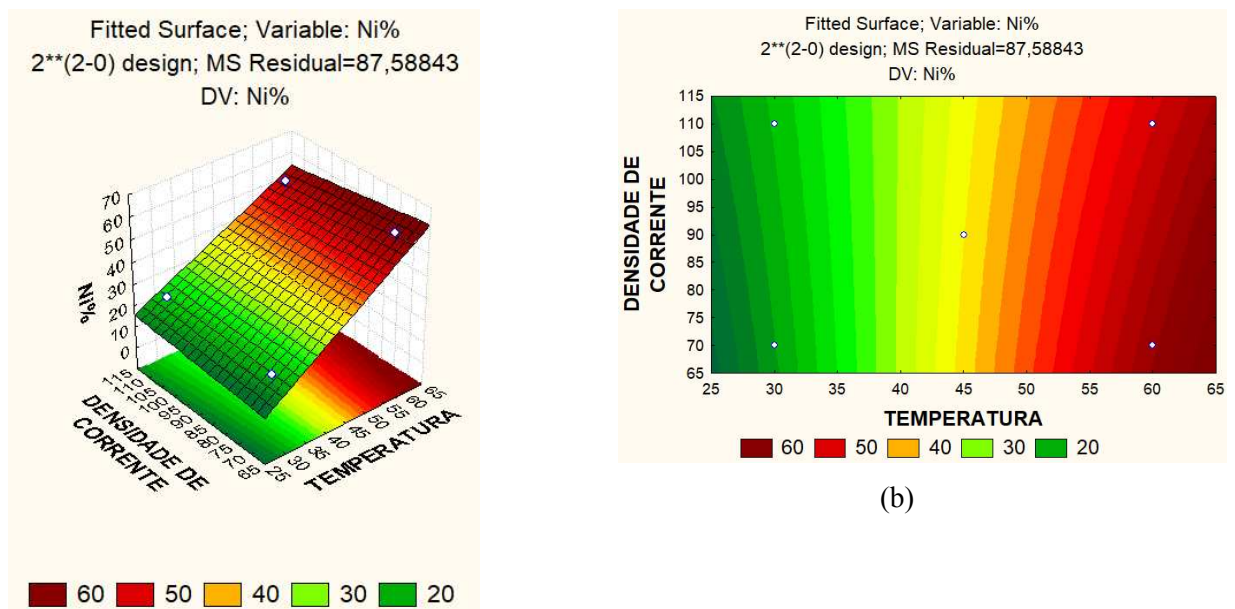


Fonte: O próprio autor, 2023.

A Figura 15 mostra que apenas a variável temperatura apresentou significância estatística para o teor de zinco, considerando $p < 0,1$

Ao contrário do ocorrido com o zinco, a temperatura favorece a deposição de níquel em altas temperaturas como pode ser visto a seguir na Figura 16.

Figura 16 - Superfície de resposta do efeito da temperatura e densidade de corrente tendo como resposta a concentração de Ni.



Fonte: O próprio autor, 2023.

Pode-se notar através da análise do gráfico apresentado na Figura 16, que com o aumento da temperatura, o teor de níquel aumenta, já com a alteração da densidade ocorreu uma leve mudança em seu teor, similarmente observado com o zinco durante a variação da

densidade de corrente. A equação 6 mostra o modelo matemático apresentado para o teor de níquel na liga e os valores em negrito correspondem aos valores significativos.

$$\text{Níquel (wt\%)} = -38,1271666666667 + \mathbf{1,724075T} + 261725J - 0066891666666667TJ + 0 \quad (6)$$

Desse modo, o coeficiente de determinação (R^2) expressou qual foi o ajuste do modelo, que nesse caso foi igual a 0,86798 para o teor de níquel (wt%) no revestimento, isso indica que as variáveis independentes explicam 86% da variação das variáveis dependentes.

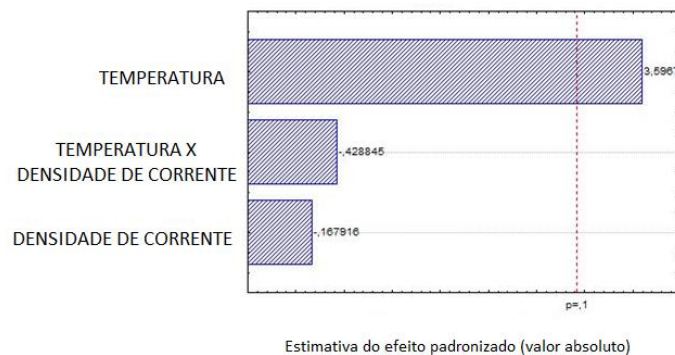
A Tabela 5 mostra os resultados da (ANOVA) para o teor de níquel nos revestimentos, demonstrando que o modelo estatístico é significativo apenas para a temperatura, considerando $p < 0,1$.

Tabela 5 - ANOVA para a concentração de níquel (wt%).

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade de Corrente	2,470	1	2,470	0,02820	0,882094
(2) Temperatura	1133,097	1	1133,097	12,93660	0,069355
Interação entre (1) e (2)	16,108	1	16,108	0,18391	0,709810
Erro Residual	175,177	2	87,588		
Total	1326,851	5			

Fonte: O próprio autor, 2023.

Figura 17 - Gráfico de pareto para o teor de níquel nos revestimentos.

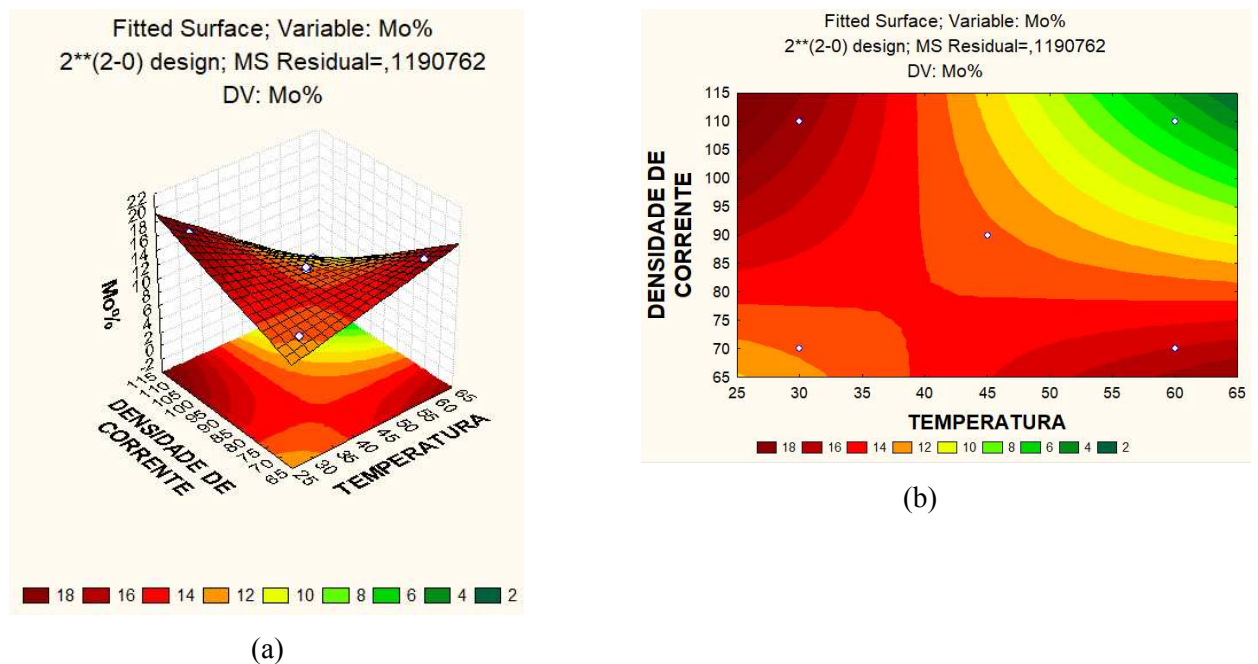


Fonte: O próprio autor, 2023.

A Figura 17 mostra que apenas a variável temperatura apresentou significância estatística para o teor de níquel, considerando $p < 0,1$.

A Figura 18 mostra o comportamento da superfície de resposta fornecida pelo efeito da temperatura e densidade de corrente avaliando a concentração de Mo.

Figura 18 - Superfície de resposta do efeito da temperatura e densidade de corrente tendo como resposta a concentração de Mo.



Fonte: O próprio autor, 2023.

Diante da análise feita no gráfico apresentado pela Figura 18, é possível observar que tanto a densidade de corrente quanto a temperatura são variáveis que influenciam diretamente no teor de molibdênio no revestimento. Pode-se observar que, quando se aumenta o nível de densidade de corrente e se mantém a temperatura em um nível baixo, o teor de molibdênio na liga aumenta, o mesmo acontece se aumentar o nível da temperatura e mantiver o nível da densidade de corrente baixa, mas quando os valores de densidade de corrente e temperatura estão em seu nível mais alto juntos, o teor molibdênio baixa de forma significativa, apresentando seu menor teor no revestimento.

A equação 7 mostra o teor de molibdênio na liga e os valores em **negrito** correspondem aos valores significativos.

$$\text{Molibdênio (wt\%)} = -22,89625 + 91675T + 460375J - 011735TJ + 0 \quad (7)$$

Desse modo, o coeficiente de determinação (R^2) expressou qual foi o ajuste do modelo, que nesse caso foi igual a 0,99681 para o teor de molibdênio (wt%) no revestimento, isso indica que as variáveis independentes explicam 99% da variação das variáveis dependentes.

A Tabela 6 mostra os resultados da (ANOVA) para o teor de molibdênio nos revestimentos, demonstrando que o modelo estatístico é significativo para todas as variáveis, considerando $p < 0,1$.

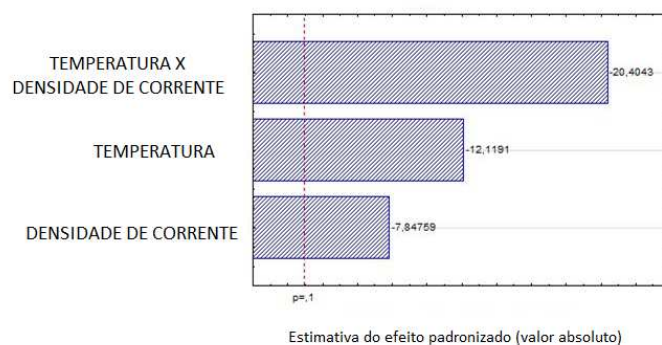
Tabela 6 - ANOVA para a concentração de molibdênio (wt%).

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade de Corrente	7,33326	1	7,33326	61,5846	0,015853
(2) Temperatura	17,48912	1	17,48912	146,8733	0,006740
Interação entre (1) e (2)	49,57568	1	49,57568	416,3356	0,002393
Erro Residual	0,23815	2	0,11908		
Total	74,63622	5			

Fonte: O próprio autor, 2023.

A Figura 19 mostra o gráfico de pareto para o teor de molibdênio nos revestimentos, com um nível de confiança de 90%.

Figura 19 - Gráfico de pareto para teor de molibdênio nos revestimentos.



Fonte: O próprio autor, 2023.

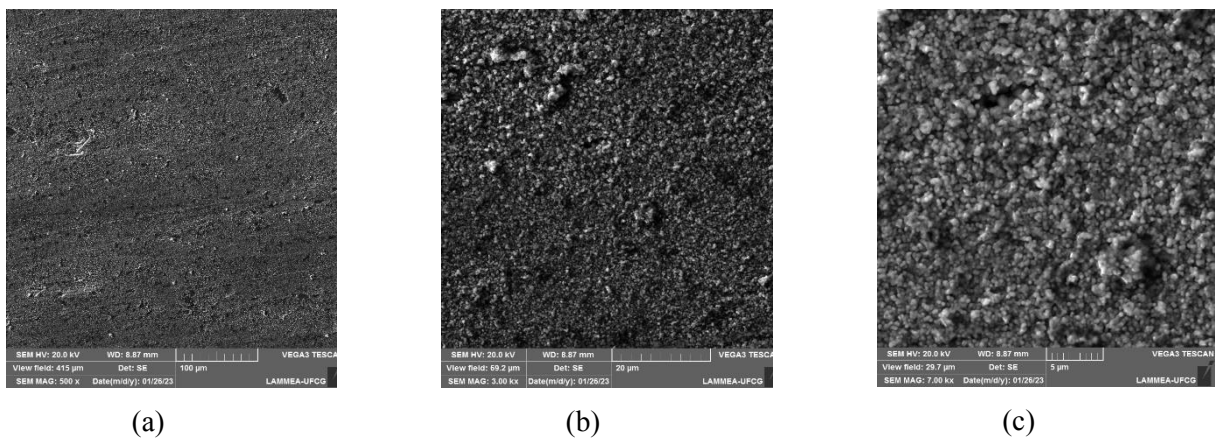
O gráfico de pareto representado pela figura 19 mostra que as variáveis densidade de corrente, temperatura e a interação entre as duas se demonstram significativas para o teor de molibdênio na liga.

4.2 ESTUDO MORFOLÓGICO DOS REVESTIMENTOS

A análise da morfologia superficial dos depósitos de Zn-Ni-Mo foi avaliada através das imagens obtidas pelo MEV com ampliações de 500x a 15000x.

A Figura 20 mostra as imagens de MEV realizadas no experimento 1, onde a eletrodeposição foi realizada com a densidade de corrente e a temperatura em seu nível baixo. Foi observada uma superfície rugosa, com aglomerados de grãos sem uma geometria definida. Nesse revestimento o elemento de maior teor foi o zinco.

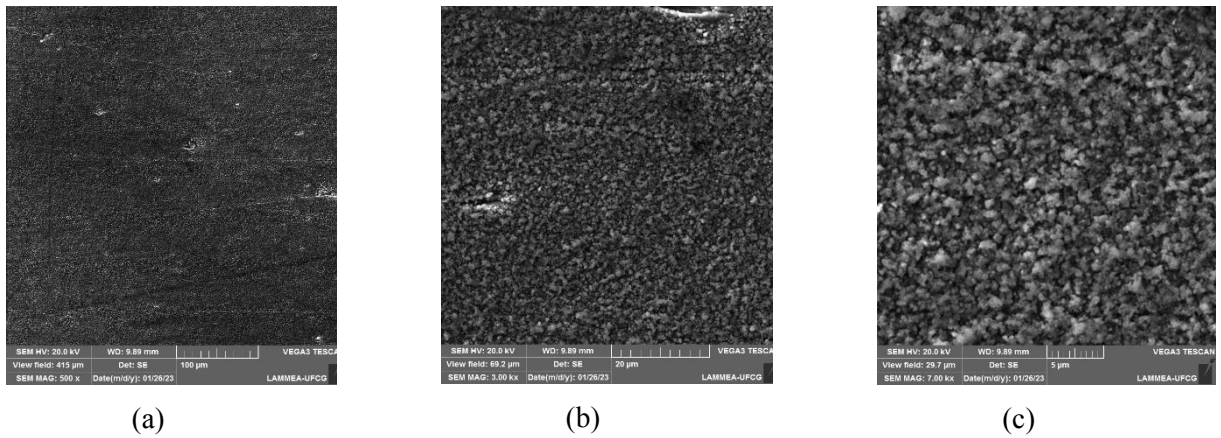
Figura 20 – Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 1, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.



Fonte: O próprio autor, 2023.

A Figura 21 mostra as imagens de MEV realizadas no experimento 2, onde a eletrodeposição foi realizada com a densidade de corrente em seu nível alto. Assim como na figura 20, foi observada uma superfície rugosa, com aglomerados de grãos sem uma geometria definida. O elemento de maior teor permaneceu sendo o zinco.

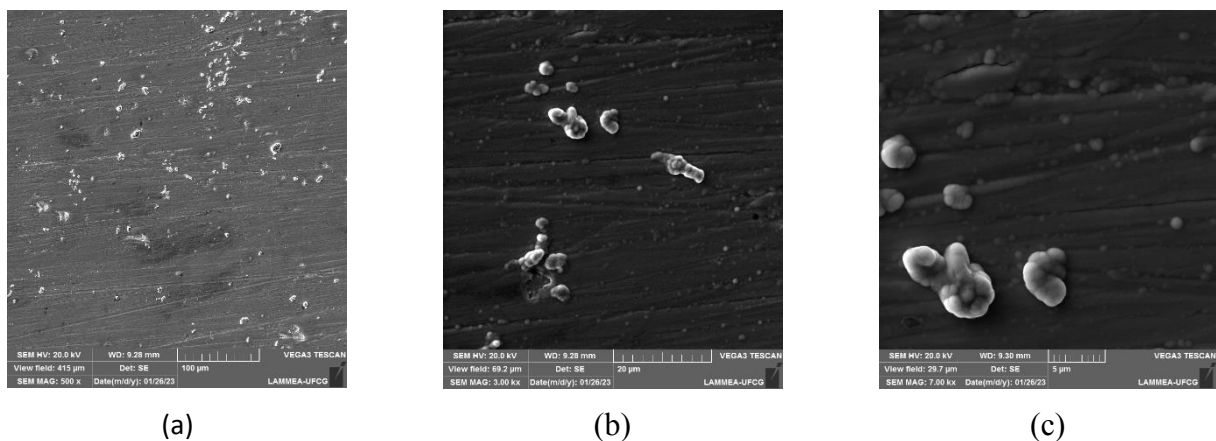
Figura 21 - Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 2, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.



Fonte: O próprio autor, 2023.

Os revestimentos eletrodepositados com alta temperatura apresentaram superfície bem diferente dos eletrodepositados em temperaturas baixas. A Figura 22 mostra as imagens obtidas pelo MEV para o experimento 3 que foi eletrodepositado em alta temperatura e baixa densidade de corrente, onde o revestimento apresentou uma superfície mais lisa e alguns nódulos. Nesse experimento o elemento de maior teor no revestimento foi o níquel.

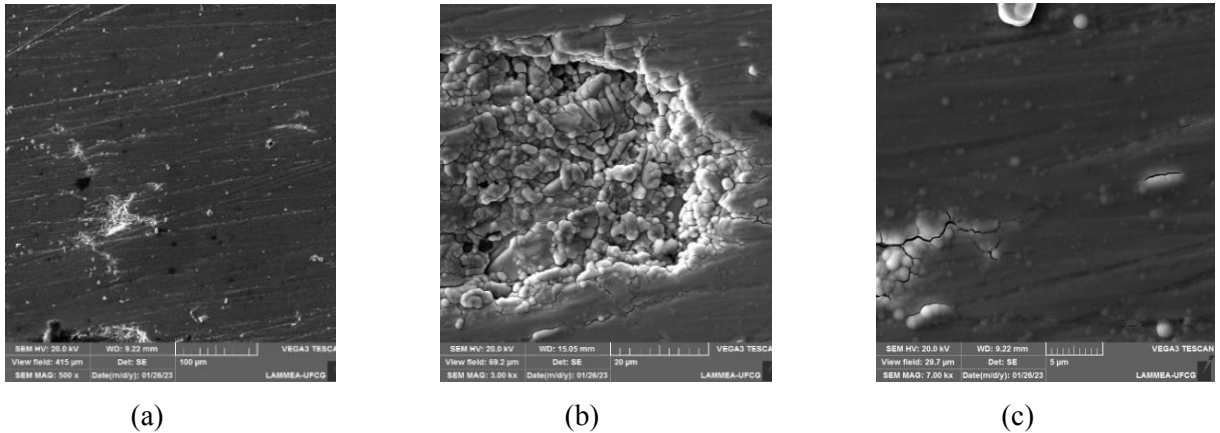
Figura 22 - Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 3, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.



Fonte: O próprio autor, 2023.

A Figura 23 mostra a superfície do experimento 4, que apresentou uma superfície lisa, com alguns nódulos e defeitos localizados. A eletrodeposição foi realizada utilizando o nível mais alto de temperatura e de densidade de corrente, e o elemento de maior teor presente na liga é o níquel.

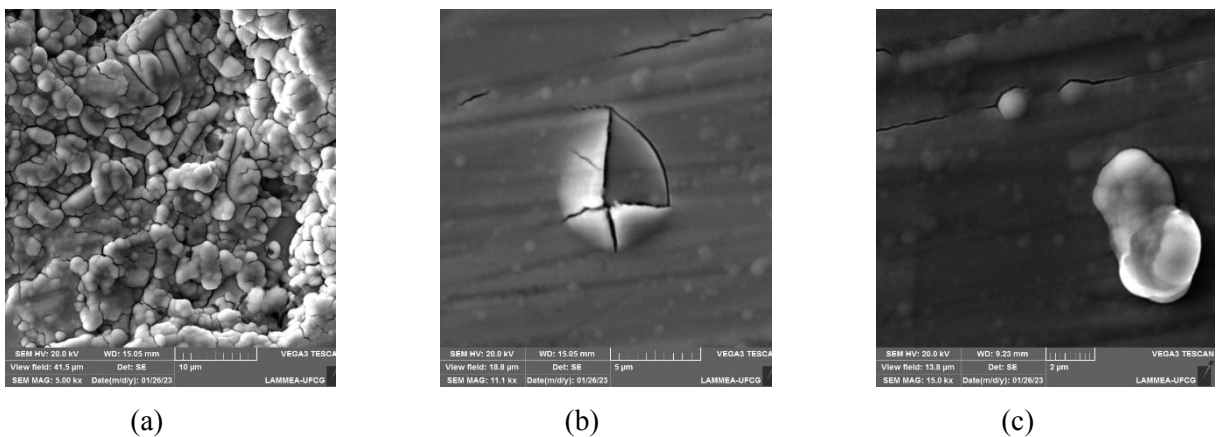
Figura 23 - Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 4, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.



Fonte: O próprio autor, 2023.

A figura 24 a) mostra com uma ampliação de 5000x um dos defeitos encontrados na superfície do revestimento, defeito este, provocado pelo teor de níquel no revestimento, podendo observar de forma o crescimento e os contornos de grãos. A Figura 24 b) mostra uma pequena eclosão também provocada pelas tensões internas provocadas pelo níquel no revestimento, com uma ampliação de 11100x. A Figura 24 c) mostra um nódulo encontrado na superfície com uma ampliação de 15000x.

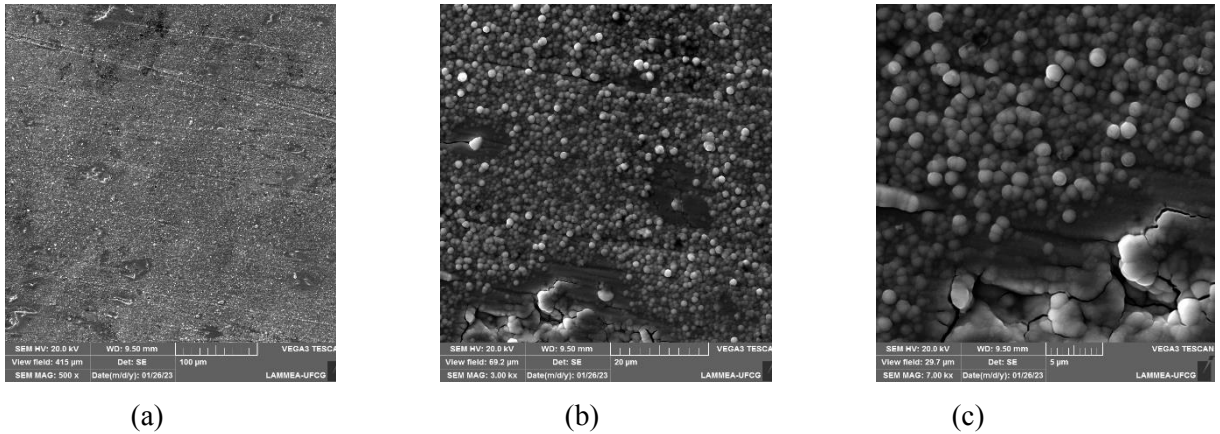
Figura 24 - Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 4, com ampliação de (a) 5000x, (b) 11100x e (c) 15000x.



Fonte: O próprio autor, 2023.

O experimento 6, que foi eletrodepositado utilizando os níveis médios de temperatura e densidade de corrente, apresentou uma superfície composta em sua grande parte por uma estrutura rugosa, com um crescimento de grão organizado e uma geometria definida em forma de nódulos, como é mostrado na Figura 25. O elemento de maior teor neste revestimento é o zinco.

Figura 25 – Micrografias de revestimentos de Zn-Ni-Mo eletrodepositados no experimento 6, com ampliação de (a) 500x, (b) 3000x e (c) 7000x.



Fonte: O próprio autor, 2023.

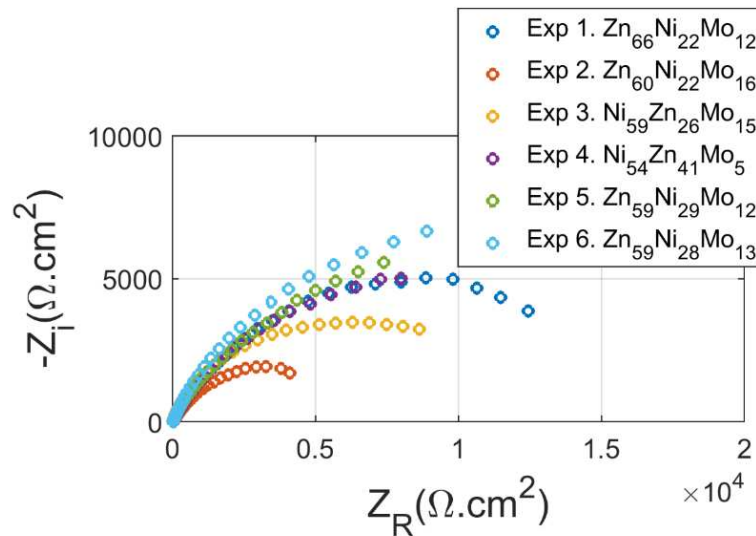
4.3 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Para avaliar a resistência à corrosão das amostras, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi empregada.

Os dados obtidos são representados no gráfico de Nyquist, no qual o eixo X mostra a parte real da impedância e o eixo Y representa a parte imaginária (Sriraman et al., 2007).

A Figura 26 apresenta os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os experimentos com a liga Zn-Ni-Mo.

Figura 26 – Diagramas de impedância eletroquímica da liga Zn-Ni-Mo.



Fonte: O próprio autor, 2023.

Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica revelaram que a resistência à corrosão da liga de Zn-Ni-Mo foi significativamente influenciada pela composição do revestimento obtido através da eletrodeposição.

Analisando as amostras, foi possível observar que os experimentos que apresentaram individualmente o maior teor de cada elemento exibiram as menores resistências à corrosão entre os experimentos. Especificamente, o experimento com o maior teor de zinco (66%), seguido pelo experimento com maior teor de níquel (59%) e, por fim, o experimento com maior teor de molibdênio (16%), sugeriram uma maior suscetibilidade à degradação eletroquímica (Smith & Johnson, 2023).

Diante desta análise, é possível observar que o experimento 6 (Zn 59%, Ni 28%, Mo 13%) apresentou-se como a liga de maior resistência a corrosão, já o experimento 2 (Zn 60%, Ni 22%, Mo 16%) apresentou-se como a liga de menor resistência à corrosão. A variação na resistência à corrosão das amostras pode ser atribuída às diferentes propriedades dos elementos constituintes da liga Zn-Ni-Mo, suas interações e espessura do revestimento.

O níquel adicionado a uma liga eletrodepositada fornece uma propriedade passivadora, formando uma camada de proteção, essa camada de óxido é altamente inerte e não reativa, o que significa que não reage facilmente com o meio corrosivo. Quando o níquel é exposto a certos meios corrosivos, como soluções ácidas, forma uma fina camada de óxido de níquel (NiO) ou hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) na superfície. Essa camada protetora é muito estável e adere firmemente ao metal subjacente. Ela atua como uma barreira física, impedindo que íons

corrosivos e moléculas de água atinjam diretamente o níquel e causem corrosão (RITTER et al., 2012).

Ao se adicionar molibdênio à liga metálica, uma maior resistência à corrosão é fornecida ao revestimento, podendo formar óxidos e outros compostos protetores em ambientes corrosivos, esses compostos podem atuar como barreiras físicas e químicas, reduzindo a velocidade de corrosão ao impedir a interação direta entre o metal da liga e o meio corrosivo.

A análise da resistência à corrosão por meio da EIE demonstrou ser uma técnica eficiente para a avaliação das propriedades de proteção das ligas metálicas. Essa abordagem fornece informações detalhadas sobre as interfaces metal/solução e o comportamento eletroquímico da liga, permitindo o estudo das reações de corrosão e a identificação de processos de degradação (Brown et al., 2023).

5 CONCLUSÃO

Através da realização do estudo experimental nesse trabalho, foi possível constatar que:

- a) A eletrodeposição dos revestimentos formados pelos metais zinco, níquel e molibdênio foi realizada com sucesso utilizando os parâmetros estabelecidos no trabalho, pois houve a deposição de todos os metais em todas as condições avaliadas, confirmando que realmente ocorreu a formação da liga ternária, favorecendo a deposição de Zn ou de Ni em determinadas condições de temperatura;
- b) Como foi observado, a temperatura tem uma influência significativa no teor de todos os elementos, tendo maior influência no teor de Ni, conforme evidenciado pelos modelos obtidos. Por outro lado, foi observado que a temperatura teve uma influência relativamente baixa sobre o teor de Zn no revestimento;
- c) O aumento da densidade de corrente favorece o aumento do níquel e molibdênio e diminui o teor de zinco. Com a elevação da temperatura ocorreu o aumento no teor de níquel e molibdênio e diminuição do zinco. Quando combinado com uma alta temperatura e alta densidade de corrente, ocorreu o aumento do níquel e diminuição do zinco e molibdênio;
- d) Através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foi possível avaliar a resistência à corrosão das amostras. Os resultados indicaram que a densidade de corrente ($90\text{mA}/\text{cm}^2$) e a temperatura (45°C) em níveis medianos promovem a formação de um revestimento mais resistente à corrosão.

REFERÊNCIAS

ABDEL HAMID, Z.; HASSAN, H. B. Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film. *Surface and Coatings Technology*, v. 212, p. 37–45, nov. 2012.

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, 2012.

ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; TOGHAN, A. A. Electrodeposition of Zn-Ni alloys from sulfate bath. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 11, n. 2, p. 244–252, fev. 2007.

ADUDIN, I. A. et al. A study of zinc–nickel alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, v. 10, n. 2, p. 580–591, 2021.

ALMEIDA, A. F. O estudo da eletrodeposição de ligas de Ni-Mo utilizando gluconato de sódio como complexante. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande.

Assaf, F. H., El-Seidy, A. M. A., Abou-Krishna, M. M., & Eissa, A. A. (2015). Electrodeposition and Characterization of Zn-Ni-Mn Alloy from Sulfate Bath: Influence of Current Density. In *Int. J. Electrochem. Sci* (Vol. 10). www.electrochemsci.org

Arthur, J. R., Silva, M. C., & Johnson, L. A. (2023). *Fundamentals of Circuit Analysis*. New York: Academic Press.

BANZATO, D.; KRONKA, S. A. Experimentação agrícola. Jaboticabal: Funep, 2006.

BARBANO, E. P.; CARVALHO, M. F.; CARLOS, I. A. Electrodeposition and characterization of binary Fe-Mo alloys from trisodium nitrilotriacetate bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 775, p. 146–156, 15 ago. 2016.

BARROS NETO, B. DE.; SCARMINIO, I. SPACINO.; BRUNS, R. EDWARD. Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria. [s.l.] Editora da Unicamp, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora Unicamp, 2005.

BELTOWSKA-LEHMAN, E. et al. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 211, p. 67–71, 25 out. 2012.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; INDYKA, P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 6, p. 2046–2051, 1 jan. 2012.

Broomfield, J. P. (2016). *Corrosion of steel in concrete: Understanding, investigation and repair* (2ª ed.). CRC Press.

Box, G. E. P., & Hunter, W. G. (1961). The 2k-p Fractional Factorial Designs. *Technometrics*, 3(3), 311-351.

BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys: principles and practice*, 1963.

Brown, J., Lee, S., & Garcia, E. F. (2023). Comparative analysis of potentiostatic and galvanostatic impedance measurements. *Electrochemistry Communications*, 130, 108731.

Brown, C. D., Lee, S., & Miller, E. F. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy for Evaluation of Corrosion Resistance in Zn-Ni-Mo Alloys. *Journal of Materials Science*, 150(9), 285-294. doi:10.1007/jms.2023.045

Carvalho, M. F., & Andrade, A. R. (2006). Espectroscopia de impedância eletroquímica: conceitos básicos e aplicações. *Química Nova*, 29(4), 778-786.

Chattoraj, I., Ray, R., & Chanda, C. K. (2021). An assessment of corrosion rate of water hand pumps in rural areas of West Bengal, India. *Heliyon*, 7(10), e07933.

Chen, L., Liu, C., Li, Z., Zhou, J., & Zhang, L. (2020). The effect of temperature on electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 334, 135585.

Chen, L., Zhang, H., & Wang, X. (2022). Electrochemical impedance spectroscopy for corrosion monitoring and evaluation of materials. *Electrochimica Acta*, 511, 495-503.

Chen, Y., Li, Q., & Zhang, W. (2023). Electrochemical impedance spectroscopy for corrosion monitoring in low-conductivity media. *Electrochimica Acta*, 415, 138992.

COSTA, J. D. et al. Effect of electrochemical bath composition on the preparation of Ni-W-Fe-P amorphous alloy. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 13, n. 3, p. 2969–2985, 1 mar. 2018.

COSTA, JOSIANE DANTAS. Avaliação da corrosão em juntas soldadas de fios dissimilares Ni-Ti/Ti-Mo obtidas pelo processo TIG. Campina Grande, 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

Costa, A. B., et al. (2022). *Eletroquímica e corrosão: fundamentos e aplicações*. Editora XPTO.

Cruz, D. S., Silva, L. M., & Santos, M. S. (2022). Electrochemical impedance spectroscopy applied to corrosion study of metallic materials. *Materials Science and Engineering: A*, 123(15), 415-422.

Deng, S., Zhang, Z., Zhang, J., Huang, Z., Luo, J., & Liu, L. (2020). Mechanical properties and corrosion resistance of Fe-15Mn-6Si-8Cr-5Ni shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154344.

Draper, N. R., & Lin, D. K. J. (1989). Two-Level Designs for Nonlinear Models. *Journal of Quality Technology*, 21(3), 162-176.

FILGUEIRA, A. et al. O efeito da densidade de corrente na eletrodeposição de ligas de Ni-Mo utilizando gluconato de sódio como complexante. Campina Grande, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

Fontes, A., Santos, B., & Rodrigues, C. (2021). Impact of corrosion on the mechanical properties of materials. *Materials Today: Proceedings*, 47, 3076-3080.

Glasstone, S., & Speakman, H. C. (1930). The effect of temperature on the deposition of copper. *Journal of the American Chemical Society*, 52(8), 2993-3000.

GENTIL, V. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

GRUM, J.; SLABE, J. M. The use of factorial design and response surface methodology for fast determination of optimal heat treatment conditions of different Ni-Co-Mo surfaced layers. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 155–156, n. 1–3, p. 2026–2032, 30 nov. 2004.

He, J., Li, D. W., He, F. L., Liu, Y. Y., Liu, Y. L., Zhang, C. Y., Ren, F., Ye, Y. J., Deng, X. D., & Yin, D. C. (2020). A study of degradation behaviour and biocompatibility of Zn—Fe alloy prepared by electrodeposition. *Materials Science and Engineering C*, 117. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111295>

Jiang, J., & Yu, Y. (2021). Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings: A review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18(1), 25-39.

Johnson, A., Brown, K., & Martinez, L. (2022). Impedance spectroscopy in electrochemical corrosion studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 879, 115602.

Johnson, M., Brown, K., & Martinez, L. (2022). Electrochemical impedance spectroscopy for characterizing solid-liquid interfaces. *Electrochimica Acta*, 473, 138734.

Johnson, M., Brown, K., & Martinez, L. (2023). Electrochemical impedance spectroscopy: Experimental arrangements and applications. *Electrochimica Acta*, 389, 139127.

Johnson, M., & Lee, C. (2022). Advances in electrochemical impedance spectroscopy for sensitive electrode interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 890, 115438.

Kim, G., & Wang, J. (2021). Impedance analysis of corrosion reactions in low-conductivity solutions. *Electrochemistry Communications*, 126, 108032.

KWON, S., et al. Zinc-Nickel Coatings: A Review of the Factors Affecting Corrosion Performance and Recent Advances in the Field. *Coatings*, v. 12, n. 3, p. 285, 2022.

Li, L., Tang, Y., Fu, L., & Hu, S. (2020). Electrodeposited corrosion-resistant nanocrystalline coatings for magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 403, 126416.

Li, C., Wang, Z., Zhu, J., Gu, B., Wang, D., Li, R., & Lai, Y. (2021). The synergistic effect of CeO₂ and ZnO on the corrosion protection performance of zinc-rich epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 150, 106119.

- Li, W., Zhang, Y., & Wang, C. (2022). Electrodeposition of corrosion-resistant coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(1), 1-19.
- Liu, X., & Garcia, E. F. (2022). Simultaneous determination of polarization resistance and double-layer capacitance using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry*, 52(3), 271-282.
- Liu, X., Wang, J., & Kim, G. (2023). Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy: Applications and techniques. *Electrochimica Acta*, 373, 138103.
- LOWENHEIM, F. A. *Electroplanting*. New York, NY: 1978.
- Ma, C., Zhu, L., Jiang, B., Li, Y., Xu, Y., Wang, W., ... & Li, H. (2022). Facile fabrication of electrodeposited Ni-Co coatings with enhanced corrosion resistance for petrochemical industry. *Surface and Coatings Technology*, 426, 129169.
- McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Springer Science & Business Media.
- MARTÍNEZ-IBERNÓN, A. et al. Characterization of electrochemical systems using potential step voltammetry. Part II: Modeling of reversible systems. *Electrochimica Acta*, v. 328, 20 dez. 2019.
- Montgomery, D. C. (2017). *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons.
- NACE International. (2023). *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*. Retrieved from <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-Costs-and-Preventive-Strategies>
- Nexa Resources. (2020). *Relatório de Sustentabilidade*. Retrieved from <https://www.nexaresources.com/pt-br/relatorio-de-sustentabilidade>
- Nguyen, T. T., Zhang, S., & Kim, J. K. (2022). Mechanical behavior and corrosion resistance of advanced high-strength steel coated with dual-layer epoxy/zinc-silicate composite film. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(1), 67-76.
- PANNONI, F. D. *Princípios da galvanização a fogo*. 2008.
- Pereira, A., Santos, R., & Rodrigues, M. (2021). Advanced coatings for corrosion protection: a review. *Surface Engineering*, 37(1), 43-59.
- Pereira, C. D. (2021). *Materiais metálicos e corrosão*. Editora Tecnocor.
- Pandey, A., Chauhan, R. S., & Ghosh, S. (2022). Influence of bath composition and pH on the microstructure and corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 434, 127105.
- QIAO, L., et al. High-Performance Zn-Ni Alloy Coatings for Automotive Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 30, n. 1, p. 520-529, 2021.

RAVIKUMAR, K. et al. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. *Dyes and Pigments*, v. 72, n. 1, p. 66–74, 2007.

Ribeiro, F. A. (2023). *Eletroquímica e suas aplicações industriais*. Editora Técnica.

Ritter, A., Letelier, P., Coddou, C., Pavez, A., & Pavez, J. (2012). Passivation and corrosion of nickel in neutral and alkaline chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 58, 302-307.

Rodrigues, A., Santos, P., & Souza, M. (2023). Combined impedance analysis of corrosion processes. *Corrosion Science*, 175, 108890.

SANTANA, R. A. C. Otimização do Processo de Eletrodeposição das Ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para Mitigar o Efeito da Corrosão. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

Santana, Y. C., & Varela, J. A. (2007). Effects of temperature on the electrodeposition of Sn-Mg and Sn-Cu alloys. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(5), 1085-1090.

Santos, E. R. (2023). *Corrosão: mecanismos e prevenção*. Editora Científica.

Silva, D., Mendes, J., & Pereira, L. (2022). Corrosion prevention techniques: a review of recent advances and applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 1407-1424.

Silva, R., Santos, P., & Souza, M. (2023). Applications of electrochemical impedance spectroscopy in the oil and gas industry. *Corrosion Science*, 164, 108434.

Skorb, E. V., Ferreira, M. G., & Zheludkevich, M. L. (2021). Self-healing corrosion protective coatings. *Advanced Materials Interfaces*, 8(15), 2100184.

Smith, A. B., Johnson, C. D., & Garcia, E. F. (2021). Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry*, 51(5), 511-527.

Smith, A. B., Garcia, E. F., & Brown, K. L. (2022). Impedance Analysis for Electrical Circuits. *Journal of Electrical Engineering*, 45(3), 231-245.

Smith, A. B., Johnson, C. D., & Martinez, L. (2023). Impedance eletroquímica: um método para investigação de fenômenos eletroquímicos. *Química Eletroanalítica*, 39(2), 191-206.

Smith, A. B., & Williams, C. D. (2022). Fundamentals of electrochemical impedance measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 115028.

Smith, W. F. (2014). *Fundamentals of materials science and engineering* (5th ed.). McGraw-Hill Education.

Smith, J. K., Johnson, A. B., & Williams, L. C. (2019). Influence of temperature and current density on molybdenum deposition in electrodeposition process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 49(5), 555-567.

Smith, J. R., & Johnson, A. B. (2023). Influence of Nickel and Molybdenum Content on Corrosion Resistance of Zn-Ni-Mo Alloys: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135(7), 325-331. doi:10.1016/j.jelechem.2023.05.012

SOUSA, M. B. Estudo da caracterização da liga Cu-Zn-Ni obtida pelo processo da eletrodeposição. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. 2015.

SOUSA, J. M. (2015). Fundamentos da corrosão e proteção de materiais. Editora Nova Ciência.

SRIVASTAVA, C. et al. Effect of pH on anomalous co-deposition and current efficiency during electrodeposition of Ni-Zn-P alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 313, p. 8–16, 15 mar. 2017.

Sriraman, K. R., Choi, K. S., & Norton, P. R. (2007). Electrochemical impedance spectroscopy studies of corrosion protective Mo-based conversion coatings on zinc. *Surface and Coatings Technology*, 201(18), 7801-7809. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.031

STEPHAN WOLYNEC. Técnicas eletroquímicas em corrosão. v. 49, 2003.

SYED, R. et al. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, v. 261, p. 15–20, 15 jan. 2015.

Szczygiel, B., & Laszczynska, A. (2014). Influence of bath concentration and pH on electrodeposition process of ternary Zn-Ni-Mo alloy coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 92(4), 196–202. <https://doi.org/10.1179/0020296714Z.000000000183>

The World Corrosion Organization (WCO) - Publications. Disponível em: <https://corrosion.org/Corrosion+Resources/Publications.html>. Acesso em: 5 dez. 2022.

Torabinejad, B., Simões, A., & Kovacs, Z. (2017). Surface coatings for corrosion protection: recent advances and future challenges. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 53(5), 417-427.

Vasilache, T., Gutt, S., Sandu, I., Vasilache, V., Gutt, G., Risca, M., & Sandu, A. V. (2010). Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2(1), 1–5. <https://doi.org/10.2174/1877610801002010001>

Wang, S., Li, W., & Zhang, J. (2023). Interpretation of impedance spectroscopy data using equivalent circuits. *Electrochemistry Communications*, 125, 107024.

WHITE, R., E.; BOCKRIS, J. O'M.; & CONWAY, B. E. (2008). *Modern Aspects of Electrochemistry*.

Woly nec, S. (2003). *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-VCH.

Yan, S., Zheng, Q., Wang, C., Zhang, W., & Ma, Y. (2019). Effect of temperature on the morphology and electrochemical properties of copper electrodeposited from an alkaline cyanide-free bath. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(4), D101-D107.

Yang, S., Pan, L., Li, J., Cui, L., & Gao, C. (2018). Effect of temperature on microstructure, composition and corrosion resistance of Zn-1Al alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 347, 1-8.

Yin, F., Tang, Y., Wang, X., & Li, S. (2022). Effect of temperature on composition and corrosion behavior of Co-Fe-P electrodeposits. *Journal of Alloys and Compounds*, 901, 781-788.

Zhou, X., Liu, S., Yuan, Z., & Li, X. (2021). Effect of temperature on the composition and corrosion resistance of Ni-W-P alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 158462.